

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6051

**Geochemische Modellierung –
Radiotoxische und
chemisch-toxische Stoffe
in natürlichen aquatischen
Systemen**

**Workshop im
Forschungszentrum Karlsruhe
am 23. und 24. April 1997**

B. Grambow, Th. Fanghänel
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Februar 1998

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6051

Geochemische Modellierung - Radiotoxische und chemisch-toxische Stoffe in natürlichen aquatischen Systemen

Workshop im Forschungszentrum Karlsruhe am 23. und 24. April 1997

Herausgeber:
B. Grambow, Th. Fanghänel

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Programm des Workshops	5
Modellierung der Löslichkeiten im System Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O bei 298,15 K	9
Interpretation von Versuchen zum Einfluß des pH-Wertes und der Salinität auf die Schwermetallsorption mittels hydrogeochemischer Berechnungen	25
A threedimensional Hydrogeochemical Transport Model with variable Density	39
Geochemische Modellierung von Transportvorgängen: Ionenaustausch	47
Geochemische Modellierung von Transportvorgängen: Oberflächenkomplexierung	57
Migrationsuntersuchungen mit ausgewählten Radionukliden in Sedimenten aus dem Deckgebirge des Endlagers Gorleben – eine Zusammenfassung	77
Migrationsverhalten wassergetragener Partikel in Lockersedimenten	105
Trapic: Ein Modell für den kolloidgetragenen Schadstofftransport unter Berücksichtigung von kinetisch gesteuerten Sorptions- und Filtrationsprozessen	119
Simulation der Eu-Humat Migration mit dem Rechencode TRAPIC	135
Hydrogeochemische Modellierung von abbauwirksamen Redoxreaktionen bei einer BTEX-Belastung des Grundwassers	149

Vorwort

Geochemische Modellierung hat heute ihren festen Platz in der Bewertung des Verhaltens von radioaktiven und chemischen Schadstoffen in natürlichen aquatischen Systemen sowie im Entwurf von Vorsorge, Entsorgungs- und Sanierungsmaßnahmen. Der Workshop „Geochemische Modellierung“ gab hier Gelegenheit zum gegenseitigen Kennenlernen und zum Erfahrungsaustausch aus den vielen Anwendungsgebieten. Es wurden über die Entwicklung neuer hydrogeochemischer Modelle und thermodynamischen Datenbasen ebenso berichtet wie über Anwendungsfälle aus der Praxis.

Ein Schwerpunkt der Themen lag in der Entwicklung geochemischer Instrumentarien zur sicherheitstechnischen Bewertung von kontaminierten Böden, von Untertagedeponien und von Endlagern. Hier muß insbesondere bekannt sein, welcher Anteil der eingebrachten Schadstoffe durch Grundwässer oder Laugen mobilisiert werden kann. Mögliche Reaktionen von Abfällen oder Kontaminationen werden mit Hilfe von geochemischen Modellen quantifiziert. Es liegen bereits viele Einzelinformationen zum geochemischen Verhalten einzelner toxischer Substanzen im geschlossenen System vor (Thermodynamik und aquatische Chemie einzelner Actiniden und Schwermetalle, bei Raumtemperatur, Phänomenologie der Kolloidbildung, etc.). Teilsysteme wie Löslichkeiten, die Bildung von Sekundärphasen oder von Oberflächenkomplexen können unter bestimmten Randbedingungen geochemisch modelliert werden. Viele grundlegende geochemische Mobilisierungsprozesse sind aber heute nur unzureichend quantifizierbar. Dies betrifft die Geochemie von Radionukliden und chemisch toxischen Stoffen unter den Bedingungen eines offenen geologischen Systems. Durch Kopplung mit Transport- und Sorptionsmodellen kann das Migrationsverhalten der Schadstoffe berechnet werden. Da viele Prozesse nur unzureichend verstanden sind, ist jedoch fraglich, ob diese Modelle bereits zu belastbaren Aussagen über die Gefährdung der Umwelt und des Menschen durch mobilisierbare Schadstoffe herangezogen werden können. Trotz der Entwicklung erfolgversprechender Modellbausteine stehen belastbare geochemische Modelle für den Kolloideinfluß und von Oberflächenkomplexierung auf das Migrationsverhalten etc. heute noch nicht zur Verfügung. Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch der systematische Aufbau von thermodynamischen

Datenbasen mit Stabilitätskonstanten für gelöste Schadstoffspezies, für Oberflächenkomplexe und für relevante Festphasen für Temperaturen von bis zu 200°C, für tiefe und hohe Ionenstärken und für die Bildung von Mischphasen. Darüberhinaus ist es erforderlich, kinetisch kontrollierte geochemische Reaktionen (irreversible Prozesse etc.) in die Beschreibung mit einzubeziehen.

Programm des Workshops

Mittwoch, 23. April

08:30 **Begrüßung**

• **Schadstoffe im Aquifer**
Leitung: D. Lummerzheim, BMBF

08:40 Komplexierung von Schwermetallen mit Huminstoffen
W. Hummel, Paul-Scherrer-Institut, Villigen

09:10 Migrationsuntersuchungen mit ausgewählten Radionukliden in Sedimenten aus dem Deckgebirge des Endlagers Gorleben
D. Klotz, GSF, Neuherberg

09:40 Speziation von Actiniden in huminstoffhaltigen Grundwässern
R. Klenze, Forschungszentrum Karlsruhe, INE

10:10 Pause

10:30 Modellierung des Schwermetalleinflusses im Grundwasser unter Berücksichtigung des Einflusses natürlicher Huminstoffe
H.J. Lensing, Universität Stuttgart

11:00 Melanoidine als definierte Huminsäureanaloga für Komplexbildungsuntersuchungen
S. Pompe, Forschungszentrum Rossendorf

11:30 Die Rolle wassergetragener Partikel beim Radionuklid-Transport
D. Klotz, GSF, Neuherberg

12:00 Mittagessen

• **Aquatische Chemie /
Thermodynamik**
Leitung: H. Illi, BfS

- 13:00 Modellierung der Löslichkeit von Mischkristallen am Beispiel der C-S-H-Phasen
M. Kersten, Institut für Ostseeforschung, Rostock
- 13:30 Modellierung des Verhaltens von Actiniden in Salzlösungen
Th. Fanghänel, Forschungszentrum Karlsruhe, INE
- 14:00 Geochemische Modellierung des Verhaltens von Spurenelementen in salinaren Lösungen
Th. Könecke, Forschungszentrum Karlsruhe, INE
- 14:30 Zur Aufklärung von Reaktionspfaden in komplexen Systemen. - Ein Vergleich von experimentellen Daten mit Ergebnissen der geochemischen Modellierung
H.-J. Herbert, GRS, Braunschweig
- 15:00 Pause
- 15:20 Blei in hochsalinaren Lösungen: Ermittlung und Anwendung von Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten
S. Hagemann, Technische Universität Braunschweig
- 15:50 Zur Speziation des Arsens in hochsalinaren Lösungen untertägiger Deponien
H. Moog, GRS, Braunschweig
- 16:20 Geochemische Modellierung des Verhaltens hochradioaktiver Abfallgläser in Salzlösungen
B. Grambow, Forschungszentrum Karlsruhe
- 16:50 Modellierung der Löslichkeiten im System Na^+ , Mg^{++} , Ni^{++} // Cl^- , SO_4^{--} - H_2O bei 25°C
M. Bremer, TU Bergakademie Freiberg

• **Datenbasen / Codes**
Leitung: S. Köster, BMBF

- 08:30 Modellierung des reaktiven Stofftransports
im Grundwasser
B. Merkel, TU Bergakademie Freiberg
- 09:00 Einbindung geochemischer
Speziationsmodule in Risk-Assessment
Software
V. Brendler, Forschungszentrum Rossendorf
- 09:30 Ein 3D hydrogeochemisches
Transportmodell mit variabler Dichte
C. König, Ruhr Universität Bochum
- 10:00 Pause
- 10:30 Geochemische Modellierung von
Transportvorgängen: Ionenaustausch
*W. Schüßler, Forschungszentrum Karlsruhe,
INE*
- 11:00 TraPiC: Ein Modell für den
kolloidgetragenen Schadstofftransport unter
Berücksichtigung von kinetisch-gesteuerten
Sorptions- und Filtrationsprozessen
L. Lührmann, GRS, Braunschweig
- 11:30 Simulation der Eu-Humat Migration mit
dem Rechencode TraPiC
U. Noseck, GRS, Braunschweig
- 12:00 Mittagessen

• **Schadstoffe im Aquifer**
Leitung: B. Merkel, Freiberg

- 13:00 Geochemische Modellierung von Transportvorgängen: Oberflächenkomplexierung
B. Kienzler, Forschungszentrum Karlsruhe, INE
- 13:30 Hydrogeochemische Modellierung einer BTEX-Belastung des Grundwassers
F. Wisotzky, Ruhr-Universität Bochum
- 14:00 Interpretation von Schwermetallsorptionsversuchen zur pH- und Salinitätsabhängigkeit mittels hydrogeochemischer Berechnungen
N. Paas, DMT-GUC, Essen
- 14:30 Sorption von Uranium (VI) auf Ferrihydrite
T. Arnold, Forschungszentrum Rossendorf
- 15:00 Abschlußdiskussion

Modellierung der Löslichkeiten im System
 $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ni^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ bei 298,15 K

M. Bremer, W. Voigt
TU Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie
Leipziger Str. 29
D- 09596 Freiberg

Zusammenfassung

Für die Modellierung von u.a. Löslichkeiten in den System $Ni^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ wurden unter Zugrundelegung einer bereits vorhandenen Datenbasis für das System der ozeanischen Salze die fehlenden Ionenwechselwirkungsparameter sowie Löslichkeitskonstanten bestimmt. Entscheidend für die Strategie der Anpassung der Pitzer- Parameter an experimentelle Daten der binären und ternären Subsysteme war, daß diese mit der Datenbasis des quinären Systems der ozeanischen Salze kompatibel sein müssen. Anhand von experimentellen Untersuchungen und Modellierungen in höheren Systemen wurden die ermittelten Parameter sowie Löslichkeitskonstanten überprüft.

Einleitung

Sicherheitsanalysen von Untertagedeponien benötigen u.a. Quellterme für die Mobilisierung von Schadstoffen infolge Lösungsinfiltration. Für die Lagerung von schwermetallhaltigen, anorganischen Abfalls in Salzgruben resultieren die Quellterme aus den Auf- und Umlöseprozessen in konzentrierten Salzlösungen, die durch die Löslichkeiten der jeweiligen Salze kontrolliert werden. Die Modellierung der Löslichkeiten in Multikomponenten- Salz- Wasser- Systemen erfordert eine Datenbasis für die thermodynamischen Löslichkeitskonstanten der beteiligten Feststoffe sowie die Ionenwechselwirkungsparameter nach Pitzer [1]. Bei $T = 298,15K$ liegt für das System der ozeanischen Salze ein allgemein akzeptierter Parametersatz vor [2]. Dieser muß in konsistenter Weise um die Wechselwirkungsparameter mit den jeweiligen Schwermetallionen sowie den Löslichkeitskonstanten der möglichen schwermetallhaltigen Phasen ergänzt werden.

In dieser Arbeit wird die Erstellung eines Parametersatzes am Beispiel von Ni^{2+} als chemisch toxischer Komponente beschrieben. Dabei soll die Strategie bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter im Mittelpunkt stehen.

Gewöhnlich werden zunächst die binären Kationen- Anionen- Wechselwirkungsparameter ($\beta^0, \beta^1, \beta^2, C^\phi$) an Eigenschaften wie dem osmotischen oder dem Aktivitätskoeffizienten und deren Änderung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration im binären System angepaßt. Die so erhaltenen Pitzerparameter werden dann im ternären System vorgegeben, so daß hier nur noch die ternären Mischungsparameter (θ, Ψ) und das Löslichkeitsprodukt evtl. existierender Doppelsalze angepaßt werden müssen.

Aus dem im Titel genannten System kann man ein in Abb. 1 gezeigtes Schema aufstellen, aus welchem die binären (Pfeil) und ternären (Dreieck) Systeme abzulesen sind, die für die Ermittlung aller notwendigen Wechselwirkungsparameter herangezogen werden müssen. Für die Wechselwirkungen in den höheren Systemen (quaternär, quinä, hexär) werden keine neuen Parameter eingeführt.

(Tab. 1a und 1b).

Des weiteren wurden bereits in den 70er und 80er Jahren Pitzer- Parameter bestimmt [10,11,16]. Die Nachberechnung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Konzentration der Salzlösung mit den Literaturparametern zeigte, daß ein großer Teil der Parametersätze das NiCl_2 - System nur bis zu einer Konzentration von ca. 2,5 - 3 molal in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschreibt. Um eine bessere Beschreibung des Systems auch bei Sättigungskonzentration zu erreichen führten Filippov [22,23] und Christov [25] die eigentlich nur bei 2:2 Elektrolyten relevanten Parameter α_2 und β^2 ein. Hierbei setzten sie $\alpha_2 = 1$ [22,23] bzw. $\alpha_2 = -1$ [25] und erhielten bei der Anpassung sehr kleine Werte für β^2 . Aus den Ergebnissen der Nachberechnungen wurden für das $\text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ - System die binären Pitzer-Parameter von Christov [25] und für das $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ - System der Parametersatz von Pitzer [31] als die besten ausgewählt (Tab. 2).

Tabelle 1: Literaturdaten für die binären Systeme $\text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei $T = 298,15 \text{ K}$

1a: Osmotischer Koeffizient, Aktivitätskoeffizient

Literatur	Experimentelle Daten	m_{\max} ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Methode
NiCl_2			
- Jones et al. [4]	ϕ	3.835	isopiestic
- Stokes [6]	ϕ	5.714	"
- Shult's et al. [7]	ϕ	4.920	"
- Pearce, Eckstrom [8]	ϕ	4.911	"
- Goldberg [9]	ϕ	5.714	berechnet aus [4-8]
- Rard [10, 11]	ϕ	6.136	isopiestic
NiSO_4			
- Haring, Bosche [12]	γ_{\pm}	0.160	EMK
- Robinson, Jones [13]	ϕ	2.500	isopiestic
- Robinson, Stokes [14]	ϕ	2.500	"
- Robinson, Stokes [15]	ϕ	2.500	"

Tabelle 1b: Löslichkeit

Literaturstelle	Löslichkeit in mol·kg ⁻¹	Methode
NiCl₂		
- Pearce [8]	4,9112	isotherm. Gleichgewicht (10-24 Tage)
- Kim [17]	4,4380	isotherm. Gleichgewicht
- Boye [18]	5,0600	"
- Benrath [19]	5,0580	"
- Oikova [20]	5,0600	isotherm. Gleichgewicht (20h)
- Petrov [21]	5,0580	isotherm. Gleichgewicht (20 -25 Tage)
- Filippov [22,23]	4,91 / 4,89	isotherm. Gleichgewicht (6h / 6-8h)
- Lileev [24]	4,9330	isopiestic (2 Tage)
- Rard [10,11]	4,9172	isopiestic (7-28 Tage)
NiSO₄		
- Vilbrandt [26]	2.4337	isothermes Gleichgewicht (6 - 8 h) berechnet aus [26-28]
- Tantzov [27]	2.4144	
- Rohmer [28]	2.4957	
- Filippov [29]	2.664	
- Reardon [30]	2.66	

Tabelle 2: Eingesetzte binäre Pitzer-Parameter und lnK

	α_1	α_2	β^0	β^1	β^2	C^ϕ
NiCl₂	2,0	-1,0	0,34689	1,59327	-0,00275	0,00801
NiSO₄	1,4	12,0	0,1702	2,907	-40,06	0,0366
lnK NiCl₂ · 6 H₂O	7,06					
lnK NiSO₄ · 7 H₂O	-5,07					

Die ternären Systeme

Die in Tab. 2 aufgeführten Parameter wurden neben den Parametern von Harvie et al. [2] für die ozeanischen Salze in den ternären Systemen eingesetzt und die fehlenden Mischungsparameter und Löslichkeitskonstanten der Ni- haltigen Doppelsalze angepaßt. Dabei wurde zunächst $\theta_{\text{Kat},\text{Ni}}$ und $\Psi_{\text{Kat},\text{Ni},\text{Cl}}$ für die Chloridsysteme gefittet, da in diesen Systemen meist nur zwei feste Phasen existieren. Das im Chloridsystem ermittelte $\theta_{\text{Kat},\text{Ni}}$ wurde in den Sulfatsystemen vorgegeben, wodurch dann dort nur 1 Wechselwirkungsparameter $\Psi_{\text{Kat},\text{Ni},\text{SO}_4}$ und lnK für Doppelsalze gleichzeitig zu bestimmen waren.

