BERICHTE
aus dem Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen

Nr. 67

Margot Isenbeck-Schröter

Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen

- Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung -

1995

Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Nr. 67,
182 S., Bremen 1995.

ISSN 0931-0800

für

Georg
(Einleitung und Motivation)

Horst
(Titel, Zusammenfassung sowie Transport und Reaktion)

Asaf und Jürgen
(Advektion und Dispersion)

Martin und Klaus
(Gleichgewichtsthermodynamik und Redoxchemie)

Kay
(Methodik)

Renate und Sigrid
(Analytik)

Wolfgang, Rüdiger, Rainer sowie Flühler & Jury 1983
(Modellierung)

Joachim, Uwe, Ulf, Ingo, Ute, Andreas,
Matthias, Frank, Manfred, Jan, Rebecca, Markus und Jörg
(Ergebnisteil)

Sabine, Ilse-Dore Graß und Lars
(Literaturverzeichnis, Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen, alle Tippfehler)

Andreas, Joachim, Michael, Ralf, Annette, Anne, Frank, Frank, Jens, Christian, Karsten,
Susanne, Susanne, Holger ...
(alle Punkte und Kommas)

Bernhard
(Schlußfolgerungen und Ausblick)

und Steffen
(Widmung)

Inhaltsverzeichnis

1.	**Einleitung und Motivation**	**1**
2.	**Transportprozesse im Grundwasserleiter und ihre mathematische Behandlung**	**9**
2.1	Physikalische Prozesse	9
2.1.1	Advektion	9
2.1.2	Diffusion	10
2.1.3	Dispersion	11
2.1.4	Transportgleichung für nicht-reaktive Stoffe	11
2.2	Reaktionen während des Stofftransportes	12
2.2.1	Komplexbildung und Speziation	13
2.2.2	Löslichkeit unpolarer Substanzen	14
2.2.3	Redoxreaktionen	14
2.2.4	Lösung und Fällung	15
2.2.5	Sorption und Desorption	18
2.2.5.1	Ionenaustauschprozesse	18
2.2.5.2	Elektrostatik (EDL-Modell)	19
2.2.5.3	Oberflächenkomplexierung	20
2.2.5.4	Oberflächenfällung	24
2.2.5.5	Beschreibung der Sorption über Sorptionsisothermen	24
2.2.5.6	Sorptionskinetik	28
2.2.5.7	Berücksichtigung von Sorptionsvorgängen beim Stofftransport	30
2.2.6	Abbauvorgänge und Reaktionen beim Umsatz organischer Substanz	31
3.	**Modellierung von Transport und Reaktion**	**34**
3.1	Reaktionsmodelle auf der Basis der Gleichgewichts-thermodynamik	34
3.2	Transportmodelle	37
3.2.1	Finite Differenzen	37
3.2.2	Finite Elemente	39

3.2.3	Methode der Charakteristiken	39
3.2.4	Random-Walk	40
3.3	Gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle	41
3.3.1	Kopplung mit Redoxreaktionen	43
3.3.2	Berücksichtigung langsamer Sorptionsprozesse	50
4.	**Versuchskonzepte**	**64**
4.1	Geochemische Systeme	64
4.2	Stoffauswahl	69
4.3	Säulenversuche	71
4.4	Batchversuche in Lösungen und Sand-Wasser-Systemen	74
4.5	Analysenumfang und Analysenmethoden	75
5.	**Untersuchungsergebnisse**	**77**
5.1	Orthophosphat	77
5.1.1	Versuchssysteme und Material	78
5.1.2	Ergebnisse der Schüttelversuche	80
5.1.3	Säulenversuche	81
5.1.4	Modellberechnungen	82
5.1.5	Diskussion und Schlußfolgerungen	89
5.2	Arsen	95
5.2.1	Versuchssysteme und Material	98
5.2.2	Ergebnisse des Batchversuches zur Oxidation von Arsenit	99
5.2.3	Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Arsenat und Quarzsand in Säulen	101
5.2.4	Ergebnisse und Interpretation der Transportversuche	101
5.2.4.1	System mit Quarzsand	101
5.2.4.2	System mit Quarzsand und Goethit	109
5.2.5	Diskussion und Schlußfolgerungen	111
5.3	Chrom	115
5.3.1	Chrom (VI)	116

5.3.1.1	Untersuchungsmethoden	117
5.3.1.2	Modellierung der Säulenversuche	118
5.3.1.3	Schlußfolgerungen	124
5.3.2	Chrom (III)	125
5.3.2.1	Methodik der Säulenversuche	127
5.3.2.2	Chrom (III)-Transport im sauren Milieu	129
5.3.2.3	Chrom (III)-Transport in einer Calcitlösungszone	132
5.3.2.4	Schlußfolgerungen	137
5.4	Kupfer	139
5.4.1	Untersuchungsmethoden	141
5.4.2	Ergebnisse und Interpretation	142
5.4.3	Schlußfolgerungen	147
5.5	Cadmium	149
5.5.1	Untersuchungsmethoden	150
5.5.2	Ergebnisse und Interpretation	150
5.5.3	Schlußfolgerungen	154
6.	**Schlußfolgerungen und Ausblick**	**156**
6.1	Methodische Aspekte	157
6.2	Praktische Relevanz	160
6.3	Aspekte der Modellbildung	160
7.	**Zusammenfassung**	**164**
8.	**Literaturverzeichnis**	**168**
Anhang:	**Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen**	

1. Einleitung und Motivation

Konzept- und Computermodelle zum Stofftransport in wäßrigen Geosystemen werden in der Hydrogeologie verbreitet angewendet. Dabei ist aufgrund der Umweltrelevanz vor allem die Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser von Interesse. Generell ist bei der Betrachtung des Stofftransports in wäßrigen Systemen zwischen dem rein physikalisch beschreibbaren Bewegungsteil und dem gleichzeitig ablaufenden geochemischen bzw. mikrobiellen Reaktionsteil zu unterscheiden. Die Modellumsetzung der physikalischen Bewegung ist heute durch die Anwendung numerischer Verfahren weitgehend gelöst. Dagegen ist die gleichzeitige Einbeziehung geochemischer und mikrobieller Reaktionen noch nicht hinreichend gelungen. Forschungsdefizite liegen dabei vor allem im bislang unzureichenden Verständnis der Prozesse selbst, ihrer Kinetik und ihrer Steuergrößen sowie in der mathematischen Parametrisierung und der notwendigen Parallelisierung mit dem Bewegungsteil. Komplexe Transport-Reaktionsmodelle erfordern naturgemäß eine Vielzahl von Modellparametern, die gemessen oder auch abgeschätzt werden müssen. Für viele dieser Parameter ist es nicht möglich, Messungen unter Feldbedingungen durchzuführen, und es sind in der Regel Laboruntersuchungen notwendig. Laborversuche dienen somit zum einen der Aufklärung von Prozeßmechanismen und zum anderen der Ermittlung von Meßwerten, die als Eingabeparameter zur Modellierung der Prozesse genutzt werden können.

Viele Laboruntersuchungen haben zum Ziel, geobiochemische Prozesse im Mikrobereich mechanistisch zu erfassen und thermodynamische und kinetische Daten zur Prozeßbeschreibung zu ermitteln, um vorhandene Modellvorstellungen durch Daten zu belegen bzw. neue Modellkonzepte zu erstellen. Hierbei werden in der Regel Einstoffsysteme und Pufferlösungen in einem kontrollierten Versuchsmilieu verwendet, um die Randbedingungen für Einflußfaktoren definiert festzulegen und so unerwünschte bzw. unkontrollierbare Effekte auszuschließen. Je definierter ein Versuchssystem ist, desto eher ist es möglich, Erkenntnisse über Vorgänge im Mikrometerbereich oder sogar auf Molekülebene zu erlangen. Ein Grundwasserleiter ist im Gegensatz dazu ein komplexes Makrosystem, das nicht nur aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten besteht, sondern auch komplexe Komponentensysteme als Folge biologischer und geochemischer Vorgänge ausgebildet hat. Die Milieubedingungen sind ebenfalls variabel. Darüber hinaus ist zu beachten, daß instationäre Strömungsfelder Ungleichgewichtssituationen darstellen und daher die Betrachtung von Reaktionskinetiken ebenfalls notwendig ist. Es stellt sich daher die Frage, ob sich Erkenntnisse über Prozeßmechanismen aus der Grundlagenforschung übertragen lassen auf den natürlichen Aquifer, d.h. ein "up-scaling" über mehrere Dimensionen hinaus gelingt. Bislang sind Kenntnisstand, Datenbasis und Computer-Kapazität noch ungenügend und das komplexe Aquifer-System wird mit eher beschreibenden Ansätzen modelliert.

Eine andere Vorgehensweise, ein Natursystem zu erfassen, ist, ein möglichst naturgetreues Abbild im Labor zu schaffen, also ein "down-scaling" vorzunehmen und zumindest einen Teil der im Feld variablen Einflußfaktoren zu kontrollieren. Hierbei können keine mechanistischen Ansätze zur Systemmodellierung erlangt werden, aber es können zunächst beschreibend Parameter gefunden werden, die in Modelle eingehen können. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen basieren auf dem Konzept, einfache, aber naturnahe Systeme im Labormaßstab zu untersuchen. Sie nehmen eine Mittlerstellung ein zwischen Grundlagenuntersuchungen und Felduntersuchungen und sollen einen Beitrag liefern im Bestreben, die komplexen Wechselwirkungen zwischen dem Aquifermaterial, dem Grundwasser und anthropogen eingetragenen Schadstoffen zunächst im Labormaßstab besser zu verstehen und im Ergebnis das Transportverhalten für ein System prognostizieren zu können. Eine Übertragung der vorgestellten Konzepte auf Feldsituationen steht noch aus, wobei das Augenmerk vor allem auf eine detaillierte Beschreibung der Festphase und die Berücksichtigung von Heterogenitäten der Grundwasserleitereigenschaften in ihrer Auswirkung auf das Transportverhalten von Umweltchemikalien gerichtet werden muß.

In der vorgelegten Arbeit wird zunächst auf der Basis eines Literaturstudiums ein Überblick über die wissenschaftlichen Grundlagen zur Beschreibung von Stofftransportprozessen im Grundwasserleiter und ihrer mathematischen Behandlung gegeben. Anschließend wird kurz der Forschungsstand zur Entwicklung von Reaktionsmodellen für geschlossene Systeme und Transport- bzw. gekoppelten Transport- und Reaktionsmodellen für Fließsysteme aufgezeigt. Die betrachteten Stoffe gehören zur Stoffgruppe der Schwermetallkationen (Cadmium, Kupfer, Chrom) und zu den Oxoanionen (Chromat, Arsenat, Arsenit und Phosphat).

Der Schwerpunkt der dargestellten Beispiele liegt in der Untersuchung von Sorptionsprozessen unter besonderer Berücksichtigung von Sorptionskinetik und ihrer versuchstechnischen und modellhaften Abgrenzung gegenüber Lösungs- und Fällungsprozessen. Sorptionsprozesse beeinflussen für alle betrachteten Stoffe und praktisch jedes Grundwasserleitersystem den Transport im Grundwasser und es gibt eine Reihe von Ansätzen, Sorptionsprozesse in Modellen zu parametrisieren. So werden Oberflächenkomplexierungsmodelle unterschiedlicher Diversität momentan für die Interpretation von Sorptionsvorgängen in geschlossenen einfachen Systemen vor allem für Eisenminerale häufig eingesetzt (*Dzombak & Morel, 1990*). Anwendungen für Vielstoffsysteme gibt es allerdings aufgrund fehlender Daten bislang wenig. Daher werden in der Regel deskriptive Isothermenmodelle verwendet. Dieser Weg wird auch in der vorliegenden Arbeit beschritten, wobei überwiegend mit der "Two-Site" Langmuir-Isotherme gearbeitet wird. In Kombination mit der Berücksichtigung einer Sorptionskinetik erster Ordnung kann diese Isotherme

als mathematische Funktion zur Beschreibung von zwei Prozeßarten unterschiedlicher Reaktionskinetik interpretiert werden.

Als standardisierter Versuchsaufbau für Transportversuche mit reaktiven Stoffen werden in der Regel Säulenversuche im unterschiedlichen Maßstab durchgeführt. Perkolationsversuche können in offenen und in geschlossenen Systemen betrachtet werden, wobei zumeist die Stoffkonzentration am Auslauf der Säule aufgezeichnet wird. *Abb. 1.1* zeigt einen typischen Versuchsaufbau, der zur Durchführung von Versuchen mit Grundwasser-Strömungsgeschwindigkeiten im Zentimeter- und Einermeter-Bereich geeignet ist. Durch die Anbringung von Zapfhähnen können auch auf dem Fließweg Proben entnommen werden und die hydrochemische Entwicklung des Perkolationswassers verfolgt werden. Säulenversuche mit unterschiedlichen Wasser/Sediment-Kombinationen und den Tracern Cadmium, Kupfer, Chrom (Cr(III), Cr(VI)), Arsen (As(III), As(V)) und Orthophosphat werden in der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Begleitend zu diesen Untersuchungen wurden z.T. Batchversuche in der Lösung oder in Wasser/Sediment-Systemen durchgeführt. Die methodische Kombination verschiedener Versuchsarten mit der Modellierung von Speziation in der Lösung sowie Mineralfällung aus der übersättigten Lösung und Transport/Sorption ist dabei das Hauptanliegen der vorgelegten Arbeit.

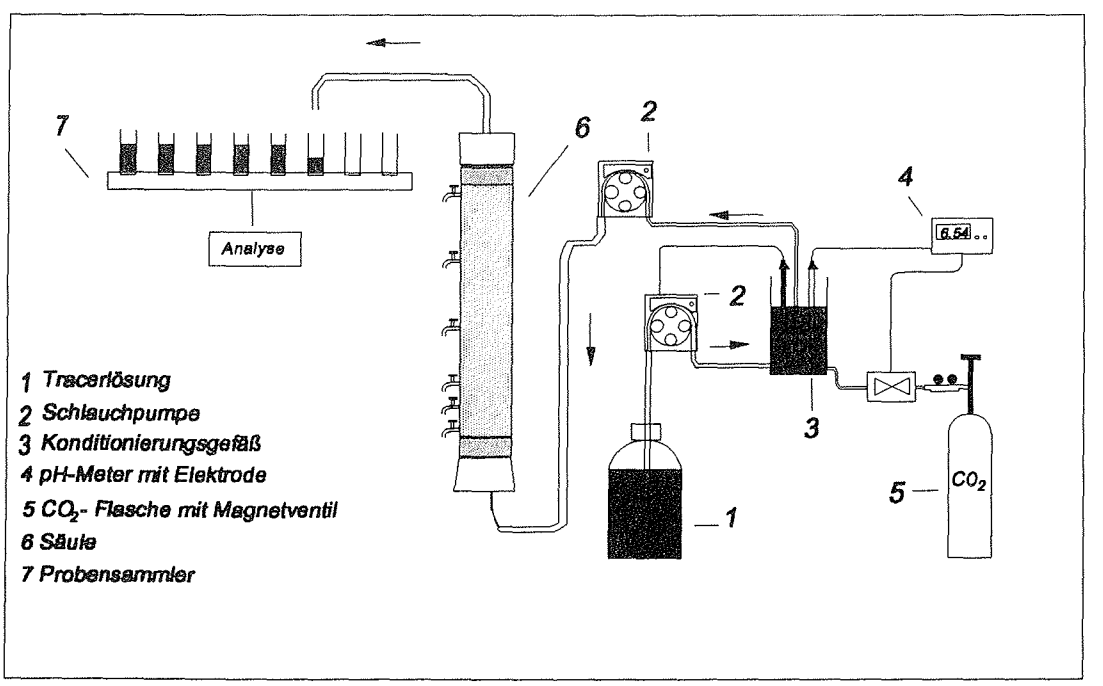


Abb 1.1 Aufbau eines Säulenversuches zum Stofftransport.

Für die Modellierung der Durchgangskurven verschiedener anorganischer Stoffe, vor allem Schwermetalle, wurde in der Arbeitsgruppe Prof. H.D. Schulz am Fachbereich Geowissenschaften in Bremen das eindimensionale numerische Transportmodell COTAM (*Sieger, 1993b*) entwickelt. In dem Modell wird der Transport von bis zu 20 Spezies simultan berechnet. Sorptionsprozesse können über unterschiedliche Isothermen und eine Kinetik erster Ordnung berücksichtigt werden. Die in den Versuchen ermittelten Durchgangskurven wurden mit diesem Modell simuliert, wobei an Beispielen vergleichend das Simulationsmodell SOTS (*Selim et al., 1990*) gerechnet wurde. Zur Interpretation von Lösungs- und Fällungsvorgängen wurde das bekannte geochemische Modell PHREEQE (*Parkhurst et al., 1980*) eingesetzt.

Die für den Ergebnisteil herangezogenen Datensätze stammen zum überwiegenden Teil aus Diplomarbeiten, die am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen im Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie (Prof. Dr. H.D. Schulz) bzw. am Geologisch-Paläontologischen Institut der Kieler Universität in der Arbeitsgruppe Angewandte Geologie (Prof. Dr. G. Mattheß) im Rahmen unterschiedlicher Forschungsvorhaben durchgeführt wurden. Es sind dies die Arbeiten von *Maier (1987), Schinzel (1988), Linnemann (1989), Möller (1989), Döring (1990)* und *Haase (1990),* die alle von Prof. Dr. G. Mattheß und der Bearbeiterin an der Universität Kiel konzipiert und betreut wurden, sowie die Arbeiten von *Zabel (1991), Reitz (1992), von Lührte (1993), Schubert (1993), Droll (1993), Ebert (1993)* und *Hencke (1993),* die in Koordination und Absprache mit Prof. Dr. H.D. Schulz an der Universität Bremen entstanden sind. Weitere Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit den Doktoranden Thomas Taylor *(Taylor, 1989)* und Michal Fic *(Fic, 1987)* am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel im Rahmen des Umweltbundesamtprojektes "Forschungsvorhaben zur Gruppierung und Definierung von Stoffen hinsichtlich ihres Transportes im Untergrund" unter Projektleitung von Prof. Dr. G. Mattheß erarbeitet. Besonders hervorzuheben ist die Zusammenarbeit mit Rainer Sieger und Kay Hamer, die als Doktoranden im Rahmen des Forschungsvorhabens "Computer-Simulation des Transports von Schwermetallen im Sickerwasser und Grundwasser" des Programms "Arbeit und Umwelt" (Senator für Bildung, Wissenschaft und Kunst des Landes Bremen) unter Projektleitung von Prof. Dr. H.D. Schulz tätig waren *(Hamer, 1993, Sieger, 1993a).* Die methodischen und analytischen Vorarbeiten und Versuchsaufbauten der genannten Arbeiten werden übergreifend und prinzipiell zusammengefaßt. Einige der vorgestellten Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht bzw. sind zur Veröffentlichung eingereicht (*Droll & Isenbeck-Schröter, 1994, Ebert et al., angenommen, Fic & Isenbeck-Schröter, 1989, Hamer et al., 1992, Hamer et al., 1994, Isenbeck et al., 1985, Isenbeck et al., 1987, Isenbeck-Schröter & Mattheß, 1989, Isenbeck-Schröter et al., 1993, Isenbeck-Schröter & Hamer, 1994, Isenbeck-Schröter et al., 1994, Isenbeck-Schröter et al., angenommen, Isenbeck-Schröter et al., 1994, von Lührte et al. 1994, Pekdeger et al., 1987).*

Alle genannten Diplomarbeiten, Doktorarbeiten sowie die aus den Arbeiten bereits entstandenen Veröffentlichungen sind im nachfolgenden Literaturverzeichnis zu diesem Kapitel aufgeführt.

Die vorgelegte Arbeit wäre ohne die anregende Arbeitsatmosphäre und den ständigen Gedankenaustausch innerhalb der beiden genannten Arbeitsgruppen nicht zustande gekommen. Georg Mattheß danke ich vor allem dafür, daß er mich für die Hydrogeochemie begeistert hat, mich stets gefördert hat und mir - als zunächst Fachfremden- die Möglichkeit zu einer vielseitigen Mitwirkung an seinen Projekten gegeben hat. Er hat mich in dem Wunsch, an der Universität zu bleiben, deutlich bestärkt. Der Wechsel nach Bremen ist mir daher anfangs nicht leichtgefallen- Horst Schulz hat mir diesen Wechsel dann sehr leicht gemacht. Er ist schon seit Jahren einer der wenigen begeisterten Modellierer in der Hydrogeochemie, und so konnte und sollte auch ich in Bremen hier einen Schwerpunkt setzen. In seinem interdisziplinär besetzten Team wurde durch die Zusammenführung von Grundwasser- und mariner Geochemie eine wichtige Grundlage für diese Arbeit - das Modellierprogramm CoTAM - unter seiner Federführung entwickelt. Für die zahllosen fachlichen Dispute und die größtmögliche Freistellung von allgemeinem Alltagskram danke ich ihm sehr.

Literaturverzeichnis der ausgewerteten Arbeiten

Doktorarbeiten

Fic, Michal (1987): Adsorptions- und Desorptions-Verhalten von Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink an ausgewählten Böden und Sanden.- Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der CAU Kiel, 91 S.

Hamer, Kay (1993): Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen. - Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen Nr. 39,147 S.

Sieger, Rainer (1993): Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankopplung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen Nr. 40,158 S.

Taylor, Thomas (1989): Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink in ausgewählten Böden und Sanden.- Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der CAU Kiel, 93 S.

Diplomarbeiten

Döring, Ute (1990): Simulation des Phosphattransportes in einem grundwassergesättigten Sand mit dem Transportmodell DISPER.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 49 S.

Droll, Manfred (1993): Charakterisierung der hydrochemischen Verhältnisse des oberflächennahen Grundwasserleiters im Block- und Hollerland (Freie Hansestadt Bremen) unter besonderer Berücksichtigung der geologischen und hydrogeologischen Rahmenbedingungen.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 65 S.

Ebert, Markus (1993): Modellanalyse des Transportmodells SOTS und Vergleich mit dem Modell COTAM anhand der Simulation des Chromattransportes in unterschiedlichen geochemischen Milieus.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 87 S.

Haase, Ingo (1990): Untersuchungen zum Transportverhalten von Chromat.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 40 S.

Hencke, Jörg (1993): Untersuchungen zur Cr(III)-Mobilität in unterschiedlichen geochemischen Milieus: Laborsimulation des Transportes in einem sauren Aquifer und einer Calcit-Lösungszone.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 80 S.

Linnemann, Ulf (1989): Reaktionsverhalten von Phosphat in der wassergesättigten Zone.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 54 S.

von Lührte, Rebecca (1993): Das Transportverhalten von Cadmium und Kupfer in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung von Karbonatgleichgewichten.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 53 S.

Maier, Joachim (1987): Versuche und Modellrechnungen zur Löslichkeit von Cd, Cu, Cr und Zn im System: $MeCl_{2:3}$ - $NaHCO_3$ - H_2O.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 29 S.

Möller, Andreas (1989): Transport- und Sorptionsverhalten von Phosphat in kalkfreien Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 53 S.

Reitz, Frank (1992): Transport- und Sorptionsverhalten von As(III) und As(V) in verschiedenen Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 53 S.

Schinzel, Uwe (1988): Mobilitätsverhalten von Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies in zwei geochemisch unterschiedlichen, natürlichen Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 48 S.

Schubert, Jan (1993): Transportverhalten von Arsen(V) in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 62 S.

Zabel, Matthias (1991): Untersuchungen zum Verhalten verschiedener Arsen-Spezies im System As-O-H.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 36 S.

Veröffentlichungen

Droll, M. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Charakterisierung der hydrochemischen Verhältnisse im oberflächennahen Grundwasserleiter im Block- und Hollerland (Bremen).- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 115-120

Ebert, M., Hencke, J. & M. Isenbeck-Schröter (angenommen): Modellierung von Transportprozessen am Beispiel Chrom (III)/Chrom (VI).- Zeitschrift DGG

Fic, M. & M. Isenbeck-Schröter (1989): Batch Studies for the Investigation of the Mobility of the Heavy Metals Cd, Cr, Cu and Zn. - J. Contaminant Hydrology 4, 69-78

Hamer, K., Sieger, R., Isenbeck-Schröter, M. and H.D. Schulz (1992): Transport of heavy metals in saturated columns - Experiments and modelling. - in Hötzl, H. & Werner, A. (Hrsg.) (1992): Tracer Hydrology.- ISBN 90 5410 084 2, Balkema, Rotterdam, Brookfield, S. 423-431

Hamer, K., von Lührte, R. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Transport of Cd and Cu in a zone of calcite dissolution: Column experiments and modelling.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (1994) (Hrsg.): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 105-110

Isenbeck, M., Schröter, J., Kretschmer, W., Mattheß, G., Pekdeger, A. & H.D. Schulz (1985): Die Problematik des Retardationskonzeptes - dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle - Meyniana 37, 47-64

Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M. Pekdeger, A. & G. Mattheß (1987): Adsorption/Desorption and Solution/Precipitation Behaviour of Cadmium as influenced by the chemical Properties of Ground Water and Aquifer Material.- Meyniana 39, 7-21

Isenbeck-Schröter, M. & G. Mattheß (1989): Transfer von Schwermetallen aus der Bodenlösung ins Grundwasser. - Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, S. 233-251, Dechema Frankfurt

Isenbeck-Schröter, M., U. Döring, A. Möller, J. Schröter & G. Mattheß (1993): Experimental approach and simulation of retention processes limiting orthophosphate mobility.- J. Contaminant Hydrology 14: 143-161

Isenbeck-Schröter, M., Hamer, K., Schubert, J. , Reitz, F. & H.D. Schulz (1994): Simulation of Arsenic Transport in Column Experiments: Estimation of Sorption Kinetics of As(III) and As(V) Species in simple Aquifer Systems.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (1994) (Hrsg.): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 45-51

Isenbeck-Schröter, M. & Hamer, K. (1994): Methoden zur Parameterermittlung für die Simulation geochemischer Prozesse beim Schadstofftransport im Grundwasser.- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 121-127

Isenbeck-Schröter, M., Hamer, K., Hencke, J. & von Lührte, R.. (angenommen): Einfluß der Calcitlösung auf den Schwermetalltransport.- Ergebnisse von Modelluntersuchungen in Säulen am Beispiel der Schwermetalle Chrom, Kupfer und Cadmium.- Zeitschrift DGG

Isenbeck-Schröter, M., Kölling, M., Schulz, H.D. & M. Zabel. (1994).- Modelling of redox processes during transport of solutes in pore water and groundwater.- Water Down Under 94, Adelaide 21-25 November 1994,Volume 2 - Part B, Groundwater Papers:183-187

von Lührte, R., Hamer, K. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Das Transportverhalten von Cadmium und Kupfer in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung von Karbonatgleichgewichten. .- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 129-134

Pekdeger, A., Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M. & G. Mattheß (1987): Parameters for Modelling the Transport of Cadmium as influenced by the chemical Properties of Groundwater and Aquifer Material.- Nato Asin. Ser. C: Math. Phys. Sci. 224: 423-438

2. Transportprozesse im Grundwasserleiter und ihre mathematische Behandlung

Im folgenden Kapitel wird auf die Grundlagen der beim Stofftransport gelöster Stoffe zu berücksichtigenden Prozesse eingegangen und ihre mathematische Behandlung beschrieben. Zum genaueren Studium wird auf weiterführende Literatur verwiesen. Einen Überblick über Transportprozesse im Grundwasser findet sich z.B. in *Mattheß et al. (1985), Mattheß (1990)* und *Kobus et al. (1992).* Auf Prozesse beim Partikeltransport, Kolloidtransport oder Transport als flüssige Phase wird an dieser Stelle nicht eingegangen.

2.1 Physikalische Prozesse

Beim Stofftransport im gesättigten Bereich sind Prozesse der Advektion, der molekularen Diffusion sowie der hydrodynamischen Dispersion zu berücksichtigen. Sie bewirken insgesamt eine gerichtete Ausbreitung von Stoffen in Fließrichtung des Wassers und eine dreidimensionale zunehmende Wolkenbildung, wobei die Verteilung in longitudinaler Richtung besonders hervortritt.

2.1.1 Advektion

Advektion ist der Transport des Trägermittels Wasser durch das Sediment. Die Advektion ist definiert durch die Abstandsgeschwindigkeit v_a $(m \cdot s^{-1})$, welche sich aus dem Darcy-Gesetz ableitet und die strömungswirksame Porosität (effektive Porosität) einbezieht *(Gl. 2.1)*

$$v_a = \frac{v_f}{n_e} = \frac{k_f \cdot i}{n_e} = \frac{Q}{F \cdot n_e} \qquad (2.1)$$

mit	v_a:	*Abstandsgeschwindigkeit*	$[m \cdot s^{-1}]$
	v_f:	*Filtergeschwindigkeit*	$[m \cdot s^{-1}]$
	n_e:	*effektive Porosität*	$[m^3 \cdot m^{-3}]$
	k_f:	*Durchlässigkeitsbeiwert*	$[m \cdot s^{-1}]$
	i:	*hydraulischer Gradient*	$[m \cdot m^{-1}]$
	Q:	*Durchfluß*	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
	F:	*Querschnitt*	$[m^2]$

Diese Definitionsgleichung ist entsprechend dem Darcy-Gesetz nur für laminare Strömung gültig.

2.1.2 Diffusion

Molekulare Diffusion wird hervorgerufen durch Brown´sche Molekularbewegung entlang von Konzentrationsgradienten. Für stationäre Bedingungen kann die Beschreibung des diffusiven Stoffflusses durch das erste Fick'sche Gesetz erfolgen *(Gl. 2.2):*

$$(2.2) \qquad J = D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

mit	*J:*	*Stofffluß*	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
	D:	*Diffusionskoeffizient*	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
	C:	*Stoffkonzentration*	$[mol \cdot m^{-3}]$
	x:	*Weglänge*	$[m]$

Im instationären Fall wird das zweite Fick'sche Gesetz *(Gl. 2.3)* verwendet:

$$(2.3) \qquad J = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Diffusionskoeffizienten im Sediment (D_s) *(Gl. 2.4)* können aus Diffusionskoeffizienten in freier Lösung (D_0) auf das Sediment übertragen werden. Sie sind dabei von der Porosität (n_e) und der Tortuosität (T) abhängig.

$$(2.4) \qquad D_s = D_0 \cdot \frac{1}{T^2}$$

Statt der Tortuosität wird häufig der Formationsfaktor F verwendet, da er über die Porosität mit der Tortuosität verknüpft ist *(Gl. 2.5):*

$$(2.5) \qquad T = n_e \cdot F$$

In Grundwasserleitern ist der Transportbeitrag durch Diffusion meist zu vernachlässigen, da er verglichen mit dem advektiven bzw. dispersiven Anteil sehr gering ist. *Kinzelbach (1987)* geht davon aus, daß erst bei Abstandsgeschwindigkeiten kleiner 0.1 m pro Tag ein diffusiver Anteil zu berücksichtigen ist. Die Diffusion ist mathematisch im Dispersionsterm (*vergl. Abschnitt 2.1.3*) enthalten. In gekoppelten Transport-Reaktionsmodellen wird häufig eine Diffusion in Mikroporen und Partikel einbezogen. Eine Berücksichtigung diffusiver Transportprozesse ist auch bei Stoffeinträgen aus Deponien z.B. durch Basisabdichtungen relevant.

2.1.3 Dispersion

Prozesse der Dispersion führen zu einer dreidimensionalen Verteilung der Stoffmasse und damit zu der Ausbildung einer Stoffwolke. Ursachen für die hydromechanische Dispersion sind heterogene Strömungsgeschwindigkeiten im Mikrobereich. Die Adhäsion von Wasser an der Festphase führt zu einer Geschwindigkeitsverteilung in einer Pore, unterschiedliche Porengrößenverteilungen und unregelmäßige Fließbahnen im Sediment tragen weiterhin zur Stoffverteilung bei, die im Ergebnis einer Gauß´schen Häufigkeitsverteilung ähnelt. Die hydrodynamische Dispersion beinhaltet die molekulare Diffusion und die hydromechanische Dispersion. Dabei sind die transversale und die vertikale Dispersion (senkrecht zur Fließrichtung) um 1 bis 2 Größenordnungen kleiner als die longitudinale Dispersion (in Fließrichtung). Ein Maß für die longitudinale Dispersion ist der longitudinale Dispersionskoeffizient $D_l \left[m^2 \cdot s^{-1}\right]$ *(Gl. 2.6):*

(2.6) $$D_l = \alpha \cdot v_a^b:$$

mit α*:* *Dispersivität* [*m*]

Die Werte für b liegen nach Laboruntersuchungen zwischen 0.9 und 1.2 *(Klotz, 1973).* In der Regel wird für b der Wert 1 eingesetzt. Der Proportionalitätsfaktor α wird als Dispersivität oder Dispersionslänge bezeichnet und ist eine gesteinsspezifische Größe.

Häufig wird im Feld die Zunahme der Dispersion mit der Fließstrecke beobachtet, und es wird eine sogenannte Makrodispersivität beschrieben, die als Parameter in regionale Transportmodelle eingeht. Die Dispersivität ist dabei ein Maß der Gesteinsheterogenität. Detaillierte Darstellungen von Dispersionsvorgängen und die Abhängigkeit der Dispersivität vom Grundwasserleitermaterial und der betrachteten Fließstrecke finden sich beispielsweise bei *Schröter (1983, 1984)* sowie *Kobus et al. (1992).*

2.1.4 Transportgleichung für nicht-reaktive Stoffe

Der Transport wasserlöslicher Stoffe allein durch hydrodynamische Prozesse ist hinlänglich beschrieben *(z.B. Kinzelbach, 1987).* Betrachtet man den Stoffffluß in einer eindimensionalen wassergesättigten Säule, so läßt sich die Konzentrationsänderung des Stoffes mit der Zeit wie folgt beschreiben *(Kinzelbach, 1986) (Gl. 2.7):*

(2.7) $$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

mit	$C(x,t)$:	*Konzentration des Stoffes*	$[mol \cdot m^{-3}]$
	x:	*Ortskoordinate*	$[m]$
	t:	*Zeit*	$[s]$
	$v_a(x,t)$:	*Abstandsgeschwindigkeit*	$[m \cdot s^{-1}]$
	$D_l(x,t)$:	*longitudinaler Dispersionskoeffizient*	$[m^2 \cdot s^{-1}]$

Für komplexere Strömungsfelder als die einer Säule sind Dispersions- und Diffusionsterme nicht nur in x-, sondern auch in y- und z-Richtung abzuleiten.

2.2 Reaktionen während des Stofftransportes

Im Reaktionsteil werden die Wechselwirkungen zwischen im Wasser gelösten Stoffen, der mineralischen und organischen Festphase sowie den Mikroorganismen beschrieben. Diese Prozesse beeinflussen den Stoffgehalt des Wassers sowie die Ausbreitung einzelner betrachteter Schadstoffe sehr stark. Die Art und Intensität der Wechselwirkungen hängt einerseits von den Eigenschaften des gelösten Stoffes, andererseits von dem Stoffgehalt des Wassers, den Eigenschaften der Festphase und der mikrobiellen Aktivität ab. Dabei lassen sich Prozesse, die auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden können, unterscheiden von mikrobiell katalysierten Prozessen.

Hydrochemische Vorgänge, die mithilfe der Gleichgewichtsthermodynamik beschrieben werden können, sind in zahlreichen Lehrbüchern zur Gleichgewichtsthermodynamik dargestellt (z.B. *Stumm & Morgan, 1981, Drever, 1982, Sigg & Stumm, 1991*). Daher wird hier nur kurz auf die wichtigsten Zusammenhänge eingegangen. Der ausführlichste Grundlagenteil dieses Kapitels bezieht sich auf Prozesse der Sorption/Desorption, da hierzu wenig zusammenfassende Literatur verfügbar ist, und die Untersuchung und Modellierung von Sorptionsprozessen in der vorliegenden Arbeit zentrale Bedeutung hat.

Komplexierungs-Lösungs/Fällungs- sowie Redoxreaktionen lassen sich allgemein als Reaktion vom Typ *(Gl 2.8)*

(2.8) $$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

mit A,B,C,D: *Spezies*
a,b,c,d: *stöchiometrische Koeffizienten*

beschreiben. Im Gleichgewichtszustand gilt dann das Massenwirkungsgesetz *(Gl. 2.9)*:

$$(2.9) \qquad K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

mit K: *Gleichgewichtskonstante*
$[\ ]$ *Aktivitäten der gelösten Spezies* $\left[mol \cdot m^{-3}\right]$

Liegt eine Fällungs-/Lösungs-Reaktion vom Typ (*Gl. 2.10*):

$$(2.10) \qquad BC \Leftrightarrow B + C$$

mit BC als Festphase vor, so ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz (*Gl. 2.11*):

$$(2.11) \qquad K = \frac{[B] \cdot [C]}{[BC]}$$

Die Aktivität der Festphase [BC] ist definitionsgemäß 1, so daß man in diesem Fall vom Löslichkeitsprodukt K_l *(Gl. 2.12)* spricht

$$(2.12) \qquad K_l = [B] \cdot [C]$$

Wird das Löslichkeitsprodukt in einer Lösung unterschritten, so kann der entsprechende Stoff gelöst werden, ist das Löslichkeitsprodukt überschritten, ist Fällung möglich. Der Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einem Mineral wird mit dem Sättigungsindex (SI) beschrieben *(Gl. 2.13)*

$$(2.13) \qquad SI = log \frac{[B] \cdot [C]}{K_l}$$

Ein Sättigungsindex von Null bedeutet, daß ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Mineralphase vorliegt. Werte größer Null werden als Übersättigung einer Lösung hinsichtlich der Festphase gedeutet, und es ist theoretisch mit einer Fällung zu rechnen. Entsprechend gilt für Sättigungsindizes kleiner Null, daß die Lösung untersättigt ist und theoretisch eine Minerallösung möglich ist.

2.2.1 Komplexbildung und Speziation

In Wasser gelöste Kationen und Anionen können Komplexe bilden. So kann beispielsweise Aluminium in einem System mit Wasser aufgrund von Komplexbildungen als Al^{3+}, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^{+}$, $[Al(QH)_3]^{o}$ und $[Al(OH)_4]^{-}$ auftreten. Die Stabilität der Komplexe wird über die Stabilitätskonstante gemäß Massenwir-

kungsgesetz beschrieben. Die Speziesverteilung wird in diesem System wesentlich durch den pH-Wert gesteuert. Das Reaktionsverhalten der einzelnen Spezies ist unterschiedlich. So geht *Tiller (1968)* davon aus, daß Kationen nur als hydrolysierte Spezies, also als Hydroxokomplexe, sorbiert werden. Da die Neigung eines Kations zur Hydrolyse mit wachsender Ladung steigt und mit der Ionengröße sinkt, erwarten *Leckie et al. (1980)* eine erhöhte Sorption mit wachsender Ladung und sinkendem Ionenradius.

2.2.2 Löslichkeit unpolarer Substanzen

Die Löslichkeit nicht ionarer Substanzen hängt von den Moleküleigenschaften ab. Hierbei ist die Polarität von entscheidender Bedeutung. Aufgrund des Dipolcharakters von Wasser ist ein Stoff um so besser wasserlöslich, je polarer er ist. Polare Gruppen sind beispielsweise Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und Aminogruppen. Dagegen sind aromatische Gruppen und langkettige Kohlenwasserstoffgruppen unpolar. Unpolare Substanzen lösen sich besser in unpolaren, organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Oktanol. Die temperaturabhängige Löslichkeit unpolarer Substanzen in Wasser läßt sich über den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} auf der Basis einer log-linearen Beziehung abschätzen. Derartige Schätzverfahren sind vielfach in der Literatur beschrieben (z.B. *Karickhoff et al., 1979, Mattheß et al., 1985*). Ausführliche thermodynamische Betrachtungen zur Löslichkeit unpolarer Substanzen finden sich bei *Schwarzenbach et al. (1993).*

2.2.3 Redoxreaktionen

Bei Redoxreaktionen ändern die beteiligten Elemente ihre Oxidationsstufe, wobei es zu Elektronenübergängen kommt. In natürlichen Systemen gilt organisches Material als bedeutendstes Reduktionsmittel, während Sauerstoff, Nitrat, Sulfat sowie Eisen- und Manganoxide als Oxidationsmittel an den Redoxreaktionen beteiligt sind. Redoxreaktionen finden sowohl zwischen gelösten Stoffen als auch an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase statt und sind häufig mikrobiell katalysiert (*vergl. Abschnitt 2.2.6*).

Der Redoxzustand einer Lösung läßt sich mit Elektroden als Potential (V) messen. Bezugspotential ist das der Standardwasserstoffelektrode und wird als E_h-Wert angegeben. Bei der Betrachtung eines Redoxpaares ergibt sich das Redoxpotential rechnerisch aus der Nernst'schen Gleichung *(Gl. 2.14):*

$$E_h = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot ln \frac{[red]}{[ox]} \qquad (2.14)$$

mit	E_h:	*Redoxpotential*	$[V]$
	E_0:	*Standardpotential*	$[V]$
	R:	*Gaskonstante*	$[8{,}314\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$
	T:	*Temperatur*	$[K]$
	F:	*Faradaykonstante*	$[96{,}564\,kJ \cdot V^{-1}]$
	n:	*Zahl der Elektronenübergänge*	
	[ox]:	*Aktivität der oxidierten Spezies*	$[mol \cdot m^{-3}]$
	[red]:	*Aktivität der reduzierten Spezies*	$[mol \cdot m^{-3}]$

Die Standardpotentiale für einzelne Redoxpaare sind Tabellen zu entnehmen. Die Berechnung des Redoxpotentials aus einzelnen Redoxpaaren ist häufig unzutreffend *(Kölling, 1986)*, da eine Vielzahl von Redoxpaaren in einer Lösung vorliegen können und die Probenahme und Konservierung häufig zu Veränderungen in der Redoxspeziation führt. Gut geeignet ist das Redoxpaar As(III)/As(V), da die Kinetik der Redoxreaktionen hier relativ langsam verläuft *(Cherry et al., 1979)*.

Anstelle des Redoxpotentials wird auch häufig der pe-Wert verwendet. Dieser ist definiert als negativer dekadischer Logarithmus der Elektronenaktivität.

Die Speziesverteilungen redoxsensitiver Stoffe sind somit abhängig von den geochemischen Milieuparametern Redoxpotential und pH-Wert der Lösung. Sie werden für Mehrstoffsysteme definiert und in Form von Prädominanzfeldern in E_h-pH-Diagrammen (bzw. pe-pH-Diagrammen) dargestellt (z.B. *Hem, 1976*, *Brookins, 1987*).

Wie bereits erwähnt, gehören auch zahlreiche Redoxreaktionen zu Grenzflächen-Reaktionen. Hierbei handelt es sich dann um Lösungs-Fällungserscheinungen oder Sorptionsvorgänge, bei denen Elektronenübergänge stattfinden.

Physiko-chemische Reaktionen zwischen Festphase und flüssiger Phase verändern die Stoffgehalte in der Lösung. Sie wirken in Bezug auf den Stofftransport mobilisierend (Lösung und Desorption) oder immobilisierend (Fällung und Sorption). Im Erscheinungsbild sind diese Mobilisierungs- bzw. Fixierungsvorgänge zunächst nicht voneinander zu unterscheiden, wenn - wie in der Praxis üblich - lediglich die mobile Phase untersucht wird.

2.2.4 Lösung und Fällung

Lösungs- und Fällungsreaktionen beschreiben den Übergang einer festen Phase in die entsprechende ionare Form und umgekehrt. Davon können sämt-

liche Minerale eines Sedimentes und die im Wasser gelösten Stoffe betroffen sein. Dabei wird bei der Lösung eines polaren Stoffes das Ion bzw. der Komplex hydratisiert, d.h. von Wassermolekülen in unterschiedlicher Koordination umhüllt. Die Beschreibung erfolgt nach dem Massenwirkungsgesetz mithilfe der Löslichkeitskonstanten *(Gl. 2.12)*, die abhängig sind von Druck, Temperatur und Lösungsinhalt. Die Mobilität eines Stoffes kann auch indirekt durch Lösungs/Fällungsreaktionen anderer Komponenten des Systems beeinflußt werden, da Veränderungen der Ionenstärke, Änderungen der Milieuparameter, Veränderungen der Gehalte an potentiellen Liganden sowie Mitfällungsreaktionen die Speziation und damit auch die Löslichkeit verändern können.

In den letzten Jahren wurden vermehrt Arbeiten zur Untersuchung der Lösungs/Fällungskinetik unterschiedlicher Minerale durchgeführt, da viele Prozesse der Lösung/Fällung nicht spontan ablaufen und häufig metastabile Zwischenphasen entstehen. Hierbei war das Hauptinteresse, Verwitterungsprozesse gesteinsbildender Minerale quantifizieren zu können, die bei der Grundwassergenese den Stoffgehalt bestimmen. Einen zusammenfassenden Überblick zu diesem Themenkreis geben z.B. *Garrels & Christ (1965)*, *Stumm (1990)* und *Mattheß et al. (1992)*.

Verhältnismäßig gut untersucht ist die Lösungskinetik von Calcit. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steuert in allen kalkhaltigen Geosystemen den pH-Wert durch die Lösung bzw. Fällung von Calcit. Dabei ist die Pufferwirkung in natürlichen Systemen aufgrund der relativ schnellen Calcit-Lösungskinetik sehr effektiv, führt aber dauerhaft zu einer Entkalkung und damit zum Übergang in das Silikatpuffersystem. Neben den oben genannten Faktoren ist vor allem der Partialdruck CO_2 ein wichtiger Steuerfaktor. Die Lösungskinetik von Calcit wird nach *Buhmann & Dreybrodt (1985)* sowie *Baumann et al. (1985)* gesteuert durch die Kinetiken dreier Prozesse, die reine Oberflächen-kontrollierte Lösung beim Phasenübergang, die Umwandlung von CO_2 zu H_2CO_3 sowie den Transport von der Kornoberfläche zur Lösung und umgekehrt. Die Calcit-Lösungsraten werden in Batchexperimenten gemessen und üblicherweise aus der Änderung der Calciumaktivität in der Lösung *(Gl 2.15)* berechnet:

$$(2.15) \qquad R = \frac{V}{A} \cdot \frac{\partial[Ca^{2+}]}{\partial t}$$

mit	R:	*Lösungsrate*	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
	V:	*Volumen der Lösung*	$[m^3]$
	A:	*effektive Mineraloberfläche*	$[m^2]$
	$\frac{\partial[Ca^{2+}]}{\partial t}$:	*Änderung der Calciumaktivität über die Zeit*	$[mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$

Für natürliche Materialien läßt sich die Lösungsrate in Grundwassersystemen z.B. durch die Bestimmung einer Materialkonstante k (s^{-1}) entsprechend einer Kinetik 1. Ordnung über Labormessungen von Sättigungslängen (x_s) im Säulenversuch bestimmen *(Schulz, 1988) (Gl. 2.16):*

(2.16) $$R = k \cdot (C_{eq} - C)$$

mit $$k = \frac{v_a}{x_s} \qquad [s^{-1}]$$

v_a:	*Abstandsgeschwindigkeit*	$[m \cdot s^{-1}]$
x_s:	*Sättigungslänge*	$[m]$
R:	*Lösungsrate*	$[mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}]$
C_{eq}:	*Sättigungskonzentration*	$[mol \cdot m^{-3}]$
C:	*Hintergrundkonzentration*	$[mol \cdot m^{-3}]$

Die Sättigungslänge ist dabei definiert als Strecke, bei der 63% der Sättigungskonzentration erreicht sind.

In Grundlagenuntersuchungen mit reinen z.T. synthetischen Calciten beschreibt *Svensson (1992)* das Lösungsverhalten nahe dem Gleichgewicht. Die Geschwindigkeit ist hier deutlich verzögert und Sorptionsprozesse z.B. von Calcium an den lösungsaktiven Sites wirken sich aus. Daraus ergibt sich eine Lösungskinetik gebrochener Ordnung.

Ähnlich wie die Calcitlösung hat auch die Silikatverwitterung erheblichen Einfluß auf den Stoffbestand des Grundwassers und bestimmt global viele Stoffkreisläufe. Die Lösung von Silikaten ist inkongruent, d.h. es entstehen Verwitterungsprodukte wie bzw. sekundäre Tonminerale (Montmorillonit, Kaolinit). Während der Lösung wird sowohl Säure in Form von H^+-Ionen gebunden als auch CO_2 im Schritt der Karbonatisierung angelagert. Über die Vorgänge, die die Silikatverwitterungskinetik steuern, bestehen Vorstellungen aus Laboruntersuchungen. Während zunächst diskutiert wurde, daß Diffusionsprozesse durch eine Residualschicht die Lösungskinetik begrenzen *(Busenberg & Clemency, 1976)*, gehen andere Autoren von einem oberflächenbegrenzten Prozeß aus (z.B. *Blum & Lasaga, 1988*). *Wollast & Chou (1992)* interpretieren ihre Ergebnisse am Beispiel der Albitlösung mit der Bildung einer gering mächtigen Residualschicht mit negativ geladenen Komplexen an der Oberfläche. Dabei erfolgt beim Albit ein Austausch von Na^+ gegen H^+-Ionen und durch Deprotonisierung entsteht eine reaktive negativ-geladene Oberfläche. Die pH-Abhängigkeit der Ladungsdichte liegt in derselben Größenordnung wie die Lösungsrate im entsprechenden pH-Wert-Bereich und deutet auf eine direkte Abhängigkeit der Kinetik von diesen Aktivierungsprozessen hin. Zur Bestimmung regionaler Silikatverwitterungsdaten werden in der Regel empirische Ansätze gewählt, da eine

Übertragung im Labor gemessener Verwitterungsraten schwierig ist, vor allem weil die tatsächlich im Feld vorhandenen reaktiven Oberflächen nur schwer abzuschätzen sind *(Wehrli, 1990).*

2.2.5 Sorption und Desorption

Das Grundwasserleitermaterial setzt sich aus unterschiedlichen mineralischen und organischen Bestandteilen zusammen, die je nach Korngröße z.T. erhebliche Oberflächen aufweisen. Als Adsorbenten wirken dabei vor allem Tonminerale, organische Substanz sowie Metalloxide und -hydroxide, die permanente bzw. in Abhängigkeit vom pH-Wert variable Ladungen tragen. Permanente negative Ladungen entstehen durch isomorphen Ersatz z.B. von Silicium durch Aluminium oder Aluminium durch Eisen in Tonmineralgittern. Variable Ladungsträger sind funktionelle Gruppen, die je nach pH-Wert der Porenlösung H^+-Ionen abspalten können bzw. H^+ anlagern. Der isoelektrische Punkt (Ladungsnullpunkt) ist der Adsorbenten-spezifische pH-Wert, bei dem keine Nettoladung auftritt. Dieser ist abhängig von den Dissoziationskonstanten der jeweiligen funktionellen Gruppen. Sorptionsprozesse aufgrund elektrostatischer Kräfte finden nach dem EDL-Modell ("electrical double layer", *Gouy, 1910, Stern, 1924, Grahame, 1947)* in der elektrischen Doppellage (Sternschicht und Gouy-Schicht) statt, wobei das elektrische Potential in diesen Schichten mit der Entfernung zur Oberfläche abnimmt. Auch Minerale, die keine Ladungsträger sind, wie beispielsweise Carbonate und Sulfide, können Ionen oder Komplexe aus der Lösung über Oberflächen binden. Eine Erklärung hierfür bietet die Vorstellung der reaktiven Oberfläche, die in Zusammenhang mit dem Oberflächenkomplexierungsmodell diskutiert wird.

An Oberflächen laufen eine Vielzahl unterschiedlicher Anlagerungs- und Aufnahmeprozesse ab, die im folgenden unter dem Begriff Sorption zusammengefaßt werden sollen. Dazu gehören Ionenaustausch, Chemosorption bzw. Oberflächenkomplexierung sowie Oberflächenfällung bzw. die Bildung fester Lösungen. Die Interpretation von Sorptionsexperimenten erfolgt auf der Basis unterschiedlicher Modellvorstellungen die im folgenden kurz erläutert werden sollen. Dabei sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, die Prozesse mechanistisch oder auch rein beschreibend zu modellieren.

2.2.5.1 Ionenaustauschprozesse

Anlagerungen von der Oberfläche entgegengesetzt geladenen Ionen aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte, die mit der äquivalenten Freisetzung entsprechender Ionen gekoppelt sind, werden als Ionenaustauschvorgänge bezeichnet (z.B. *Schachtschabel et al., 1989*). Es erfolgt gleichzeitig Sorption und

Desorption. Ionenaustauschprozesse im Gleichgewicht werden mathematisch nach dem Massenwirkungsgesetz beschrieben. Die Verteilung zwischen der flüssigen und der festen Phase wird dabei für Ionen gleicher Ladung über den Selektivitätskoeffizienten K_s beschrieben (*Gapon, 1933*) *(Gl. 2.16):*

$$(2.16) \qquad K_s = \frac{[A^+] \cdot [\equiv XB^+]}{[B^+] \cdot [\equiv XA^+]}$$

mit K_s: *Selektivitätskoeffizient*

$[A^+]$:	*Aktivität des Ions A^+ in der Lösung*	$[mol \cdot L^{-1}]$
$[B^+]$:	*Aktivität der Ions B^+ in der Lösung*	$[mol \cdot L^{-1}]$
$[\equiv XA^+]$:	*Aktivität des Ions A^+ am Feststoff*	$[mol \cdot Kg^{-1}]$
$[\equiv XB^+]$:	Aktivität des Ions B^+ am Feststoff	$[mol \cdot Kg^{-1}]$

Für die Berechnung von Austauschgleichgewichten zwischen Ionen unterschiedlicher Valenzen ergibt sich (*Gapon, 1933*) (*Gl. 2.17):*

$$(2.17) \qquad K_s = \frac{[A^{a+}]^b \cdot [\equiv XB^{b+}]^a}{[B^{b+}]^a \cdot [\equiv XA^{a+}]^b}$$

mit a,b: Valenzen der Ionen A und B

2.2.5.2 Elektrostatik (EDL-Modell)

Zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für die Anlagerung von Ionen in der elektrostatischen Doppelschicht wird im EDL-Modell das Oberflächenpotential Ψ eingesetzt (*Grahame, 1947*) *(Gl. 2.18):*

$$(2.18) \qquad K_{es} = exp\left(-\frac{z \cdot \Psi}{RT}\right)$$

mit K_{es}: *Gleichgewichtskonstante*

z:	*Ladung des Sorbats*	
Ψ:	*Oberflächenpotential*	$[V]$
R:	*Gaskonstante*	$[8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$
T:	*absolute Temperatur*	$[K]$

Dieses Oberflächenpotential kann durch Oberflächentitration im Labor ermittelt werden.

2.2.5.3 Oberflächenkomplexierung

Die Sorption von Kationen und Anionen läßt sich vielfach durch das Elektrostatik-Modell allein nicht erklären und es müssen chemische Potentiale berücksichtigt werden. In der Regel wird ein starker Anstieg der Sorption von Schwermetallen an Oxidoberflächen in ganz bestimmten pH-Wert-Bereichen festgestellt *(Loganathan et al., 1977).* Thermodynamische Berechnungen zeigen für diesen pH-Bereich den Beginn der jeweiligen Hydrolysereaktion des Schwermetalls an. Diese Beobachtung läßt sich in zwei Richtungen interpretieren, entweder die Metalle werden bevorzugt als Hydroxokomplex sorbiert *(James & Healy, 1972, Loganathan et al., 1977),* oder es findet eine Aktivierung der Oberfläche statt (z.B. *Hohl & Stumm, 1976*). Diese letzte These wird auch durch diverse Berechnungen von Speziesverteilungen, die eine Sorption von Schwermetallen in komplexierter Form in Frage stellen, gestützt (*Tiller, 1968*). *Davis et al. (1978*) kombinieren beide Vorstellungen. Das dazugehörige Modell ist bekannt als SGMA-Modell (Stanford Generalized Model for Adsorption).

Die Chemosorption - in der Bodenkunde auch als spezifische Sorption bezeichnet - läßt sich mit der Oberflächenkomplexierungstheorie nachvollziehen. Dabei existieren unterschiedlich komplexe Ansätze, die von *Dzombak & Morel (1990)* zusammenfassend für Eisenoxide dargestellt werden. Grundlage der unterschiedlichen Oberflächenkomplexierungsmodelle ist die Berücksichtigung funktioneller Gruppen an Oberflächen als Liganden. Die freie Adsorptionsenergie wird in einen chemischen Anteil und einen elektrostatischen Korrekturteil gesplittet.

Die ersten Oberflächenkomplexierungsmodelle wurden von *Schindler & Kamber (1968)* ("constant-capacitance model") sowie *Stumm et al. (1970)* ("diffusive layer model") vorgestellt und sind im prinzipiellen Ansatz gleich. Sie basieren auf dem Konzept einer Doppelschicht. Variationen kamen später durch den physikalischen Bau der Oberfläche hinein, z.B. im "triple-layer model" (*Yates et al., 1974, Davis et al., 1978*). Als Grundlagen können folgende Punkte angesehen werden *(Dzombak & Morel, 1990):*

- Sorption findet an spezifischen Koordinationsplätzen statt
- Sorptionsreaktionen an Oxiden können über Massenwirkungsgleichungen beschrieben werden
- Die Oberflächenladung resultiert aus den Sorptionsreaktionen selbst
- Die Massenwirkungskonstanten werden mit einem Korrekturfaktor gemäß der EDL-Theorie korrigiert.

Auf der Basis des "diffusive-layer" Modells geben *Dzombak & Morel (1990)* das generalisierte Zweischichtmodell, das im folgenden kurz vorgestellt werden soll.

Die Ladung an den Oxidoberflächen entsteht nach dem "diffusive layer model" durch Protonen-Transfer-Reaktionen und Oberflächen-Koordinationsreaktionen mit anderen Kationen und Anionen. Dabei ist die Nettoladungsdichte σ $[C \cdot m^{-2}]$gegeben über *(Gl. 2.19):*

(2.19) $$\sigma = F[\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \sum(Z_M \Gamma_M) + \sum(Z_A \Gamma_A)]$$

mit

F:	*Faraday Konstante*	$[96.485\,C \cdot mol^{-1}]$
Z:	*Ladung des sorbierten Ions*	
Γ_H, Γ_{OH}:	*Sorptionsdichten der Protonen bzw. Hydroxylgruppen*	$[mol \cdot m^{-2}]$
Γ_M, Γ_A:	*Sorptionsdichten spezifisch sorbierter Kat- u. Anionen*	$[mol \cdot m^{-2}]$

Die Beziehung zwischen Nettoladungsdichte σ $[C \cdot m^{-2}]$ und Oberflächenpotential Ψ $[V]$ für den elektrostatischen Anteil gemäß der Gouy-Chapman-Theorie ist bei symmetrischen Elektrolyten definiert über *(Gl. 2.20)*:

(2.20) $$\sigma = \left(8RT\varepsilon\varepsilon_0 c \cdot 10^3\right)^{0.5} \cdot \sinh\left(\frac{Z\Psi F}{2RT}\right)$$

mit	ε:	*Dielektrizitätskonstante des Wassers*	
	ε_0:	*Übertragung im freien Raum*	$[8{,}854 \cdot 10^{-12}\ C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}]$
	c:	*Elektrolytkonzentration*	$[mol]$
	Z:	*Ladung des Elektrolytes*	
	R:	*Gaskonstante*	$[8.314\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$
	F:	*Faradaykonstante*	$(96.485\,C \cdot mol^{-1})$
	T:	*absolute Temperatur*	$[K]$

Gleichung 2.20 kann für geringe Potentiale linearisiert werden. Durch Einsetzen der Konstanten sowie der Dicke der Doppelschicht κ^{-1} $[m]$ und der Ionenstärke I $[mol \cdot L^{-1}]$ ergibt sich *(Gl. 2.21):*

(2.21) $$\sigma = 2.5 \cdot I^{0.5} \cdot \Psi$$

mit $$\kappa^2 = \frac{2 \cdot F^2 \cdot I \cdot 10^3}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}$$

$$I = 0.5 \cdot \sum\left(Z_I^2 \cdot C_I\right)$$

Die Oxidoberfläche wird im Modell als zweiprotonige Säure aufgefaßt, wobei durch Assoziation bzw. Dissoziation von H^+-Ionen positiv geladene, neutrale sowie negativ geladene Hydroxylgruppen entstehen. Die zwei entsprechenden Dissoziationskonstanten sind nach dem Massenwirkungsgesetz gemäß *Gl. 2.22* und *Gl. 2.23* definiert:

(2.22) $$K_{a1}^{app} = \frac{\left(\equiv XOH^0\right)\cdot\left[H^+\right]}{\left(\equiv XOH_2^+\right)}$$

(2.23) $$K_{a2}^{app} = \frac{\left(\equiv XO^-\right)\cdot\left[H^+\right]}{\left(\equiv XOH^0\right)}$$

Hierbei bezeichnen ( ) Konzentrationen, [ ] Aktivitäten und K^{app} die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen, die Oberflächenladungseffekte mit beinhalten.

Die totale freie Sorptionsbindungsenergie $\left(\Delta G_{tot}^0\right)$ wird in einen chemischen bzw. intrinsischen (ΔG_{int}^0) und einen elektrostatischen Anteil (ΔG_{coul}^0) zerlegt *(Gl. 2.24):*

(2.24) $$\Delta G_{tot}^0 = \Delta G_{int}^0 + \Delta G_{coul}^0$$

Durch Substitution des elektrostatischen Terms und Einsetzen der thermodynamischen Konstanten ergibt sich *(Gl. 2.25):*

(2.25) $$K^{int} = K^{app}\cdot exp\left(\frac{\Delta Z\cdot F\cdot\Psi}{R\cdot T}\right)$$

mit $\Delta G_{coul}^0 = \Delta Z\cdot F\cdot\Psi$

$\Delta G^0 = -R\cdot T\cdot \ln K$

K^{int}: intrinsische Gleichgewichtskonstante

Über *Gleichung 2.25* lassen sich nun die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten für die in den *Gleichungen 2.22* und *2.23* dargestellten Sorptionsreaktionen berechnen.

Für den Ladungsnullpunkt (pristine point of zero charge) des Oxids gilt, daß die Nettoladung der Oberfläche null ist und somit die Konzentrationen der positiv und negativ geladenen Oberflächenliganden gleich sein müssen. Daraus folgt unter Verwendung der negativen dekadischen Logarithmen *(Gl. 2.26):*

(2.26) $$pH_{PPZC} = 0.5 \cdot \left(pK_{a1}^{int} + pK_{a2}^{int} \right)$$

Oberflächenkomplexierungsreaktionen verlaufen für Kationen und Anionen unterschiedlich. Bei der Oberflächenkomplexierung von Anionen erfolgt ein Ligandenaustausch, wobei die Hydroxylgruppe der Oberfläche durch das sorbierende Anion ersetzt wird *(Gl. 2.27 und 2.28).* Da spezifisch sorbierende Anionen (Beispiel: A^{3-}) in der Regel schwache, mehrprotonige Säuren sind (z.B. Orthophosphat), sind zwei bis drei Reaktionsstufen zu berücksichtigen.

(2.27) $$\equiv XOH^0 + A^{3-} + H^+ = \equiv XA^{2-} + H_2O \qquad K_{1A}^{app}$$

(2.28) $$\equiv XOH^0 + A^{3-} + 2H^+ = \equiv XA^- + H_2O \qquad K_{2A}^{app}$$

Die intrinsischen Konstanten lassen sich dabei gemäß Gleichung 2.25 berechnen. Für die Nettoladungsdichte ergibt sich dabei im Falle von Anionenkomplexierung eine stärkere negative Oberflächenladung und das Oberflächenpotential nimmt entsprechend ab. Für die Modellierung müssen demnach neben den Protonierungsreaktionen an der Oberfläche (Gleichungen) und den Reaktionen in der Lösung ein bis drei Komplexierungsreaktionen berücksichtigt werden.

Bei der Kationenkomplexierung (Beispiel: M^{2+}) reicht die Berücksichtigung einer Reaktion *(Gl. 2.29):*

(2.29) $$\equiv XOH^0 + M^{2+} = \equiv XOM^+ + H^+ \qquad K_M^{app} \text{ bzw.}$$

$$\equiv XOH^0 + M^{2+} + H_2O = \equiv XOMOH_2^+ + H^+ \qquad K_M^{app}$$

Dabei ist allerdings die Berücksichtigung von zwei Bindungsplatzarten notwendig, da die Sorptionsdichte der Lösungskonzentration nicht proportional ist.

Schwermetalle bilden auch Komplexe mit anderen Anionen. Durch derartige Komplexbildung kann die Sorption eines Schwermetalls beeinflußt werden. Entscheidend ist dabei, wie sich der Komplex an der Feststoffoberfläche orientiert. Hat das Schwermetallion den direkten Kontakt zur Oberfläche, so unterscheiden sich die Sorptionseigenschaften von Komplex und Schwermetallion nicht. Bildet der Ligand die Bindung zur Oberfläche des Sorbens aus, ähnelt das Sorptionsverhalten des Komplexes dem des komplexbildenden Anions (*Leckie et al., 1980*).

2.2.5.4 Oberflächenfällung

Bei hohen Sorbatkonzentrationen kommt es häufig zu Oberflächenfällungsreaktionen, die sich experimentell von der Oberflächenkomplexierung nur schwer differenzieren lassen *(Sposito, 1984)*. Dabei läßt sich die Oberflächenfällung als Bildung einer festen Lösung beschreiben. Die Zusammensetzung dieser festen Lösung kann dabei variieren zwischen der Original-Festphase und dem reinen Präzipitat des sorbierenden Ions. Oberflächenkomplexierungsmodelle können um Oberflächenfällungsreaktionen erweitert werden, wobei die Komplexierung bei niedrigen und die Oberflächenfällung bei hohen Sorbatkonzentrationen dominiert (z.B. *Farley et al., 1985*). Dazu werden die Fällungsreaktionen zusätzlich in das Modell übernommen. Bei der Betrachtung von Anionen muß die Oberflächenfällung von Hydroxiden und von Anionen berücksichtigt werden (*Gl. 2.30* und *2.31*):

$$(2.30)\quad \equiv XOH^0 + X^{3+} + 3H_2O = X(OH)_{3(s)} + \equiv XOH^0 + 3H^+$$

$$(2.31)\quad \equiv XOH^0 + X^{3+} + A^{3-} + H^+ = XA_{(s)} + \equiv XHA^-$$

Durch die Oberflächenfällung wird eine neue Oberflächenphase gebildet, die als feste Lösung unter Berücksichtigung des Hydroxids und des Anionenfällungsproduktes modelliert werden kann. Die Sorptionskapazität der Oberfläche ist dann begrenzt durch die Verfügbarkeit des im Fällungsprodukt eingebauten Kations und es können Isothermen vom Langmuirtyp beobachtet werden. Dabei übersteigt die beobachtete Kapazität aber die geschätzte Bindungsplatzdichte. Auch Kationenoberflächenfällung kann durch Erweiterung des Oberflächenkomplexierungsansatzes modelliert werden.

2.2.5.5 Beschreibung der Sorption über Sorptionsisothermen

Zur beschreibenden Modellierung von Sorption in heterogenen Medien werden häufig Sorptionsisothermen verwendet. Dabei wird die Verteilung eines Stoffes zwischen gelöster Phase (C_l) und sorbierter Form (C_s) bei konstanter Temperatur in einem System mit Sorbat und Sorbens dargestellt. Die bekanntesten Isothermen sind die nach *Freundlich (1909)* und *Langmuir (1918)*. Für die Freundlich-Isotherme (*Gl.2.32)* gilt:

$$(2.32)\qquad C_s = k \cdot C_l^{n^{-1}}$$

mit C_s: *Konzentration am Austauscher* $[mol \cdot Kg^{-1}]$

C_l: *Konzentration in der Lösung* $[mol \cdot L^{-1}]$

k, n^{-1}: *empirisch bestimmte Stoffkonstanten.*

Diese Isotherme zeigt einen log-linearen Verlauf und setzt so einen nicht erschöpfbaren Vorrat an Bindungsplätzen an der Oberfläche des Sorbenten voraus. Dementsprechend ist sie für sehr verdünnte Lösungen geeignet. Für den Fall, daß n^{-1} den Wert eins annimmt, liegt die Henry-Isotherme vor. Dieser lineare Ansatz wird in der Praxis häufig verwendet. Der Verteilungskoeffizient K_d $[L \cdot Kg^{-1}]$ ist definiert nach *(Gl.2.33):*

(2.33) $$K_d = \frac{C_s}{C_l}$$

Der K_d -Wert ist eine substratspezifische Größe und hängt im wesentlichen vom Gehalt an Sorbenten ab. Als Voraussetzungen für die Verwendung gelten eine geringe Sorbatkonzentration und die Reversibilität der Sorption. Weiterhin muß vorausgesetzt werden, daß sich das geochemische System im Gleichgewicht befindet (*Reardon, 1981*) und andere geochemische Prozesse nicht auf die Sorbatkonzentration einwirken (z.B. *Isenbeck et al., 1985*). Die genannten Einschränkungen sind bei der Betrachtung von Schadstoffen wie z.B. Schwermetallen in der Regel nicht erfüllt.

Für unpolare organische Stoffe, die überwiegend an organischem Material sorbiert werden, wird häufig der auf den organischen Anteil normierte Verteilungskoeffizient K_{oc} verwendet *(Gl. 2.34):*

(2.34) $$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

mit f_{oc}: *Anteil an organischem Kohlenstoff* $[Kg \cdot Kg^{-1}]$

Bei der Verwendung dieser Konstante gelten die gleichen Voraussetzungen wie beim Kd-Wert. Zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten werden häufig lineare Beziehungen auf der Basis von Regressiongleichungen verwendet. Dabei ist die Abschätzung des K_{oc} über den K_{ow} (Verteilungskoeffizienten zwischen Oktanol und Wasser) häufig beschrieben (z.B. *Karickhoff et al., 1979, Giger et al., 1983*).

Im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme ist die Langmuir-Isotherme *(Gl. 2.35)* nicht rein empirisch, sondern geht von den Voraussetzungen aus, daß für die Sorption eines jeden einzelnen Ions die Bindungsenergie gleich bleibt, und die Zahl der Sorptionsplätze begrenzt ist. Die Langmuir-Isotherme ist daher auch für hohe Sorbatkonzentrationen geeignet.

(2.35) $$C_s = \frac{C_{max} \cdot k \cdot C_l}{1 + k \cdot C_l}$$

mit C_{max}: *Sorptionskapazität* $[mol \cdot Kg^{-1}]$
k: *Affinität* $[mol \cdot L^{-1}]$

Sorptionsisothermen werden hauptsächlich in Batchexperimenten bestimmt. Voraussetzung ist, daß sich ein Gleichgewicht zwischen gelöster und fester Phase einstellt. Da die Sorption abhängig ist von Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke der Lösung, werden auch für Untersuchungen heterogener Medien meist Pufferlösungen verwendet. In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß auch das Massenverhältnis von Lösung zu Feststoff Einfluß auf das Ergebnis hat (z.B. *Dibbern, 1992*). Weiterhin werden Perkolationsversuche zur Bestimmung von Sorptionsisothermen eingesetzt (z.B. *Bürgisser et al., 1993*). Bei diesen Untersuchungen ist es besonders wichtig, daß die Gleichgewichtseinstellung schnell erfolgt (*Scheidegger, 1993*).

Der Versuch, Sorptionsexperimente mit den Isothermen nach Freundlich und Langmuir nachzumodellieren, zeigt, daß beide Isothermen die Ergebnisse nicht immer abbilden können. *Benjamin & Leckie (1981)* formulierten daher ein Mehr-Platz-Modell (Multiple-site-model). Die Autoren gehen bei dieser Theorie davon aus, daß jede Oberfläche eine begrenzte Anzahl von Bindungsplätzen hat. Diese Plätze sind dabei in ihrer Verfügbarkeit für ein Adsorbat unterschiedlich. So sind Sorptionsplätze an den Ecken von Tonmineralen besser zu erreichen als Plätze in Tonzwischenschichten. Je mehr Sorptionsplatzvariationen an der Oberfläche eines sorbierenden Feststoffes man fordert, desto besser wird die Übereinstimmung zwischen Modellergebnis und Laborversuch *(Loganathan et al., 1977, Zasoski, 1974)*. Meist erweist es sich als ausreichend, von zwei Platzarten auszugehen (*Benjamin & Leckie, 1981*). Die Multiple-site-Theorie wird zusätzlich durch Konkurrenzstudien unterstützt, in denen das Sorptionsverhalten verschiedener Schwermetalle allein und Kombinationen mit anderen Kationen an einem Adsorbens betrachtet wird. Es zeigt sich, daß Blei und Kupfer Cadmium von den Oberflächen verdrängen können, also die gleichen Plätze beanspruchen. Zink bleibt in seinem Sorptionsverhalten von der Gegenwart dieser Kationen in einem gemeinsamen System unbeeinflußt, d.h. besetzt an der Oberfläche andere Plätze (*Leckie et al., 1980*). Trägt man die in Sorptionsexperimenten erhaltenen Verteilungskoeffizienten K_d gegen die sorbierte Menge auf, läßt sich entscheiden, ob ein 'Multiple-site-Fall' vorliegt. Hierbei bezeichnet jeder lineare Abschnitt eine Teilisotherme. Die Sorptionsparameter und werden aus den Schnittpunkten mit der x-Achse (Sorptionsmaxima) beziehungsweise den Steigungen der betreffenden Regressionsgeraden (Affinitäten) ermittelt (*Sposito, 1982*) (*Abb. 2.1*). In dem in *Abb. 2.1* abgebildeten Fall stellen die linearen Abschnitte zwei Sorptionsprozeßarten dar. Die Konzen-

tration an der Festphase C_s ergibt sich aus der Summe zweier Isothermen (*Gl. 2.36*):

(*2.36*) $$C_s = f_1(C_l) + f_2(C_l)$$

Bei Annahme eines Two-Site-Langmuir-Modells ergibt sich analog (*Gl. 2.37*):

(*2.37*) $$C_s = \frac{C_{max1} \cdot k_1 \cdot C_l}{1 + k_1 \cdot C_l} + \frac{C_{max2} \cdot k_2 \cdot C_l}{1 + k_2 \cdot C_l}$$

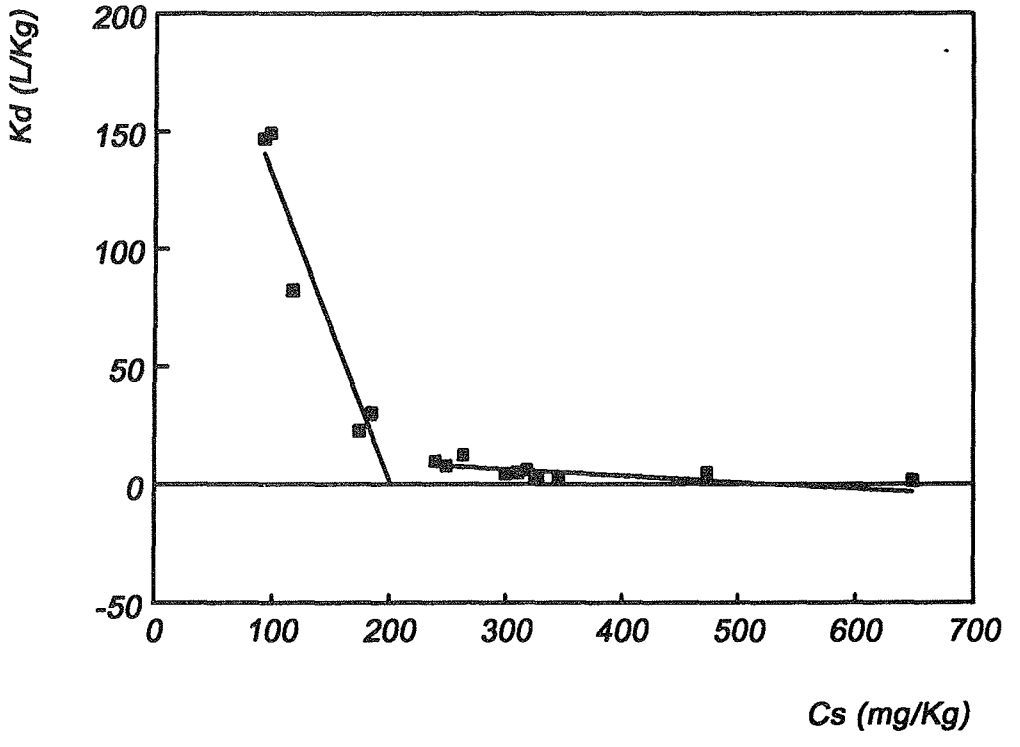


Abb. 2.1 Darstellung des K_d-Wertes gegen die sorbierte Menge (nach Sposito 1982) am Beispiel Orthophosphat. Die Affinitäten der beiden Isothermenfunktionen werden aus den Steigungen der Regressionsgeraden, die Kapazitäten aus deren Schnittpunkten mit der x-Achse ermittelt.