Im folgenden wird für die einzelnen ternären Systeme beschrieben, wie die Parameter angepaßt worden sind und welche Übereinstimmung bei der Modellierung der Löslichkeiten mit experimentellen Daten erreicht werden konnte.

(1) $\text{NaCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Die zu diesen Systemen gefundenen experimentellen Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Für die Anpassung der ternären Mischungsparameter wurden in beiden Fällen die Daten von Filippov et al. [22,29] genutzt, da diese am umfangreichsten sind und die geringsten Streuungen aufweisen.

Im System $\text{NaCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ treten NaCl und $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Gleichgewichtsbodenkörper auf. Der Fit an der Löslichkeitskurve von NaCl führte zu den Parameter $\theta_{\text{Na},\text{Ni}} = 0,091136$ und $\Psi_{\text{Na},\text{Ni},\text{Cl}} = -0,018597$ erhalten, mit denen die Löslichkeiten von beiden Bodenkörpern gut modelliert werden konnten (Abb. 2).

Tab. 3: Experimentelle Daten für die ternären Systeme $\text{NaCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Literatur	Datentyp	Methode
$\text{NaCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$		
- Petrov et al. [21]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht (7-20 h)
- Filippov et al. [22]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht (6-8 h)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$		
- Koppel [32]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht
- Druzhinin et al. [33]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht (4-6 h)
- Filippov et al. [29]	Löslichkeit, ϕ	isothermes Gleichgewicht (6-8 h)

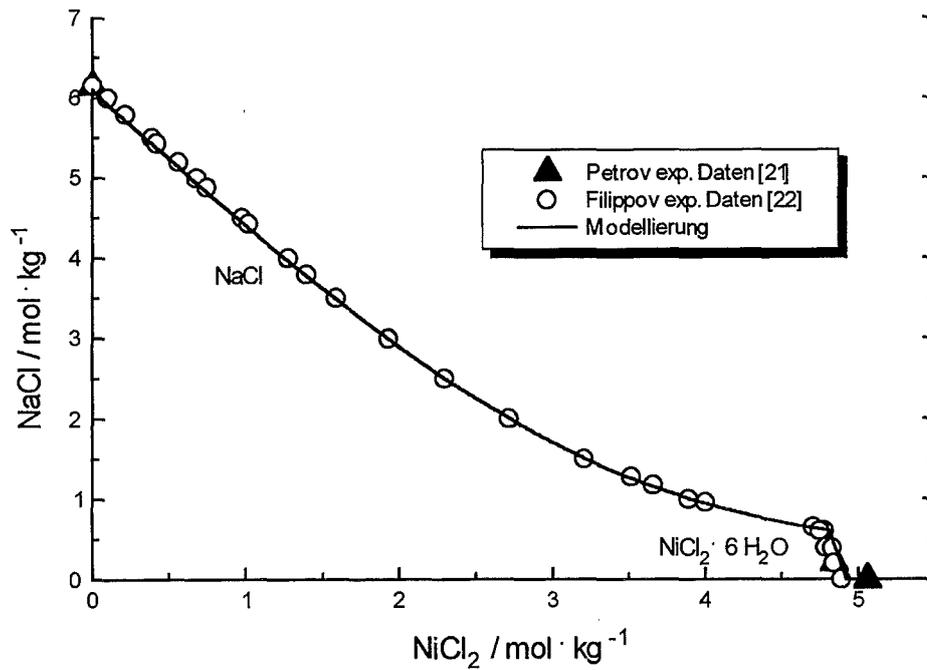


Abb.2: Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System NaCl - NiCl₂ - H₂O

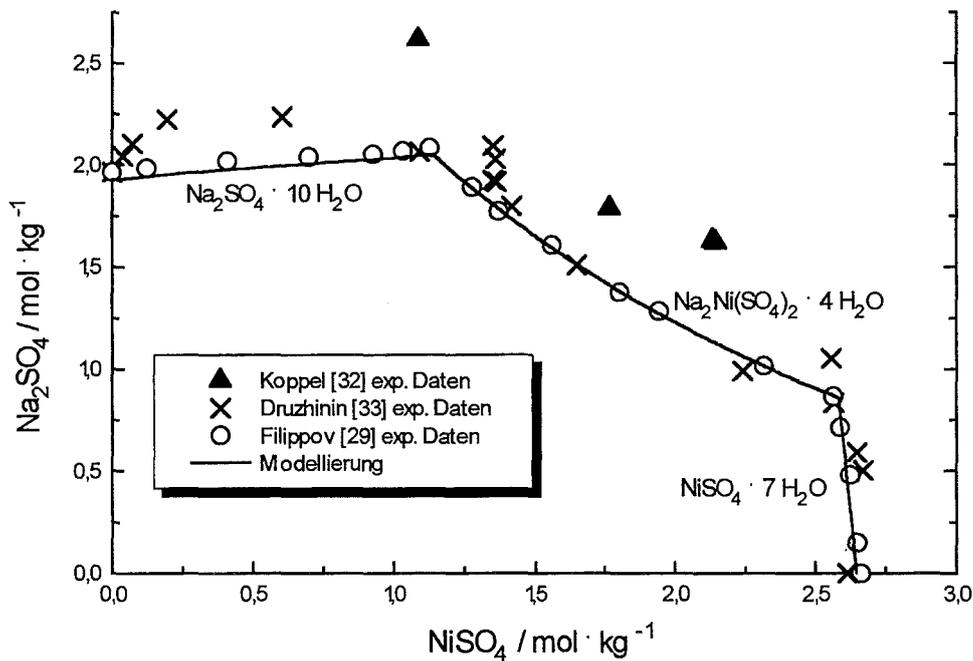


Abb. 3: Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System Na₂SO₄ - NiSO₄ - H₂O

Im Sulfatsystem wurde neben Na₂SO₄ · 10 H₂O und NiSO₄ · 7 H₂O von allen Autoren ein Doppelsalz der Zusammensetzung Na₂Ni(SO₄)₂ · 4 H₂O als feste Phase ermittelt. Neben $\Psi_{\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{SO}_4}$ mußte also auch $\ln K$ des Doppelsalzes bestimmt werden. Gefittet wurde an allen drei Ästen des Löslichkeitsdiagramms (Abb.3), wobei die Anpassung an den Löslichkeitskurven des

Doppelsalzes und des Nickelsulfates zu fast identischen Ψ - Parametern führte. Aus diesem Grund wurde der Mittelwert dieses Parameters ($\Psi_{\text{Na,Ni,SO}_4} = -0,0366$) für das gesamte System eingesetzt. Für das Doppelsalz wurde eine Löslichkeitskonstante von $\ln K = -7,78$ erhalten. Die Nachmodellierung unter Nutzung dieser Parameter ergab eine gute Beschreibung der Löslichkeiten in dem System (Abb.3). Geringe Abweichungen treten nur im Bereich des Natriumsulfathydrates auf.

(2) KCl - NiCl₂ - H₂O und K₂SO₄ - NiSO₄ - H₂O

Tab. 4 enthält die für diese Systeme gefundenen experimentellen Daten. Auch hier wurden für die Bestimmung der Pitzer-Parameter die Daten von Filippov et al. [35, 39] genutzt. Im Chloridsystem sind nur zwei feste Phasen existent, NiCl₂ · 6 H₂O und KCl. Der Verlauf der Löslichkeitskurve des Kaliumchlorids, welche durch die Chloridkomplexbildung des Ni²⁺ bei hohen Nickelkonzentrationen wieder ansteigt, führte beim Fitten zu Problemen. Der Fit über den gesamten Ast führte nicht zu Parametern, die bei der Modellierung einen Zweisalzpunkt ergaben. Im weiteren wurde versucht durch unterschiedliche Wichtung der experimentellen Daten bei der Anpassung bessere Parameter zu erhalten. Es wurden aber auch dadurch nur Werte ermittelt, mit denen eine Berechnung der Löslichkeiten zu auseinanderlaufenden Kurven führte (Abb. 4). Auch die Einbeziehung der von Filippov experimentell ermittelten osmotischen Koeffizienten führte nicht zu einer Verbesserung. Aus diesem Grund wurden θ und Ψ systematisch variiert, bis eine annehmbare Beschreibung resultierte. Aus Abb.3 ist ersichtlich, daß die berechneten Kurven die experimentellen Werte im Bereich des eutonischen Punktes nicht erreichen.

Tab. 4: Experimentelle Daten für die ternären Systeme KCl - NiCl₂ - H₂O und K₂SO₄ - NiSO₄ - H₂O

Literatur	Datentyp	Methode
KCl - NiCl₂ - H₂O		
- Petrov [34]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht (20-25 Tage)
- Filippov et al.[35]	Löslichkeit, ϕ , a_w	isothermes Gleichgewicht (6-8 h)
- Sarada, Ananthaswamy [36]	γ_{KCl}	isopiestic Messungen EMK
K₂SO₄ - NiSO₄ - H₂O		
- Caven, Johnston [37]	Löslichkeit	isothermes Gleichgewicht (3 Tage)
- Benrath [38]	Löslichkeitspunkt des Doppelsalzes	isothermes Gleichgewicht
- Filippov et al. [39]	Löslichkeit, a_w	isothermes Gleichgewicht (8-20 Tage) isopiestic Messungen

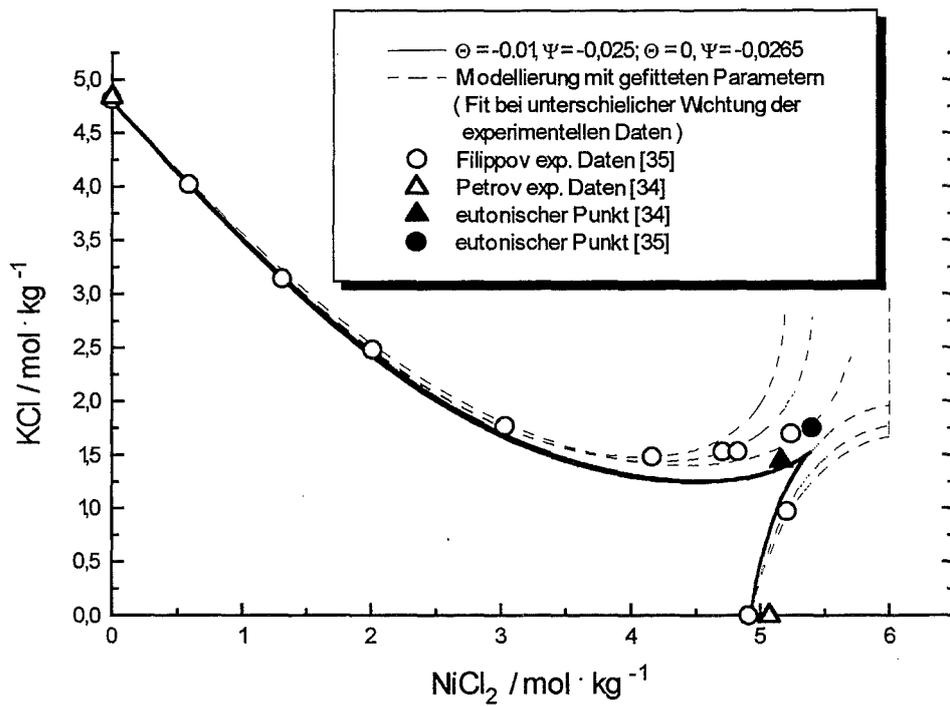


Abb. 4: Ergebnisse der Anpassung von θ und Ψ im System $\text{KCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

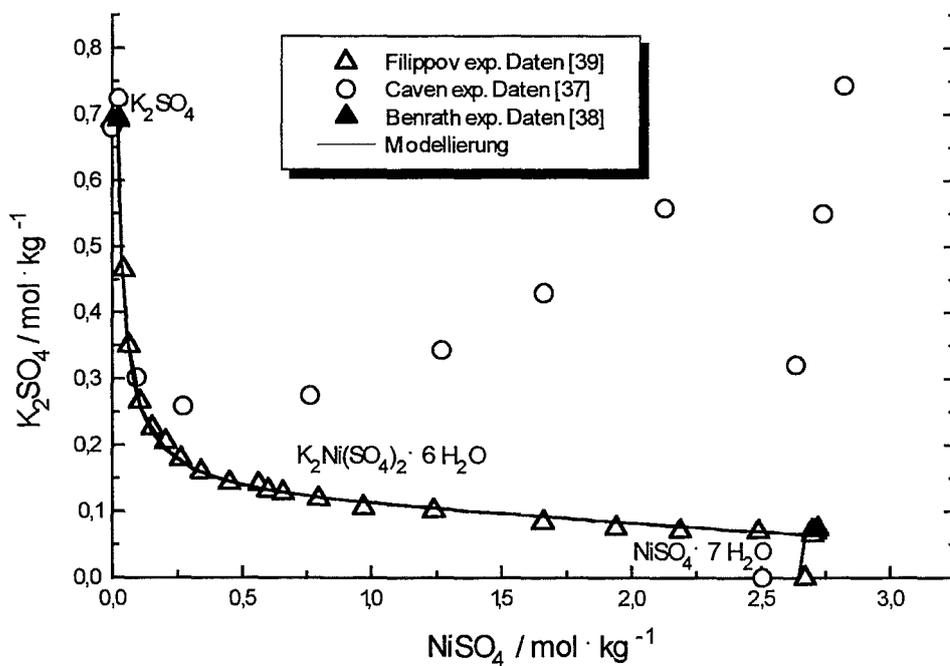


Abb.5: Modellierung der Löslichkeit im System $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Im Sulfatsystem existiert ein dem Schönit, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, analoges Doppelsalz der Zusammensetzung $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Kaliumsulfat und Nickelsulfat liegen nur in sehr kleinen Bereichen als Bodenkörper vor, weshalb für den Fit von Ψ_{K, Ni, SO_4} und $\ln K_{DS}$ der fast über den gesamten Konzentrationsbereich gehende Ast des Doppelsalzes gewählt wurde. Als Ergebnis wurden für beide im Chloridsystem festgelegten $\theta_{K, Ni}$ - Werte Parameter erhalten ($\theta_{K, Ni} = -0,01$: $\Psi_{K, Ni, SO_4} = -0,06114$, $\ln K = -14,483$; $\theta_{K, Ni} = 0$: $\Psi_{K, Ni, SO_4} = -0,055067$, $\ln K = -14,463$), mit denen eine sehr gute Beschreibung der Löslichkeiten im System möglich ist (Abb.5).