Die Beschreibung von Sorptionsvorgängen mit zwei oder mehreren Teilisothermen läßt sich interpretieren als semiempirischer Ansatz, Erkenntnisse über mehrere Bindungsarten einzubringen, wenn die entsprechenden Parameter für die Anwendung der Oberflächenkomplexierungstheorie nicht bekannt sind. Dieses gilt, wie bereits in *Kapitel 1* ausgeführt, für naturnahe Systeme.

2.2.5.6 Sorptionskinetik

Sorptionsprozesse lassen sich häufig nicht im Gleichgewicht betrachten. Vor allem bei der Sorptionsmodellierung im Strömungsfeld ist von Ungleichgewichtssituationen auszugehen. Die zur Modellierung notwendigen kinetischen Parameter werden üblicherweise in Batchversuchen ermittelt. Dabei wird in der Regel eine Kinetik erster Ordnung zugrunde gelegt (z.B. *Flühler & Jury, 1983*) (*Gl. 2.38*):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = r \cdot [f(C_l) - C_s] \qquad (2.38)$$

mit	r:	*Ratenkoeffizient*	$[s^{-1}]$
	$f(C_l)$:	*Isothermenfunktion*	$[mol \cdot Kg^{-1}]$
	C_s:	*aktuell sorbierter Anteil*	$[mol \cdot Kg^{-1}]$

Trägt man den natürlichen Logarithmus von $[1-C_s/f(C)]$ gegen die Zeit auf, so entspricht die Reaktionskonstante der Geradensteigung. Liegt kein linearer Verlauf vor, muß von einer Reaktion höherer Ordnung ausgegangen werden.

Unter Einbeziehung der Verfügbarkeit freier Sorptionsplätze am Sorbenten kann eine Sorptionskinetik zweiter Ordnung angenommen werden. Dabei ist davon auszugehen, daß mit zunehmender Belegung der Sorptionsbindungsplätze die Prozeßgeschwindigkeit abnimmt. Ansätze zur Verwendung einer Sorptionskinetik zweiter Ordnung finden sich in Kombination mit Langmuir-Isothermen (z.B. *Selim & Amacher, 1988).* Im Transportmodell SOTS (*Selim et al., 1990*) wird dabei noch zwischen dem Koeffizient für die Sorption und für die Desorption unterschieden. Das Verhältnis der beiden Ratenkoeffizienten bezogen auf Dichte bzw. Porosität beschreibt die Affinität. Im genannten Beispiel wird die Sorption mit einer Kinetik zweiter Ordnung und die Desorption mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben (*Gl. 2.39*):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = r_s \cdot \frac{n_e}{\rho_b} \cdot C_l \cdot \Phi - r_d \cdot C_s \qquad (2.39)$$

mit	r_s:	*Ratenkoeffizient der Sorption*	$[Kg \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
	r_d:	*Ratenkoeffizient der Desorption*	$[s^{-1}]$
	C_s:	*sorbierte Konzentration*	$[mol \cdot Kg^{-1}]$
	n_e::	*effektive Porosität*	$[L \cdot L^{-1}]$
	ρ_b:	*Lagerungsdichte*	$[Kg \cdot L^{-1}]$
	Φ:	*verfügbare Sorptionskapazität*	$[mol \cdot Kg^{-1}]$

Für diverse Schwermetalle können in Schüttelversuchen zwei Sorptionsprozeßarten auch anhand ihrer Kinetik unterschieden werden. Dabei wird für die erste Prozeßart ein Gleichgewicht innerhalb weniger Stunden erreicht, während zusätzliche Anlagerung noch nach einigen Wochen beobachtet werden kann (z.B. *Gerth & Brümmer, 1983, Nyffeler et al., 1984*). Die Bearbeiter nehmen eine unspezifische Oberflächensorption mit schneller Kinetik für den ersten und zusätzlich für den zweiten Fall einen Einbau der sorbierten Metallionen in das Kristallgitter des Sorbenten an.

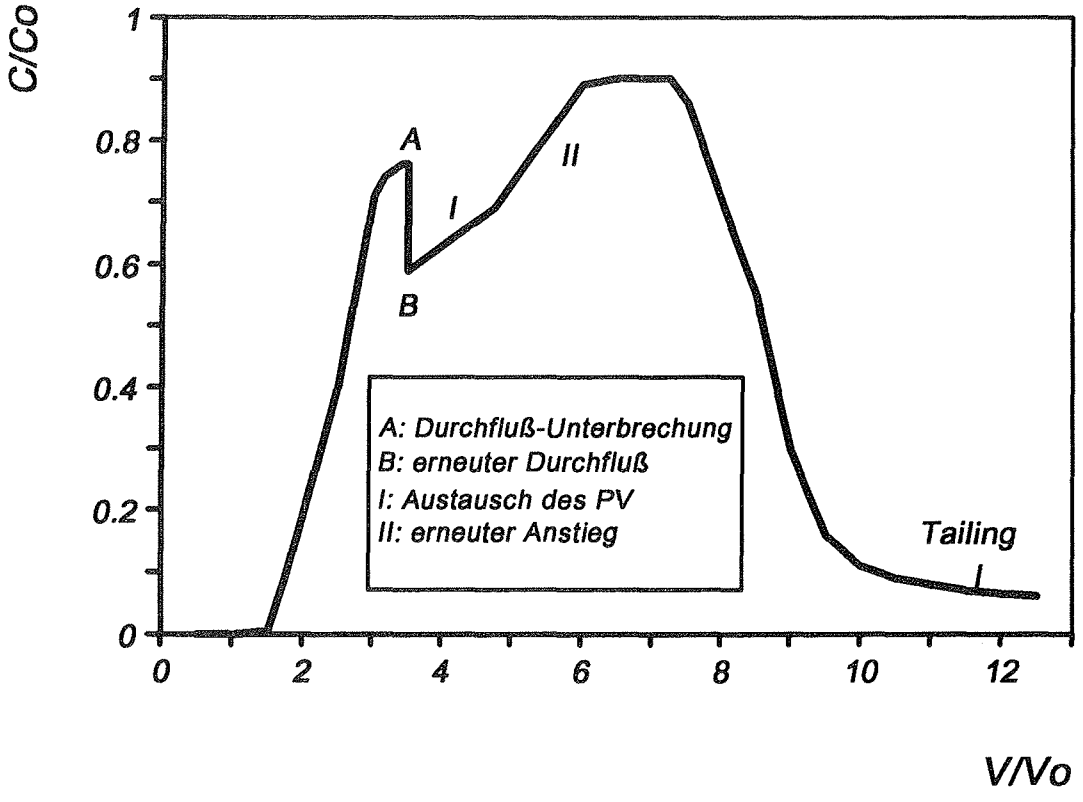


Abb. 2.2 Durchgangskurve für einen Flow-Interruption-Versuch aus Brusseau et al. (1989) dargestellt als relative Konzentration eines Tracers gegen das durchströmte Porenvolumen der Säule.

Brusseau et al. (1989) führten Säulenversuche mit Durchflußunterbrechung durch, um Ratenkoeffizienten zu ermitteln (*Abb. 2.2*). Hierbei wird zunächst permanent Tracerlösung eingegegeben und die Durchgangskurve am Auslauf der Säule aufgenommen. Ist ein bestimmtes Konzentrationsniveau erreicht, wird der Durchfluß durch die Säule unterbrochen. Während der Unterbrechungsphase stellt sich ein Sorptionsgleichgewicht ein. Diese Sorption ist an dem Rückgang der Porenwasserkonzentration zu bestimmen. Bei erneutem Beginn

der Strömung durch die Säule erhöht sich die Konzentration des Tracers im Eluat wieder. *Brusseau et al. (1989)* ermittelten die Sorptionsparameter durch eine mathematische Anpasssung der Isothermenparameter und der Ratenkoeffizienten, wobei ein Parallelversuch ohne Unterbrechung zur Modellvalidierung eingesetzt wurde. Die systemimmanente Bestimmung von Sorptionsparametern bietet hinsichtlich der Übertragbarkeit große Vorteile gegenüber der separaten Ermittlung in Batch-Experimenten.

2.2.5.7 Berücksichtigung von Sorptionsvorgängen beim Stofftransport

Bei der Berücksichtigung von Sorptionsprozessen während des Stofftransportes ergibt sich für die Transportgleichung (*Gl. 2.7*) die Erweiterung um den Sorptionsterm (*Gl. 2.40*):

(2.40)
$$\frac{\delta C_s}{\delta t}\cdot\frac{\rho_b}{n_e}+\frac{\delta C_l}{\delta t}=D_l\cdot\frac{\delta^2 C_l}{\delta x^2}-v_a\cdot\frac{\delta C_l}{\delta x}$$

bzw. bei Verwendung des Retardationsfaktors R (*Gl. 2.41*):

(2.41)
$$R\cdot\frac{\delta C_l}{\delta t}=D_l\cdot\frac{\delta^2 C_l}{\delta x^2}-v_a\cdot\frac{\delta C_l}{\delta x}$$

mit
$$R=1+\frac{\rho_b}{n_e}\cdot\frac{\delta F(C_l)}{\delta C_l}$$

C_s:	*sorbierte Konzentration*	$[mol\cdot Kg^{-1}]$
ρ_b:	*Lagerungsdichte*	$[Kg\cdot L^{-1}]$
n_e:	*effektive Porosität*	$[L\cdot L^{-1}]$
$F(C_l)$:	*Isothermenfunktion*	$[mol\cdot Kg^{-1}]$

Der Retardationsfaktor wird häufig für einfache analytische Lösungen eingesetzt. Zur Berechnung des Retardationsfaktors können verschiedene Isothermenfunktionen verwendet werden. Gleichung *2.42* zeigt die Berechnung am Beispiel des Kd-Wertes. Im Tracerversuch ergibt sich der Retardationsfaktor aus dem Koeffizienten der mittleren Transportgeschwindigkeit des Wassers gemessen mithilfe eines konservativen Tracers *(v_a)* und der mittleren Transportgeschwindigkeit des betrachteten Stoffes (v_t) *(Gl. 2.42):*

(2.42)
$$R=1+\frac{\rho_b}{n_e}\cdot K_d=\frac{v_a}{v_t}$$

Die in *Gleichung 2.43* angegebene analytische Lösung der partiellen Differentialgleichung (*Gl. 2.41*) nach *Ogata & Banks (1961)* ist für kontinuierlichen Stoffeintrag und unter den gegebenen Randbedingungen definiert und wurde in der vorliegenden Arbeit zur Tracerversuchsauswertung verwendet. Dabei wurde der Retardationsfaktor zu eins gesetzt.

$$(2.43)\quad C_l(x,t)=\frac{C_0}{2}\left[erfc\left(\frac{x-\frac{v_a\cdot t}{R}}{2\sqrt{\frac{D_l\cdot t}{R}}}\right)+exp\left(\frac{x\cdot v_a}{D_l}\right)\cdot erfc\left(\frac{x+\frac{v_a\cdot t}{R}}{2\sqrt{\frac{D_l\cdot t}{R}}}\right)\right]$$

Randbedingungen:

$C(0,t)=0$ *für* $t<0$
$C(0,t)=C_0$ *für* $t\geq 0$
$C(\infty,t)=0$ *für alle* t
$C(x,t)=0$ *für alle* $x<0$

Dabei bezeichnet erfc(x) die komplementäre Errorfunktion. Diese Funktion ist nicht geschlossen lösbar und approximierte Koeffizienten sind bei *Kinzelbach (1986)* angegeben.

2.2.6 Abbauvorgänge und Reaktionen beim Umsatz organischer Substanz

Die grundlegenden Arbeiten zur Beschreibung frühdiagenetischer Prozesse beim Umsatz organischer Substanz in wassergesättigten Sedimenten stammen aus dem marinen Bereich (*Froelich et al., 1979, Berner, 1980*). Danach werden die Sedimente anhand der verfügbaren Oxidationsmittel in einen oxischen, einen suboxischen bzw. postoxischen und einen anoxischen Bereich eingeteilt, wobei die Mächtigkeiten der einzelnen Redoxzonen sedimenttypisch sind. In oxischen Sedimentbereichen wird organische Substanz durch freien Sauerstoff umgesetzt. Danach erfolgt nacheinander der Abbau durch Nitrat, Mangan- und Eisenoxide im suboxischen Milieu. Die Sulfatreduktion und die Fermentation sind die vorherrschenden Prozesse anoxischer Sedimentbereiche. Die Charakterisierung der unterschiedlichen frühdiagenetischen Zonen erfolgt anhand der Porenwasserprofile, die die mikrobiell katalysierten Mineralisationsprozesse widerspiegeln. Zur Quantifizierung der ablaufenden Umsätze werden häufig die Gleichungen nach *Froelich et al. (1979)* verwendet, in denen die organische Substanz durch einen sogenannten Redfieldzucker mit einem C:N:P-Verhältnis von 106:16:1 repräsentiert wird. Die stöchiometrischen Gleichungen gehen dabei von einer vollständigen Mineralisation der

organischen Substanz aus. Bei der Berechnung der Umsatzraten werden meist die Porenwasser-Stoffflüsse für Sauerstoff, Nitrat, Mangan, Eisen und Sulfat auf der Basis des ersten Fick`schen Gesetzes zugrunde gelegt (z.B. *Froelich et al., 1979, Kölling, 1991, Schulz et al., 1994*). Eine Reihe neuerer Untersuchungen (z.B. *Canfield, 1989, Wallmann, 1990, Schinzel et al., 1993*) zeigen, daß die genannten Abbauvorgänge auch nebeneinander ablaufen. Weiterhin wird aufgezeigt, daß keine vollständige Mineralisation erfolgt (z.B. *Lücke, 1991*). Die Redoxvorgänge beim Umsatz organischer Substanz sind von einer Vielzahl von Sekundärreaktionen begleitet, die die Porenwasserzusammensetzung und die Zusammensetzung der Festphase verändern (z.B. *Dahmke et al., 1991, Schulz et al., 1994*). Die Intensität der Sekundärreaktionen ist direkt mit dem Umsatz organischen Kohlenstoffs korreliert. Wichtige Sekundärreaktionen sind Lösungs- und Fällungsreaktionen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, die Fällung von Mn- und Eisenoxiden im oxischen Sediment, die Bildung von reduzierten Eisen- und Manganphasen, vor allem Karbonaten, Phosphaten und Eisensulfiden in suboxischen und anoxischen Sedimenten sowie mögliche Fällungen von Apatiten, Silikaten und Baryt. Wichtige Beiträge zum Stoffumsatz liefern Reoxidationsreaktionen reduzierter Spezies. So fanden *Schulz et al. (1994)* Schwefelreoxidation als wichtigen Beitrag zum Umsatz organischer Substanz durch Sulfatabbau.

Einen zusammenfassenden Überblick zu kinetischen Modellen für frühdiagenetische Prozesse geben *van Cappellen et al. (1993)* sowie *Wallmann et al. (eingereicht).*

In tiefen Grundwasserleitern können ebenfalls Redoxzonierungen auftreten, die prinzipiell die gleiche Abfolge aufweisen wie im marinen Milieu (*Stumm & Morgan, 1981*). Die Umsätze organischer Substanz sind hier meist geringer, da der primäre Eintrag niedriger ist. Typische Abfolgen findet man in Braunkohlesanden, die vergleichsweise hohe Anteile organischer Substanz führen (*Leuchs, 1988*). Die sich dabei ergebenden Redoxzustände im Grundwasserleiter haben Einfluß auf die Stabilität gelöster und ungelöster Phasen. Bei hohem Eintrag organischer Substanz und Abdeckung des Grundwasserleiters mit undurchlässigen Deckschichten können auch im oberflächennahen Grundwasser vertikale und horizontale Redoxzonierungen nachgewiesen werden, die durch niedrige Fließgeschwindigkeiten sowie Salzwassereinfluß aus der Tiefe begünstigt werden (z.B. *Droll & Isenbeck-Schröter, 1994*).

Weiterhin findet man bei der Uferfiltration eine enge Abfolge von Redoxzonen, da hier organischer Kohlenstoff aus Oberflächengewässern eingetragen wird (z.B. *Schulte-Ebbert et al., 1991*). Auch beim Austreten von Sickerwässern aus Deponien in das abströmende Grundwasser sind Redoxzonen aufgrund erhöhter mikrobieller Aktivität durch Eintrag organischer Verunreinigungen zu beobachten (*Collins & Spillmann, 1986, Boening, 1989, Rügge et al., 1994*).

Organische Schadstoffe werden hauptsächlich mikrobiell abgebaut. Zur Beschreibung der Abbaukinetik wird in Analogie zum radioaktiven Zerfall häufig eine Abbaufunktion erster Ordnung angenommen (*Gl. 2.44*):

(*2.44*) $$C = C_0 \cdot exp(-\lambda \cdot t)$$

mit	C:	*Konzentration zum Zeitpunkt t*	$[mol \cdot L^{-1}]$
	C_0:	*Konzentration zum Zeitpunkt t=0*	$[mol \cdot L^{-1}]$
	λ:	*Ratenkoeffizient erster Ordnung*	$[s^{-1}]$

Mithilfe dieses Ansatzes lassen sich Labordaten, die unter konstanten Faktoren bestimmt wurden, meistens gut modellieren. Da wesentliche Parameter wie Temperatur und Feuchtebedingungen hierbei vernachlässigt werden, sind z.B. zur Vorhersage des Abbaus von Pflanzenschutzmitteln unter Feldbedingungen weiterführende Konzepte vorhanden. So bezieht *Boesten (1986)* die Temperaturabhängigkeit mit ein und *Walker (1974)* entwickelte ein empirisches Abbaumodell auf der Basis der Arrheniusgleichung. Einen Vergleich verschiedener Ansätze in Modellprogrammen zeigt *Dibbern (1992)*. Als weitere wichtige Faktoren für den Abbau sind die Ausgangskonzentration, die Milieubedingungen und der Einfluß von Zweitkomponenten zu nennen. Beispiele hierfür sind z.B. bei *Hurle (1982)* sowie *Mattheß & Isenbeck (1987)* zu finden.

3. Modellierung von Transport und Reaktion

Bei der Betrachtung von Stoffumsätzen und Stofftransport im Grundwasser werden seit ca. 20 Jahren Computermodelle eingesetzt. Hierbei sind im wesentlichen drei Modelltypen mit unterschiedlichen Fragestellungen zu unterscheiden:

- Reaktionsmodelle auf der Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik zur Beschreibung natürlicher Mineralgleichgewichtszustände an Wasser-Gesteins-Grenzflächen, z.B. WATEQ2 (*Ball et al., 1979*), PHREEQE (*Parkhurst et al., 1980*), SOLMINEQ (*Wiwchar et al., 1989*) oder PHRQPITZ (*Plummer et al., 1988*) sowie Modelle zur Oberflächenkomplexierung bzw. Oberflächenfällung (zusammenfassend dargestellt in *Dzombak & Morel, 1990, vergl. Abschnitt 2.2.5.3*)

- regionale Transportmodelle, die den advektiven und dispersiven Stofftransport simulieren, z.T. unter Einbeziehung von Retardation und Abbau erster Ordnung (z.B. in: *Kinzelbach, 1987, Bear & Verruijt, 1990, Anderson & Woessner, 1992*)

- regionale und eindimensionale gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle (z.B. *Schulz & Reardon, 1983, Schulz et al., 1989, Buchter et al., 1992, Kinzelbach et al., 1992, Schäfer, 1992, Lensing et al., im Druck, Hamer & Sieger, 1994*), die Stoffbewegung und Stoffreaktion nebeneinander bzw. nacheinander ablaufen lassen.

Im folgenden wird eine zusammenfassende Literaturübersicht bezüglich Reaktionsmodelle auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik (*Abschnitt 3.1*) und Transportmodelle (*Abschnitt 3.2*) gegeben. Im *Abschnitt 3.3* werden Transport-Reaktionsmodelle behandelt. Dieser Teil gliedert sich in einen Literaturteil, in dem die Behandlung von Redoxreaktionen während des Stofftransportes vergleichend diskutiert wird, sowie eigene Studien (Sensitivitätsstudien) bezogen auf die Behandlung von langsamen Sorptionsvorgängen. Für die in *Kapitel 5* vorgestellten Untersuchungen wurden vor allem zwei gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle, die Programme COTAM (*Hamer & Sieger, 1994*) und SOTS (*Selim et al., 1990*), eingesetzt, die beide eindimensional sind und kinetisch verzögerte Sorptionsprozesse einbeziehen. Diese Modelle werden beschrieben und verglichen.

3.1 Reaktionsmodelle auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik

Reaktionsmodelle, die auf den Grundlagen der Gleichgewichtsthermodynamik beruhen, sind Boxmodelle, in denen Stoffflüsse nur bedingt berücksichtigt werden können. Der Einsatz hydrochemischer Modelle auf der Basis der Gleichge-

wichtsthermodynamik ist sowohl für Grund- bzw. Sickerwässer als auch für marine Porenwässer in der Literatur vielfach beschrieben. Dabei können Zustände natürlicher Wässer betrachtet (z.B. *Ohse, 1983; Kölling, 1991, Scheytt, 1994*) oder Laborsysteme nachmodelliert werden (z.B. *Isenbeck et al., 1987, Kölling, 1990*). Die Anwendbarkeit auf Fragestellungen zur Schadstoffbelastung zeigte auch *Boening (1989)*. Eine übersichtliche Zusammenstellung der derzeit am häufigsten verwendeten Modelle und eine Bewertung ihrer Eignung für spezifische Fragestellungen liefern *Schulz & Kölling (1992).*

Mithilfe geochemischer Computermodelle können Zustände und Prozesse in aquatischen Systemen auf der Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik modelliert und interpretiert werden. Hierbei werden Speziesverteilungen von Wasserinhaltsstoffen berechnet, die in der Regel als Gesamtkonzentrationen analysiert wurden. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt dabei nach *Debye & Hückel (1923), Davies (1938)* oder mithilfe von Pitzer-Gleichungen (z.B. *Pitzer 1973, 1979*). Als weiteres Ergebnis werden Sättigungszustände gegenüber Mineralen definierter Zusammensetzung berechnet, die anzeigen, ob thermodynamisch eine Fällung oder Lösung dieser Festphasen möglich ist. Die geochemischen Modellprogramme enthalten in der Regel eine Vielzahl von Massenwirkungsgleichungen sowie getrennte Datensätze mit den entsprechenden thermodynamischen Konstanten, die erweiterbar sind. Die Berechnungen erfolgen unter der Voraussetzung der Elektroneutralität sowie der Einhaltung der Massenbilanz mithilfe iterativer Verfahren.

Im Gegensatz zu anderen geochemischen Modellen gehört das Programm PHREEQE (*Parkhurst et al., 1980*) zur Generation echter Simulationsmodelle. So gibt es in PHREEQE (*Abb. 3.1*) eine Reihe von Optionen, die die Simulation von Wasserzusammensetzungen durch Festlegung bestimmter geochemischer Randbedingungen ermöglichen. Beispielsweise können Mischwässer aus variierbaren Fraktionen einzelner Lösungen berechnet werden, und Lösungen können mit anderen Lösungen titriert werden. Weiterhin ist die Berechnung der Wasserzusammensetzung bei Vorgabe bestimmter Mineralgleichgewichte möglich, wobei die Gasphase miteinbezogen werden kann. Es können definierte stöchiometrische Reaktionen berechnet werden und die Milieubedingungen wie pH-Wert oder Temperatur- und Redoxbedingungen variiert bzw. aus der jeweiligen Reaktion berechnet werden. Die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird über die van´t Hoff-Gleichung berücksichtigt.

Aufgrund der geschilderten vielfältigen Einsatzmöglichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit zur Betrachtung der Speziierung in Lösung und der Lösungs/Fällungstendenzen PHREEQE eingesetzt. Dabei erfolgte die Dateneingabe über den parallel von *Kölling (1992)* entwickelten Präprozessor FREAKIN. Das Programm wird auch als Subroutine im Modell COTAM (*Hamer & Sieger, 1994)* verwendet.

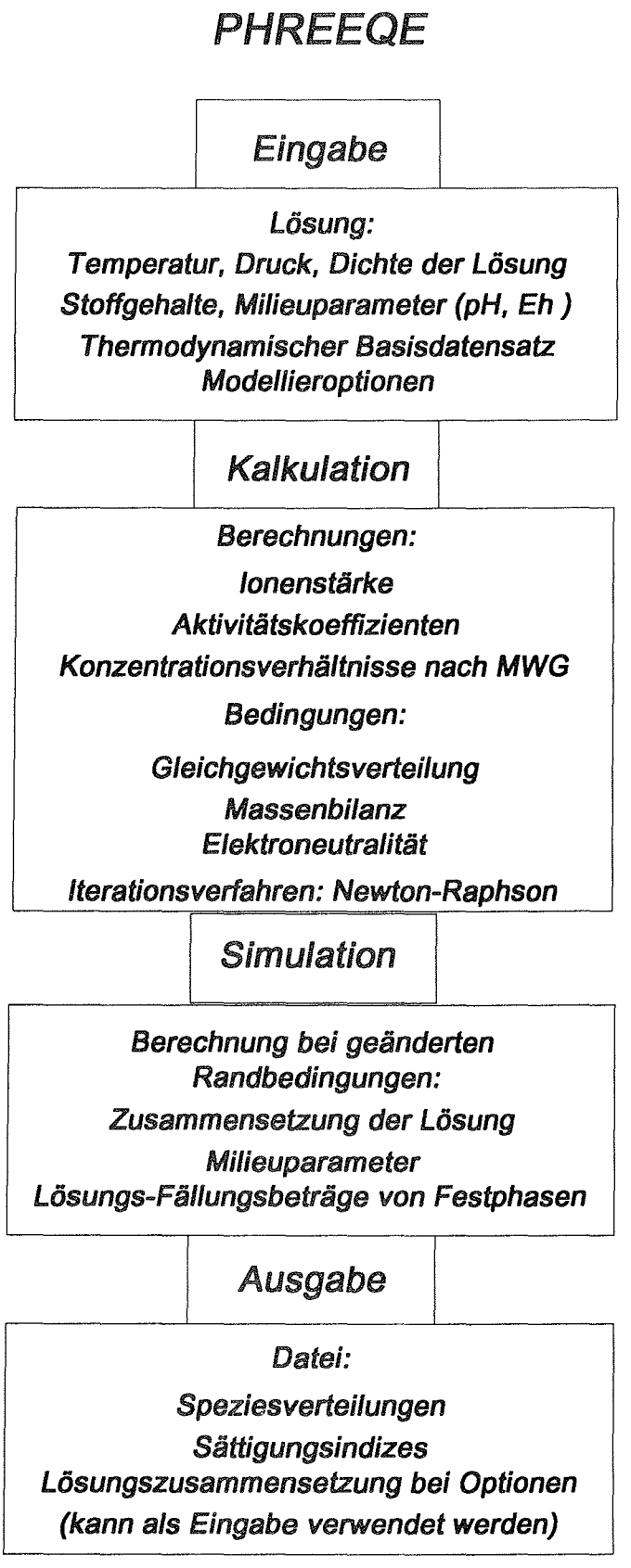


Abb. 3.1: Eingabe- Simulations- und Ausgabestrukturen des Modells PHREEQE (Parkurst et al. 1980).

Einige geochemische Gleichgewichtsmodelle berücksichtigen Sorptions- und Fällungsreaktionen an Mineraloberflächen (z.B. MICROQL (*Westall, 1979, Müller, 1989)*). Dabei existieren fundierte thermodynamische Datensätze zur Oberflächenkomplexierung bzw. Oberflächenfällung an Eisenoxiden (z.B. *in Dzombak & Morel, 1990*). Die Verwendung dieser Modelle für natürliche poröse Gesteine ist jedoch aufgrund mangelnder Daten bislang schwierig (*vergl. Kapitel 2*).

3.2 Transportmodelle

In Transportmodellen steht die Betrachtung von Stoffflüssen im Vordergrund, wobei der physikalische Stofftransport über Advektion, Dispersion und Diffusion die wichtigste Komponente ist. Zur Lösung der Transportgleichungen (*Gl. 2.7* und *2.39*) in ein bis drei Dimensionen in einem Rechnermodell kommen sowohl analytische als auch numerische Verfahren in Betracht. Für einfache Randbedingungen des Transports, wie parallele Strömung und homogen verteilte Grundwasserleiter-Eigenschaften existieren analytische Lösungen. Dabei sind punktförmige Stoffeinträge und kontinuierliche Stoffeinträge zu unterscheiden. Einen zusammenfassenden Überblick liefert z.B. *Kinzelbach (1987)*. Eine weitere Möglichkeit einfache Näherungslösungen zu finden, ist die Vernachlässigung der Dispersion. Dispersionsfreie Lösungen sind sinnvoll einsetzbar, wenn lediglich mittlere Transportgeschwindigkeiten und -wege interessieren, wie etwa bei der Dimensionierung von Schutzzonen oder Brunneneinzugsgebieten. Zur Modellierung des Transportes unter Geländebedingungen sind einfache Randbedingungen meist nicht erfüllt, und es werden überwiegend numerische Modelle eingesetzt. Zu unterscheiden sind dabei Finite-Differenzen-Verfahren, Finite Elemente sowie sogenannte Particle-Tracking-Verfahren wie beispielsweise das Verfahren der Charakteristiken oder die Methode des Random Walks, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Allen regionalen Transportmodellen ist gemeinsam, daß zunächst ein Strömungsfeld berechnet werden muß. Auf der Basis der zwei- bis dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilungen werden dann Stoffflüsse abgeschätzt.

3.2.1 Finite Differenzen

Die eindimensionale Transportgleichung (*Gl. 3.1)* ist eine partielle Differentialgleichung in Bezug auf Ort und Zeit. Durch die Methode der finiten Differenzen werden die Differentiale mithilfe von Differenzen approximiert (*Gl. 3.2).* Dieses führt zu einer Diskretisierung in Ort und Zeit. Bei der Berechnung können explizite, implizite und gemischt explizit-implizite Verfahren unterschieden werden, je nachdem welchen Wert Θ in Gleichung 3.2 annimmt.

(3.1) $$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

mit	*C(x,t):*	*Konzentration des Stoffes*	$[mol \cdot m^{-3}]$
	x:	*Ortskoordinate*	$[m]$
	t:	*Zeit*	$[s]$

(3.2) $$\frac{C_l(t+\Delta t) - C_l(t)}{\Delta t} = (1-\Theta) \cdot \left[D_l \cdot \frac{C_{l-1}(t) - 2C_l(t) + C_{l+1}(t)}{(\Delta x)^2} \right] +$$

$$\Theta \cdot \left[D_l \cdot \frac{C_{l-1}(t+\Delta t) - 2C_l(t+\Delta t) + C_{l+1}(t+\Delta t)}{(\Delta x)^2} \right] +$$

$$(1-\Theta) \cdot \left[v_a \cdot \frac{C_{l-1}(t) - C_{l+1}(t)}{2\Delta x} \right] + \Theta \cdot \left[v_a \cdot \frac{C_{l-1}(t+\Delta t) - C_{l+1}(t+\Delta t)}{2\Delta x} \right]$$

mit	*Δx:*	*Diskretisierung im Ort (Zellenlänge)*
	i:	*Laufvariable der örtlichen Diskretisierung*
	Δt	*Zeitschritt*
	Θ:	*Konstante mit dem Wert 0, 1 oder 0.5*

Im expliziten Schema (Θ = 0) werden Konzentrationen zum Zeitpunkt t + Δt aus Konzentrationen zum Zeitpunkt t berechnet. Die Lösung dieses Problems ist rechnerisch einfach zu finden, jedoch müssen aus Gründen der numerischen Stabilität der Methode die Diskretisierungsvariablen Δt und Δx sehr klein gewählt werden. Werden die Stabilitätskriterien Peclet-Zahl, Courant-Zahl sowie die Neumann-Bedingung (*Tab. 3.1)* nicht eingehalten, so führt dies zu numerisch instabilen Berechnungen, und es können Oszillationen oder numerische Dispersion auftreten. Bei der Verwendung eines impliziten Lösungsschemas (Θ = 1) werden numerische Probleme umgangen, es müssen allerdings komplexe Gleichungssysteme iterativ gelöst werden, die die Rechenzeiten erhöhen, da nicht bekannte Konzentrationen zum Zeitpunkt t+Δt bereits zur Berechnung verwendet werden.

Häufig eingesetzt wird die Methode der zentralen Differenzen (Θ = 0.5), die ein explizit/implizites Lösungsverfahren ist. Diese Methode wird auch im Programm COTAM verwendet, allerdings ist hier zusätzlich der Sorptionsterm zu berücksichtigen (*vergl. Abschnitt 3.3*). Das Crank-Nicolson-Verfahren ist z.B. bei *Hamer & Sieger (1994)* detailliert beschrieben. Dabei wird das lineare Gleichungssystem durch das Newton-Raphson-Verfahren gelöst.

Tab. 3.1: Stabilitätskriterien für numerische Berechnungen mit dem Verfahren der Finite Differenzen (explizites Schema)

Bezeichnung	*Formel*	*Grenzwert*
Peclet-Zahl	$P_e = \left\| \frac{v_a \cdot \Delta x}{D_l} \right\|$	< 2
Courant-Zahl	$C_o = \left\| \frac{\Delta t \cdot v_a}{\Delta x} \right\|$	< 1
Neumann-Bedingung	$\Delta t \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{(\Delta x)^2}{D_l}$	

3.2.2 Finite Elemente

Vielfach wird zur Lösung der Transportgleichung die Finite-Elemente-Methode herangezogen. Einen umfassenden Überblick über die Methode geben *Pinder & Gray (1977).*

Während die Differenzenmethode Konzentrationen an Knoten beschreibt, die einen Mittelwert über die entsprechende Zelle darstellen, wird in der Finite-Elemente-Methode die Konzentration an jedem Punkt des diskretisierten Gebietes über eine Interpolationsfunktion beschrieben. Dabei bilden die Stützzellen dieser Funktion die Elemente. Bei der in *Kinzelbach (1987)* beschriebenen Galerkinmethode *(Zienkiewicz, 1971)* werden für die Konzentrationsberechnung an den Knoten Differentialgleichungen in der Zeit aufgestellt, die durch Differenzenverfahren in algebraische Gleichungssysteme überführt werden.

Die Finite-Elemente-Methode bietet für regionale Fragestellungen Vorteile, da die Ränder flexibel in der Form gelegt werden können oder auch kritische Bereiche im Modellgebiet feiner diskretisiert werden können.

3.2.3 Methode der Charakteristiken

Eine Reihe von beschriebenen Transportmodellen arbeiten auf der Basis der Charakteristiken-Methode, so z.B. das in der Praxis vielfach verwendete Modell MOC (*Konikoff & Bredehoeft, 1978*).

Bei der Charakteristikenmethode wird der konvektive Teil der Transportgleichung auf der Basis aus der Geschwindigkeitsverteilung geometrisch be-

rechneter Bahnlinien (Charakteristiken) und der übrige Teil durch Finite Differenzen oder Finite Elemente gelöst. Dazu wird die Änderung der Konzentration, die durch Dispersion, Reaktion und Quellen und Senken definiert ist, in einem Kontrollvolumen längs einer Bahnlinie bewegt. Dabei wird die Stoff-Konzentration durch Teilchen dargestellt, die jedoch keine feste Stoffmasse beinhalten, sondern die als Konzentrationsindikatoren dienen. Um ein sinnvolles Ergebnis zu erhalten, muß das gesamte Modellgebiet Partikel enthalten. Im Modell MOC wird die Berechnung in drei Schritte zerlegt:

1. die Konzentration, die durch Teilchen repräsentiert ist, wird konvektiv längs der Bahnlinie bewegt

2. die Konzentrationsänderung durch Dispersion, Reaktion und Quellen und Senken wird für jede Zelle berechnet

3. jedem Teilchen der Zelle wird die Änderung der Konzentration zugeordnet.

Dieses Vorgehen verhindert eine numerische Dispersion, dagegen können als Folge zu geringer Diskretisierung Oszillationen längs der Fließrichtung auftreten (*Kinzelbach, 1987*). Da die Methode explizit in der Zeit ist, müssen dieselben Stabilitätskriterien eingehalten werden wie beim expliziten Differenzenverfahren.

3.2.4 Random-Walk

Das Random-Walk-Verfahren gehört wie die Charakteristiken-Methode zu den `particle-tracking' Verfahren. Es werden ebenfalls Stoffteilchen eingesetzt, die sich im Strömungsfeld bewegen. Anders als im Charakteristiken-Verfahren beinhalten diese Teilchen jedoch eine feste Stoffmasse und treten dementsprechend nur dort im Modellgebiet auf, wo Stoffmasse vorhanden ist. Der Dispersions- bzw. Diffusionsanteil wird modelliert, indem für jedes einzelne Partikel dem konvektiven Bewegungsteil eine Zufallsbewegung überlagert wird. Durch die Verteilung zahlreicher Zufallsbahnen entsteht eine dispersive Teilchenwolke. Zur Berechnung der Stoffkonzentration wird über die Punkteverteilung ein Gitter gelegt. Aus dem Wasservolumen, der Teilchenzahl und der Stoffmasse der Teilchen läßt sich dann die Konzentration in der Zelle berechnen. Die Random-Walk-Methode bietet gegenüber den geschilderten Verfahren den Vorteil, daß keine numerische Dispersion auftritt und das Verfahren auf jedes Hydraulikmodell aufgebaut werden kann. Dabei ist der benötigte Speicherplatz gering, der Rechenbedarf allerdings groß, wenn viele Teilchen eingesetzt werden müssen. Beispiele für Random-Walk-Modelle finden sich bei *Kinzelbach (1986)* und *Schöpfer (1989)*.

Kinzelbach (1987) vergleicht die Berechnung einer zweidimensionalen Schadstoffwolke nach den vier genannten numerischen Verfahren. Dabei unterscheiden sich die berechneten Stoffverteilungen nicht wesentlich voneinander. Welche Methode im Einzelfall zu bevorzugen ist, hängt von der Dimensionierung des Gebietes und seiner Struktur sowie von der Rechnerkapazität ab.

3.3 Gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle

Um die biogeochemischen Reaktionen von in Wasser gelösten Stoffen beim Stofftransport durch den Porenraum in angemessener Form zu berücksichtigen, ist eine gekoppelte Transport-Reaktionsmodellierung notwendig. Erst in den letzten 10 Jahren wurden derartig komplexe Transportmodelle entwickelt, wobei ein früher Ansatz von *Schulz & Reardon (1983)* vorgestellt wurde. Inzwischen gibt es Modelle, in denen geochemische Gleichgewichtsmodelle im Zweischrittverfahren in regionale oder eindimensionale Stofftransportmodelle eingebaut wurden (z.B. *Appelo & Willemsen, 1987, Appelo et al., 1990, Steefel & Lasaga, 1992*), in denen mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen oder Abbauvorgänge allgemein angekoppelt sind (z.B. *Chen & Mc Ternan, 1992, Schäfer, 1992, Lensing et al., im Druck*) oder in denen Kationenaustausch bzw. Sorptionsprozesse im Gleichgewicht oder unter Berücksichtigung von Kinetiken kombiniert wurden (z.B. *Selim et al., 1990, Bajracharya & Barry, 1992, Bajracharya & Barry, 1993*). In einigen Publikationen werden dabei die Auswirkungen von Heterogenitäten im Geschwindigkeitsfeld den Auswirkungen langsamer Prozesse auf die Stoffverteilung gegenübergestellt (z.B. *van der Zee & Riemsdijk, 1987, van der Zee et al., 1989, Selroos & Cvetkovic, 1992, Brusseau, 1994*).

Im Modell COTAM (*Hamer & Sieger, 1994*) ist eine Kopplung mit Sorptionsprozessen (Isothermenfunktionen und Kinetik erster Ordnung) für Grundwasserfragestellungen und die Kopplung mit Gleichgewichtsthermodynamik (PHREEQE) sowie Redoxreaktionen beim Umsatz organischer Substanz (REDOX) für marine Sedimente eingebaut. *Abb. 3.2* faßt die Eingabe-, Simulations- und Ausgabestrukturen von COTAM kurz zusammen. Im folgenden wird zunächst der Redox-Ansatz vergleichend mit anderen Konzepten zur Beschreibung von Redoxreaktionen beim Abbau organischer Substanz vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dann in der Betrachtung der Sorptionskopplung, die für die Auswertung der Säulenversuchsdaten verwendet wurde.

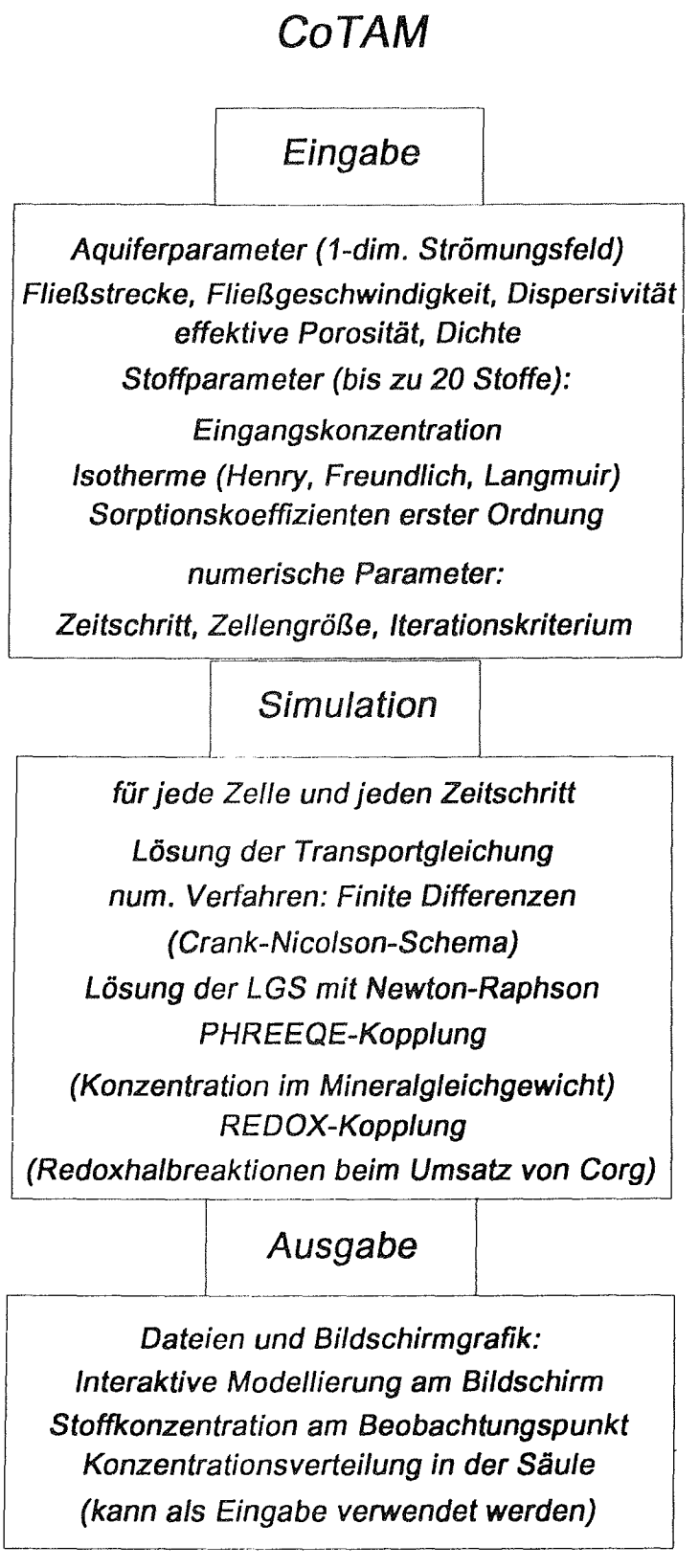


Abb. 3.2 Eingabe-, Simulations- und Ausgabestrukturen sowie die Parameter des Modells COTAM

3.3.1 Kopplung mit Redoxreaktionen

Organische Substanz wird in wassergesättigten Geosystemen über Redoxprozesse umgesetzt, die mikrobiell katalysiert sind *(vergl. Kap. 2)*. Die sich dabei ergebenden Stoffflüsse erfolgen entweder diffusiv bzw. über Bioturbation und Bioirrigation (marine Sedimente, limnische Sedimente) ober überwiegend advektiv und dispersiv (Grundwasser). Bei der Berücksichtigung dieser Redoxvorgänge finden sich in der Literatur drei unterschiedliche Konzeptmodelle: 1. mechanistisch-kinetischer Ansatz auf der Basis der Monod-Kinetik (z.B. *Schäfer, 1992, Lensing et al., im Druck*), 2. geochemischer Ansatz auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik (z.B. *Appelo et al., 1990, Postma et al., 1991*) sowie 3. geochemisch-kinetischer Ansatz unter Verwendung eines Datensatzes kinetischer Koeffizienten (formell nullter Ordnung), der eine Variation mit der Tiefe ermöglicht (*Hamer & Sieger, 1994*).

Schäfer (1992) und *Lensing et al. (1994)* modellieren Redoxreaktionen in Abhängigkeit vom mikrobiellen Wachstum. Dabei wird die langsame mikrobielle Reaktion durch das mikrobielle Wachstum einer ökophysiologischen Population kontrolliert, die über Monod-Kinetik (Michaelis-Menten-Enzymkinetik) gesteuert wird (*Gl. 3.3*)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\lambda \cdot C_K \cdot \frac{C}{K_C + C} \qquad (3.3)$$

bzw. bei Berücksichtigung weiterer wachstumsbegrenzender chemischer Spezies (*Gl. 3.4*):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\lambda_i \cdot C_i \cdot \prod_{n=1}^{k} \frac{C_n}{K_{C_n} + C_n} \qquad (3.4)$$

mit

λ:	*Ratenkoeffizient*	$[t^{-1}]$
C:	*Stoffkonzentration*	$[mol \cdot L^{-1}]$
K_c:	*Monod-Konstante*	$[mol \cdot L^{-1} \cdot t^{-1}]$

n,i,k: Laufvariablen für verschiedene Komponenten und Spezies

Dabei ist die zeitliche Konzentrationsänderung einer Komponente vorwiegend von der Substratkonzentration abhängig und nähert sich bei Substratüberschuß der Monod-Konstanten (Abbau nullter Ordnung), während der Term bei Substratmangel (Konzentrationen kleiner K_c) einen Abbau erster Ordnung beschreibt. *Gleichung 3.4* berücksichtigt darüber hinaus weitere wachstumsbegrenzende Faktoren, die ein komplexes System wechselwirkender Spezies (z.B. essentielle Nährstoffe) repräsentieren können.

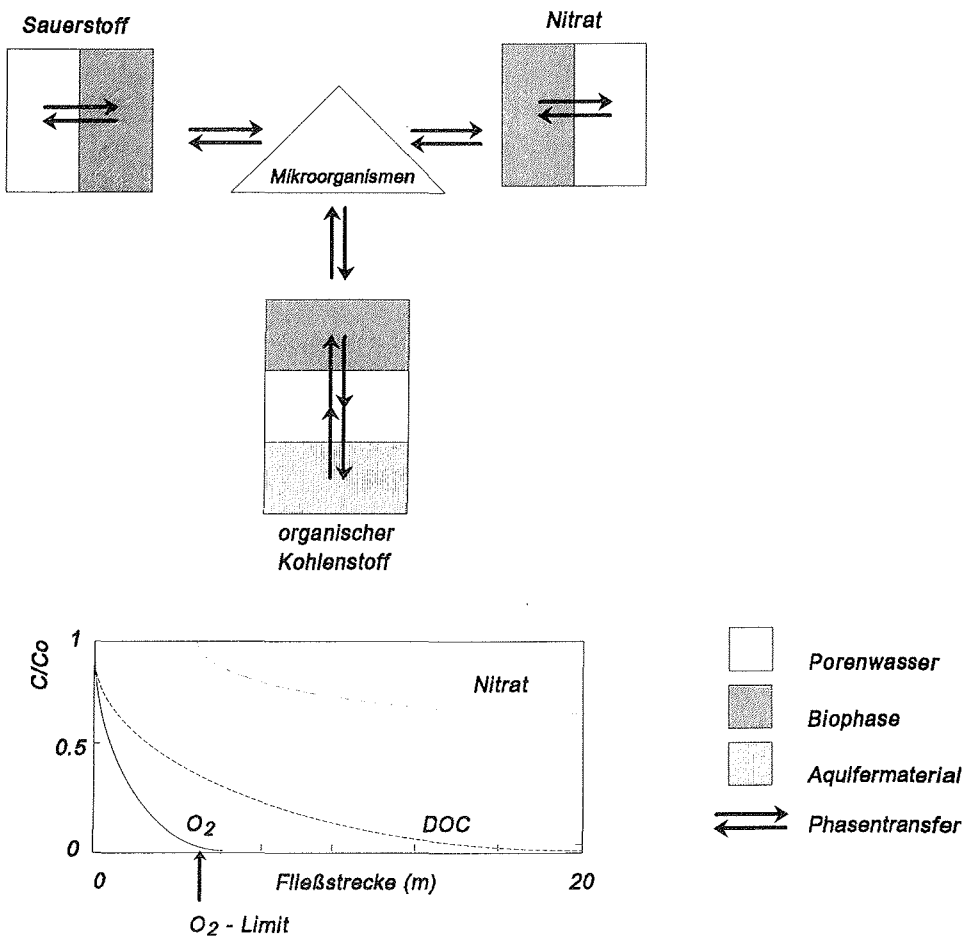


Abb. 3.3 *Spezies und Phasen zur Beschreibung der mikrobiellen Redoxreaktionen in TraBi und Porenwasserkonzentrationen von Sauerstoff, Nitrat und gelöstem organischem Kohlenstoff entlang der Fließstrecke. Das O_2-Limit bezeichnet das Umschaltkriterium vom Sauerstoffabbau zur Denitrifikation(verändert nach Schäfer, 1992).*

Das Modell TraBi wurde von *Schäfer (1992)* zur Beschreibung von Abbauprozessen mit Sauerstoff und Nitrat in einem natürlichen Grundwasserleiter eingesetzt. Das Gleichungssystem enthält sechs unterschiedliche Spezies (Sauerstoff im Porenwasser und in der Biophase, Nitrat im Porenwasser und in der Biophase, organischen Kohlenstoff im Porenwasser, der Biophase und im Aquifermaterial sowie die Mikroorganismen). *Abb. 3.3* faßt die Spezies und Phasen, die im Modell TraBi berücksichtigt sind, zusammen und zeigt die Funktionsweise der Kopplung beider Abbaureaktionen durch Umschalten bei Erreichen eines O_2-Limits im Porenwasser. Die Konzentrationsentwicklung von Sauerstoff, Nitrat und DOC im Porenwasser ist für stationäre Verhältnisse in einer Dimension dargestellt. Das mikrobielle Wachstum ergibt sich im Verhältnis zu Sauerstoff- und

Nitratverbrauch unter Verwendung stöchiometrischer Faktoren der Oxidation von organischem Kohlenstoff. Der Übergang zur Denitrifikation ist durch einen Grenzwert im Sauerstoffgehalt festgelegt. Übergänge zwischen dem Porenwasser, der Biophase und der Festphase werden mithilfe empirischer Transferfaktoren beschrieben. Als Sekundärreaktionen werden im Modell Pufferreaktionen im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht berechnet.

Wie oben beschrieben ist die Kinetik der Redoxreaktion im Modell TraBi gekoppelt an den Aufbau einer Mikroorganismenpopulation und folgt einer Monod-Kinetik. Als begrenzende Faktoren fungieren dabei das Angebot an organischer Substanz sowie der Eintrag von Oxidationsmitteln und Nährstoffen in das jeweilige Kompartiment. Notwendig ist es hierbei, Grenzkonzentrationen für das mikrobielle Wachstum zu definieren. Mit diesem Ansatz wird versucht, Mechanismen dieser langsamen mikrobiellen Prozesse zu berücksichtigen. Allerdings kommt auch *Schäfer (1992)* nicht ohne empirische Transferfaktoren aus, die als Freiheitsgrade bei der Modelleichung dienen. Die Nitrifizierung durch Stickstofffreisetzung aus organischer Substanz und Reoxidation mit Sauerstoff geht in diesen Ansatz nicht ein.

Lensing et al. (im Druck) arbeiten mit einem konzeptionell ähnlichen Modell zur Beschreibung der Eigenschaften des Grundwassers, das durch Redoxzonierung in einer Infiltrationstransekte auf der Insel Hengsen (Dortmunder Stadtwerke) gekennzeichnet ist. Insgesamt ist das Modell komplexer. So werden drei weitere Bakterienpopulationen (Eisenreduzierer, Manganreduzierer und Sulfatreduzierer) und eine Reihe von Speziierungs- und Mineralgleichgewichtsreaktionen, wie beispielsweise die Fällung von Siderit und Rhodochrosit, im Modell mitgeführt. Auch hier werden Transferfaktoren zwischen den Phasen benötigt, die als Fitparameter für die Modellanpassung dienen.

Einen anderen Modellierweg beschreiten *Postma et al. (1991)*, die Nitratreduktion in einem pleistozänen freien Aquifer mithilfe eines eindimensionalen Mischungszellenmodells unter Verwendung der Gleichgewichtsthermodynamik modellieren. Hierzu verwenden die Autoren das Modell PHREEQM (*Appelo & Willemsen, 1987, Appelo et al., 1990*), das als Subroutine das oben beschriebene geochemische Modellprogramm PHREEQE verwendet. Neben den Redoxreaktionen beim Abbau organischer Substanz wird hier vor allem die Pyritoxidation mitberücksichtigt, wobei neben der sauerstoffabhängigen Oxidation mit Fe(III) auch eine Oxidation durch Nitrat modelliert wird. Die Modellrechnungen wurden eindimensional vertikal bei Geschwindigkeiten um 0.75 m/Jahr durchgeführt. Die Betrachtungsweise im Gleichgewicht ermöglicht die Berechnung stationärer Verhältnisse. Ein Gleichgewichtsansatz kann nur dann eingesetzt werden, wenn die Reaktionsraten der Umsatzprozesse im Porenraum schneller sind als die physikalische Transportgeschwindigkeit.

COTAM-Modul für Reaktionen beim Umsatz organischer Substanz

Im Modell COTAM werden die mikrobiell katalysierten langsamen Redoxreaktionen rein chemisch formuliert, wobei Matrizen von kinetischen Konstanten als Eingabeparameter benötigt werden. Die Modellierung frühdiagenetischer Stoffumsätze basiert auf den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen von *Froelich et al. (1979)* und einer organischen Substanz mit einem wählbaren Kohlenstoff zu Stickstoff-Verhältnis. Das Modell COTAM enthält ein Unterprogramm, in dem diese Redoxreaktionen beim Umsatz organischer Substanz berechnet werden. Durch die zusätzlich Ankopplung des Modells PHREEQE können auch Sekundärreaktionen wie bsp. Fällung von Eisenkarbonaten oder Sulfiden sowie die Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts berücksichtigt werden. In dem Unterprogramm REDOX wird davon ausgegangen, daß theoretisch alle Redoxprozesse simultan ablaufen können. Die Umsätze werden durch Ratenkonstanten nullter Ordnung berechnet, allerdings können die Ratenkonstanten über die Tiefe variieren, so daß praktisch eine Kinetik beliebiger Ordnung eingegeben werden kann. Die Dominanz einzelner Reaktionstypen gemäß ihrem höheren Energiegewinn wird lediglich über höhere kinetische Konstanten erwirkt, d.h. die Oxidationsmittel können parallel bis zum vollständigen Aufbrauch umgesetzt werden. In *Tab. 3.2* sind die wichtigsten Reduktions-Halbreaktionen unter Beteiligung von Elektronen formuliert.

Reaktion 11 in *Tab. 3.2* beschreibt die Bildung organischer Substanz nach Redfield, wobei das Phosphat nicht berücksichtigt ist. Sie kann in die beiden Teilreaktionen 11a und 11b zerlegt werden. Mit dem Modellansatz einer Kinetik nullter Ordnung kann die Änderung der Konzentrationen als *(Gl. 3.5)*:

$$(3.5) \qquad C_{ij} = C_{ij-1} + k * D\,t$$

beschrieben werden. Dabei ist C_{ij} die Konzentration in der Zelle i im Zeitschritt j, C_{ij-1} ist die Konzentration in der Zelle i im Zeitschritt j-1, k ist die Umsatzrate in den Dimensionen Stoffmenge pro Volumen und Zeit. D t ist das bei der Rechnung verwendete Zeitintervall. Da die Reaktionen in *Tab. 3.2* als Reduktionen formuliert sind, hat die kinetische Konstante k für Reduktionsreaktionen einen negativen und für Oxidationsreaktionen einen positiven Wert. Durch die Wahl des Vorzeichens wird also die Richtung der Reaktion bestimmt. Die Umsatzraten müssen nicht für jede der an einer Reaktion beteiligten Spezies definiert werden, sondern nur für die Gesamtreaktion. Dabei muß die Stöchiometrie der Reaktionen berücksichtigt werden. Die Gleichungen in *Tab. 3.2* können allgemein formuliert werden als *(Gl. 3.6)*

$$(3.6) \qquad C_{ij}(X_n) = C_{ij-1}(X_n) + a_x * k_i * D\,t$$

Dabei ist X_n die an der Reaktion n beteiligte Spezies X, a_x ist der stöchiometrische Faktor, mit dem die Spezies X an der Reaktion beteiligt ist und k_i ist die Umsatzrate, die die Geschwindigkeit der Reaktion im i-ten Tiefenintervall angibt. Da es keine freien Elektronen gibt, müssen die Umsatzraten so gewählt werden, daß die Summe aller freiwerdenden bzw. verbrauchten Elektronen Null ergibt. Der Subskript i für die Umsatzraten k wird hier und im folgenden wegen der einfacheren Schreibweise vernachlässigt.

Tab. 3.2: Reduktions-Halbreaktionen im Unterprogramm REDOX

1	$O_2 + 4\ e^- + 4\ H^+ = H_2O$
2	$NO_3^- + 2\ e^- + 2\ H^+ = NO_2^- + H_2O$
3	$NO_3^- + 5\ e^- + 6\ H^+ = 1/2\ N_2 + 3\ H_2O$
4	$NO_3^- + 8\ e^- + 10\ H^+ = NH_4^+ + 3\ H_2O$
5	$NO_2^- + 3\ e^- + 4\ H^+ = 1/2\ N_2 + 2\ H_2O$
6	$NO_2^- + 6\ e^- + 8\ H^+ = NH_4^+ + 2\ H_2O$
7	$MnO_{2\ (s)} + 2\ e^- + 4\ H^+ = Mn^{2+} + 2\ H_2O$
8	$FeOOH_{\ (s)} + 1\ e^- + 3\ H^+ = Fe^{2+} + 2\ H_2O$
9	$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 9\ H^+ = HS^- + 4\ H_2O$
10	$HCO_3^- + 8\ e^- + 9\ H^+ = CH_4 + 3\ H_2O$
11	$106\ HCO_3^- + 16\ NO_3^- + 552\ e^- + 674\ H^+ = C(H_2O)106\ (NH_3)_{16(s)} + 260\ H_2O$
11a	$HCO_3^- + 4\ e^- + 5\ H^+ = C(H_2O)_{\ (s)} + 2\ H_2O$
11b	$NO_3^- + 8\ e^- + 9\ H^+ = NH_{3\ (s)} + 3\ H_2O$

Da für die Spezies, die an mehreren Reaktionen teilnehmen, nur eine Gleichung geschrieben werden muß, ergibt sich für die ausgeführten Reaktionsgleichungen das Gleichungssystem in *Tab. 3.3.*

Tab. 3.3 Gleichungssystem im Unterprogramm REDOX

$$C_{ij}\,(O_2) = C_{ij-1}\,(O_2) + k_1 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(H^+) = C_{ij-1}\,(H^+) + D\,t * (4\,k_1 + 2\,k_2 + 6\,k_3 + 10\,k_4 + 4\,k_5 + 8\,k_6 + 4\,k_7 + 3\,k_8 + 9\,k_9 + 9\,k_{10} + 5\,k_{11a} + 9\,k_{11b})$$

$$C_{ij}\,(NO_3^-) = C_{ij-1}\,(NO_3^-) + D\,t * (k_2 + k_3 + k_4 + k_{11b})$$

$$C_{ij}\,(NO_2^-) = C_{ij-1}\,(NO_2^-) + D\,t * (-k_2 + k_5 + k_6)$$

$$C_{ij}\,(NH_4^+) = C_{ij-1}\,(NH_4^+) + D\,t * (-k_4 - k_6)$$

$$C_{ij}\,(MnO_{2(s)}) = C_{ij-1}\,(MnO_{2(s)}) + k_7 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(Mn^{2+}) = C_{ij-1}\,(Mn^{2+}) - k_7 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(FeOOH_{(s)}) = C_{ij-1}\,(FeOOH_{(s)}) + k_8 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(Fe^{2+}) = C_{ij-1}\,(Fe^{2+}) - k_8 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(SO_4^{2-}) = C_{ij-1}\,(SO_4^{2-}) + k_9 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(HS^-) = C_{ij-1}(HS^-) - k_9 * D\,t$$

$$C_{ij}\,(HCO_3^-) = C_{ij-1}\,(HCO_3^-) + D\,t * (k_{10} + k_{11a})$$

$$C_{ij}\,(C(H_2O)_{(s)}) = C_{ij-1}\,(C(H_2O)_{(s)}) - k_{11a} * D\,t$$

$$C_{ij}\,(NH_{3(s)}) = C_{ij-1}\,(NH_{3(s)}) - k_{11b} * D\,t$$

Dieses Gleichungs-System gilt für alle Tiefenintervalle. Die Umsatzraten k können jedoch für jedes Tiefenintervall andere Werte haben. Durch die Tiefenabhängigkeit der kinetischen Konstanten entsteht dann die typische Redoxzonierung der dominierenden Prozesse, wie sie z.B. bei *Froelich et al. (1979)* beschrieben ist. Allerdings stehen die jeweiligen Oxidationsmittel nur bis zum Aufbrauch zur Verfügung, d.h. der Umsatz organischer Substanz durch das aufgebrauchte Oxidationsmittel kommt dann zum Erliegen. Die kinetischen Konstanten müssen also im Programm ortsabhängig wählbar sein. Die N_2-Konzentration wurde vernachlässigt, da N_2 inert ist und nach der Bildung nicht weiter reagiert.

Um zu gewährleisten, daß die Elektronen-Bedingung stets erfüllt ist, können die Umsatzraten für die organische Substanz k_{11a} und k_{11b} variabel gehalten werden. Durch das Verhältnis von k_{11a} zu k_{11b} kann das C/N-Verhältnis der mineralisierten organischen Substanz gewählt werden. Es gilt *(Gl. 3.7):*

(3.7) $$k_{11a} = C/N * k_{11b}$$

Nachdem die Konzentrationen der Spezies berechnet worden sind, müssen für einige Spezies Protonierungs-, Komplexierungs- und Fällungsreaktionen berücksichtigt werden. Die dafür notwendigen Rechnungen werden in PHREEQE durchgeführt. Von den oben aufgeführten 14 Spezies müssen dabei nur 5 Spezies, nämlich H^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, HS^- und HCO_3^- berücksichtigt werden, da die anderen Spezies nur an Redoxreaktionen teilnehmen. In PHREEQE wird die Protonierung und Deprotonierung von HS^- und HCO_3^-, die Komplexierung von Mn^{2+} und Fe^{2+}, sowie die Fällung bzw. Auflösung von Mn(II)- und Fe(II)-Karbonaten und Sulfiden berechnet, der pH-Wert ergibt sich aus dem Calcit-Gleichgewicht. Die in PHREEQE ausgeführten Reaktionen sind in *Tab. 3.4* zusammengefaßt. Mit diesen Reaktionsgleichungen werden die Konzentrationen der acht gelösten Spezies H^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, H_2S, HS^-, H_2CO_3 und HCO_3^- berechnet.

Tab. 3.4: Sekundärreaktionen beim Abbau organischer Substanz, die in PHREEQE als Subroutine von COTAM berechnet werden

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$$

$$HS^- + H^+ = H_2S$$

$$CaCO_{3(s)} + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$$

$$MnCO_{3(s)} + H^+ = Mn^{2+} + HCO_3^-$$

$$MnS_{(s)} + H^+ = Mn^{2+} + HS^-$$

$$FeCO_{3(s)} + H^+ = Fe^{2+} + HCO_3^-$$

$$FeS_{(s)} + H^+ = Fe^{2+} + HS^-$$

Für die anschließende Transport-Rechnung müssen die 13 Spezies O_2, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, SO_4^{2-}, H_2S, HS^-, H_2CO_3, HCO_3^-, CH_4 und Ca^{2+} berücksichtigt werden. H^+ kann vernachlässigt werden, da die Konzentrationsgradienten und Flüsse für H^+ in Sedimenten auf Grund der sehr niedrigen Konzentrationen nur sehr klein sind. Für NH_4^+ kann zudem die im Programm integrierte Sorptions-Rechnung durchgeführt werden.

3.3.2 Berücksichtigung langsamer Sorptionsprozesse

In einigen Modellprogrammen sind langsame Sorptionsprozesse berücksichtigt, wobei die Verteilung des Stoffes zwischen flüssiger und fester Phase im Gleichgewicht meistens anhand einer Isothermenfunktion berechnet wird. Kopplungen von Transport und Oberflächenkomplexierungsmodellen sind programmiertechnisch ebenfalls umgesetzt, allerdings fehlen bislang Modellbeispiele mit gemessenen Datensätzen (*Lützenkirchen & Behra, 1994, Marzal et al., 1994*). Die langsamen Sorptionsprozesse werden mithilfe von Kinetiken nullter bis zweiter Ordnung beschrieben. Diese Ansätze sind hauptsächlich in eindimensionalen Transportmodellen umgesetzt, mit denen dann beispielsweise Säulenversuche simuliert werden können (z.B. *Flühler & Jury, 1983, Selim & Amacher, 1988, Brusseau et al, 1989*). In der vorliegenden Arbeit wurden die Modelle COTAM (*Hamer & Sieger, 1994*) und SOTS (*Selim et al., 1990*) z.T. vergleichend verwendet. Die Simulationsergebnisse finden sich im Ergebnisteil (*Kapitel 5*). Beide Modellprogramme werden an dieser Stelle verglichen, und zur Verdeutlichung der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Eingabeparametern werden Sensitivitätsstudien mit SOTS gezeigt.

In den beiden eindimensionalen Modellen wird die Transportgleichung durch das Finite-Differenzen-Verfahren nach einem gemischt explizit/impliziten Schema (Crank-Nicolson-Schema) gelöst. Die Sorptionskinetik wird jedoch unterschiedlich eingebracht, so arbeitet das Modell COTAM mit einer Kinetik erster und das Modell SOTS mit einer Kinetik zweiter Ordnung. Fragestellung des Vergleiches war daher, ob diese kinetischen Ansätze zu deutlich unterschiedlichen Simulationsergebnissen führen bzw. welcher Ansatz zu besseren Rechenergebnissen führt. Beispiele für Modellrechnungen mit Versuchsdaten (Chrom) finden sich in *Kapitel 5*.

Der Transport und die Sorption eines Stoffes werden im Modell COTAM mit den *Gleichungen (3.8) und (3.9)* beschrieben:

$$(3.8) \qquad \frac{\delta S}{\delta t} + \frac{\delta C_L}{\delta t} = D_l \cdot \frac{\delta^2 C_L}{\delta x^2} - v_a \cdot \frac{\delta C_L}{\delta x}$$

$$(3.9) \qquad \frac{\delta S}{\delta t} = \sum_{k=1}^{2} r_k \cdot \left[f_k\left(C_L(t)\right) - S_k(t) \right]$$

mit	$S = \frac{\rho_b}{n_e} \cdot C_s$	$[mg \cdot cm^{-3}]$
C_S:	*Sorbierte Stoffmenge*	$[mg \cdot Kg^{-1}]$
ρ_b:	*Lagerungsdichte*	$[g \cdot cm^{-3}]$
n_e:	*Effektive Porosität*	$[cm^3 \cdot cm^{-3}]$

C_L:	*Konzentration in Lösung*	$[mg \cdot L^{-1}]$
v_a:	*Abstandsgeschwindigkeit*	$[cm \cdot h^{-1}]$
D_l:	*Dispersionskoeffizient*	$[cm^2 \cdot h]$
t:	*Zeit*	$[h]$
x	*Ort, Tiefe*	$[cm]$
r_k:	*Ratenkoeffizient*	$[h^{-1}]$
$f_k(C_L)$:	*Isothermenfunktion*	$[mg \cdot Kg^{-1}]$

Für die Isothermenfunktion $f_k(C_L)$ kann eine Henry-, Freundlich- oder Langmuir-Isotherme eingesetzt werden. Für eine Langmuir-Isotherme gilt (*Gl. 3.10*):

(*3.10*) $$f_{1,2}(C_L) = \frac{\rho_b}{n_e} \cdot ST_{1,2} \cdot \frac{A_{1,2} \cdot C_L}{1 + A_{1,2} \cdot C_L}$$

mit $ST_{1,2}$: *Kapazität* $[mg \cdot Kg^{-1}]]$
$A_{1,2}$: *Affinität* $[L \cdot Kg^{-1}]]$

Wie die *Gleichungen (3.9) und (3.10)* zeigen, kann zur Beschreibung der Sorption eine einfache oder eine Two-Site Langmuir-Isotherme eingesetzt werden. In beiden Gleichungen ist eine einfache Abhängigkeit der sorbierten Konzentration von der Lösungskonzentration formuliert, es liegt eine Sorptionskinetik erster Ordnung vor. Um eine ratenabhängige Sorption mit dem Modell COTAM zu modellieren, werden bei Verwendung einer Two-Site Langmuir-Isotherme neben den hydrodynamischen Parametern zwei Sorptionskapazitäten (ST_1 und ST_2), zwei Affinitäten (A_1 und A_2) sowie zwei Ratenkoeffizienten (r_1 und r_2) benötigt.

Dem Modell SOTS liegt ebenfalls eine eindimensionale Transportgleichung zugrunde *(Gl. 3.11)*, die Sorptionsgeschwindigkeit wird jedoch anders berechnet (*Gl. 3.12*). Zusätzlich kann im Modell auch eine irreversible Festlegung (z.B. Oberflächenfällung) eingesetzt werden (*Gl. 3.13*).

(*3.11*) $$\rho_b \cdot \frac{\delta C_s}{\gamma t} + n_e \cdot \frac{\delta C_L}{\delta t} = n_e \cdot D_l \cdot \frac{\delta^2 C_L}{\delta x^2} - v \cdot \frac{\delta C_L}{\delta x} + Q$$

(*3.12*) $$\rho_b \frac{\delta C_s}{\delta t} = \sum_{i=1}^{2} \left[k_{fi} \cdot n_e \cdot C_L \cdot \Phi_i - k_{bi} \cdot \rho_b \cdot C_{si} \right]$$

(*3.13*) $$Q = k_s \cdot n_e \cdot C_L$$

mit	*Q:*	*Senkenterm*	$[mg \cdot cm^{-3} \cdot h^{-1}]$
	v:	*Darcy-Fluß*	$[cm \cdot h^{-1}]$
	k_f:	*Ratenkoeffizient für Sorption*	$[h^{-1}]$
	k_b:	*Ratenkoeffizient für Desorption*	$[h^{-1}]$
	k_s:	*Ratenkoeffizient*	$[h^{-1}]$
	Φ:	*Freie Sorptionsplätze (ST - C_s)*	$[mg \cdot Kg^{-1}]$

Eine irreversible Festlegung wird in der Form im Modell COTAM nicht berücksichtigt. Im Modell SOTS wird die Sorption mit einem Two-Site-Ansatz behandelt (*Gl. 3.12*). Die Sorptionskinetik zweiter Ordnung wird in der *Gleichung (3.12)* durch die Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit von zwei unterschiedlichen Konzentrationen, der Konzentration in Lösung und der Konzentration an nicht belegten Sorptionsplätzen, formuliert. Für eine Modellierung mit diesem Modell werden zwei Kapazitäten (ST_1 und ST_2), zwei Sorptionsratenkoeffizienten (k_{f1} und k_{f2}) sowie zwei Desorptionsratenkoeffizienten (k_{b1} und k_{b2}) benötigt.

Aufgrund der unterschiedlichen Modellparameter sind einige Gleichungsumformungen für einen Vergleich der Modelle erforderlich. Die folgenden Betrachtungen werden nur für eine einfache Langmuir-Isotherme durchgeführt und gelten analog für die Two-Site-Isotherme. Betrachtet man zunächst den Fall eines Sorptionsgleichgewichtes, so wird die zeitliche Veränderung der sorbierten Stoffmenge gleich Null und aus der *Gleichung (3.12)* folgt die *Gleichung (3.14):*

(3.14) $$0 = k_f \cdot n_e \cdot C_L \cdot \Phi - k_b \cdot r_b \cdot C_s \qquad \text{für } t \rightarrow \infty$$

$t \rightarrow \infty$: *Gleichgewichtszustand*

Durch Umformung erhält man die Gleichung (3.15):

(3.15) $$\frac{C_s}{C_L \cdot \Phi} = \frac{k_f \cdot n_e}{k_b \cdot \rho_b} = \omega \qquad \text{für } t \rightarrow \infty$$

Der Verteilungskoeffizient $\omega=(k_f\, n_e) / (k_b\, \rho_b)$ beschreibt das Verhältnis von besetzten zu freien Sorptionsplätzen im Gleichgewicht zu einer bestimmten Stoffkonzentration in Lösung. Die *Gleichung 3.15* läßt sich in die bekannte Langmuir-Form überführen:

(3.16) $$C_s = ST \cdot \frac{\omega \cdot C_L}{1 + \omega \cdot C_L} \qquad \text{für } t \rightarrow \infty$$

Die *Gleichungen (3.10) und (3.16)* zeigen, daß die Affinität im Modell COTAM dem Verteilungskoeffizienten ω im Modell SOTS entspricht. Zur Korrelation der verschiedenen Ratenkoeffizienten wird die *Gleichung (3.12)* für den One-Site-Fall zur *Gleichung (3.17)* umgeformt:

$$\frac{\rho_b}{n_e}\cdot\frac{\delta C_s}{\delta t}=\left(k_r+k_f\cdot\frac{n_e}{\rho_b}\cdot C_L\right)\cdot\left[\frac{\rho_b}{n_e}\cdot ST\cdot\frac{\omega\cdot C_L}{1+\omega\cdot C_L}-\frac{\rho_b}{n_e}\cdot C_s\right] \qquad (3.17)$$

Durch die Kombination der *Gleichungen (3.17)* und *(3.10)* erhält man die *Gleichung (3.18):*

$$r\cdot\left[f(C_L)-S\right]=\left(k_r+k_f\cdot\frac{n_e}{\rho_b}\cdot C_L\right)\cdot\left[\frac{\rho_b}{n_e}\cdot ST\cdot\frac{\omega\cdot C_L}{1+\omega\cdot C_L}-\frac{\rho_b}{n_e}\cdot C_s\right] \qquad (3.18)$$

Daraus folgt die *Gleichung (3.19):*

$$r\equiv k_r+k_f\cdot\frac{n_e}{\rho_b}\cdot C_L \qquad (3.19)$$

Dem konstanten Ratenkoeffizienten r im Modell COTAM entspricht im Modell SOTS eine linear von der Lösungskonzentration abhängige Funktion *(Gl. 3.19)*. Durch die voranstehenden Gleichungen wird deutlich, daß die Sorptionskinetik zweiter Ordnung im Modell SOTS zwar durch die Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit von zwei unterschiedlichen Konzentrationen formuliert wird *(Gl. 3.12)*, sich aber mathematisch ebenso durch eine quadratische Abhängigkeit von nur einer Konzentration beschreiben läßt. Die quadratische Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit von der Stoffkonzentration in Lösung im Modell SOTS führt bei gleichen Konzentrationen zu unterschiedlichen Sorptionsgeschwindigkeiten in den beiden Modellen. Bei geringeren Konzentrationen wird im Modell COTAM eine höhere Sorptionsgeschwindigkeit erreicht als im Modell SOTS. Wenn bei steigender Konzentration ein Punkt erreicht wird, an dem die *Gleichung (3.19)* als Gleichung erfüllt ist, ist die Sorptionsgeschwindigkeit in den beiden Modellen gleich groß. Bei höheren Konzentrationen ist sie im Modell SOTS größer.