(3) $MgCl_2 - NiCl_2 - H_2O$ und $MgSO_4 - NiSO_4 - H_2O$

Die Löslichkeitsgleichgewichte in diesen Systemen bei 25°C wurden nur von Oikova et al. [20,40] untersucht.

Im System $MgCl_2 - NiCl_2 - H_2O$ gibt es drei Gleichgewichtsbodenkörper $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4 H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$. Neben der Anpassung von $\theta_{Mg, Ni}$ und $\Psi_{Mg, Ni, Cl}$ mußte auch die Löslichkeitskonstante des Nickelchloridtetrahydrates gefittet werden. Wie Abb. 6 zeigt ist bei hohen Magnesiumchloridkonzentrationen eine relativ große Streuung der experimentellen Daten zu beobachten. Aus dem Grund wurden zunächst am Ast des Nickelchloridhexahydrates die ternären Mischungsparameter mit $\theta_{Mg, Ni} = -0,19228$ und $\Psi_{Mg, Ni, Cl} = 0,029247$ bestimmt. Damit mußte an der Löslichkeitskurve des Tetrahydrates nur noch $\ln K$ angepaßt werden, für das ein Wert von $\ln K = 9,043$ erhalten wurde. Die Modellierung des ternären Systems unter Nutzung dieser Parameter ist in Abb. 5 dargestellt. Abweichungen von den experimentellen Daten treten vor allem in der Lage der Zweisalzpunkte bezüglich der Konzentration von Magnesiumchlorid auf. Sonst beschreibt die errechnete Kurve die experimentellen Daten ausreichend gut.

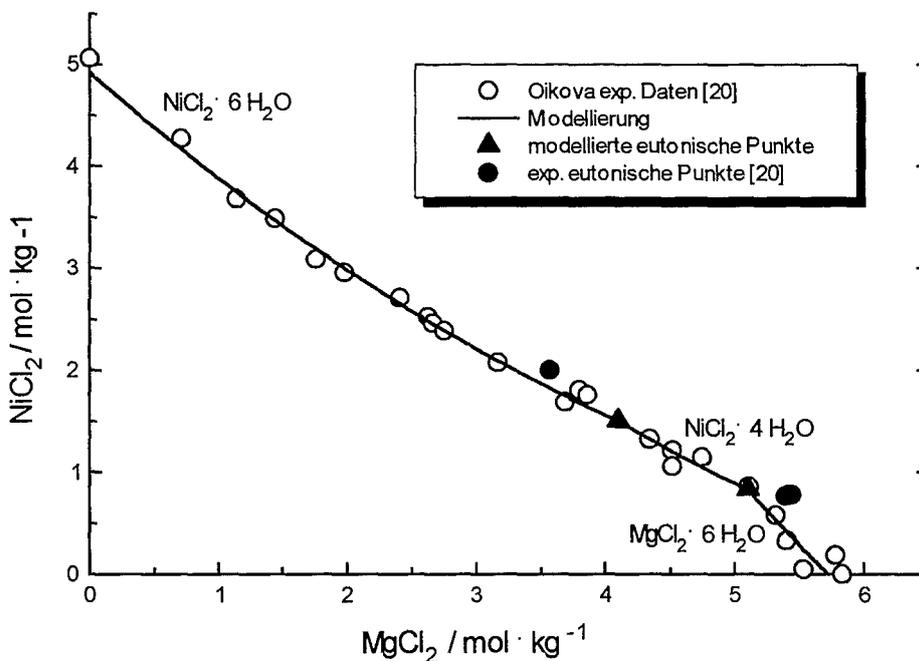


Abb. 6: Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $MgCl_2 - NiCl_2 - H_2O$

Im Sulfatsystem existiert eine lückenlose Mischkristallreihe mit den Endgliedern $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Eine Modellierung dieses Systems wurde nicht vorgenommen.

(4) $\text{NiCl}_2 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Experimentelle Löslichkeitsdaten wurden für dieses System nur von Filippov et al. [3] veröffentlicht. Dabei werden als feste Phasen $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Das bedeutet, daß nur ein Parameter ($\Psi_{\text{Ni, Cl, SO}_4}$) angepaßt werden muß, da $\theta_{\text{Cl, SO}_4}$ durch die Datenbasis der ozeanischen Salze bereits vorgeschrieben ist. Für den Fit wurde der Ast des Nickelsulfates genutzt, für den mehr experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Abb. 7 zeigt das Ergebnis der Modellierung der Löslichkeiten im System unter Verwendung des ermittelten Ψ -Parameters ($\Psi_{\text{Ni, Cl, SO}_4} = 0.023456$). Eine bessere Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen Werte bei hohen Chloridkonzentrationen kann nur erreicht werden, wenn man θ und Ψ gemeinsam angepaßt. Diese Parameter sind dann aber inkompatibel mit der Datenbasis von Harvie et al. [2].

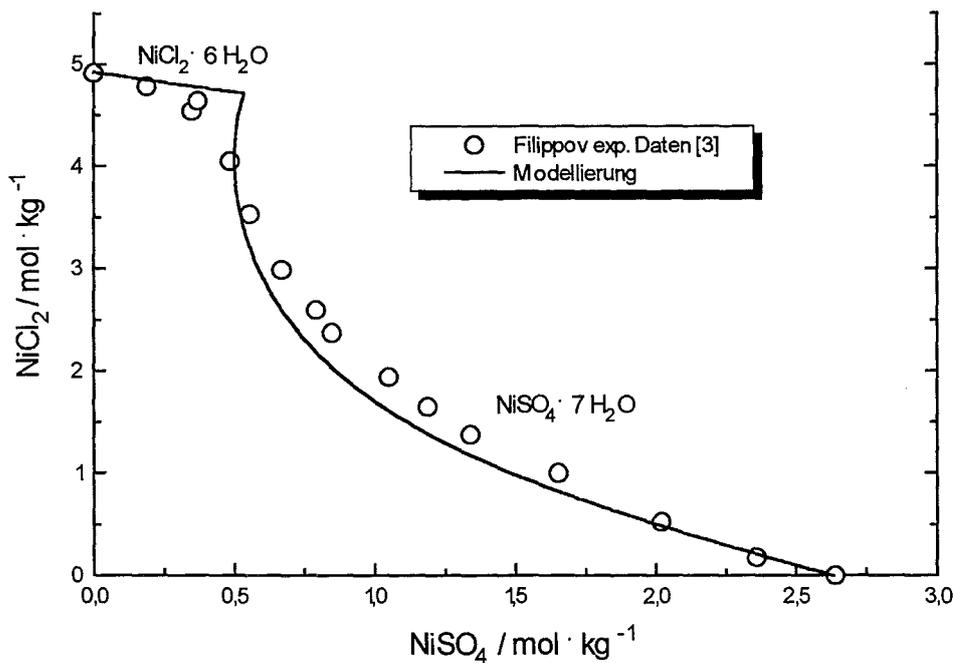


Abb. 7: Experimentelle und berechnete Löslichkeiten im System $\text{NiCl}_2 - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Überprüfung der ermittelten Parameter

Ob die oben beschriebenen Parameter für Modellierungen in komplexen Systemen anwendbar sind, wurde getestet, indem Modellierungen in höheren Systemen durchgeführt wurden. Zum einen wurden die Dreisalzpunkte des reziproken Systems $\text{NaCl} - \text{NiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ berechnet und diese Werte mit den von Filippov [23] ermittelten Daten verglichen. Filippov führte Untersuchungen in diesem System durch. Mit Hilfe der experimentellen Daten paßte er alle ternären Mischungsparameter an und berechnete dann die Dreisalzpunkte. Diese stehen mit unseren Berechnungen in befriedigender Übereinstimmung.

Als zweites wurde im quaternären System $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ versucht, den Dreisalzpunkt zu berechnen. Dies war mit den o.g. Parametern nicht möglich. Eine Erhöhung der Nickelkonzentration bei Vorgabe von NaCl und KCl gesättigter Lösung führte zum kompletten Auflösen der Bodenkörper. Die Ursache dafür ist in der schlechten Beschreibung des ternären Systems $\text{KCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ zu sehen. Die dort ermittelten Mischungsparameter können zwar dieses System noch beschreiben, führen aber in höheren Systemen mit höheren Gesamtionenkonzentrationen zu falschen Ergebnissen.

Das bedeutet, daß für dieses System bessere Parameter gefunden werden mußten. Dazu gibt es zwei mögliche Wege. Zum einen kann man die Bildungskonstanten der Chloridkomplexe des Nickels berücksichtigen, was allerdings zu mehr Parametern führen würde. Durch mehr Parameter wird die Modellierung in höheren Systemen, wie es für die Anwendung geplant ist, deutlich komplizierter und möglicherweise nicht zuverlässiger. Der zweite Weg ist eine Neuanpassung der Pitzerparameter für Nickelchlorid.

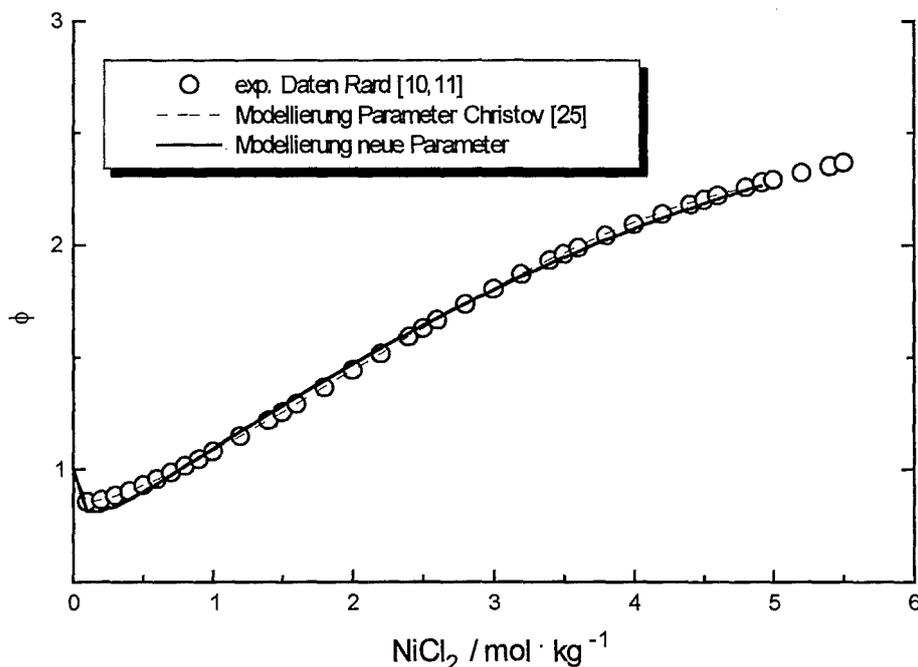


Abb. 8: Modellierung der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der NiCl_2 -Konzentration im binären System $\text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Zunächst wurde letzterer Weg probiert, wobei zur Beschreibung des binären Systems, wie bereits von Christov [25] und Filippov [22,23] durchgeführt, auch α_2 und β^2 genutzt wurden. Im Gegensatz zu den genannten Autoren wurden die α - Parameter wie bei 2:2- Elektrolyten üblich mit $\alpha_1 = 1,4$ und $\alpha_2 = 12$ definiert. Damit konnte ein Parametersatz erhalten werden, mit dem die Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten von der Nickelkonzentration im binären System $\text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ auch gut beschrieben wird (Abb.8).

Mit diesen neu ermittelten Parametern wurden alle oben beschriebenen Anpassungen der ternären Mischungsparameter wiederholt. Hierbei gelang die Bestimmung von $\theta_{\text{K,Ni}}$ und $\Psi_{\text{K,Ni,Cl}}$ sofort, wobei die Nachberechnung mit den erhaltenen Parametern zu einer deutlich besseren Beschreibung des Zweisalzpunktes in diesem System führte (Abb. 9). Die neu angepassten Parameter und Löslichkeitskonstanten sind in Tab. 5-7 zusammengefaßt.

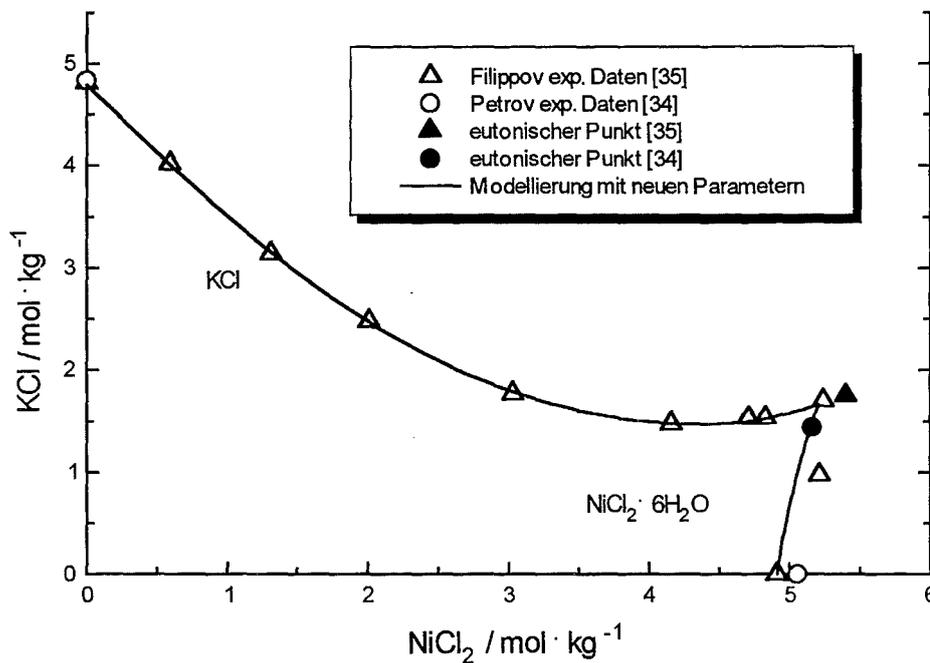


Abb.9: Modellierung der Löslichkeiten im System $\text{KCl} - \text{NiCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Tab. 5: Neue Pitzerparameter für das binäre System NiCl₂ - H₂O

	α_1	α_2	β^1	β^2	β^0	C^ϕ
NiCl ₂	1,4	12,0	0,263	21,553	0,403	-0,0186

Tab. 6: Neugepaßte ternäre Mischungsparameter

M	$\theta_{M,Ni}$	$\Psi_{M,Ni,Cl}$	Ψ_{M,Ni,SO_4}	Ψ_{Ni,Cl,SO_4}
K	0,0216	-0,02663	-0,07439	
Na	0,12838	-0,01916	-0,0495	
Mg	-0,283444	0,040524		
				0,0109885

Tab. 7: Ermittelte Löslichkeitskonstanten

	$\ln K$
NiCl ₂ · 6 H ₂ O	6,9974
NiCl ₂ · 4 H ₂ O	8,96305
Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	-7,6642
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	-14,4217

Auch diese Parameter wurden in den oben genannten höheren Systemen überprüft. Im reziproken System NaCl - NiSO₄ - H₂O wurden die in Tab. 8 aufgeführten Werte erhalten. Die größten Abweichungen zu den von Filippov [23] ermittelten Daten treten in den Sulfatkonzentrationen bei hohem Chloridgehalt auf. Dies ist auf die schlechtere Beschreibung des Systems NiCl₂ - NiSO₄ - H₂O bei hohen Chloridkonzentrationen zurückzuführen. Die Abweichungen in den Natriumkonzentrationen liegen z.T. im Bereich des Meßfehlers, da Filippov den Na- Gehalt nur als Differenz und nicht direkt bestimmt hat.

Eine Modellierung im System NaCl - KCl - NiCl₂ - H₂O führte ohne Probleme zu einem Dreisalzpunkt bei den Lösungskonzentrationen $c_{NaCl} = 0,603$; $c_{KCl} = 1,840$ und $c_{NiCl_2} = 5,197$ mol·kg⁻¹. Da in diesem System bisher noch keine experimentellen Daten veröffentlicht wurden, sollen noch eigene experimentelle Untersuchungen erfolgen.

Tab. 8: Vergleich der berechneten Dreisalzpunkte im reziproken System NaCl - NiSO₄ - H₂O

Dreisalzpunkt	m_{Na^+}	$m_{\text{Ni}^{2+}}$	m_{Cl^-}	$m_{\text{SO}_4^{2-}}$
O (Na ₂ SO ₄ ; Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O; Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O)	6,215 ^{*)} 6,216 ^{**)}	0,190 0,178	3,245 3,158	1,675 1,706
P (NiCl ₂ · 6 H ₂ O; NiSO ₄ · 7 H ₂ O; Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O)	0,464 0,509	5,279 4,958	10,000 9,700	0,511 0,355
E2 (NaCl; NiCl ₂ · 6 H ₂ O; Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O)	0,572 0,611	5,221 4,949	10,180 9,951	0,416 0,298
E1 (NaCl; Na ₂ SO ₄ ; Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O)	6,643 6,675	0,192 0,172	5,475 5,560	0,776 0,712

*) eigene Berechnung

***) Berechnung Filippov

Schlußfolgerung

Aus der vorliegenden Arbeit resultiert eine Datenbasis zur Modellierung von u.a. Löslichkeiten in den Systemen NiCl₂ / NiSO₄ mit den Komponenten des ozeanischen Systems K⁺, Na⁺, Mg²⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻. Unter Nutzung der bereits vorhandenen Datenbasis für das ozeanische System wurden neue Parameter für die binären und ternären Ni²⁺ enthaltenden Systeme ermittelt.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die Erstellung eines einheitlichen Daten- bzw. Parametersatzes, wie er für die Modellierung in höheren Systemen notwendig ist, z.T. zu einer schlechteren Beschreibung von einzelnen ternären Systemen führen kann. Am Beispiel der chloridischen Lösungen wurde deutlich, daß die Eignung von Parametersätzen zumindest punktuelle Prüfungen an experimentellen Daten in höheren Systemen erfordert, insbesondere wenn Komplexbildung und höhere Gesamtionenstärken zu erwarten sind. Die vereinzelt anzutreffende Praxis, für Systeme mit starken Kation- Anion- Wechselwirkungen negative α_2 -Werte einzuführen sollte nicht übernommen werden, da das bei hohen Ionenstärken zu numerischen Instabilitäten bzw. nichtkonvexen Verlauf der entsprechenden G^E- Funktionen führt.

Literatur

- [1] K.S. Pitzer: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition, CRC Press (1991)
- [2] C.E. Harvie, N. Møller, J.H. Weare: *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) 723-51
- [3] V.K. Filippov, N.A. Tscharykov, N.D. Soletschnik: *Zh. Neorg. Khim.* **9** (1985) 1966-70
- [4] H.C. Jones, F.H. Getmann et al.: Carnegie Institution of Washington, Publication No. 60, Washington DC (1907)
- [5] R.A. Robinson, R.H. Stokes : *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 1137
- [6] R.H. Stokes : *Trans. Far. Soc.* **44** (1948) 295
- [7] M.N. Shult's, K.L. Makarov et al. : *Vestn. Liningr. Univ. Fiz. Khim.* **4** (1971) 78
- [8] J.N. Pearce, H.C. Eckstrom : *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2689
- [9] R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, B.R. Staples : *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 923
- [10] J.A. Rard : *J. Chem. Eng. Data* **32** (1987) 334-41
- [11] J.A. Rard : *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992) 433-42
- [12] M.M. Harnig, E.G.V. Bosche : *J. Phys. Chem.* **33** (1929) 161
- [13] R.A. Robinson, R.S. Jones : *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 959
- [14] R.A. Robinson, R.H. Stokes : *Trans. Faraday Soc.* **45** (1949) 612
- [15] R.A. Robinson, R.H. Stokes : *Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, 5th Revised Impression, Butterworth, London (1970)
- [16] K.S. Pitzer : *Trans. Faraday Soc.* **2(7)** (1972) 101-13
- [17] H.-T. Kim, J. Frederick Jr. : *J. Chem. Eng. Data* **33** (1988) 177-84
- [18] H.-T. Kim, J. Frederick Jr. : *J. Chem. Eng. Data* **33** (1988) 278-83
- [19] H. Benrath : *Z. Anorg. Allg. Chem.* **205** (1932) 417
- [20] T. Oikova : *Zh. Neorg. Khim.* **24** (1979) 219-22
- [21] G.V. Petrov, V.G. Shevtschuk : *Zh. Neorg. Khim.* **24** (1979) 1685-7
- [22] V.K. Filippov, N.A. Tscharykov, Yu.A. Fedorov : *Zh. Neorg. Khim.* **31** (1986) 1861-6
- [23] V.K. Filippov, N.A. Tscharykov : *Zh. Neorg. Khim.* **33** (1986) 1326-30
- [24] A.S. Lileev, S. Tepavitscharova, et.al. : *Zh. Neorg. Khim.* **34** (1989) 281-4
- [25] Ch. Christov : *J. Thermodyn.* **26** (1994) 1071-80
- [26] F.C. Vilbrand, J.A. Bender : *Ind. Eng. Chem.* **15** (1923) 967-9
- [27] N.V. Tantzov : *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **55** (1924) 335-41
- [28] R. Rohmer : *Ann. Chim.* **11/11** (1939) 611-721
- [29] V.K. Filippov, G.A. Veretennikova, V.I. Nochrin : *Zh. Prikl. Khim.* **9** (1984) 1938-43
- [30] E.J. Reardon : *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4630-6
- [31] K.S. Pitzer, G. Mayorga : *J. Phys. Chem.* **77(19)** (1973) 2300
- [32] Koppel, Wetzel : *Z. Phys. Chem.* **52** (1905) 392
- [33] I.G. Druzhinin, B.G. Kuznejzov, B. Imanakunov : *Isv. Akad. Nauk Kirg. SSR , Ser. Tekn. I Est. Nauk* **11(3)** (1960) 25-49
- [34] G.V. Petrov, V.G. Shevtschuk : *Zh. Neorg. Khim.* **25** (1980) 3127-9
- [35] V.K. Filippov, A.V. Rumjntzev, N.A. Tschrykov : *Zh. Prikl. Khim.* **11** (1991) 2238-42
- [36] S. Sarada, J. Ananthaswamy : *Ind. J. Chem.* **29A** (1990) 49-52
- [37] R.M. Caven, W. Johnston : *J. Chem. Soc.* **129** (1926) 2628-32
- [38] A. Benrath : *Z. Anorg. Allg. Chem.* **208** (1932) 173
- [39] V.K. Filippov, A.V. Rumjntzev : *Zh. Prikl. Khim.* **12** (1988) 2622-7
- [40] T. Oikova, Chr. Balarew, L. Makarow : *Z. Phys. Chem., Leipzig* **256** (1975) 890-6

Interpretation von Versuchen zum Einfluß des pH-Wertes und der Salinität auf die Schwermetallsorption mittels hydrogeochemischer Berechnungen

Norbert Paas & Christoph Klinger

DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Essen
Geschäftsbereich DMT-GUC, Geo, Bau, Umwelt
- Baugrundinstitut -

Zusammenfassung

Um die geochemische Barrierewirkung von Gesteinen im Umfeld untertägiger Versatzräume im Ruhrkarbon zu ermitteln, wurden Sorptionsversuche unter wechselnden Salinitäten und pH-Werten durchgeführt.

Der **Salzgehalt** von Wässern beeinflusst das Sorptionsverhalten deutlich. Aufgrund hoher Chlorokomplexstabilitäten werden insbesondere Cadmium und Quecksilber bei Chloridgehalten über 40.000 bzw. 20.000 mg/l eingeschränkt sorbiert. Eine Korrelation zwischen dem Salzgehalt der Versuchswässer und den sorbierten Schwermetallanteilen besteht auch für Blei und Zink. Der **pH-Wert** ist auch im hochsalinaren Milieu eine Mastervariable für die Mobilität der Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium und Kupfer. Ein Vergleich der sorbierten Schwermetallanteile mit berechneten Speziesverteilungen impliziert, daß sowohl die pH-Wert-abhängige Oberflächenladung der Sorbenten als auch die Spezierung der Schwermetalle maßgeblich die Sorption beeinflussen.

1 Einleitung

Die Ausbreitung von in Wässern gelösten Schwermetallen wird außer von der hydraulischen Barrierewirkung durch Sorptionsreaktionen nachhaltig behindert. Dies wurde auch am Beispiel der Verbringung schwermetallhaltiger Reststoffe in untertägige Versatzräume des Ruhrkarbons in umfangreichen Laborversuchen von KLINGER (1994) und PAAS (1997) nachgewiesen. Abgesehen von der Lithologie der Nebengesteine, den Redoxbedingungen sowie der Temperatur wird die Sorption von Schwermetallen maßgeblich durch den pH-Wert und den Salzgehalt der Tiefenwässer an diesem Standort beeinflusst.

Die Matrixzusammensetzung (Salinität) und der pH-Wert bilden die wesentlichen Einflußfaktoren für die Spezierung von gelösten Schwermetallen. Bei pH-Werten und Chemismus natürlicher Oberflächengewässer (ca. pH 7 bis pH 9) liegen die meisten Metallionen als

Hydroxo- oder Oxokomplexe vor (SIGG & STUMM 1996), was für die spezifische Bindung von Schwermetallen an der Oberfläche von Sorbenten entscheidend ist (GERTH 1985). In Grundwässern, insbesondere in den hochsalinaren Tiefenwässern des Ruhrkarbons, sind jedoch anionische Liganden z.T. in hoher Konzentration vorhanden, so daß die Bindung von Metallionen mit Liganden in Konkurrenz zur Hydrolyse steht (SIGG & STUMM 1996). Anorganische Liganden sind z. B. CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- und S^{2-} . Jede Metall-Ligand-Spezies hat andere chemische und physikalische Eigenschaften, was vor allem auf unterschiedliche Ionengrößen und Ladungen zurückzuführen ist (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Daher ist es für das Verständnis von Sorptionsprozessen von Bedeutung, welche Spezies den ermittelten Barriereigenschaften zuzuordnen sind, um Aussagen zur Milieusensitivität der ermittelten Werte treffen zu können. Die Art des Komplexbildners und die Intensität der Komplexbildung beeinflussen die Sorptionscharakteristika nach BOWERS & HUANG (1987) wie folgt:

- die Sorption des Komplexes erfolgt auf „Metall-ähnliche“ Weise,
- Die Sorption des Komplexes erfolgt auf „Ligand-ähnliche“ Weise,
- der Komplex wird nicht sorbiert.

Hydrogeochemische Berechnungen

Zur Interpretation von Sorptionsversuchen (Batchversuche) zur Ermittlung der geochemischen Barriereigenschaften wurden Speziesverteilungen der untersuchten Schwermetalle Blei, Zink, Cadmium, Kupfer und Quecksilber bei den jeweiligen Versuchsbedingungen mittels gängiger hydrogeochemischer Programme berechnet. Diese geben auf der Grundlage von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten Aktivitäten molekularer Bindungsformen von chemischen Elementen im wässrigen Milieu an. Die hydrogeochemischen Modellrechnungen wurden mit den Programmen PHREEQE (PARKHURST et al. 1980) und SOLMINEQ.88 PC/SHELL (WIWCHAR et al. 1988) durchgeführt.

Die Versuche und entsprechend auch die hydrogeochemischen Berechnungen wurden mit Lösungen unterschiedlicher Salinität (Deiont bis Ionenstärke 2,1 mol/l) durchgeführt. Empirische Gleichungen (z.B. WATEQ-Debye-Hueckel-Gleichung) berechnen Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Lösung, wobei die Gleichungen maximal bis zur Ionenstärke von 1 mol/l gültig sind (SCHULZ & KÖLLING 1992). Wässer mit Ionenstärken > 1 mol/l, wie sie bei den Sorptionsversuchen häufig verwendet wurden, erfordern im Prinzip Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der PITZER-Gleichung. Diese berücksichtigt mathematisch auch die tatsächlichen Wechselbeziehungen zwischen allen Ionenpaar-Kombinationen. PITZER-Koeffizienten sind bislang allerdings nur für Hauptionen bestimmt, für Schwermetalle liegen sie nicht vor bzw. werden zur Zeit erarbeitet (HAGEMANN 1997).

Die quantitative und korrekte Berechnung von Schwermetallspeziesverteilungen in hochsalinaren Wässern ist somit z.Z. aufgrund der fehlenden Datenbasis nur sehr einge-

schränkt möglich. Vor diesem Hintergrund geben die den Versuchsergebnissen gegenübergestellten Speziesverteilungen (Abb. 2, 3, 4 und 6) lediglich qualitative Hinweise auf die tatsächliche Verteilung der Schwermetallspezies in den z.T. hochsalinaren Versuchslösungen. Die geringen Unterschiede in den mit SOLMINEQ.88 und PHREEQE errechneten Speziesverteilungen sind im wesentlichen auf unterschiedliche Gleichgewichtskonstanten in den verwendeten Datenbanken zurückzuführen.

Rahmenbedingungen

Die Versuche zum Schwermetallsorptionsverhalten wurden mit verschiedenen Salzgehalten und pH-Werten durchgeführt. Dies berücksichtigt die spezifischen Gegebenheiten des Standortbeispiels Ruhrkarbon.

Die Tiefenwässer des Ruhrkarbons, die potentiell Schwermetalle aufnehmen und transportieren können, sind größtenteils hochkonzentrierte NaCl-Solen mit bis zu 60 %-iger Kochsalzsättigung (Abb. 1). Weil die Salinität der Tiefenwässer mit der Teufe zunimmt, wurden die Sorptionsversuche mit unterschiedlich salinaren Wässern durchgeführt. Der Chloridgehalt der künstlich hergestellten NaCl-Wässer variiert dabei von 0 mg/l (Deionat) bis 78.000 mg/l (Tab. 1). Untersuchungen von WEDEWARDT (1995) haben ergeben, daß die Tiefenwässer überwiegend neutrale pH-Werte aufweisen. Entsprechend wurden die Versuche zum Einfluß der Salzgehalte auf den Schwermetalltransport unter neutralen pH-Wert-Bedingungen durchgeführt.