Zur Beurteilung des im Programm SOTS umgesetzten Konzeptmodelles wird im folgenden eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Hierbei wird jeweils ein Parameter des Datensatzes in *Tab. 3.5* variiert, wobei die anderen konstant gehalten werden. Fragestellung dabei ist, wie stark die Stoffausbreitung auf die unterschiedlichen Sorptionsparameter reagiert und welche Interaktionen zwischen einzelnen Parametern für die Interpretation zu berücksichtigen sind.

Die Auswirkungen der hydrodynamischen Parameter auf die Sorption sind indirekt. *Abb. 3.4* zeigt auf ausgetauschtes Porenvolumen und Konzentration normierte Durchbruchskurven für einen Tracer, wobei die Darcy-Geschwindigkeit variiert wurde. Dieser Parameter wirkt sich bei konstanter Porosität proportional auf die Abstandsgeschwindigkeit (Advektionsterm der Transportgleichung) aus, während der Dispersionskoeffizient (Dispersionsterm) konstant bleibt. Die Kurvenverläufe ändern sich in Abhängigkeit von dem Darcy-Flux folgendermaßen: bei hoher Advektion verlaufen die Kurven deutlich flacher als bei niedriger, d.h. das Erstauftreten des Stoffes ist früher, aber die Endkonzentration wird erst nach längerem Durchfluß erreicht. Dieser Kurvenverlauf ist auf den indirekten Einfluß der Transportgeschwindigkeit auf den Sorptionsterm zurückzuführen. Wird der Stoff schneller transportiert, ist die Aufenthaltszeit des Stoffes im Kontrollvolumen bzw. der Modellzelle kürzer, und es wird bei konstanter Sorptionsrate in Relation zum Gleichgewichtszustand weniger Masse sorbiert. Dieser Effekt führt insgesamt zu einer stärkeren Verschleppung des Stoffes in der Säule und damit zu einem flacheren Anstieg der Durchgangskurve, besonders im hinteren Bereich.

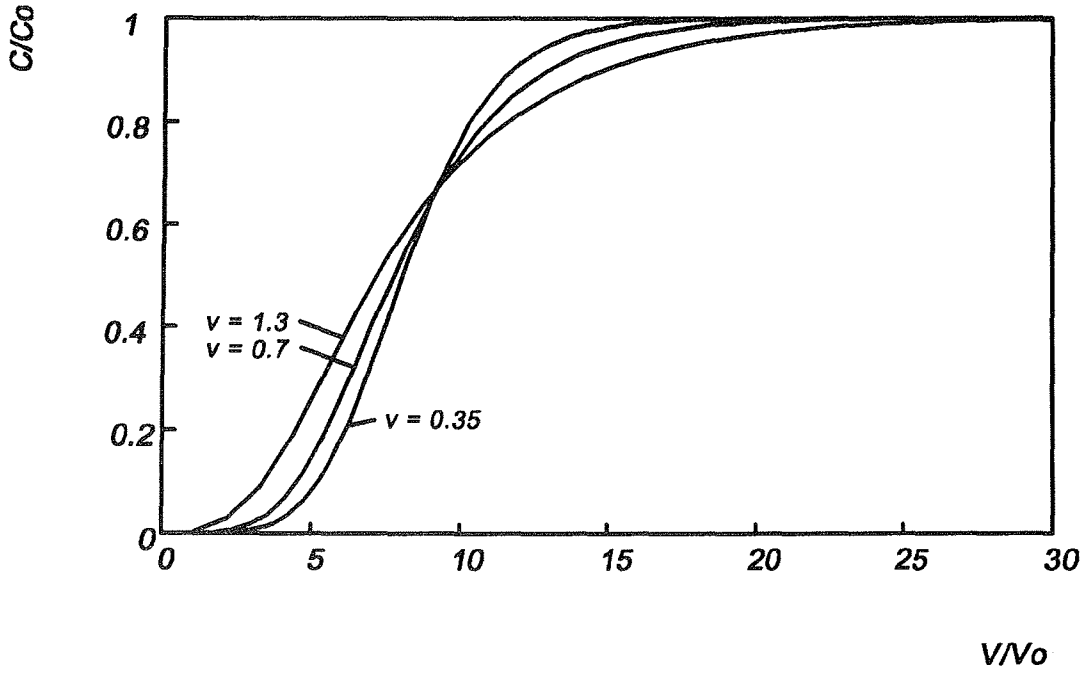


Abb. 3.4 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Der Darcy-Flux wurde variiert.

Die Änderung des Dispersionskoeffizienten in Bereichen, die für Säulenversuche relevante Werte umfassen (Dispersivitäten im mm- bis cm-Bereich), ergibt keine sichtbare Veränderung der Durchgangskurve und ist hier nicht dargestellt.

Tab. 3.5 Grundparameter für die Sensitivitätsanalyse mit dem Modell SOTS

Parameter	Einheit	Wert	Variation
fixe Parameter:			
Simulationszeit	h	400	
Zellengröße	cm	0.25	
Zeitschritt	h	0.02	
Fließstrecke	cm	20	
Eingabekonzentration	$mg\ L^{-1}$	10	
Hintergrundkonzentration	$mg\ L^{-1}$	0	
hydrodynamische Parameter:			
Porosität	$cm^3 cm^{-3}$	0.3	0.25-0.35
Lagerungsdichte	$g\ cm^{-1}$	1.7	1.4-2.1
Darcy-Flux	$cm\ h^{-1}$	0.7	0.35-1.3
Dispersionskoeffizient	$cm^2 h^{-1}$	1	0.4-1.6
Sorptionsparameter:			
Faktor für Sorptionskapazität	-	0.3	0-1
Sorptionskapazität	$mg\ Kg^{-1}$	40	10-100
Sorptionskoeffizienten:			
k_1	h^{-1}	0.1	0.01-1
k_2	h^{-1}	0.2	0.001-1
k_3	h^{-1}	0.01	0.001-0.1
k_4	h^{-1}	0.05	0.001-0.5
k_s	h^{-1}	0	0.001-0.05

Die Variation der effektiven Porosität (*Abb. 3.5*) wirkt sich wiederum auf verschiedene Terme der Transportgleichung aus. Auch dieser Parameter wurde in einem für das Versuchsmaterial (Sande) realistischen Bereich variiert. Dieses führt insgesamt zu geringen Änderungen der Abstandsgeschwindigkeit, d.h. die Advektion nimmt bei Abnahme der Porosität zu, wobei dieselben Nebeneffekte auftreten wie bei der Steigerung des Darcy-Fluxes. Zusätzlich verändert sich das Verhältnis von Feststoff zu wäßriger Phase, das in den Sorptionsterm eingeht. Bei geringerer Porosität gelangt mehr Masse pro Zeit an den Feststoff als bei höherer. Beide Effekte wirken sich gegensätzlich auf die Durchgangskurve aus und führen summarisch dann zu steileren Kurven bei höherer Porosität, vor allem im hinteren Kurvenabschnitt. Der Einfluß der Lagerungsdichte ist genau entgegengesetzt und führt dann zu ähnlichen Kurvenverläufen, d.h. bei hoher Lagerungsdichte entstehen flachere, bei geringer Lagerungsdichte steilere Durchgangskurven (*Abb. 3.6*).

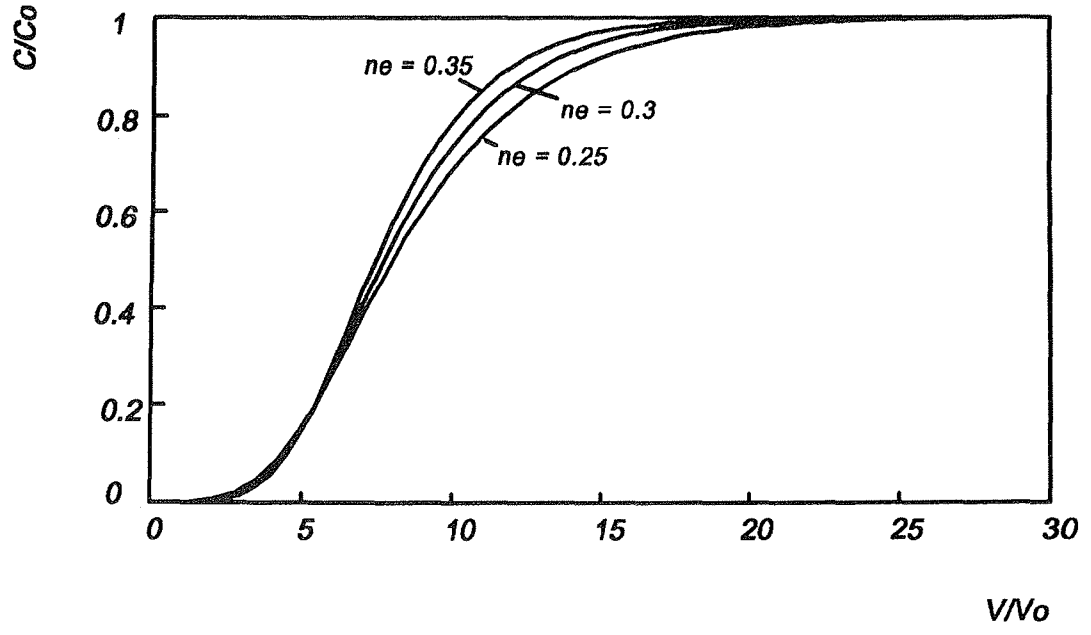


Abb. 3.5 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Die Porosität wurde variiert.

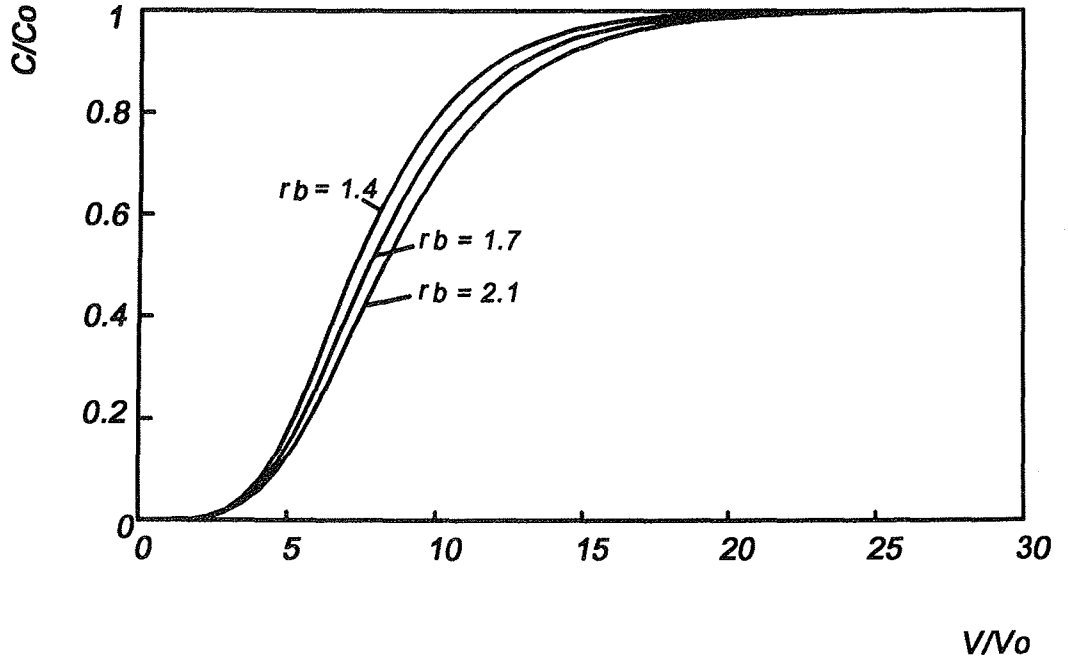


Abb. 3.6 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Die Lagerungsdichte wurde variiert.

Stärker als auf die Variation hydrodynamischer Parameter reagiert die berechnete Tracer-Durchgangskurve auf die Variation der Sorptionsparameter. In *Abb. 3.7* ist die Sensitivität gegenüber der Sorptionskapazität dargestellt. Diese Feststoffeigenschaft bestimmt wesentlich das Transportverhalten eines Stoffes. Bei geringer Sorptionskapazität hat der Tracer eine steile Durchbruchskurve, wobei die mittlere Transportgeschwindigkeit sehr schnell ist und die Endkonzentration nach wenigen ausgetauschten Porenvolumen erreicht ist. Bei einer Steigerung der Sorptionskapazität tritt der Stoff immer später am Auslauf auf und der Konzentrationsanstieg erfolgt immer langsamer. Im vorgeführten Beispiel *(Abb. 3.7)* wird die Endkonzentration nach 30 ausgetauschten Porenvolumen noch nicht erreicht.

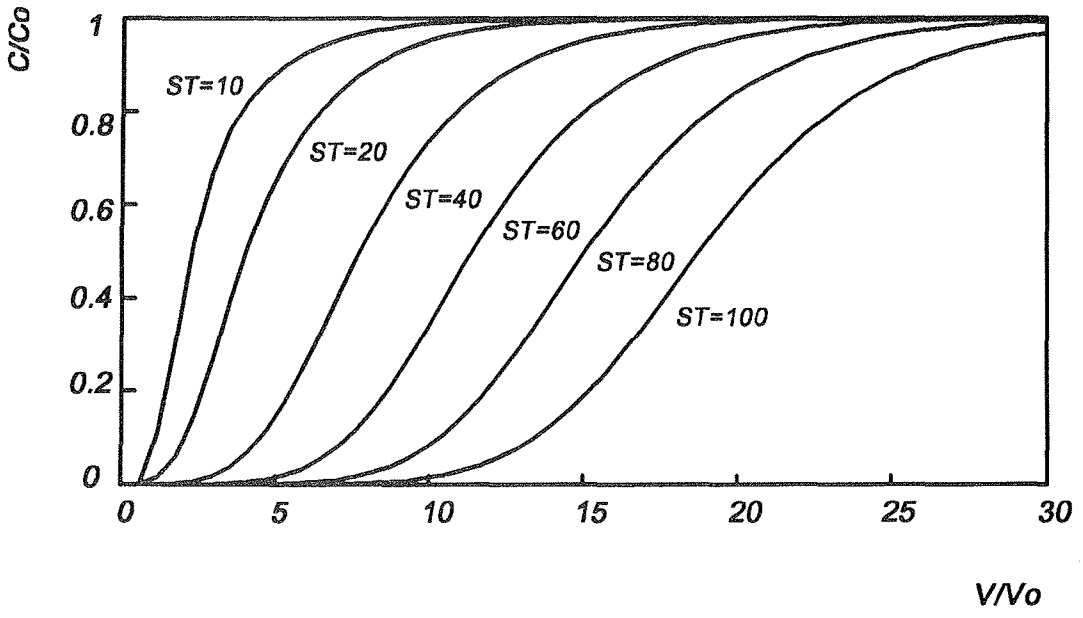


Abb. 3.7 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Die Sorptionskapazität wurde variiert.

Abb. 3.8 zeigt die Durchgangskurven bei Variation der Anteile schneller und langsamer Sorptionsvorgänge an der Gesamtkapazität. Für F=0 wird die Gesamtkapazität dem langsameren Prozeß zugeordnet. In diesem Fall ist der Stoff bereits nach einem Porenvolumen am Auslauf der Säule nachweisbar, der Konzentrationsanstieg erfolgt jedoch sehr langsam, d.h. der Tracer wird langsam über die gesamte Säule ausgebreitet, und es dauert verhältnismäßig länger, bis die Kapazität gänzlich erschöpft ist, da die Gleichgewichtssituation in jeder Modellzelle später erreicht wird. Je höher nun der Anteil der schnelleren Sorptionsvorgänge ist, desto später ist der Stoff am Säulenende meßbar und desto steiler verlaufen die Durchgangskurven, d.h. der Stoff erreicht das Säulenende in relativ schmaler Front.

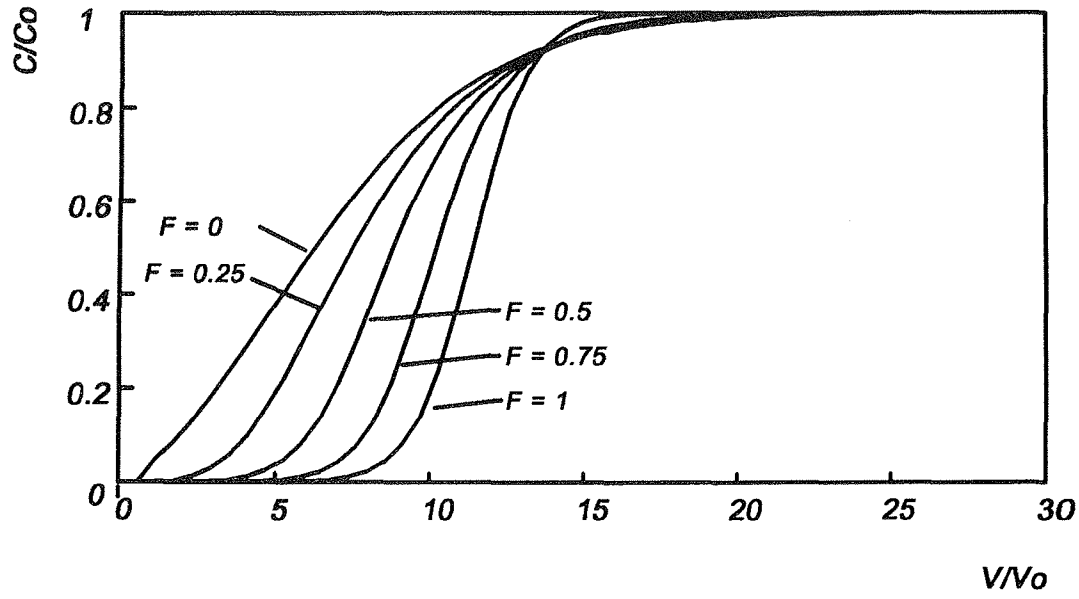


Abb. 3.8 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Der Faktor für die Verteilung der Sorptionskapazitäten auf den schnelleren und den langsameren Sorptionsvorgang wurde variiert.

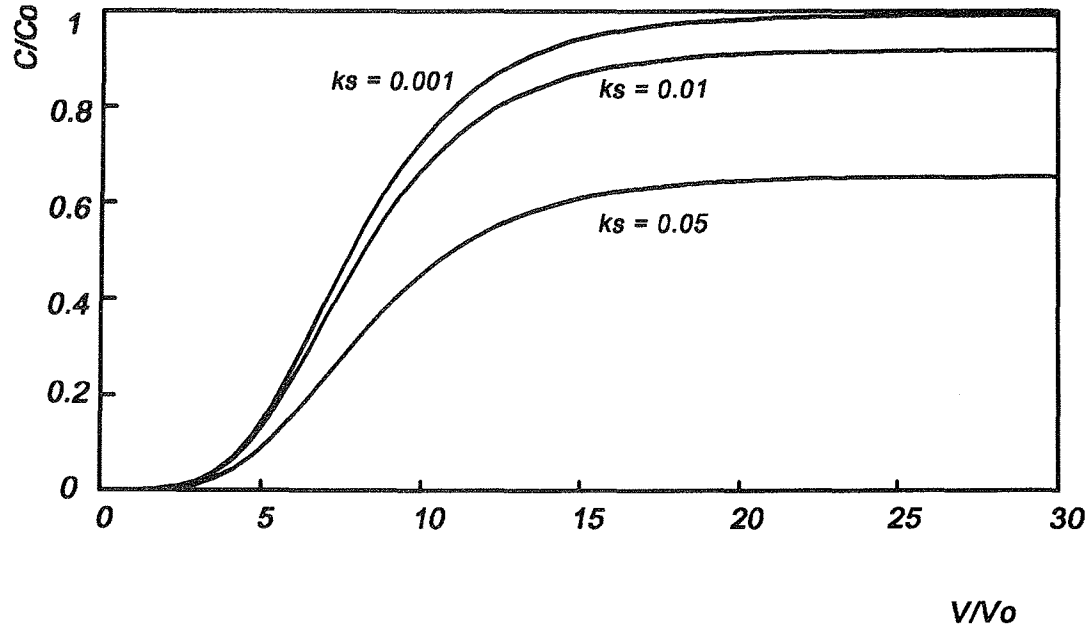


Abb. 3.9 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Der Ratenkoeffizient des Senkenterms (k_s) wurde variiert.

Der Betrag einer irreversiblen Festlegung wird über den Ratenkoeffizienten erster Ordnung des Senkenterms (k_s) gesteuert *(Abb. 3.9)*. Bei steigenden Werten von k_s verlaufen die Durchgangskurven flacher und erreichen eine Endkonzentration, die von der Simulationszeit im Verhältnis zu k_s abhängig ist.

Für die Betrachtung der kinetischen Parameter und ihren Einfluß auf die Durchgangskurve eines Tracers wird zunächst der Fall einer einfachen Langmuir-Isotherme herangezogen. Die Variation der Sorptionsratenkoeffizienten wird dabei zunächst nicht unabhängig voneinander durchgeführt, da das Verhältnis von Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit zueinander die Affinität des Prozesses beschreibt (*Gl. 3.16 und 3.17*). Daher wurden die Sorptionskoeffizienten im festen Verhältnis zueinander variiert. *Abb. 3.10* zeigt die Variation der Ratenkoeffizienten k_1 und k_2 für einen Sorptionsprozeß. Bei hohen Sorptionsratenkoeffizienten ist der Durchgang des Stoffes am Säulenende sehr steil, während bei niedrigen Ratenkoeffizienten ein sehr flacher Kurvenanstieg erfolgt. Die Kurvenschar schneidet sich in einem Bereich, in dem ungefähr 50 % der Eingangskonzentration erreicht sind (mittlerer Stoffdurchgang). Es zeigt sich hier wiederum deutlich der Effekt, daß bei geringer Sorptionsgeschwindigkeit der Stoff über die gesamte Säule verschmiert wird.

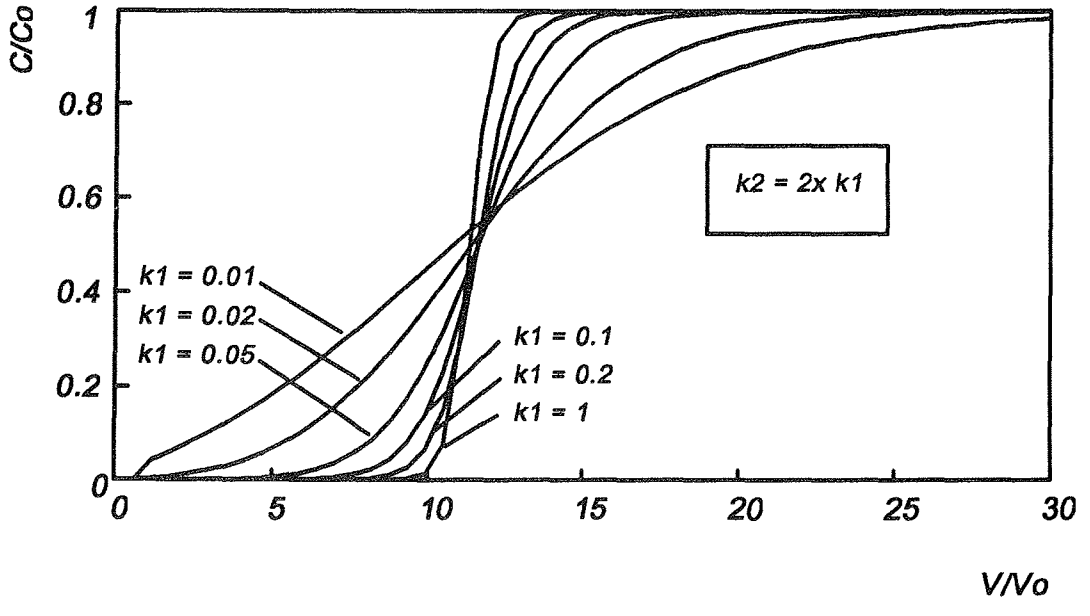


Abb. 3.10 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5 für eine einfache Langmuir-Isotherme. Die Ratenkoeffizienten k_1 und k_2 wurden im festen Verhältnis zueinander variiert.

Bei der Variation des Desorptionsratenkoeffizienten wurde die Adsorptionsrate konstant gehalten, es ändert sich also indirekt die Affinität des Prozesses (*Abb.*

3.11). Mit abnehmenden Desorptionsratenkoeffizienten steigt die Affinität des Prozesses und der Stoffdurchgang wird nahezu parallel nach hinten verschoben, d.h. der transportierte Stoff wird zunehmend retardiert.

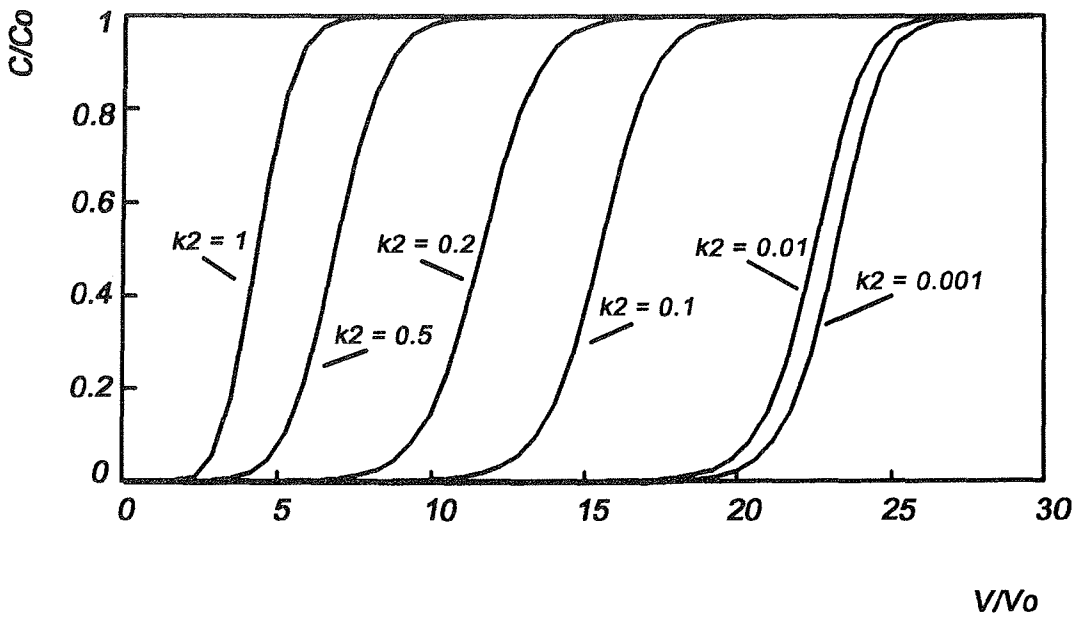


Abb. 3.11 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5 für eine einfache Langmuir-Isotherme. Der Ratenkoeffizient für die Desorption (k_2) und damit die Affinität wurde variiert.

Die *Abbildungen 3.12 und 3.13* zeigen dieselben Variationen der Ratenkoeffizienten für die two-site Langmuir-Isotherme und den langsameren Prozeß. Die Kurvenschar für Variation beider Ratenkoeffizienten und konstanter Affinität (*Abb. 3.12*) ähnelt im Verlauf dem einfachen Langmuir-Fall (*Abb. 3.10*), jedoch treffen die Kurven hier nicht bei 50 % sondern bei ca. 70 % der Eingabekonzentration zusammen. An dieser Stelle ist ungefähr der Anteil der Sorptionskapazität des schnelleren Prozesses erschöpft, und es wirkt sich nur noch der langsamere Prozeß auf den Stoffdurchgang aus. Bei abnehmenden Werten des Adsorptionsratenkoeffizienten (k_3) (*Abb. 3.12*) ist an dieser Stelle eine immer deutlichere Steigungsänderung in der Kurve zu erkennen. Die sehr geringe Sorptionsrate führt dann zu einem sehr flachen Konzentrationsanstieg. Die Variation des entsprechenden Desorptionsratenkoeffizienten erzeugt ein anderes Bild als bei der einfachen Isotherme, da die Affinität des schnelleren Prozesses konstant bleibt. Mit abnehmenden Desorptionsratenkoeffizienten k_4 bzw. mit steigenden Affinitäten des langsameren Prozesses nimmt die Steigung der Durchgangskurve am Säulenende deutlich ab, da die Bedeutung der langsameren Sorptionsreaktion für den Stofftransport immer größer wird *(Abb. 3.13)*. Bei

dem Wert k_4 = 0.02 ist die Affinität beider Prozesse gleich und die Kurvenform wird lediglich durch die Adsorptionsratenkoeffizienten gestaltet. Der deutlich sichtbare Wechsel in der Kurvensteigung erfolgt hier bei 70 % Endkonzentration (Kapazität des schnelleren Prozesses erschöpft).

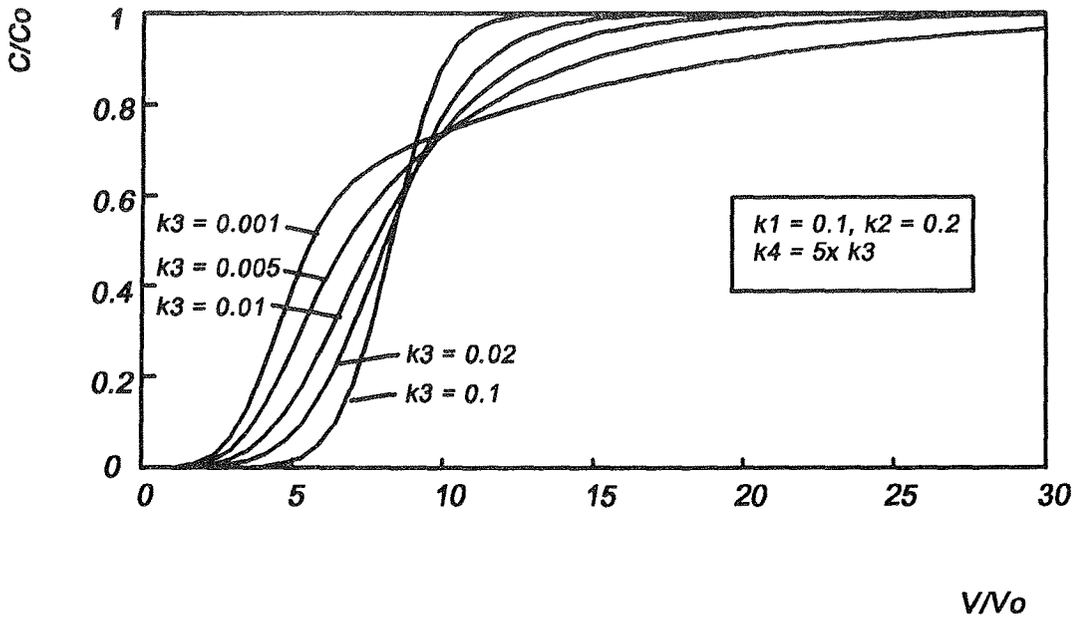


Abb. 3.12 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS *unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Die Ratenkoeffizienten des langsameren Sorptionsprozesses k_3 und k_4 wurden im festen Verhältnis zueinander variiert.*

Aus der Sensitivitätsanalyse ergeben sich einige Aussagen zur Modellierstrategie. Insgesamt betrachtet reagieren die mit SOTS simulierten Stoff-Durchgangskurven wesentlich sensitiver auf die Änderung der Sorptionsparameter als auf die Variation der hydrodynamischen Parameter. Analog läßt sich dieses auch für COTAM aussagen und im Ergebnisteil dieser Arbeit wird die Sensitivität der mit COTAM berechneten Kurven auf die Variation von Sorptionsratenkoeffizienten und Dispersionskoeffizienten an Beispieldaten gezeigt (*vergl. Abschnitt 5.1*). Die hydrodynamischen Säulenparameter lassen sich durch Tracerversuche mit idealen Tracern sehr genau bestimmen, wobei die Auswertung mithilfe analytischer Gleichungen erfolgt. Zur Überprüfung der Werte für die hydrodynamischen Parameter sollte die Durchgangskurve des idealen Tracers mit dem numerischen Modell modelliert werden. Bei guter Übereinstimmung mit den Meßdaten ist die Verwendung der hydrodynamischen Parameter zur Berechnung der Durchgangskurven für den reaktiven Stoff abgesichert, es müssen lediglich Durchflußschwankungen im weiteren Versuchsverlauf berücksichtigt werden.

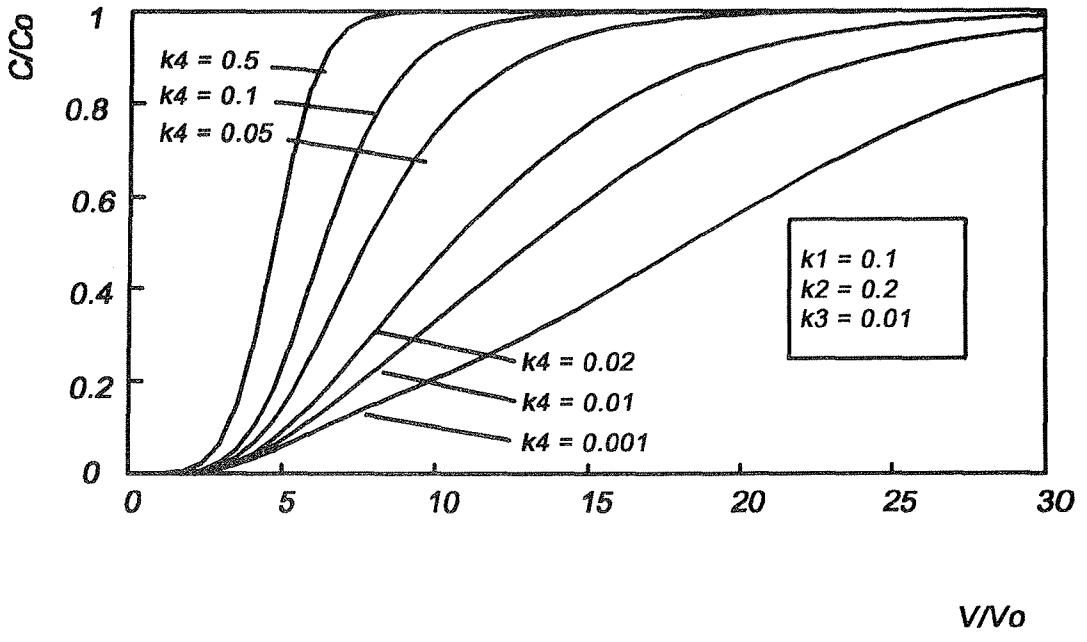


Abb. 3.13 Durchgangskurve eines Tracers berechnet mit dem Modell SOTS unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 3.5. Der Ratenkoeffizient für die Desorption und den langsameren Sorptionsprozeß k_4 und damit die Affinität des langsameren Sorptionsvorgangs wurde variiert.

Aufgrund der Vielzahl der benötigten Sorptionsparameter und größerer Unsicherheiten bei der Bestimmung der jeweiligen Parameter ist dagegen die Anpassung geeigneter Modellkurven an Meßdaten durch das Einsetzen der Sorptionsparameter für reaktive Stoffe aufwendig, und es muß schrittweise vorgegangen werden. Die Parameter für Sorptionskapazitäten und Affinitäten lassen sich in der Regel in Laboruntersuchungen bestimmen. Hierzu kommen sowohl Schüttelversuche als auch spezifische Säulenversuche in Frage *(vergl. Kapitel 5)*. Die erste wichtige Frage bei Verwendung einer Two-Site Langmuir-Isotherme ist die Aufteilung der Anteile der schnellen und langsamen Sorptionsprozesse an der Gesamtkapazität. Bei der Auswertung von Schüttelversuchen wird die Methode nach *Sposito (1982)* (*vergl. Abschnitt 2.1*) angewandt, die jedoch in der Wertefestlegung relativ ungenau ist. Wichtig ist, die gefundene Isotherme mit den Meßdaten darzustellen und den Verlauf im Wechsel mit dem Spositoplot zu optimieren. Der Kurvenverlauf der Durchgangskurve selbst gibt darüber hinaus Hinweise auf mögliche Anteile von schnellen und langsamen Prozessen, da ein Übergang sich in der Kurvensteigung deutlich zeigt (Abflachen der Kurve). Der ungefähre Anteil des schnellen Prozesses an der Gesamtkapazität entspricht dabei in der Größenordnung dem Wert für die relative Konzentration, bei der die Kurve deutlich abflacht. Die Werte für die Affinitäten können sehr gut aus den Batchversuchen genommen werden. Die Sensitivität der Kurve auf eine im Bereich der Bestimmungsgenauigkeit schwankenden Affinität ist relativ gering.

In der Regel weist der langsamere Sorptionsvorgang eine höhere Affinität auf, da anteilig weniger desorbiert wird. Problematischer ist die Bestimmung der Sorptionskapazität. Hier sollte durch Elution des Säulenmaterials und Bilanzierung eine ergänzende Abschätzung durchgeführt werden. Die Elution des sorbierten Materials aus der Säule erbringt Meßwerte für die bezogen auf die Eingabekonzentration maximale sorbierte Menge, unterschätzt dabei zwar das theoretische Sorptionsmaximum, ergibt jedoch die aktuelle Sorptionskapazität. Die Fehleinschätzung von Kapazitäten wirkt sich - wie gezeigt - erheblich auf die Durchgangskurve aus, kann aber anhand des Kurvenverlaufs (deutliche Verschiebung der Kurve) bei der Modellierung eindeutig identifiziert werden. Die größten Unsicherheiten für die Modellierungen bringen die Ratenkoeffizienten. Die Messung von Sorptionsratenkoeffizienten ist deutlich schwieriger, so daß diese in der Regel als Fitparameter bei der Modellierung verwendet werden bzw. indirekt über Modellrechnungen systemimmanent bestimmt werden (*vergl. Kapitel 5*). Schüttelversuche erbringen in der Regel zu hohe Ratenkoeffizienten. Es besteht offensichtlich eine Interaktion zwischen dem Strömungsfeld und der Sorptionsgeschwindigkeit. Eine wichtige Frage ist daher, ob im Strömungsversuch bestimmte Ratenkoeffizienten auf andere Versuche übertragen werden können. Dieser Aspekt wird in *Kapitel 5* aufgegriffen und diskutiert. Für die Anpassung der Werte selbst sollte zunächst die Größenordnung der Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den beiden Teilvorgängen abgeschätzt werden. Je deutlicher die Steigungsänderung in der Durchgangskurve ist, desto stärker unterscheiden sich die Prozesse in ihrer Geschwindigkeit. Die absoluten Werte müssen dann durch Probieren gefunden werden. Ausgangspunkt kann beispielsweise ein Gleichgewicht für den schnellen Vorgang sein. Der entsprechende Wert für den Koeffizienten kann unter Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeit bzw. der Aufenthaltszeit des Wassers in einer Zelle berechnet werden.

4. Versuchskonzepte

Gemeinsames Ziel der dargestellten Untersuchungen war es, das Transportverhalten von umweltrelevanten anorganischen Stoffen im Grundwasserleiter zu beschreiben und stoff- und materialspezifische Parameter für eine Transportmodellierung zu bestimmen. Hierzu wurden in der Hauptsache Säulenversuche mit kontinuierlicher Strömung durchgeführt, die durch Batchversuche zur Sorption und Fällung ergänzt wurden. Als Untersuchungsmaterialien wurden vor allem pleistozäne Sande und natürliche Grundwässer bzw. künstliche Wässer mit naturnaher Zusammensetzung verwendet. Dabei wurden die geochemischen Milieubedingungen variiert. Im Vordergrund stand die Gegenüberstellung von sauren und calcit-gesättigten Milieubedingungen sowie die Simulation einer Calcitlösungszone.

Als umweltrelevante Stoffe wurden Vertreter aus der Gruppe der Schwermetallkationen (Cadmium, Kupfer, Chrom) und Oxoanionen (Phosphat, Arsenat, Arsenit, Chromat) ausgewählt. Voraussetzung für die Auswahl war ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit vom geochemischen Milieu in Bezug auf Fällungs- und Sorptionsreaktionen sowie unterschiedliche Mobilität verschiedener Redoxspezies.

4.1 Geochemische Systeme

Ein wichtiges Anliegen der hier vorgestellten Laboruntersuchungen war es, ein komplexes naturnahes Grundwassersystem unter kontrollierten Bedingungen im Labormaßstab zu untersuchen, d.h. ein "Down-Scaling" eines natürlichen Aquifers durchzuführen und somit eine Mittlerfunktion zwischen Modelluntersuchungen mit Einstoffsystemen und Pufferlösungen und den heterogenen komplexen großskaligen Feldstudien herzustellen *(vergl. Kapitel 1)*. Aufgrund der regionalen Verbreitung im norddeutschen Raum lag das Interesse hierbei in der Untersuchung geochemischer Systeme, wie sie in oberflächennahen Porenaquiferen vorkommen können.

Porengrundwasserleiter in Norddeutschland sind häufig aus pleistozänen Sanden aufgebaut, die durch Verwitterungsprozesse im oberflächennahen Bereich saure und in tieferen Bereichen karbonathaltige Milieubedingungen aufweisen. Der Bereich der Calcitlösung ist als Übergangszone damit ebenfalls im Grundwasser zu finden. Beispiele für derartige vertikale Milieuabfolgen sind in Multilevelbrunnen des Versuchsfeldes Segeberger Forst aufgeschlossen. Die hydraulischen und geochemischen Bedingungen dort wurden in den 70er und 80er Jahren im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe um Prof. Mattheß am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel beschrieben (z.B. *Schulz, 1977, Schröter, 1983, Ohse, 1983, Mattheß et al.,*

1992). *Abb. 4.1* zeigt ein typisches pH-Wert- und Redoxpotential-Profil aus dem Segeberger Forst (*Ohse 1983*). Die Deckschicht ist ein Eisen-Humuspodsol über entkalktem Sand mit einer Humusauflage (O_l), einem humosen Oberboden (A_h), einem Elutionshorizont (A_e), der an Huminstoffen, Eisen, Mangan und Aluminium verarmt ist, einem Anreicherungshorizont ($B_{h,fe}$), in dem die Huminstoffe sowie die Metalle angereichert sind, und dem sandigen entkalkten Ausgangsgestein (C). Bei einem Grundwasserstand von ca. 3.20 m reicht die Entkalkungstiefe in der dargestellten Meßstelle in den Grundwasserbereich hinein bis auf etwa 8 m unter Geländeoberkante (u.GOK), und darunter folgt die Calcit-Lösungszone, in der die pH-Werte in einer etwa 8 m mächtigen Schicht von 4 auf 8 ansteigen. Das geochemische Milieu umfaßt bezogen auf den pH-Wert somit beinahe das gesamte Spektrum von im Grundwasser üblichen Werten.

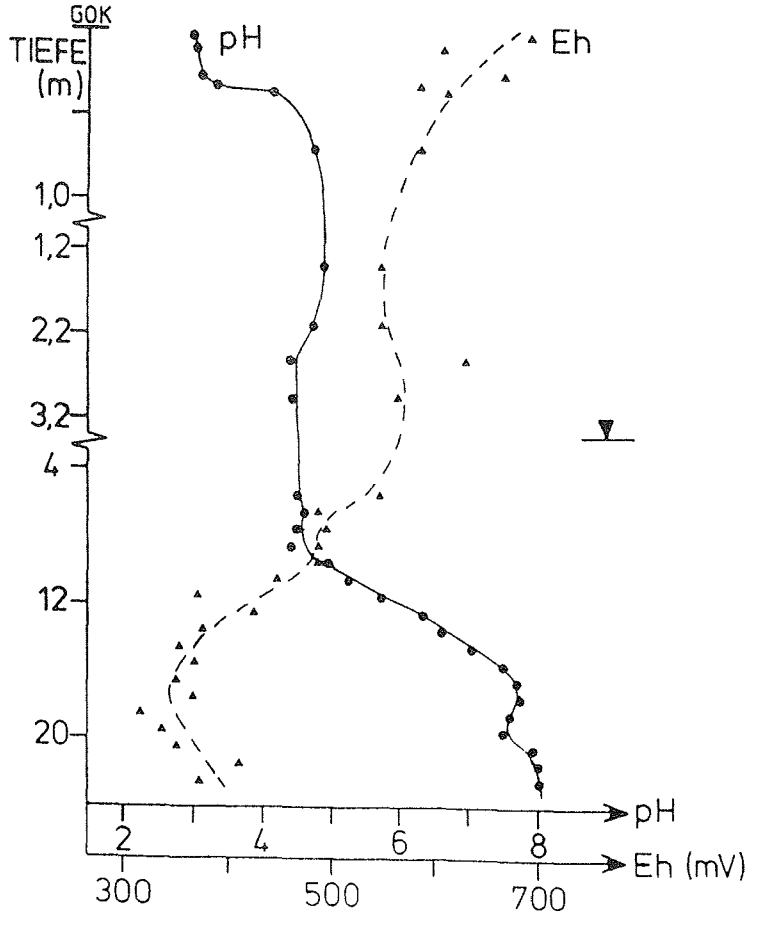


Abb. 4.1 Vertikale pH-Wert- und Redoxabfolge gemessen im Poren- und Grundwasser einer Bohrung mit Multilevelausbau im Segeberger Forst (Ohse 1983).

Tab. 4.1 Analysen der verwendeten natürlichen Grundwässer

	B 5.9	SF P6	KW
pH	7.4	4.6	7.6
Eh (mV)	312	362	355
Leitfähigkeit (µS/cm)	310	230	544
Konzentration (mg/L)	**B 5.9**	**SF P6**	**KW**
Na	13.5	14.8	17.6
K	0.8	2.0	2.64
Ca	41.0	10.7	101
Mg	4.4	3.7	10.9
Al	n.n.	3.85	n.n.
Si	8.4	4.6	12.8
Fe	n.n.	0.07	0.1
Mn	n.n.	0.14	n.n.
Cl^-	19.5	22.4	23.8
NO_3^-	24.3	12.7	2.1
HCO_3^-	53.0	n.n.	340
SO_4^{2-}	62.0	48.7	12.1
PO_4^{3-}	0.49	n.n.	n.n.

B 5.9: *Grundwasser aus der Calcitlösungszone, (Segeberger Forst, Multilevelbrunnen 5, Level 9)*
SF P6: *Grundwasser oberhalb der Calcitlösungszone, (Segeberger Forst, Pegel 6)*
KW: *Kalkgesättigtes Grundwasser (Wasserwerk Kiel)*
n.n.: *nicht nachweisbar*
n.b.: *nicht bestimmt*

Diese bei *Ohse (1983)* dargestellten geochemischen Abfolgen dienten als Ausgangspunkt für die Festlegung der in den Untersuchungen verwendeten geochemischen Systeme. So wurden zwei extreme Milieus sowie die Abfolge einer Calcitlösungszone simuliert. Für spezielle Fragestellungen wurde das saure System zusätzlich mit Goethit angereichert. Für die Durchführung der Versuche wurden z.T. natürliche Systeme aus dem Segeberger Forst (Sande aus nahegelegenen Aufschlüssen sowie Wässer aus unterschiedlichen Entnahmetiefen von Brunnen im Segeberger Forst), z.T. künstlich zusammengesetzte Geosysteme mit Quarzsand, Zusatzstoffen (Marmor, Goethit) und im Labor angemischten Versuchswässern verwendet. *Tab. 4.1* zeigt die Analyse der verwendeten natürlichen Grundwässer und *Tab. 4.2* die wichtigsten Eigenschaften der Sande aus dem Segeberger Forst. Künstliches saures Wasser wurde dem Wasser oberhalb der Entkalkungstiefe nachempfunden und aus praktischen Gründen im Labor angesetzt. Hierzu wurden die Chemikalien und Mengen in *Tab. 4.3* verwendet. Charakteristika der verwendeten Quarzsande T30 und T50 (Herstellerangaben der Fa. Schlingmeier, Schwülper b. Braunschweig) finden sich in *Tab. 4.4*. Der Quarzsand wurde vor der Verwendung mit Salzsäure gereinigt, um eventuelle Eisencoatings zu entfernen.

Tab. 4.2 Eigenschaften der verwendeten Sande

	entkalkter Sand (S)	kalkhaltiger Sand (S_k)
d10 (mm)	0.161	0.181
d60 (mm)	0.461	0.414
d60/d10	2.869	2.295
kf Beyer (m s^{-1})	$2.6*10^{-4}$	$3.3*10^{-4}$
kf Hazen (m s^{-1})	$3.0*10^{-4}$	$3.8*10^{-4}$
Porosität (%)	32	36
Lagerungsdichte(g cm^{-3})	1.85	1.7
Oberfläche (m^2)	30	19
pH_{CaCl2}	4.4	8.1
C_{org} (Gew.%)	0.053	0.057
C_{anorg} (Gew.%)	n.n.	0.35
KAK_{pot} (meq/100g)	1.2	1.2
Fe_{amorph} (meq/100g)	1.5	1.5
Fe_{krist} (meq/100g)	3.4	3.1
Al_{amorph} (meq/100g)	8.2	0.4
Mn (meq/100g)	2.0	0.7

Tab. 4.3 Zusammensetzung des im Labor angesetzten Versuchswassers

Salz	Molgewicht	Einwaage (mg/L)
NaCl	58.44	36.23
$NaNO_3$	85.00	1.96
KNO_3	101.11	5.16
$CaSO_4 * 2H_2O$	172.18	45.97
$MgCl_2 * 6H_2O$	203.31	1.22
$Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$	256.43	16.92
$MgSO_4 * 7H_2O$	246.48	19.72
$MnSO_4 * H_2O$	169.07	0.51
$Al_2(SO_4)_3 * 19\ H_2O$	630.45	47.98

Für die Simulation einer Calcitlösungszone wurde Quarzsand mit 0.2 bis 2 Gew. % Calcit (Carrara-Marmor) gemischt und die Mischungen so in eine Säule eingebaut, daß der Calcitgehalt in Fließrichtung anstieg. *Abb. 4.2* zeigt vergleichend den Aufbau zweier Säulen mit und ohne Calcitschichtung.

Tab.4.4 Herstellerangaben zur Charakterisierung der verwendeten Quarzsande

	S 30 T	S 50 T*
D 50 (mm)	0.48	1.28
Oberfläche (m^2)	52	17
SiO_2 (Gew.%)	99.6	99.6
Al_2O_3(Gew.%)	0.12	0.12
CaO (Gew.%)	0.02	0.02
Fe_2O_3(Gew.%)	0.02	0.02
Na_2O(Gew.%)	0.01	0.01
K_2O (Gew.%)	0.01	0.01
TiO_2(Gew.%)	0.07	0.07

* wurde als Filterkies verwendet

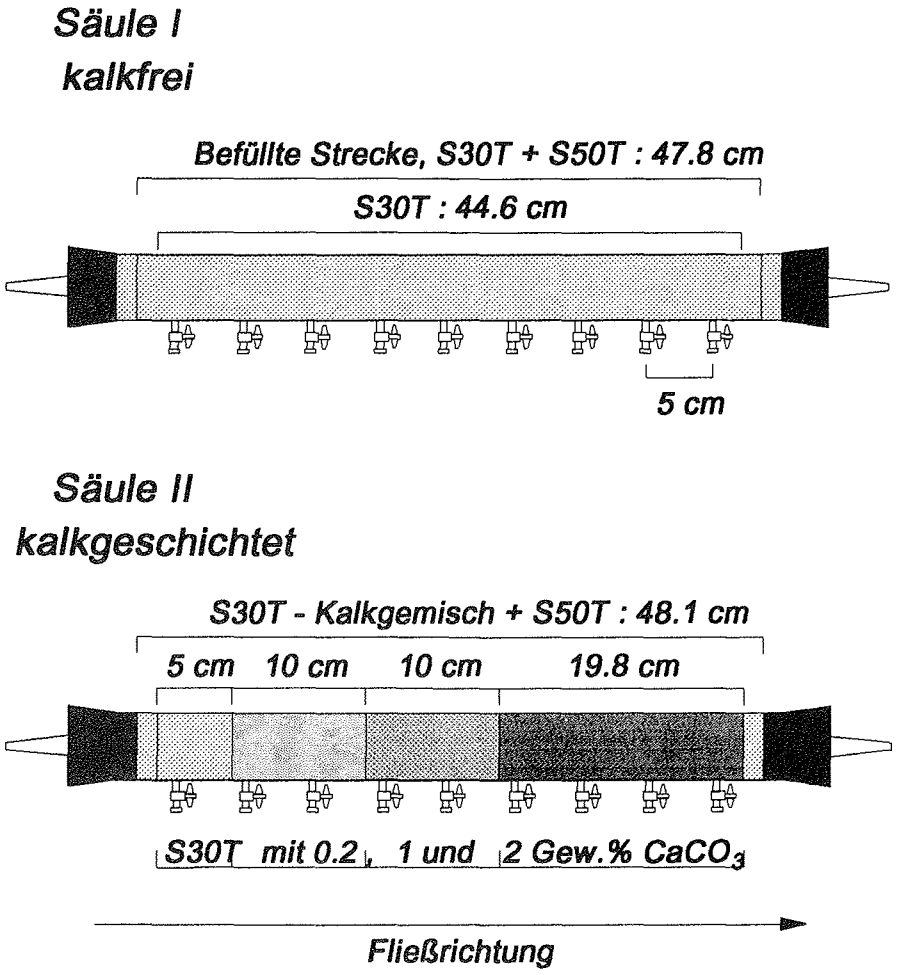


Abb. 4.2 Aufbau von Säulen zur Simulation eines sauren Grundwasserleiters und einer Calcitlösungszone

In den Systemen mit Goethit wurde ein mit Soda aus einer Fe(II)-Sulfatlösung gefälltes Mineral verwendet und dem Quarzsand in unterschiedlichen Mengen zugemischt. Bei dem Aufbau verschiedener geochemischer Systeme mußte berücksichtigt werden, daß Sand und Wasser unterschiedlicher Herkunft waren. Um einen möglichst stationären Zustand im Gleichgewicht zwischen Austauschern und Porenwasser zu erreichen, wurde daher vor jedem Versuch eine Vorphase zur Gleichgewichtseinstellung eingeschaltet. Als Kontrollparameter wurden dabei im Eluat pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen. Die zur Gleichgewichtseinstellung notwendigen Zeitspannen waren unterschiedlich lang und hingen vom Material ab. So wurde beispielsweise in Systemen mit Goethit ein nahezu stationäres Gleichgewicht erst nach Wochen erreicht.

4.2 Stoffauswahl

Vor dem Hintergrund der Grundwassergefährdung durch Altlasten, Deponien, atmosphärische diffuse Einträge mit Versauerungseffekten oder auch landwirtschaftliche Nutzung sind eine Vielzahl von Stoffen für Untersuchungen zum Transportverhalten im Grundwasser von Interesse. Im Bereich der anorganischen Schadstoffe sind dies vor allem die Schwermetalle, die bezogen auf stoffspezifisches Verhalten im Untergrund eine überaus heterogene Stoffgruppe sind, da sie kationisch und anionisch, mit einer Vielzahl von Liganden komplexiert und z.T. in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen können. Die anionischen Spezies sind typischerweise Oxoanionen, so daß neben der Gruppe der Schwermetallkationen auch Vertreter der Oxoanionen in die Stoffauswahl aufgenommen wurden.

Das Verhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen ist sehr stark vom geochemischen Milieu abhängig, wobei vor allem pH-Wert und Redoxbedingungen wichtige Parameter darstellen. Sowohl in Bezug auf Lösungs/Fällungsprozesse als auch bezogen auf Sorptionsvorgänge kann mit den oben geschilderten geochemischen Systemen ein breites Verhaltensspektrum der Stoffe erfaßt werden. Als Vertreter der Schwermetalle wurden Cadmium, Kupfer und Chrom ausgewählt, die sich in Bezug auf ihr Verhalten im Untergrund stark unterscheiden. Aufgrund seiner hohen Toxizität ist vor allem das Cadmium sehr gut untersucht. Es ist bekannt, daß es im sauren Milieu sehr mobil sein kann, während steigende pH-Werte die Mobilität herabsetzen. Das Kupfer ist ein verbreitetes Schwermetall mit geringerer Toxizität und geringerer Mobilität, wobei aber Komplexbildung, vor allem mit organischen Komponenten, die Mobilität stark erhöhen kann. Chrom wurde ausgewählt, da es in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommt (vor allem Cr(III) und Cr(VI)) und sich diese Oxidationsstufen im Transportverhalten sehr stark unterscheiden. Während Cr(III) relativ stark festgelegt wird, ist Cr(VI) als Chromation (ein Oxoanion) in vielen geochemischen Milieus sehr mobil.

Das Arsen ist ebenfalls ein Schadstoff, der in verschiedenen Oxidationsstufen umweltrelevant ist, gehört aber aufgrund der etwas geringeren Dichte nicht mehr zur Gruppe der Schwermetalle. Es wurde daher hier unter dem Begriff Oxoanionen miterfaßt. Die reduzierte Form (As(III)) ist wesentlich mobiler als die oxidierte Form (As(V)) und über die Umwandlungskinetik ist bislang wenig bekannt.

Das Orthophosphat ist ein Oxoanion, das in Bezug auf die Grundwasserproblematik bislang nicht in Erscheinung getreten ist. Ähnlich wie Nitrat wird es in großen Mengen als Dünger verwendet. Es gelangt durch Abschwemmung an Partikel gebunden in Oberflächengewässer und wird in den Sedimenten angereichert. Die steigende Phosphorversorgung der Oberflächengewässer trägt wesentlich zu Eutrophierungsphänomenen bei. Aufgrund niedriger Löslichkeiten von Al-, Fe- und Ca-Phosphaten sowie starker Sorption von Phosphat ist die Mobilität im Untergrund relativ gering. Dennoch gibt es geochemische Randbedingungen, unter denen der Phosphattransport in gelöster Form erheblich sein kann.

Neben den genannten Aspekten für die Stoffauswahl basiert die Stoffzusammenstellung auf der Arbeitshypothese, die in *Tab. 4.5* zusammengestellt ist. Hierbei wurde auf der Basis vorliegender Literatur versucht, einen Überblick zum erwarteten Transportverhalten in den betrachteten vier geochemischen Systemen zu geben, um bei der Stoffauswahl ein breites Spektrum an möglichem Verhalten abzudecken. Die qualitative Bewertung des Transportverhaltens in *Tab. 4.5* basiert hauptsächlich auf einer Vielzahl bereits vorliegender Erkenntnisse in der Literatur, z.T. auch auf eigener Einschätzung. Die Untersuchungen wurden nicht für alle Stoffe in allen Systemen durchgeführt. Die Kombinationen werden für jeden Stoff in den kurzen methodischen Abschnitten im jeweiligen Ergebnisteil (*Kapitel 5)* dargestellt. Dort wird auf die Umweltrelevanz der ausgewählten Stoffe sowie die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zum Transportverhalten in Aquifersystemen eingegangen.

Tab. 4.5 Zu erwartende Mobilität der ausgewählten Schwermetallkationen und Oxoanionen in den vier Geosystemen

	saures Milieu	*+ Goethit*	*Kalklösungszone*	*Kalksättigung*
Cadmium	+++	+	+	-
Kupfer	++	+	-	-
Chrom (III)	++	-	-	-
Chromat	++	+	++	+++
Arsenat	+	+	+	++
Arsenit	+++	++	+++	+++
Phosphat	-	-	+++	-

+++ sehr mobil (Retardation 1-2) *++ mäßig mobil (Retardation 2-5)*
+ schwach mobil (Retardation > 5) *- weitgehend immobil (fixiert)*

Die kationischen Schwermetalle Cadmium, Kupfer und Chrom(III) sind unter sauren Bedingungen in reinem Sand sehr mobil, wobei die Reihenfolge der Mobilität Cd >> Cu > Cr zu erwarten ist. Dagegen ist die Mobilität für diese Stoffe unter Kalksättigungsbedingungen extrem gering, da sie auf unterschiedliche Weise fixiert werden. Ziel der Untersuchungen mit diesen Stoffen ist in erster Linie, die Prozesse bei der Retention im kalkhaltigen Milieu zu differenzieren. Hierzu wurden die Stoffe dann vor allem in der Kalklösungszone untersucht. Untersuchungen zum Sorptionsverhalten der Schwermetalle an Goethit sind in der Literatur beschrieben und wurden in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Die Oxoanionen verhalten sich prinzipiell anders als die Schwermetallkationen, wobei das Phosphat eine Sonderstellung einnimmt. Die pH-Wert-abhängige Ladung der Oberflächen ist ein entscheidender Faktor, der das Sorptionsverhalten steuert. Darüber hinaus ist die Fähigkeit zur Bildung von Oberflächenkomplexen wichtig. Daher stand bei Chromat, Arsenat und Arsenit das Verhalten in reinem Quarzsand und im System mit Goethit im Vordergrund des Interesses, wobei in der Literatur zwar Hinweise auf die Mobilität zu finden sind, allerdings vergleichbare Transportuntersuchungen fehlen. Aufgrund der löslichkeitsbegrenzenden Festphasen unter Al-reichen bzw. Ca-reichen Milieubedingungen und der sehr starken Sorption an Goethit wurde das Phosphat in einem spezifischen natürlichen System untersucht, in dem die Löslichkeit optimal ist.

4.3 Säulenversuche

Zur Untersuchung von Stoffen in Hinblick auf ihr Transportverhalten im sandigen Grundwasserleiter werden häufig Laboruntersuchungen in wassergesättigten Säulen durchgeführt (*z.B. Klotz, 1973, Schröter, 1983, Isenbeck et al., 1987, Selim & Amacher, 1988, Brusseau et al., 1989, Bürgisser, 1994, Hamer & Sieger, 1994*). Die Auswertung der Konzentrations-Zeitverteilung am Säulenende gibt Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen dem in die Säule eingebauten Material und dem in Wasser gelösten Stoff. Dabei werden die Konzentrations-Zeitverteilungen in der Regel auf Konzentration und Porenvolumen normiert, so daß unabhängig von Eingabekonzentration und Durchflußgeschwindigkeit Durchgangskurven miteinander verglichen werden können. Zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen fester Matrix und flüssiger Phase in der Säule wird häufig ein nicht-reaktiver Stoff (idealer Tracer) in den Versuchen mitgeführt bzw. die hydrodynamischen Parameter der Säule (effektives Porenvolumen und Dispersivität) werden in getrennten Tracerversuchen bestimmt. Im Erscheinungsbild der Durchgangskurven bilden sich Prozesse und Prozeßkinetiken unterschiedlich ab (*vergl. Kap. 3*).

Zur Bearbeitung unterschiedlicher Schwerpunkte wurden für die vorliegende Arbeit verschiedene Versuchsmethoden angewandt. Grundsätzlich sind Versu-

che im offenen und im geschlossenen System zu unterscheiden. Säulenversuche mit geschlossenem Wasserkreislauf wurden für die Bestimmung von Sorptionsparametern eingesetzt. Neben den vielfach beschriebenen Säulenversuchen in offenen Systemen kamen speziell zur näheren Charakterisierung von Sorptionskinetik Säulenversuche mit Durchfluß-Unterbrechung zum Einsatz. Vorgänge in einer Calcitlösungszone wurden in Versuchen mit Probenahmen entlang des Fließweges untersucht. Hier ging es in erster Linie um die Differenzierung zwischen Lösungs-Fällungsreaktionen, der Bildung von festen Lösungen sowie reversiblen Sorptionsvorgängen.

Säulenversuche im Umlaufverfahren (geschlossener Wasserkreislauf) zur Bestimmung von Sorptionsparametern.

Säulenversuche in Umlaufsäulen sind zur Bestimmung von Sorptionsparametern im Fließfeld sehr gut geeignet, da sowohl die Sorptionsraten als auch Isothermen für das Sorptionsgleichgewicht gefunden werden können. Aufgrund des im Vergleich zu Batchversuchen höheren Aufwandes wurden diese Versuche lediglich für Arsenat durchgeführt. Dabei wurden Säulen von 14 cm Länge und einem Durchmesser von 3 cm verwendet. Die Lösung wurde im geschlossenen Kreislauf durch die Säule gepumpt und nach sieben Tagen beprobt. Die Versuche wurden parallel mit verschiedenen Arsenatkonzentrationen durchgeführt und Affinitäten und Sorptionsmaxima von two-site Langmuir-Isothermen kalkuliert. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden die Tracerlösungen gewechselt und mit reinem Versuchswasser desorbiert. Auch für die Desorption wurden Gleichgewichtsparameter abgeleitet. Für eine Konzentrationsstufe (15 mg/L, entspricht der Eingabekonzentration für den Transportversuch) wurde der zeitliche Verlauf der Sorption bzw. Desorption aufgenommen und Ratenkoeffizienten berechnet. Die in diesen Versuchen ermittelten Parameter wurden für die Modellierung unabhängiger Säulenversuche mit Arsenat verwendet (*vergl. Abschnitt 5.2*). Der Versuchsaufbau ist bei *Hamer & Sieger (1994)* näher beschrieben.

Säulenversuche mit kontinuierlichem Durchfluß (offenes System)

Säulenversuche in offenen Systemen sind die Grundform der bekannten Versuchsvarianten und in der Literatur vielfach beschrieben. In der Regel sind Versuche mit punktförmiger und kontinuierlicher Stoffeingabe zu unterscheiden. Für die Untersuchung physikalischer Transportvorgänge werden häufig Versuche mit Dirac-Eingabe durchgeführt (z.B. *Klotz, 1973, Schröter, 1983*). Um die Wechselwirkungen zwischen Gestein und im Wasser gelöstem Stoff zu beschreiben, sind derartige Versuche nur selten geeignet, da die Löslichkeit der interessanten Stoffe häufig gering ist und durch Verdünnungs- und Dispersionsvorgänge sowie die zu erwartenden geochemischen Wechselwir-

kungen die Konzentration des Stoffes sehr schnell unter die analytische Nachweisgrenze sinkt. Daher ist bei dieser Fragestellung die permanente Stoffeingabe wirkungsvoller. Die hydrodynamischen Säulenparameter sollten falls möglich in unabhängigen Tracerversuchen bestimmt werden, um Interaktionen zwischen idealem und reaktivem Tracer (z.B. Chloro-Komplexbildung bei Verwendung von Cadmium und Chlorid) oder auch die Erhöhung der Leitfähigkeit und damit Auswirkungen auf die Ionenaktivitäten zu vermeiden.

Säulenversuche mit Durchfluß-Unterbrechung (offenes System)

Zur Untersuchung von Sorptionskinetik können Versuche mit Durchflußunterbrechung durchgeführt werden. Hierbei wird nach Erreichen einer Konzentration am Säulenende von ca. 60 und 80 % der Eingabekonzentration der Durchfluß für eine bestimmte Zeitspanne (hier 24 Stunden) unterbrochen. Während dieser Phase nimmt die Porenwasserkonzentration in der Säule bei langsamen Sorptionsprozessen ab, da sich während der Strömung kein Gleichgewichtszustand zwischen Porenwasser und Feststoff eingestellt hatte. Bei erneutem Durchströmen der Säule wird zunächst ein Porenvolumen ausgetauscht, dann steigt die Durchgangskurve in charakteristischer Art und Weise wieder an. Die Modellierung dieser Vorgänge ermöglicht eine genauere Anpassung der kinetischen Koeffizienten (*vergl. Kapitel 2, Abb. 2.2)*

Säulenversuche mit Probenahmen entlang des Fließweges

Neben der Konzentrations-Zeitverteilung am Säulenauslauf können auch entlang des Fließweges über Probenahmehähne Wasserproben entnommen werden. *Abb. 4.3* zeigt das Schemabild eines typischen Versuchsaufbaus, wie er in den vorliegenden Untersuchungen verwendet wurde. Die verwendeten Säulen sind Plexiglasrohre von 5 cm Durchmesser und 20 - 50 cm Länge, die an beiden Enden mit Gummistopfen verschlossen sind. Entlang des Fließweges sind im Abstand von 5 cm Probenahmehähne angebracht. Die Säule wird von unten nach oben mit konstanter Durchflußrate mit Versuchswasser durchströmt. Die Wasserversorgung erfolgt mit einer Schlauchpumpe, so daß durch Wahl des Schlauchdurchmessers und der Pumprate die Durchflußgeschwindigkeit geregelt werden kann. Die Tracerlösung wird kontinuierlich aus einem Vorratsbehälter gepumpt. Am Säulenauslauf können in wählbaren Zeitabständen Proben in einen Autosampler gesammelt werden. Die Beprobung der Probenahmestellen entlang des Fließweges erfolgt punktuell. Dabei werden die Hähne von oben nach unten beprobt, damit die Säule konstant wassergesättigt bleibt. Während dieser Beprobung werden jeweils die Partien oberhalb des Hahnes nicht durchströmt, was Einfluß auf die Form der Zeit-Konzentrationsverteilung am Säulenende hat.

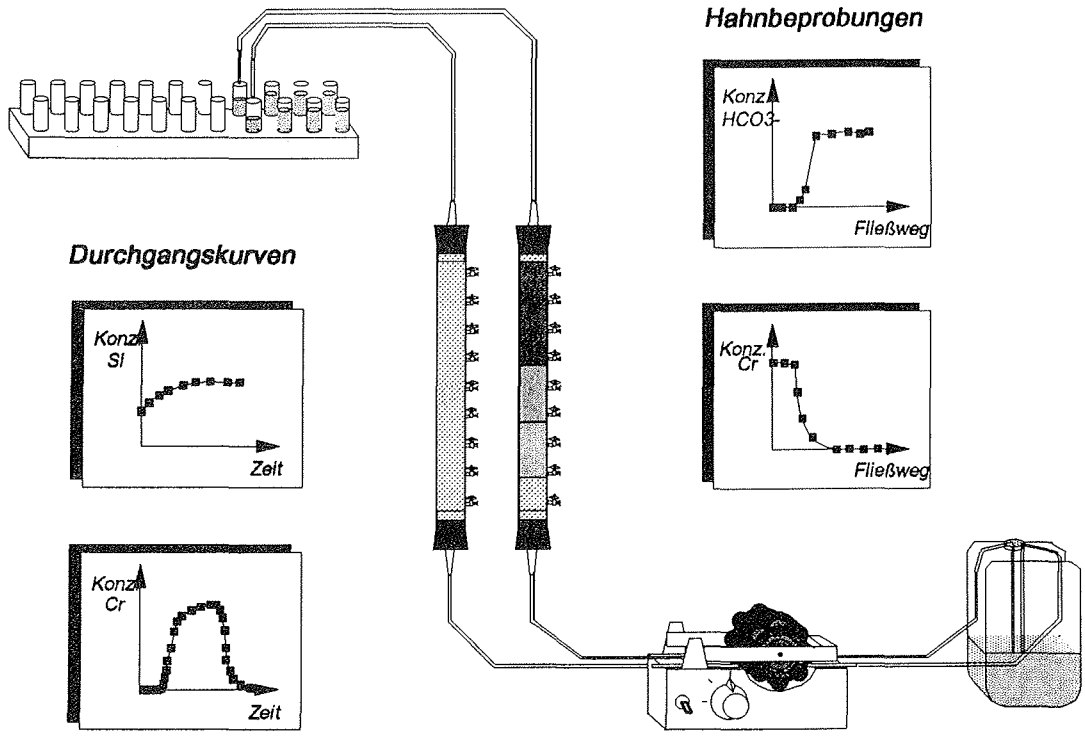


Abb. 4.3: Versuchsaufbau für Säulenversuche mit Beprobungsmöglichkeit entlang des Fließweges.

Nach Erreichen der Maximalkonzentration am Auslauf der Säule wurden häufig Desorptionsversuche durchgeführt, d.h. die Säulen wurden mit Wasser durchströmt, und die desorbierbaren Anteile des jeweiligen Schadstoffes bilanziert. Die Elution des Säulenmaterials mit Versuchswasser wurde in zwei Beispielen (Phosphat, Chromat) durchgeführt.

4.4 Batchversuche in Lösungen und Sand-Wasser-Systemen

Die Löslichkeit eines Stoffes in Wasser ist die wichtigste Eigenschaft in Hinblick auf seine Mobilität im Grundwasser. Sind die löslichkeitsbegrenzenden Festphasen bekannt, kann sie aus der Löslichkeitskonstanten nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden. In komplexen Geosystemen treten jedoch häufig inkongruente Lösungen auf. Für die begrenzenden Zwischenphasen fehlen in der Regel Konstanten. Batchversuche in Lösungen ermöglichen zumindest eine grobe Plausibilitätskontrolle der vorhandenen Daten. In diesem Sinne wurden Löslichkeitsstudien mit den ausgewählten Stoffen durchgeführt. Dabei wurden zum einen Pufferlösungen verwendet und die Löslichkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgezeichnet, zum anderen Fällungsversuche in Säuleneluaten

durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden mit modellierten Werten verglichen. Fällungsstudien in Säuleneluaten waren notwendig, um oberflächenaktive Sorptions-und Fällungsvorgänge von Ausfällungen aufgrund von Löslichkeitsüberschreitungen zu differenzieren. Ein wichtiger Aspekt bei der Versuchsdurchführung ist die Berücksichtigung einer Fällungskinetik.

Batchversuche in Sand-Wasser-Systemen werden häufig in der Literatur beschrieben. Sie werden hauptsächlich durchgeführt, um Sorptionsparameter zu bestimmen. In der Regel findet man Schüttelversuche mit Pufferlösungen und Boden bzw. Sandmaterial, wobei das Verhältnis von fester zu flüssiger Phase in einem weiten Bereich variiert.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Schüttelversuche mit einem sehr engen Wasser- zu Sand-Verhältnis von 5:4 durchgeführt. Dabei wurde jeweils das Material und das Wasser aus dem entsprechenden Säulenversuch verwendet. Die so erhaltenen Sorptionsisothermen ließen sich für die Modellierung der Durchgangskurven verwenden. Kinetische Koeffizienten können aus Schüttelversuchen nicht bestimmt werden (vergl. Kapitel 5 und 6).

Die Methodik der Schüttelversuche ist detailliert bei *Fic & Isenbeck-Schröter (1989)* sowie *Hamer & Sieger (1994)* beschrieben.