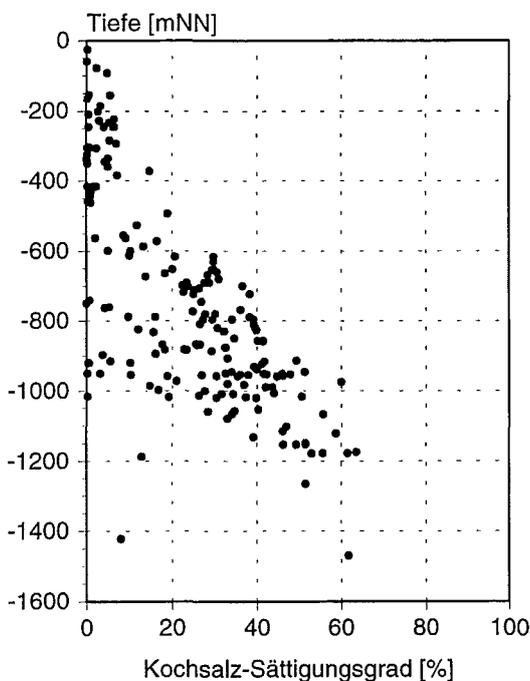


Abb. 1: Sättigungsgrad gegenüber NaCl in den Tiefenwässern im Ruhrkarbon (aus WEDEWARDT 1995).

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung schwermetallhaltiger Versatzstoffe können sich im direkten Versatzumfeld sowohl basische als auch saure und neutrale pH-Werte einstellen.

Die meisten der bislang im Ruhrkarbon versetzten Reststoffe reagieren im Kontakt mit Wasser stark basisch. Mit zunehmender Entfernung vom Versatzbereich wird sich das pH-Milieu wieder zu neutralen pH-Werten hin verändern. Im Umfeld der Versatzbereiche wird die Sorption von mobilisierten Schwermetallen somit durch wechselnde pH-Werte beeinflusst.

Gesteinsproben

Bei den im Folgenden vorgestellten Sorptionsexperimenten lag der Schwerpunkt weniger darin, Sorptionskapazitäten der untersuchten Sand- bzw. Siltsteine, den Hauptlithotypen im Oberkarbon des Ruhrreviers, zu ermitteln, als vielmehr die Bedeutung von standortbezogenen Milieuverhältnissen für die Durchführung von Sorptionsexperimenten aufzuzeigen. Die hydrogeochemischen Berechnungen dienten dabei zur Interpretation der Versuchsergebnisse, um die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Schwermetallspezies mit den Sorbenten besser nachvollziehen zu können.

Die Batchversuche (Schüttelversuche) wurden mit einem feingemahlten karbonischen Sandstein (Quarz 56%, Feldspat 24 %, Dolomit/Ankerit 3%, Illit/Muskovit 5% Kaolinit 2%) sowie einem Siltstein (Quarz 53%, Feldspat 18%, Siderit 3%, Illit/Muskovit 15% Kaolinit 7%, Chlorit 4%) durchgeführt.

2 Einfluß des Salzgehaltes

Versuchsmethodik

Die Sorptionsversuche wurden bei einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 25 durchgeführt. Dafür wurden jeweils 5 g des Sand- bzw. Siltsteins mit 75 ml schwermetallkontaminiertem Wasser unterschiedlicher Salinität (Tab. 1) vermischt. Die Proben wurden einmal täglich mit der Hand geschüttelt, die Versuchsdauer betrug 14 Tage im Klimaschrank. Entsprechend der Gebirgstemperatur wurden die Versuche bei 60°C durchgeführt (vgl. Abb. 1).

Unter aeroben Versuchsbedingungen wird dabei der im Siltstein enthaltene Siderit oxidiert, so daß sich amorphes Eisenhydroxid bildet, welches das Sorptionsverhalten der Gesteine nachhaltig verbessern kann. Die unterschiedlich salinaren Wässer wurden mit den Schwermetallen Blei ($C_0=125$ mg/l), Zink ($C_0=37,5$ mg/l), Cadmium ($C_0=65,5$ mg/l) und Quecksilber ($C_0=125$ mg/l) in etwa gleichmolaren Anteilen dotiert.

Tab. 1: Salzmatrix der für die Sorptionsversuche verwendeten Wässer. Die Wässer wurden synthetisch hergestellt (Ruhrkohle AG-Wasser, RAG). Die pH-Werte von allen Wässern betragen etwa pH 7,0.

Bezeichnung	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄	Lf [μS/cm]
RAG	46000	2000	1020	390	175	275	78000	60	-	145.000
0,75RAG	34500	1500	765	292,5	131,3	206,3	58500	45	-	120.000
0,5RAG	23000	1000	510	195	87,5	137,5	39000	30	-	85.000
0,25RAG	11500	500	255	97,5	43,75	68,75	19500	15	-	48.000
0,1RAG	4600	200	102	39	17,5	27,5	7800	6	-	20.000
Deionat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Ergebnisse

Für den Vergleich mit den berechneten salinitätsabhängigen Schwermetallspeziesverteilungen wurden die sorbierten Schwermetallanteile in Abhängigkeit von dem Salzgehalt dargestellt (Abb. 2). Wie bereits in Kap. 1 erläutert, geben die Speziesverteilungen lediglich qualitative Tendenzen wieder.

Der Trend abnehmender Schwermetallfixierung mit zunehmenden Salzgehalten zeigt sich bei den untersuchten Elementen in unterschiedlicher Ausprägung. Im allgemeinen sorbiert der tonmineralhaltigere Siltstein deutlich besser als der Sandstein. Die salzmatrixbedingten Effekte treten jedoch bei beiden Gesteinen auf. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Auswirkungen der Metallkomplexierung in der Lösungsphase nicht auf spezifische Sorbenteneigenschaften beschränkt sind.

Blei und Zink werden deutlich besser von den Gesteinen fixiert als Cadmium und Quecksilber. Während die Abnahme der Sorption von Blei und Zink kontinuierlich erfolgt, tritt bei Cadmium und Quecksilber eine sprunghafte Verringerung der sorbierten Anteile schon bei geringfügig erhöhten Chloridgehalten auf. Ab 40.000 mg/l ist der sorbierte Anteil annähernd konstant niedrig. Die beiden Gesteine modifizieren diese Trends lediglich.

Diese experimentell ermittelten Abhängigkeiten zeigen Bezüge zu den berechneten Metallspeziesverteilungen. Die zu beobachtende Verringerung der Blei- und Zinksorption korreliert mit der kontinuierlichen Abnahme der Hydroxokomplexe und dem Anstieg von Chlorokomplexen über den untersuchten Salinitätsbereich (Abb. 2). Insbesondere das Auftreten der negativ geladenen Chlorokomplexe scheint sich auf das Sorptionsverhalten auszuwirken. Da die Berechnungen über den gesamten Salinitätsbereich auch noch positiv geladene PbCl⁺- sowie PbCO₃-Komplexe in relevanten Aktivitäten ausweisen, ist der sorbierte Blei-Anteil über den gesamten Salinitätsbereich sehr hoch.

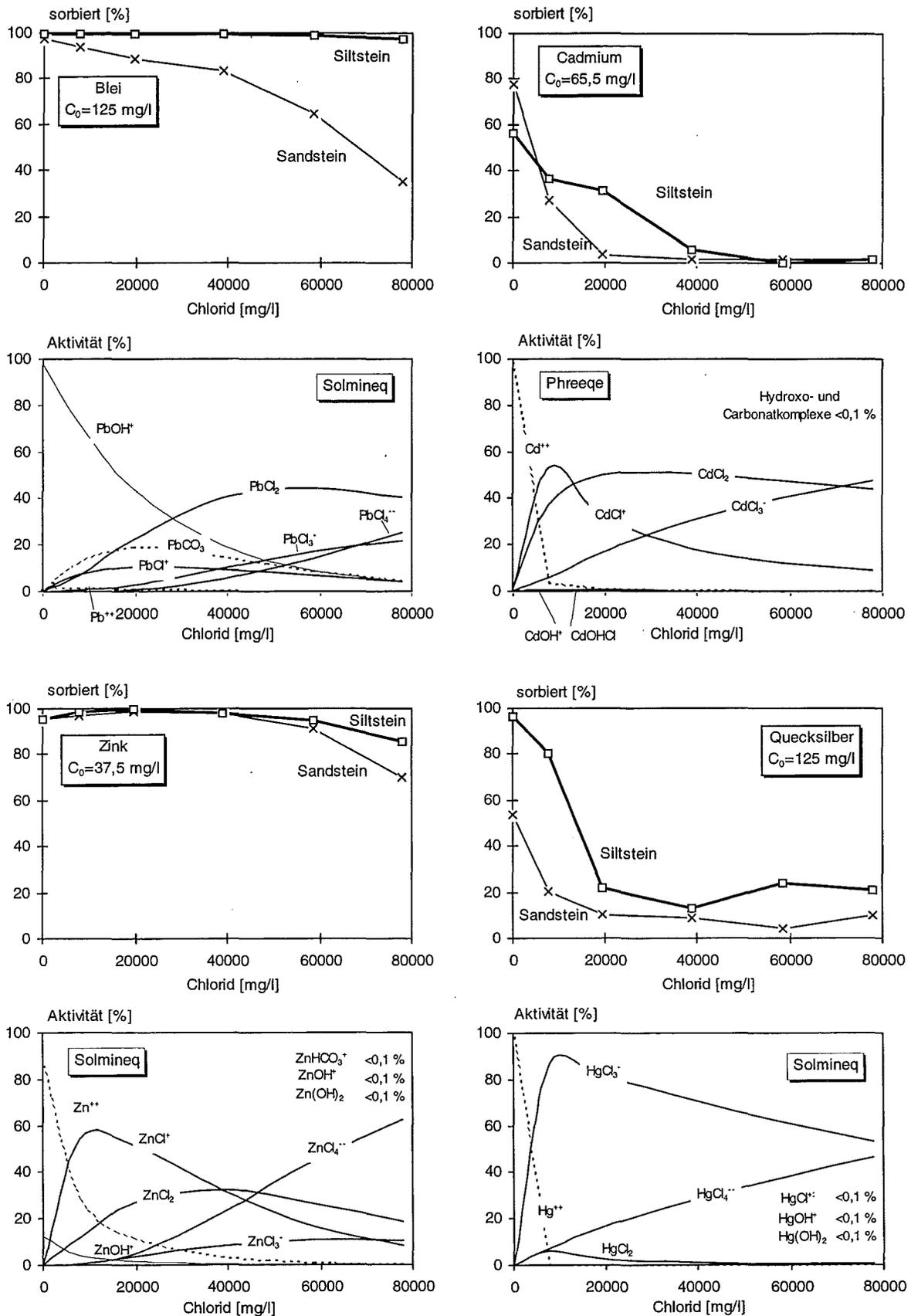


Abb. 2: Abhängigkeit der Pb-, Zn, Cd- und Hg-Sorption und -Speziesverteilung vom Chloridgehalt (siehe Tab. 1). Die Batchversuche wurden mit einem Sandstein und Siltstein aus dem Oberkarbon des Ruhrkarbons durchgeführt. Die Speziesverteilungen wurden entweder mit PHREEQE (Version 1988) (PARKHURST et al. 1990) oder mit SOLMINEQ88 (WIWCHAR et al. 1988) berechnet (vgl. Kap. 1).

Bei Versuchen mit dem Siltstein bei höheren Blei-Ausgangsgelalten (PAAS 1997) zeigte sich, daß in diesen Fällen eine auch in dieser Darstellungsweise (Abb. 2) erkennbare Abhängigkeit der Blei-Sorption vom Salzgehalt auftrat. Entsprechende Speziesverteilungen und daraus resultierende Sorptionsprozesse gelten für Zink.

Die Abnahme der Pb- bzw. Zn-Sorption mit steigenden Salzgehalten - einhergehend mit der berechneten Abnahme an positiv geladenen Bindungsformen - impliziert, daß beide Schwermetalle auf „Metall-ähnliche“ Weise sorbiert werden. Negativ geladene Chlorokomplexe sind dagegen deutlich mobiler.

Der Einfluß der Salzmatrix auf die Sorption von Cadmium und Quecksilber ist deutlich höher als bei Blei und Zink. Cadmium wird von beiden Gesteinen im hochsalinaren Bereich kaum sorbiert. Quecksilber wird zwar unter hochsalinaren Bedingungen etwas besser als Cadmium fixiert, eine konstant niedrige Sorption ist jedoch bereits bei Chloridkonzentrationen > 20.000 mg/l zu beobachten.

Dieser Effekt kann auf die hohen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe zurückgeführt werden. Die Stabilität der Chlorokomplexe bedingt das Auftreten von hohen Chlorokomplexaktivitäten bereits bei geringen Salzgehalten der Wässer bzw. die deutlich geringen Aktivitäten anderer Komplexe und der unkomplexierten Metallkationen bei Chloridkonzentrationen > 10.000 mg/l. Es fällt auf, daß die berechnete sprunghafte Zunahme der negativ geladenen Chlorokomplexe in einem sehr engen Salinitätsintervall mit der Veränderung der Sorptionseigenschaften übereinstimmt.

Fazit

Unter neutralen pH-Werten verändern sich die Sorptionseigenschaften von Blei und Zink über den gesamten untersuchten Salinitätsbereich. Im Gegensatz dazu sind die Sorptionseigenschaften von Cadmium (> 40.000 mg/l Cl⁻) und Quecksilber (> 20.000 mg/l Cl⁻) ab einem bestimmten Salinitätsniveau annähernd konstant. Im schwach salinaren Bereich führen bereits geringfügige Änderungen der Wasserzusammensetzung zu deutlich veränderten Sorptionseigenschaften, die mit den berechneten Speziesverteilungen korrelieren.

3 Einfluß des pH-Wertes

Versuchsmethodik

Die pH-Wert-Abhängigkeit der Metallsorption an Gesteinen im salinaren Milieu wurde mit einem pH_{stat} -Verfahren untersucht. Dazu wurden jeweils 32 g feingemahlene Gesteinsprobe (Sandstein und Siltstein) aus dem Ruhrkarbon in 800 ml schwermetalldotiertem Salzwasser mit einem Chloridgehalt von 37.500 mg/l^1 , entsprechend einer Ionenstärke von etwa $1,1 \text{ mol/l}$ (siehe Tab. 1) ($W/F=25$) suspendiert und eine Woche lang zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Im Anschluß daran wurde der pH-Wert mit Hilfe eines vollautomatischen Dosimeters auf einen definierten Start-pH-Wert eingestellt (pH 13 oder pH 8,5). Die pH-Werte wurden anschließend täglich stufenweise durch Säurezugabe abgesenkt und die Schwermetallkonzentrationen - nach einem Tag Gleichgewichtseinstellung bei konstantem pH-Wert - gemessen. Die Probengefäße wurden auf einem Horizontalschüttler ständig bewegt. Die Temperatur betrug ca. 20°C .

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Eine Versuchslösung (pH 13 bis pH 3) wurde mit den Schwermetallen Blei ($C_0=100 \text{ mg/l}$), Zink ($C_0=10 \text{ mg/l}$), Cadmium ($C_0=1 \text{ mg/l}$) und Kupfer ($C_0=1 \text{ mg/l}$) dotiert. In einer zweiten Versuchsreihe wurde zusätzlich Quecksilber zwischen pH 8,5 und pH 2,5 untersucht. Bei diesem Versuch wurden die Schwermetalle in etwa gleichmolaren Anteilen zugegeben (Pb: $C_0=50 \text{ mg/l}$, Zn: $C_0=15 \text{ mg/l}$, Cd: $C_0=25 \text{ mg/l}$, Hg: $C_0=50 \text{ mg/l}$ und Cu: $C_0=15 \text{ mg/l}$).

Ergebnisse

Abbildung 3 und 4 zeigen die experimentell ermittelte pH-Wert-abhängige Sorption von **Blei, Zink, Cadmium und Kupfer** mit den errechneten Speziesverteilungen (vgl. Kap. 1). Der Siltstein besitzt bei dem gleichen pH-Wert generell eine höhere Sorptionskapazität als der Sandstein. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß eine dem Siltstein entsprechende Sorptionskapazität von dem Sandstein erst bei höheren pH-Werten erreicht wird.

Zwischen pH 11 und pH 9 sind die untersuchten Schwermetalle fast vollständig fixiert. Bei pH-Werten $<\text{pH} 7$ bzw. $<\text{pH} 9$ verringert sich die Sorptionskapazität der Gesteine kontinuierlich. Bei pH 3 sind die Schwermetalle nahezu vollständig mobil. Diese Abnahme der sorbierten Schwermetallanteile um ca. 60 % erfolgt in einem sehr engen pH-Wert-Bereich (ca. 2 pH-Stufen).

Der Vergleich dieser pH-Abhängigkeit mit den berechneten Speziesverteilungen zeigt, daß dieser Effekt wohl möglicherweise durch zunehmend positiv geladene Sorbentenoberflächen

¹ Für Versuche mit pH-Werten $> \text{pH} 9,0$ wurde ein Mg-freies Salzwasser („0,5RAG“, siehe Tab. 1) verwendet, um die bei pH 9,6 beginnende $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung zu vermeiden.

im sauren Milieu verursacht wird, da die berechneten Speziesverteilungen (fast ausschließlich Chlorokomplexe) in diesem pH-Bereich relativ stabil bleiben.

Jedoch zeigt der Vergleich der Versuchsergebnisse und der berechneten Speziesverteilungen von Blei und Zink mit Cadmium, daß vermutlich auch eine Beziehung zwischen dem sorbierten Schwermetallanteil und der Bildung von Hydroxo- bzw. Hydroxochloro-Komplexen vorliegt. Entsprechend dem in den Rechnungen ermittelten Einsetzen dieser Komplexbildung ist bei Cadmium auch die Sorptionsentwicklung um ca. 2 pH-Stufen zu basischen pH-Werten verschoben. Bei der pH-Wert-abhängigen Sorption überlagern sich daher wahrscheinlich die Auswirkungen der Oberflächenladung der Sorbenten und der Spezierung der Schwermetalle. Dies würde bedeuten, daß bereits geringe Aktivitäten von Nicht-Chlorokomplexen deutliche Auswirkungen auf das Sorptionsverhalten der jeweiligen Metalle besitzen.

Die stärksten Schwermetallfixierungen treten in pH-Wert-Bereichen auf, in denen -auch im salinaren Milieu- neutral oder positiv geladene Hydroxokomplexe bzw. Karbonatkomplexe dominieren.

Die Mobilität von Zink und insbesondere Blei bei pH-Werten $> \text{pH } 11$ erklärt sich dadurch, daß bei gleichzeitig hydroxilierten Sorbentenoberflächen eine erhöhte Aktivität negativ geladener Hydroxokomplexe vorliegt. Dieses Phänomen ist in gering salinaren Wässern allgemein bekannt.

Grundsätzlich unterscheiden sich die mit den hydrochemischen Programmen PHREEQE und SOLMINEQ berechneten Speziesverteilungen von Blei und Zink zwischen pH 3 und pH 7 nur geringfügig. Die Unterschiede in den errechneten Speziesverteilungen sind im wesentlichen auf Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten in den verwendeten Datenbanken zurückzuführen.

Die lückenhafte Datenbasis der verwendeten SOLMINEQ-Version bezüglich Pb- und Zn-Hydroxokomplexen ist offensichtlich. Die mit SOLMINEQ ermittelte PbOH^+ - und Zn(OH)_2 -Kurve wird durch PHREEQE in verschiedene Hydroxokomplexe weiter aufgelöst.

Da der sorbierte Schwermetallanteil von der Ausgangskonzentration C_0 abhängt (u.a. ZIRKWITZ 1992, PAAS 1997) lassen sich relative pH-abhängige Sorptionen von Elementen nur in gleichmolar dotierten Lösungen ermitteln. Abbildung 5 zeigt dies für Pb, Zn, Cd, Cu und Hg in dem pH-Intervall zwischen pH 8,5 und pH 2,5 im salinaren Milieu (Cl^- : 39.500 mg/l). Von dem Siltstein werden Cu, Zn und Pb bereits bei relativ niedrigen pH-Werten gut sorbiert. Die Sorption von Cadmium setzt erst bei um 1 bis 2 pH-Stufen höheren pH-Werten ein.

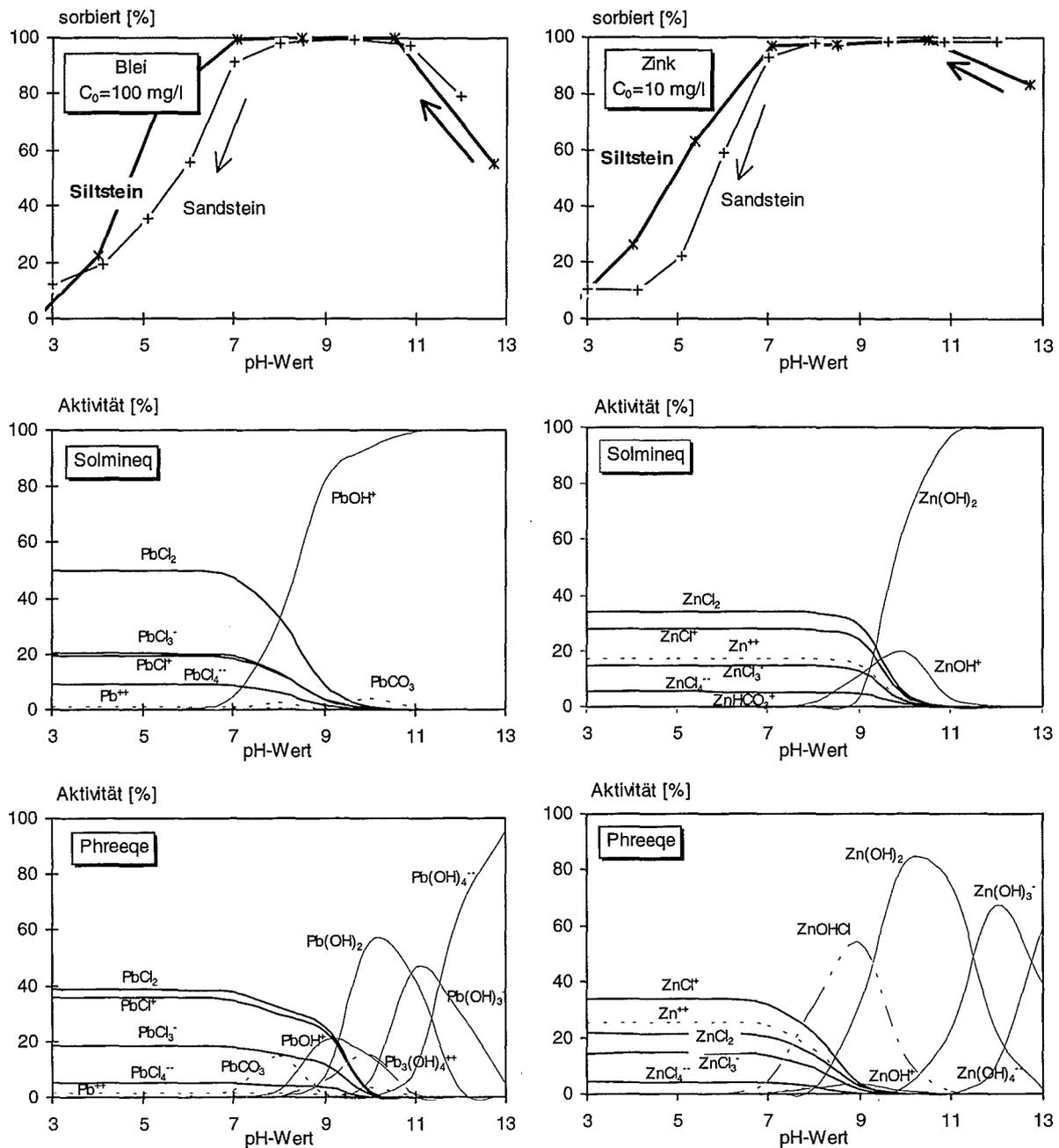


Abb. 3: Abhängigkeit der Pb- und Zink-Sorption (gemessen) und -Speziesverteilung (berechnet) vom pH-Wert. Die pH-Werte wurden jeweils mit einem vollautomatischen Titrator einen Tag lang konstant gehalten. Nach der Beprobung wurden die pH-Werte stufenweise erniedrigt (Richtung der Pfeile). Die Speziesverteilungen wurden sowohl mit PHREEQE (Version 1988) (PARKHURST et al. 1990) als auch mit SOLMINEQ88 (WIWCHAR et al. 1988) berechnet (20°C, W/F=25), wobei zu berücksichtigen ist, daß die berechneten Verteilungen qualitativer Art sind (vgl. Kap. 1).

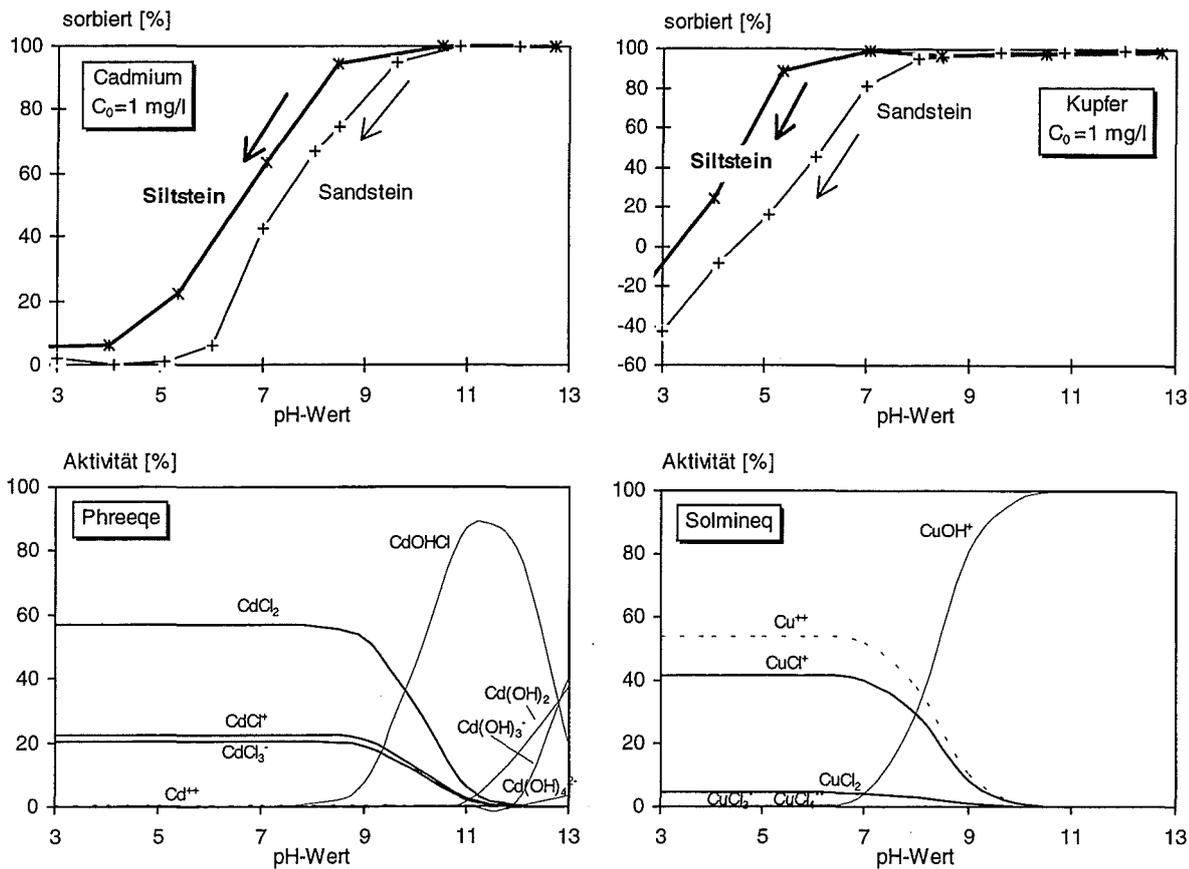


Abb. 4: Abhängigkeit der Cd- bzw. Cu-Sorption und -Speziesverteilung vom pH-Wert. Aufgrund carbonatischer Cu-Bindungsformen wird insbesondere bei der dolomitreichen Sandsteinprobe S1 Cu unter sauren pH-Bedingungen aus dem Dolomit/Ankerit mobilisiert, so daß bei sauren pH-Werten die in der Lösung gemessenen Cu-Konzentrationen größer sind, als die Ausgangskonzentrationen.

Wie aus der mit SOLMINEQ durchgeführten Speziesberechnung hervorgeht (Abb. 6), dominieren bei pH-Werten $< \text{pH } 10$ negativ geladene Quecksilber-Chlorokomplexe (berechneter Anteil zusammen $> 99 \%$ der Gesamtaktivität). Dies deckt sich mit durchweg geringen sorbierten Quecksilberanteilen von unter 20% im untersuchten pH-Wert-Bereich (pH 8,5 bis pH 2,5). Positiv oder neutral geladene Komplexe sowie unkomplexierte Hg^{2+} -Ionen werden unterhalb von pH 9 von dem Programm für das saline Milieu nicht in relevanten Aktivitäten ermittelt; ihr berechneter Anteil liegt unter $0,1 \%$. Erst bei pH-Werten größer pH 10 ergaben die Rechnungen höhere Anteile an Quecksilber-Hydroxokomplexen. Bei pH-Werten über pH 10 ist eine Zunahme der Hg-Sorption daher wahrscheinlich.