4.5 Analysenumfang und Analysenmethoden

Der Analysenumfang war in den verschiedenen Versuchen unterschiedlich je nach Fragestellung und Schwerpunktsetzung. Während eines Säulenversuches wurden die eingesetzten Tracersubstanzen am Säulenauslauf in ausgewählten Proben analysiert, bis ein Konzentrationsplateau erreicht war. Dabei war die Probendichte von der Durchgangskurve abhängig. Im Anstieg der Kurve wurde mit hoher Probendichte, bei Erreichen des Plateaus nur noch mit erniedrigter Probendichte analysiert. Es wurden bei jedem Versuch stichprobenartig allgemeine Milieuparameter und Ionengehalte mitgemessen, vor allem um mit geochemischen Modellierungen arbeiten zu können. In den Versuchen zum Verhalten von Schwermetallen in der Calcitlösungszone wurden zu mehreren Zeitpunkten Proben entlang des Fließweges entnommen, die auf Milieuparameter und die Hauptkationen und -anionen analysiert wurden. Diese Analysen dienten der genauen Beschreibung des Milieus vor und während der Schwermetallzugabe. Die für die einzelnen Parameter eingesetzten Analysenmethoden und Meßgeräte sind der *Tabelle 4.6* zu entnehmen.

Tab. 4.6 Analytische Methoden für die Porenwasseranalytik und Meßgeräte

Parameter	Methode und Meßgerät
Na, K, Li	Flammenphotometer (aa/as-Spectrometer Instr. Laboratory)
Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Si, P Na, K, Li, Cd,Cu,Cr,As	ICP-AES (ICP/6000 Perkin Elmer)
As	ICP-AES (Hydridtechnik nach Nölte, 1990)
Al	ICP-MS (Sola Finnigan-Mat)
As(III)	Polarograph (Metrohm)
Cu, Cd, Cr	AAS (Perkin Elmer 1100)
PO_4^{3-}	Methode nach Grasshoff (Spektralphotometer Zeiss PM 2 DL)
F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4	Anionenchromatographie (Dionex 2110 bzw. Knauer)
Alkalität	Tritration auf pH 4.3 (pH-Elektrode, WTW 198)
anorganisch C	TOC Analyzer (TOC-5050 Shimadzu)
pH	pH-Elektroden, WTW Digi 510, WTW 198
Eh	Redox-Elektroden (Ag/AgCl) (Schott, Ingold), WTW 196, Titroprozessor (Orion Research)
O_2	O_2-Elektrode (WTW), WTW Microprocessor Oximeter, Oxi 196
Leitfähigkeit	Leitfähigkeitsmeßzelle LS 1/T-1,5 (WTW)
Temperatur	Leitfähigkeitsmeßgerät LF 191 (WTW)

5. *Untersuchungsergebnisse*

Im folgenden *Kapitel 5* werden die aus den in *Kapitel 1* aufgeführten Einzelarbeiten extrahierten Untersuchungsergebnisse nach Substanzen gegliedert vorgestellt. Begonnen wird mit dem Orthophosphat, da anhand dieses Beispiels das Modellierkonzept sowie die grundsätzlichen Methoden der Parameterfindung für die Modellierung diskutiert werden können. Anschließend werden die Versuche mit Arsen (As(III) und As(V)) vorgestellt. Hier sind weiterentwickelte Versuche durchgeführt worden, und es liegen umfangreiche Parametersätze zur Modellierung des Arsenat-Transportes vor. Danach folgt die Darstellung der Chromuntersuchungen, zunächst Chromat und dann Cr(III). Beim Chromat steht die Modellierung im Vordergrund, wobei vergleichend COTAM und SOTS eingesetzt wurden. Am Beispiel des Cr(III) werden zwei geochemische Systeme verglichen, die in den Versuchen anhand von Porenwasseranalysen entlang des Fließweges detailliert beschrieben wurden. Die Untersuchungen mit Kupfer und Cadmium schließen sich an. Die Aufklärung der mobilitätssteuernden Prozesse in einer Calcitlösungszone bildet auch hier den Schwerpunkt. Dabei steht die Diskussion experimenteller Resultate im Vordergrund. Für jeden Einzelstoff wird zunächst kurz die Umweltrelevanz aufgezeigt und wichtige Erkenntnisse zum Transportverhalten des Stoffes im Grundwasser dargestellt. Die Versuchsmethoden und Materialien (*vergl. Kapitel 4*) werden jeweils kurz spezifiziert. Die Untersuchungsergebnisse werden interpretativ vorgestellt und direkt diskutiert.

5.1 *Orthophosphat*

Die Verunreinigung von Oberflächengewässern mit Phosphor verursacht durch öffentliche und industrielle Abwässer sowie landwirtschaftliche Düngung führt überall dort zu Eutrophierung, wo Phosphor der limitierende Faktor für die Produktion von Biomasse ist. Dies ist vor allem in stehenden Gewässern der Fall. In der Bundesrepublik Deutschland konnte der Phosphoreintrag in die Gewässer zwischen 1975 und 1987 von ca. 100 000 t auf etwa 70 000 t reduziert werden *(Hamm, 1989)*. Diese Reduktion ist hauptsächlich auf den Ersatz von Phosphaten in Wasch- und Reinungsmitteln sowie verbesserte Kläranlagentechnik zurückzuführen. Dennoch bestehen die Probleme mittelfristig weiter, da die Phosphate in Sedimenten festgelegt sind und durch permanente Freisetzung die Phosphorkonzentrationen in den Oberflächengewässern noch über Jahrzehnte erhöht sein werden (*van Eck, 1982, Nriagu & Moore, 1984, Hamm, 1989).*

Im Gegensatz zu Nitrat und Pflanzenschutzmitteln wurde bisher keine Grundwasserkontamination mit Phosphor dokumentiert, obwohl große Mengen an Phosphor-haltigen Düngemitteln auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht werden. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, daß der Phosphor im Boden zurückgehalten wird. Der vertikale Transport mit dem Sickerwasser wird

durch die Lösungsgleichgewichte zu Calcium-, Aluminium- und Eisenphosphaten, Anionenaustauschprozesse sowie spezifische Sorptionprozesse an Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden bzw. -hydroxiden begrenzt.

Veith & Sposito (1977) und *Sposito (1982)* diskutierten die Verwendbarkeit der Langmuir-Isotherme, um Sorptionsprozesse zu beschreiben, da Isothermen und Verteilungskoeffizienten häufig eine Vielzahl von Festlegungsprozessen beschreiben, die meßtechnisch quantitativ nicht differenziert werden können. Zur Beschreibung des Phosphattransportes verwendeten *Mansell et al. (1977)* eine Transportgleichung, in der reversible ratenabhängige Adsorptions-Desorptionsprozesse berücksichtigt waren, und fügten einen irreversiblen Senkenterm ein, um die chemische Immobilisierung (Fällung und Oberflächenfällung) zu erfassen. *Wegner (1988)* simulierte das Transportverhalten von Phosphat mit dem Modell DISPER *(Flühler & Jury, 1983)* und fügte eine sigmoidale Funktion ein, die unabhängig von chemischen Milieuparametern Fällungsprozesse beschreiben sollte. Beide Modellansätze konnten durch Parameteranpassung dazu verwendet werden, spezifische Resultate zu interpretieren, eine Übertragung der Ergebnisse auf andere geochemische Konditionen war jedoch nicht möglich.

In der vorliegenden Untersuchung werden die geochemischen Randbedingungen beschrieben, die den Phosphattransport im wassergesättigten Bereich limitieren. Dabei wird versucht, die Retentionsprozesse zu differenzieren, wobei geochemische Modellierung auf der Basis der Gleichgewichtsthermodynamik mit einem Transport-Sorptionsmodell kombiniert wird. Das Ziel ist, das Transportverhalten für unterschiedliche geochemische Milieubedingungen prognostizieren zu können. Mineralgleichgewichte und die Phosphor-Speziation im komplexen System wurden mit dem Programm PHREEQE (*Parkhurst et al., 1980*) berechnet. Die Transportsimulation wurde mit dem Programm COTAM (Hamer & Sieger, 1994) durchgeführt, Die praktischen Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeiten von *Linnemann (1989), Möller (1989)* und *Döring (1990)* durchgeführt. Wesentliche Teile dieses Abschnittes sind bereits veröffentlicht *(Isenbeck-Schröter et al., 1993)*.

5.1.1 Versuchssysteme und Material

Die Löslichkeit der Orthophosphorsäure ist in vielen natürlichen geochemischen Systemen begrenzender Faktor für ein Auftreten in Lösung bzw. den Massentransfer mit dem Wasser. Um den Stoffffluß mit dem Grundwasserstrom untersuchen zu können, wurde daher ein geochemisches Milieu ausgewählt, in dem die Phosphat-Löslichkeit hoch ist. Bei niedrigen pH-Werten im Grundwasser ist die P-Löslichkeit durch Aluminium oder Eisen limitiert. Im kalkhaltigen Milieu sind meist die Gehalte an Calcium so hoch, daß Calciumphosphate löslichkeitsbegrenzend wirken. Die Basisdatensätze geochemischer Modellprogramme enthal-

ten die Löslichkeitskonstanten mineralogisch nachweisbarer reiner Festphasen. Dagegen werden in der Natur wasserreiche Phasen bzw. Mischphasen gebildet, die erst durch Alterung bzw. Umkristallisation diesen o.g. Mineralphasen entsprechen. Die thermodynamischen Daten lassen sich jedoch häufig verwenden und beschreiben das Lösungsgleichgewicht zufriedenstellend. Für Phosphat wurden daher Apatit und Variskit als Mineralphasen im Gleichgewicht angenommen. Modellrechnungen mit PHREEQE unter Verwendung der Wasseranalysen (*Tab. 4.1, Kapitel 4*) zeigen dieses für die ausgewählten Wässer. Die P-Löslichkeit ist in dem Wasser aus der Calcitlösungszone am höchsten und es wurde daher für die Untersuchungen ausgewählt. Durch Gleichgewichtseinstellung mit dem Sand ändern sich die geochemischen Bedingungen. Der Vergleich der Analysen (*Tab. 5.1)* belegt, daß vor der Gleichgewichtseinstellung Calcium, nachher Aluminium die Phosphatlöslichkeit begrenzt.

Tab. 5.1 Zusammensetzung des Wassers aus der Calcit-Lösungszone vor (be) und nach (ae) Gleichgewichtseinstellung mit dem Versuchssand

	$B\ 5.9_{be}$	$B\ 5.9_{ae}$
pH	*7.4*	*5.5*
Eh (mV)	*312*	*337*
(mg/L)	$B\ 5.9_{be}$	$B\ 5.9_{ae}$
Na	*13.5*	*16.6*
K	*0.8*	*3.9*
Ca	*41*	*33*
Mg	*4.4*	*4.5*
Al	*n.d.*	*0.1*
Si	*8.4*	*11.5*
Fe	*n.d.*	*0.05*
Mn	*n.d.*	*3.0*
F^-	*n.d.*	*1.0*
Cl^-	*19.5*	*23.9*
NO_3^-	*24.3*	*23.6*
$HCO3^-$	*53*	*9.2*
SO_4^{2-}	*62*	*77*
PO_4^{3-}	*0.49*	*0.14*
Mineral	*Hydroxylapatit*	*Variskit*
P-Löslichkeit (mg/L)	*0.56*	*0.12*

Das Transportverhalten wurde in vier Säulenversuchen mit drei unterschiedlichen Darcygeschwindigkeiten (0.09, 0.24, 0.31 m/d) charakterisiert. Vor der Phosphateingabe wurde zunächst eine Elutionsphase zur Gleichgewichtseinstellung an den Austauschern durchgeführt. Bei konstanten pH-und Leitfähigkeitswerten wurde dann mit der Tracereingabe (C_0 = 3 mmol/L bzw. 285 mg/L,

eingegeben als KH_2PO_4) begonnen. Der Lösung wurde LiCl als idealer Tracer in einer Konzentration von 3 mmol/L zugesetzt. Die Proben wurden am Säulenauslauf über einen Fraktionssammler in 15- bzw. 30-minütigem Abstand gesammelt. In den Proben wurden nach Filtration über 0.2 µm Filter Chlorid (am Anfang des Versuches bis zum Plateau) und Phosphat (zunächst stichprobenartig, im Anstieg häufig) analysiert. Weiterhin wurden in typischen Bereichen der Durchgangskurve (vor Auftreten, im Anstieg, auf dem Plateau) Analysen auf die Hauptionen durchgeführt, um geochemisch modellieren zu können. Zur genauen Bestimmung des Durchflusses wurden die Proben gewogen. Nach Abschluß der Transportversuche wurde das Säulenmaterial eluiert und eine P-Bilanz für die Säule aufgestellt.

Ergänzend zu den Säulenversuchen wurden Schüttelversuche zum Sorptionsverhalten durchgeführt. 40 g Versuchssand (Segeberger Forst, saurer Sand) wurden mit 50 ml Wasser 24 h geschüttelt. Orthophosphat wurde als KH_2PO_4 in Konzentrationen von 0.1, 1, 2, 3, 5, 10 und 100 mmol/L zugegeben. Nach 168 h hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt. Sorptionsraten wurden durch Beprobung über Zeitintervalle zwischen 0.1 und 168 Stunden ermittelt. Die Ergebnisse der Schüttelversuche wurden nach *Sposito (1982)* (Isothermenparameter) sowie durch Anpassung der Ratenkoeffizienten an den zeitlichen Sorptionsverlauf ausgewertet.

5.1.2 Ergebnisse der Schüttelversuche

Aus den Schüttelversuchsergebnissen wurde nach der in *Kapitel 2* beschriebenen Methode von *Sposito (1982)* eine Two-Site Langmuir-Isotherme ermittelt *(Abb. 5.1)*. Diese Isotherme ist für den Fall zutreffend, daß lediglich eine monomolekulare Schicht angelagert wird, Oberflächenfällung kann damit nicht beschrieben werden. In *Abb. 5.2* ist die relative sorbierte Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Durch Anpassung der Kurve ergaben sich unter Verwendung der Langmuir Parameter in *Abb. 5.1* die Ratenkoeffizienten erster Ordnung für die beiden Teilisothermen.

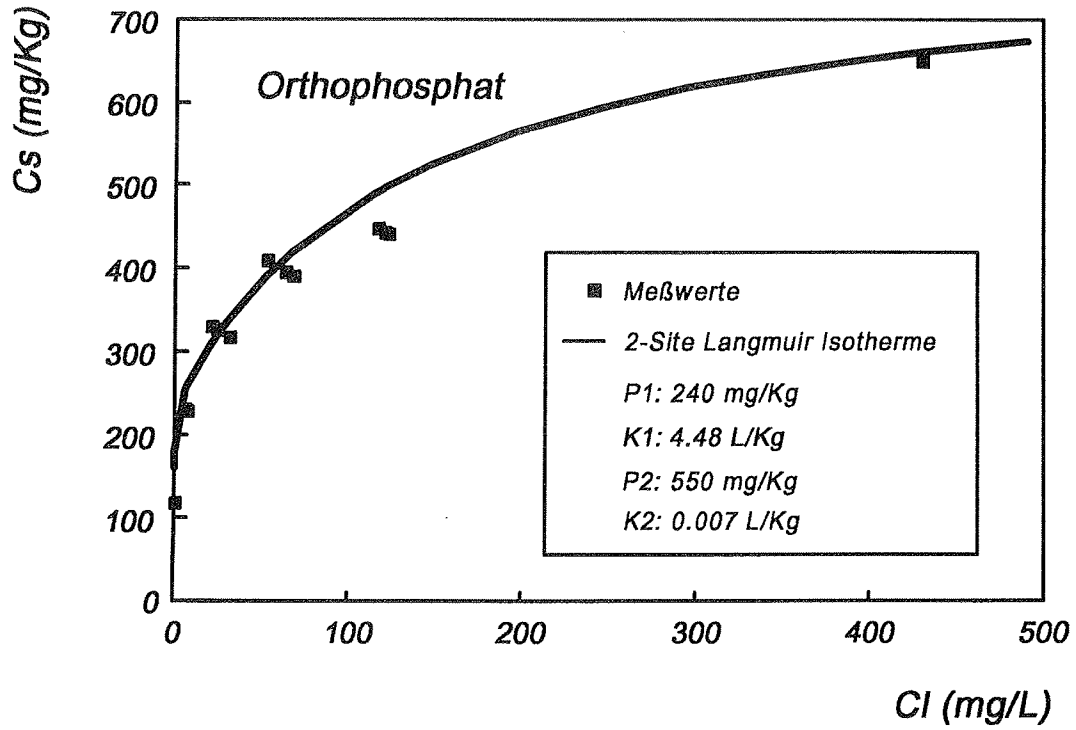


Abb. 5.1 *Two-Site Langmuir-Isotherme für Orthophosphat ermittelt in Batchversuchen mit natürlichem Wasser (Segeberger Forst, Calcit-Lösungszone) und Sand (entkalkt) mit der Kapazität des ersten Prozesses P1, dem Kehrwert der Affinität des ersten Prozesses P2, der Kapazität des zweiten Prozesses P3 und dem Kehrwert der Affinität des zweiten Prozesses P4.*

5.1.3 Säulenversuche

Die in den Tracerversuchen mit Chlorid ermittelten Durchgangskurven sind in *Abb. 5.3* dargestellt. Die durchgezogenen Linien wurden mithilfe der analytischen Gleichung (*Gl. 2.43, Kapitel 2*) in Lotus 123 berechnet, wobei der Retardationsfaktor eins gesetzt wurde. Dabei wurden die effektive Porosität und die Dispersivität durch Kurvenanpassung optimiert, nachdem die mittlere Darcy-Geschwindigkeit als Mittelwert der gemessenen Probendurchflüsse berechnet wurde. *Abb. 5.4* zeigt die gemessenen Durchbruchskurven für Phosphat. Die Kurvenverläufe geben deutliche Hinweise darauf, daß nichtlineare Sorptionsprozesse zu berücksichtigen sind (unsymmetrische Kurve), diese Prozesse unter den vorgegebenen Fließbedingungen im Ungleichgewicht sind (langes Nachschleppen) und Phosphatanteile über Fällungsprozesse in der Säule fixiert werden (Endkonzentration niedriger als Ausgangskonzentration).

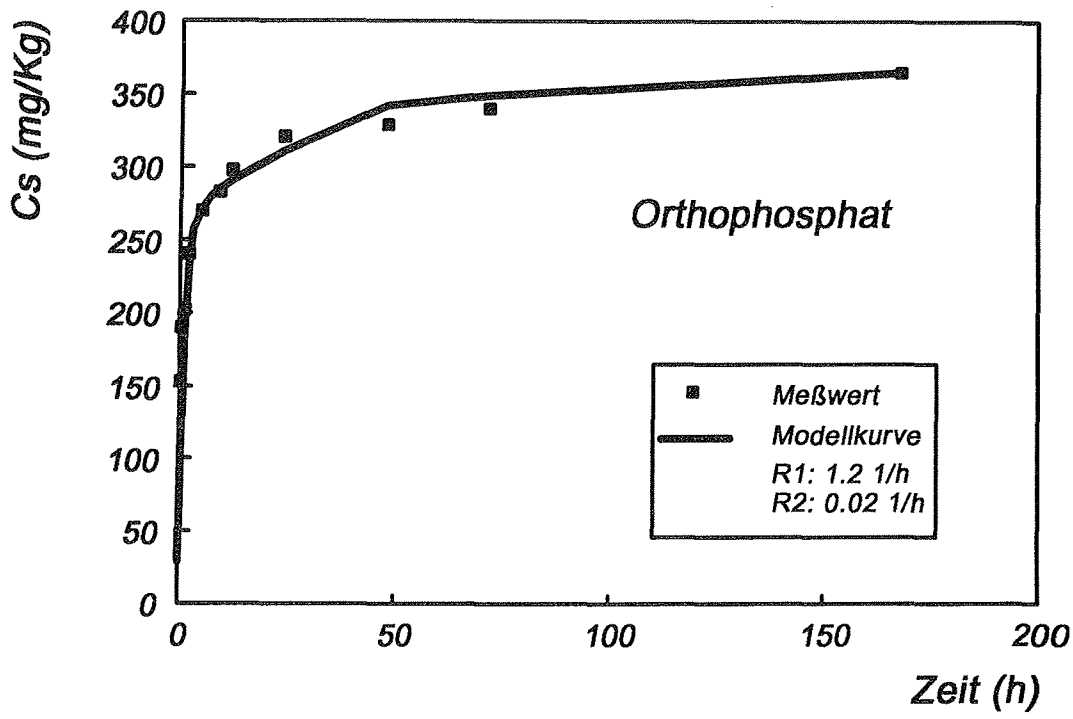


Abb. 5.2 Sorptionsverlauf für Orthophosphat ermittelt in Batchversuchen mit natürlichem Wasser (Segeberger Forst, Calcitlösungszone) und Sand (entkalkt) und einer Ausgangskonzentration von 3 mmol/L KH_2PO_4 mit dem Ratenkoeffizienten des ersten Prozesses R1 und dem Ratenkoeffizienten des zweiten Prozesses R2.

5.1.4 Modellberechnungen

Das Zusammenwirken dieser Prozesse kann durch eine Modellierung von Transport und Reaktion nachvollzogen werden, wenn einige Annahmen vorangestellt werden. Unter dem Begriff Retention werden im folgenden allgemein Prozesse zusammengefaßt, die zu einer "Zurückhaltung" in der Festphase führen und nicht reversibel sein müssen, d.h. es sind Sorptions-, Fällungs- und Oberflächenfällungsprozesse eingeschlossen. Dagegen steht der Begriff Retardation für eine Verlangsamung des Transportes durch reversible Sorptionsprozesse. Im vorliegenden Phosphatbeispiel wird zunächst angenommen, daß der in der Säule fixierte Phosphatanteil aus übersättigter Lösung ausgefällt wurde und daß dieser Prozeß im Gleichgewicht betrachtet werden kann. Die Berechnungen mit PHREEQE gaben bereits Hinweise darauf, daß Aluminiumphosphat unter den gegebenen geochemischen Milieubedingungen die Phosphorlöslichkeit begrenzt. Weiterhin wird angenommen, daß Orthophosphat durch langsame Sorptionsprozesse retendiert wird, wobei im wesentlichen zwei Prozeßarten unterschieden werden, die über eine Two-Site Langmuir-Isotherme mathematisch beschreibbar sind.

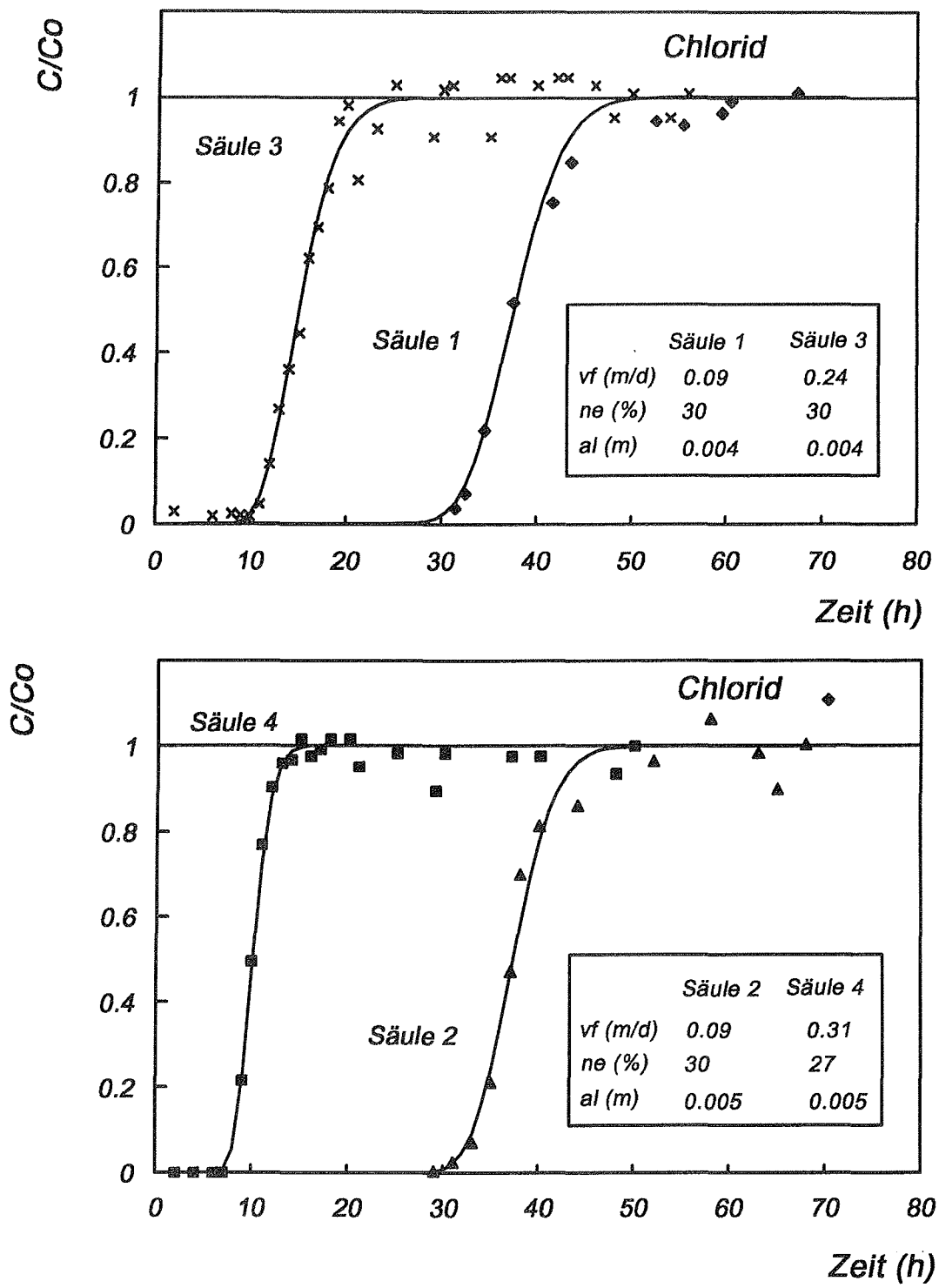


Abb. 5.3 Gemessene und mit der analytischen Gleichung berechnete Chlorid-Durchgangskurven für die jeweils in der Legende angegebenen Filtergeschwindigkeiten (vf), Dispersivitäten (al) und effektiven Porositäten (ne).

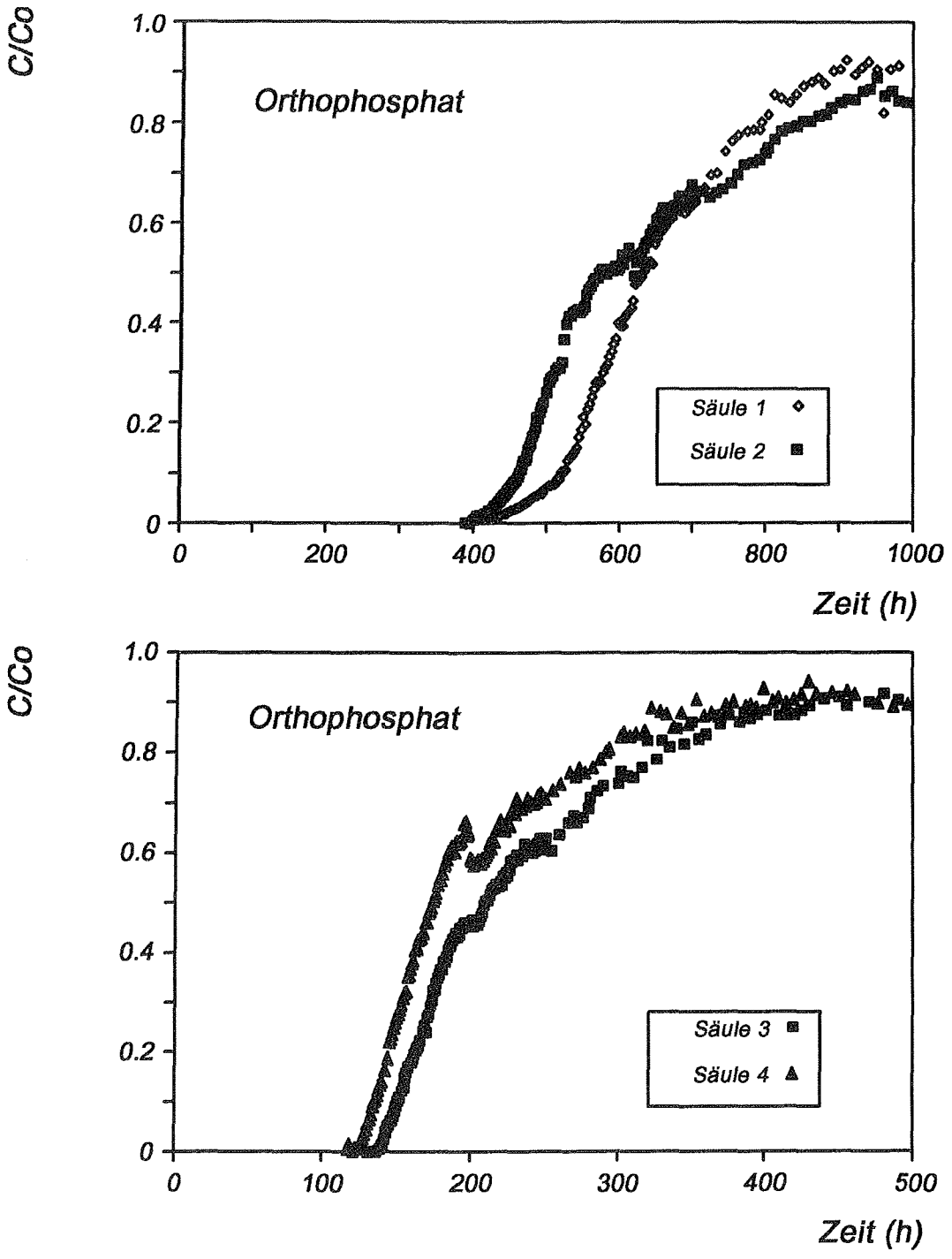


Abb. 5.4 Gemessene Phosphat-Durchgangskurven bei verschiedenen Darcy-Geschwindigkeiten. Die Kurvenverläufe geben Hinweise auf Sorptionsprozesse im Ungleichgewicht und Fällungsvorgänge in den vier Säulen.

Bei der Verwendung einer Two-Site Langmuir-Isotherme geht man von zwei Bindungstypen unterschiedlicher Affinität und unterschiedlicher Kinetik aus. Der erste Bindungstyp umfaßt z.B. elektrostatische Bindungen, während die zweite Bindungsart Oberflächenkomplexierungsreaktionen umfassen könnte. Es ist aber auch denkbar, daß Oberflächenkomplexierungsreaktionen unterschiedlicher Art wie etwa monodentate und bidentate Komplexe differenziert werden. Wichtig ist, daß dieses Two-Site Konzept zwei Bindungstypen zuläßt und daher geeigneter ist für die Beschreibung von Sorptionsverläufen als eine einfache Langmuir-Isotherme.

Thermodynamische Berechnungen

Die Simulationen mit PHREEQE wurden durchgeführt, um die theoretische Phosphat-Eingabekonzentration für die Transportsimulationen unter Berücksichtigung der in der Säule aus dem Porenwasser gefällten P-Mengen zu berechnen. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Sand *(Tab. 5.1)* führt zur Löslichkeitsbegrenzung durch das Variskitgleichgewicht, wobei die Aluminiumkonzentration im Wasser selbst unterhalb der Nachweisgrenze lag. Daher wurde angenommen, daß Aluminium aus dem Sand freigesetzt wurde und zu P-Ausfällung geführt hat. Mögliche Quellen sind dabei austauschbares Aluminium oder Aluminiumhydroxid (*vergl. Kapitel 4, Tab. 4.2*), das in ausreichendem Maß im Sand vorhanden ist. Eine Freisetzung von austauschbarem Aluminium ist wahrscheinlich, da Kalium als Kation der Eingabelösung zugegeben wurde und an Austauschreaktionen teilnimmt. In jedem Fall läßt sich die Aluminiumfreisetzung durch das Gibbsitgleichgewicht modellieren.

Tab. 5.2 Mit PHREEQE berechnete Konzentrationen unter Annahme von Mineralgleichgewichten zur Abschätzung der Aluminiumfällung (Wasseranalyse Tab. 5.1, nach Gleichgewichtseinstellung mit dem Sand)

Parameter	*Mineral*	*pH-Wert*	*Konzentration (mg/L)*
Aluminium	*$Al(OH)_3$*	*5.5*	*2.83*
Aluminium	*Variskit*	*5.5*	*0.007*
Phosphat	*Variskit*	*5.5*	*272*

PHREEQE-Berechnungen wurden daher mit dem Austauschwasser B 5.9_{ae} durchgeführt, wobei das Mineralgleichgewicht zu Gibbsit gesetzt wurde. Daraus ergab sich eine Aluminiumkonzentration im Wasser von 2.6 mg/L, die als neue Eingangskonzentration für die Berechnung unter Zugabe von 3 mmol/L KH_2PO_4 (Tracerzugabe im Versuch) und Einstellung von Variskitgleichgewicht verwendet wurde. Unter Berücksichtigung der Wassermenge in der Säule ergab sich eine

Endkonzentration von 272 mg/L gegenüber 285 mg/L Eingabekonzentration im Versuch *(Tab. 5.2).* Dieser Wert entspricht ungefähr der gemessenen Maximalkonzentration am Auslauf zum Ende der Säulenversuche.

Transportsimulationen

Die Durchgangskurven für den idealen Tracer (Chlorid) wurden mit CoTAM unter Verwendung der in *Abbildung 5.3* angegebenen Transportparameter modelliert *(Abb. 5.5.).* Die Kurven sind deckungsgleich mit den Ergebnissen aus der analytischen Auswertung.

Alle Parameter für die Simulation des Phosphattransportes wurden experimentell ermittelt. Die Abstandsgeschwindigkeiten, Dispersivitäten und effektiven Porositäten wurden aus der Tracerversuchsauswertung abgeleitet. Sorptionskapazitäten der Langmuir-Isothermen wurden entsprechend der Phosphatbilanz aus dem Transportversuch und der Elution des Säulenmaterials *(Tab. 5.3)* entnommen. Sorptionsaffinitäten sowie Ratenkoeffizienten für die Sorption resultieren aus den Schüttelversuchen. Dabei wurde der Ratenkoeffizient der zweiten Teilisotherme (langsamer Prozeß) von 0.02 auf 0.01 herabgesetzt, um eine bessere Anpassung zu erzielen. Die Phosphateingabekonzentration entstammt den PHREEQE-Berechnungen. Die Diskretisierung in Ort und Zeit erfolgte unter Berücksichtigung der Stabilitätskriterien Peclet-Zahl und Courant-Kriterium bei Minimierung der Rechenzeit. *Tab. 5.4* faßt die Modellparameter und ihre Herkunft für die vier Säulen zusammen.

Tab. 5.3 Phosphatbilanz der Säulenexperimente

	Säule 1	*Säule 2*	*Säule 3*	*Säule 4*
Sand (g)	*1370*	*1310*	*1340*	*1340*
Eingabelösung (ml)	*6040*	*6110*	*7440*	*8180*
PO_4-Input (mg)	*1840*	*1860*	*2270*	*2500*
PO_4-transportiert (mg)	*650*	*735*	*1290*	*1310*
PO_4-desorbiert (mg)	*444*	*407*	*356*	*385*
PO_4-festgelegt (mg)	*746*	*718*	*624*	*805*

Abb. 5.5 zeigt die simulierten Durchgangskurven im Vergleich zu den Meßwerten. Bei hohen Transportgeschwindigkeiten (Säulen 3 und 4) ist die Abweichung der simulierten Kurven von den gemessenen Kurven nur gering. Dennoch wird das erste Auftreten des Phosphats zu spät vorhergesagt, und die Anfangssteigung ist deutlich steiler. Dabei taucht die Frage auf, welcher Eingangs-

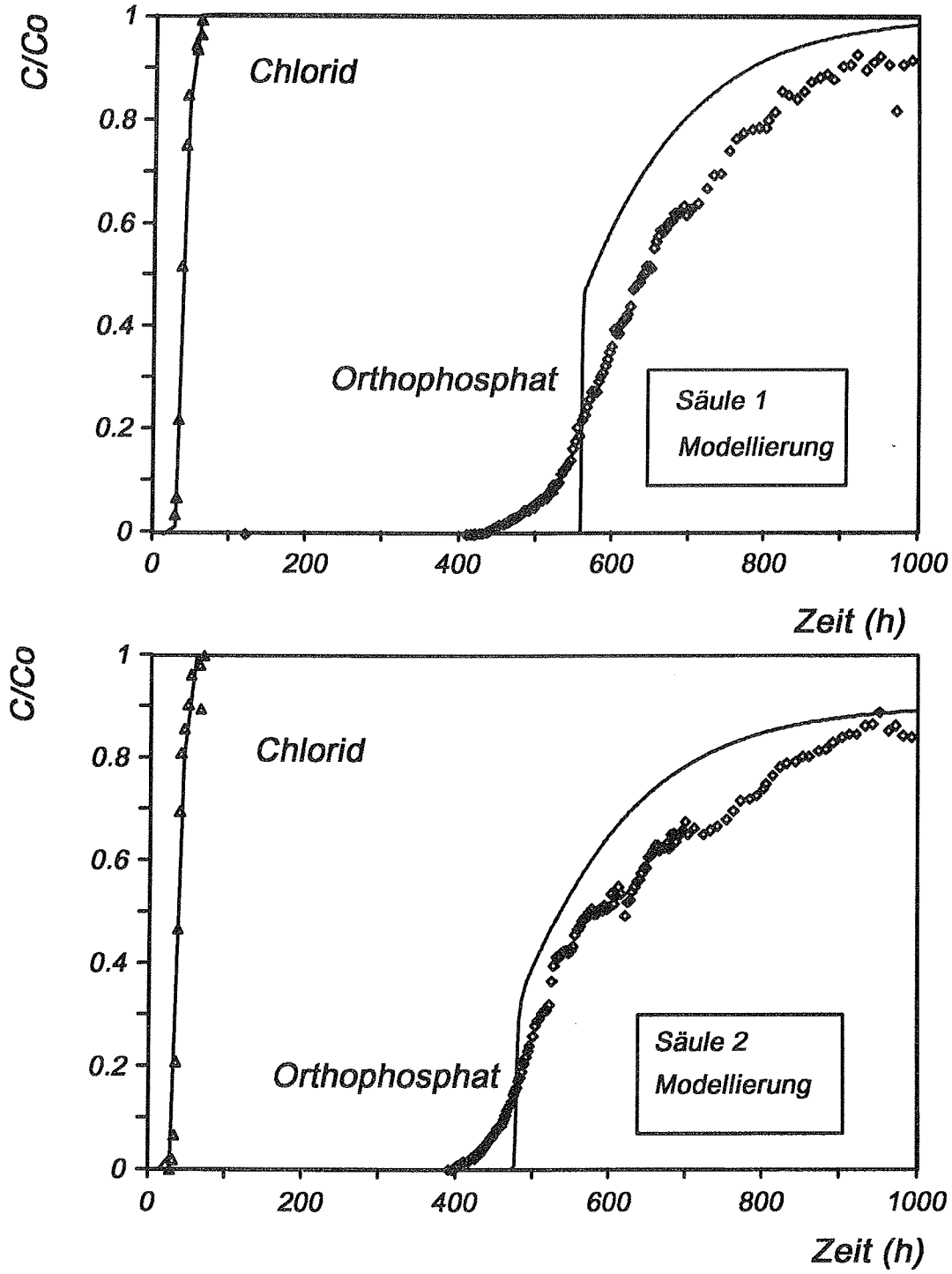


Abb. 5.5 Mit dem Modell COTAM simulierte Durchgangskurven für Phosphat unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 5.4.

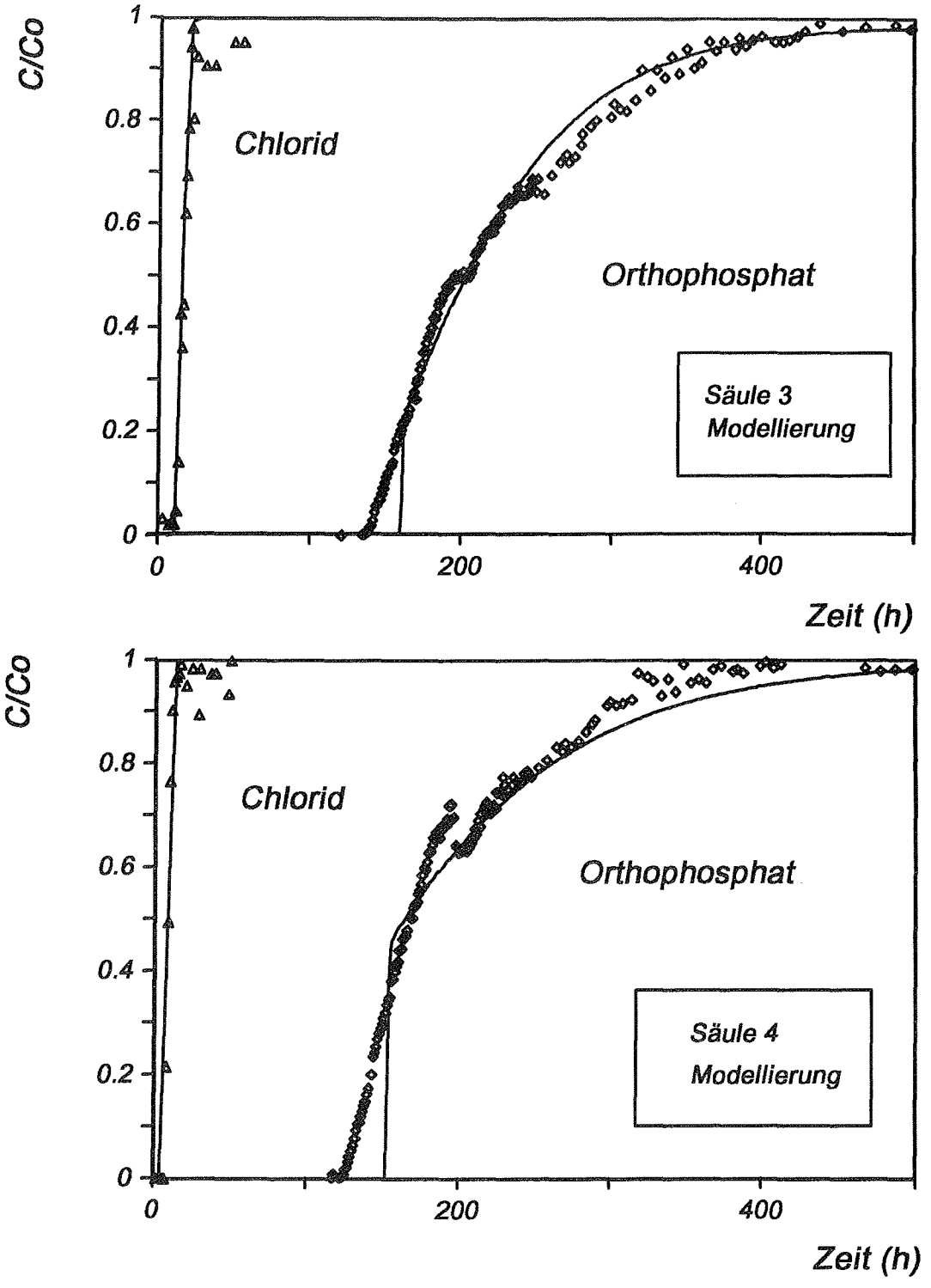


Abb. 5.5 Mit dem Modell COTAM simulierte Durchgangskurven für Phosphat unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 5.4 - Fortsetzung.

Tab. 5.4 Eingabeparameter für die Simulation des Phosphattransportes

Parameter/Säule	*1*	*2*	*3*	*4*	*Experiment*
Länge (m)	*0.475*	*0.459*	*0.472*	*0.472*	
*Abstandsgeschwindigkeit (m d^{-1})**	*0.285*	*0.285*	*0.785*	*1.12*	*Säule*
Dispersivität (m)	*0.004*	*0.005*	*0.004*	*0.005*	*Säule*
effektive Porosität	*0.30*	*0.30*	*0.30*	*0.27*	*Säule*
Dichte (g cm^{-3})	*2.12*	*2.12*	*2.12*	*2.17*	
Eingabekonzentration (mg L^{-1})	*272*	*272*	*272*	*272*	*PHREEQE*
Sorptionskapazität 1 (mg Kg^{-1})	*324*	*311*	*266*	*287*	*Säule*
Sorptionsaffinität 1 (L Kg^{-1})	*4.48*	*4.48*	*4.48*	*4.48*	*Batch*
Ratenkoeffizient 1 (h^{-1})	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*1.2*	*Batch*
Sorptionskapazität 2 (mg Kg^{-1})	*546*	*550*	*470*	*583*	*Säule*
Sorptionsaffinität 2 (L Kg^{-1})	*0.007*	*0.007*	*0.007*	*0.007*	*Batch*
Ratenkoeffizient 2 (h^{-1})	*0.011*	*0.011*	*0.011*	*0.011*	*Fitting*

** mittlere Abstandgeschwindigkeit berechnet aus den Durchflußraten des gesamten Experimentes, sie unterscheiden sich von den angegebenen Geschwindigkeiten in Abb. 5.3 für den idealen Tracer*

Die Sensitivitätsanalyse (*Abb. 5.6)* zeigt für Phosphat, daß die Änderung der Dispersivität um zwei Größenordnungen zwar eine Verschiebung der Kurve nach vorn bewirkt, die Anfangssteigung jedoch nicht verändert. Sensitiv reagiert die Modellkurve in ihrem Verlauf jedoch auf Änderungen in den Ratenkoeffizienten. Dabei beeinflußt der erste Koeffizient (schneller Prozeß) die Anfangssteigung und somit auch das Erstauftreten, während der Ratenkoeffizient für den zweiten Prozeß den hinteren Kurvenabschnitt in seiner Steigung bestimmt. Bei niedrigen Werten werden die Verläufe jeweils flacher. Der beste Fit für den ersten Ratenkoeffizienten wird bei einem Wert von 0.05 erzielt. Der Wert liegt damit um 1.5 - 2 Größenordnungen unter dem im Batchversuch bestimmten Wert. Die Abweichungen der modellierten Kurven von den gemessenen Werten sind bei langsameren Filtergeschwindigkeiten (Säulen 1 und 2) höher. Auch für diese Durchgangskurven wäre ein genaues Fitting durch Variation vor allem der Ratenkoeffizienten notwendig.

5.1.5 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Basis für eine mechanistische Transport-Reaktions-Modellierung ist die Möglichkeit, zwischen einzelnen Reaktionen zu differenzieren und sie zu quantifizieren, im vorliegenden Beispiel also die Möglichkeit, zwischen Sorptions- und Fällungsprozessen zu differenzieren. Dabei müssen die Prozesse durch Parameter oder Funktionen wiedergegeben werden.

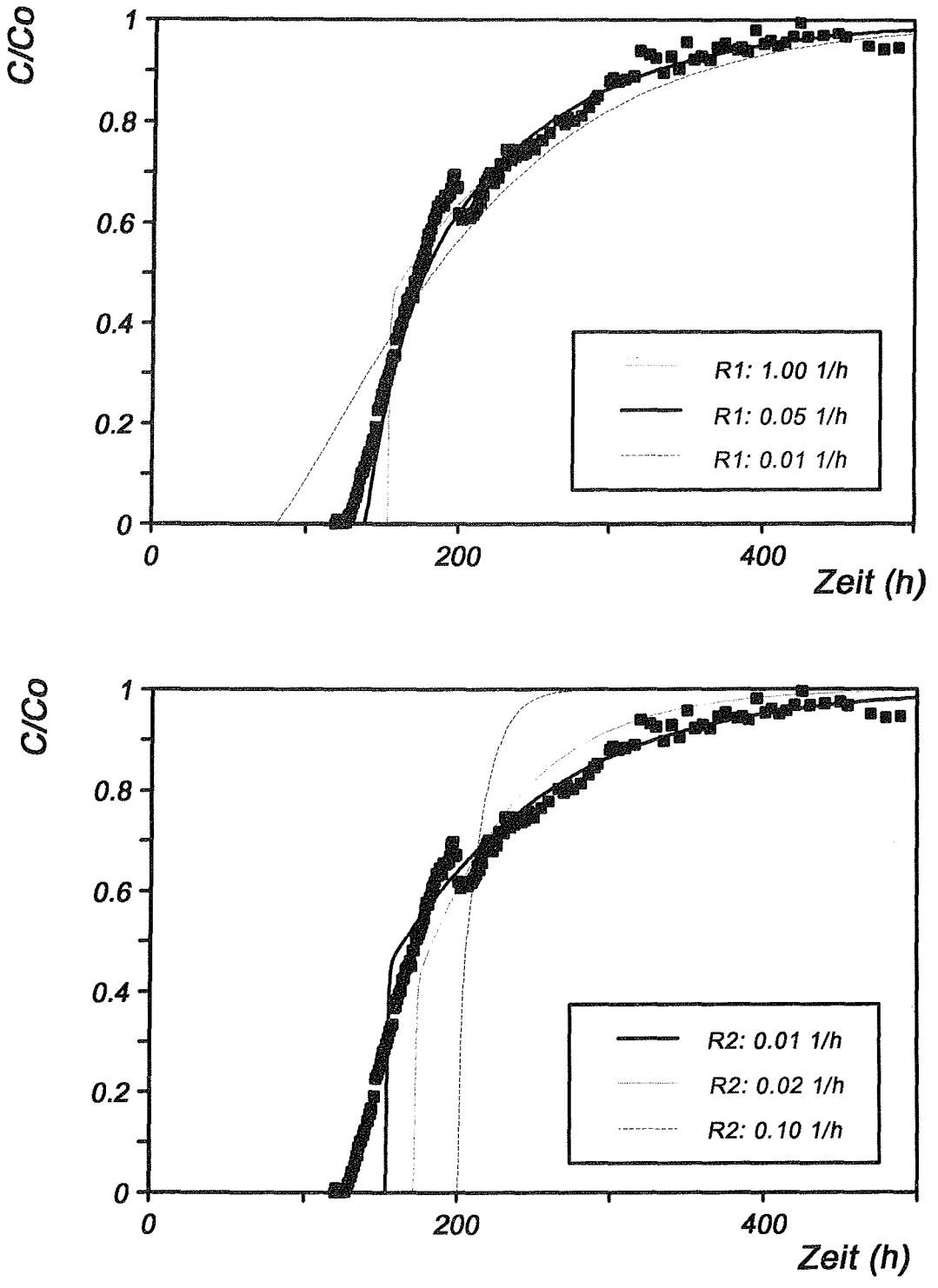


Abb. 5.6 Sensitivität der Kurvenanpassung mit dem Modell COTAM gegenüber Änderungen in der Dispersivität (al) und in den Ratenkoeffizienten (R1 und R2) am Beispiel der Säule 3 unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 5.4.

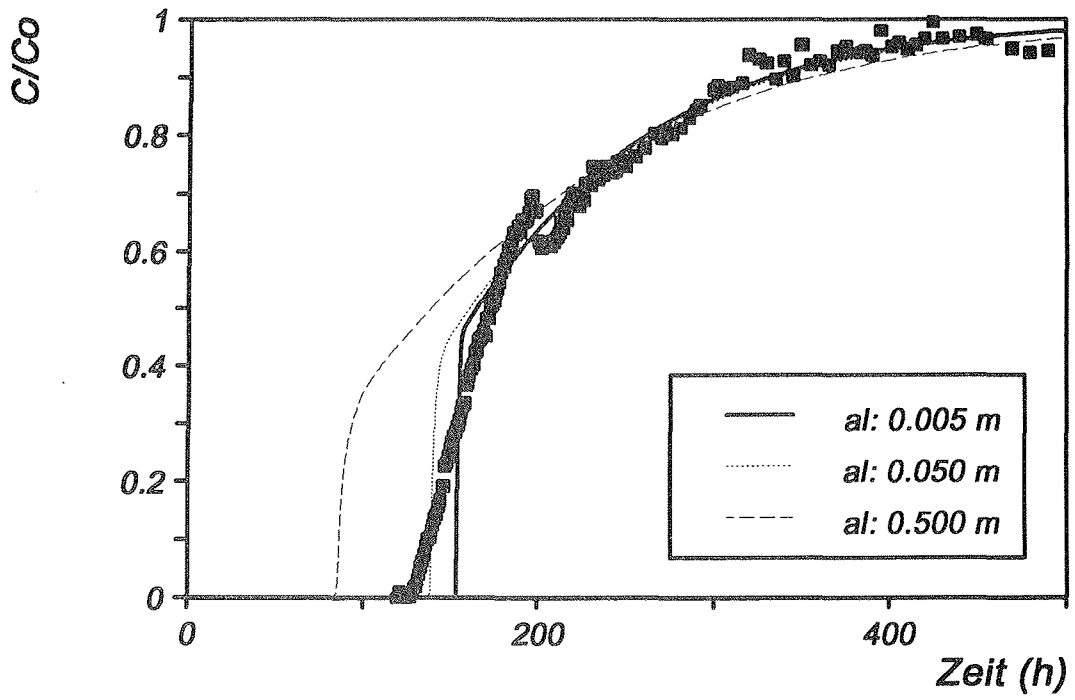


Abb. 5.6 Sensitivität der Kurvenanpassung mit dem Modell COTAM gegenüber Änderungen in der Dispersivität (al) und in den Ratenkoeffizienten (R1 und R2) am Beispiel der Säule 3 unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 5.4 - Fortsetzung.

Die in dieser Arbeit verwendete Definition von Sorption und Fällung ist rein operationell, da die Beteiligung der einzelnen Prozesse nur aus den Meßergebnissen interpretiert werden kann. Sorption ist ein oberflächenabhängiger Prozeß. Das bedeutet, daß es, da die Kapazität für Sorption oberflächenbegrenzt ist, ein Sorptionsmaximum für eine jeweilige Eingangskonzentration geben muß. Dieses kann z.B. mithilfe der Langmuir-Isotherme beschrieben werden, in der ein solches Sorptionsmaximum über die zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze definiert ist. Eine Ausfällung von mineralischer Phase aus einer übersättigten Lösung ist thermodynamisch definiert über das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden limitierenden Festphase und oberflächenunabhängig. Auf diese Weise können hier beide Prozeßarten getrennt modelliert werden, indem thermodynamische Modellierung mit Transportmodellierung kombiniert wird. Weitere oberflächenbedingte Vorgänge wie etwa eine Oberflächenfällung oder auch die Bildung einer festen Lösung sind dabei in diesem Ansatz nicht berücksichtigt. Sie spielen aber im vorgestellten Beispiel eventuell eine Rolle, da der Verlauf der aufgenommenen Sorptionsisotherme aufgrund fehlender Daten im Konzentrationsbereich zwischen 200 und 400 mg/L in der Lösung auch anders interpretiert werden könnte. Dann wäre nach dem Erreichen des Sorptionsmaximums bei weiterer Steigerung der Konzentration ein weiterer sprunghafter Anstieg des festgelegten Anteils zu erwarten. In *Abb. 5.7* ist diese mögliche Interpretation schematisch aufgezeigt.

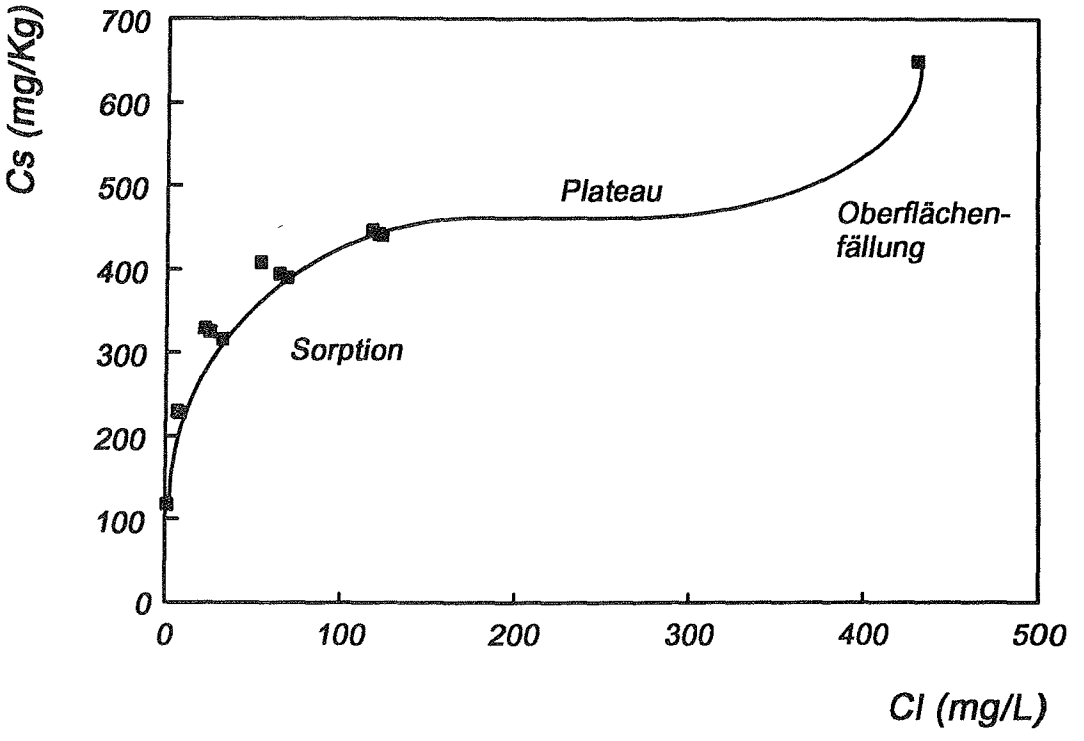


Abb. 5.7 Mögliche Interpretation der Batchversuche mithilfe von Sorption und Oberflächenfällung (schematisch).

Das von *Van der Zee & Bolt (1991)* verwendete Sorptionsmodell für Phosphat basiert auf einem anderen Grundkonzept. Die Autoren verwenden eine einfache Langmuir-Isotherme, um Anionenaustausch zu beschreiben. Weitere spezifische Sorptionsprozesse mit langsamer Kinetik beschreiben sie als Oberflächenfällung modelliert als Senkenterm. Der Interpretation folgend handelt es sich dann um die Bildung einer festen Lösung unter Entstehung von Metall-Phosphat-Mischverbindungen. Die Definition ist hier unscharf, da wohl eher von einer Oberflächenkomplexierung ausgegangen werden muß, die als Sorptionsprozeß zu verstehen ist, wobei kovalente Bindungen entstehen. Eine Ausfällung von Phosphaten aus übersättigter Porenlösung wird in dem Modell nicht berücksichtigt. Die Versuchsbedingungen waren auch so gewählt, daß Ausfällungen vermieden wurden.

Die vertikale Ausbreitung von Phosphat im oxischen Boden oder Grundwasserleiter wird durch Fällungsprozesse aus übersättigter Lösung limitiert. Geochemische Variation im Bodenprofil, wie etwa der Calcitgehalt im Boden sowie die Calcium- bzw. Aluminiumanteile an der Kationenaustauschkapazität, die sich

in der Regel gegenläufig verhalten, führen zu sehr scharfen Löslichkeitsfronten des Phosphates. So wird der Phosphortransport in den oberen Bodenschichten durch Aluminium kontrolliert, während unterhalb der Calcitlösungszone Calcium die Löslichkeit limitiert. Eisenoxide tragen auch zur Festlegung bei, jedoch nur unterhalb der beschriebenen Löslichkeitskonzentration. Maximale Phosphor-Konzentrationen können in der Calcit-Lösungszone selbst auftreten, im schwach sauren pH-Wert-Bereich, wo die Aluminiumlöslichkeit gering ist und der Calciumgehalt deutlich zurückgegangen ist, d.h. die Porenlösungen hinsichtlich Calcit und Gibbsit bzw. amorphem Aliminiumhydroxid untersättigt sind. In diesem Bereich spielt dann die ratenabhängige Sorption vor allem an Metalloxiden die übergeordnete Rolle für die Festlegung. Der Phosphorkreislauf im Boden wird stark über das Edaphon und die organische Substanz reguliert, jedoch auf vergleichsweise niedrigem Konzentrationsniveau. Weitere Untersuchungen zur Phosphorfixierung sollten sich auf den anoxischen Bereich konzentrieren. Hier spielt vermutlich vor allem die Bildung von Eisen- und Manganmischphosphaten eine entscheidende Rolle. Diese Fragestellung erscheint vor allem von Interesse, da in Seesedimenten oder auch in marinen Sedimenten anaerobe Bereiche vorherrschen und hier die Eutrophierungsprobleme am größten sind.

Wenn ausschließlich Sorptionsprozesse auftreten, auch wenn sie nicht vollständig reversibel sind, muß die maximale P-Konzentration im Porenwasser gemessen am Säulenende die Eingabekonzentration erreichen. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß nach einer bestimmten Zeit alle Sorptionsplätze belegt sind bzw. sich ein Gleichgewicht eingestellt hat zwischen der Belegung der Sorptionsplätze und der Lösungskonzentration. In den beschriebenen Untersuchungen waren die Maximalkonzentrationen am Säulenende 5 - 10 % niedriger als die Eingangskonzentrationen. Diese Beobachtung war unabhängig vom Tracerflux durch die Säule und deutet auf Fällungsvorgänge in der Säule hin. Die Ergebnisse der Berechnungen unter den Bedingungen der Aluminiumlösung bzw. Desorption bis zum Gibbsitgleichgewicht und der Aluminiumphosphatfällung bis zur Einstellung des Variskitgleichgewichtes im Porenwasser stimmten sehr gut mit den beobachteten Endkonzentrationen überein.

Phosphatretention, die durch Sorptionsprozesse hervorgerufen wird, kann mithilfe von Durchbruchskurven analysiert werden. Die Sorptionsprozesse führen zur Retardation, was das Tracererstauftreten und die mittlere Abstandsgeschwindigkeit betrifft und zum sogenannten Tailing der Durchbruchskurve aufgrund von Sorptionsungleichgewichten (*Brusseau et al., 1989*). Dieses Tailing kann gut vorausgesagt werden, wenn ein Two-Site Langmuir Modell verwendet wird mit Ratenkoeffizienten erster Ordnung, die angepaßt werden. Dagegen zeigen die Ergebnisse auch, daß Sorptionsparameter, die lediglich aus Schüttelversuchen ermittelt wurden, für die Modellierung des Ungleichgewichts nicht geeignet sind. Die Ratenkoeffizienten variieren um bis zu zwei Zehnerpotenzen

voneinander. Ähnliche Ergebnisse fand auch Hamer (1993) bei der Simulation von Kupfertransportversuchen und Ratenkoeffizienten aus Schüttel- und Säulenversuchen. Ursachen sind in der unterschiedlichen Versuchsanordnung zu sehen, die auch andere Voraussetzungen für die Anlagerung an Feststoffoberflächen bietet. So hat offensichtlich das Fließfeld großen Einfluß auf die Raten. Es ist vorstellbar, daß die Diffusionsstrecke bis zur komplexierenden Oberfläche die Größe ist, die die Sorptionskinetik steuert. Dabei ist davon auszugehen, daß Diffusionsprozesse durch Advektion erheblich beeinflußt werden. Ob sich dieser Einfluß quantifizieren bzw. modellieren läßt, müßte durch Versuche unter Variation der Fließgeschwindigkeiten geklärt werden. Im Beispiel ergaben langsame Fließgeschwindigkeiten geringe Ratenkoeffizienten. Auch weitere Faktoren sind bei der Versuchsanordnung in der Säule grundsätzlich andere, z.B. bleibt die Porenwasserkonzentration durch ständige Nachlieferung gleich, während sie im Batchversuch durch Sorptionsvorgänge abnimmt. Weiterhin ist denkbar, daß die andere Zeitskala der Versuche (1000 Std. (Säulenversuch), 170 Std. (Batchversuch)) Reaktionswege zuläßt, die die Reversibilität der Prozesse verändert.

Die hier dargestellten Beispieldaten zeigen, daß eine Kombination von geochemischer Simulation mit Transportmodellierung der richtige Ansatz ist, um die Mobilität von Stoffen zufriedenstellend vorhersagen zu können. Eine mechanistische Betrachtung z.B. auf der Basis von Oberflächenkomplexierungsmodellen wäre ein weiterer Schritt, die Übertragbarkeit der Ergebnisse zu erhöhen, denn der Nachteil der Isothermenmodelle ist, daß für jedes geochemische Milieu neue Sorptionsparameter ermittelt werden müssen. Dennoch ist es schwierig, die Parameter, die zur Anwendung des Oberflächenkomplexierungsmodells notwendig sind, an natürlichen Mischsedimenten zu bestimmen. Darüber hinaus stellt sich auch die Frage, ob und in welcher Weise das Ungleichgewicht auch in Oberflächenkomplexierungsansätze eingehen müßte.

5.2 Arsen

Anthropogene Einflüsse, wie beispielsweise die Metallverhüttung, der Einsatz arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel und Herstellung bzw. Lagerung arsenhaltiger Kampfmittel, können das Grundwasser ebenso mit Arsen belasten wie die Verwitterung arsenhaltiger Gesteine. Arsen ist aufgrund seiner akuten Toxizität und seiner cancerogenen Wirkung ein für den Menschen toxisches Element und führt somit zu erheblichen gesundheitlichen Risiken. Ein wichtiger Expositionspfad des Menschen für Arsenintoxikationen ist das Trinkwasser, das in der Bundesrepublik Deutschland zu 70 % aus dem Grundwasser gewonnen wird. Hierbei nimmt die Förderung aus quartären Sanden und Kiesen einen wichtigen Anteil an der Wasserversorgung ein.

Das Transportverhalten von Arsen im Grundwasser hängt von der Speziation ab, die durch das geochemische Milieu im Grundwasserleiter bestimmt wird. Die wichtigsten Oxidationsstufen sind hierbei unter oxischen Grundwasserbedingungen das Arsen (V) und unter anoxischen Verhältnissen und bei niedrigen pH-Werten das Arsen (III) (z.B. *Mattheß, 1981, Crecelius et al., 1986, Brookins, 1987, Masscheleyn et al., 1991).* Vor allem im Boden bei relativ hohen Gehalten an organischer Substanz und hoher mikrobieller Aktivität wird das Arsen vielfältig metabolisiert und organisch gebunden (*Xu et al., 1991*) (*Abb. 5.8*). Im Grundwasser liegen beide Oxidationsstufen in Form der anorganischen Oxoanionen an Sauerstoff gebunden vor und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Mobilität aufgrund unterschiedlicher Sorptionsseigenschaften erheblich. Während das Arsenit (As(III)) relativ beweglich ist, werden Arsenat-Spezies stark an Aquifermaterial sorbiert, was zu einer Retention führt *(Gulens et al., 1979)*. Im typischen Grundwassermilieu (pH 4-8) korreliert die Sorptionstendenz dabei eng mit der Speziation der Oxoanionen. Während Arsenat überwiegend als $HAsO_4^{2-}$- bzw. $H_2AsO_4^-$ -Anion vorliegt, bildet das Arsenit die neutrale Arsenige Säure (H_3AsO_3). Wie für eine Reihe anderer Oxoanionen (z.B. Chromat, Phosphat und Molybdat) werden auch für Arsenat spezifische Sorptionsprozesse beschrieben, die intrapartikuläre Diffusion und chemische Bindungen zu hydroxylierten Oberflächen von Metalloxiden vor allem des Eisens und des Aluminiums betreffen (*Dzombak & Morel, 1990, De Vitre et al., 1991, Hsia et al., 1992, Fuller et al., 1993, Waychunas et al., 1993*). Es ergeben sich dann ähnlich wie bei Phosphat im wesentlichen zwei Bindungstypen, unter entsprechenden pH-Wert-Bedingungen die elektrostatische Bindung, bzw. die Bildung von außersphärischen Komplexen sowie die chemische Bindung an Oberflächenhydroxylgruppen bzw. die Bildung innersphärischer Komplexe (*Abb. 5.9).* Dabei wird in den meisten Oberflächenkomplexierungsmodellen von mindestens zwei möglichen Anionenkomplexen ausgegangen (*Dzombak & Morel, 1990*). *Waychunas et al. (1993*) beobachteten an Ferrihydrit vor allem die Bildung innersphärischer bidentater Arsenatkomplexe. Oberflächenkomplexierungsprozesse unterliegen relativ zu Grundwasser-Strömungsgeschwindigkeiten einer

langsamen Sorptionskinetik, so daß es im Grundwasser zu Ungleichgewichtssituationen kommen kann. Dieses Ungleichgewicht muß betrachtet werden, will man das Transportverhalten im Grundwasserleiter charakterisieren und modellieren.

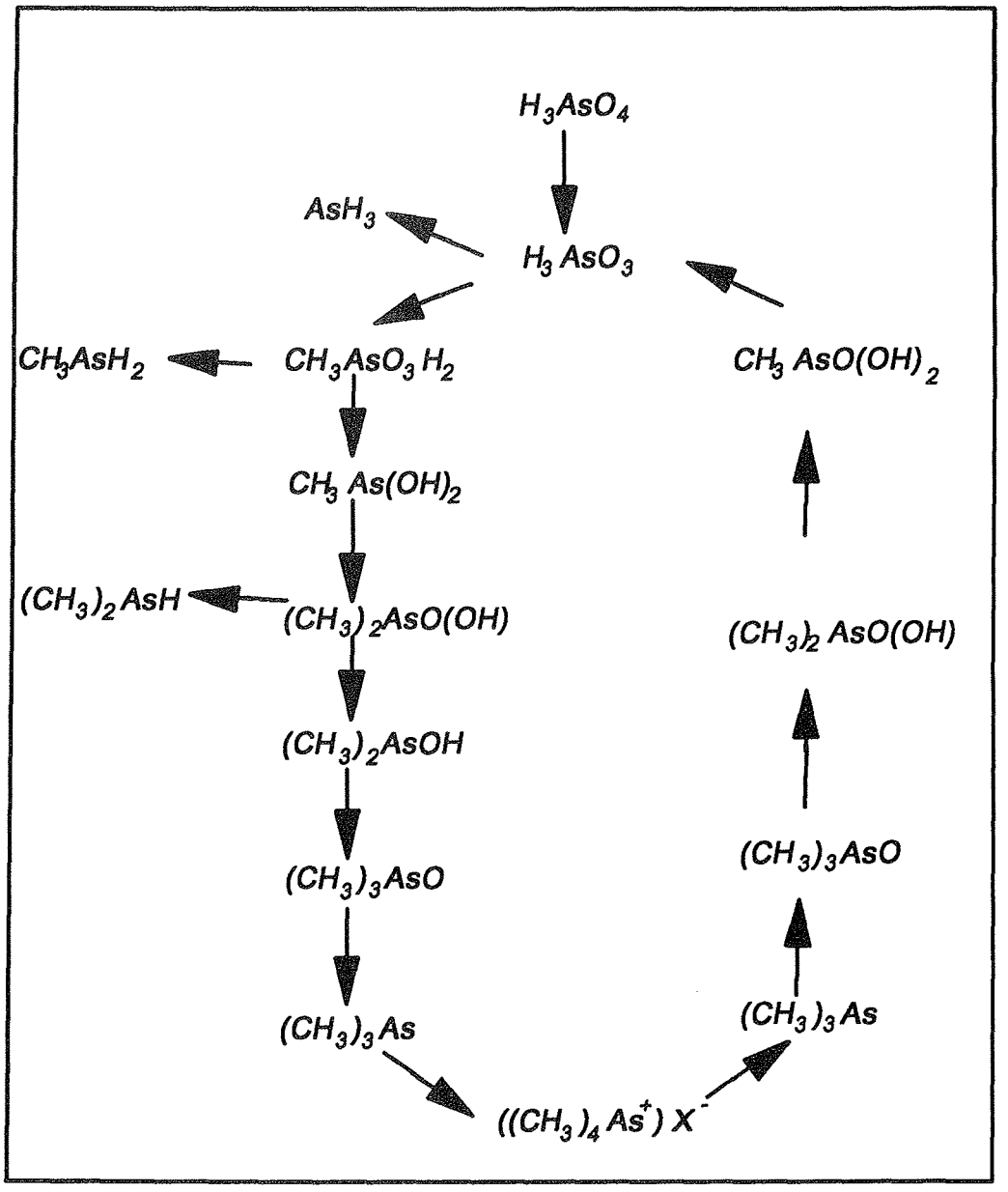


Abb. 5.8 Umbauwege des Arsens im Boden (nach Irgolic, im Druck).

Bei Grundwasserverunreinigungen mit Arsen ist das Umweltrisiko stark von der Arsenspeziation in der Kontaminationsquelle abhängig, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxumwandlung von einer Oxidationsstufe zur anderen niedrig ist (*Cullen & Reimer, 1989*).

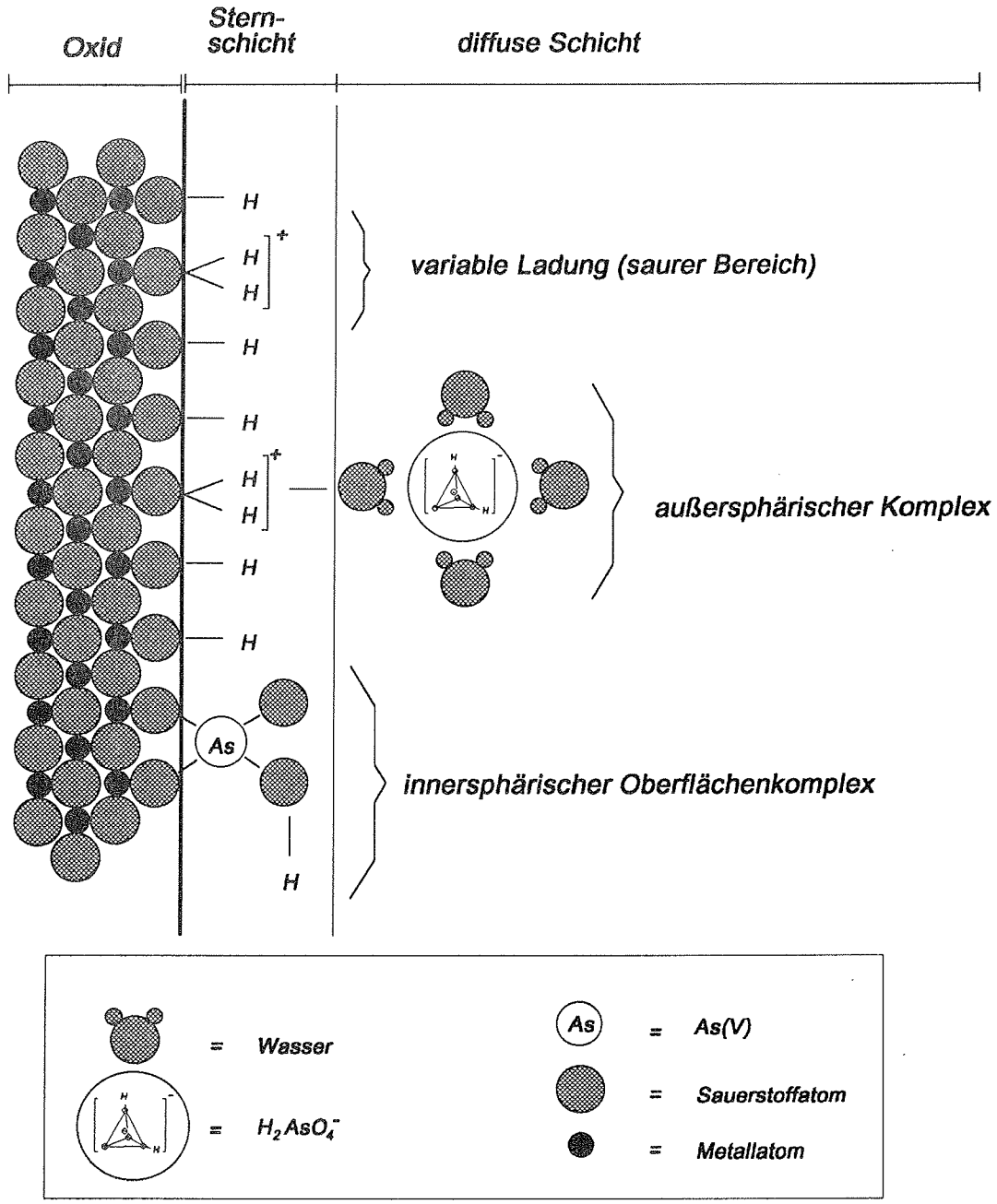


Abb. 5.9 Schematische Darstellung der Bildung von außersphärischen und innersphärischen Arsenat-Komplexen an hydroxylierten Oberflächen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von As(III) zu As(V) nimmt jedoch stark zu, sobald Mangan- oder Eisenoxide vorhanden sind (*Huang et al., 1982, Singh et al., 1988, De Vitre et al., 1991*). Diese Eigenschaft kann man sich beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung zu Nutze machen (*Driehaus & Jekel, 1993*). Eine weitere Möglichkeit zur Oxidation ist die Injektion eines Oxidationsmittels in den Grundwasserleiter, z.B. Kaliumpermanganat (*Mattheß, 1981*). Für eine

Gefährdungsabschätzung im Grundwasserschadensfalls ist in jedem Fall die Kenntnis der Arsen-Speziation, des Transportverhaltens der entsprechenden Spezies sowie der geochemischen Eigenschaften des Aquifermaterials unabdingbar.