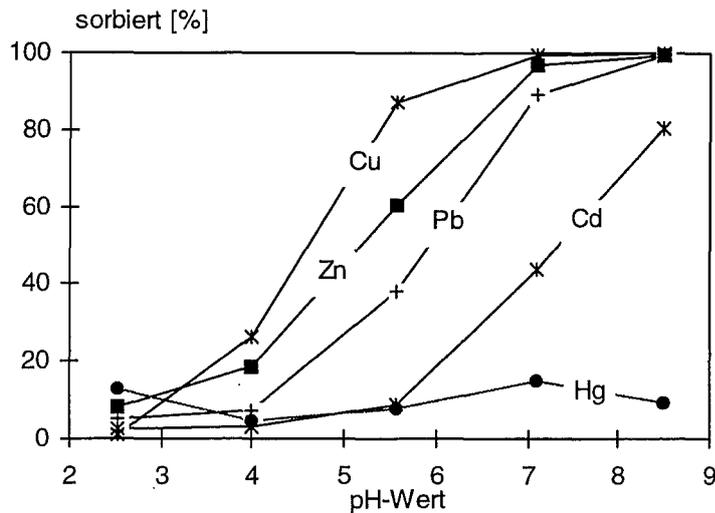


Abb. 5: Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von Pb, Zn, Cd, Cu, und Hg. Der Chloridgehalt der Lösungsmatrix betrug 39.500 mg/l (siehe Tab. 1, 0,5RAG). Die Schwermetalle wurden in etwa gleichmolaren Anteilen (ca. 0,00024 mol/l) zudosiert (Pb: $C_0=50$ mg/l, Zn: $C_0=15$ mg/l, Cd: $C_0=25$ mg/l, Hg: $C_0=50$ mg/l und Cu: $C_0=15$ mg/l). (20°C, Versuch mit Siltstein, pH-Wert-Änderung von basischen zu sauren pH-Werten).

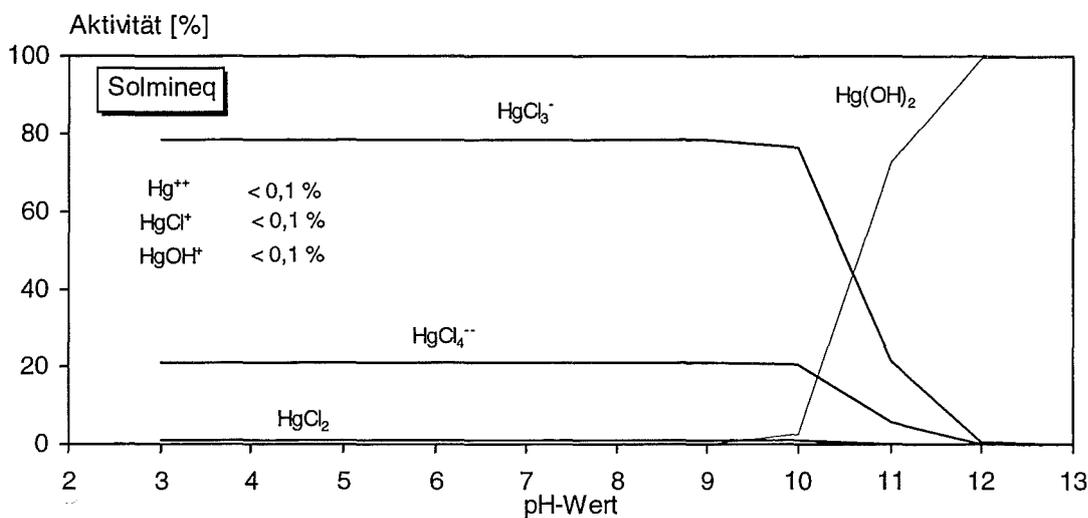


Abb. 6: Abhängigkeit der Quecksilberspeziesverteilung vom pH-Wert. Die Speziesverteilung wurde mit SOLMINEQ88 (WIWCHAR et al. 1988) berechnet (50 mg/l Hg, 39.500 mg/l Cl⁻) (vgl. auch Kap. 1).

4 Fazit

Für eine Berechnung und Prognose der Schwermetallsorption ist die genaue Kenntnis der Salinitäts- und pH-Wert-Verhältnisse am untersuchten Standort von großer Bedeutung. Das elementspezifische Sorptionsverhalten läßt sich unterstützt durch hydrochemische Berechnungen gut interpretieren, wobei zu beachten ist, daß Programme bzw. thermodynamische Datensätze verwendet werden, die in der Lage sind, die chemischen Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. Für die hier verwendeten Programme trifft dies nur bedingt zu, so daß die ermittelten Speziesverteilungen aufgrund der z. T. hohen Salzmatrix nur qualitative und kritisch zu hinterfragende Aussagen liefern.

Grundsätzlich ist zu beachten, daß thermodynamische Programme wie PHREEQE und SOLMINEQ Gleichgewichtsverteilungen in Lösungen berechnen. Wenn in Feststoff-Wasser-

Systemen Ionen sorbiert werden, stellt sich ein neues Gleichgewicht in der Lösung ein. Bei geringen Aktivitäten werden aufgrund von Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Lösung und Festphase allerdings nur geringe Mengen sorbiert.

Versuche zur Beschreibung des Sorptionsverhaltens müssen unter möglichst standortbezogenen Versuchsbedingungen durchgeführt werden, da diese das Ergebnis maßgeblich beeinflussen. Dies gilt im besonderen dann, wenn die ermittelten Daten in Stofftransportmodellen umgesetzt werden. Die Milieuverhältnisse und damit die Sorptionskapazitäten bleiben zudem nur selten konstant. Stofftransportmodelle können in solchen Fällen nur dann hinreichend sichere Aussagen zur Schadstoffausbreitung liefern, sofern die geochemischen Rahmenbedingungen über den gesamten Transportweg bekannt sind oder über ein gekoppeltes geochemisches Reaktionsmodell ermittelt werden, wobei für den hochsalinaren Bereich die Datenbasis der PITZER-Koeffizienten zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für den Spurenelementbereich erweitert werden muß.

5 Literatur

- BOWERS, A.R. & HUANG, C.P. (1987): Role of Fe (III) in metal complex adsorption by hydrous solids.- *Water Research*, **21** (7): 757-764; Elmsford, N Y.
- GERTH, J. (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten.- 267 S, Diss. Univ. Kiel.
- HAGEMANN, S. (1997): Blei in hochsalinaren Lösungen: Ermittlung und Anwendung von Pitzer-Koeffizienten.- Vortrag Workshop: Geochemische Modellierung, radiotoxische und chemisch-toxische Stoffe in natürlichen aquatischen Systemen; Forschungszentrum Karlsruhe.
- KLINGER, C. (1994): Mobilisationsverhalten von anorganischen Schadstoffen in der Umgebung von untertägigen Versatzbereichen am Beispiel von Reststoffen aus Müllverbrennungsanlagen im Steinkohleengebirge des Ruhrkarbons.- *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung*, **23**: 170 S.; Bochum.
- KLINGER, C.; PAAS, N.; THEIN, J. & WEDEWARDT, M. (1996b): Geogene Hintergrundbelastung in den Tiefenwässern und geochemische Barrieren im Ruhrkarbon - Grundlage für die Verbringung von Reststoffen.- 12. Dechema-Fachgespräch Umweltschutz vom 8.-10. Oktober 1996 in Leipzig: Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer, Programm und Kurzfassung der Beiträge: 6 S.; Leipzig.
- PAAS, N. (1997): Untersuchungen zur Ermittlung der geochemischen Barriere von Gesteinen aus dem Umfeld untertägiger Versatzräume im Steinkohlenbergbau des Ruhrkarbons.- *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung*, **54**: 234 S.; Bochum.

- PARKHURST, D. L.; THORSTENSON, D. C. & PLUMMER, L. N. (1980): PHREEQE - a computer program for geochemical calculations.- U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept., **80-96**: 210 p.; Washington D.C.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde.- 13. Aufl. von SCHACHTSCHABEL, P.; BLUME, H.-P.; BRÜMMER, G.; HARTGE, K.-H. & SCHWERTMANN, U.: 491 S.; Stuttgart (Enke).
- SCHULZ, H. D. & KÖLLING, M. (1992): Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten hydrogeochemischer Modellprogramme.- DVWK-Schriften, 100: 1-96; Hamburg, Berlin (Parey).
- SIGG, L. & STUMM, W. (1996): Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer.- 4. Aufl., 498 S.; Zürich, Stuttgart (Teuber).
- THEIN, J. (1992): Untertägige Deponierung in Nichtsalzgesteinen - Möglichkeiten und Grenzen.- In: GOLSER & HENGERER [Hrsg.]: Deponietechnik und Entsorgungsbergbau: 155-167; Rotterdam (Balkema).
- WEDEWARDT, M. (1995): Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier.- DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung, **39**: 250 S.; Bochum.
- WIWCHAR, B. W., PERKINS, E. H. & GUNTER, W. D. (1988): SOLMINEQ88 PC/Shell.- Alberta Res. Council Rept., 130 p.; Edmonton, Alberta, Canada.
- ZIRKWITZ, H.-W. (1992): Fällungs- und Sorptionsverhalten von Metallen aus chlorid- und sulfathaltigen sauren Mehrkomponentensystemen.- Heidelberger Geowiss. Abh., **52**: 158 S., Dissertation; Heidelberg.

A threedimensional Hydrogeochemical Transport Model with variable Density

C. König

Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

Abstract:

A 3-dimensional hydrogeochemical transport model coupled with a density dependent ground water flow model was developed by using an iterative sequential approach. The code is designed by coupling a three-dimensional mass transport program and a modified version of PHREEQE (Parkhurst et al. 1980). With the physical transport part of the code saturated/ unsaturated, density dependent transient ground water flow and mass transport simulation is combined with precipitation-dissolution, oxidation-reduction and ion-exchange reactions governed by chemical equilibria.

From this chemical model we get the density at each node. So it is possible to calculate the new flow with the changed density. This iterative process is implemented over each timestep.

Verification of the theoretical approach and of the computer code is done by comparing numerical results to measurements of various one-dimensional-column tests.

In a case study the code is applied in a 3D-field problem in order to predict influences of contaminated water from a dump aquifer in the Lower Rhine brown coal region on the ground water quality in downstream areas.

1 INTRODUCTION

In many cases, in which groundwater is contaminated, physical mass transport calculations are not sufficient to receive adequate predictions of the spread-out in the aquifer. Especially in case of a ground water contamination consisting of several reactive substances, the reactions of these substances among each other and with mineral phases of the aquifer affect the transport behavior. In addition to advection and dispersion the hydrogeochemical reactions cause retardation and transformation of the contaminants. To describe the complete hydrogeochemical transport environment the calculation of mass transport phenomena and hydrogeochemical interactions have to be considered simultaneously. This can be realized by coupling mass transport equations and thermodynamical equilibrium formulations in a hydrogeochemical transport model.

This paper presents an approach of coupling both sets of equations, the verification of the model and the application in a case study.

2 Theory

2.1 The density dependent ground water flow

The density dependent ground water flow constitutes a special case of the transport equation. The description of this flow results, in dependence on the mixing of two fluids, in only one equation which has to be calculated simultaneously with the transport equation since the change in density effects the flow behavior. The three dimensional saturated/unsaturated, density dependent ground water flow equation is shown in equation 1.

$$(S_w \rho S_{op} + n\rho \frac{\partial S_w}{\partial p}) \frac{\partial p}{\partial t} + (nS_w \frac{\partial \rho}{\partial c}) - \rho (\text{div } \frac{1}{\eta} \underline{K} \nabla(p + \rho g z)) = Q_p \quad (1)$$

2.2 Mass Transport

The general form of the three-dimensional solute transport equation for mobile aqueous phases is

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = n \text{div} (\underline{D} \text{grad } c - vc) + S, \quad (2)$$

The initial and boundary conditions in the region Ω with boundary Γ are:

$$\begin{aligned} c(t_0) &= \bar{c}_0 && \text{in } \Omega && \text{for } t_0 = 0, \\ c &= \bar{c} && \text{on } \Gamma_1, \\ -D(\text{grad } c)n &= j_r && \text{on } \Gamma_2, \end{aligned} \quad (3)$$

where n is the outward unit vector normal to the surface.

2.3 Thermodynamical Equilibrium Model

The number of species in a chemical system can be reduced to a minimum number of N_c components or master species, from which all ions, complexes and precipitates can be formed. To calculate the contribution of aqueous and solid phases in the system in state of equilibrium the following governing equations are necessary.

The concentrations of N_x complexes are given by mass action laws for complexation:

$$x_i = K_i \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{A_{ij}}, \quad i = 1, N_x, \quad (4)$$

x_i concentration of complexes, N_x number of complexes,
 c_j free ion concentration of component j , A_{ij} stoichiometric coefficient,
 N_c number of components, K_i equilibrium constant.

For equilibrium with N_p mineral phases N_p mass action equations for the solubility product have to be considered.

$$K_k^s \cong \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{B_{kj}}, \quad k = 1, N_p, \quad (5)$$

B^{kj} stoichiometric coefficient,

N_p number of precipitates,

K_k^s solubility product.

In case of more concentrated solutions the concentrations of the species within the mass action laws are replaced by activities. The relationship between activity and concentration is given by

$$a_j = \gamma_j c_j, \quad (6)$$

a_j activity of species j ,

γ_j activity coefficient of species j ,

wherein the activity coefficient γ_j is calculated from the Davies–equation.

The concentration of hydrogen is calculated from electroneutrality:

$$\sum_{j=1}^{N_c} z_j c_j + \sum_{i=1}^{N_x} z_i x_i = 0, \quad (7)$$

z_j charge of species j .

If redox reactions are involved, one equation of electron balance conservation is used:

$$R_s = \sum_{j=1}^{N_c} V_j c_j + \sum_{i=1}^{N_x} V_i x_i, \quad (8)$$

R_s redox state,

V_j operational valence of species j .

According to mass balance the total mass of each component or masterspecies

$$w_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_x} A_{ij} x_i + \frac{\rho_b}{n\phi} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} p_k, \quad (9)$$

has to be identical before and after equilibrating the system.

Cation exchange is considered as an ion–association reaction [1]. An ion exchange reaction is subdivided into two half reactions. For each of these reactions a mass action law is formulated, in which the activities are resulting from equivalent fractions of the exchangeable cations.

2.4 Coupling of Mass Transport and Thermodynamical Equilibrium Model

In common literature there are proposed two principal methods of coupling mass transport and thermodynamical equilibrium models (e. g. KIRKNER and REEVES [3], ENGESGAARD and KIPP [2]). Following the one–step method the two sets of equations are solved simultaneously. With respect to restrictions concerning the hardware the presented model is based on an approach, in which the mass transport and chemical equilibrium are computed in two sequential steps. After solving the spatially discretized mass transport equations for each species, the local formulation of the equilibrium model is calculated node–wise. The two

steps are combined by an iteration. As primary dependent variable in the mass transport equations there are chosen the total aqueous concentrations of the master species or components:

$$u_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_x} A_{ij} x_i, \quad j = 1, N_c \quad (10)$$

The total aqueous concentration is the sum of the free-ion concentration and the concentration in complexes of component j .

With u_j as primary dependent variable the following mass transport equation can be formulated as shown by KIRKNER and REEVES [3] or ENGESGAARD and KIPP [2]:

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial t} = L(\rho u_j) - \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} \frac{\partial \rho p_k}{\partial t} \quad (11)$$

The last term in this equation represents internal sources and sinks that describe changes in the total dissolved concentrations of component j because of, e.g., dissolution and precipitation. Since the total mass of each component is equal before and after equilibrating the system, the change of the total dissolved concentration of component j , combining equations 9 and 10 to

$$u_j^v + \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} p_k^v = u_j^n + \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} p_k^n \quad (12)$$

(index v : before equilibration, index n : after equilibration), is given by

$$\begin{aligned} \Delta u_j &= u_j^v - u_j^n \\ &= \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} p_k^n - \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} p_k^v \end{aligned} \quad (13)$$

The changes of the mineral phases:

$$\Delta p_k = p_k^n - p_k^v, \quad (14)$$

are completely computed within the thermodynamical equilibrium model. Referring to ideas from APPELO [1] the PHREEQE-code is modified so that equilibrium with mineral phases can be calculated considering mass balance and absolute mineral masses.