In der vorliegenden Arbeit werden einige Aspekte dieser Problematik in Laboruntersuchungen aufgegriffen. Es geht zunächst darum, das unterschiedliche Transportverhalten der reduzierten und der oxidierten Spezies für ein einfaches System zu beschreiben. Dann werden spezifische Fragen, wie die Umwandlung von As(III) zu As(V) und mögliche Auswirkungen auf das Sorptionsverhalten oder auch die exaktere Untersuchung der Sorptionskinetik im Versuch mit Durchflußunterbrechung behandelt. Die in den verschiedenen Versuchstypen ermittelten Parameter werden für die Modellierung des Transportverhaltens mit dem Modell COTAM herangezogen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk bei der Modellierung nicht in der Kurvenanpassung durch Fitting der Parameter, sondern in der Übertragbarkeit der im Versuch ermittelten Parameter auf verschiedene Modellierungen. Die Meßdaten wurden in den Diplomarbeiten von *Zabel (1991), Reitz (1992)* und *Schubert (1993)* sowie der Doktorarbeit von *Hamer (1993)* ermittelt und sind in Auszügen bereits veröffentlicht (*Isenbeck-Schröter et al., 1994, Hamer & Sieger, 1994*).

5.2.1 Versuchssysteme und Material

Zur Untersuchung der Arsenlöslichkeit und -speziation in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ausgangsspezies wurden Titrationsversuche durchgeführt. Für die Modellierung des Systems mußte der PHREEQE-Basisdatensatz erheblich ergänzt werden, um ein Eh-pH -Diagramm sowie die Speziesverteilungen der Versuchslösungen berechnen zu können.

Die Untersuchungen zum Transportverhalten von Arsen (III) und Arsen (V) wurden in zwei geochemisch unterschiedlichen Systemen durchgeführt, nämlich Quarzsand (S 30 T) und entkalktes Wasser (künstlich angesetzt) sowie Quarzsand + Goethit (0.015 Gew.%) und entkalktes Wasser. Dazu wurden 25 cm lange Plexiglassäulen bei einer mittleren Darcygeschwindigkeit von 0.2 m/Tag betrieben (*vergl. Kapitel 4*). Nach der geochemischen Konditionierungsphase wurde ein Tracerversuch mit Lithiumbromid durchgeführt. Die Auswertung des Tracerversuches erfolgte in diesem Fall aus technischen Gründen auf der Basis des Lithiums. Nach erneuter Konditionierung erfolgte die Eingabe von jeweils 15 mg/L Arsen (als As_2O_3 bzw. As(V)-Standardlösung der Fa. Merck). Die Arsengehalte wurden am Säulenauslauf aus diskreten Proben analysiert. Nach dem Erreichen der Eingangskonzentration am Säulenende wurde mit Versuchswasser eluiert und die Arsendesorptionskurve aufgenommen.

Weiterhin wurden Batchversuche zur Oxidation von As(III) zu As(V) an Goethit durchgeführt, die zur Interpretation des entsprechenden Säulenversuches (As(III) in Quarzsand+Goethit) benötigt wurden. 100 ml Glasgefäße wurden jeweils in drei Parallelen mit Quarzsand, Quarzsand + Goethit (0.015 Gew.%) sowie Quarzsand + Goethit + TTE (Trifluortrichlorethan, Zellgift) und Versuchswasser befüllt und mit Arsen (III) (15 mg/L) versetzt. Die Varianten mit Quarzsand sowie Quarzsand + Goethit wurden bei Tageslicht und 22°C über 10 Tage aufbewahrt und einmal pro Tag geschüttelt, die Ansätze mit Zellgift wurden 10 Tage im Dunkeln bei 4°C gehalten.

Das Sorptionsverhalten von Arsenat an Quarzsand wurde in Säulenversuchen mit permanenter Durchströmung im geschlossenen System (Methode nach *Hamer & Sieger, 1994*) charakterisiert. Versuche mit Durchflußunterbrechung (Methode nach *Brusseau et al., 1989*) wurden zur Charakterisierung der Sorptionskinetik von Arsenat an Quarzsand sowie Quarzsand und Goethit durchgeführt (*vergl. Kapitel 4*). Alle Versuchsergebnisse wurden für die Modellierung der Säulenversuche mit COTAM verwendet.

5.2.2 Ergebnisse des Batchversuches zur Oxidation von As(III)

Nach Ablauf von 10 Tagen erbrachten die Schüttelversuche die in Tabelle 5.5 aufgeführten Gehalte an Arsen im Porenwasser. In beiden Varianten mit Goethitzusatz erfolgte eine vollständige Oxidation von Arsen (III) zu Arsen (V) innerhalb von 10 Tagen, während im System mit reinem Quarzsand keine Umwandlung nachzuweisen war. Die Oxidation an Goethit ist aller Wahrscheinlichkeit nach abiotisch und erfolgt mit hoher Geschwindigkeit, wie die vollständige Umwandlung in der Variante mit Zellgift und niedriger Temperatur zeigt.

Tab. 5.5 Arsen(III) und Arsen(V)-Gehalte (mg/L) im Porenwasser 10 Tage nach Versuchsbeginn

System	*As(III) (mg/L)*	*As(V) (mg/L)*	*Prozesse*
Quarzsand Tageslicht, 22°C	*13*	*n.n.*	*Sorption von As(III)*
Quarzsand + Goethit Tageslicht, 22°C	*n.n.*	*5*	*Oxidation zu As(V) Sorption von As(V)*
Quarzsand + Goethit + TTE Dunkelheit, 4°C	*n.n.*	*5*	*Oxidation zu As(V) Sorption von As(V)*

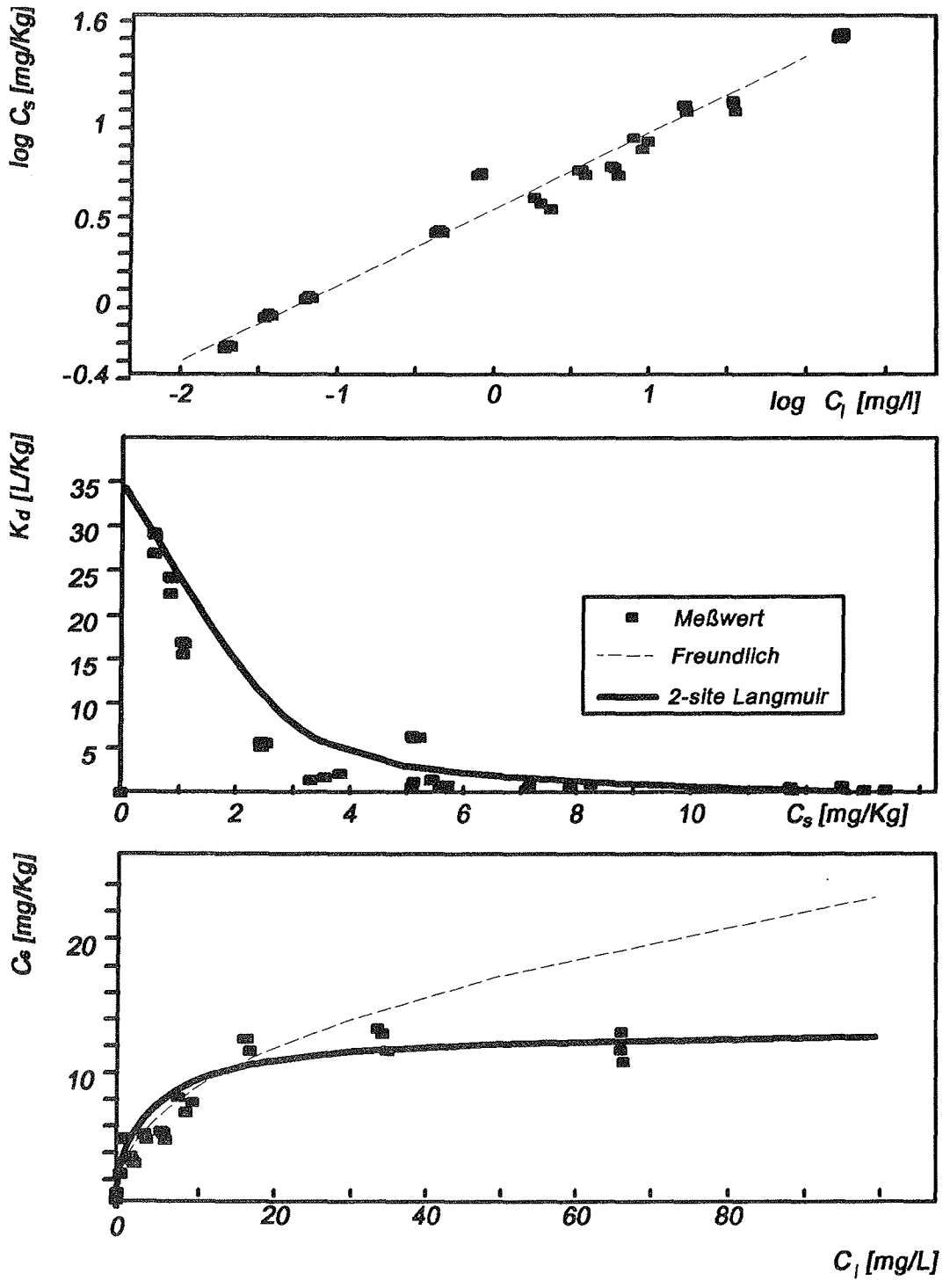


Abb. 5.10 Meßwerte und Isothermendarstellungen zur Sorption von Arsenat an Quarzsand a) Feundlich-Isotherme in logarithmierter Darstellung b) Two-Site Langmuir-Isotherme im Sposito-Plot c) lineare Darstellung beider Isothermen.

5.2.3 Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Arsenat und Quarzsand in Säulen

Die Ergebnisse der Sorptionsversuche in Umlaufsäulen wurden vergleichend als Freundlich-Isothermen und als Two-Site Langmuir-Isothermen ausgewertet und dargestellt *(Abb. 5.10)*. Die Parameter der Freundlich-Isotherme wurden durch lineare Regression der logarithmierten Werte für sorbierte Konzentration bzw. Konzentration in Lösung ermittelt. Der Korrelationskoeffizient ist sehr hoch (r^2 = 0.96) und die Gerade bildet die gemessenen Datenpunkte sehr gut ab.

Dagegen zeigt die Darstellung der Two-Site Langmuir-Isotherme im Sposito-Plot größere Residuen an. Der Vergleich beider Isothermen in der linearen Darstellung macht deutlich, daß im unteren Konzentrationsbereich die Freundlich-Isotherme sehr gut fittet, allerdings den oberen Konzentrationsbereich gar nicht abbilden kann. Diese Information geht bei der logarithmierten Darstellung weitgehend verloren. Dagegen beschreibt die Langmuir-Isotherme gerade das Sorptionsmaximum sehr genau. Es stellt sich nun bei der Transportsimulation die Frage, welcher Parametersatz für die Modellierung des Transportversuches geeigneter ist (*vergl. Abschnitt 5.2.4).*

5.2.4 Ergebnisse und Interpretation der Transportversuche

5.2.4.1 System mit Quarzsand

Die *Abbildung 5.11* zeigt die Durchgangskurven von Lithium und Arsenit in Quarzsand und entkalktem Wasser. Dabei wurde Lithium als idealer Tracer betrachtet und für die Bestimmung von Dispersivität (α=0.001 m) und effektiver Porosität (0.31) herangezogen, indem eine Anpassung mithilfe der analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung für permanente Tracerzugabe (*Kapitel 2, Gl. 2.43* mit R = 1) durchgeführt wurde. Der Arsenitanstieg erfolgt später als der Lithiumanstieg, ist jedoch lediglich parallelverschoben. Daher läßt sich die Durchgangskurve ebenfalls mit der analytischen Lösung modellieren, indem der Retardationsfaktor angepaßt wird. Durch Verschiebung der Modellkurve erhält man einen Retardationsfaktor von Rd = 1.2. Entsprechend läßt sich aussagen, daß die Arsenitsorption in diesem System über einen linearen Gleichgewichtsansatz beschreibbar ist. Aus dem Retardationsfaktor errechnet sich nach *Gleichung 2.42 (Kapitel 2)* ein Wert für Kd = 0.03 L/Kg. Der verwendete Quarzsand ist als relativ rein zu bezeichnen. Für Quarz wird ein isoelektrischer Punkt von pH 2 angenommen (*Stumm & Morgan, 1981*), so daß unter den vorliegenden Milieubedingungen ausschließlich negative Ladungen an der Oberfläche auftreten. Auch die Arsenitspeziierung (überwiegend als neutrale H_3AsO_3) zeigt an, daß sorptive Prozesse über die Bildung innersphärischer Komplexe anzunehmen sind, wobei kinetische Effekte bei diesem sehr niedrigen

Verteilungskoeffizienten nicht hervortreten. Die Verwendung des Retardationsansatzes ist in diesem Beispiel nur möglich, da 1. sehr geringe Sorption auftritt, 2. nur ein Bindungstyp dominiert, 3. ein geochemisches Gleichgewicht vorliegt und 4. reversible Sorptionsvorgänge beschrieben werden. Auf einen natürlichen Kontaminationsfall mit Arsenit lassen sich diese Bedingungen keinesfalls übertragen. Gezeigt werden kann aber, daß Arsenit sehr mobil ist und damit bei Auftreten im sandigen Grundwasserleiter unter ähnlichen geochemischen Randbedingungen als sehr gefährlich einzustufen ist.

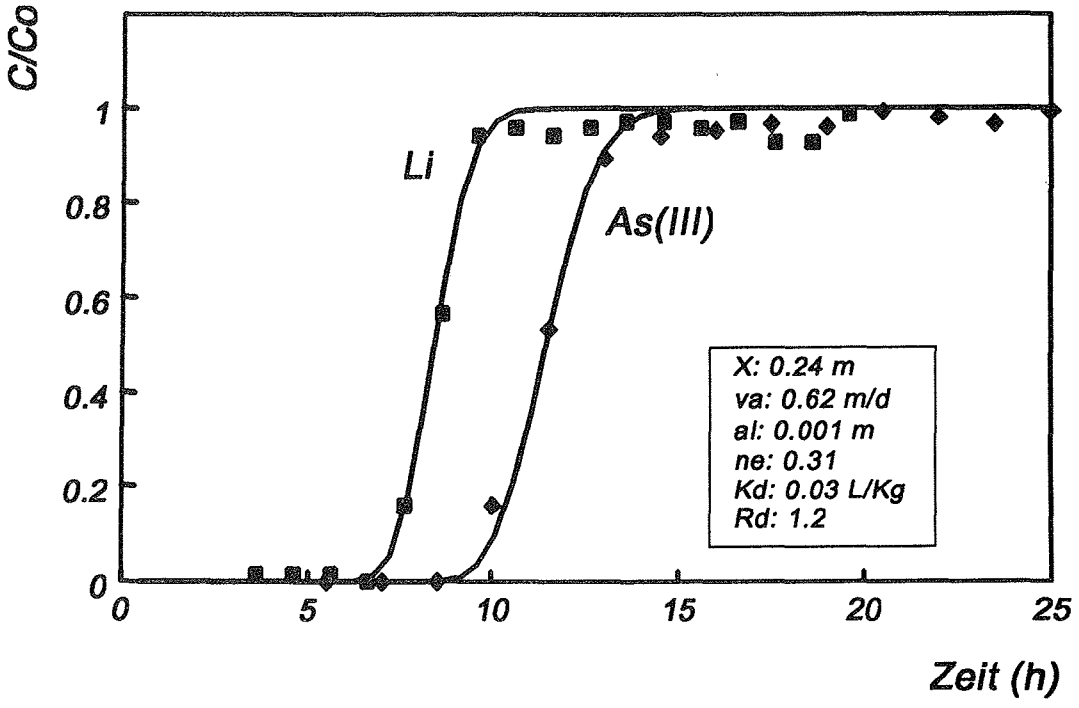


Abb. 5.11 Gemessene und mit der analytischen Gleichung modellierte Durchgangskurven für Lithium und Arsenit.

Der Arsenattransport in demselben Aquifersystem kann mithilfe von linearer Gleichgewichtssorption nicht beschrieben werden. Bei Verwendung des analytischen Modells wurde anhand der mittleren Transportgeschwindigkeit ein theoretischer Retardationsfaktor von 4.45 berechnet. Eine mit diesem Retardationsfaktor berechnete Kurve weicht vor allem im oberen Teil deutlich von der gemessenen Kurve ab (hier nicht dargestellt). Dieses deutet auf komplexe Sorptionsprozesse und kinetische Effekte bei der Arsenatsorption unter Strömungsbedingungen hin und kann nur numerisch modelliert werden. Daher wurde für die Simulation der Durchgangskurve das Program COTAM unter Verwendung der Freundlich- und zwei verschiedener Two-Site Langmuir-Isothermen eingesetzt. Hierbei wurde die Freundlich-Isotherme verwendet, die

aus den Umlaufsäulenversuchen abgeleitet wurde. Die nach der Methode von *Sposito (1982)* ausgewertete Two-Site Langmuir-Isotherme wurde verglichen mit einer Isotherme, bei der nur die Affinitäten aus dieser Auswertung verwendet wurden, während die Kapazitäten - wie schon beim Phosphatbeispiel - aus der Säulenbilanz abgeleitet wurden *(Tab. 5.6).* Der Ratenkoeffizient des ersten Bindungstypes wurde aus der sensitiven Ratenanpassung im Versuch mit Durchflußunterbrechung entnommen *(vergl. unten, Tab. 5.7)*, der zweite Ratenkoeffizient wurde auf die vorliegende Durchgangskurve optimiert. Beide Koeffizienten wurden für alle drei Isothermen gleich gewählt bzw. für die Freundlich-Isotherme wurde nur der Koeffizient des schnelleren Prozesses eingesetzt *(Abb. 5.12).*

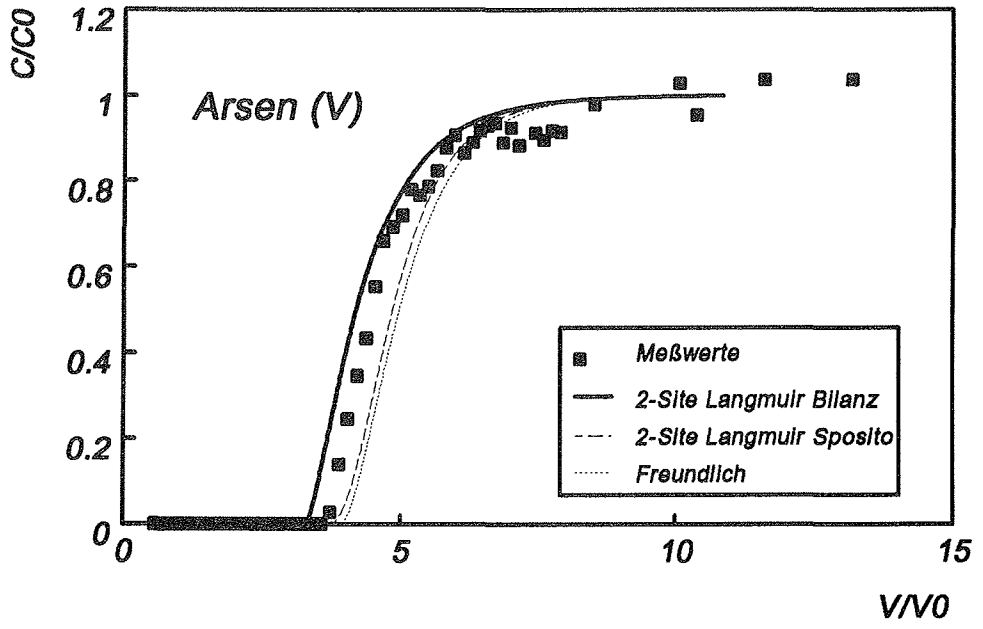


Abb. 5.12 Simulation der Arsenat-Durchgangskurve für Quarzsand mit COTAM *unter Verwendung der in Tab. 5.6 angegebenen Transport- und Sorptionsparameter.*

Die Simulationen der Durchgangskurve in *Abb. 5.12* repräsentieren die gemessenen Werte zufriedenstellend. Für die Interpretation des Sorptionsverhaltens des Oxoanions Arsenat in diesem reinen System ist die Verwendung des Two-Site-Konzeptes bei der Betrachtung des ansteigenden Kurvenastes nicht unbedingt erforderlich, d.h. auch die Freundlich-Isotherme beschreibt diese Kurve zufriedenstellend. Wichtig ist dagegen die Anpassung des Ratenkoeffizienten des ersten Bindungstypes. Kinetische Effekte könnten dadurch hervorgerufen werden, daß die Quarzoberfläche negativ geladen ist. Dadurch wird die über-

wiegend in der Lösung vorliegende anionische $H_2AsO_4^-$-Spezies zunächst abgestoßen und gelangt gegen den elektrostatischen Gradienten an die Oberfläche.

Die Desorption (*Abb. 5.13*) läßt sich unter Verwendung derselben Parameter mit der Freundlich-Isotherme nicht zufriedenstellend simulieren. Die Arsenfreisetzung aus dem belegten Säulenmaterial wird hier deutlich überschätzt. Auch die Two-Site Langmuir-Isotherme unter Verwendung der Sposito-Parameter überschätzt die Arsenat-Freisetzung aus dem Säulenmaterial. Dagegen beschreibt die Two-Site Langmuir-Isotherme unter Verwendung der Säulenbilanz die Kurve gut. Die für die Modellierung verwendete Kapazität des ersten Bindungstypes entspricht dabei der bei der Desorption im Versuch tatsächlich freigesetzten Menge. Ein erheblicher Anteil (56 %) des festgelegten Arsenats wurde innerhalb des Versuchszeitraumes nicht wieder freigesetzt und dem zweiten Bindungstyp zugeordnet. Die Affinität des zweiten Bindungstypes ist so groß, daß kaum desorbiert wird. Es ist zu erwarten, daß über einen sehr langen Zeitraum Arsenatkonzentrationen im niedrigen Konzentrationsbereich mit dem Desorptionswasser eluiert werden. Modellierungen über einen Zeitraum von 200 Tagen erbrachten immer noch Arsengehalte auf der Festphase.

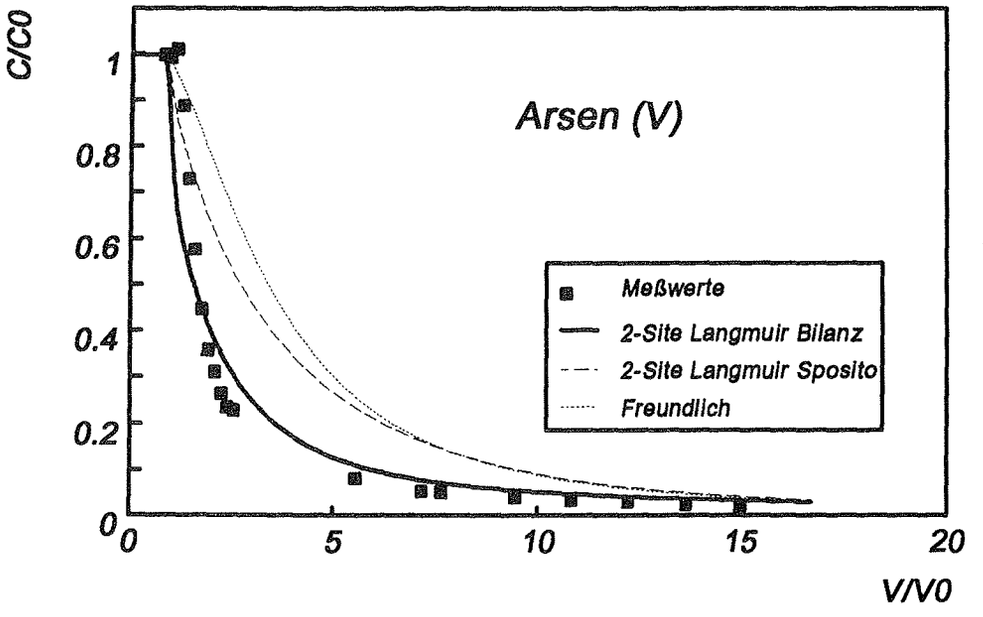


Abb. 5.13 Simulation der Arsenat-Desorption aus der Arsenat-belegten Quarzsandsäule mit COTAM unter Verwendung der in Tab. 5.6 angegebenen Transport- und Sorptionsparameter.

Tab. 5.6 Eingabeparameter für die Modellierung des Arsenat-Transportes in Quarzsand mit COTAM (Standardversuch)

hydrodynamische Parameter (Tracer Test)		
Fließstrecke	*(m)*	*0.24*
Transportgeschwindigkeit	*($m \cdot h^{-1}$)*	*0.026*
Dispersivität	*(m)*	*0.001*
effektive Porosität	*($m^3 \cdot m^{-3}$)*	*0.31*
Dichte	*($t \cdot m^{-3}$)*	*1.83*
Tracer Parameter (Säulenversuche)		
Eingabekonzentration	*($mg \cdot L^{-1}$)*	*15.0*
Two-Site Langmuir-Isotherme (Sposito)		
Kapazität (P1)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*10.4*
Affinität^{-1} (P2)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*6.12*
Kapazität (P3)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*2.89*
Affinität^{-1} (P4)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*0.09*
Ratenkoeffizient (R1)	*(h^{-1})*	*0.225*
Ratenkoeffizient (R2)	*(h^{-1})*	*0.1*
Two-Site Langmuir-Isotherme (Säulenbilanz)		
Kapazität (P1)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*4.5*
Affinität^{-1} (P2)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*6.12*
Kapazität (P3)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*5.7*
Affinität^{-1} (P4)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*0.09*
Ratenkoeffizient (R1)	*(h^{-1})*	*0.225*
Ratenkoeffizient (R2)	*(h^{-1})*	*0.1*
Freundlich-Isotherme (Umlaufsäulen)		
Koeffizient (k)		*3.37*
Hochzahl (n^{-1})		*0.425*
Ratenkoeffizient (R)	*(h^{-1})*	*0.225*

Durchflußunterbrechung

Die Sensitivität der Ratenanpassung kann mithilfe des Versuchs mit Durchflußunterbrechung deutlich erhöht werden. Hierzu wurde zunächst ein Simulationsexperiment durchgeführt. Dabei wurde die Kurve schrittweise in drei Simulationsläufen modelliert, zunächst der Zeitraum bis zur Durchflußunterbrechung (4.5 Porenvolumen), dann der Zeitraum der Durchflußunterbrechung von 24 Stunden und anschließend die Phase mit erneuter Strömung (*Abb. 5.14*). Im Kurvenverlauf erscheint zunächst ein Anstieg, dann fällt die Konzentration bei 4.5 Porenvolumen um ca. 0.2 ab und bei erneuter Strömung wird zunächst über ein ausgetauschtes Porenvolumen die Lösung, die während der Durchflußunterbrechung im Porenraum der Säule war, aus der Säule herausgeschoben. Dieser Vorgang bildet sich in deutlichen Schwingungen der

Kurve ab. Anschließend (bei Porenvolumen 5.5) erfolgt der weitere Anstieg der Durchgangskurve. Im Bereich der Schwingungen tritt der Unterschied der beiden berechneten Kurven besonders deutlich hervor. Bereits Änderungen in der zweiten bzw. dritten Nachkommastelle erzeugen hier deutliche Abweichungen der simulierten Kurven.

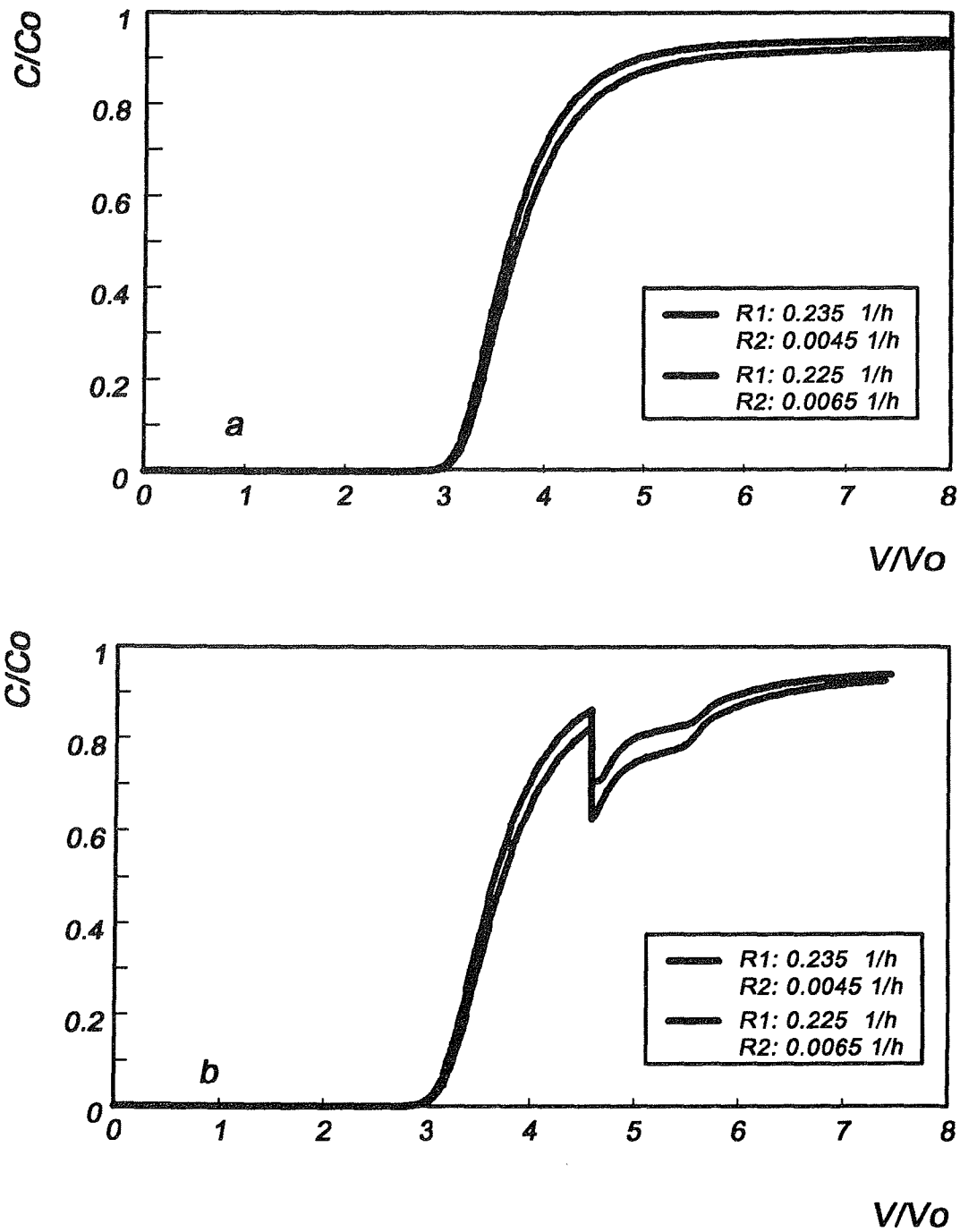


Abb. 5.14 Sensitivität der Koeffizientenvariation bei einem Standardversuch (a) und bei einem Versuch mit Durchflußunterbrechung (b).

Die Konzentrationsverteilung in der Porenlösung über die Säulenlänge beeinflußt wesentlich die Sensitivität dieser Durchgangskurven. Während der Durchflußunterbrechung geht der Gehalt an Arsen im Porenwasser deutlich zurück, da jetzt die Sorption bis zum Gleichgewicht erfolgt. *Abb. 5.15* zeigt den simulierten Verlauf der Arsenkonzentration im Porenwasser entlang des Fließweges für verschiedene Zeitpunkte während der Durchflußunterbrechung. Die hohen Konzentrationen in der ersten Modellzelle werden durch die Modellierung von Diffusionsprozessen in die Säule hinein verursacht. Es muß hier aus modelltechnischen Gründen eine Diffusion erfolgen, da ohne hydrodynamischen Transport das Modell COTAM nicht einsetzbar ist. Im praktischen Versuch wird eine Arsenausbreitung durch Diffusion dadurch minimiert, daß die Unterbrechung erst erfolgt, wenn bereits 80 % der zu erwartenden Endkonzentration am Auslauf der Säule nachgewiesen wurden.

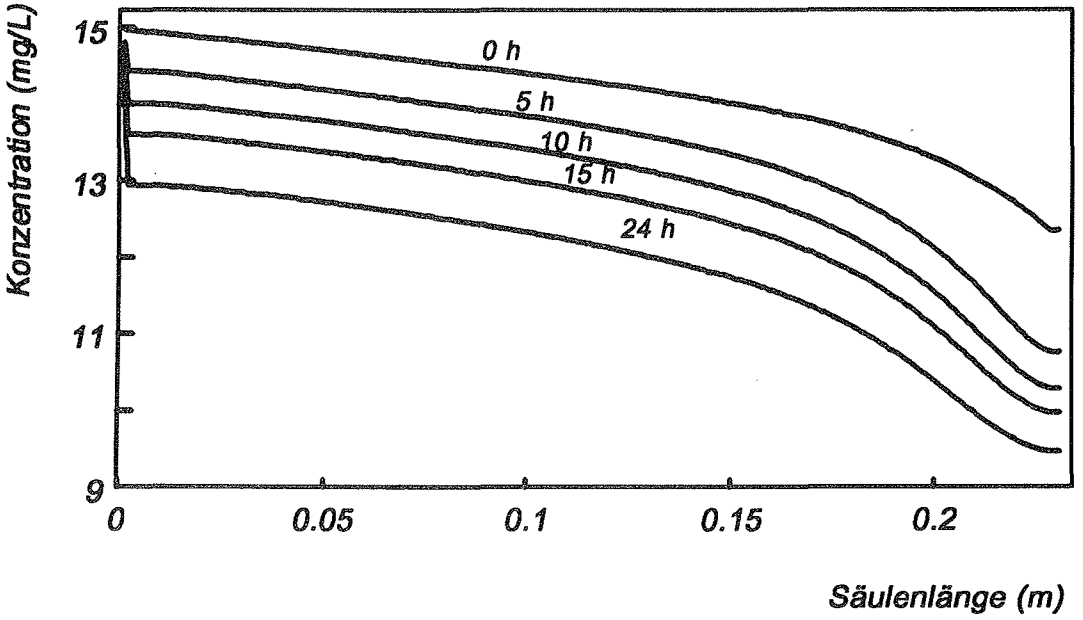


Abb. 5.15 Entwicklung der Arsen-Porenwasserkonzentration in der Säule während der Durchflußunterbrechung.

Die Durchgangskurven der Versuche mit Durchflußunterbrechung wurden ebenfalls modelliert (*Abb. 5.16).* Hier ergeben sich hinsichtlich der angepaßten Ratenkoeffizienten (R1: 0.225 h^{-1}; R2: 0.0065 h^{-1}) nur für den zweiten Koeffizienten Abweichungen im Vergleich zum Standardversuch (R2: 0.1 h^{-1}). Diese Abweichung ist nicht erstaunlich, da die Daten aufgrund unterschiedlicher hydraulischer Parameter und pH-Werte im Porenwasser nicht direkt übertragbar sind. Beim Versuch mit Durchflußunterbrechung ergaben sich aufgrund der niedrigeren pH-Werte andere Isothermenparameter (*Tab. 5.7).* Der pH-Wert bestimmt vermutlich auch die Sorptionsratenkoeffizienten, da die Oberflächenladung ein wichtiger Faktor bei der Annäherung entgegengesetzt oder gleichartig gelade-

ner Ionen an die Oberfläche ist, der entweder durch Anziehungskräfte den Prozeß antreibt (entgegengesetzt geladene Ionen) oder eine Anlagerung verlangsamt (gleichartig geladene Ionen). Insgesamt ist die Modellanpassung an die Kurve sehr gut.

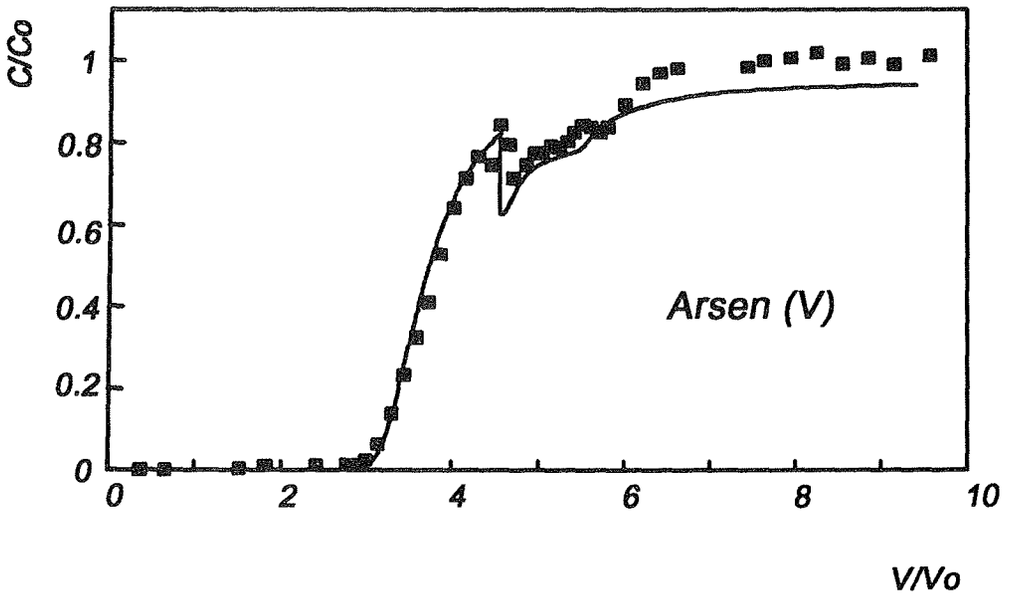


Abb. 5.16 Simulation des Säulenversuches mit Durchflußunterbrechung unter Verwendung des Parametersatzes in Tab. 5.7.

Tab. 5.7 Eingabeparameter für die Modellierung des Arsenat-Transportes in Quarzsand mit COTAM (Versuch mit Durchflußunterbrechung)

hydrodynamische Parameter (Tracer Test)		
Fließstrecke	*(m)*	*0.23*
Transportgeschwindigkeit	*($m \cdot h^{-1}$)*	*0.022*
Dispersivität	*(m)*	*0.0006*
effektive Porosität	*($m^3 \cdot m^{-3}$)*	*0.33*
Dichte	*($t \cdot m^{-3}$)*	*2.10*
Tracer Parameter (Säulenversuche)		
Eingabekonzentration	*($mg \cdot L^{-1}$)*	*15.0*
Kapazität (P1)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*7.25*
Affinität^{-1} (P2)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*2.53*
Kapazität (P3)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*4.05*
Affinität^{-1} (P4)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*5.00*
Ratenkoeffizient (R1)	*(h^{-1})*	*0.225*
Ratenkoeffizient (R2)	*(h^{-1})*	*0.0065*

5.2.4.2 System mit Quarzsand und Goethit

Erwartungsgemäß wurden beide Arsen-Spezies im System mit Quarzsand und Goethit langsamer transportiert als im System mit reinem Quarzsand (*Abb. 5.17*), allerdings waren die Unterschiede in den rechnerisch aus den mittleren Abstandsgeschwindigkeiten ermittelten Retardationsfaktoren nicht sehr hoch (*Tab. 5.8*). Da der isoelektrische Punkt des Goethits oberhalb pH 8 liegt, ist bei den gegebenen Milieubedingungen von einer positiven Oberflächenladung auszugehen und die Bildung außersphärischer sowie innerspärischer Oberflächenkomplexe (*Abb. 5.9*) wahrscheinlich.

Tab. 5.8 Berechnete Retardationsfaktoren für Arsenit und Arsenat in den Säulenversuchen mit Quarzsand bzw. Quarzsand und 0.015 Gew.% Goethit

	Arsenit	*Arsenat*
Quarzsand	*1.2*	*4.5*
Quarzsand + Goethit	*1.4*	*4.9*

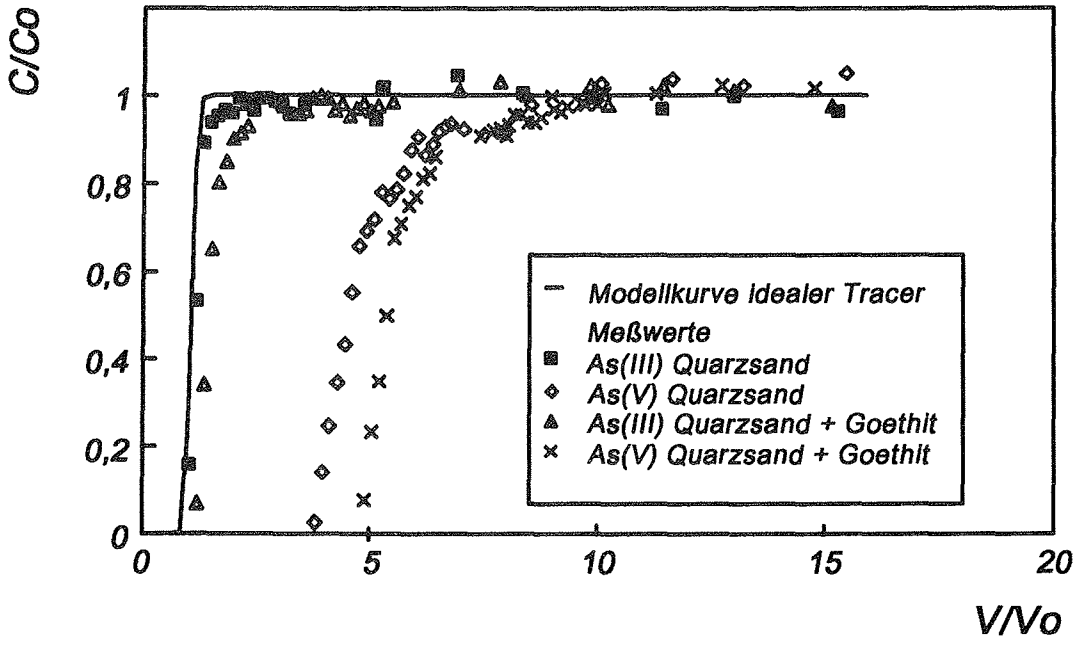


Abb. 5.17 Durchgangskurven für Arsenit und Arsenat in Quarzsand sowie Quarzsand und Goethit.

Bei der Auswertung des Versuchs mit Arsenit in dem Goethitsystem mußte die Frage geklärt werden, ob eine Oxidation zu Arsenat an den Goethitoberflächen stattfindet und in die Modellierung einbezogen werden muß. Arsenat wird im Vergleich zu Arsenit deutlich langsamer transportiert. Somit müßte sich eine

Umwandlung auch deutlich in der Durchgangskurve abbilden. Die Mobilitätsunterschiede in beiden Systemen sind jedoch sehr gering, so daß von einer Oxidation unter gesättigten Bedingungen im Fließfeld nicht ausgegangen werden kann. Im Gegensatz dazu wurde in den Batchuntersuchungen die vollständige Umwandlung gezeigt (vergl. *Tab. 5.5*). Die Sauerstoffnachlieferung in den Batchuntersuchungen hat dort möglicherweise die Oxidation ermöglicht, während unter Wassersättigung in der Säule der Sauerstoff minimiert wurde.

Bei der Simulation mit COTAM wurde daher von einer Oberflächenkomplexierung der Arsenigen Säure (H_3AsO_3) an Goethit ausgegangen. Die Kapazität dieses Bindungstypes konnte mithilfe des Säulenversuches bilanziert werden, indem ein Vergleich mit der Sorptionskapazität in reinem Quarzsand durchgeführt wurde. Der Bindungskapazität wurde dann die Affinität zugeordnet, die der Bildung von Arsenitoberflächenkomplexen an Eisenoxid nach der Reaktionsgleichung (*Gl. 5.1*)

(5.1) $$\equiv FeOH^0 + H_3AsO_3{}^0 = \equiv FeH_2AsO_3{}^0 + H_2O \qquad logK_1^{int} = 5.4$$

entspricht (aus *Dzombak & Morel, 1990*). Für den ersten Bindungstyp (Oberflächenkomplexe an Quarzoberflächen) wurde die Affinität aus dem Kd-Wert (0.03 L/Kg) berechnet aus dem Retardationsfaktor im Quarzsandversuch (*Tab. 5.8*) abgeschätzt. Die für die Simulation verwendeten Parameter sind in *Tab. 5.9* zusammengestellt.

Tab. 5.9 Eingabeparameter für die Modellierung des Arsenit-Transportes in Quarzsand und Goethit (0.015 Gew.%)

hydrodynamische Parameter (Tracer Test)		
Fließstrecke	*(m)*	*0.23*
Transportgeschwindigkeit	*($m \cdot h^{-1}$)*	*0.023*
Dispersivität	*(m)*	*0.001*
effektive Porosität	*($m^3 \cdot m^{-3}$)*	*0.32*
Dichte	*($t \cdot m^{-3}$)*	*1.83*
Tracer Parameter (Säulenversuche)		
Eingabekonzentration	*($mg \cdot L^{-1}$)*	*15.0*
Two-Site Langmuir-Isotherme		
Kapazität (P1)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*0.93*
Affinität[1] (P2)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*16.7*
Kapazität (P3)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*0.54*
Affinität[1] (P4)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*1e-6*
Ratenkoeffizient (R1)	*(h^{-1})*	*1*
Ratenkoeffizient (R2)	*(h^{-1})*	*0.5*

Die simulierte Durchgangskurve *(Abb. 5.18)* erfaßt den gemessenen Kurvenverlauf recht gut. Die angepaßten Raten sind relativ zum Arsenat etwa Faktor fünf höher.

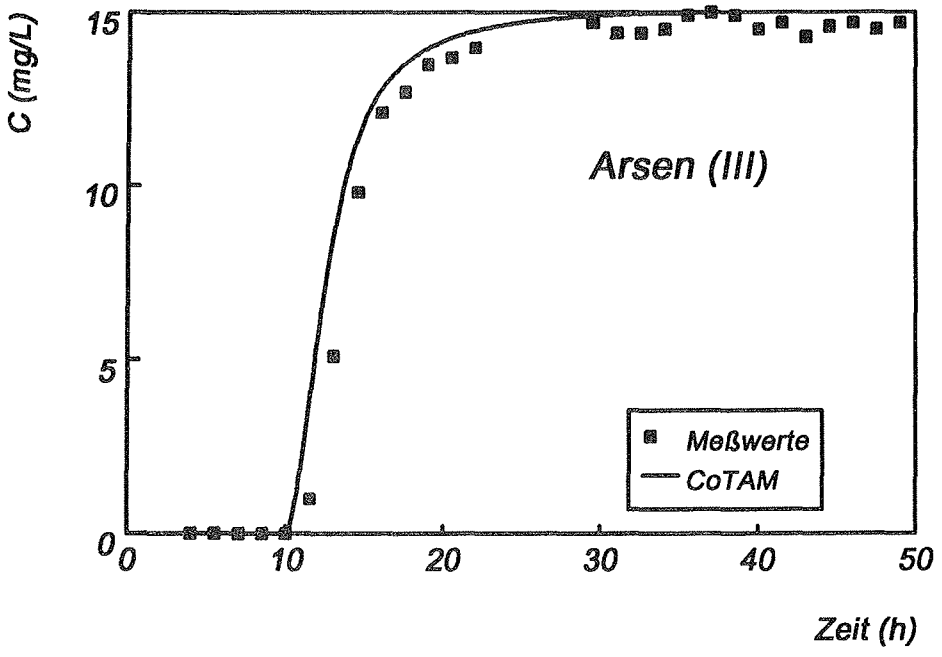
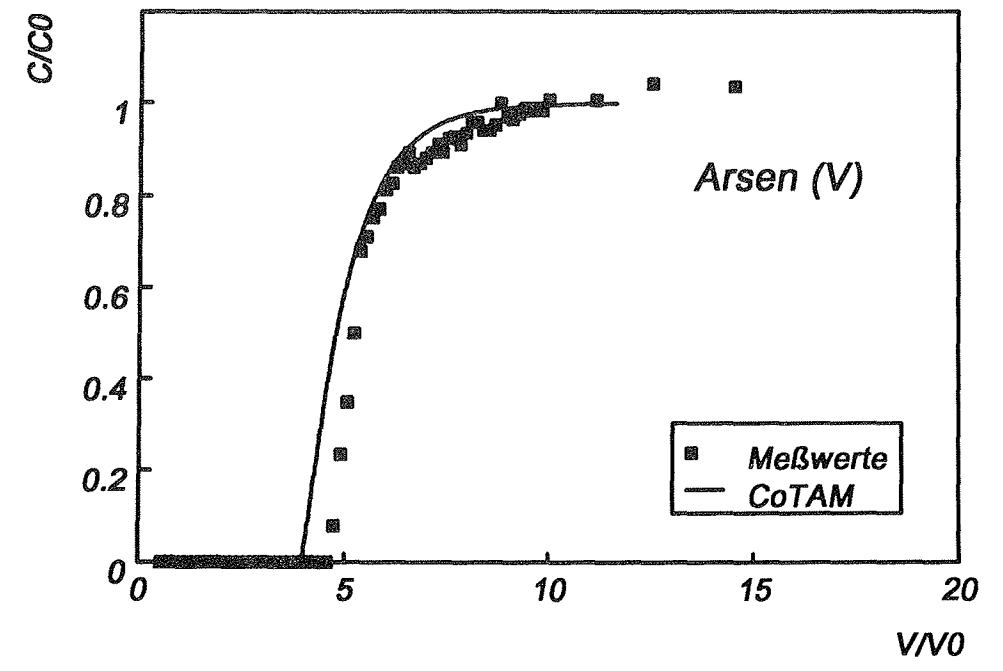


Abb. 5.18 Simulation der Arsenit-Durchgangskurve für Quarzsand und Goethit (0.015 Gew. %) mit COTAM unter Verwendung der in Tab. 5.9 angegebenen Transport- und Sorptionsparameter.

Der Arsenat-Transport in dem System mit Quarzsand und Goethit ließ sich ebenfalls befriedigend mit dem Transportmodell COTAM simulieren. Analog zum Arsenit wurde der Goethitzuschlag in der Festphase vollständig dem zweiten Sorptions-Bindungstyp zugerechnet. Es ergab sich dabei als Differenz zum reinen Quarzsand eine höhere Sorptionskapazität und eine höhere Affinität (*Tab. 5.10*). Die Raten wurden in diesem Fall gleich gewählt wie im System mit Quarzsand und für Anstiegs- sowie Desorptionsphase eingesetzt *(Abb. 5.19)*.

5.2.5 Schlußfolgerungen

Im einfachen Grundwassersystem mit Quarzsand bzw. Quarzsand und geringen Eisengehalten ist Arsen (III) deutlich mobiler als Arsen (V). Dabei ist von einer oxidativen Umwandlung im Grundwasserleiter lediglich auszugehen, wenn Luftsauerstoff ausreichend vorhanden ist bzw. Manganoxide verfügbar sind. Die Sorption der neutralen Arsenigen Säure an Quarz ist durch einfache lineare Gleichgewichtssorption bzw. einen Retardationsfaktor beschreibbar, da das



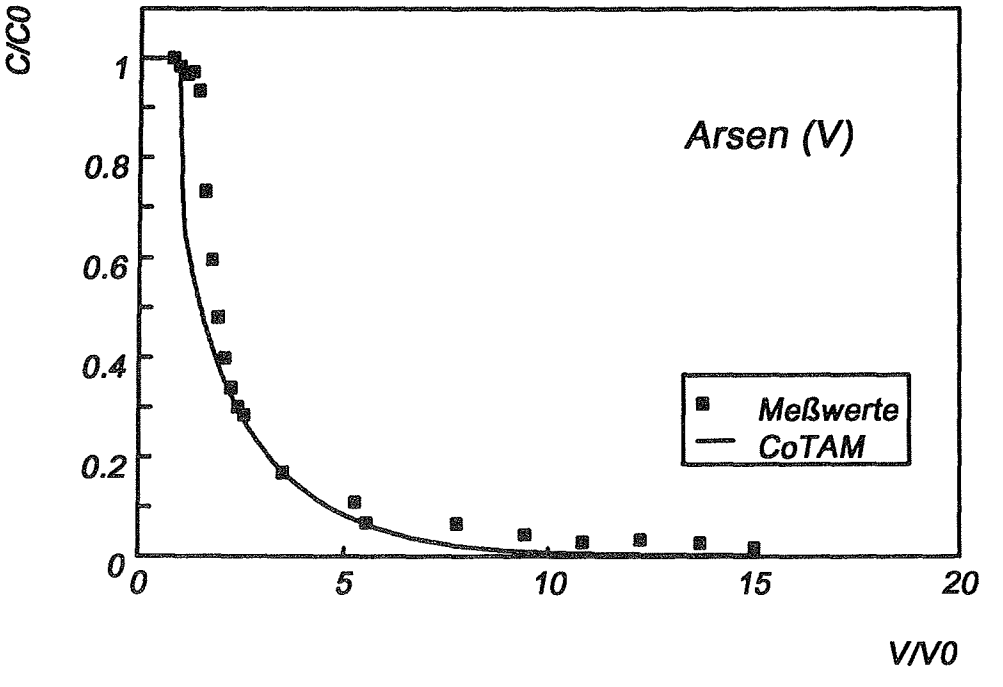


Abb. 5.19 Simulation der Arsenat-Durchgangskurve für Quarzsand und Goethit (0.015 Gew. %) mit COTAM unter Verwendung der in Tab. 5.10 angegebenen Transport- und Sorptionsparameter (a) Anstieg, (b) Desorption.

Tab. 5.10 Eingabeparameter für die Modellierung des Arsenat-Transportes in Quarzsand und Goethit (0.015 Gew.%)

hydrodynamische Parameter (Tracer Test)		
Fließstrecke	*(m)*	*0.23*
Transportgeschwindigkeit	*($m \cdot h^{-1}$)*	*0.0263*
Dispersivität	*(m)*	*0.0002*
effektive Porosität	*($m^3 \cdot m^{-3}$)*	*0.32*
Dichte	*($t \cdot m^{-3}$)*	*1.78*
Tracer Parameter (Säulenversuche)		
Eingabekonzentration	*($mg \cdot L^{-1}$)*	*15.0*
Two-Site Langmuir-Isotherme		
Kapazität (P1)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*4.53*
Affinität^{-1} (P2)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*6.12*
Kapazität (P3)	*($mg \cdot Kg^{-1}$)*	*7.63*
Affinität^{-1} (P4)	*($Kg \cdot L^{-1}$)*	*1e-4*
Ratenkoeffizient (R1)	*(h^{-1})*	*0.225*

System die wichtigen Voraussetzungen zur Verwendung des Ansatzes erfüllt. Thermodynamisch läßt sich in diesem Fall der Kd-Wert als Komplexierungskonstante des innersphärischen Arsenit-Komplexes an der Quarzoberfläche interpretieren. Die Grundwassergefährdung für diese Arsenspezies ist aufgrund geringer Sorptionsneigung sehr hoch einzuschätzen.

Auch das Arsenat geht kovalente Oberflächenbindungen ein, wobei die Bindungsaffinität wesentlich höher ist. Möglicherweise aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungungen (Abstoßung zwischen Arsenat-Anionen und negativ geladener Quarzoberfläche) tritt unter Fließbedingungen Sorptionsungleichgewicht auf, wobei die Kinetik der Oberflächenkomplexierung mithilfe von Ratenkonstanten erster Ordnung beschrieben werden kann. Die Notwendigkeit, zwei Bindungstypen mit unterschiedlichen Ratenkoeffizienten, Affinitäten und Kapazitäten zu differenzieren, stützt die Annahme, daß unter den gegebenen Milieubedingungen mindestens zwei dominierende Oberflächenkomplexe mit der Quarzoberfläche existieren. Die Sorptionsratenkoeffizienten wurden im Fließfeld bei der Kurvenanpassung optimiert, wobei Versuche mit Durchflußunterbrechung methodisch besonders geeignet waren. Die Raten aus den Quarzsandversuchen waren übertragbar auf den Transportversuch mit Quarzsand und Goethit. Aufgrund der geringen Eisengehalte konnte die Sorptionskapazität des Goethits im Modell insgesamt auf den zweiten langsameren Bindungstyp mit hoher Affinität addiert werden, obwohl bis zu fünf unterschiedliche Bindungsarten an Goethit auftreten können: elektrostatische Bindung bei pH-Werten unterhalb von pH 8 ("outer sphere complexes") sowie bis zu vier ver-

schiedene Oberflächenkomplexierungs-Reaktionen an der aktivierten Oberfläche ("inner sphere complexes") (*Dzombak & Morel, 1990, Waychunas et al., 1993*). Diese Differenzierung zeigt sich jedoch erst, wenn höhere Goethitgehalte eingebracht werden (*vergl. Abschnitt 5.3.1, Chrom (VI)*).

Zukünftige Forschungsarbeit wird sich auf die Untersuchung von Redoxprozessen im Übergang von As(III) zu As(V) und umgekehrt beschäftigen, wobei auch mikrobiell katalysierte Vorgänge in Redoxzonen untersucht werden sollen. Aufgrund der höheren Mobilität der Arsen (III)-Spezies ist vor allem die Frage nach möglicher Mobilisierbarkeit von fixiertem Arsen (V) durch Reduktion aufzuklären. Derartige Redoxprozesse sollen in das Programm COTAM eingebaut werden.

5.3 Chrom

Aufgrund seiner Dichte (7.14 g cm^{-3}) gehört Chrom zur Gruppe der Schwermetalle und ist namengebend für die VI. Nebengruppe des Periodensystems. Es gehört wie das Arsen zu den redoxsensitiven Metallen. Die bekannten Oxidationsstufen des Chroms reichen von (-II) bis (+VI), wobei in wäßrigen Systemen die Oxidationsstufen (III) und (VI) stabil sind (*Hem, 1977*). Die stabilste Oxidationsstufe ist das Cr(III), wobei die Löslichkeit in natürlichen Systemen über einen weiten pH-Wertebereich von Hydroxiden begrenzt wird (*Mason & Leonard, 1984, Rai et al., 1989*). Cr(III) hat eine hohe Tendenz zur Bildung sechsfach koordinierter Komplexe und bildet im Boden auch organische Komplexe (*Gruhn et al., 1985*). Im Untergrund ist Cr(III) aufgrund der geringen Löslichkeit und der hohen Affinität zu Tonmineralen, organischen Substanzen sowie Eisen, Mangan- und Aluminiumoxiden bzw. -hydroxiden nur wenig mobil. Die Hauptspezies des Cr(VI) sind Chromate und Dichromate, die als Anionen wesenlich mobiler sind als Chrom (III) (*Stollenwerk & Grove, 1985*). Eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) ist in feuchten, gut belüfteten Böden beobachtet worden (*James & Bartlett, 1983*) und kann im kalkhaltigen Milieu zu einer Mobilisierung des Chroms führen. So wurde Cr(III) in Transportversuchen unter wasserungesättigten und -gesättigten Bedingungen deutlich festgelegt (*Isenbeck et al., 1985*), ein meßbarer Transport wurde lediglich für kalkhaltiges Milieu unter Sauerstoffzutritt festgestellt. Hierbei war die Umwandlung von Cr(III) zu Cr(VI) der entscheidende Prozeß (*Isenbeck & Mattheß, 1989*). In der Regel läuft eine Oxidation von Chrom (III) zu Chrom (VI) jedoch über die Reduktion von Manganoxiden ab (*Rai et al., 1989*). Die Reduktion von Cr(VI) findet vor allem in Gegenwart von organischer Substanz oder zweiwertigem Eisen statt (*Nikolaidis et al., im Druck, Asikainen & Nikolaidis, im Druck, Rai et al., 1989*). Dabei wird Cr(III) organisch komplexiert bzw. in Eisen(III)-Mischminerale eingebaut.

Chromverbindungen werden in der Industrie für unterschiedliche Zwecke verwendet, vor allem in der Metallurgie, der Farbindustrie, in Gerbereien oder als Holzschutzmittel. So können durch Verarbeitung chromhaltiger Verbindungen oder Deponierung chromhaltiger Abfälle sowie Einleitung chromhaltiger Abwässer Verunreinigungen des Untergrundes und des Grundwassers mit Chrom entstehen. Für eine Gefährdungsabschätzung ist hierbei zu bedenken, daß die beiden Oxidationsspezies unterschiedlich toxisch sind. Während das Chrom (III) ein essentielles Spurenelement ist und selbst in größeren Mengen keine humantoxische Wirkung zeigt, sind Cr(VI)-Verbindungen karzinogen und damit bereits in sehr niedrigen Konzentrationen gesundheitsschädigend. Zusammen mit den oben genannten Mobilitätsunterschieden im Untergrund ergibt sich, daß von Chromat eine hohe Gefährdung des Grundwassers als Trinkwasserressource ausgeht, während Cr(III)-Verbindungen als vergleichsweise ungefährlich einzustufen sind. Aus den redox-chemischen Eigenschaften lassen sich daher auch

Verfahren zur Sanierung ableiten, da durch Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) eine Schadensbegrenzung erreicht werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden die jeweiligen Redoxspezies getrennt untersucht und Redoxübergänge weitgehend ausgeschlossen. Daher werden Chrom (III) und Chrom (VI) an dieser Stelle nacheinander behandelt. Zunächst werden die Ergebnisse zu Chrom (VI) dargestellt, da sich Chromat als Oxoanion ähnlich verhält wie Phosphat und Arsenat und damit thematisch der direkte Bezug hergestellt ist. Die Untersuchungen zum Chromattransport wurden von *Haase (1990)* und *Ebert (1993)* durchgeführt. Anschließend folgt die Darstellung der Cr(III)- Untersuchungen, die Ergebnisse von *Schinzel (1988)* und vor allem von *Hencke (1993)* beinhaltet. Ausgewählte Ergebnisse der Chromarbeiten werden in der Zeitschrift der DGG erscheinen (*Ebert et al. sowie Isenbeck-Schröter et al.*, angenommen).

5.3.1 Chrom (VI)

Die Mobilität von Chromat im Untergrund wird ähnlich wie bei anderen Oxoanionen weitgehend durch das Sorptionsverhalten bestimmt. Dabei wird Chromat im neutralen bis schwach alkalischen Bereich aufgrund der negativen variablen Ladung an den Austauschern in Sanden nur schwach sorbiert, während saures Milieu eine Sorption über elektrostatische Bindung fördert. An Eisen(III)-Verbindungen wird Chromat über Oberflächenkomplexierung gebunden, wobei nach *Dzombak & Morel (1990)* folgende Reaktionsgleichung zugrunde liegt *(Gl. 5.2)*:

$$(5.2) \qquad \equiv FeOH^{0} + CrO_4^{2-} + H^{+} = \equiv FeCrO_4 + H_2O \qquad K_2^{int}$$

Nach Daten verschiedener Autoren (*Davis & Leckie, 1980*, *Honeyman, 1984*, *Zachara et al., 1987*) ergab sich eine mittlere Konstante von log K_2^{int} = 10.85. Dabei findet nur unterhalb von pH 8 meßbare Sorption statt. Auch für Chromat ist die Sorptionskinetik im Strömungsfeld von großem Interesse, wenn das Transportverhalten prognostiziert werden soll.

Die Transportuntersuchungen mit Chromat wurden entsprechend in drei geochemischen Systemen durchgeführt: entkalkter Sand und saures Wasser, kalkhaltiger Sand und karbonatgesättigtes Wasser sowie Quarzsand mit Goethit (0.5 Gew.%) und saures Wasser. Das zentrale Ziel der Arbeiten war die Modellierung der Säulenversuche, wobei die Simulationsergebnisse von COTAM (*Hamer & Sieger, 1994*) und SOTS (*Selim et al., 1990*) miteinander verglichen werden sollten. Hierbei ging es um die Frage, durch welchen Modellansatz sich die Sorptionskinetik genauer beschreiben läßt (*vergl. Kapitel 3*). Anders als in

den Untersuchungen mit Phosphat und Arsenat lagen keine zusätzlichen Untersuchungen zur unabhängigen Bestimmung von Sorptionsparametern vor.

5.3.1.1 Untersuchungsmethoden

Eine Kurzbeschreibung der Säulenversuche findet sich in *Tabelle 5.11.* Zwei Versuche wurden mit natürlichen Aquifermaterialien aus oberflächennahen Grundwasserleitern des Segeberger Forstes durchgeführt (Säule 1 und 2). Als Versuchswasser wurde dabei zum einen das hydrogenkarbonatreiche Kieler Leitungswasser (KLW) und zum anderen ein schwach saures Grundwasser aus dem Segeberger Forst (SFW) verwendet. Im Versuch drei wurde ein künstlich angesetztes saures Wasser (SAWA) verwendet, dessen Zusammensetzung der des Grundwassers im oberen Aquifer des Segeberger Forstes entsprach. Die Säule 3 wurde mit Quarzsand und 0.5 Gew.% Goethit (Firma Riedel de Häen) befüllt.

Vor Versuchsbeginn wurde zunächst ein Gleichgewicht zwischen der Festphase und dem tracerfreien Versuchswasser eingestellt. Diese Konditionierungsphase lief in den Versuchen eins und zwei 62 Stunden, im Versuch drei 45 Tage. Zur Bestimmung der effektiven Porosität und Dispersivität wurde für jede Säule ein Tracerversuch mit Bromid durchgeführt und mit einer analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung (*Gl. 2.43*, für R=1) ausgewertet. Es ergaben sich effektive Porositäten zwischen 0.27 und 0.33 und Dispersivitäten zwischen 0.1 cm und 0.48 cm.

Die Versuche zum Chromattransport wurden mit Chrom (VI)-haltigem Versuchswasser durchgeführt. Es wurden Chromkonzentrationen von 0.178 mmol/L bis 0.187 mmol/L eingesetzt. Das chromhaltige Versuchswasser wurde solange in die Säulen eingegeben, bis die Chromkonzentrationen im Eluat einen Plateauwert erreichten bzw. sich einem solchen annäherten. In der folgenden Versuchsphase wurde wieder tracerfreies Wasser in die Säulen eingeleitet und so die Desorptionsphase gestartet. Der Versuch drei wurde abgebrochen, ohne daß die Chromkonzentration im Eluat einen Plateauwert erreichte.

Die in den Säulen zurückgehaltene Stoffmenge konnte zu jedem Versuchszeitpunkt durch die Bilanzierung der gesamten eingegebenen und der im Eluat aufgefangenen Stoffmenge berechnet werden. Auf diese Weise konnten die Sorptionsmaxima der verschiedenen Versuchssysteme bestimmt werden. Über den Rückgewinn ließ sich der im Versuchszeitraum nicht eluierbare Anteil der eingegebenen Stoffmenge berechnen.

Tab. 5.11 Säulenparameter für die Transportversuche mit Chromat

Aquifermaterial	*natürl. Sand kalkhaltig*	*natürl. Sand entkalkt*	*Quarzsand + Goethit*
Wassertyp	*KLW*	*SFW*	*SAWA*
pH-Wert	*7.8*	*4.9*	*4.7*
Länge (cm)	*46.2*	*46.0*	*48.0*
Durchmesser (cm)	*4.5*	*4.5*	*4.6*
eff. Porosität	*0.3*	*0.27*	*0.327*
Dichte (g cm^{-3})	*1.74*	*1.85*	*1.8*
Abstandsgeschw.(cm d^{-1})	*75.3*	*87.8*	*56.9*
Dispersivität (cm)	*0.1*	*0.3*	*0.48*
Tracer K_2CrO_4 (mmol L^{-1})	*0.178*	*0.182*	*0.186*

5.3.1.2 Modellierung der Säulenversuche

Die aufgezeichneten Durchgangskurven *(Abb. 5.20)* sind die einzige Datengrundlage für die Simulationen. Es lagen weder Daten zur Bestimmung der Isothermen noch zur Bestimmung der verschiedenen Ratenkoeffizienten vor. Lediglich die durch die Bilanzierungen bestimmten Sorptionsmaxima der Säulenversuche wurden in Anlehnung an *Thels et al. (1988)* und *Isenbeck-Schröter et al. (1993)* als Gesamtkapazität bei den Simulationen eingesetzt. Diese Gesamtkapazitäten wurden entsprechend als Eichparameter verwendet, da die Belegung der Festphase als Modellergebnis mitausgegeben wird und rückgeprüft werden kann. Die Aufteilung der Kapazitäten, die Ratenkoeffizienten sowie die Affinitäten wurden während der Berechnungen visuell angepaßt. Die Anpassung erfolgte mit SOTS und die Sorptionsparameter wurden jeweils entsprechend der mathematischen Zusammenhänge (*Gl. 3.17 - 3.19, Kapitel 3*) in die entsprechenden Eingabeparameter für COTAM umgerechnet. Diese Werte lieferten bereits einen guten Schätzwert, wobei durch Änderung der Sorptionsratenkonstante des ersten Prozesses die Anpassung optimiert wurde. Für jede Simulation wurde in beiden Modellen die gleiche zeitliche und örtliche Diskretisierung gewählt.

Abb. 5.20 zeigt die drei Konzentrations-Zeitverteilungen in einer Abbildung dargestellt als Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina gegen die relative Konzentration. Diese Relativdarstellung wurde auch für die anderen Abbildungen gewählt. Während Chromat im kalkhaltigen System sehr mobil ist und sich ähnlich verhält wie ein idealer Tracer, wird es im sauren Milieu deutlich retardiert (etwa Faktor 3), und der Kurvenverlauf ist kennzeichnend für eine Ungleichgewichtssituation im Strömungsfeld. Im System mit Goethit erscheint der Tracer deutlich später (etwa Faktor 13) und der Kurvenverlauf ist völlig abweichend: zunächst ein langsamer Anstieg, dann ein steilerer Teil und gegen Ende des

Konzentrationsanstieges eine sehr deutliche Abflachung der Kurve. Diese Charakteristika sowie eventuelle verursachende Prozesse werden noch eingehend diskutiert.

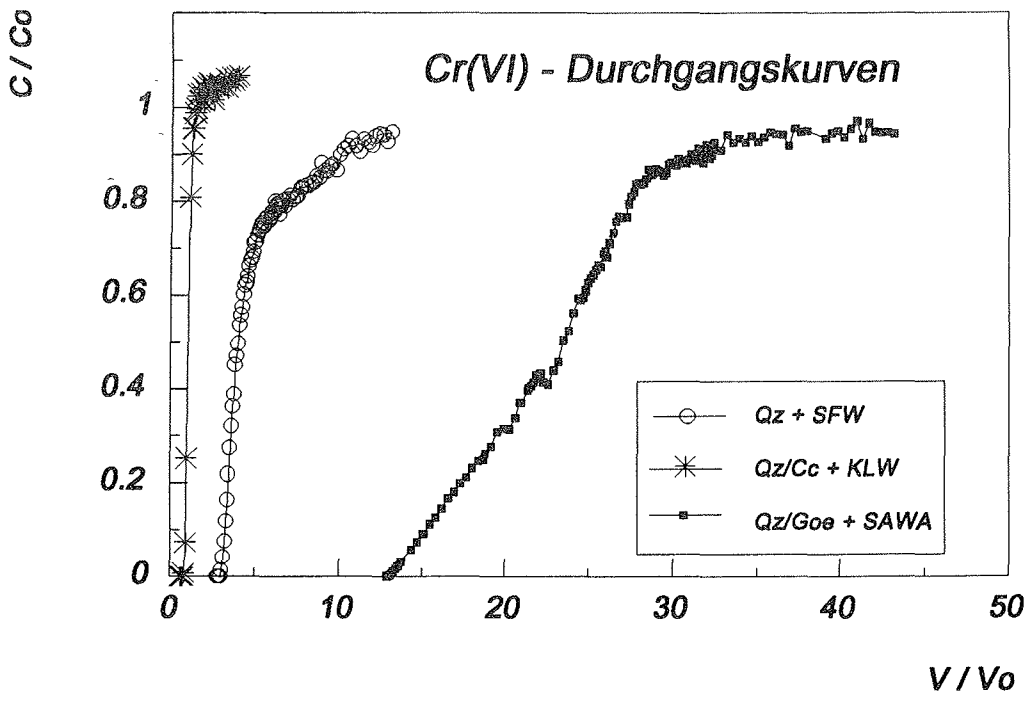
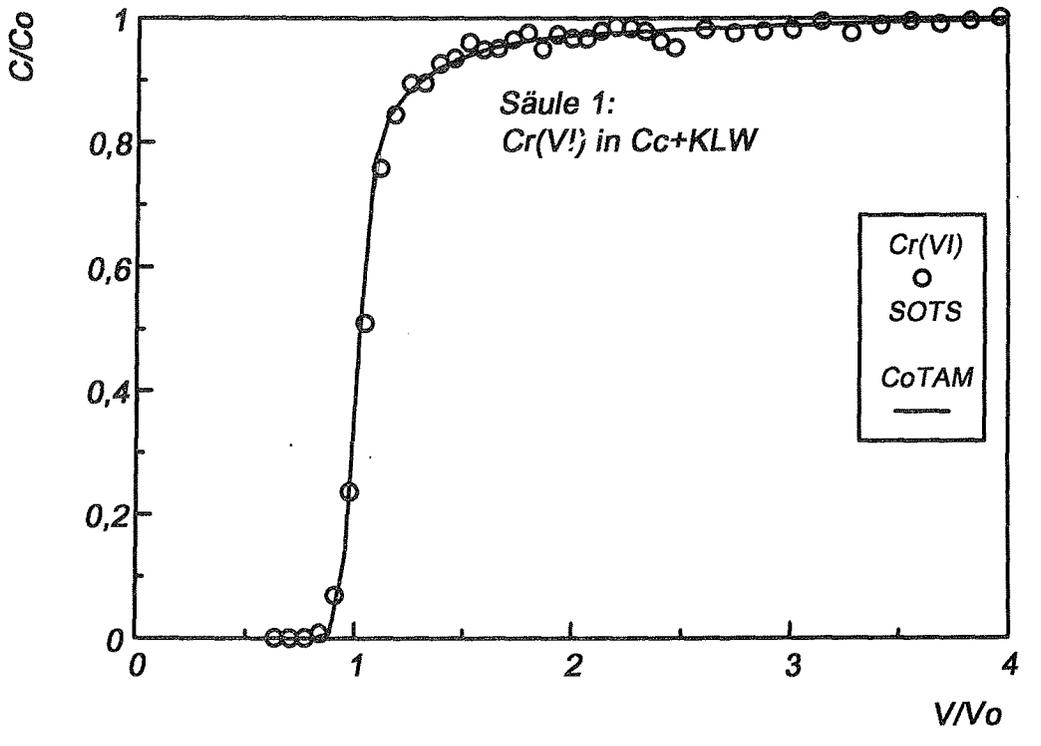


Abb. 5.20 Verlauf des Chromatanstiegs am Auslauf der Säule in den drei unterschiedlichen geochemischen Systemen (Qz + SFW: entkalkter Sand und saures Grundwasser aus dem Segeberger Forst; Qz/Cc + KLW: karbonathaltiger Sand und Kieler Leitungswasser (karbonatgesättigt); Qz/Goe + SAWA: Quarzsand mit Goethitzusatz (0.5 Gew.%) und künstlich angesetztes saures Grundwasser).

In *Abbildung 5.21* sind neben dem experimentell bestimmten Chromatdurchbruch (Datenpunkte) in Säule 1 zwei Modellkurven abgebildet. Die Modellparameter sind neben der Abbildung aufgeführt. In dem karbonathaltigen, leicht alkalischen System verhält Chromat sich nahezu wie ein idealer Tracer. Für die Simulationen wurden nur sehr geringe Sorptionskapazitäten in die Modelle eingesetzt. Die beiden Modellkurven verlaufen fast deckungsgleich und bilden den Chromatdurchbruch gut ab. Auf die Simulation der Desorption wurde in diesem Fall verzichtet.

Für die Säule 2 wurde zunächst ebenfalls der Sorptionsast der Durchgangskurve angepaßt. In einem weiteren Schritt wurden die Modellrechnungen mit den gleichen Parametern zur Simulation der Desorption weitergeführt. Dazu wurde die Tracereingabe gestoppt. Die Darstellung der Kurve in *Abb. 5.22* zeigt, daß bei guter Anpassung der Adsorption der Desorptionsteil der Kurve nur un-

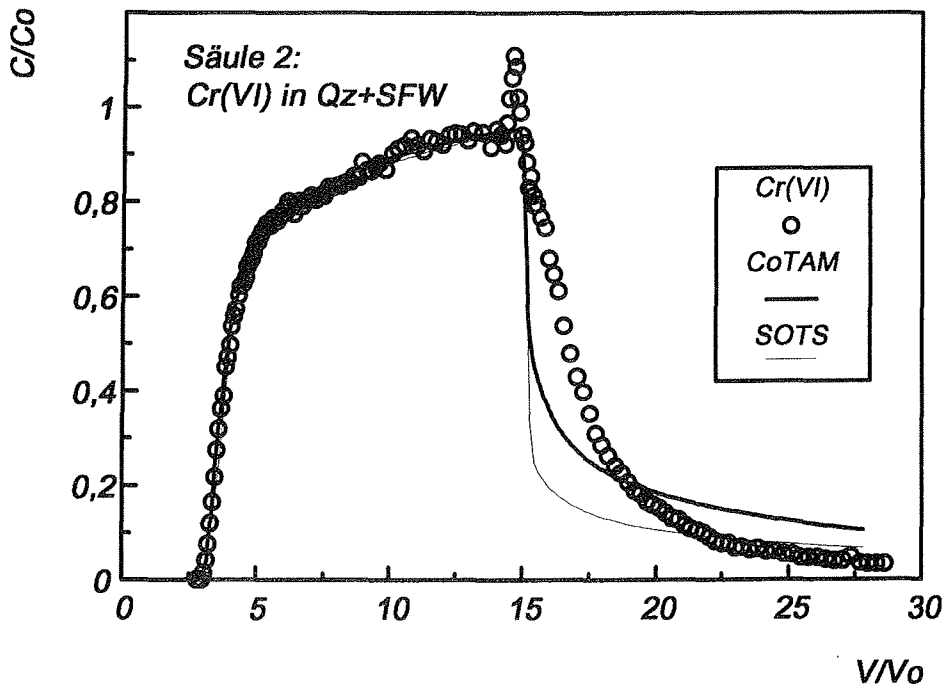
zureichend getroffen wird. Dieses könnte bedeuten, daß die Datenkurve unsymmetrisch ist. Es ergibt sich allerdings ein günstigeres Bild, wenn zunächst der Desorptionsast der Kurve angepaßt wird und anschließend der gesamte Versuch mit den entsprechenden Parametern modelliert wird *(Abb. 5.23)*. Es zeigt sich, daß die Angleichung der Modelle an den Desorptionsast zu Isothermenparametern und Ratenkoeffizienten führt, mit denen der gesamte Durchgang zufriedenstellend simuliert werden kann. Dieses gilt gleichermaßen für beide Modelle und zeigt, daß die Kurven symmetrisch sind, aber die Anpassung an die Desorption sensitiver ist.



	CoTAM	SOTS
Kapazität 1 [mg/Kg]	0.13	0.13
Kapazität 2 [mg/Kg]	0.3	0.3
Affinität 1 [L/Kg]	0.2	
Ratenkoeff. Adsorption 1 [1/h]	0.3	0.116
Ratenkoeff. Desorption 1 [1/h]		0.1
Affinität 2 [L/Kg]	3.33	
Ratenkoeff. Adsorption 2 [1/h]	0.03	0.013
Ratenkoeff. Desorption 2 [1/h]		0.0069

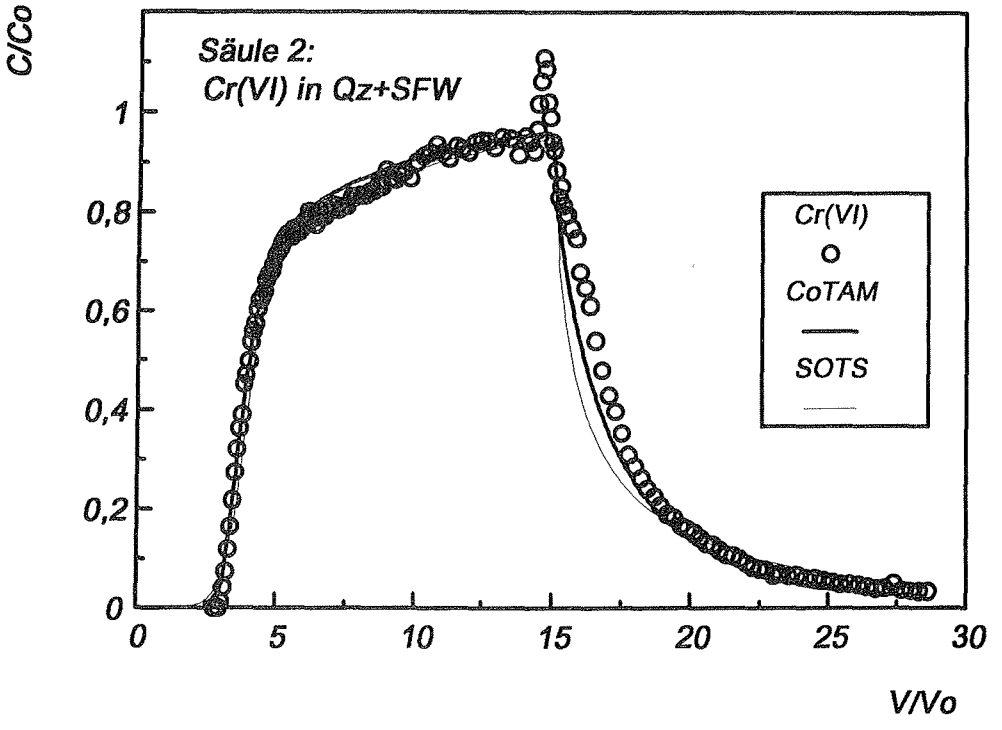
Abb. 5.21 Cr(VI)-Durchgangskurve in Säule 1 mit Modellanpassungen.

Der auf die Kurve aufgesetzte Peak ist auf die Einleitung des tracerfreien Wassers zurückzuführen. Das tracerfreie Wasser verändert das pH-Milieu vermutlich dergestalt, daß ein kleiner Teil des sorbierten Chromates schlagartig freigesetzt wird. Die Front der Milieuveränderung wandert innerhalb eines Porenwasseraustausches ans Ende der Säule. Dieser pH-Effekt kann mit beiden Modellen nicht korrekt nachvollzogen werden, daher wurde der aufgesetzte Peak für die Modellierung vernachlässigt. Bei der Simulation ergeben sich im Ergebnis zwei Bindungsarten, wobei die erste eine etwas höhere Kapazität und eine wesentlich geringere Affinität hat und etwa um eine Zehnerpotenz schneller ist.



	CoTAM	SOTS
Kapazität 1 [mg/Kg]	3.11	3.11
Kapazität 2 [mg/Kg]	3.8	3.8
Affinität 1 [L/kg]	1.67	
Ratenkoeff. Adsorption 1 [1/h]	0.15	0.3
Ratenkoeff. Desorption 1 [1/h]		0.01
Affinität 2 [L/Kg]	0.57	
Ratenkoeff. Adsorption 2 [1/h]	0.014	0.013
Ratenkoeff. Desorption 2 [1/h]		0.00022

Abb. 5.22 Cr(VI)-Durchgangskurve in Säule 2 mit Modellanpassungen. Die Anpassung erfolgte an den ansteigenden Ast der Kurve.



	CoTAM	SOTS
Kapazität 1 [mg/Kg]	3.95	3.95
Kapazität 2 [mg/Kg]	2.96	2.96
Affinität 1 [L/kg]	0.313	
Ratenkoeff. Adsorption 1 [1/h]	0.185	0.208
Ratenkoeff. Desorption 1 [1/h]		0.047
Affinität 2 [L/Kg]	50	
Ratenkoeff. Adsorption 2 [1/h]	0.014	0.0105
Ratenkoeff. Desorption 2 [1/h]		0.00003

Abb. 5.23 Cr(VI)-Durchgangskurve in Säule 2 mit Modellanpassungen. Die Anpassung erfolgte an den abfallenden Ast der Kurve.

Abbildung 5.24 zeigt den Chromatdurchbruch in der Säule mit Goethit. Die drei dargestellten Modellkurven sind stellvertretend für viele andere Anpassungen, die alle die Datenpunkte nicht korrekt nachzeichnen. Alle drei Kurven wurden mit dem Modell SOTS berechnet. Auf die Darstellung der COTAM-Kurven wurde verzichtet, da sie auch keine bessere Angleichung liefern. Die Chromatdurchbruchskurve weist drei Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung auf. Nach einem ersten fast linearen Anstieg kommt es kurzzeitig zu einer Verringerung der Konzentration und daran anschließend zu einer Aufsteilung der Kurve. Der dritte Teil der Kurve beginnt mit einem starken Abflachen und reicht bis ans Versuchsende. Die Eingabekonzentration wird dabei nicht erreicht. Dieser Chromat-

durchgang konnte mit keinem der beiden Modelle zufriedenstellend simuliert werden.

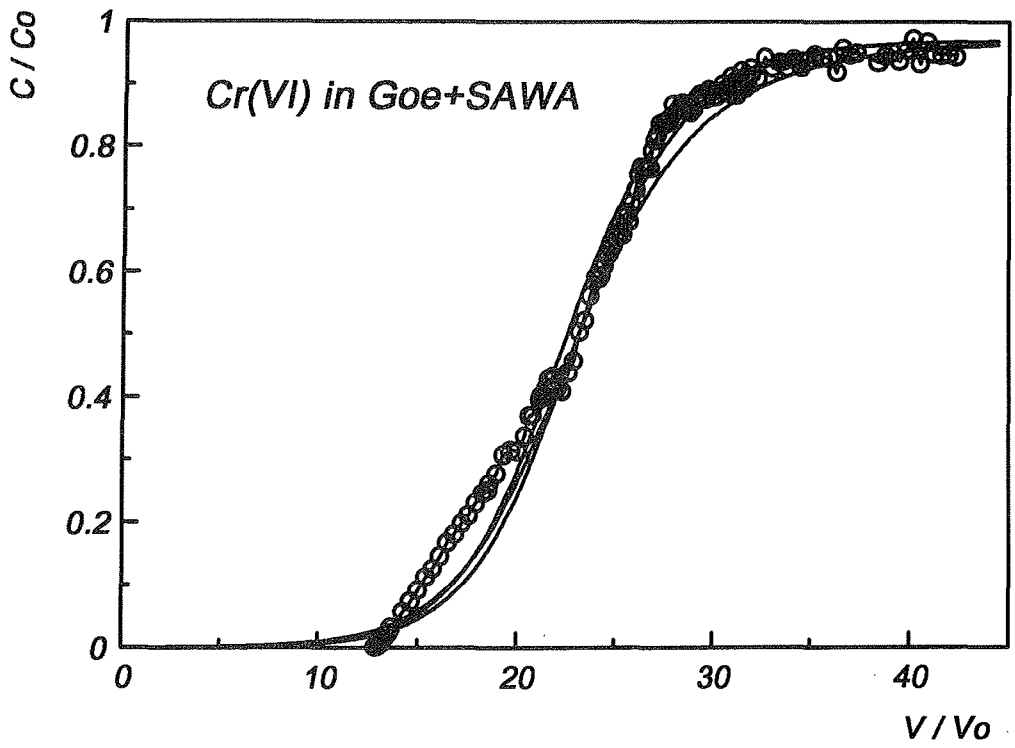


Abb 5.24 Cr(VI)-Durchbruchskurve in Säule 3 mit Modellanpassungen (SOTS-Simulationen). Eine Anpassung, die den Kurvenverlauf exakt nachzeichnet, ist nicht möglich.

Die Form der Durchgangskurve deutet auf mindestens drei verschiedene Bindungstypen im Gemisch Quarzsand mit Goethit hin. Der erste Teil der Durchgangskurve ist vermutlich durch Austauschreaktionen zwischen Chromat und Sulfat in der Sternschicht zurückzuführen. Das Versuchswasser enthält relativ viel Sulfat, das während der Konditionierungsphase vor allem an elektrostatischen Bindungsplätzen an der Goethitoberfläche akkumuliert werden konnte. Nach der Zugabe des chromathaltigen Versuchswassers war aufgrund der Sulfatdesorption ein sprunghafter Anstieg der Sulfatkonzentration im Porenwasser am Säulenauslauf zu verzeichnen *(Abb. 5.25)*. Im weiteren Versuchsverlauf nahm die Sulfatkonzentration zunächst langsam ab, um dann schnell wieder auf Werte um die Eingabekonzentration zu fallen. Aufgrund der geringen Probendichte läßt sich keine Berechnung der entsprechenden Bindungsplatzanteile angeben. Der Bereich der schnellen Konzentrationsabnahme fällt mit dem Beginn des zweiten steileren Abschnittes des Chromatdurchbruches zusammen. Die Aufsteilung des Chromatdurchbruches im zweiten Teil der Kurve zeigt die Sättigung der Anionenaustauschkapazität am Goethit an. Das Chromat wird nun

vermutlich durch einen andere Sorptionsbindungstyp sorbiert, der jedoch weniger stark ist. Möglicherweise handelt es sich um Oberflächenkomplexierungsreaktionen an Quarz. Das Abflachen des Chromatdurchbruches im letzten Kurventeil ordnet sich eher einer häufig beobachteten Form von Durchgangskurven ein. Auch hier kämen Oberflächenkomplexierungs- bzw. Oberflächenfällungsreaktionen beispielsweise nach der Reaktionsgleichung *5.2* an Goethit in Betracht. Der Goethitgehalt ist in diesem System um den Faktor 30 höher als in den Arsenatversuchen *(Abschnitt 5.2.4.2)*, daher bilden sich unterschiedliche Sorptionsvorgänge am Eisen in der Durchgangskurve ab. Mit nur zwei Bindungsarten lassen sich daher die Phänomene nicht beschreiben.

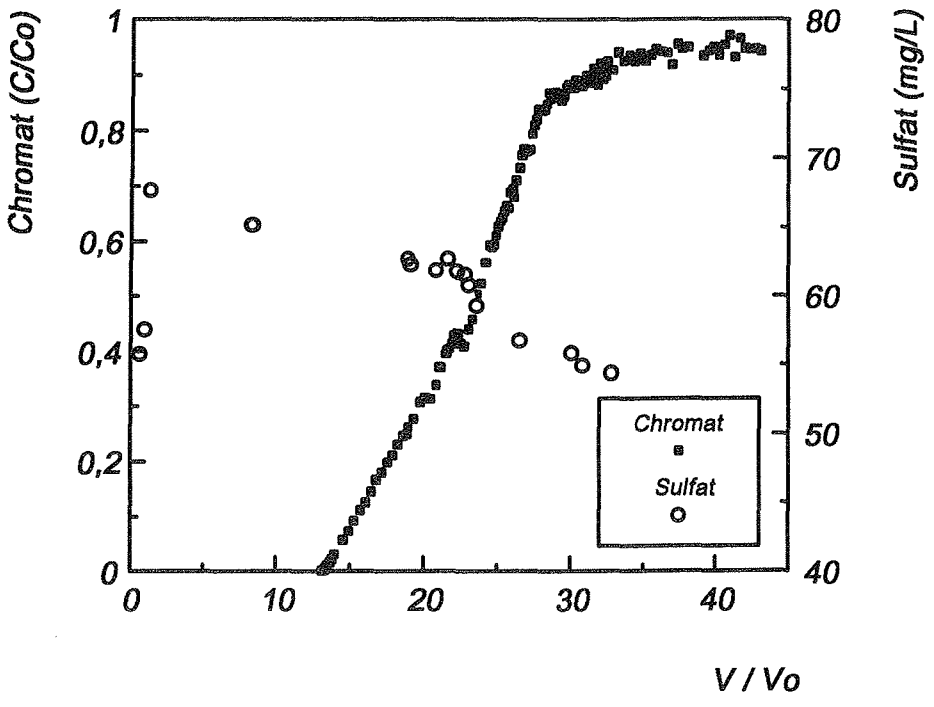


Abb. 5.25 Cr(VI)-Durchgangskurve in Säule 3 und gleichzeitige Sulfatfreisetzung

5.3.1.3 Schlußfolgerungen

Mit den Transportmodellen COTAM und SOTS, in denen eine voll reversible ratenabhängige Sorption mit einer Two-Site Langmuir-Isotherme kombiniert wird, kann der Chromattransport in einfachen Versuchssystemen gleichermaßen gut simuliert werden. Obwohl in den Modellen verschiedene Sorptionskinetiken eingesetzt sind, lassen sich für jedes Modell Ratenkoeffizienten und Isothermenparameter finden, mit denen die Durchgangskurven der oben beschriebenen Ver-

suche prognostiziert werden können. Damit bringt die Verwendung einer Kinetik zweiter Ordnung bezogen auf die Lösungskonzentration keinen Modelliervorteil.

Die Simulationsergebnisse haben gezeigt, daß der Desorptionsast einer Durchgangskurve für die Anpassung der Modelle sensitiver ist als der Sorptionsast. Bei der Desorption wird das Chromat in den Versuchen 1 und 2 nicht in der Festphase zurückgehalten, die Kurven sind jedoch nicht exakt spiegelsymmetrisch. Häufig wird dieses Erscheinungsbild darauf zurückgeführt, daß Sorption und Desorption unterschiedlicher Kinetik unterliegen, bzw. darauf, daß der Sorptionsprozeß nicht vollständig reversibel ist (z.B. *Di Toro et al., 1986; Hamer & Sieger, 1994).* Im Ergebnis müßten dann in der Simulation unterschiedliche Raten für Sorption und Desorption bzw. abweichende Isothermen gefunden werden (*Cameron & Klute, 1977*). Durch die hier beschriebene Vorgehensweise bei der Modellanpassung konnten Parameter gefunden werden, mit denen sowohl die Sorption als auch die Desorption befriedigend modelliert werden konnte. Der Versuch drei mußte aus technischen Gründen vorzeitig abgebrochen werden. Bei einer Desorption wäre jedoch sicherlich ein erheblicher Chromatanteil in der Säule zurückgeblieben.

Die Intensität der Chromatsorption an Eisenoxiden und Goethit wird von Konkurrenzanionen wie beispielsweise Sulfat beeinflußt (z.B. *Richard & Bourg, 1991*). In dem Säulenversuch haben die Wechselwirkungen zwischen Chromat und Sulfat an den Sorptionsoberflächen einen so starken Einfluß auf den Chromdurchgang, daß keines der Modelle angepaßt werden konnte. Mit diesem komplexeren Versuchssystem sind die Grenzen der einfachen Modellansätze erreicht. Vielmehr müssen geochemische Reaktionen, Austauschvorgänge und Oberflächenkomplexierungs- sowie Oberflächenfällungsreaktionen in mechanistischen Multikomponentenmodellen zusammenwirken.

5.3.2 Chrom (III)

Anders als für Chrom (VI) ist für Chrom (III) die Löslichkeit eine wichtige limitierende Größe bezogen auf den Transport im Grundwasser. Das Mobilitätsverhalten von Chrom (III) wurde vergleichend in zwei geochemischen Systemen untersucht, im entkalkten Sand-Wasser-System sowie in der Calcitlösungszone. Löslichkeitsstudien ergaben bereits deutliche Hinweise auf erhebliche Löslichkeitsunterschiede in Abhängigkeit vom pH-Wert. Aus Pufferlösungen wurden amorphe Chromhydroxide mit ca. 33 Gew.% Chrom ausgefällt, die allgemein die Form $Cr_x(OH)_y{}^*zH_2O$ aufwiesen *(Abb. 5.26)*.

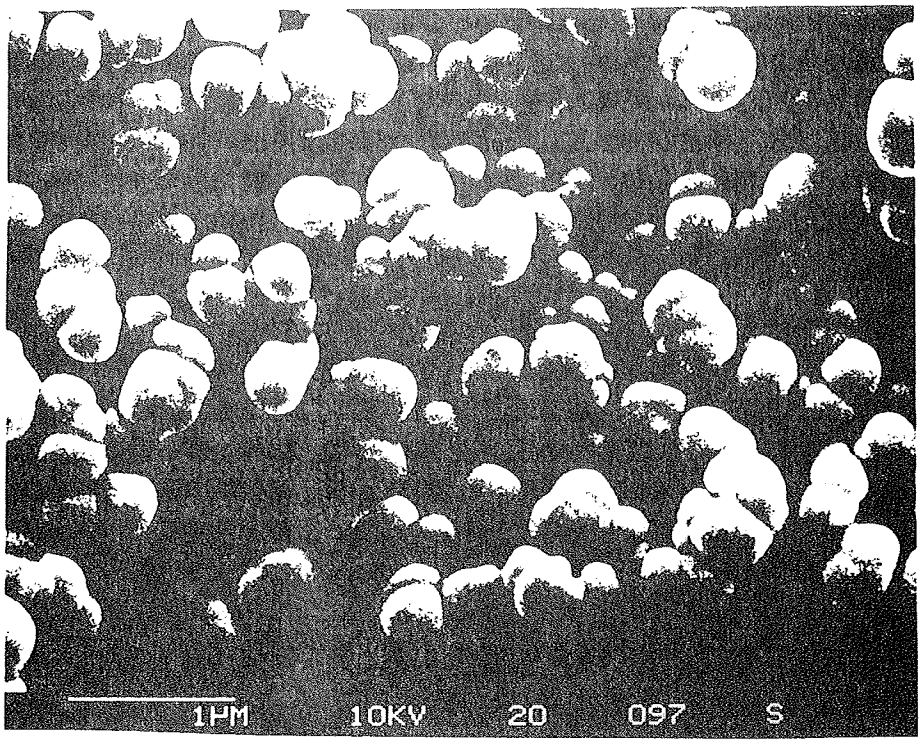


Abb. 5.26 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Chrom-Hydroxid-Niederschlages aus Fällungsversuchen.

Die Lösungschemie von Chrom (III) ist vielfältig. Charakteristisch ist die Bildung von stabilen Hexakomplexen, vor allem mit Wasser. In den Transportversuchen wurde das Chrom (III) als wasserhaltiges Chlorid ($CrCl_3(H_2O)_3$*$3H_2O$) verwendet, das relativ gut wasserlöslich ist. Bei hohen Konzentrationen sind Farbumschläge in der Lösung zu beobachten, die darauf zurückzuführen sind, daß das primär komplexgebundene Chlor im Austausch gegen Wasser in die chloridische Form überführt wird. Im Versuchswasser (saures Wasser, künstlich angesetzt) liegt das Chrom bereits in einfach hydroxylierter Form vor, wodurch der pH-Wert der Eingangslösung bei einer Konzentration von 0.2 mmol/L Cr(III) auf pH 4 absinkt. Die Löslichkeit des Chroms wird über einen weiten pH-Wert-Bereich durch Hydroxide begrenzt, wobei steigende Anteile an Eisen die Löslichkeit sehr stark herabsetzen können (*Abb. 5.27, Rai et al., 1989*). Für den vorliegenden pH-Wert des Wassers sind $CrOH^{2+}$-Komplexe bzw. die entsprechenden Hexaaquokomplexe die dominierende Spezies in der Lösung (*Gl. 5.3).*

$$(5.3) \qquad \left[Cr(H_2O)_6\right]^{3+} + H_2O \Leftrightarrow \left[Cr(H_2O)_5OH\right]^{2+} + H_3O^+ \qquad \log K = -5.61$$

Die Hauptfragestellung der Säulenversuche war wiederum die Differenzierung von Sorptions- und Fällungsprozessen beim Transport und in diesem spezifischen Fall auch die Beobachtung möglicher Begleitreaktionen. Hierzu wurden Säulenversuche mit Probenahmen entlang des Fließweges durchgeführt.

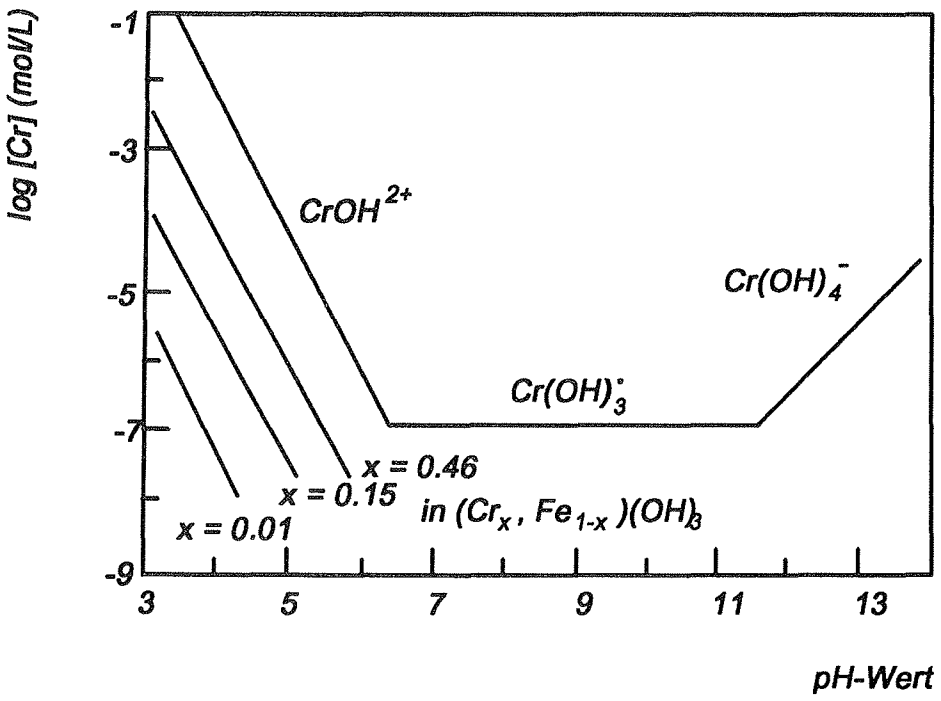


Abb. 5.27 Chromspeziierung und Löslichkeitsgrenzen im System Cr(III)-H_2O-Fe (nach Rai et al., 1989).

5.3.2.1 Methodik der Säulenversuche

Der Ablauf der Säulenversuche mit Chrom (III) ist in *Abb. 5.27* zusammengefaßt. Die Säulen wurden entsprechend den Angaben in *Kapitel 4 (Abb. 4.2)* gebaut und mit einer mittleren Filtergeschwindigkeit von 0.16 m/Tag betrieben. Nach Konditionierungsphase und Tracertest erfolgte die erste Probenahme entlang des Fließweges. Die Porenlösungen wurden auf pH-Wert, Alkalität sowie die Hauptkationen (Calcium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Kalium, Eisen und Mangan) und Anionen (Nitrat, Chlorid, Sulfat) analysiert, um die geochemischen Randbedingungen charakterisieren zu können. Danach erfolgte die Chrom (III)-Zugabe in einer Ausgangskonzentration von 10 mg/L entsprechend 0.192 mmol/L.

In der kalkfreien Säule (Säule I) wurde die Chromzugabe nach 17 Tagen gestoppt und eine Desorptionsphase (20 Tage) angeschlossen. Die Proben wurden in 90-minütigen Fraktionen am Säulenauslauf gesammelt und auf Chromgehalt analysiert. In den Proben wurde stichprobenartig Aluminium analysiert.

In der calcithaltigen Säule (Säule II) wurden 14 und 28 Tage nach Beginn der Chromeinleitung weitere Probenahmen entlang des Fließweges durchgeführt. Am Säulenende wurde stichprobenartig auf Chrom gemessen.

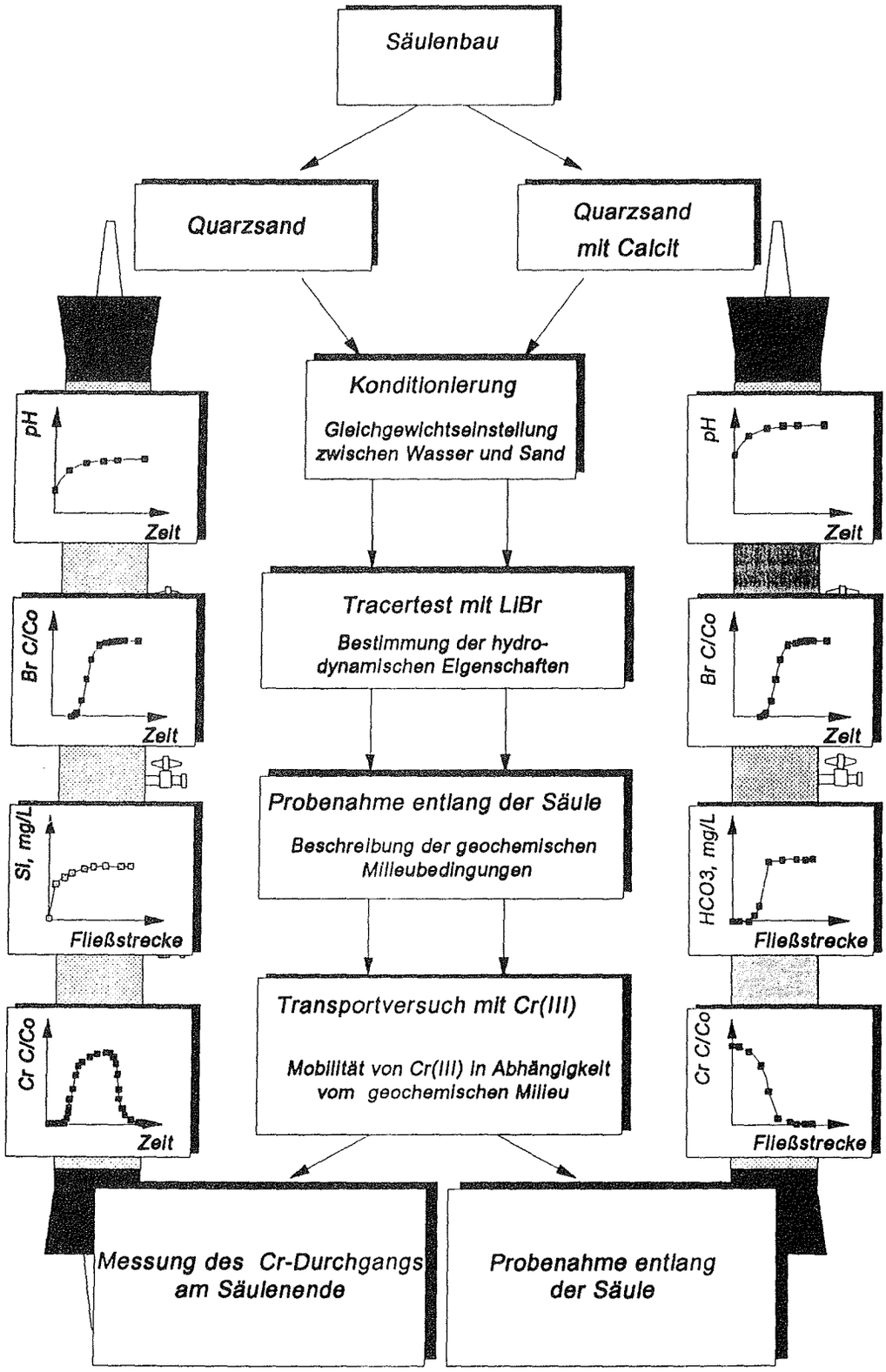


Abb. 5.28 Ablauf der Säulenversuche mit Chrom (III) in zwei geochemischen Systemen.

5.3.2.2 Chrom (III)-Transport im sauren Milieu

Die Probenahme entlang des Fließweges erbrachte für die meisten Porenlösungsbestandteile ein konservatives Verhalten entlang des Fließweges, d.h. ihre Konzentrationen änderten sich in Fließrichtung nicht. Während der Konditionierungsphase hatte sich demnach bezogen auf diese Ionen ein Gleichgewicht zwischen Wasser und Quarzsand eingestellt. Die Ausnahmen waren lediglich Silizium, Aluminium und der pH-Wert *(Abb. 5.29)*.

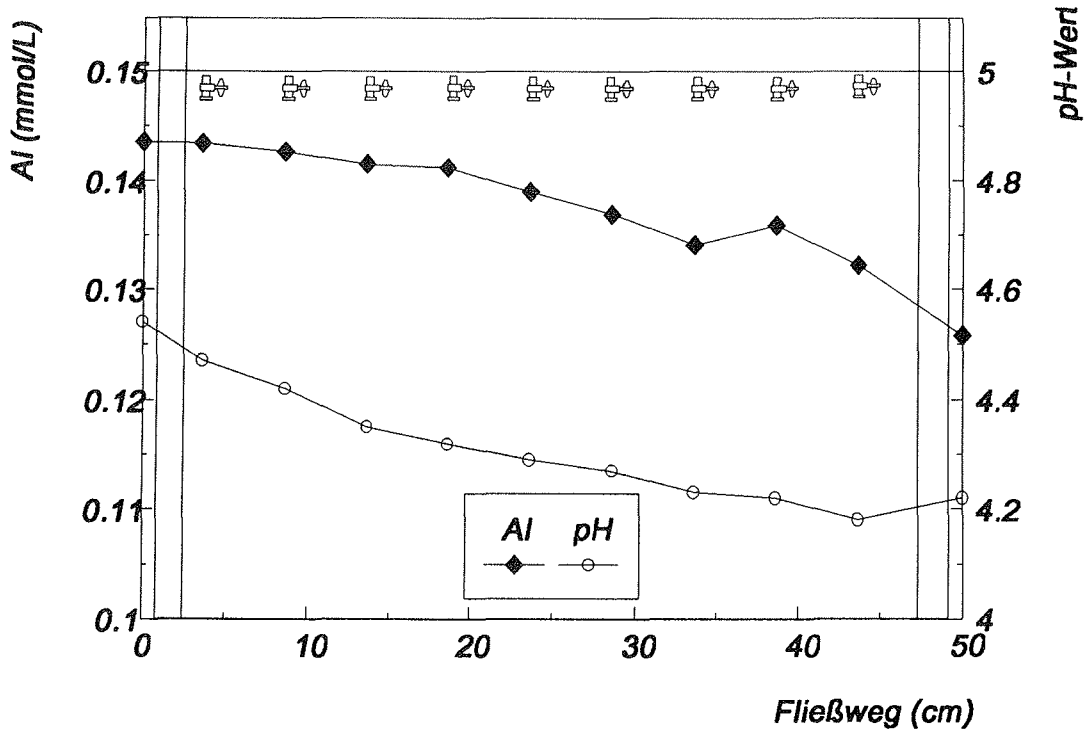


Abb. 5.29 Aluminiumgehalte und pH-Werte entlang des Fließweges in Säule I.

Der Tracerversuch wurde anhand des Bromiddurchgangs ausgewertet und erbrachte ein effektives Porenvolumen von 0.32 und eine Dispersivität von 0.3 cm. Diese Größen werden für die Modellierung des Chromversuchs benötigt.

Unter den gegebenen hydrodynamischen und geochemischen Randbedingungen im sauren Geosystem wird Chrom (III) überwiegend als $(Cr(H_2O)_5OH)^{2+}$ - Komplex transportiert, wobei eine deutliche Retention aufgrund von Austauschvorgängen und langsamen Sorptionsprozessen zu beobachten ist. *Abb. 5.30* zeigt die gemessene Chromdurchgangskurve zusammen mit Aluminiumgehalten, die stichprobenartig während des Versuches im Eluat bestimmt wurden. Die Chromdurchgangskurve weist wiederum eine Form auf, die für Stoffe typisch ist, die durch schnelle und langsame Sorptionsprozesse mit dem Aqui-

fermaterial interagieren. Dabei ist die Kurve in Bezug auf Anstieg und Abfall nicht vollkommen symmetrisch. Die Kurvenform läßt also auf zwei Bindungstypen unterschiedlicher Affinität, Kapazität und Kinetik schließen.

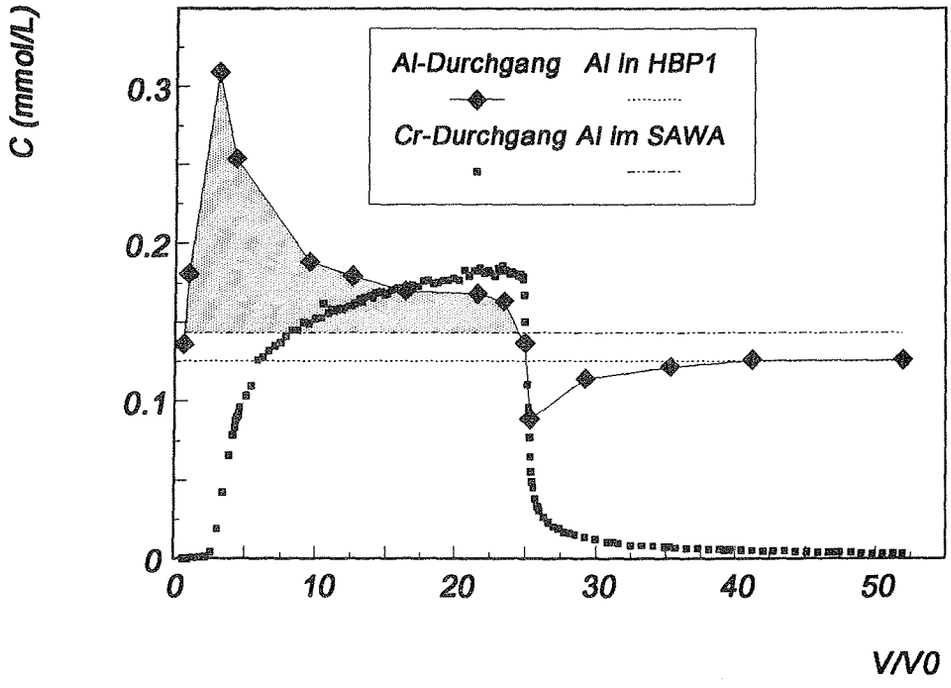


Abb. 5.30 Chrom (III)-Durchgangskurve und Aluminiumgehalte in den Eluaten im sauren Geosystem (Säule I)

Der Verlauf der Aluminiumkonzentrationen in den Eluaten zeigt deutlich eine Interaktion zwischen Aluminium und Chrom (III) an. Die Konzentrationen in den Eluaten steigen zu dem Zeitpunkt stark an, zu dem Chrom (III) in die Säule eingeleitet wird, wobei die Maximalkonzentration beim Erstauftreten des Chroms erreicht ist. Hier findet offensichtlich eine Freisetzung von austauschbarem Aluminium statt, Chrom wird dagegen angelagert. Dieses Aluminium wurde während der Konditionierungsphase vor dem Versuch akkumuliert, wie die Verteilung entlang des Fließweges in *Abb. 5.29* zeigt. Eine grobe Bilanzierung ergibt, daß 0.19 mmol Aluminium während der Konditionierungsphase akkumuliert wurden, während 0.14 mmol (berechnet aus der unterlegten Fläche in *Abb. 5.30)* durch Chromzugabe wieder freigesetzt wurden. Während der Desorptionsphase sinkt die Aluminiumkonzentration im Eluat deutlich ab, d.h. Aluminium wird wieder festgelegt. Hier findet erneut ein Austauschprozeß mit Chrom statt, diesmal in die entgegengesetzte Richtung. Die Kapazität der Chrom (III)-Sorption an elektrostatischen Bindungsplätzen ergibt sich grob aus der im Versuchsverlauf desorbierten Menge von 0.074 mmol bzw. unter Berücksichtigung der Speziesverteilung 0.166 meq kationisch gebundenes Chrom (III), während sich eine Freisetzung von 0.347 meq Aluminium ergibt. Darüber hinaus

finden auch Austauschreaktionen mit anderen Kationen statt, die aber größenordnungsmäßig unbedeutender sind. Weiterhin ist davon auszugehen, daß Chrom (III) über Oberflächenkomplexierungreaktionen gebunden wird. Es ist bekannt, daß Chrom (III) stabile Oberflächenkomplexe bildet (z.B. *Wehrli et al., 1991*, *Charlet & Manceau, 1992*). Auch bei diesen Komplexierungsreaktionen ist eine Konkurrenz zwischen Aluminium und Chrom wahrscheinlich, da sich eine ähnliche Größenordnung für die pKs-Werte einfacher Hydroxykomplexe ergibt (4 für Chrom und 5 für Aluminium) mit höherer Azidität für das Chrom (III). Diese Konstanten können ebenfalls als Maß für die Bildung von Oberflächenhydroxylkomplexen angesehen werden (*Appelo & Postma, 1993*). Demnach ist eine Verdrängung des Aluminiums aus Oberflächenkomplexen durchaus plausibel. Die Rückreaktion ist allerdings kinetisch langsam.

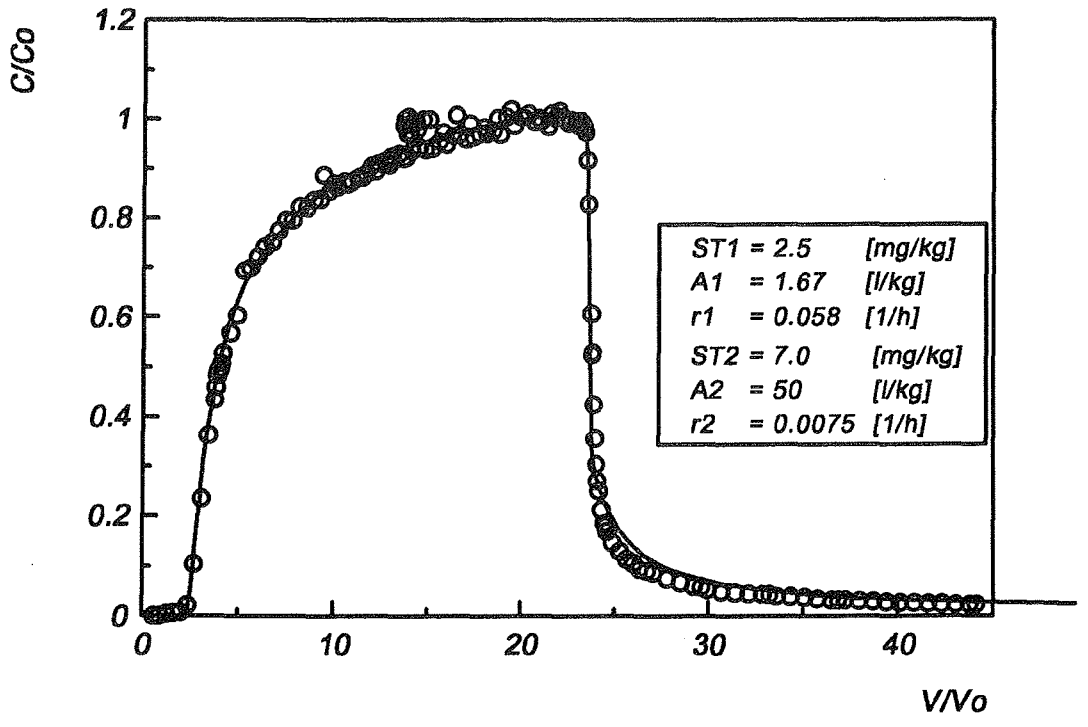


Abb. 5.31 Modellierung der Chrom (III)-Durchgangskurve mit COTAM durch Anpassung an den Desorptionsast der Kurve.

Die Chrom (III)-Durchgangskurve läßt sich mit dem Transportmodell unter Verwendung einer Two-Site Langmuir-Isotherme und einer Sorptionskinetik erster Ordnung sehr genau anpassen, wobei der Desorptionsast gefittet wurde. Die sich ergebende Modellkurve sowie die verwendeten Sorptionsparameter sind in *Abb. 5.31* dargestellt. Cr(III) wird in zwei Bindungsarten gebunden, wobei etwa ein Viertel der Kapazität dem schnelleren Prozeß mit niedrigerer Affinität zugeordnet werden kann. Vergleicht man die bei der Simulation durch

Kurvenoptimierung gefundenen Parameter mit der Säulenbilanz des Versuches, entspricht die Kapazität der ersten Bindungsart der im Versuch desorbierten Menge (2.75 mg/Kg), die Kapazität des zweiten Prozesses der Menge, die im Versuch nicht eluiert wurde (7.44 mg/Kg).

5.3.2.3 Chrom (III)-Transport in einer Calcitlösungszone

Bei der Simulation einer Calcitlösungszone im kleinen Maßstab in der Säule ergibt sich kein stationäres Gleichgewicht als Ausgangssituation in der Säule, da vor allem die Calcitlösung entlang des Fließweges fortschreitet. So nehmen pH-Werte, HCO_3^--Gehalte und Calciumkonzentrationen mit dem Fließweg zu, bis sie einen Plateauwert erreichen. Die vor der Chromzugabe aufgenommenen Porenwasserprofile für pH-Wert und Calcium zeigen an, daß sich gemäß der Calcitgehalte und der Calcitlösungskinetik Zonen unterschiedlicher geochemischer Bedingungen in der Säule ausgebildet haben (*Abb. 5.32*). Dabei wird ein Plateau nach 25 cm Fließstrecke in der Zone mit 1 Gew.% Calcit erreicht.

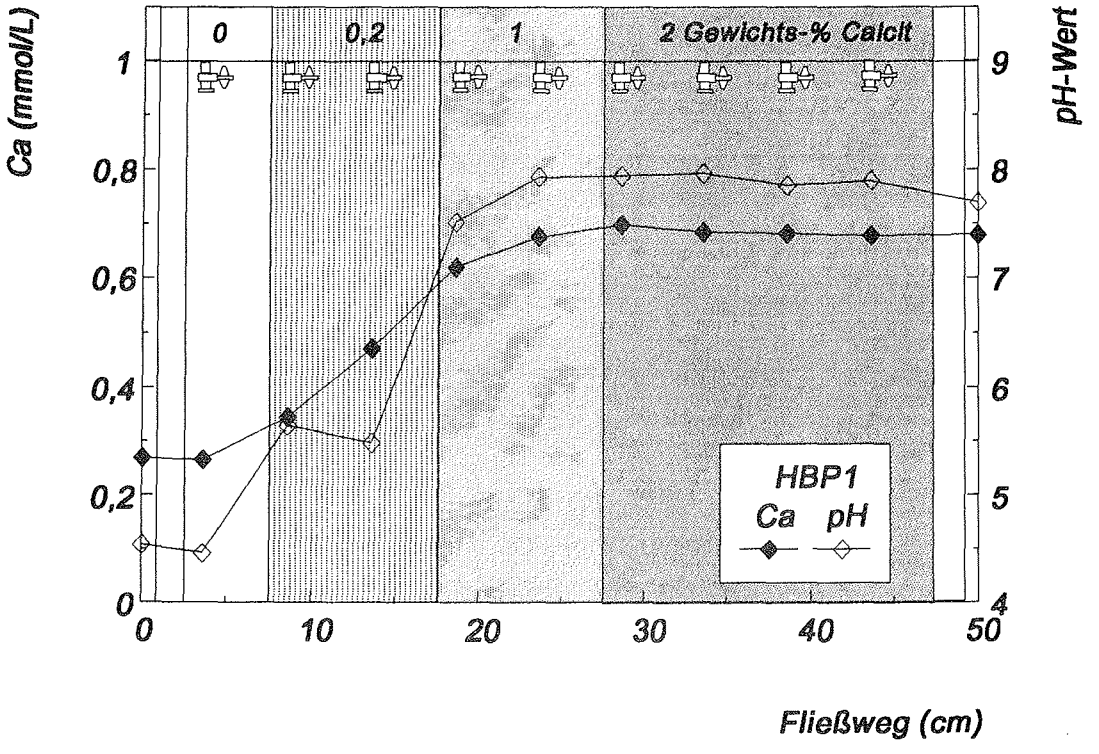


Abb. 5.32 pH-Werte und Calciumgehalte im Porenwasser der Calcitlösungszone vor der Chrom (III)-Zugabe.

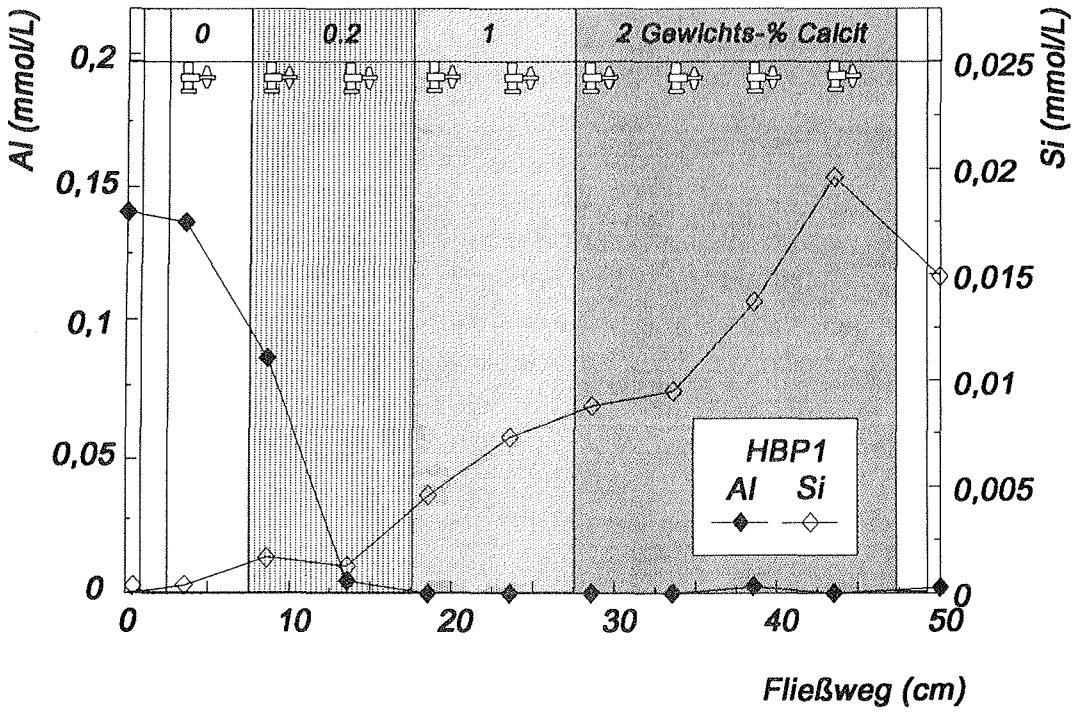


Abb. 5.33 Silicium- und Aluminiumgehalte im Porenwasser der Calcitlösungszone vor der Chrom (III)-Zugabe.

Neben dem Calcit wird aus dem Sand wiederum Silizium gelöst, das auf Gehalte von 0.015 mmol/L ansteigt (*Abb. 5.33*). Dagegen nimmt das mit dem Wasser in die Säule eingetragene Aluminium bis auf die Nachweisgrenze ab. Diese Abnahme geht einher mit dem pH-Wert-Anstieg und ist unter diesen Milieubedingungen auf die Fällung von Aluminiumhydroxid zurückzuführen. Die Lösungsprozesse in der Säule bilden sich in den Sättigungsindizes der entsprechenden Festphasen ab. So steigen diese für Calcit und Quarz innerhalb der Säule von starker Untersättigung bis auf Werte nahe dem Gleichgewicht an *(Abb. 5.34)*. Für Calcit wird das Gleichgewicht nicht erreicht. Dieses könnte daran liegen, daß der verwendete natürliche Calcit (Carrara-Marmor) eine geringfügig andere Löslichkeitkonstante hat als die im Programm verwendete.

Tab. 5.12 Calcitlösungsraten im Versuchsverlauf berechnet aus Hydrogenkarbonat- und aus Calcium-Magnesium-Freisetzung.

Versuchszeitpunkt	*Calcit-haltiges Porenvolumen* cm^3	*Lösungsrate aus* HCO_3^- $mmol\,cm^{-3}\,s^{-1}$	*Lösungsrate aus Ca + Mg* $mmol\,cm^{-3}\,s^{-1}$
vor Cr-Zugabe	*220*	$0.9 \cdot 10^{-8}$	$0.7 \cdot 10^{-8}$
14 Tage nach Cr-Zugabe	*200*	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$
28 Tage nach Cr-Zugabe	*180*	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$

Mit dem Eintrag der chromhaltigen Tracerlösung ändern sich die geochemischen Bedingungen, zumal der pH-Wert im Wasser auf 4 abgesunken ist. Diese pH-Wert-Erniedrigung steigert die Calcitlösung. Calciumgehalte vor der Chromzugabe sowie 14 bzw. 28 Tage danach belegen, daß sich die Lösungszone durch die Calcitauflösung im Versuchsverlauf in Fließrichtung verschiebt und daß die Lösungsrate nach der Chromzugabe deutlich erhöht ist (*Abb. 5.35*). Dabei erreichen die Eluate am Säulenausgang nahezu Calcitsättigung (*Abb. 5.36*). Aus Calciumgehalten bzw. Hydrogenkarbonatgehalten wurden für die jeweiligen Probenahmen Calcitlösungsraten berechnet, die auf das calcithaltige Porenvolumen bezogen sind (*Tab. 5.12*). Die Lösungsraten steigen im Versuchsverlauf deutlich an, während das calcithaltige Porenvolumen abnimmt. Eine mögliche Ursache hierfür ist, daß die relativen Calcitanteile pro cm^3 mit der Zeit ansteigen, da zunächst die Bereiche mit niedrigeren Gehalten gelöst werden und in den Bereichen mit höherer Konzentration dann mehr lösungsaktive Oberfläche zur Verfügung steht. Die aus Hydrogenkarbonat berechneten Lösungsraten sind etwas höher als die entsprechenden aus Calcium, da Calcium vermutlich an Calcitoberflächen sorptiv festgelegt wird *(Svensson, 1992)*.

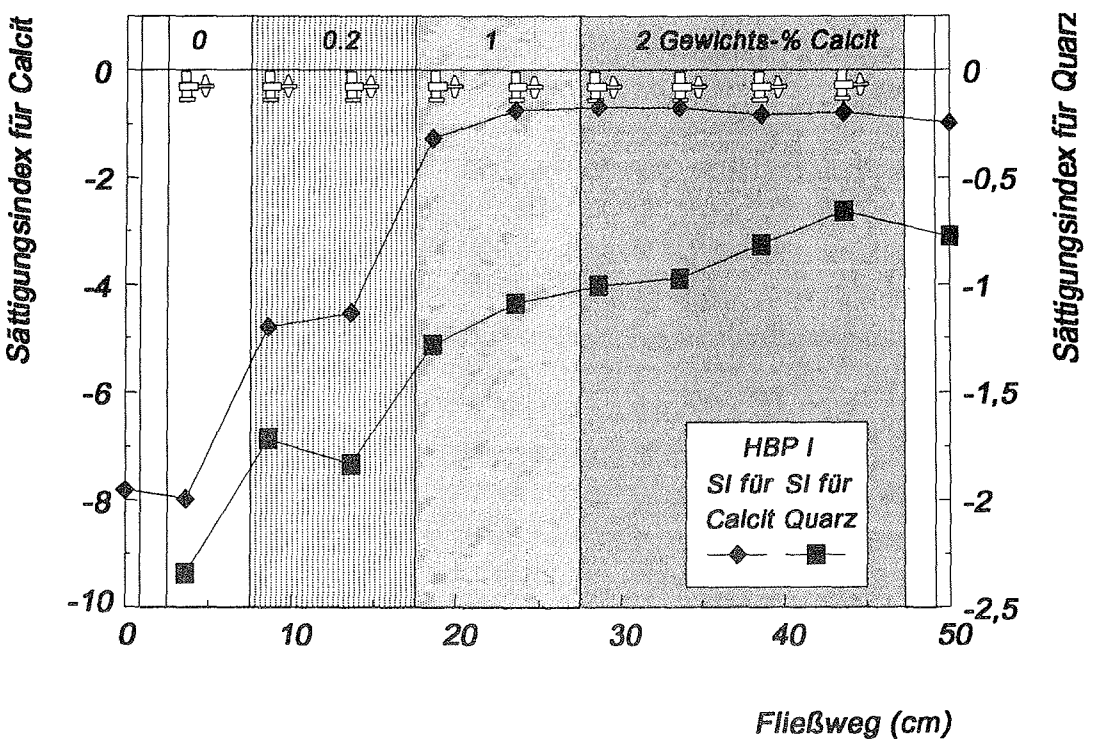


Abb. 5.34 Sättigungsindizes für Quarz und Calcit im Porenwasser der Calcitlösungszone vor der Chrom (III)-Zugabe.

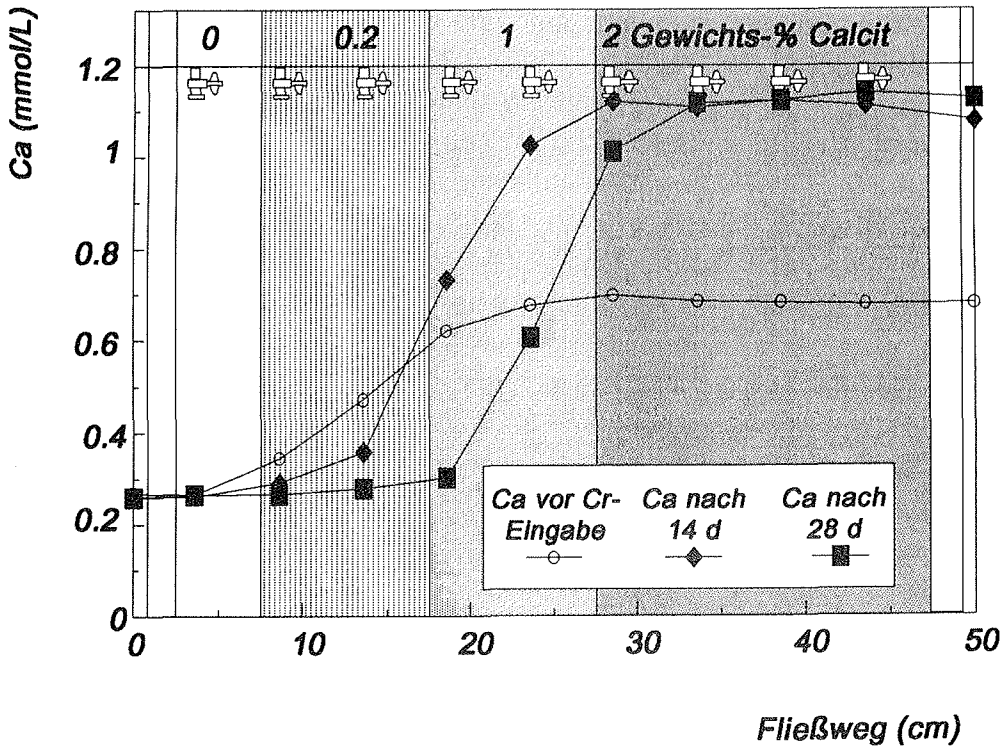


Abb. 5.35 Calciumgehalte im Porenwasser der Calcitlösungszone vor der Chrom (III)-Zugabe und 14 bzw. 28 Tage danach.

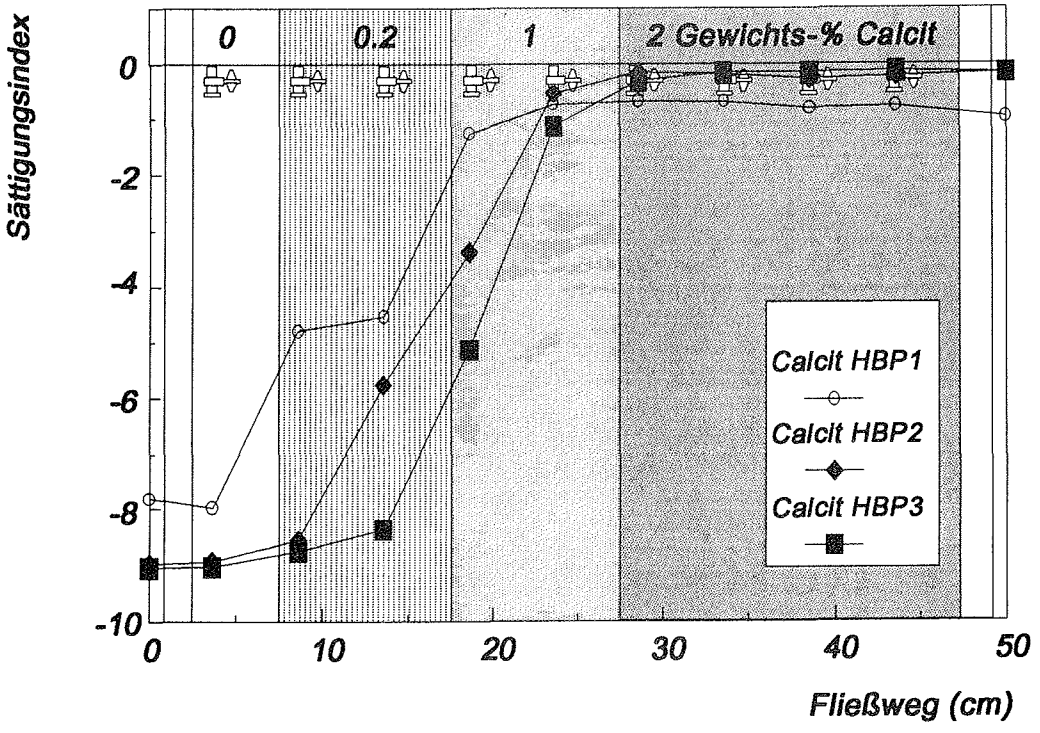


Abb. 5.36 Sättigungsindizes für Calcit im Porenwasser der Calcitlösungszone vor der Chrom (III)-Zugabe und 14 bzw. 28 Tage danach.

Mit fortschreitender Calcitlösung nimmt aufgrund des pH-Milieus die Transportstrecke für Aluminium in der Säule zu (*Abb. 5.37*). Hierbei zeigt sich nun ein Übergangsbereich zwischen Hydroxidfällung und vermehrter sorptiver Festlegung von Aluminium. Auch im Calcitlösungsmilieu verhalten sich Aluminium und Chrom sehr ähnlich. Die Porenwasserverteilung von Chrom nach 14 bzw. 28 Tagen ist zusammen mit dem pH-Wert in *Abb. 5.38* dargestellt. Die Porenwasserkonzentrationen nehmen im Bereich stark ansteigender pH-Werte sprunghaft bis zur Nachweisgrenze ab. Die Verschiebung der Chromfront erfolgt parallel zur Verschiebung des pH-Wertes innerhalb der Versuchszeit. Dieser Kurvenverlauf deutet darauf hin, daß hier vor allem Fällungsprozesse wirksam sind. Ein Transport von Chrom über einen Fließweg von 22.5 cm hinaus ist nicht zu beobachten, d.h. am Säulenende konnte keine Chromdurchgangskurve aufgenommen werden. Berechnungen mit PHREEQE belegen, daß überwiegend Fällungsprozesse den Konzentrationsverlauf bestimmen. Hierbei wurde in der Datenbasis die Löslichkeitskonstante von $Cr(OH)_3$ (*Appelo & Postma, 1993*) verwendet. Es errechnet sich für das Porenwasser 28 Tage nach Versuchsbeginn an der Probenahmestelle in 13.6 cm Chromhydroxiduntersättigung. Auch im Bereich 18.6 cm sind bei der eingegebenen Chrom (III)-Konzentration noch keine Fällungsreaktionen zu erwarten. Es ist davon auszugehen, daß hier überwiegend Sorption zu der beobachteten Konzentrationsabnahme führt. Dagegen liegt die berechnete Löslichkeit für die nächste Frobenahmestelle (22.5 cm) weit unterhalb der Nachweisgrenze.

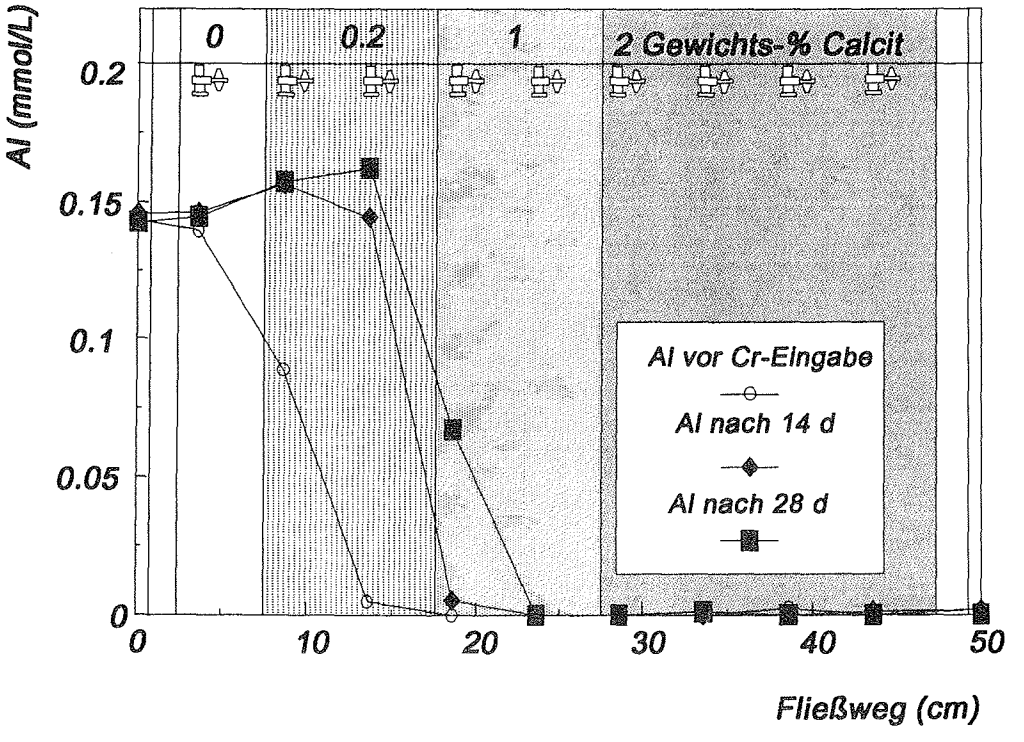


Abb. 5.37 Aluminiumkonzentrationen im Porenwasser entlang des Fließweges in der Calcit-geschichteten Säule.

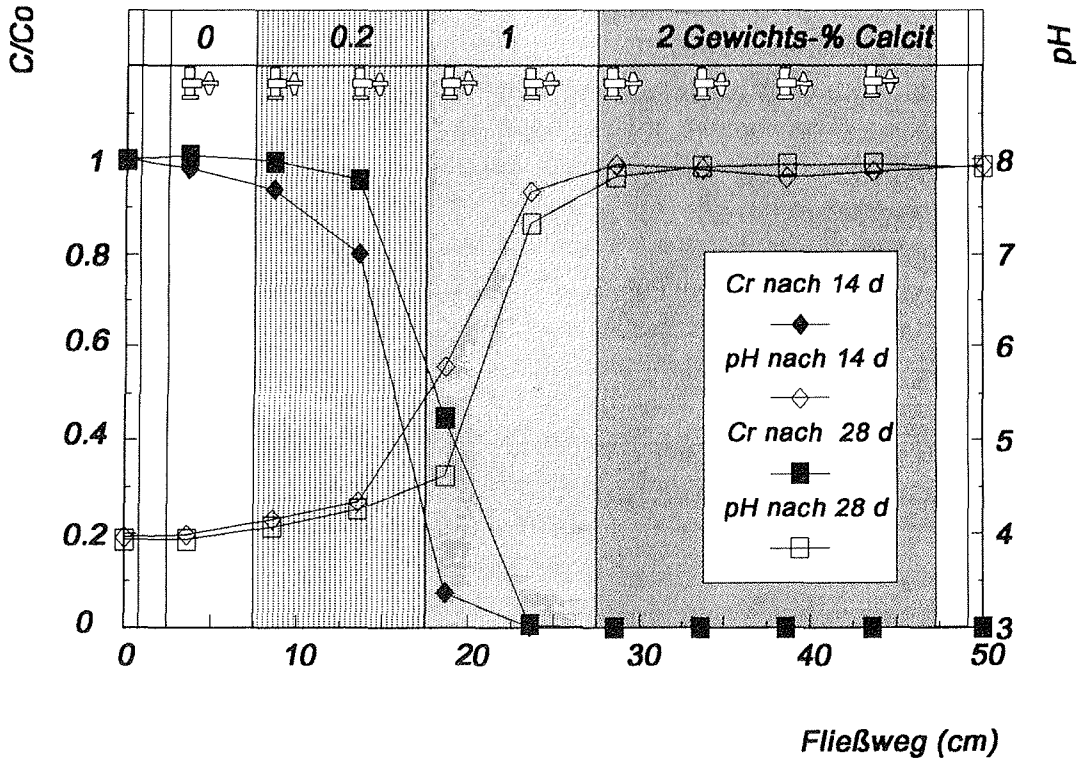


Abb. 5.38 Chrom (III)-Konzentrationen im Porenwasser entlang des Fließweges in der Calcit-geschichteten Säule.

5.3.2.4 Schlußfolgerungen

Chrom (III) wird verglichen mit anderen Schwermetallkationen wie etwa Kupfer oder Cadmium im reinen Quarzsand unter sauren Bedingungen bereits relativ stark sorbiert. Dies ist in der starken Tendenz zur Bildung von Hydroxokomplexen mit der reaktiven Quarzoberfläche begründet, die bereits unter den gegebenen Milieubedingungen zur Oberflächenkomplexierung an der Quarzoberfläche führt. In dieser Bindungsform ist das Chrom (III) mit hoher Affinität gebunden. Neuere optische Methoden ermöglichen die Untersuchung konkreter Bindungsstrukturen, z.B. an Siliziumoxiden (*Fendorf et al., 1994, Fendorf & Sparks, 1994*), die deutlich zeigen, daß Oberflächenkomplexe gebildet werden. Das Chrom ist aufgrund seines relativ langsamen Verhaltens (die Bindungsplätze werden nicht so schnell wieder verlassen) für derartig spezifische Untersuchungen gut geeignet (*Charlet & Manceau, 1992*). Die Sorptionsreaktionen waren im Versuchsverlauf nicht vollständig umkehrbar. Durch Desorption wurden nur ca. 25 % des eingegebenen Chroms, das mit geringer Affinität - vermutlich elektrostatisch - gebunden vorlag, eluiert. Die Austauschreaktionen konnten anhand der Aluminiumkonzentration annähernd bilanziert werden.

Unter den Bedingungen der Calcitlösungszone wirkt sich die abnehmende Löslichkeit von Chrom (III) mit steigendem pH-Wert stark aus. Die Modellierung von Chromhydroxidfällung im Gleichgewicht erlaubt dabei unter den gegebenen Fließbedingungen eine hinreichend genaue Prognose. Es handelt sich offensichtlich um einen sehr schnellen Prozeß, bei dem ein wasserreiches amorphes Chromhydroxid gebildet wird. Auch dieser Prozeß ist unter den gegebenen Milieubedingungen vermutlich nicht umkehrbar, d.h. mit einer Auflösung des Chromhydroxids bei fortschreitender Calcitlösung ist nicht zu rechnen. Im Gegensatz dazu wird das gefällte Aluminiumhydroxid wieder aufgelöst, wie der Anstieg in der Aluminiumkonzentration nach 28 Tagen (*Abb. 5.37*) andeutet.

Mit ansteigendem pH-Wert nimmt auch die Sorptionstendenz des Chroms zu, dieses ist jedoch nur bei pH-Werten kleiner als fünf als dominierender Prozeß zu erkennen. Die Calcitlösung wird durch die Chrom (III)-Zugabe gefördert und nimmt im Versuchsverlauf zu, da der pH-Wert der eingegebenen Tracerlösung niedriger ist als der pH-Wert des Versuchswassers. Eine direkte Interaktion zwischen der Calcitoberfläche und dem Chrom ist nicht anzunehmen.

5.4 Kupfer

Kupfer gehört zur Gruppe der Schwermetalle, ist ein Übergangsmetall und durch edle Eigenschaften sowie gute Leitfähigkeit gekennzeichnet. Die bekannten Oxidationsstufen von Kupfer reichen von 0 bis +IV, in Verbindungen liegt es überwiegend ein- und zweiwertig positv vor. In der Natur findet man mineralisches Kupfer vor allem in Oxiden, Sulfiden, Karbonaten und Chloriten, wobei das wichtigste Mineral zur Kupfergewinnung der Kupferkies ($CuFeS_2$) ist. Kupfer wird metallisch als Leiter in Kabeln, als Dachbedeckung oder Kochgeschirr verwendet, es dient in der Metallurgie als Legierungszusatz (z.B. Messing) und wurde lange in Pestiziden eingesetzt.

Aufgrund seiner weiten Verbreitung ist Kupfer eines der Schwermetalle, die umweltrelevant sind, und es wurden Grenzwerte für Boden (100 mg/Kg nach Klärschlammverordnung) und Trinkwasser (0.1 mg/L) festgesetzt. Als Spurenelement für die menschliche, tierische und pflanzliche Ernährung ist Kupfer essentiell, kann aber in höheren Dosen gesundheitsschädigende Wirkung auf Pflanze und Tier haben. Dagegen sind chronische toxische Wirkungen beim Menschen bislang unbekannt.

In wäßriger Lösung bildet Kupfer in Abhängigkeit vom pH-Wert Hydroxokomplexe, die beiden wichtigsten Reaktionen sind in *Gleichungen 5.4 und 5.5* aufgeführt:

(*5.4*) $Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow CuOH^+ + H^+$ $\quad log\ K = -8.0$

(*5.5*) $CuOH^+ + H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_2^0 + H^+$ $\quad log\ K = -14.3$

Kupfer neigt darüberhinaus stark zur Komplexbildung, vor allem mit organischen Liganden. Diese Eigenschaften führen dazu, daß Kupfer in der Festphase organisch gebunden oder über Oberflächenkomplexierung an Oxiden oder Tonmineralen sorbiert vorliegt. Die Löslichkeit wird im karbonatischen Milieu durch Kupferkarbonate, im anoxischen Milieu hauptsächlich durch Sulfide bestimmt. Im sauren Grundwasserleiter ist mit höherer Mobilität zu rechnen.

Hamer (1993) führte Säulenversuche mit Quarzsand und verschiedenen Zusatzstoffen durch und modellierte den Transport mit COTAM unter Verwendung von Sorptionsdaten aus Schüttelversuchen und Anpassung der Ratenkoeffizienten (*Abb. 5.39, Tab. 5.13*). Dabei zeigen sich für Kupfer insgesamt sehr geringe Sorptionskapazitäten, wenn es in einer Konzentration von 0.016 mmol/L zusammen mit den Schwermetallen Blei und Cadmium sowie Arsenat eingegeben wurde. *Taylor (1989)* untersuchte den Kupfertransport in einem Säulenversuch mit natürlichem Aquifersand aus dem Segeberger Forst. Dabei fand er eine Transportverzögerung gegenüber Chlorid um den Faktor vier. Es wurden lediglich 60 % reversibel sorbiert, die fixierten Anteile waren mit HCl

extrahierbar. Unter Einsatz konkurrierender Schwermetalle fand er eine 10- fach verringerte Sorptionsneigung von Kupfer.

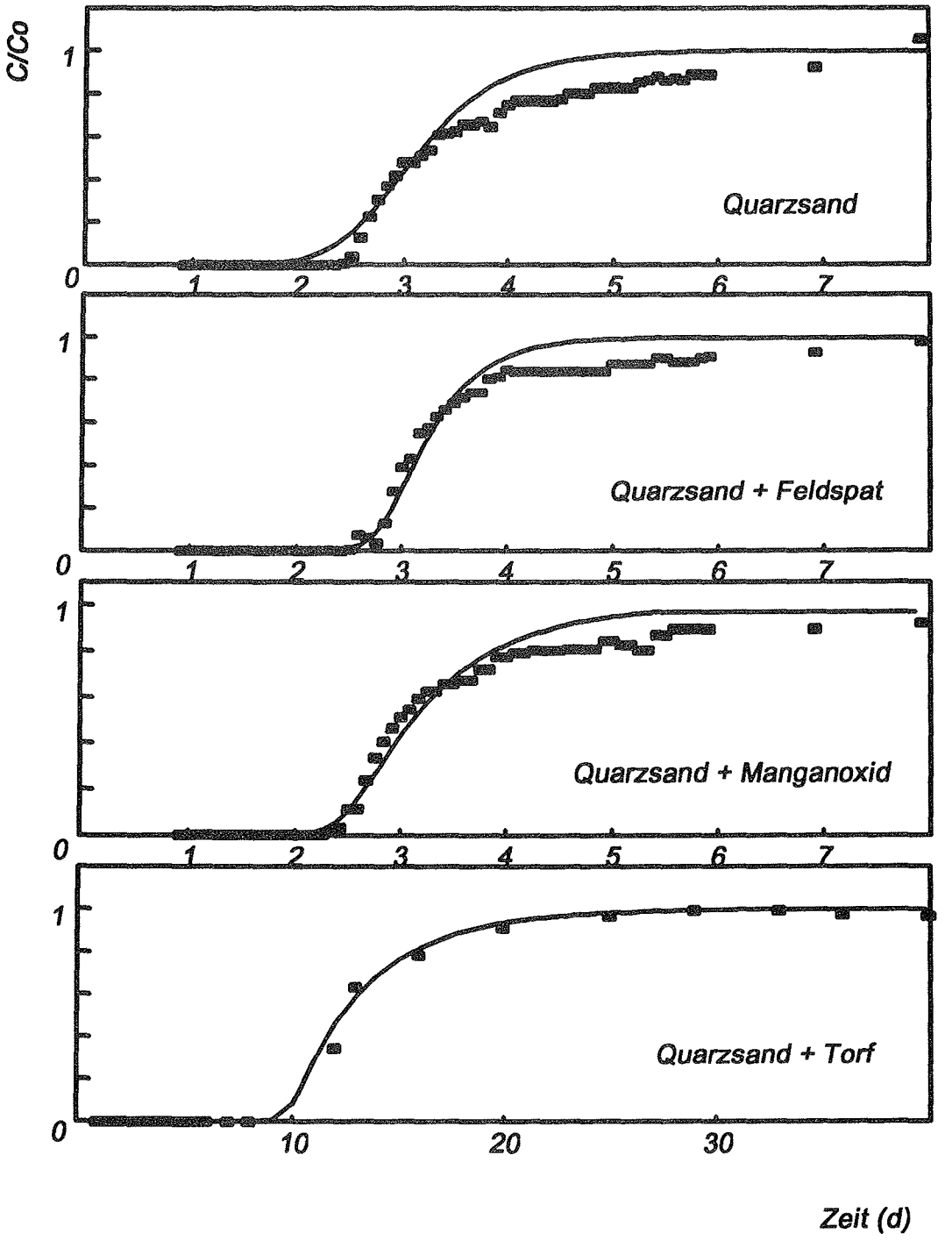


Abb. 5.39 Modellierte Durchgangskurven für Kupfer in Quarzsand mit Zusatzstoffen unter Verwendung der Modellierparameter in Tab. 5.13 (Hamer, 1993). Die geringe Sorptionsneigung von Kupfer ist auf konkurrierende Schwermetalle in der Lösung zurückzuführen.

Tab. 5.13 Modellierparameter für den Kupfertransport (Hamer, 1993)

Parameter	*Quarzsand*	*+Feldspat*	*+Manganoxid*	*+Torf*
Fließstrecke (cm)	*95*	*94*	*95*	*94.5*
Transportgeschw. Va. ($cm \cdot d^{-1}$)	*48.6*	*52.0*	*52.0*	*51.0*
Dispersivität (cm)	*0.1*	*0.1*	*0.1*	*0.1*
eff. Porosität ($m^3 \cdot m^{-3}$)	*0.30*	*0.29*	*0.30*	*0.30*
Dichte ($t \cdot m^{-3}$)	*2.0*	*2.0*	*2.0*	*2.0*
Eingabekonzentration ($mg \cdot L^{-1}$)	*1.25*	*1.1*	*1.25*	*1.1*
Kapazität (P1) ($mg \cdot Kg^{-1}$)	*0.2*	*0.2*	*0.195*	*0.74*
Affinität^{-1} (P2) ($Kg \cdot L^{-1}$)	*0.9*	*0.42*	*0.23*	*1.02*
Kapazität (P3) ($mg \cdot Kg^{-1}$)	-	-	-	*0.68*
Affinität^{-1} (P4) ($Kg \cdot L^{-1}$)	-	-	-	*0.16*
Ratenkoeffizient (R1) (d^{-1})	*3.0*	*3.0*	*1.5*	*2.0*
Ratenkoeffizient (R2) (d^{-1})	-	-	-	*0.28*

Um ein weites Spektrum an Mobilitätsverhalten zu erfassen, wird der Kupfertransport in der vorliegenden Arbeit in einer simulierten Calcitlösungszone betrachtet. Die dargestellte Interpretation umfaßt Ergebnisse der Diplomarbeit von *Rebecca von Lührte (1993).* Aufgrund des ähnlichen Versuchsansatzes werden die Ergebnisse mit den Resultaten aus dem Chrom (III)-Versuch (*Kapitel 5.3.2*) in Beziehung gesetzt. Die Daten wurden bereits veröffentlicht (*von Lührte et al., 1994, Hamer et al., 1994, Isenbeck-Schröter et al.,angenommen*).

5.4.1 Untersuchungsmethoden

Der Transport von Kupfer wurde in einem Säulenversuch zur Simulation einer Calcitlösungszone untersucht. Der Versuchsablauf entsprach dabei weitgehend dem der Chrom (III)-Untersuchungen. Ergänzend wurden Fällungsversuche mit Säuleneluat durchgeführt.

Die Säule wurde entsprechend den Angaben in *Kapitel 4* (*Abb. 4.2*) gebaut und mit einer mittleren Filtergeschwindigkeit von 0.2 m/Tag betrieben. Bei einer Länge von 0.48 m betrug die Masse der Festphase 1.46 kg (Quarzsand + Calcit). Nach der Konditionierungsphase wurde ein Tracertest mit Lithiumbromid durchgeführt. Dabei ergaben sich ein effektives Porenvolumen von 0.32 und eine Dispersivität von 2 mm.

Nach 14 Tagen Laufzeit zur geochemischen Stabilisierung des Milieus erfolgte die erste Probenahme entlang des Fließweges. Die Porenlösungen wurden auf pH-Wert, Alkalität sowie die Hauptkationen und Anionen analysiert, um das

geochemische Milieu vor dem Kupfereintrag zu charakterisieren. Danach erfolgte die Kupfer-Dotierung über einen Zeitraum von 28 Tagen in einer Ausgangskonzentration von 1 mg/L entsprechend 0.016 mmol/L. Die Probenahmen entlang des Fließweges wurden 8, 15 und 28 Tage nach Versuchsbeginn durchgeführt, wobei nicht immer alle Porenwasserparameter gemessen wurden. Am Säulenende wurde stichprobenartig auf Kupfer analysiert.

Zur Prozeßdifferenzierung in der Säule wurden Löslichkeitsstudien mit Säuleneluat durchgeführt. 200 ml Eluat wurden am Säulenende aufgefangenen und in Bechergläsern gerührt. Sofort nach der Zugabe von 0.016 mmol/L Kupfer (als Titrisol, Fa. Merck) sowie in zunehmenden Zeitabständen zwischen 0.5 und 121 Stunden wurden jeweils 5 ml wäßrige Probe entnommen und nach Filtration auf Kupfer analysiert. Die Interpretation der Ergebnisse wurde durch Simulationen mit PHREEQE gestützt.

5.4.2 Ergebnisse und Interpretation

Die Porenwasseranalysen vor dem Kupfereintrag kennzeichnen die geochemischen Randbedingungen entlang des Fließweges, die die Kupfermobilität entscheidend limitieren. In der Säule hat sich in Fließrichtung eine Calcitlösungszone ausgebildet, die aufgrund der Strömung ein dynamisches Gleichgewicht beschreibt. *Abb. 5.40* zeigt die Konzentrationsverläufe für Calcium und Hydrogenkarbonat entlang des Fließweges und die dazugehörenden pH-Werte vor und nach der Kupferzugabe. Durch Calcitlösung steigen die Gehalte an Calcium und Hydrogenkarbonat in Fließrichtung an und erreichen einen Plateauwert, gleiches gilt für die pH-Werte. Die Kurven werden im Versuchsverlauf parallel nach hinten verschoben. Änderungen im Kurvenverlauf der Calcitlösungsparameter mit der Versuchszeit, die auf eine Änderung der Calcitlösungsraten zurückgeführt werden könnten, sind hier nicht erkennbar. Vor der Schwermetallzugabe und während des Kupfer-Transport-Versuches entwickelt sich demnach in der Säule das Porenwasserprofil einer Calcitlösungszone, die im Versuchsverlauf durch fortschreitende Calcitauflösung in Fließrichtung verschoben wird. Die Lösungsraten für Calcit sind hier geringer als im Chrom (III)-Versuch, da der pH-Wert der zufließenden Tracerlösung höher ist. Eine Lösungshemmung durch Kupferbelegung der Calcitoberfläche läßt sich bei dieser geringen Probenahmedichte nicht erkennen.

In *Abb. 5.41* ist der Verlauf der Porenwasserkonzentrationen für Kupfer in der Säule und die Verteilung der beiden Hauptkupferspezies 28 Tage nach Schwermetallzugabe zusammen mit dem pH-Wert-Profil aufgezeigt. Die Kupferkonzentrationen fallen deutlich langsamer ab als die Chrom (III)-Konzentrationen und erreichen bei ca. 40 cm die Nachweisgrenze. Dabei korrelieren hohe Gehalte im Porenwasser mit niedrigen pH-Werten, das Cu liegt überwiegend als

Cu^{2+}-Ion vor. Bei pH-Werten zwischen 5.5 und 7.6 nimmt der Anteil an Kupferhydroxyl-Komplexen deutlich zu, während freie Cu-Ionen auf etwa 10 % zurückgehen. Andere Komplexe, wie etwa Karbonat- bzw. Sulfatkomplexe, haben untergeordnete Bedeutung und sind in der Abbildung nicht dargestellt. Der ansteigende pH-Wert wirkt sich ebenfalls auf die Hydroxylierung der sorbierenden Oberflächen (Quarzsand) aus, an denen das Kupfer dann über Oberflächenkomplexierung gebunden werden kann. Die Neigung, an Oberflächenhydroxylgruppen gebunden zu werden, ist dabei mit der Hydroxylkomplexbildung in Lösung eng korreliert (*Dzombak & Morel, 1990*). Es ist also im Bereich zwischen 15 cm und 25 cm Fließweg mit vermehrter Sorption des Kupfers zu rechnen.

Als löslichkeitsbegrenzende Festphasen kommen für Kupfer im vorliegenden geochemischen Milieu vor allem Kupferkarbonate in Betracht. Bei der thermodynamischen Modellierung des Fällungsverhaltens wurde hier ein Gleichgewicht zu Malachit angenommen. Die Ergebnisse einer Sensitivitätsstudie zum Fällungsverhalten von Kupferkarbonat weisen eine hohe pH-Wert-Sensitivität im untersuchten Bereich zwischen pH 7 und 7.6 nach (*Abb. 5.42*). Die im Fällungsversuch gemessene Konzentration für Kupfer liegt hier nicht genau im Bereich der Malachitsättigung, so daß möglicherweise die Löslichkeitskonstante eines anderen Kupferkarbonatminerals (z.B. Azurit) die Bildung der Kupferkarbonatphase besser beschreibt. Kinetische Effekte während des Fällungsversuches als Ursache für die Abweichung sind hier weitgehend auszuschließen, da ein Fällungsplateau über einen Zeitraum von mehreren Tagen nachzuweisen ist (*Abb. 5.43*).

Die Verteilung der Porenwassergehalte des Kupfers läßt sich durch die Kombination von Fällungsprozessen (Kupferkarbonatgleichgewicht) und Sorptionsprozessen (Oberflächenkomplexierung) interpretieren. Dabei spielen die Sorptionsprozesse hier eine dominierende Rolle - anders als im Chrombeispiel. *Hamer* modellierte die Kupferverteilung unter Verwendung von COTAM und PHREEQE *(Hamer & Sieger, 1994)* (*Abb. 5.44*). Dabei setzte er bei 25 cm Fließstrecke die Sorptionsparameter empirisch höher. Damit kann er das Modellkonzept stützen, für eine exakte Modellierung wäre es allerdings notwendig, die Isothermenparameter für den gesamten pH-Werte-Bereich zu ermitteln.

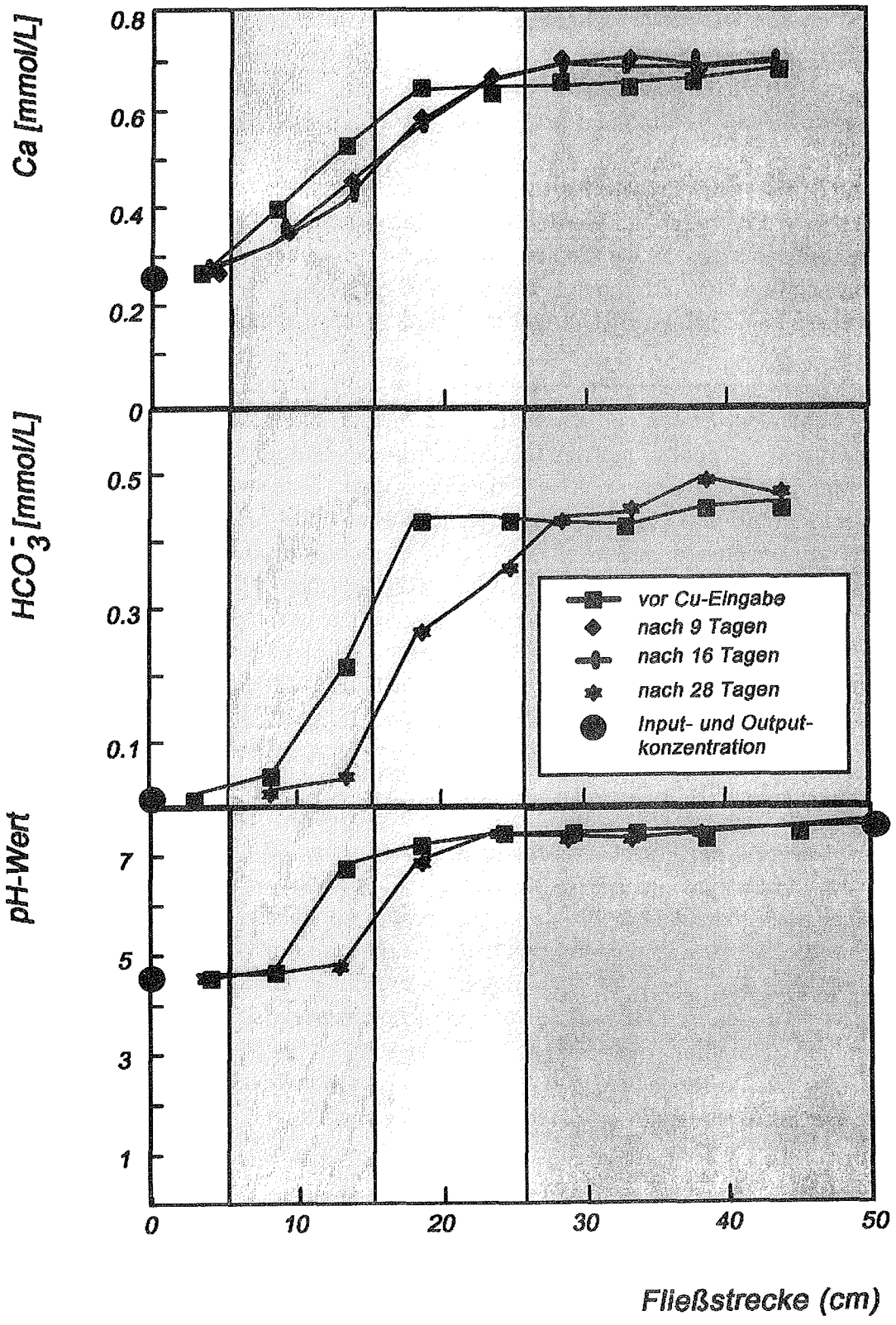


Abb. 5.40 Konzentrationsverläufe von Calcium und Hydrogenkarbonat sowie pH-Werte im Porenwasser entlang des Fließweges vor und im Verlauf der Kupferzudotierung in eine simulierte Calcitlösungszone.

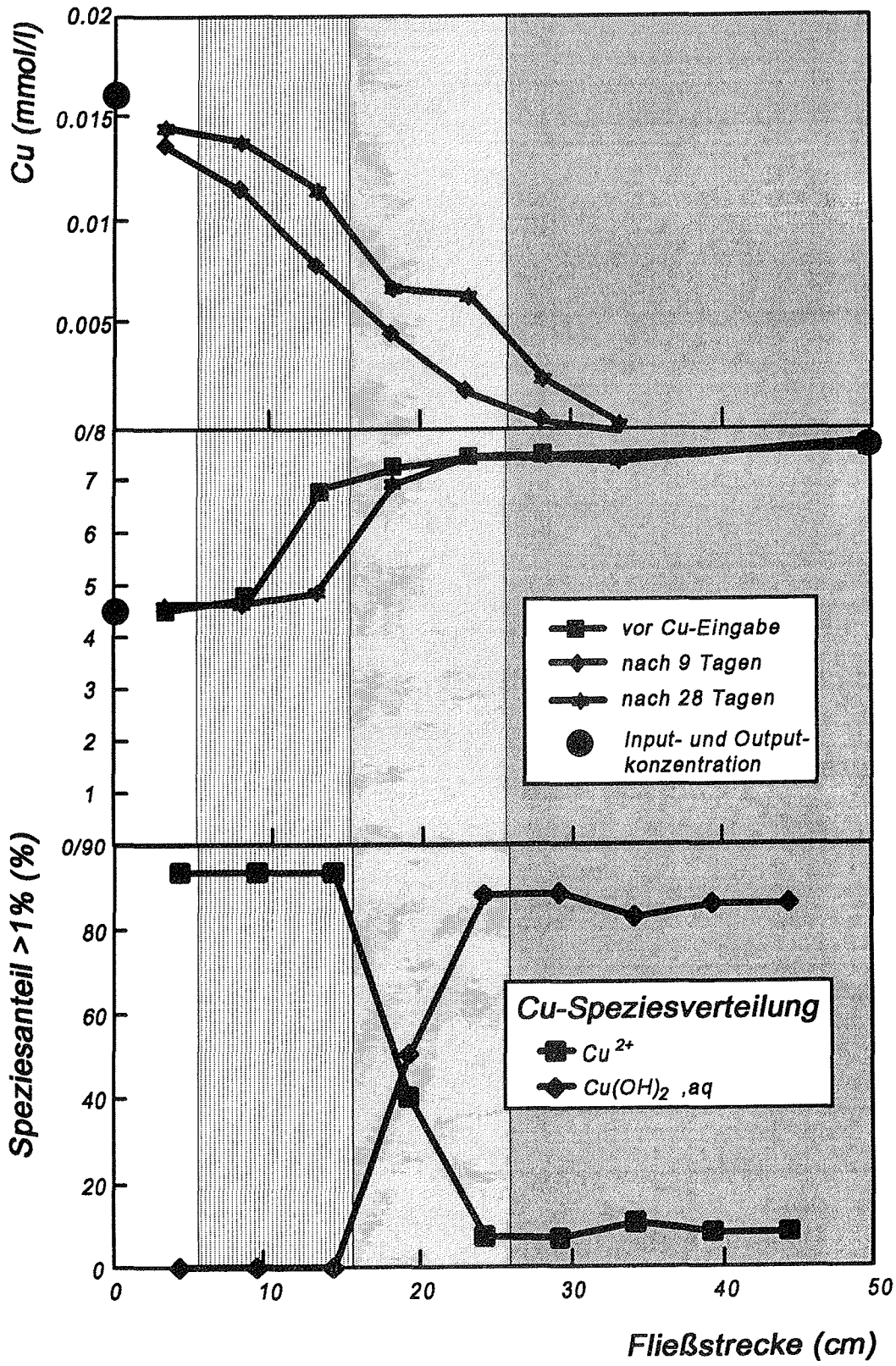


Abb. 5.41 *Konzentrationsverläufe von Kupfer, der berechneten Kupferhydroxylkomplexe sowie pH-Werte im Porenwasser entlang des Fließweges und im Verlauf der Kupferzudotierung in eine simulierte Calcitlösungszone.*

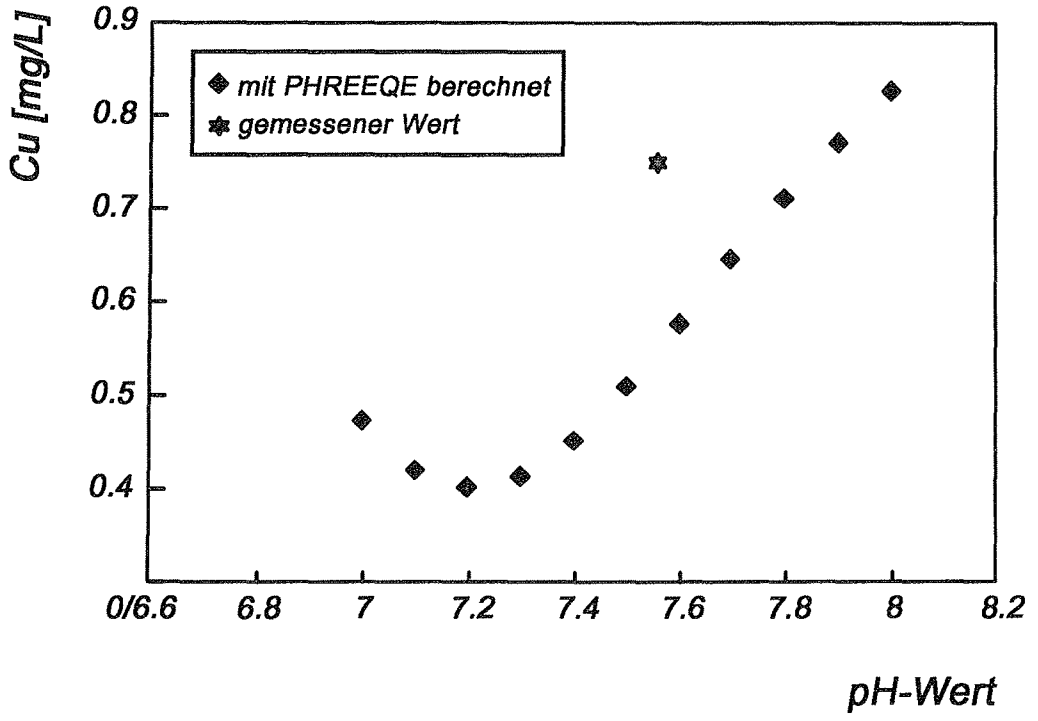


Abb. 5.42 Sensitivität des Malachitgleichgewichtes in Abhängigkeit vom pH-Wert der Porenlösung.

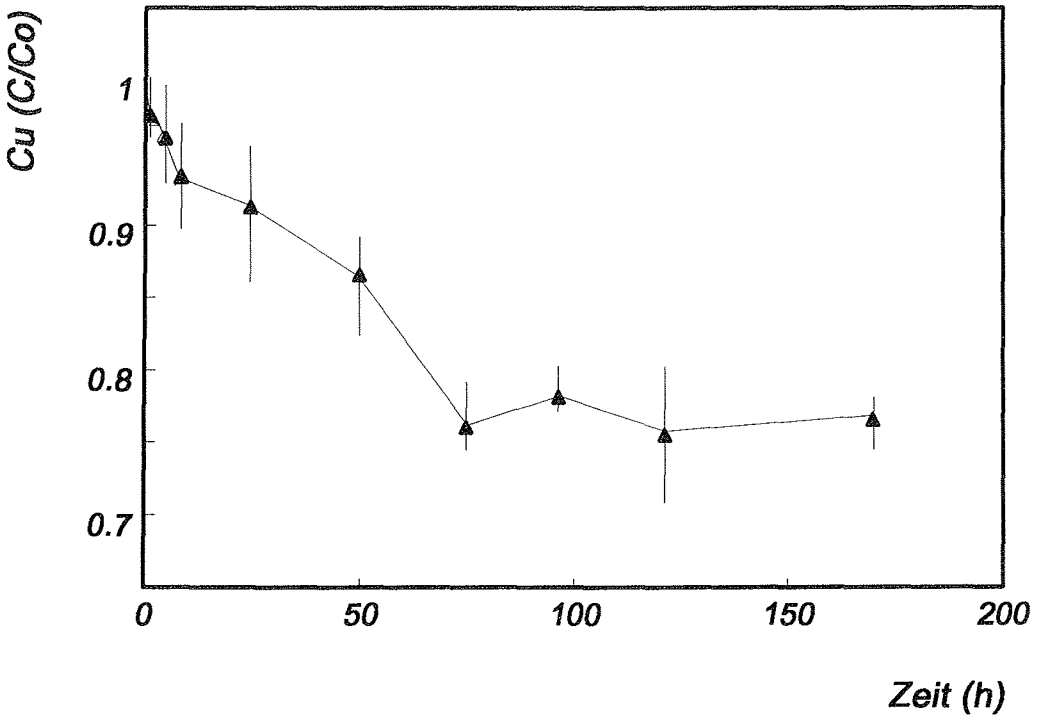
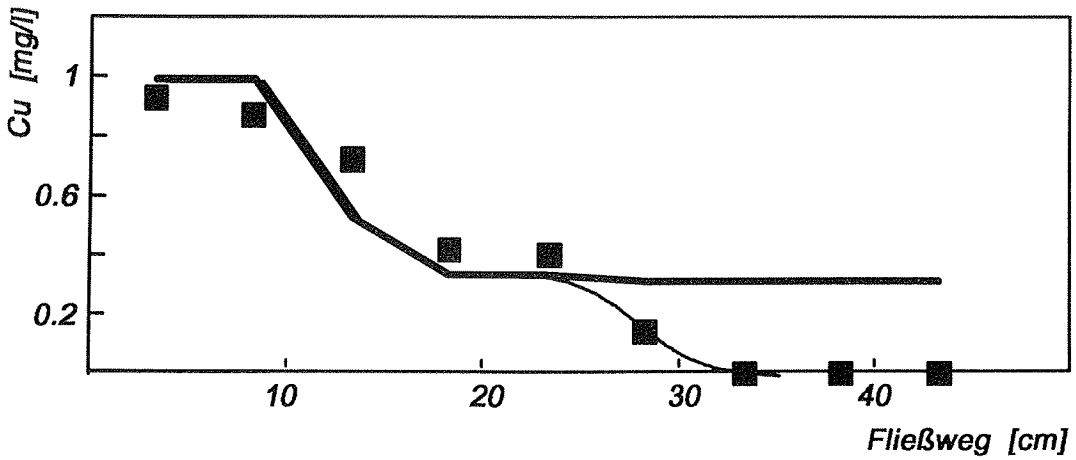


Abb. 5.43 Zeitlicher Verlauf der Kupferfällung aus Säuleneluat (Mittelwerte und Spannweiten aus drei Parallelen).



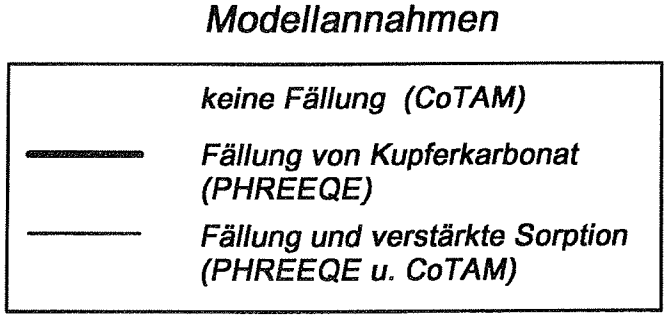


Abb.5.44 Modellierung der Porenwasserkonzentrationen für Kupfer mit COTAM und PHREEQE unter Annahme von konstanter Sorption, pH-abhängiger Fällung von Malachit sowie Malachitfällung kombiniert mit verstärkter Sorption (Hamer & Sieger, 1994).

5.4.3 Schlußfolgerungen

Die Komplexierungseigenschaften des Kupfers führen zu einer breiten Variation der Mobilität unter den Bindungen einer Calcitlösungszone. Dabei werden Fällungsprozesse und Sorptionsprozesse wirksam, die sich unter Verwendung vereinfachender Annahmen im Transportmodell nachvollziehen lassen. *Abb. 5.45* zeigt die Vorgänge stark schematisiert, die zur Festlegung von Kupfer in der Calcitlösungszone führen. Hierbei wirkt die Erhöhung der Hydrogenkarbonatkonzentration bei der Kalklösung limitierend auf die Kupferlöslichkeit, und der ansteigende pH-Wert führt über Oberflächenaktivierung und verstärkte Oberflächenkomplexierung zu steigender Sorption. Bei stärkerer Kupferbelastung wirkt die Karbonatlöslichkeit als Filter, und die Sorptionskapazität wird einen raschen Durchbruch verhindern. Eine direkte Interaktion mit Calcit ist innerhalb des hier betrachteten Zeitraumes von 28 Tagen in einem natürlichen Porenwasser nicht anzunehmen, die Lösungsraten bleiben im Schwankungsbereich der analytischen Genauigkeit konstant.

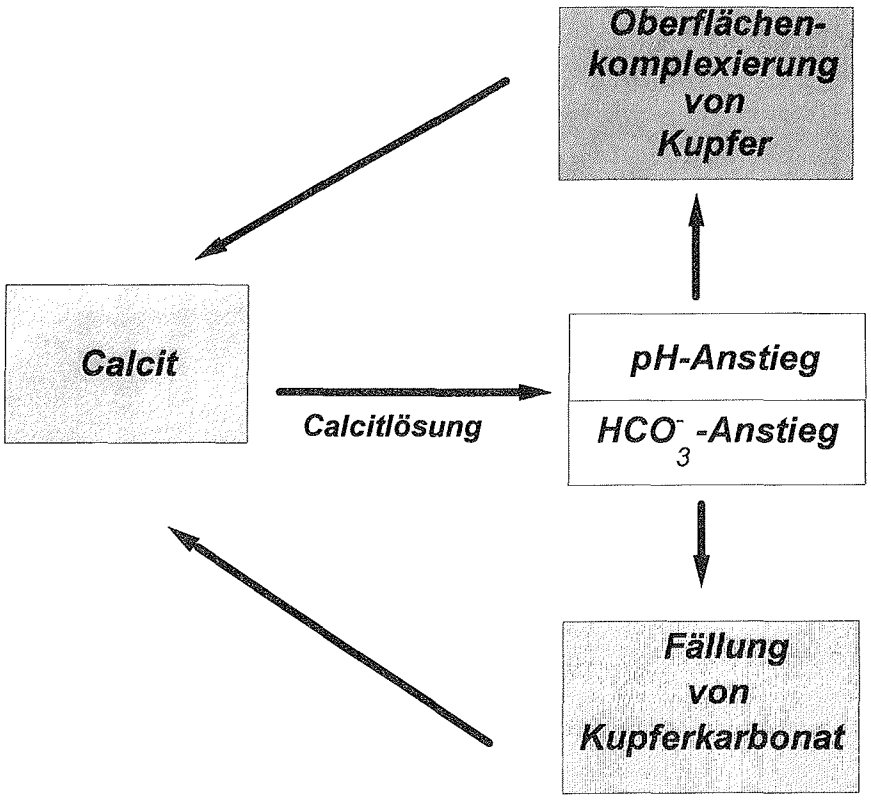


Abb. 5.45 Schema für die Wirkung der Calcitlösung auf die Kupferfestlegung.

Verglichen mit Chrom ist das geochemische Fenster für eine Kupferverlagerung im Untergrund wesentlich größer. Neben dem Transport als mobile Cu^{2+}-Spezies ist im sauren Milieu auch an die Bildung mobiler Kupferkomplexe mit anorganischen Liganden und vor allem mit kurzkettigen organischen Komplexbildnern (Fulvosäuren) zu denken.

5.5 Cadmium

Verglichen mit Arsen, Chrom und Kupfer kommt Cadmium in der Natur wesentlich seltener vor, etwa um Faktor 700 geringer als Kupfer. Dennoch ist es das bestuntersuchte Schwermetall, da es aufgrund seiner Toxizität und seiner Mobilität wohl das umweltrelevanteste Übergangsmetall ist. Die Grenzwerte liegen aufgrund der Humantoxizität wesentlich niedriger als beim Kupfer (Klärschlammverordnung: 3 mg Kg^{-1}, Trinkwasserverordnung: 0.005 mg L^{-1}). Das Cadmium gelangt vor allem durch anthropogene Aktivität in Stoffkreisläufe. In der Natur ist es überwiegend in schwerlöslichen Sulfidmineralen (Cadmiumblende) oder als Karbonat (Otavit) festgelegt.

In seinen Atom- und Ioneneigenschaften ähnelt das Cadmium dem Calcium, und diese Tatsache begründet vielfach das biologische und physikochemische Verhalten. Die Mobilität von Cadmium ist eng korreliert mit seiner Speziation in wässriger Lösung. Dabei dominieren über den sauren pH-Wertebereich die Cd^{2+}-Ionen, die Acidität ist wesentlich niedriger als bei Chrom (III) und Kupfer. Sorptions- und Transportuntersuchungen in saurem Sand stützen die Annahme, daß das zweiwertige Cadmiumion zu großen Anteilen austauschbar - vermutlich aufgrund elektrostatischer Kräfte - sorbiert wird, da der Rückgewinn durch Desorption nahe 100 % ist und sich die Transportverzögerung durch Retardationsfaktoren (Kd-Werte oder Freundlichisothermen) beschreiben läßt (*Fic & Isenbeck-Schröter, 1989, Taylor, 1989, Hamer & Sieger, 1994*). Cadmium neigt stark zur Bildung von Chlorokomplexen, die ebenfalls sehr mobil sind und selbst bei höheren pH-Werten zu einer Mobilisierung des Cadmiums beitragen können (*Isenbeck et al., 1987, Zahn, 1989*). Auch im Boden ist Cadmium in der Regel mobiler als beispielsweise Kupfer, Blei und Chrom. Ähnlich wie bei Blei und Kupfer ist die Freisetzbarkeit im sulfidischen Milieu dagegen gering *(Merz, 1992, Wallmann, 1990*), da Cadmiumsulfid gering löslich ist.

Zum weitergehenden Studium des Verhaltens von Cadmium wird auf die einschlägige Schwermetall-Literatur verwiesen (*z.B Förstner & Wittmann, 1979, Moore & Ramamoorthy, 1983, Salomons & Förstner, 1984, Calmano, 1989,*). In dieser Arbeit soll nur ein Aspekt der Cadmiummobilität im Grundwasser herausgegriffen werden. Unter oxischen Bedingungen kann Calcit die Cadmiumkonzentration im Wasser kontrollieren. Die Prozesse, die die Festlegung von Cadmium im karbonathaltigen System dominieren, werden im folgenden diskutiert. Den Betrachtungen liegen - wie beim Kupfer - Daten aus der Diplomarbeit von *Rebecca von Lührte (1993)* zugrunde, die bereits publiziert wurden (*von Lührte et al., 1994, Hamer et al., 1994, Isenbeck-Schröter et al., angenommen).*

5.5.1 Untersuchungsmethoden

Der Cadmiumtransport wurde ebenfalls in einem Säulenversuch zur Simulation einer Calcitlösungszone beschrieben. Der Versuchsablauf entsprach dabei den Versuchen mit Chrom (III) bzw. Kupfer, wobei auch bei Cadmium Fällungsstudien mit Säuleneluat durchgeführt wurden.

Die Säule wurde entsprechend den Angaben in Kapitel 4 (*Abb. 4.2*) gebaut und mit einer mittleren Darcygeschwindigkeit von 0.19 m/Tag durchströmt. Sie war 0.48 m lang und enthielt 1.46 kg Quarzsand + Calcit. Der Tracerversuch mit Lithiumbromid ergab ein effektives Porenvolumen von 0.33 und eine Dispersivität von 1 mm.

Die Konditionierungsphase betrug 14 Tage und endete mit einer Probenahme entlang des Fließweges. Die Porenlösungen wurden auf pH-Wert, Alkalität sowie die Hauptkationen und Anionen analysiert, um das geochemische Milieu vor dem Cadmiumeintrag zu charakterisieren. Die Cadmiumeingabe erfolgte über einen Zeitraum von 28 Tagen in einer Ausgangskonzentration von 2 mg/L entsprechend 0.018 mmol/L. Weitere Porenwasseranalysen entlang des Fließweges erfolgten 8, 15 und 28 Tage nach Cadmiumzugabe, wobei nicht immer alle Porenwasserparameter gemessen wurden. Am Säulenende wurde das Eluat mit einem Fraktionssammler aufgefangen und eine Cadmium-Durchgangskurve aufgenommen.

Zur Bestimmung der Cadmiumfällung aus der Porenlösung wurden Löslichkeitsstudien mit Säuleneluat durchgeführt. 200 ml Eluat wurden am Säulenende aufgefangenen und in Bechergläsern gerührt. Sofort nach der Zugabe von 0.018 mmol/L Cadmium (als Titrisol, Fa. Merck) sowie in zunehmenden Zeitabständen zwischen 0.5 und 121 Stunden wurden jeweils 5 ml wässrige Probe entnommen und nach Filtration auf Cadmium untersucht. Die Meßergebnisse wurde mit Ergebnissen aus PHREEQE-Modellierungen verglichen.

5.5.2 Ergebnisse und Interpretation

Unter den vorgegebenen geochemischen Randbedingungen findet innerhalb der Säule Cadmiumtransport bis zum Säulenende statt. *Abb. 5.46* zeigt die aufgenommene Durchgangskurve dargestellt als relative Konzentration gegen die ausgetauschten Porenvolumen. Dabei wirken sich die Porenwasser-Probenahmen deutlich auf den Verlauf der Kurve aus. Jede Probenahme führt zu einer Durchflußunterbrechung während des Versuchs von ca. 10 Stunden. Während dieser Phase wird dem stehenden Porenwasser offensichtlich Cadmium entzogen, die Konzentration fällt deutlich ab. Dieser Effekt deutet auf einen kinetisch limitierten Festlegungsprozeß in der Säule hin (*Brusseau et al., 1989*). Am Säu-

lenende ist ein Plateauwert bei 0.5 der eingegebenen Konzentration erreicht. Die Tatsache, daß die Konzentration im Gleichgewicht am Säulenende deutlich von der Eingabekonzentration abweicht, deutet auf Fällungs- bzw. Oberflächenfällungsvorgänge in der Säule hin, die in der Kapazität nicht limitiert sind bzw. eine sehr hohe Kapazität aufweisen.

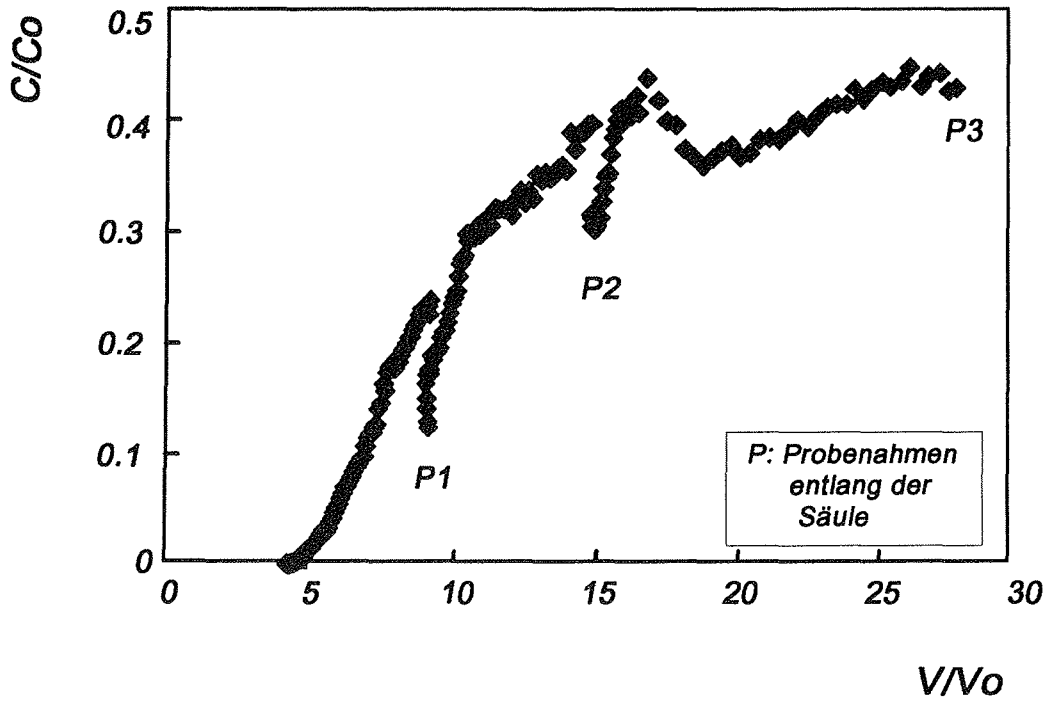


Abb. 5.46 *Durchgangskurve der Cadmiumkonzentrationen am Säulenende.*

Fällungsversuche mit Säuleneluat führten bei einer Versuchsdauer von mehreren Tagen zu keiner Abnahme der Cadmiumkonzentration in der Lösung. Eine Fällung von Cadmiumkarbonat aus übersättigter Lösung ohne Beteiligung von Festphasen spielt hier für die Fixierung in der Säule wohl keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Diese Ergebnisse decken sich mit Beobachtungen von *Isenbeck et al. (1987).* Simulationen mit PHREEQE ergaben dagegen starke Otavitübersättigung. Offensichtlich beschreibt die Löslichkeitskonstante für Otavit das Cadmiumkarbonatgleichgewicht nicht hinreichend.

Abb. 5.47 zeigt vergleichend die Cadmium und Hydrogenkarbonatverteilung sowie den pH-Wert vor der Schwermetalleingabe bzw. nach 28 Tagen. Auch beim Cadmiumversuch hat sich eine Calcitlösungszone etabliert, die sich mit fortschreitendem Versuchsverlauf in Fließrichtung fortbewegt. Allerdings erfolgt hier die Verschiebung in wesentlich geringerem Ausmaß als bei Chrom (III) (Förderung der Calcitlösung) bzw. Kupfer (gegenüber Calcitlösung inert), und

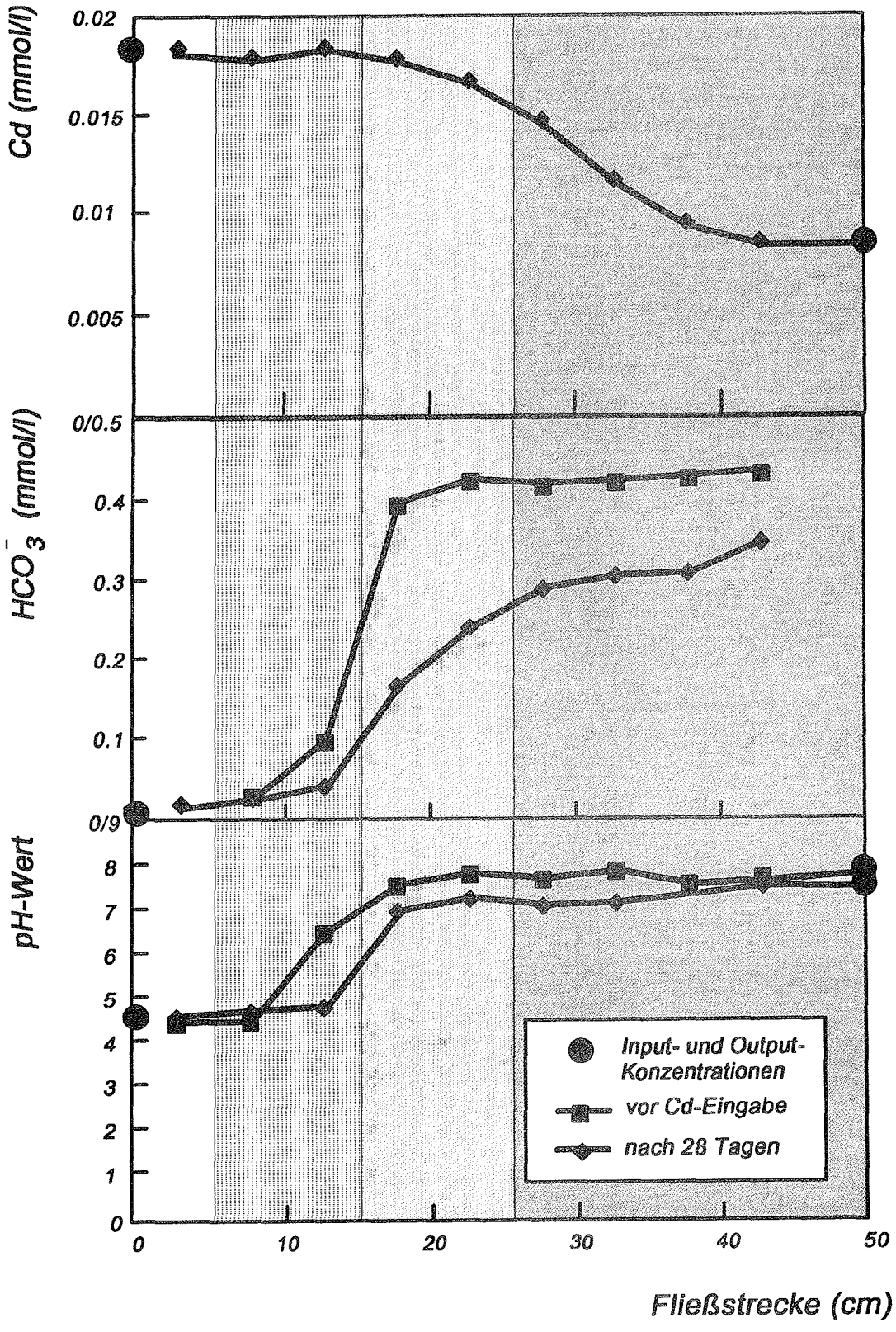


Abb. 5.47 *Cadmiumgehalte, Hydrogenkarbonatgehalte und pH-Werte in den Porenwässern entlang des Fließweges vor und 9 bzw. 28 Tage nach der Cadmiumzugabe in eine Calcitlösungszone.*

die Karbonatlösung gemessen an den Gehalten für HCO_3^- geht unter Cadmiumeinfluß deutlich zurück. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn eine Wechselwirkung zwischen dem Calcit und dem Cadmium angenommen wird. Diese wurde von *Davis et al. (1987)*, *Fuller & Davis (1987)* und *Stipp et al. (1992)* als Rekristallisation einer festen Lösung von Ca-Cd-Karbonat an der Calcitoberfläche gedeutet. Dieser Vorgang ist in Relation zur Strömung langsam und läuft nach der Modellvorstellung (*Abb. 5.48*) in drei Schritten ab. Dabei lagert sich das Cadmium zunächst an der hydratisierten Calcitoberfläche an, diffundiert dann in diese Lage hinein und rekristallisiert mit Carbonat als geordnete feste Lösung. Durch diesen Prozeß erfolgt eine Hemmung der Calcitlösung.

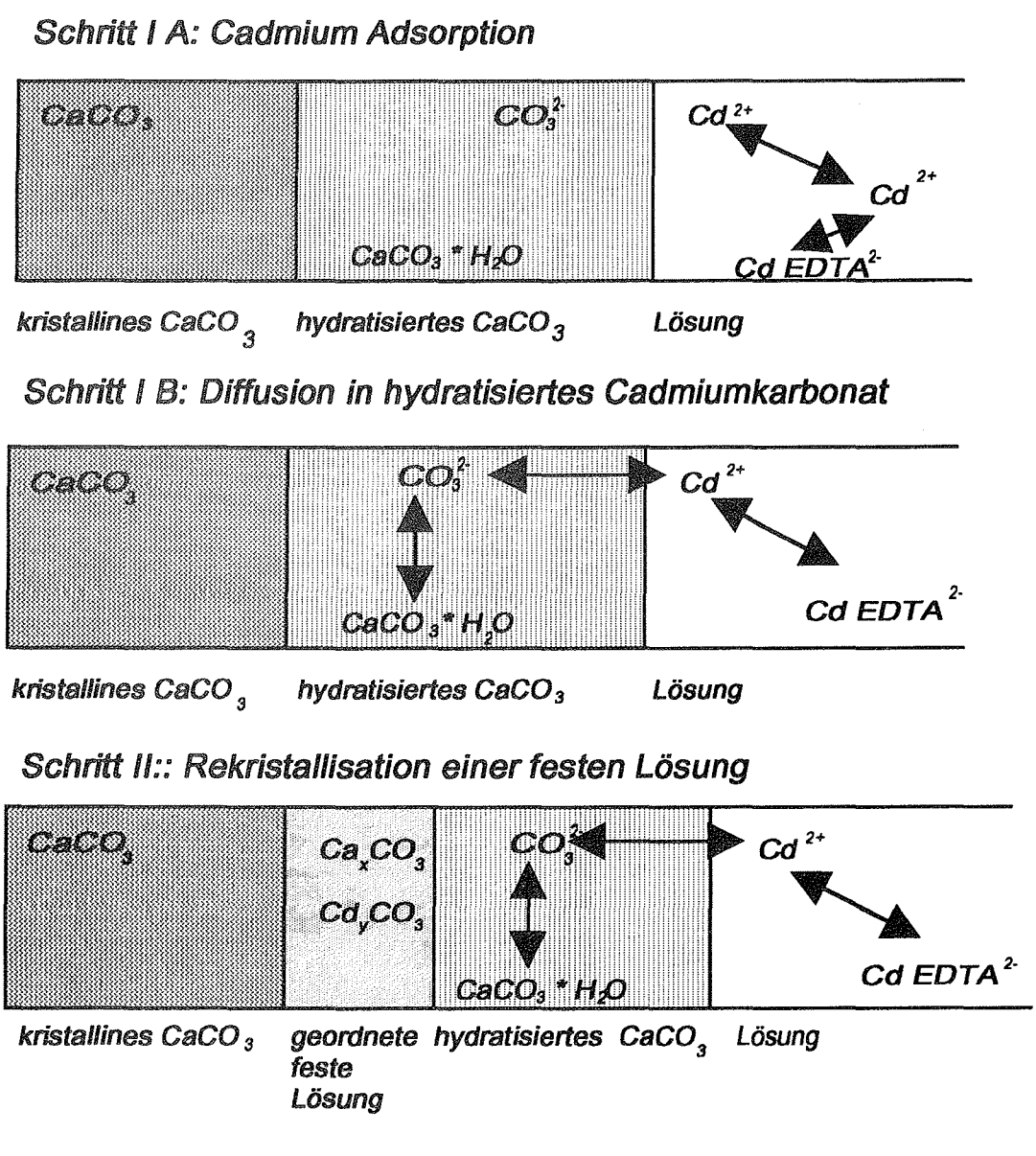


Abb. 5.48 Prozesse bei der Rekristallisation von Cd-Ca-Karbonat als geordnete feste Lösung an Calcitoberflächen (nach Davis et al., 1987).

Abb. 5.49 zeigt die Modellierung dieses Vorgangs für einen Versuchszeitraum von 9 Tagen. In dieser Zeit läßt sich das Verhalten durch Sorption nach dem Freundlichtyp modellieren. Dabei wurde von einer Kinetik erster Ordnung ausgegangen. Die Modellierung eines Gleichgewichtes zu Otavit spiegelt den Konzentrationsverlauf dagegen nicht wider.

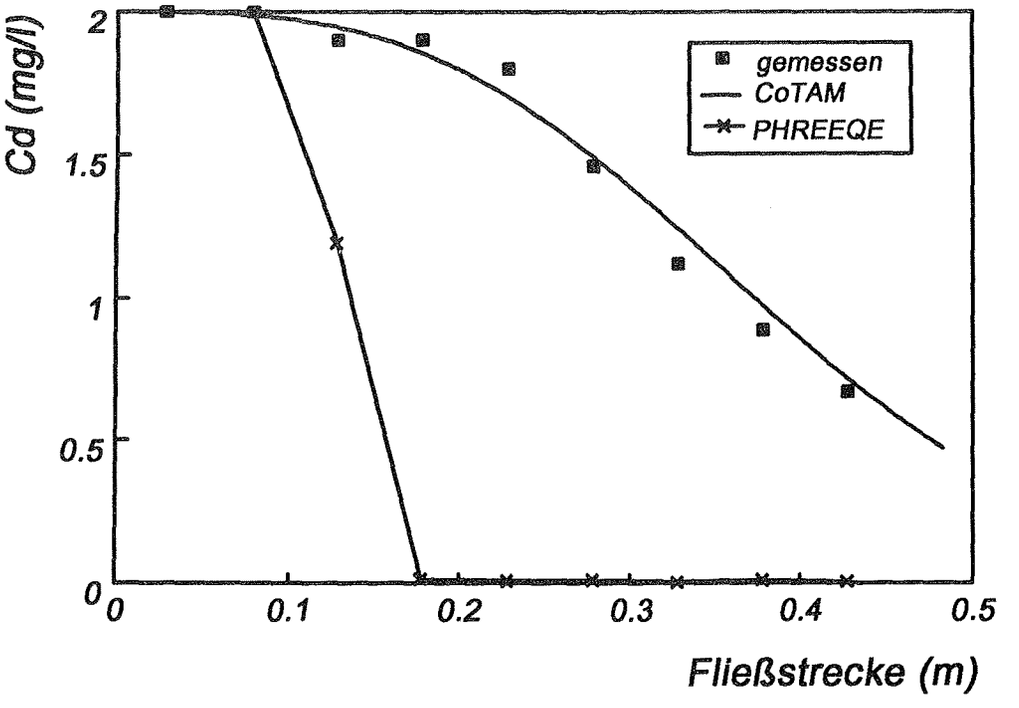


Abb. 5.49: Modellierung der Cadmiumgehalte in den Porenwässern entlang des Fließweges 9 Tage nach Schwermetallzugabe mit COTAM und PHREEQE

5.5.3 Schlußfolgerungen

Cadmium ist im sauren bis schwach alkalischen Aquifer mobiler als die anderen untersuchten Schwermetalle. Es wird zu großen Anteilen ionar austauschbar sorbiert. Lediglich an Eisenoxiden könnte auch Cadmium stärker komplexieren (*Dzombak & Morel, 1990*), dagegen sind die Komplexierungskonstanten für amorphe Silikate und Aluminiumoxid relativ niedrig (Schindler und Stumm, 1987) (*Tab. 5.14*):

Tab. 5.14: Gleichgewichtskonstanten (log K_1^{int}) für Oberflächenkomplexe der Schwermetalle Cr(III), Cu und Cd an unterschiedlichen Oxiden (zusammengestellt aus Dzombak & Morel, 1990 sowie Schindler & Stumm, 1987):

Metall	*Gruppe*	*Festphase*	*log K_1^{int}*	*Zitat*
Cu^{2+}	*Al-OH*	*γ-Al_2O_3*	*-2.10*	*Huang & Stumm (1973)*
	Si-OH	*SiO_2*	*-5.52*	*Schindler et al. (1976)*
	Fe-OH	*HFO*	*2.89*	*Dzombak & Morel (1990)*
Cd^{2+}	*Si-OH*	*SiO_2*	*-6.09*	*Schindler et al. (1976)*
	Fe-OH	*HFO*	*0.47*	*Dzombak & Morel (1986)*
Cr^{3+}	*Fe-OH*	*HFO*	*2.06*	*Dzombak & Morel (1990)*

Im karbonatischen Aquifer tritt Cadmium in Interaktion mit dem Calcit, da die Affinität zum Karbonat offensichtlich höher ist als zu den Hydroxylgruppen einer aktivierten Quarzoberfläche. So findet die Bildung einer geregelten festen Lösung statt, in der Mischphasen aus Calcit und Otavit entstehen. Dieser Prozeß ist jedoch langsam und konnte die Cadmiumkonzentration bei einer Ausgangskonzentration von 2 mg/L auf der kurzen Strecke von 0.5 m nur um 50 % erniedrigen. *Appelo & Postma (1993)* führen in ihrem Lehrbuch die Bildung des Mischkarbonates als Rechenbeispiel zur Bildung einer festen Lösung an. Für die Berechnungen gehen sie dabei vom thermodynamischen Gleichgewicht aus und kommen zu der Aussage, daß der Prozeß der Mischkarbonatbildung bei einem Molanteil von 1 % Otavit in der Festphase und einem Calciumkonzentration von 3 mmol/L in der Lösung sehr effektiv auf einen Gehalt von $2 * 10^{-8}$ mol/L in der Lösung reduziert wird. Diese Angaben gelten nur für eine reine Calcitfestphase. Für die Betrachtung des natürlichen Aquifers muß man jedoch zudem beachten, daß Ungleichgewichtsituationen im Strömungsfeld auftreten, die eine kinetische Betrachtung dieser Prozesse notwendig macht.

6. Schlußfolgerungen und Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen hatten zum Ziel,

- ein Grundwasserleitersystem im Labor nachzubilden,
- das Transportverhalten einer Reihe von umweltrelevanten anorganischen Stoffen zu charakterisieren und
- dieses Transportverhalten mit einem kombinierten Transport- und Reaktionsansatz mit dem Computer zu simulieren.

Die in *Kapitel 5* dargestellten Untersuchungsergebnisse umfassen ein Spektrum unterschiedlich vollständiger Datensätze. Bei jedem Einzelstoff wurden bestimmte Fragestellungen schwerpunktmäßig betrachtet und diskutiert. Besonders wichtig war dabei die Frage, auf welche Weise Parameter aus Säulen- und ergänzenden Batchversuchen extrahiert werden können, die für die Modellierung des Transportes geeignet sind. In diesem abschließenden Kapitel möchte ich versuchen, wichtige Einzelergebnisse dieser Arbeit mit der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion zu konfrontieren. Dabei sollen methodische und praktische Aspekte sowie Gesichtspunkte zur Modellbildung in einem breiteren Rahmen diskutiert werden, um offene Forschungsfragen zu identifizieren.

In den letzten zwei Jahren hatte ich die Gelegenheit, an zwei internationalen Veranstaltungen teilzunehmen, deren Hauptthemen reaktive Prozesse beim Stofftransport im Grundwasserleiter und die gekoppelte Modellierung von Transport und Reaktion waren. Sowohl der Workshop "Chemodynamics of Groundwaters: from molecular to regional scale" in Mte. St. Odile, Oktober 1993 als auch das IAHR/AIRH Symposium in Zürich, April 1994: "Transport and Reactive Processes in Aquifers" (*Dracos & Stauffer, 1994*) führten Wissenschaftler unterschiedlicher Ausrichtung zusammen: Chemiker, Geochemiker, Biologen, Hydrogeologen und Modellierer (Mathematiker, Physiker). Jeder hatte sein Konzept im Aktenkoffer bzw. auf Postern, Dias oder Folien gebannt. Die geochemische Seite war mit Laboruntersuchungen zu physikochemischen oder biologischen Prozessen und ihren Steuergrößen angetreten. Dabei wurden hauptsächlich Mikrosysteme betrachtet. Dagegen brachten die Modellierer umfangreiche dreidimensionale Simulationspakete mit, in denen vor allem die Transportphysik aufwendig abgebildet war. Es wurden auch regionale Multikomponentenmodelle vorgestellt (z.B. *Marzal et al., 1994*), in denen die Kopplung von Transport und Reaktion mathematisch bereits umgesetzt war - ohne jedoch entsprechende Datensätze zur Validierung zur Verfügung zu haben. Die Beiträge der Hydrogeologen betrafen überwiegend Untersuchungen bzw. Simulationsstudien zum Thema Heterogenität des natürlichen Aquifers, also große Skalen. Zunächst mußten Begrifflichkeiten geklärt und Methoden und Konzepte vorgestellt werden. Die Abschlußdiskussionen mündeten jeweils in eine Definition der offenen Forschungsfragen. Für mich war es interessant zu

erfahren, daß die Kopplung von Transport und Reaktion die Grundwasserforscher aus allen Disziplinen beschäftigt. Im folgenden möchte ich den Diskussionrahmen dieser Veranstaltungen nutzen, um aus den Ergebnissen dieser Arbeit einige Schlußfolgerungen zu ziehen und einen Ausblick zu geben.

6.1 Methodische Aspekte

Methodisch stellt sich zunächst die Frage nach der Tauglichkeit von Säulenversuchen in Bezug auf Prozeßuntersuchung und Parameterbestimmung zur Dateneingabe in Modelle. *Abb. 6.1* zeigt am Beispiel des Chroms noch einmal zusammengefaßt, welche unterschiedlichen geochemischen Vorgänge im Porenraum für dieses Schwermetall von Bedeutung sind. Welche dieser geochemischen Prozesse können in Säulen simuliert werden und welche Art von Parametern kann man aus den Versuchen extrahieren?

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß sich Sorptionsprozesse in Säulen gut untersuchen lassen. Man sollte allerdings von vornherein wissen, mit welchem Modellkonzept man Sorptionsprozesse in gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle einbringen möchte. Die hier verwendeten Isothermenmodelle sind zu unterscheiden von Ionenaustausch- und Oberflächenkomplexierungsmodellen. *Bürgisser (1994)* beschreibt in Säulenversuchen mit Kristoballit und Pufferlösung Sorptionsisothermen im Strömungsfeld und vergleicht die Ergebnisse mit Batchversuchen. Die Autorin kann zeigen, daß durch die spezielle Methodik des Säulenversuches und einer Auswertung mithilfe der Chromatographietheorie deutliche Hinweise auf Sorptionstyp und damit auf die Isothermenform aus der Durchbruchskurve des Stoffes hervorgehen und der Säulenversuch damit dem Batchversuch überlegen ist. Ebenso lassen sich Tritrationskurven für das Material im Durchfluß bestimmen. Ähnlich wie Ionenaustauschkoeffizienten lassen sich im Durchfluß auch Oberflächenkomplexierungsparameter bestimmen, wenn kinetische Effekte berücksichtigt werden (*Tevissen et al., 1994*). Wichtig ist jedoch, daß die Durchlässigkeit des Materials groß genug ist, die Korngröße des Materials gibt hier sicherlich die Grenzen vor. So dürfte z.B. die Bestimmung von Sorptionsparametern zur Anwendung der Oberflächenkomplexierungstheorie für Einzelminerale wie bsp. Goethit im klassischen Säulenversuch kaum möglich sein. Es bietet sich aber die Möglichkeit z.B. mit Beschichtung mineralischer Gerüste (z.B. *Scheidegger et al., 1993*) oder Mischungen mit Quarzsand zu arbeiten. Bedarf besteht meines Erachtens vor allem in der Zusammenstellung von Oberflächenkomplexierungparametern für natürliche Substrate und Substratgemische.

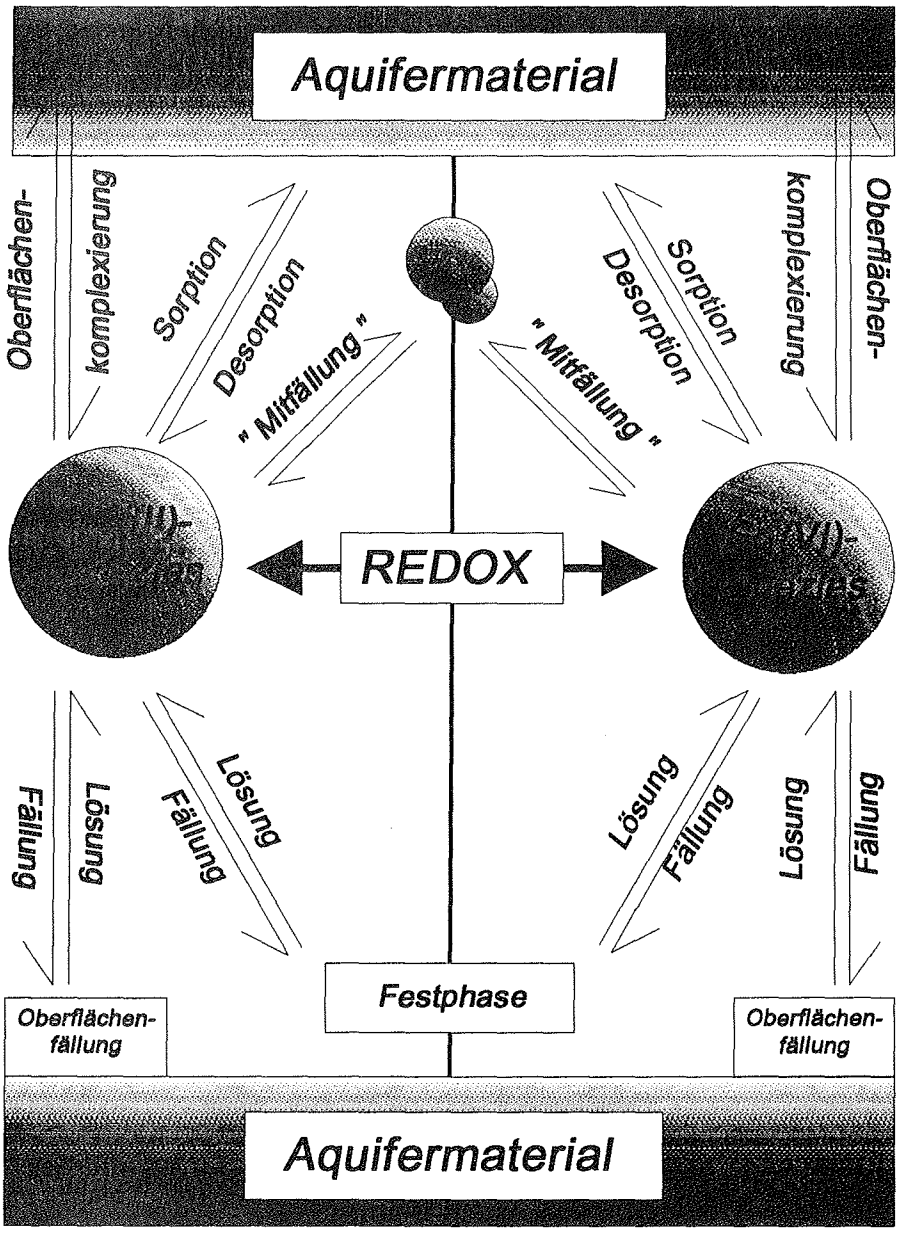


Abb. 6.1 Vielfalt möglicher geochemischer Reaktionen im Porenraum am Beispiel Chrom.

Die eigenen Ergebnisse sowie die Resultate anderer Autoren (z.B *Tevissen et al., 1994*) weisen deutlich darauf hin, daß langsame Sorptionsprozesse für eine Reihe von Stoffen aus dem umweltrelevanten Bereich eine sehr große Bedeutung haben, d.h. daß die Kinetik der Sorptionsvorgänge in der Regel niedriger ist als die Strömungsgeschwindigkeit und damit Ungleichgewichtssituationen im Porenraum entstehen. Weiterhin wird aber auch deutlich, daß kinetische Parameter wie beispielsweise Sorptionsratenkoeffizienten nicht vom Batchversuch auf das strömende Medium übertragbar sind und damit nur in Perkolationsversuchen bestimmt werden können. Offensichtlich finden eine

Reihe von Wechselwirkungen innerhalb des Porenraumes statt, die eine Abhängigkeit kinetisch limitierter Prozesse von den Strömungsbedingungen hervorrufen (diskutiert bei *Hamer & Sieger, 1994*). Deshalb lassen sich kinetische Koeffizienten nur im Strömungsversuch und besonders sensitiv im Versuch mit Durchflußunterbrechung bestimmen.

Eine Differenzierung von Sorptions- und Fällungsprozessen ist im Säulenversuch möglich, wenn entlang des Fließweges Proben entnommen werden. Über den Einbau von in Fließrichtung steigenden Calcit-Anteilen in eine Quarzsandsäule und die Verwendung eines sauren Grundwassers ließen sich die geochemischen Verhältnisse einer Calcitlösungszone in Bezug auf pH-Wert-Abfolge und Ionengehalte gut nachbilden, so daß die Mobilität der untersuchten Schwermetalle über ein breites geochemisches Spektrum untersucht werden konnte. Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig die Erfassung möglichst vollständiger Datensätze zur Charakterisierung des geochemischen Milieus für die Interpretation der Versuchsergebnisse ist. Prinzipiell können in Säulenversuchen sowohl Lösungs/Fällungskonstanten als auch kinetische Parameter für Lösungs/Fällungsprozesse bestimmt werden (z.B. *Schulz 1988*). Allerdings sollten zur Plausibilitätskontrolle in komplexen Geosystemen geochemische Modellprogramme verwendet werden.

Bei den vorgestellten Untersuchungen wurde die Festphase nach Versuchsabschluß nicht betrachtet. In Zukunft sollten geochemische und mineralogische Analysen der Festphase in die Planung von Säulenversuchen integriert werden. Allerdings fehlen in der Festphasenanalytik bislang schlagkräftige Methoden zur Mineralidentifikation von wasserreichen amorphe Mischphasen, welche nach Versuchsabschluß in niedriger Konnzentration im Säulenmmaterial vorliegen. Vielversprechend sind jedoch spektroskopische Verfahren, mit denen Oberflächenprozesse an Modellsubstanzen betrachtet werden können, wobei die Identifizierung einzelner Bindungsarten möglich ist (Elektronenspinresonanz, EXAFS; z.B. *Karthein et al., 1991, Waychunas et al., 1993, Fendorf et al., 1994).*

Redoxprozesse werden ebenfalls vermehrt in Säulenversuchen simuliert (z.B. *von Gunten & Zobrist, 1992*). Dabei ist der Aufbau einer Redoxsequenz beim Abbau organischen Materials eine praktiable Methode, um für die Untersuchung redoxsensitiver Stoffe ein konstantes Redoxmileu aufzubauen. Beimpft man die Säulen mit Extrakten natürlicher reduzierter Sedimente, kann man durch selektive Zugabe von Oxidationsmitteln und einer Kohlenstoffquelle ein bestimmtes Redoxmilieu einstellen.

6.2 Praktische Relevanz

Das Transportverhalten der untersuchten anorganischen Schadstoffe wird sowohl vom geochemischen Milieu im Aquifer als auch von stoffspezifischen Eigenschaften beeinflußt. Die vorliegenden Untersuchungen decken für eine Serie von typischen anorganischen Schadstoffen ein relativ breites Spektrum von aquifertypischen Milieubedingungen ab. Für diese Stoffe ergeben sich geochemische "Mobilitätsfenster", d.h. Randbedingungen, welche den Stofftransport im Grundwasserleiter begünstigen. Solche "Mobilitätsfenster" liegen für Orthophosphat im Bereich der Calcitlösung bei geringen Calcium- und Aluminiumgehalten, für Chrom (III) im sauren und für Chromat im alkalischen Milieu. Kupfer wird durch konkurrierende Ionen mobilisiert.

Die Reversibilität von Sorptionsprozessen ist für die Beurteilung von Schadensfällen ein wichtiges Kriterium. Die meisten der hier untersuchten Sorptionsvorgänge liefen reversibel ab. Dies ermöglicht Sanierungsverfahren durch Mobilisieren und Abpumpen bzw. eine Behandlung "on site". Eine Möglichkeit, wie sie beispielsweise für schwermetallbelastetes Baggergut diskutiert wird, ist die Dekontaminierung z.B. durch Säureelution und Recycling der Schwermetalle in einem industriellen Prozeß (z.B. *Müller & Riethmeyer, 1982, Müller, 1989*) oder durch Elution mit Komplexbildnern. Die leichte Mobilisierbarkeit stellt andererseits ein Gefährdungspotential dar, wenn der belastete Bereich des Aquifers hydraulisch eingeschlossen oder aber ausgehoben und deponiert werden soll. Auf lange Sicht können selbst stabile Oberflächenkomplexe oder karbonatisch fixiertes Cadmium freigesetzt werden, da Schwermetalle nicht abbaubar sind. Eine Art der Behandlung von belastetem Material ist daher, die Stoffe faktisch zu immobilisieren, indem man sie in eine sehr dauerhafte Bindungsform überführt. Dieses kann z.B. durch thermische Behandlung geschehen, da die Schwermetalle dann keramisch fixiert werden und unter natürlichen Bedingungen sicherlich nicht freisetzbar sind (z.B. *Förstner, 1993*).

Unabhängig davon, für welche Sanierungsstrategie man sich entscheidet, muß die Heterogenität der Aquifereigenschaften berücksichtigt werden (z.B. *Schäfer & Kinzelbach, 1992*). Diese führt zu einem heterogenen Strömungsfeld und in der Folge auch einer heterogenen Verteilung von Schadstoffgehalten. Derartige Situationen müssen mit numerischen Modellen erfaßt bzw. simuliert werden.

6.3 Aspekte der Modellbildung

Die Kombination von physikalischem Transport und Reaktion führt zunächst zu numerischen Problemen. Dabei muß die Frage geklärt werden, ob z.B. die Verwendung eines Mischungszellenmodells im Zweischrittverfahren (z.B. *Schulz*

& Reardon, 1983, Hamer & Sieger, 1984) zu sinnvollen Ergebnissen führt, oder ob der Transport parallel mit den verschiedenen Reaktionen berechnet werden muß. Letztere Methode führt zu komplexen Gleichungssystemen und macht die Verwendung einzelner Modellmodule schwierig. Dagegen können im Zweischrittverfahren relativ einfach einzelne Reaktionsmodelle an den Transportteil angekoppelt werden. Dies hat den Vorteil, daß die Beiträge der Reaktionen separat geochemisch interpretierbar bleiben. Es muß jedoch mit hoher zeitlicher Auflösung gerechnet werden.

Eine zweite wichtige Frage ist, ob eine regionale Modellierung von Transport und Reaktion in einem Modell sinnvoll ist, oder ob eindimensionale Transport-Reaktionsmodelle mit regionalen Strömungsmodellen koppelbar sind. Aus Sicht des Geochemikers bringt die Verwendung eindimensionaler Transport-Reaktionsmodelle Vorteile, da auch hier eine bessere Interpretierbarkeit der Rechenergebnisse gegeben ist. Eine Vorstellung zur Einbindung gekoppelter Transportmodellierung zeigt *Abb. 6.2.* Das eindimensionale Transport-Reaktionsmodell läßt sich nur in Kombination mit Strömungsmodellierung und Geostatistik verwenden, wenn Modellparameter, die in Laboruntersuchungen abgeleitet worden sind, auf die Aquifersituation übertragen werden sollen. Transport und Reaktion werden dann entlang eines Fließpfades berechnet, wobei die Heterogenität der Aquifereigenschaft entlang dieses Fließpfades unbedingt einbezogen werden muß. Das bedeutet, daß, ähnlich wie es für Durchlässigkeitsbeiwerte und Grundwasserleitermächtigkeiten bereits üblich ist (z.B. *Schafmeister & de Marsily, 1994*), auch flächenhafte Verteilungen geochemischer Aquiferparameter z.B. durch die Verwendung geostatistischer Verfahren oder stochastischer Simulationstechniken berechnet werden müssen.

Eine weitere wichtige Frage auf Ebene des Konzeptmodells ist, in welcher Weise sich unterschiedliche dynamische Vorgänge sinngerecht kombinieren lassen. Zur Simulation von Reaktionen existieren überwiegend Boxmodelle, die mit einer überschaubaren Parameteranzahl Reaktionen zumeist bis zum Gleichgewicht berechnen. Aber jede Reaktion erreicht ihr Gleichgewicht zu einem anderen Zeitpunkt und die Skala der Reaktionsgeschwindigkeiten ist sehr groß. Problematisch ist die Kopplung an einen dynamischen Prozeß wie die Grundwasserströmung, da nur Reaktionen, die im Porenraum schneller ablaufen als die Strömungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht berechnet werden können. Es gibt bislang keinen Ansatz zur Modellierung von Transport und Reaktion, der ohne die Einführung einer Komponente auskommt, die man als "das dritte Moment" bezeichnen kann. In der Transportmodellierung ist die mittlere Transportgeschwindigkeit das erste Moment und die Dispersion das zweite. Das dritte Moment hat nun z.B. die Aufgabe, Transport und Reaktion zu verbinden und ermöglicht die Ankopplung langsamer Reaktionen.

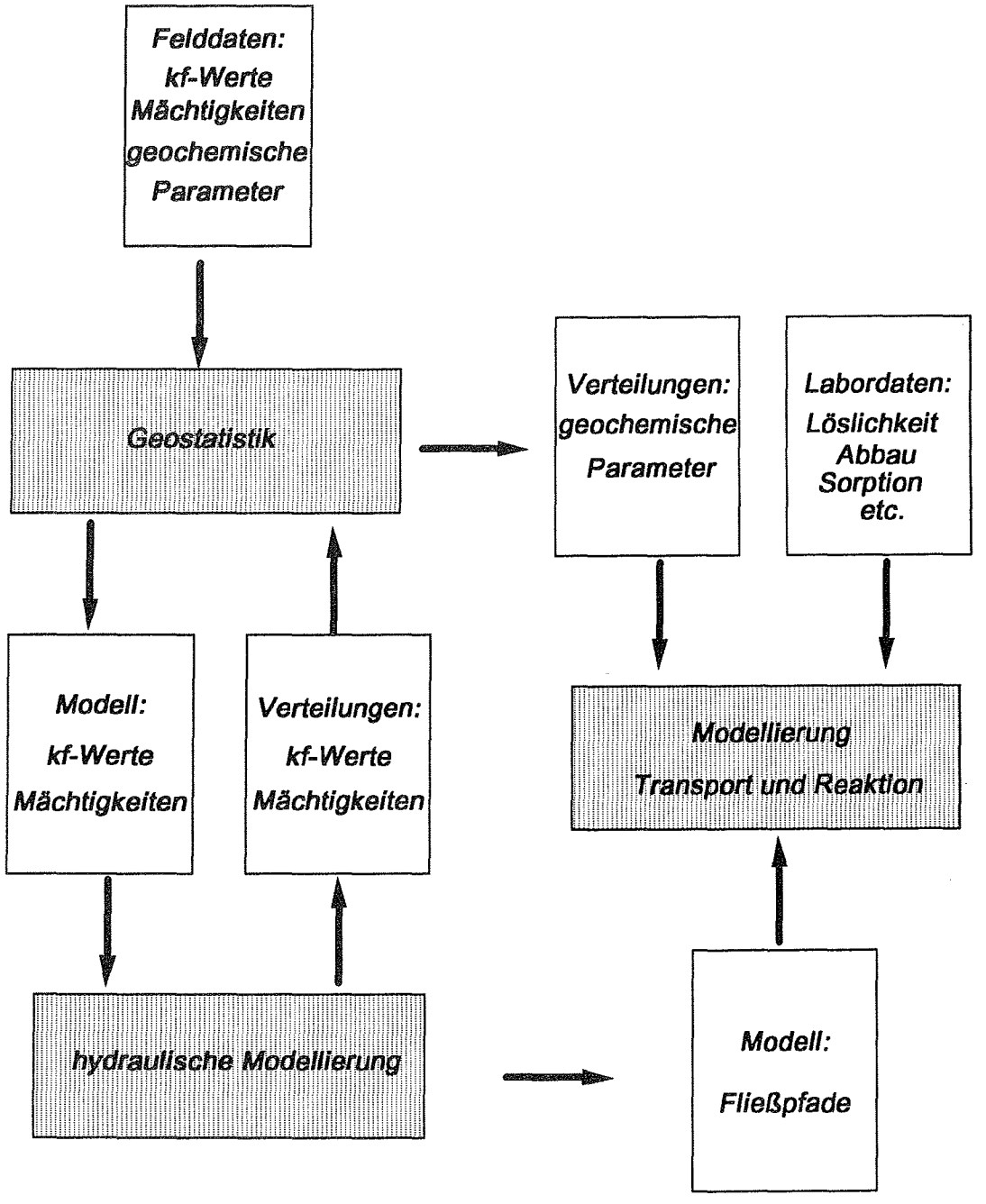


Abb. 6.2 Anbindung der eindimensionalen gekoppelten Transport-Reaktions-Modellierung an hydraulische Modellierung und Geostatistik für den Feldfall.

Schäfer (1992) beispielsweise definiert für jeden Phasentransfer in seinem Modell einen Transferfaktor, der dem Sinn nach oberflächen- oder diffusionskontrolliert ist. Diese Größe läßt sich jedoch nur bei der Modellierung anpassen.

Bei der Freisetzung von Stoffen aus der Festphase durch Desorption sind kinetische Effekte ebenfalls wichtig. Diese werden von *Grathwohl et al. (1994)* am Beispiel ausgewählter PAKs als diffusionsgesteuert angenommen und mechanistisch modelliert. Hierbei können die Autoren zeigen, daß die diffusionsgesteuerte Freisetzung organischer Schadstoffe aus organischen Bestandteilen des Aquifers zu erheblichen Desorptionszeiten führt und damit enorme praktische Relevanz hat. Im Gegensatz zur Sorption anorganischer Schadstoffe an mineralische Oberflächen ist die hydrophobe Sorption organischer unpolarer Substanzen an organischer Matrix mit der Diffusion in die dreidimensional orientierten organischen Makromoleküle gekoppelt und kann als Absorption aufgefaßt werden (z.B. *Schwarzenbach et al., 1993*). Ein derartiger Mechanismus ist für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffe und Geosysteme nicht anzunehmen.

Koch & Flühler (1993) untersuchten Stofftransfer durch Diffusion in Mikroporen anhand von Durchflußunterbrechungsversuchen mit nichtreaktiven anorganischen Stoffen. Diffusionsvorgänge in Mikroporensysteme bzw. Austauschreaktionen zwischen immobilem und mobilem Wasser sind vor allem für ungestörte natürliche Bodenproben und unter wasserungesättigten Bedingungen relevant und an das Vorhandensein einer "doppelten Porosität" gebunden. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurden jedoch überwiegend homogene Materialien verwendetet, wie sich anhand der geringen Dispersivitäten (wenige mm) belegen läßt. Diffusion in Mikroporen ist daher in diesen Systemen nicht als geschwindigkeitssteuernder Prozeß anzunehmen. Die Diffusion durch die Wasserhüllen der Körner allein könnte auch nicht zu den beobachteten unterschiedlichen Ratenkoeffizienten führen, zumal jeweils mindestens zwei verschiedene Sorptionskinetiken für ein Sorbat gefunden wurden. Es ist demnach davon auszugehen, daß die Sorptionskinetik wesentlich durch Reaktionskinetiken bestimmt wird. Hierbei sind elektrostatische Wechselwirkungen und Bindungskinetiken an reaktiven Oberflächengruppen zu unterscheiden. Auch andere oberflächengesteuerte Prozesse wie die Bildung einer festen Lösung sind langsame Prozesse, die aus mehreren Schritten zusammengesetzt sein können. Das häufig verwendete Konzept der Makro- und Mikroporen ist daher mit stoffspezifischen kinetischen Konstanten für Adsorption, Desorption und Fällungsprozesse zu ergänzen. Durch die parallele Verwendung idealer Tracer lassen sich diese geochemischen Phänomene im Säulenversuch von unspezifischen Dispersions- bzw. Diffusionseffekten trennen. Eine offene Frage ist jedoch das Aufschlüsseln der Prozesse auf mikroskopischer Ebene: Transport durch die diffusive Grenzschicht, Effekte der Oberflächenladung, Kinetik der Oberflächenkomplexbildung und im Weiteren die Bildung von Nukleierungskeimen, Kristallwachstum sowie die Bildung von festen Lösungen via Diffusion in der Festphase. Als Voraussetzung zur modellmäßigen Implementierung dieser Kinetiken müssen zunächst Methoden zu ihrer Parametrisierung entwickelt werden.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt das Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen im Grundwasserleiter. Sie stützt sich auf Ergebnisse und Modellierungen von Säulenversuchen. Es wurde ein breites Spektrum von Oxoanionen (Orthophosphat, Arsenat, Arsenit, Chromat) und Metallkationen (Chrom (III), Kupfer und Cadmium) untersucht.

Im vorangestellten Literaturteil wird zunächst ein Überblick über physikalische und geochemische Prozesse beim Stofftransport im Grundwasserleiter gegeben. Die mathematische Behandlung dieser Prozesse ist dabei ein wichtiger Aspekt. Daher wird die quantitative Behandlung von Sorptionsvorgängen mithilfe der Oberflächenkomplexierungstheorie und mit verschiedenen Sorptionsisothermen eingehend diskutiert. Anschließend werden vorhandene Transportmodelle, Reaktionsmodelle sowie gekoppelte Transport-Reaktionsmodelle kurz vorgestellt. Die Modellierung langsamer Sorptionsvorgänge während des Stofftransportes wird einer detaillierten Sensitivitätsanalyse unterzogen.

Der experimentelle Teil hat zum Ziel, ein breites Spektrum von geochemischen Rahmenbedingungen mit Säulenversuchen zu simulieren, um das unterschiedliche Mobilitätsverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen zu untersuchen. Damit sollten verschiedene Sorptions- und Fällungsprozesse im Laborversuch differenziert und anschließend modelliert werden. Verwendet wurden Säulenversuche in offenen und geschlossenen Systemen und mit Durchflußunterbrechung, wobei Stoffdurchgänge am Säulenauslauf und Stoffverteilungen entlang des Fließweges analysiert wurden. In einer Calcitlösungszone variieren die pH-Werte sowie der Lösungsinhalt in einem weiten Bereich. Dieses geochemische Szenario wurde in Säulenversuchen untersucht, um die Auswirkungen eines pH-Gradienten auf Retentionsprozesse für Schwermetallkationen zu erfassen und zu modellieren.

Die Untersuchungen und Modellrechnungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Orthophosphat. Das Orthophosphat ist unter oxischen Bedingungen besonders mobil, wenn Calcium- und Aluminiumgehalte gering sind. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das lösliche Phosphat über Ionenaustausch und spezifische Sorptionsvorgänge langsam sorbiert wird. Diese Vorgänge lassen sich mit dem Transportmodell COTAM (*Hamer & Sieger, 1994*) nachvollziehen, wenn eine Two-Site Langmuir-Isotherme und eine Kinetik erster Ordnung angenommen wird. Dabei ermöglicht die Verwendung der Two-Site Langmuir-Isotherme die Betrachtung von zwei Sorptionsarten, die sich hinsichtlich ihrer Kapazität, Affinität und Kinetik voneinander unterscheiden. Alle Eingabeparameter für die Modellrechnungen wurden in Laboruntersuchungen ermittelt. Zur

Optimierung der berechneten Durchgangskurven mußte allerdings der kinetische Koeffizient für den zweiten Prozeß angepaßt werden. Die Kombination von geochemischer Berechnung mit PHREEQE (*Parkhurst et al., 1980*) und Transportberechnung mit COTAM erbrachte gute Übereinstimmung mit den Meßwerten. Wenn entsprechende Sorptionsparameter ermittelt werden, können Modellresultate auch für andere geochemische Milieus ermittelt werden.

Arsenit. Die reduzierte Arsenspezies ist im Grundwasserleiter sehr mobil, nur um etwa einen Faktor 1.2 bis 1.5 langsamer als der konservative Tracer. Eine oxidative Umwandlung zu Arsenat konnte im Batchversuch beobachtet werden. Im Transportversuch unter Wassersättigung allerdings wurden keine Hinweise für eine Oxidation an Goethit beobachtet. Die stärkere Sorption gegenüber dem reinen Quarzsand im binären System Quarzsand/Goethit ließ sich allein über Oberflächenkomplexierung von Arseniger Säure an Goethit erklären und simulieren.

Arsenat. Die Mobilität des Arsenates wird über einen weiten pH-Wert-Bereich durch Sorptionsvorgänge reguliert. Dabei ließen sich an Quarzoberflächen mindestens zwei Prozeßarten differenzieren, die sich hinsichtlich ihrer Kapazität, Affinität und Kinetik unterschieden. Auch hier konnten für die Modellierung Isothermenparameter aus Laboruntersuchungen verwendet werden, wobei die Kapazitäten aus der Bilanzierung des Säulenversuchs deutlich bessere Anpassungen ermöglichten als Kapazitäten aus Sorptionsversuchen. Die kinetischen Koeffizienten ließen sich im Versuch mit Durchflußunterbrechung besonders gut anpassen, und die Ratenkonstante für den ersten Prozeß (höhere Kapazität, geringere Affinität, schnellere Kinetik) konnte auf die anderen Säulenversuche übertragen werden. Bei nur geringen Goethitgehalten ließ sich der Sorptionsbeitrag zum zweiten Prozeß addieren (geringe Kapazität, hohe Affinität, langsame Kinetik). Die Arsenatanteile dieses zweiten Sorptionsprozesses konnten während der Untersuchungszeit nicht desorbiert werden. Insgesamt ergab sich ein gute Anpassung der Kurven an Adsorptions- und Desorptionteil der Durchgangskurven.

Chromat. Anhand der Untersuchungsergebnisse von Säulenversuchen zum Transportverhalten von Chromat in drei unterschiedlichen Geosystemen wurden die Modellprogramme COTAM und SOTS (*Selim et al., 1990)* miteinander verglichen. Dabei ging es um die Frage, ob die Verwendung von Ratenkoeffizienten zweiter Ordnung für die Sorption gegenüber der Verwendung einer Sorptionskinetik erster Ordnung im Modell COTAM Vorteile erbringt. Die Durchgangskurven wurden zunächst mit SOTS angepaßt und die Parametersätze dann auf das Modell COTAM übertragen. Die Ratenkoeffizienten wurden weiter optimiert. Im Ergebnis unterschieden sich die Anpassungen mit beiden Programmen kaum voneinander. Es zeigte sich, daß eine Anpassung an den Desorptionsteil der Durchgangskurve zu sehr guten Anpassungsparametern für die gesamte Kurve

führt und wesentlich sensitiver ist als ein Fitting des Adsorptionsastes. Chromat verhält sich im kalkhaltigen Aquifersystem nahezu wie ein konservativer Tracer. Im sauren Milieu wird es durch zwei unterschiedliche pH-abhängige Sorptionsarten retardiert, ist aber vollständig desorbierbar. Im System mit Quarzsand und Goethit (0.5 Gew.%) dagegen wird Chromat sehr stark sorbiert. Am Verlauf der Durchgangskurve sind deutlich mindestens drei Sorptionstypen unterschiedlicher Kapazität, Affinität und Kinetik zu unterscheiden, die sich unter Verwendung der Two-Site Langmuir-Isotherme mit keinem der beiden Modelle hinreichend gut simulieren lassen.

Schwermetallkationen. Im sauren Geosystem (Quarzsand und saures Grundwasser) wird **Chrom (III)** durch langsame Sorptionsprozesse retardiert. Mithilfe von Porenwasseranalysen entlang des Fließweges ließen sich im Säulenversuch zwei Prozeßarten differenzieren und größenordnungsmäßig quantifizieren: Ionenaustauschprozesse vor allem gegen Aluminium und Oberflächenkomplexierungsvorgänge. Während das austauschbar sorbierte Chrom (III) bei der Desorptionsphase gegen Aluminium rückgetauscht wurde, wurde das komplexierte Chrom nicht freigesetzt. Der Transportversuch konnte mit COTAM sehr gut modelliert werden, wenn die Kapazitäten beider Prozeßarten dieser Säulenbilanz angepaßt wurden.

Die Mobilität der Schwermetalle **Cadmium, Chrom (III) und Kupfer** in sandigen Grundwasserleitern hängt von geochemischen Milieubedingungen ab, die in der Calcitlösungszone bei pH-Werten zwischen 4 und 8 in einem weiten Bereich variieren. Die Retention von Chrom und Kupfer in der Calcit-Lösungszone wird überwiegend durch Fällung von Chromhydroxiden bzw. Kupferkarbonaten reguliert. Steigende pH-Werte in Fließrichtung führen außerdem zur Aktivierung der Quarzoberflächen durch Deprotonisierung und damit zu verstärkter Schwermetallsorption über Oberflächenkomplexierung. Während sich für Cr(III) diese Prozesse aufgrund sehr starker Fällungstendenz und schneller Fällungskinetik nicht differenzieren ließen, konnte die Kupferverteilung in der Säule durch Kombination von Karbonatfällung und verstärkter Sorption im Modell nachvollzogen werden. Die Mobilität von Cadmium wird durch die Bildung einer festen Lösung von Cadmium-Calcium-Karbonat an Calcit-Oberflächen kontrolliert. Aufgrund dieses langsamen Prozesses ist die Calcitlösung herabgesetzt. Die Fixierung des Cadmiums ist aber auf der kurzen Fließstrecke nicht vollständig. Am Säulenauslauf wurden relativ hohe Cadmiumgehalte (50 % der Eingabekonzentration) gemessen.

In Zusammenhang mit der neueren Literatur belegen die gezeigten Beispieluntersuchungen, daß Säulenversuche in Kombination mit Modellrechnungen zur Differenzierung geochemischer Prozesse beim Stofftransport im Grundwassersystem sehr gut geeignet sind. Vor allem zur Betrachtung kinetischer Einflüsse

des Phasentransfers und der ablaufenden Oberflächenreaktionen müssen Untersuchungen unter Strömungsbedingungen durchgeführt werden. Die praktische Anwendung auf die Problematik der Grundwassersanierung im Schadensfall erfordert eine Ankopplung an regionale Modelle für heterogene Strömungsfelder. Die vorliegende Arbeit liefert erste Entscheidungshilfen zur Frage, ob sich die betrachteten Oxoanionen und Schwermetallkationen bei gegebenen geochemischen Randbedingungen durch in-situ Verfahren beseitigen lassen oder eine Fixierung in einer stabilen Bindungsform notwendig ist.

Literaturverzeichnis

Anderson, M.P. & W.W. Woessner (1992): Applied Groundwater Modeling. Simulation of Flow and Advective Transport.- 381 S., Academic Press, Inc., San Diego, ISBN 0-12-059485-4

Appelo, C.A.J. & D. Postma (1993): Geochemistry, groundwater and pollution.- Balkema Rotterdam/Brookfield, 536 S., ISBN 9054101067

Appelo, C.A.J. & A. Willemsen (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusion. I. A combined geochemical/mixing cell model. - J. Hydrology 94: 313-330

Appelo, C.A.J., Willemsen, A., Beekman, H.E. & J. Griffioen (1990): Geochemical calculations and observations on salt water intrusion.- II. Validation of a geochemical model with laboratory experiments.- J. Hydrology 120: 225-250

Asikainen, J.M. & N.P. Nikolaidis (im Druck): Sequential Extraction of Chromium From Contaminated Aquifer Sediments.- Groundwater Monitoring and Remediation

Ball, J. W., Jenne, E.A. & D.K. Nordstrom (1979): WATEQ2- A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters.- In: E.A. Jenne (Hrsg.): Chemical Modeling in aquous Systems. Am.Chem.Soc.Symp. Series 93: 815-835, Washington D.C.

Bajracharya, K. & D.A. Barry (1992): Mixing cell models for nonlinear nonequilibrium single species adsorption and transport.- Water Resources Research 29: 1405-1413

Bajracharya, K. & D.A. Barry (1993): Mixing cell models for nonlinear equilibrium single species adsorption and transport.- J. Contaminant Hydrology 12: 227-243

Baumann, J., Buhmann, D., Dreybrodt, W. & H.D. Schulz (1985): Calcite dissolution kinetics in porous media.- Chem. Geol. 53: 219-228

Bear, J. & A. Verruijt (1990): Modeling Groundwater Flow and Pollution. 414 S., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster/Tokyo ISBN 1-55608-015-8

Benjamin, M.M. & J.O. Leckie (1981): Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide.- J. Coll. Interface Sci 79: 209-221

Berner, R.A. (1980): Early Diagenesis - a theoretical Approach.- Princeton University Press, Princeton, N.J., USA 241 S.

Blum, A. & A.C. Lasaga (1988): Role of surface speciation in the low temperature dissolution of minerals.- Nature 331: 431-433

Boening, D. (1989): Untersuchungen zur Modellierung des Stofftransportes in einem durch Deponiesickerwasser verunreinigten Grundwassergerinne.- Berichte Geol. Paläont. Inst. Kiel 30, 113 S.

Boesten, J.J.T.I. (1986): Behaviour of herbicides in soil: Simulation and experimental assessment.- Diss. Inst. für Pflkanzenschutzmittelforschung, 263 S. Wageningen.

Brookins, D.G. (1987): Eh-pH diagrams for geochemistry.- Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 176 S.

Brusseau, M.L. (1994): Transport of reactive contaminants in porous media: Review of field experiments.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 277-282

Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. & J.M. Davidson (1989): Flow interruption: A Method for Investigation Sorption Nonequilibrium.- J. Contaminant Hydrology 4: 223-240

Bürgisser, C. S. (1994): Transportverhalten von nicht linear sorbierenden Stoffen in chromatographischen Säulen am Beispiel der Adsorption an Cristobalit.- Diss. ETH Zürich Nr. 10653, 145 S.

Bürgisser, C.S., Cernik, M. & H. Sticher (1993): Determination of Nonlinear Adsorption Isotherms from Column Experiments: An Alternative to Batch Studies.- Environ. Sci. Technol. 27: 943-948

Buchter, B., Richner, G., Schulin, R. & H. Flühler (1992): Übersicht über bestehende Stofftransportmodelle zur Analyse von Mobilisierungs- und Auswaschungsprozessen von Schwermetallen im Boden.- Schriftenreihe Umwelt 165, Boden, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft Bern, 88 S.

Buhmann, D. & W. Dreybrodt (1985): The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas, 1. Open system.- Chem. Geol. 48: 189-211

Busenberg, E. & C.V. Clemency (1976): The dissolution kinetics of feldspars at 25°C.- Geochim. Cosmochim Acta 42: 1679-1686

Calmano, W. (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen.- 237 S. Verlag TÜV Rheinland, Köln

Cameron, D.R. & A. Klute (1977): Convective-conversive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model.- Water Resources Research 13: 183-188

Canfield, D.E. (1989): Sulfate reduction and oxic respiration in marine sediments: implications for organic carbon preservation in euxinic environments.- Deep-Sea Research 36: 121-128

Charlet, L. & A.A. Manceau (1992): X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-Water Interface. II Adsorption, Coprecipitation and Surface Precipitation on Hydrous Ferric Oxide.- J. Coll. Interface Sci. 148: 443-458

Chen Z. & W.F. McTernan (1992): Multi-substrate, multi-option groundwater transport model.- J. Contaminant Hydrology 11: 215-244

Cherry, J.A., Shaik, A.U., Tallman, D.E. & R.V. Nicholson (1979): Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater.- J. Hydrology 43: 373-392

Collins, H.J. & P. Spillmann (1986): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer.- DFG-Forschungsbericht VCH ISBN 3-527-27121-X, 336 S.

Crecelius, E.A., Bloom, N.S., Cowan, C.E. & E.A. Jenne (1986): Speciation of Selenium and Arsenic in Natural Waters and Sediments Volume 2: Arsenic Speciation.-EPRI EA-4641 Volume 2 Research Project 2020-2 Final Report

Cullen, W.R. & K.J. Reimer (1989): Arsenic Speciation in the Environment.- Chem. Review 89: 713-764

Dahmke, A., Schulz, H.D., Kölling, A., Kracht, F. & A. Lücke (1991): Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 12, 168 S.

Davies, C.W. (1938): The Extent of Dissociation of Salts in Water. VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of Electrolytes in Water, and a Revision of the Dissociation Constant of some Sulfates.- J. Chem. Soc.: 2093-2098

Davis, J.A., Fuller, C.C. & A.D. Cook (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. - Geochim. Cosmochim. Acta 51: 1477-1490.

Davis, J.A., James, R.O. & J.O. Leckie (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. computation of electrical double layer properties in simple electrolytes.- J. Coll. Interface Sci. 63: 480-499

Davis, J.A. & J.O. Leckie (1980): Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface. 3. Adsorption of Anions.- J. Coll. Interface Sci. 74: 32-43

Debye, P. & E. Hückel (1923): Zur Theorie der Elektrolyte.- Phys. Z. 24: 185-206

De Vitre, R., Belzile, N. & A. Tessier (1991): Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides.- Limnol. Oceanogr. 36:1480-1485

Dibbern, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chortoluron, Isoproturon, Lindan und Terbuthylazin im Boden und Grundwasser.- Berichte Geologisch-Paläontologisches Intitut der Universität Kiel 49: 102 S.

Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O´Byrne, A.L. & L.R. Pasquale (1986): Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption.- Environ. Sci. Technol. 20: 55-61.

Dracos, T.H. & F. Stauffer (Hrg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5, 590 S., Balkema Rotterdam, ISBN 90 5410 368 X

Drever, J.I. (1982): The Geochemistry of Natural Waters.- 388 S. Prentice-Hall, Inc. Eglewood Cliffs, N.J. 07632 ISBN 0-13-351403-X

Driehaus, W. & M. Jekel (1993): Manganoxide als Oxidationsmittel? Einsatz zur Arsen(III)-Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung. - Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen Band 67, S. 24-25

Droll, M. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Charakterisierung der hydrochemischen Verhältnisse im oberflächennahen Grundwasserleiter im Block- und Hollerland (Bremen).- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 115-120

Dzombak, D.A. & F.M.M. Morel (1986): Sorption of Cadmium on Hydrous ferric Oxide at High Sorbate/Sorbent Ratios: Equilibrium, Kinetics, and Modeling.- J. Coll. Interface Sci. 112: 588-598

Dzombak, D.A. & F.M.M. Morel (1990): Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide.- 393 S. Wiley and Sons New York ISBN 0-471-63731-9

Ebert, M., Hencke, J. & M. Isenbeck-Schröter (angenommen): Modellierung von Transportprozessen am Beispiel Chrom (III)/Chrom(VI).- Zeitschrift DGG

Farley, K.J., Dzombak, D.A., & F.M.M. Morel (1985): A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides.- J. Coll. Interface Sci. 106: 226-242

Fendorf, S.E., Lamble, G.M., Stapleton, M.G., Kelley, M.J. & D.L. Sparks (1994): Mechanisms of Chromium(III) Sorption on Silica. 1. Cr(III) Surface Structure Derived by Extendet X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy.- Environ. Sci. Technol. 28: 284-289

Fendorf, S.E. & D.L. Sparks (1994): Mechanisms of Chromium(III) Sorption on Silica. 2. Effect of reaction Conditions.- Environ. Sci. Technol. 28: 290-297

Fic, M. (1987): Adsorptions- und Desorptions-Verhalten von Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink an ausgewählten Böden und Sanden.- Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der CAU Kiel, 91 S.

Fic, M. & M. Isenbeck-Schröter (1989): Batch Studies for the Investigation of the Mobility of the Heavy Metals Cd, Cr, Cu and Zn. - J. Contaminant Hydrology 4: 69-78

Flühler, H. & W.A. Jury (1983): Estimating solute transport using nonlinear, rate dependent, two site adsorption models.- Reports Swiss Federal Institute of Foresty Research 245, 48 S.

Freundlich, H. (1909): Kapillarchemie.- 591 S. Akademie-Verlag, Leipzig

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. & V. Maynard, (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis.- Geochim. Cosmochim. Acta 43: 1075-1090

Förstner, U. (1993): Langzeitperspektiven für Schwermetalle in Abfällen und Deponien.- Umweltgeologie heute 1: 11-20

Förstner, U. & G.T.W. Wittmann (1983): Metal pollution in the aquatic environment.- Springer Verlag Berlin, 486 S.

Fuller, C.C. & J.A. Davis, (1987): Processes and kinetics of Cd^{++} sorption by calcareous aquifer sand.- Geochim. Cosmochim. Acta 51: 1491-1502

Fuller, C.C., Davis, J.A., & G.A. Waychunas (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation.- Geochim. Cosmochim. Acta 57: 2271-2282

Gapon, E.N. (1933): On the theory of exchange adsorption in soil.- J. Gen. Chem. USSR 3: 144-152

Garrels, R.M. & C.L. Christ (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- Harper & Row, 450 S.

Gerth, J. & G. Brümmer (1983): Adsorption und Festlegung von Ni, Zn und Cd durch Goethit.- Mitt. Dtsch. Bodenk. Gesell. 32: 229-238

Giger, W., Schwarzenbach, R.P., Hoehn, E., Schellenberg, K., Schneider, J.K., Wasmer, H.R. Westall, J. & J. Zobrist (1983): Das Verhalten organischer Wasserinhaltstoffe bei der Grundwasserbildung und im Grundwasser.- Gas-Wasser-Abwasser 63: 517-531

Gouy, G.-L. (1910): Sur la constitution de la charge electric a la surface d'un electrolyte.- J. phys. theoretique et appliqué 9: 457-468

Grahame, D.C. (1947): The electrical double layer and the theorie of electrocapillarity.- Chem. Rev. 41: 441-489

Grathwohl, P., Pyka, W. & P. Merkel (1994): Desorption of organic pollutants (PAHs) from contaminated aquifer material.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 469 - 474

Gruhn, A., Mattheß, G., Pekdeger, A. & A. Scholtis (1985): Die Rolle der gelösten organischen Substanz beim Transport von Schwermetallen in der ungesättigten Zone.- Zeitschrift DGG 136: 417-427

Gulens, J., Champ, D.R. & R.E. Jackson (1979): Chemical modelling in aqueous systems: Influence of redox environment on the mobility of Arsenic in groundwater.- Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 93: 81-95

Hamer, K. (1993): Entwicklung von Laborsäulenversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, 39: 147 S.

Hamer, K. & R. Sieger (1994): Anwendung des Modells CoTAM zur Simulation von Stofftransport und geochemischen Reaktionen.- 186 S., Ernst & Sohn Verlag, Berlin

Hamer, K., von Lührte, R. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Transport of Cd and Cu in a zone of calcite dissolution: Column experiments and modelling.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 105-110

Hamer, K., Sieger, R., Isenbeck-Schröter, M. and H.D. Schulz (1992): Transport of heavy metals in saturated columns - Experiments and modelling. - in Hötzl, H. & Werner, A. (Hrsg.): Tracer Hydrology.- ISBN 90 5410 084 2, Balkema, Rotterdam, Brookfield, S. 423-431

Hamm, A. (Hrsg.) (1989): Auswirkungen der Phosphat-Höchstmengenverordnung für Waschmittel auf Kläranlagen und in Gewässern.- Academia Verlag Richarz, St. Augustin, 1349 S.

Hem, J.D. (1976): Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments.- Geochim. Cosmochim. Acta 40: 599-609

Hem, J.D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.- Geochim. Cosmochim. Acta 41: 527-538

Hohl, H. & W. Stumm (1976): Interaction of Pb^{2+} with Hydrous γ-Al_2O_3.- J. Coll. Interface Sci. 55: 281-288

Honeyman, B.D. (1984): Cation and Anion Adsorption at the Oxide/Solution Interface in systems containing Binary Mixtures of Adsorbents: An Investigation of the Concept of Adsorptive Additivity.- Ph.D.Thesis, Stanford University

Hsia, T.H. Lo, S.L. & C.F. Lin (1992): As(V) adsorption on amorphous iron oxide: Triple layer modelling.- Chemosphere 25: 1825-1837

Huang, P.M., Oscarson, D.W., Liaw, W.K. & Hammer, U.T. (1982): Dynamics and mechanisms of arsenite oxidation by freshwater lake sediments.- Hydrobiologia 91: 315-322

Huang, C.P. & W. Stumm (1973): Specific adsorption of cations on hydrous γ-Al_2O_3.- J. Colloid. Interface Sci. 43: 409-420

Hurle, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden.- Acta Phytomedica 8, Verlag Paul Parey Berlin und Hamburg, 120 S. ISBN 3-489-60526-8

Irgolic, K.J. (im Druck): Arsen: Bindungsformen in Böden, löslichkeitsbestimmende Faktoren, Erfassung aktuell gelöster und mobilisierbarer Anteile. - 2. Expertengespräch i"Gefährdungspotentiale im Bodenschutz", DECHEMA, Frankfurt.

Isenbeck, M., Schröter, J., Kretschmer, W., Mattheß, G., Pekdeger, A. & H.D. Schulz (1985): Die Problematik des Retardationskonzeptes - dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle - Meyniana 37, 47-64

Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M. Pekdeger, A. & Mattheß, G. (1987): Adsorption/desorption and solution/precipitation behaviour of Cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material.- Meyniana 39: 7-21

Isenbeck-Schröter, M., Döring, U., Möller, A., Schröter, J. & G. Mattheß (1993): Experimental approach and simulation of retention processes limiting orthophosphate mobility.- J. Contaminant Hydrology 14: 143-161

Isenbeck-Schröter, M. & K. Hamer (1994): Methoden zur Parameterermittlung für die Simulation geochemischer Prozesse beim Schadstofftransport im Grundwasser.- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 121-127

Isenbeck-Schröter, M., Hamer, K., Hencke, J. & R. von Lührte (angenommen): Einfluß der Calcitlösung auf den Schwermetalltransport.- Ergebnisse von Modelluntersuchungen in Säulen am Beispiel der Schwermetalle Chrom, Kupfer und Cadmium.- Zeitschrift DGG

Isenbeck-Schröter, M., Hamer, K., Schubert, J. , Reitz, F. & H.D. Schulz (1994): Simulation of Arsenic Transport in Column Experiments: Estimation of Sorption Kinetics of As(III) and As(V) Species in simple Aquifer Systems.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 45-51

Isenbeck-Schröter, M., Kölling, M., Schulz, H.D. & M. Zabel (1994).- Modelling of redox processes during transport of solutes in pore water and groundwater.- Water Down Under 94, Adelaide 21-25 November 1994, Volume 2 - Part B, Groundwater Papers:183-187

Isenbeck-Schröter, M. & G. Mattheß (1989): Transfer von Schwermetallen aus der Bodenlösung ins Grundwasser. - Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, S. 233-251, Dechema Frankfurt

James, B.R. & R.J. Bartlett (1983): Behavior of Chromium in Soils: VI. Interactions between Oxidation-Reduction and Organic Complexation.- J. Environ.Qual. 12: 173-177.

James, R.O. & T.W. Healy (1972): Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide water interface.- J. Colloid. Interface Sci. 40: 42-52

Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & T.A. Scott (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- Water Research 13: 241-248

Karthein, R., Motschi, H., Schweiger, A., Ibric, S., Sulzberger, B. & W. Stumm (1991): Interactions of Chromium(III) Complexes with Hydrous δ-Al_2O_3: Rearrangements in the Coordination Sphere Studied by Electron Spin Resonance and Electron Spin-Echo Spectroscopies.- Inorg. Chem. 30:1606-1611

Kinzelbach, W. (1986): Groundwater Modelling - An Introduction with Sample Programs in Basic.- Developments in Water Science 25, 333 S., Elsevier, Amsterdam, ISBN 0-444-42582-9

Kinzelbach, W. (1987): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.- gwf Schriftenreihe Wasser Abwasser, R. Oldenbourg Verlag München, ISBN 3-486-26346-3, 315 S.

Kinzelbach, W., Schäfer, W. & Herzer, J. (1992): Modellierung des großräumigen Schadstofftransports unter Berücksichtigung von Adsorption und chemischen Reaktionen.- in Kobus, H. (Hrsg.) (1992): Schadstoffe im Grundwasser. Band 1: Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser.-VCH 22 ISBN 3-527-27131-7, S. 135-188

Klotz, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- Zeitschrift DGG 124: 523-534

Kobus, H.E. & W. Kinzelbach (Hrsg.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater.- IAHR/AIRH Proceedings 3: Symposium Stuttgart/ 4-6 April 1989, Balkema, Rotterdam ISBN 906191 879 0

Kobus, H., Schäfer, G., Spitz, K. & Herr, M. (1992): Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung.- in Kobus, H. (Hrsg.) (1992): Schadstoffe im Grundwasser. Band 1: Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser.-VCH 22 ISBN 3-527-27131-7, S. 17-79

Koch, S. & H. Flühler (1993): Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow-interruption method.- J. Contaminant Hydrology 14: 39-54

Kölling, A. (1991): Frühdiagenetische Prozesse und Stoff-Flüsse in marinen und ästuarinen Sedimenten.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 15, 176 S.

Kölling, M. (1986): Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials natürlicher Wässer.- Meyniana 38: 1-19, Kiel

Kölling, M. (1990): Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser. Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 8, 135 S.

Kölling, M. (1992): FREAKIN, ein Programm zur Erzeugung von Eingabedateien für PHREEQE.- in: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK-Schriften 100: 323-344, Parey, Berlin

Konikoff, L.F. & J.D. Bredehoeft (1978): Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in groundwater.- Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey: 7/C2: 90 S., Washington

Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica and platinum.- J. Am. Chem. Soc. 40: 1361-1403

Leckie, J.O., Benjamin, M.M., Hayes, K., Kaufman, G. & S. Altmann (1980): Adsorption and coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide.- Report of Research Project 910-1, Stanford University, California, 154 S.

Lensing, H.J., Vogt, M. & B. Herrling (im Druck): Modelling of Biologically Mediated redox Processes in the Subsurface.- J. Hydrology

Leuchs, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkung anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter.- Bes. Mitt. Dt. Gewässerkdl. Jb. 52, 106 S.

Loganathan, P., Burau, R.G. & D.W. Fuersenau (1977): Influence of pH on the sorption of Co^{2+}, Zn^{2+} and Ca^{2+} by a hydrous manganese oxide.- Soil Sci. Am. J. 41:57-62

Lücke, A. (1991): Umsetzungsprozesse organischer Substanz während der Frühdiagenese in ästuarinen Sedimenten.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 23, 137 S.

Lützenkirchen, J. & P. Behra (1994): Towards a transport model involving geochemical mechanisms from adsorption to precipitation.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 391-396

Mansell, R.S., Selim, H.M., Kanchanasut, P., Davidson, J.M. & J.G.A. Fiskell (1977): Experimental and simulated Transport of Phosphorus through sandy soils.- WaterResources Research 13: 189-194

Marzal, P., Seco, A. & J. Ferrer (1994): An equilibrium-nonequilibrium groundwater quality model.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 493-498

Mason, J.T. and D.R. Leonard (1984): Effects of pH on Chromium in Groundwater.- in: Veziroglu, T.N.: The Biosphere: 303-314, Elsevier, Amsterdam.

Masscheleyn, P.H., Delaqune, R.D. & W.H. Patrick (1991): Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil.- Environ. Sci. Technol. 25: 1414-1419

Mattheß, G. (1981): In situ treatment of arsenic contaminated groundwater.- The Science of the Total Environment 21: 99-104

Mattheß, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers.- 498 S. Gebrüder Borntraeger Berlin Stuttgart, ISBN 3-443-01007-5

Mattheß, G., Frimmel, F.H., Hirsch, P., Schulz, H.D. & E. Usdowski (Hrsg.) (1992): Progress in Hydrogeochemistry.- Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 544 S. ISBN 3-540-54034-2

Mattheß, G. & M. Isenbeck (1987): Pesticide behaviour in Quarternary sediments.- Boreas 16: 411-418

Mattheß, G., Isenbeck, M., Schenk, D,. & J. Schröter (1985): Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie 101 - Statusbericht und Problemanalyse -. Berichte 7/85 Umweltbundesamt, Erich Schmidt Verlag Berlin, 181 S.

Merz, C. (1992): Laboruntersuchungen zum Migrationsverhalten von Cadmium, Zink, Eisen und Mangan in Lockergesteinen unter Wahrung der natürlichen Milieubedingungen mit Hilfe der Radionuklidtechnik.- Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe A, Band 141, 116 S.

Moore, J.W. & S. Ramamoorthy (1983): Heavy metals in natural waters.- Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 268 S.

Müller, B. (1989): Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel.- Dissertation ETH Zürich Nr. 8988, 131 S.

Müller, G. (1989): Chemical decontamination of dredged materials, soils, industrial sludges and other material contaminated with heavy metals.- in: Der Hafen - eine ökologische Herausforderung - Internationaler Umweltkongress September 1989, Hamburg: 8-12

Müller, G. & Riethmeyer, S. (1982): Chemische Entgiftung: das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung schwermetallbelasteter Baggerschlämme.- Chemikerzeitung 106: 282-292

Nicolaidis, N.P., Robbins, G.A., Scherer, M., McAnich, B., Binkhorst, G., Asikainen, J. & S.L. Suib (im Druck): Vertical Distribution and partitioning of Chromium Contamination in a Glacio-Fluvial Aquifer.- Groundwater Monitoring and Remediation

Nriagu, J.O. and P.B. Moore (Hrsg.) (1984): Phosphate Minerals.- Springer, 442 S.

Nyffeler, U.P., Li, Y.-H. & Santschi, P.H. (1984): A kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems.- Geochim. Cosmochim. Acta 48: 1513-1522

Nölte, J. (1991): Continous-flow hydridgeneration combined with conventional nebulization for ACP/AES detection.- Analyt. Spectr.12: 199-203

Ogata, A. & R.B. Banks (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.- U.S. Geol. Surv. Professional Paper Nr. 411-A

Ohse, W. (1983): Lösungs- und Fällungserscheinungen im System oberflächennahes unterirdisches Wasser/Gesteinsbildende Minerale - Eine Untersuchung auf der Grundlage der Gleichgewichts-Thermodynamik.- Dissertation Universität Kiel, 249 S.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. & L.N. Plummer (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical calculations.- U.S.Geol.Surv. Water Resour. Inv. 80-96, 210 S. Washington D.C.

Pekdeger, A., Isenbeck, M., Schröter, J., Taylor, T., Fic, M. & G. Mattheß (1987): Parameters for Modelling the Transport of Cadmium as influenced by the chemical Properties of Groundwater and Aquifer Material.- Nato Asin. Ser. C: Math. Phys. Sci. 224: 423-438

Pinder, G.F. & W.G. Gray (1977): Finite element simulation in surface and subsurface hydrology. Acad. Press, New York, 295 S.

Pitzer, K.S. (1973): Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations.- J. Physical Chemistry 77: 268-277

Pitzer, K.S. (1979): Theory- Ion Interaction Approach.- in: Pytkowitcz, R.M. (Hrsg.): Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 1: 157-208, Boca Raton CRC Press

Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W. & S.A. Dunkle (1988): A computer program incorporating PITZER's equations for calculation of geochemical reactions in brines (PHRQPITZ).- U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept. 4153: 310 S., Reston, Virginia

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. & F. Larsen (1991): Nitrate Reduction in an Unconfined Sandy Aquifer: Water Chemistry, Reduction Processes, and Geochemical Modeling.- Water Resources Research 27: 2027-2045

Rai, D., Eary, L.E. & J.M. Zachara (1989): Environmental chemistry of chromium.- The Science of the total Environment 86: 15-23

Reardon, E.J. (1981): Kd´s - Can They Be Used to Describe Reversible Ion Sorption Reactions in Contaminant Migration?- Ground Water 19: 279-286

Richard, F.C. & A.C.M. Bourg (1991): Aqueous geochemistry of Chromium: A Review.- Water Research 25: 807-816.

Rügge, K., Bjerg, P.L., Würtz, S., Foverskov, A., Skov, B. & T.H. Christensen (1994): An integrated description of the organic pollution plume from a landfill (Grindsted, Denmark).- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 243-248

Salomons, W. & U. Förstner (1984): Metals in the Hydrocycle.- Springer Verlag Berlin, 349 S.

Sardin, M., Schweich, D., Leis, F.J. & M. T. van Genuchten (1991): Modeling the non equilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review.- Water Resources Research 27: 2287-2307

Schachtschabel, P, Blume, H.-P., Brümmer, G,., Hartge, K.-H., Schwertmann, U., Fischer, W.R., Renger, M. & O. Strebel. (1989): Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde.- 491 S. 4. Auflage, Enke-Verlag, Stuttgart.

Schäfer, W. (1992): Numerische Modellierung mikrobiell beeinflußter Stofftransportvorgänge im Grundwasser.- gwf Schriftenreihe Wasser Abwasser 23, 156 S., Oldenbourg Verlag ISBN 3-486-26269-6, München

Schäfer, W. & W. Kinzelbach (1992): Stochastic modeling of in situ bioremediation in heterogeneous aquifers.- J. Contaminant Hydrology 10: 47-73

Schafmeister, M. & G. de Marsily (1994): The influence of correlation length of highly conductive zones in alluvial media on the transport behaviour.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 171-176

Scheidegger, A. (1993): Die Adsorption von Protonen, Fluorid und Cadmium in einer Goethit-Säule.- Dissertation ETH Zürich Nr. 10215, 149 S.

Scheidegger, A., Borkovec, M. & H. Sticher (1993): Coating of silica sand with goethite: preparation and analytical identification.- Geoderma 58: 43-65

Scheytt, T. (1994): Örtliche und zeitliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Bornhöveder Seenkette.- EcoSys Beiträge zur Ökosystemforschung 7: 149 S., Kiel.

Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R. & P.U. Wolf (1976): Ligand Properties of Surface Silanol Groups. I. Surface Complex Formation with Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}.- J. Coll. Interface Sci. 55: 469-475

Schindler, P.W. & H.R. Kamber (1968): Die Acidität von Silanolgruppen.- Helv. Chim. Acta 51: 1781-1786

Schindler, P.W. & W. Stumm (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals.- in: Stumm (1987) (Hrsg.): Aquatic Surface Chemistry.- John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-82995-1, S. 83-125

Schinzel, U., Dahmke, A. & H.D. Schulz (1993): Reaktionen von Eisen(III)-Oxidhydraten während der Frühdiagenese in marinen Sedimenten: Experimentelle Untersuchungen.- Zeitschrift DGG 144: 224-247

Schöpfer, C. (1989): Vergleich numerischer Modelle zur Simulation des Stofftransportes in Porengrundwasserleitern.- Veröffentlichungen des Inst.f.Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG 38, 133 S.

Schröter, J. (1983): Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität.- Dissertation Universität Kiel, 152 S.

Schröter, J. (1984): Mikro- und Makrodispersivität poröser Grundwasserleiter.- Meyniana 36: 1-34

Schulte-Ebbert, U., Hollerung, R., Willme, U., Kaczmarczyk, B., Bahrig, B. & U. Schöttler (1991): Verhalten von anorganischen Spurenstoffen bei wechselnden Redoxverhältnissen im Grundwasser.- Veröffentlichungen des Inst.f.Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG 43, 358 S.

Schulz, H.D. (1977): Die Grundwasserbeschaffenheit der Geest Schleswig-Holsteins.- Bes. Mitt. Dtsch. Gewässerkdl. Jahrb. 40: 1-141

Schulz, H.D. (1988): Labormessung der Sättigungslänge als Maß für die Lösungskinetik von Karbonaten im Grundwasser.- Geochim. Cosmochim. Acta 53: 373-382

Schulz, H.D., Dahmke, A. & A. Kölling (1989): PORWAT - A computer model simulating diffusive transport and complex reactions of early diagenetic processes.- Terra Abstracts, 1:326

Schulz, H.D., Dahmke, A., Schinzel, U., Wallmann, K. & M. Zabel (1994): Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic.- Geochim. Cosmochim. Acta 58: 2041-2060

Schulz, H.D. & M. Kölling (1992): Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten hydrogeochemischer Modelle.- in: DVWK (Hrsg.): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK-Schriften 100: 1-96; Parey, Berlin.

Schulz, H.D. & E.J. Reardon (1983): A combined mixing cell/analytical model to describe Two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow.- Water Resources Research 19: 493-502

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P.M. & D.M. Imboden (1993): Environmental Organic Chemistry.- John Wiley & Sons, Inc. New York, 681 S.

Selim, H.M. & M.C. Amacher (1988): A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils.- Water Resources Research 24: 2061-2075

Selim, H.M., Amacher, M.C. & I.K. Iskandar (1990): Modeling the transport of heavy metals in soils.- 157 S., U.S. Army Corps of Engineers, Cold Regions Res. and Engineering Lab., 90(2), New Hampshire.

Selroos, J.-O. & V. Cvetkovic (1992): Modeling Solute Advection Coupled With Sorption Kinetics in Heterogeneous Formations.- Water Resources Research 28: 1271-1278

Sieger, R. (1993a): Computer-Simulation des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern. - Berichte Fachbereich Geowissenschaften Universität Bremen 40, 158 S.

Sieger, R. (1993b): CoTAM - ein Modell zur Modellierung des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern. - Berichte Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen 37, 56 S.

Sigg, L. & W. Stumm (1991): Aquatische Chemie.- Teubner Verlag, Stuttgart, 388 S., ISBN 3-519-13651-1

Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. & V.N. Singh (1988): As(III) removal from aqueous solution by adsorption.- Water, Air, and Soil Pollution 42: 373-386

Sposito, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena: II The "Two-Surface" Langmuir equation.- Soil Sci. Am. J. 46: 1147-1152

Sposito, G. (1984): The surface chemistry of soils.- University Press, Oxford, 234 S.

Steefel, C.I. & A.C. Lasaga (1992): Putting transport into water-rock interaction models.- Geology 20: 680-684

Stern, O. (1924): Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht.- Z. Elektrochemie 30: 508-516

Stipp, S.L., Hochella, M.F., Parks, J.A. & J.O. Leckie (1992): Cd^{2}+ uptake by calcite, solid state diffusion, and formation of solid solution.- Geochim. Cosmochim. Acta 56: 1941-1954

Stollenwerk, K.G. and Grove, D.B. (1985): Adsorption and Desorption of hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer near Telluride, Collorado.- J. Environ.Qual. 4: 150-155

Stumm, W. (1990) (Hrsg.): Aquatic Chemical Kinetics Reaction Rates of Processes in Natural Waters.- 545 S, John Wiley & Sons, Inc. New York, ISBN 0-471-51029-7,.

Stumm, W., Huang, C.P. & S.R. Jenkins (1970): Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems.- Croat. Chem. Acta 42: 223-244

Stumm, W. & J.J. Morgan (1981): Aquatic Chemistry.- 780 S. John Wiley & Sons, New York

Svensson, U. (1992): Die Lösungs- und Abscheidungskinetik natürlicher Calcitminerale in wäßrigen CO_2-Lösungen nahe dem Gleichgewicht.- Dissertation Universität Bremen, 112 S., Bremen

Taylor, T. (1989): Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Zn in ausgewählten Böden und Sanden.- 99 S., Diss. Univ. Kiel

Tevissen, E., Nicolas-Simonnot, M.O., M. Sardin, D. Schweich & R. Margrita (1994): Transport of chromium (VI) in saturated layer of sediment: Column experiments and modelling.- in: T.H.Dracos & F. Stauffer (Hrsg.) (1994): Transport and Reactive Processes in Aquifers. IAHR/AIRH Proceedings 5: 111-118

Thels, T.L., Ramesh, I. & L.W. Kaul (1988): Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite.- Environ. Sci. Technol., 22: 1013-1017.

Tiller, K.G. (1968): Stability of hectorite in weakly acidic solutions.- Clay Minerals 7: 409-419

van Cappellen, P., Gaillard, J.-F. & C. Rabouille (1993): Biogeochemical Transformations in Sediments: Kinetic Models of Early Diagenesis.- in: Wollast, R., Mackenzie, F.T. & L. Chou (eds): Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. NATO ASI Series 14: 401-445

van der Zee, S.E.A.T.M. & G.H. Bolt (1991): Deterministic and stochastic modeling of reactive solute transport.- J. Contaminant Hydrology 7: 75-93

van der Zee, S.E.A.T.M. & W.H. van Riemsdijk (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems.- Water Resources Research 23: 2059-2069

van der Zee, S., Leus, F. & M. Louer (1989): Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model.- Water Resources Research 25: 1353-1365

van Eck, G.T.M. (1982): Forms of phosphorus in particulate matter from the Hollands Diep/Waringtvliet, The Netherlands. - Hydrobiologia 92: 662-681

Veith, J.A. & G. Sposito (1977): On the Use of the Langmuir Equation in the Interpretation of "Adsorption" Phenomena.- Soil Sci. Am. J. 41: 697-702

von Gunten, U. & J. Zobrist (1992): Redoxprozesse in Grundwasser-Infiltrations-Systemen - Experimentelle Simulation in Kolonnen.- Vom Wasser 78: 259-271

von Lührte, R., Hamer, K. & M. Isenbeck-Schröter (1994): Das Transportverhalten von Cadmium und Kupfer in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung von Karbonatgleichgewichten.- in: J. Matschullat & G. Müller (1994) (Hrsg.): Geowissenschaften und Umwelt, Springer Verlag, ISBN 3-540-58028-X, S. 129-134

Wallmann, K. (1990): Die Frühdiagenese und ihr Einfluß auf die Mobilität der Spurenelemente As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn in Sediment. und Schwebstoff-Suspensionen.- Bericht GKSS 90/E/44 195 S., Geesthacht, ISSN 0344-9629

Wallmann, K., Sieger, R., Müller, P.J., Fischer, G., Gundersen, J.K. & H.D. Schulz (eingereicht): Modelling of organic carbon diagenesis in surface sediments of the Walvis Ridge.- eingereicht bei Geochim. Cosmochim. Acta

Walker, A. (1974): A simulation model for prediction of herbicide persistence.- J. Environ. Qual. 3: 396-401

Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. & J.A. Davis (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate.- Geochim. Cosmochim. Acta 57: 2251-2269

Wegner, M. (1988): Simulation vertikaler Transportvorgänge reaktiver Stoffe am Beispiel des Phosphates.- Schriftenreihe Institut für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Christian-Albrechts-Universität Kiel Heft 11, 171 S.

Wehrli, B. (1990): How many years will the Swiss mountains exist before they are washed to the sea?- EAWAG-News 28/29: 1-5, Dübendorf.

Wehrli, B., Ibric, S. & W. Stumm (1990): Adsorption kinetics of vanadyl(IV) and chromium (III) to aluminum oxide: Evidence for a two-step mechanism.- Colloids and Surfaces 51: 77-88

Westall, J. (1979): MICROQL, a chemical equilibrium program in BASIC.- Internal report EAWAG, Dübendorf

Westall, J. & H. Hohl (1980): A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface.- Advances Coll. Interface Sci. 12: 265-294

Wiwchar, B.W., Perkins, E.H. & W.D. Gunther (1989): SOLMINEQ.88 PC/SHELL, Alberta Research Council Report.

Wollast, R. & L. Chou (1992): Surface reactions during the early stages of weathering of albite.- Geochim. Cosmochim Acta 56: 3113-3121

Xu, H., Allard, B., Grimvall, A. (1991): Effects of acidification and natural organic material on the mobility of arsenic in the environment.- Water, Air, and Soil Pollution 57-58: 269-278

Yates, D.E., Levine, S. & T.W. Healy (1974): Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface.- J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 70: 1807-1818

Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L. & C.T. Resch (1987): Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions.- Environ. Sci. Technol. 21: 589-594

Zahn, M.T. (1989): The migration of As, Hg and Cd in groundwater of the quaternary gravels in Dornach near Munich.- in: Kobus, H.E. & W. Kinzelbach (Hrsg.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater.- IAHR/AIRH Proceedings 3: Symposium Stuttgart/ 4-6 April 1989, Balkema, Rotterdam ISBN 906191 879 0, S. 75-82

Zasoski, R.J. (1974): Sorption and sorptive interactions of Cd and Zn on hydrous manganese oxide.- Ph.D.Thesis, Univ.of California, Davis

Zienkiewicz, O.C. (1971): The finite element method in engineering science.- McGraw-Hill, London, 521 S.

Unveröffentlichte Unterlagen

Döring, Ute (1990): Simulation des Phosphattransportes in einem grundwassergesättigten Sand mit dem Transportmodell DISPER.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 49 S.

Droll, Manfred (1993): Charakterisierung der hydrochemischen Verhältnisse des oberflächennahen Grundwasserleiters im Block- und Hollerland (Freie Hansestadt Bremen) unter besonderer Berücksichtigung der geologischen und hydrogeologischen Rahmenbedingungen.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 65 S.

Ebert, Markus (1993): Modellanalyse des Transportmodells SOTS und Vergleich mit dem Modell COTAM anhand der Simulation des Chromattransportes in unterschiedlichen geochemischen Milieus.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 87 S.

Haase, Ingo (1990): Untersuchungen zum Transportverhalten von Chromat.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 40 S.

Hencke, Jörg (1993): Untersuchungen zur Cr(III)-Mobilität in unterschiedlichen geochemischen Milieus: Laborsimulation des Transportes in einem sauren Aquifer und einer Calcit-Lösungszone.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 80 S.

Linnemann, Ulf (1989): Reaktionsverhalten von Phosphat in der wassergesättigten Zone.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 54 S.

von Lührte, Rebecca (1993): Das Transportverhalten von Cadmium und Kupfer in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung von Karbonatgleichgewichten.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 53 S.

Maier, Joachim (1987): Versuche und Modellrechnungen zur Löslichkeit von Cd, Cu, Cr und Zn im System: $MeCl_{2;3}$ - $NaHCO_3$ - H_2O.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 29 S.

Möller, Andreas (1989): Transport- und Sorptionsverhalten von Phosphat in kalkfreien Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 53 S.

Reitz, Frank (1992): Transport- und Sorptionsverhalten von As(III) und As(V) in verschiedenen Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 53 S.

Schinzel, Uwe (1988): Mobilitätsverhalten von Cr(III)- und Cr(VI)-Spezies in zwei geochemisch unterschiedlichen, natürlichen Sanden.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Kiel, Geologisch-Paläontologisches Institut, 48 S.

Schubert, Jan (1993): Transportverhalten von Arsen(V) in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 62 S.

Zabel, Matthias (1991): Untersuchungen zum Verhalten verschiedener Arsen-Spezies im System As-O-H.- Diplomarbeit Teil 2 an der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, 36 S.

In dieser Reihe bereits erschienen:

Nr. 1 Wefer, G., E. Suess und Fahrtteilnehmer
Bericht über die "POLARSTERN"-Fahrt ANT IV/2, Rio de Janeiro - Punta Arenas, 6.11. - 1.12.1985.
60 Seiten, Bremen, 1986.

Nr. 2 Hoffmann, G.
Holozänstratigraphie und Küstenlinienverlagerung an der andalusischen Mittelmeerküste.
173 Seiten, Bremen, 1988.

Nr. 3 Wefer, G., U. Bleil, P.J. Müller, H.D. Schulz, W.H. Berger, U. Brathauer, L. Brück, A. Dahmke, K. Dehning, M.L. Duarte-Morais, F. Fürsich, S. Hinrichs, K. Klockgeter, A. Kölling, C. Kothe, J.F. Makaya, H. Oberhänsli, W. Oschmann, J. Posny, F. Rostek, H. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, M. Sobiesiak, T. Soltwedel, V. Spieß
Bericht über die METEOR-Fahrt M 6-6, Libreville - Las Palmas, 18.2. - 23.3.1988.
97 Seiten, Bremen, 1988.

Nr. 4 Wefer, G., G.F. Lutze, T.J. Müller, O. Pfannkuche, W. Schenke, G. Siedler, W. Zenk
Kurzbericht über die METEOR-Expedition Nr. 6, Hamburg - Hamburg, 28.10.1987 - 19.5.1988.
29 Seiten, Bremen, 1988.

Nr. 5 Fischer, G.
Stabile Kohlenstoff-Isotope in partikulärer organischer Substanz aus dem Südpolarmeer (Atlantischer Sektor).
161 Seiten, Bremen, 1989.

Nr. 6 Berger, W.H. und G. Wefer
Partikelfluß und Kohlenstoffkreislauf im Ozean.
Bericht und Kurzfassungen über den Workshop vom 3.-4. Juli 1989 in Bremen.
57 Seiten, Bremen, 1989.

Nr. 7 Wefer, G., U. Bleil, H.D. Schulz, W.H. Berger, T. Bickert, L. Brück, U. Claussen, A. Dahmke, K. Dehning, Y.H. Djigo, S. Hinrichs, C. Kothe, M. Krämer, A. Lücke, S. Matthias, G. Meinecke, H. Oberhänsli, J. Pätzold, U. Pflaumann, U. Probst, A. Reimann, F. Rostek, H. Schmidt, R. Schneider, T. Soltwedel, V. Spieß
Bericht über die METEOR - Fahrt M 9/4, Dakar - Santa Cruz, 19.2. - 16.3.1989.
103 Seiten, Bremen, 1989.

Nr. 8 Kölling, M.
Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser.
135 Seiten, Bremen, 1990.

Nr. 9 Heinze, P.-M.
Das Auftriebsgeschehen vor Peru im Spätquartär.
204 Seiten, Bremen, 1990.

Nr. 10 Willems, H., G. Wefer, M. Rinski, B. Donner, H.-J. Bellmann, L. Eißmann., A. Müller, B.W. Flemming, H.-C. Höfle, J. Merkt, H. Streif, G. Hertweck, H. Kuntze, J. Schwaar, W. Schäfer, M.-G. Schulz, F. Grube, B. Menke
Beiträge zur Geologie und Paläontologie Norddeutschlands: Exkursionsführer.
202 Seiten, Bremen, 1990.

Nr. 11 Wefer, G., N. Andersen, U. Bleil, M. Breitzke, K. Dehning, G. Fischer, C. Kothe, G. Meinecke, P.J. Müller, F. Rostek, J. Sagemann, M. Scholz, M. Segl, W. Thiessen
Bericht über die METEOR-Fahrt M 12/1, Kapstadt - Funchal, 13.3.1990 - 14.4.1990.
66 Seiten, Bremen, 1990.

Nr. 12 Dahmke, A., H.D. Schulz, A. Kölling, F. Kracht & A. Lücke
Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet.
BMFT-Projekt MFU 0562, Abschlußbericht.
121 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 13 Rostek, F.
Physikalische Strukturen von Tiefseesedimenten des Südatlantiks und ihre Erfassung in Echolotregistrierungen.
209 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 14 Baumann, M.
Die Ablagerung von Tschernobyl-Radiocäsium in der Norwegischen See und in der Nordsee.
133 Seiten, Bremen,1991.

Nr. 15 Kölling, A.
Frühdiagenetische Prozesse und Stoff-Flüsse in marinen und ästuarinen Sedimenten.
140 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 16 SFB 261 (Hrsg.)
1. Kolloquium des Sonderforschungsbereichs 261 der Universität Bremen (14.Juni 1991): Der Südatlantik im Spätquartär: Rekonstruktion von Stoffhaushalt und Stromsystemen. Kurzfassungen der Vorträge und Poster.
66 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 17 Pätzold, J., T. Bickert, L. Brück, G. Meinecke, S. Mulitza, W. Thiessen
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 15/2,
Rio de Janeiro - Vittoria, 18.1. - 7.2.1991.
46 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 18 Wefer, G., N. Andersen, W. Balzer, U. Bleil, L. Brück, D. Burda, A. Dahmke, B. Donner, T. Felis, G. Fischer, H. Gerlach, L. Gerullis, M. Hauf, R. Henning, S. Kemle, C. Kothe, R. Melyooni, F. Pototzki, H. Rode, J. Sagemann, M. Schlüter, M. Scholz, H.D. Schulz, V. Spieß, U. Treppke
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/1,
Pointe Noire - Recife, 27.3. - 25.4.1991.
120 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 19 Schulz, H. D., N. Andersen, M. Breitzke, D. Burda, K. Dehning, V. Diekamp, T Felis, H. Gerlach, R. Gumprecht, S. Hinrichs, H. Petermann, C. C. Pimenta, F. Pototzki, U. Probst, H. Rode, J. Sagemann, U. Schinzel, H. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, W. J. Showers, M. D. Tegeler, W. Thiessen, U. Treppke, M. Zabel
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/2,
Recife - Belem, 28.4. - 21.5.1991.
149 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 20 Berner, H.
Mechanismen der Sedimentbildung in der Fram-Straße, im Arktischen Ozean und in der Norwegischen See.
167 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 21 Schneider, R.
Spätquartäre Produktivitätsänderungen im östlichen Angola-Becken: Reaktion auf Variationen im Passat-Monsun-Windsystem und in der Advektion des Benguela-Küstenstroms.
198 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 22 Hebbeln, D.
Spätquartäre Stratigraphie und Paläozeanographie in der Fram-Straße.
174 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 23 Lücke, A.
Umsetzungsprozesse organischer Substanz während der Frühdiagenese in ästuarinen Sedimenten.
137 Seiten, Bremen, 1991.

Nr. 24 Wefer, G., D. Beese, W.H. Berger, U. Bleil, H. Buschhoff, G. Fischer, M. Kalberer, S. Kemle von Mücke, B. Kerntopf, C. Kothe, D. Lutter, B. Pioch, F. Pototzki, V. Ratmeyer, U. Rosiak, W. Schmidt, V. Spieß, D. Völker
Bericht und erste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 20/1,
Bremen - Abidjan, 18.11.1991 - 22.12.1991.
74 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 25 Schulz, H.D., D. Beese, M. Breitzke, L. Brück, B. Brügger, A. Dahmke, K. Dehning, V. Diekamp, B. Donner, I. Ehrhardt, H. Gerlach, M. Giese, R. Glud, R. Gumprecht, J. Gundersen, R. Henning, H. Petermann, M. Richter, J. Sagemann, W. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, U. Werner, M. Zabel.
Bericht und erste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 20/2,
Abidjan - Dakar, 27.12.1991 - 3.2.1992.
173 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 26 Gingele, F.
Zur klimaabhängigen Bildung biogener und terrigener Sedimente und ihrer Veränderung durch die Frühdiagenese im zentralen und östlichen Südatlantik.
202 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 27 Bickert, T.
Rekonstruktion der spätquartären Bodenwasserzirkulation im östlichen Südatlantik über stabile Isotope benthischer Foraminiferen.
205 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 28 Schmidt, H.
Der Benguela-Strom im Bereich des Walfisch-Rückens im Spätquartär.
172 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 29 Meinecke, G.
Spätquartäre Oberflächenwassertemperaturen im östlichen äquatorialen Atlantik.
181 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 30 Bathmann, U., U. Bleil, A. Dahmke, P. Müller, A. Nehrkorn, E.-M. Nöthig, M. Olesch, J. Pätzold, H.D. Schulz, V. Smetacek, V. Spieß, G. Wefer, H. Willems
Bericht des Graduierten Kollegs, Stoff-Flüsse in marinen Geosystemen.
Berichtszeitraum Oktober 1990 - Dezember 1992.
396 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 31 Damm, E.
"Frühdiagenetische Verteilung von Schwermetallen in Schlicksedimenten der westlichen Ostsee."
115 Seiten, Bremen, 1992.

Nr. 32 Antia, E. E.
Sedimentology, Morphodynamics and Facies Association of a meotidal Barrier Island Shoreface (Spiekeroog, Southern North Sea).
370 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 33 Duinker, J. und G. Wefer (Hrsg.)
Bericht über den 1. JGOFS-Workshop. 1./2. Dezember 1992 in Bremen.
83 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 34 Kasten, Sabine
Die Verteilung von Schwermetallen in den Sedimenten eines stadtbremischen Hafenbeckens.
103 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 35 Spieß, V.
Digitale Sedimentechographie - Neue Wege zu einer hochauflösenden Akusto-stratigraphie.
199 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 36 Schinzel, U.
Laborversuche zu frühdiagenetischen Reaktionen von Eisen(III)-Oxidhydraten in marinen Sedimenten.
189 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 37 Sieger, R.
COTAM - ein Modell zur Modellierung des Schwermetalltransports in Grundwasser-leitern.
56 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 38 Willems, H.
Geowissenschaftliche Untersuchungen im Tethys-Himalaya.
183 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 39 Hamer, K.
Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.
147 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 40 Sieger, R.
Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankopplung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte.
158 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 41 Thießen, W.
Magnetische Eigenschaften von Sedimenten des östlichen Südatlantiks und Ihre paläozeanographische Relevanz.
170 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 42 Spieß, V., A. Abelmann, T. Bickert, I. Brehme, R. Cordes, K. Dehning, T. v. Dobeneck, B. Donner, I. Ehrhardt, M. Giese, G. Grigel, R. Haese, W. Hale, S. Hinrichs, S. Kasten, P. Laier, M. de Oliveira, R. Rapp, J. Rogers, H. Petermann, M. Richter, A. Schmidt, M. Scholz, F. Skowronek, M. Zabel
Bericht und erste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 23/1, Kapstadt - Rio de Janeiro, 4.2.1993 - 25.2.1993.
139 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 43 Bleil, U., A. Ayres Neto, D. Beese, M. Breitzke, K. Dehning, V. Diekamp, T. v. Dobeneck, A. Figueiredo, M. Pimentel Esteves, M. Giese, R. Glud, J. Grigel, J. Gundersen, R. Haese, S. Hinrichs, S. Kasten, G. Meinecke, S. Mulitza, H. Petermann, R. Petschik, R. Rapp, M. Richter, C. Rühlemann, M. Scholz, K. Wallmann, M. Zabel.
REPORT AND PRELIMINARY RESULTS OF METEOR-CRUISE 23/2
RIO DE JANEIRO - RECIFE; 27.02.-19.03.1993
133 Seiten, Bremen, 1993.

Nr. 44 Wefer, G., D. Beese, W.H. Berger, H. Buschhoff, M. Cepek, V. Diekamp, G. Fischer, E. Holmes, S. Kemle von Mücke, B. Kerntopf, C. Lange, S. Mulitza, S. Otto, R. Plugge, V. Ratmeyer, C. Rühlemann, W. Schmidt, M. Schwarze, K. Wallmann, M. Zabel
Bericht und reste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 23/3, Recife - Las Palmas, 21.03.1993 - 12.4.1993
71 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 45 Giese, M. und G. Wefer (Hrsg.)
Bericht über den 2. JGOFS-Workshop. 18./19. November 1993 in Bremen.
93 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 46 Balzer, W., M. Bleckwehl, H. Buschhoff, G. Fischer, F.G. Palma, M. Kalberer, U. Kuller, V. Ratmeyer, U. Rosiak, D. Schneider, A. Zimmermann
Report an preliminary results of METEOR-Cruise M 22/1, Hamburg - Recife, 22.09. - 21.10.1992.
24 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 47 Stax, R.
Zyklische Sedimentation von organischem Kohlenstoff in der Japan See: Anzeiger für Änderungen von Paläoozeanographie und Paläoklima im Spätkänozoikum.
150 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 48 Skowronek, F.
Frühdiagenetische Stoff-Flüsse gelöster Schwermetalle an der Oberfläche von Sedimenten des Weser Ästuares.
107 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 49 Dersch-Hansmann, M.
Zur Klimaentwicklung in Ostasien während der letzten 5 Millionen Jahre: Terrigener Sedimenteintrag in die Japan See (ODP Ausfahrt 128).
149 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 50 Zabel, M.
Frühdiagenetische Stoff-Flüsse in Oberflächen-Sedimenten des aquatorialen und östlichen Südatlantik.
129 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 51 Bleil, U., M. Breitzke, K. Däumler, L. Dittert, J. Ewert, K. Gohl, B. Heesemann, W.-D. Heinitz, P. Helmke, H. Keil, T. Merkel, B. Pioch, F. Pototzki, U. Rosiak, R. Schneider, T. Schwenke, V. Spieß, G. Uenzelmann-Neben
Bericht und erste Ergebnisse der Sonne-Fahrt SO 86
Buenos-Aires - Kapstadt, 22.04.1993 - 31.05.1993
116 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 52 Symposium
The South Atlantik: Present and Past Circulation.
Bremen, Germany, 15 - 19 August 1994.
Abstracts
167 Seiten, Bremen, 1994

Nr. 53 Kretzmann, U. B.
^{57}Fe-Mössbauer-Spektroskopie an Sedimenten -
Möglichkeiten und Grenzen
183 Seiten, Bremen, 1994 (in Vorbereitung).

Nr. 54 Bachmann, M.
Die Karbonattrampe von Organjà im oberen Oberapt und unterem Unteralb
(NE-Spanien, Prov. Lerida: Fazies, Zyklo- und Sequenzstratigraphie.
147 Seiten, Bremen, 1994 (im Druck).

Nr. 55 Kemle-von Mücke, S.
Oberflächenwasserstruktur und -zirkulation des Südostatlantiks im Spätquartär.
151 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 56 Petermann, H.
Magnetataktische Bakterien und ihre Magnetosome im Oberflächensedimenten des Südatlantiks.
134 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 57 Mulitza, S.
Spätquartäre Variationen der Oberflächennahen Hydrographie im westlichen Äquatorialen Atlantik
134 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 58 Segl, M., M. Cepek, K. Dehning, V. Diekamp, T.v. Dobeneck, U. Frey, J. Harloff, S. Hinrichs, A. Janke, C. Joppich, S. Kasten, K. Keil, C. Lange, N. Nowald, W.T. Ochsenhirt, C. Rühlemann, F. Schmieder, J. Schüring, S. Siemer, E. Steinmetz, I. di Tomaso, E. Uliana, F. Vetere, S. Wunsch, M. Zabel
Report an preliminary results of METEOR-Cruise M 29/1,
Buenos Aires - Montevideo, 17.06.1994 - 13.07.1994
94 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 59 Bleil, U, M. Breitzke, H. Buschhoff, T. v. Dobeneck, A. Dürkoop, I. Ehrhardt, I. Engelbrecht, M. Giese, F. Gingele, S. Hacke, R. Haese, C. Hensen, S. Hinrichs, C. Höll, E. Holmes, B. Jahn, A. Janke, S. Kasten, N. Nowald, S. Otto, H. Petermann, M. Raulfs, U. Rosiak, A. Schmidt, M. Scholz, M. Zabel
Report an preliminary results of METEOR-Cruise M 29/2, Montevideo - Rio de Janeiro
15.07.1994 - 08.08.1994
153 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 60 Henrich, R. und Fahrtteilnehmer
Report and preliminary results of METEOR-Cruise M 29/3, Rio de Janeiro - Las Palmas
11.08.1994 - 05.09.1994
Bremen, 1995 (in Vorbereitung).

Nr. 61 Sagemann, J.
Saisonale Variationen von Porenwasserprofilen, Nährstoff-Flüssen und Reaktionen in interdidalen Sedimenten des Weser-Ästuars.
110 Seiten, Bremen, 1994.

Nr. 62 Giese, M. und G. Wefer
Bericht über den 3. JGOFS-Workshop
5./6. Dezember 1994 in Bremen
84 Seiten, Bremen, 1995.

Nr. 63 Mann, U.
Genese kretazischer Schwarzkiefer in Kolumbien: Globale vs. regionale/lokale Prozesse.
153 Seiten, Bremen, 1995.

Nr. 64 Willems et. al.

Nr. 65 Hünken, Ulf
Liefergebiets-Charakterisierung proterozoischer Goldseiten in Ghana anhand von Fluideinschlußuntersuchungen
270 Seiten, Bremen, 1995 (im Druck)

Nr. 66 Nyandwi, N.

The Nature of die Sediment Distribution Patterns in the Spiekeroog Backbarrier Area, the East Frisian Islands.

162 Seiten, Bremen, 1995 (im Druck).