Since the time for equilibrating the system is infinitesimally small compared to the time scale of the mass transport equations, the time derivation of the change of mineral masses in equation 11 can be replaced by the time invariant variable Δp_k . Assuming that the change of mineral masses is continuous within the time step Δt , the internal source and sink terms which couple the mass transport and the thermodynamical equilibrium step, can be written as:

$$S_j = \frac{1}{\Delta t} \frac{\rho_b}{n\rho} \sum_{k=1}^{N_p} B_{kj} \Delta p_k \quad (15)$$

To find the ratio of dissolved and solid mass of each component, within the iteration the internal sink and source terms are considered in the mass transport calculation. Convergence is reached if the changes in the internal source and sink terms are less than a defined ϵ -value.

3 MODEL VERIFICATION

In order to verify essential parts of the proposed model and of the new computer code, calculations are compared to measurements of one-dimensional column tests

During the tests at the top of the column a high concentrated solution is continuously injected into the steady-state flow field. While passing the column concentrations are affected by mass transport phenomena and chemical reactions within the solution and with the solid phases of the aquifer. The time-dependent concentrations of the main components, i.e. pH-value, Ca^{2+} , Fe^{2+} and SO_4^{2-} , which determine the chemical reactions in the system, are measured at the bottom of the column. In the column test presented in this paper the chemistry is controlled by dissolution/precipitation, acid/base, redox and ion-exchange reactions. As mineral phases calcite, ca-siderite and gypsum are considered. The exchangeable ions are Ca^{2+} and Fe^{2+} . The numerical results are shown as breakthrough curves of the main components (fig. 1).

In the numerical result the curves show a development that is characteristic for the given hydrogeochemistry and that is not explainable with a physical transport model only. While the sulfate concentrations behave similar to a tracer the front of the ferrous iron is retarded. The retardation in this column test mainly results from the ion-exchange with calcium. The calcium concentrations are rising higher than the injection rate because of calcite dissolution and the ion-exchange with ferrous iron. Comparing the numerical calculations to the measurements, the curves show a quite good agreement.

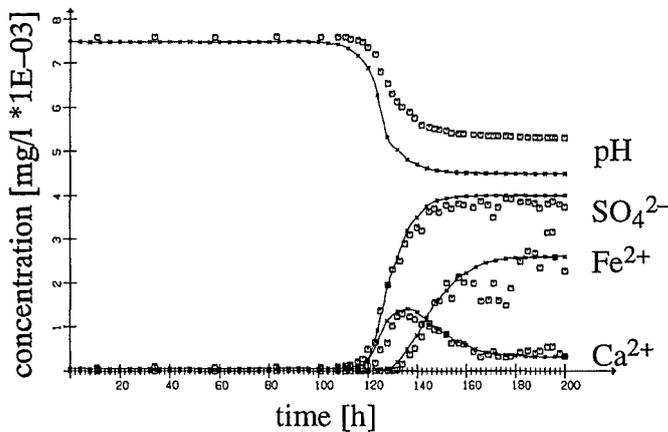


Figure 1: Breakthrough curves of main components for present model code (solid curves) and for measurements (dotted curves).

4 APPLICATION

A three-dimensional hydrogeochemical transport model has been developed as part of a project in commission of the 'Landesamt für Wasser und Abfall, NW' [5]. As result of investigations concerning the geochemistry within brown coal mines in the 'Lower Rhine' region it is shown, that groundwater within the dumps can be mineralized to a great extent because of pyrite oxidation at temporary surfaces.

The model simulates the influence of this contaminated water leaving the open-cast working dumps upon the quality of the groundwater in the downstream areas. The three-dimensional finite element mesh is horizontally discretized with 1500 nodes (fig. 2). In vertical direction the mesh is divided into 13 layers in order to describe adequately the geological formations and the change between vertical and horizontal flow beneath the dumps (see fig. 3)

A steady state groundwater flow is assumed. The simulation time for the transient mass transport is 200 years with a time step of one year.

To study the influence of geochemical and hydraulic counter-measures different cases are simulated. Subsequently only the results of the first case without counter-measures will be described. The hydrogeochemical input data including initial and injected concentrations and the set of aqueous chemical reactions are taken from OBERMANN[6]. The main components are ph-value, calcium, ferrous iron (fig 4), (carbon-dioxide) and sulfate (fig. 5). As mineral phases in the aquifer calcite, gypsum and ca-siderite and as exchangeable ions calcium and ferrous iron are taken into account.

With the groundwater leaving the dump the products of the pyrite oxidation are continuously injected and spread out into the downstream. Due to transport and hydrogeochemical interaction with the mineral phases in the aquifer the concentrations are changing differently in time and space.

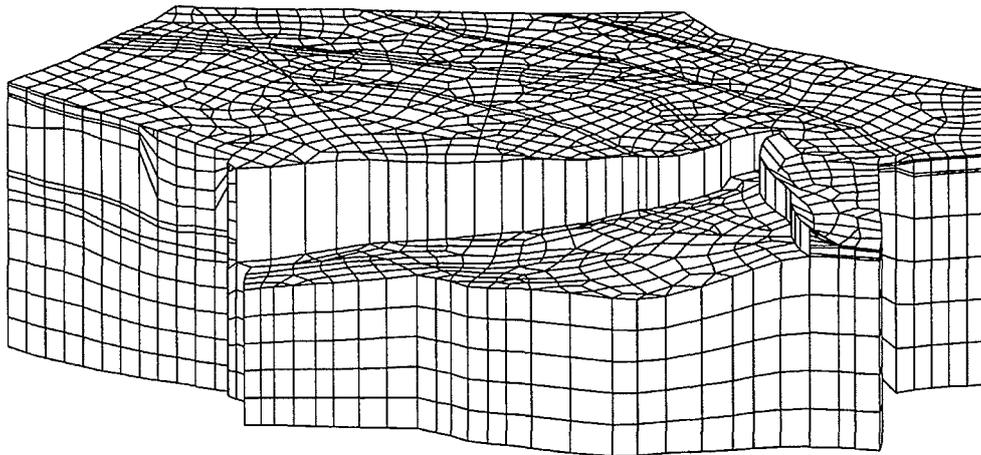


Figure 2: 3D view of the threedimensional transport and reaction model.

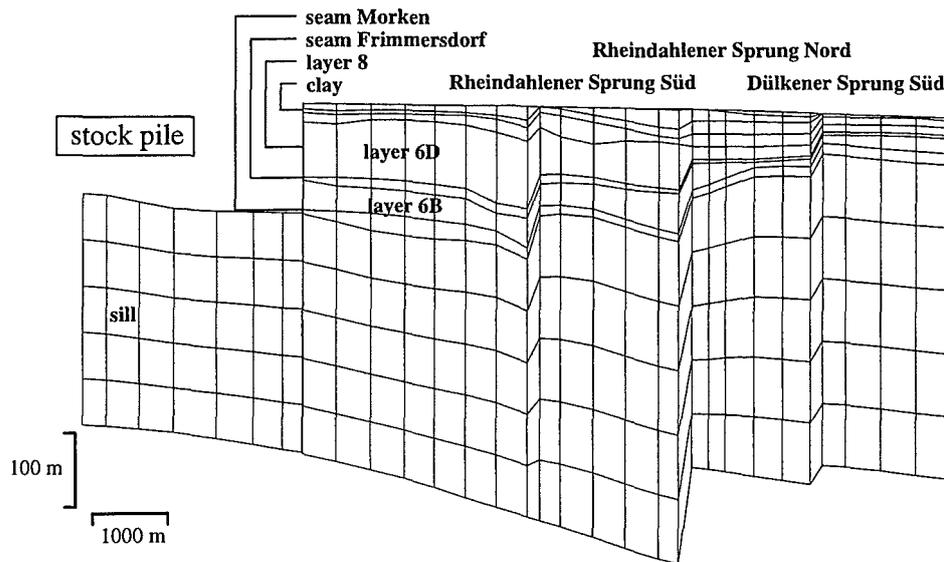


Figure 3: Vertical mesh in cross-section I-I

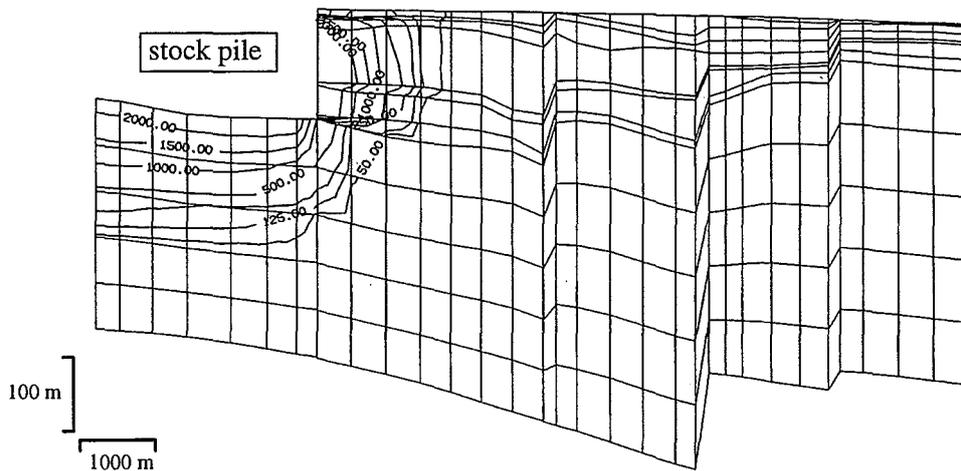


Figure 4: Concentration profile for ferrous iron [mg/l] after 200 years in cross-section I-I

5 CONCLUSION

The three-dimensional geochemical model MULTRA has been developed using a finite element formulation with an operator split technique for solution[4] and a modified PHREEQE code for chemical equilibrium calculation. The transport and the chemical equations are coupled by using an iterative sequential approach. Within the transport model the total aqueous concentrations of the master species are chosen as primary dependent variables.

The model is verified against measurements of column tests. In a three-dimensional field problem the model is employed to study the impact of contaminated water from a brown coal mine on the downstream ground water system.

The simulations show that the model is an effective tool to predict hydrogeochemical transport phenomena. The computational strategy chosen allows to use a workstation even in practical case studies.

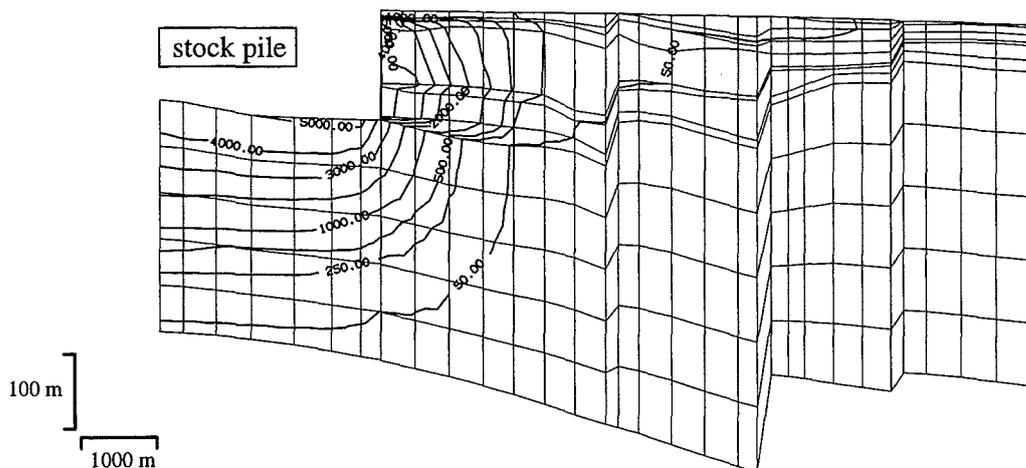


Figure 5: Concentration profile for sulfate [mg/l] after 200 years in cross-section I-I

6 REFERENCES

- [1] APPELO, C. A. J. and A. WILLEMSEN 1987, Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, 1, A combined geochemical/ mixing cell model. *J. Hydrol.* 94: 313–330.
- [2] BRAND, TH. 1995. Numerische Simulation dreidimensionaler, hydrogeochemischer Transport- und Reaktionsprozesse im Grundwasser. Ph. D.-Dissertation, Civil Engineering, Ruhr-Universität Bochum.
- [3] ENGESGAARD, P. and K.L. KIPP 1992. A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems. A case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour. Res.* 28(10): 2829–2843.
- [4] KIRKNER, D. J. and H. REEVES 1988. Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: Effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 1. Theory. *Water Resour. Res.* 24(10): 1719–1729.
- [5] KÖNIG, C. 1991. Numerische Berechnung des dreidimensionalen Stofftransports im Grundwasser. TWM Nr. 91–13, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Ruhr-Universität Bochum.
- [6] OBERMANN, P. et al. 1993. Auswirkungen von Braunkohleabraumkippen auf die Grundwasserbeschaffenheit. Landesamt für Wasser und Abfall, NW, Ruhr-Universität Bochum, Endbericht 1993.
- [7] PARKHURST, D. L., D. C. THORSTENSEN und L. N. PLUMMER, PHREEQE 1980. A computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rep.: 80–96.
- [8] SCHMID, G., TH. BRAND. Hydrogeochemische Modellierung des Stoffausstrags der Abraumkippen Garzweiler I und II in den Abstrom des unverritzten Gebirges. Landesamt für Wasser und Abfall, NW, Ruhr-Universität Bochum, Endbericht 1994.

Geochemische Modellierung von Transportvorgängen: Ionenaustausch

W. Schüßler und B. Kienzler, Forschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Daten zweier Sr-Ca-Kationenaustauschexperimente (SOLEX und IONEX (Lefèvre, et al. 1993)) werden mit Modellrechnungen der Codes PHREEQC (Parkhurst 1995) und TRANS_EQL (Kienzler 1995) verglichen. Die berechneten Durchbruchkurven stimmen gut mit den experimentellen Daten und publizierten Modellrechnungen anderer Codes überein (Trontignon, et al. 1997). Das SOLEX Experiment (Lefèvre, et al. 1993, Trontignon, et al. 1997) wird mit Hilfe von Fällungs- und Auflösungsreaktionen von SrCO_3 modelliert. Modellrechnungen des SOLEX Experiments unter Annahme von Fällungs- und Auflösungsreaktionen in der Säule oder unter Annahme von kinetisch bedingter SrCO_3 -Übersättigung der Porenlösungen zeigen für die gewählten experimentellen Bedingungen keine Unterschiede in den berechneten Sr-Durchbruchkurven. Eine deutliche Verlängerung des auf die Säule aufgegebenen Sr-Pulses erlaubt eine Unterscheidung der beiden Prozesse.

Einleitung

Die Modellierung des Migrationsverhaltens von Radionukliden erfordert ein detailliertes Verständnis der auftretenden Rückhalte-mechanismen. Zur Beschreibung dieser Mechanismen werden in Performance Assessment Codes häufig Sorptionsisothermen (Kd-Modell) verwendet, wohingegen Research Codes elementare Prozesse wie Kolloidtransport, Oberflächenkomplexierung, Ionenaustausch oder Fällungs- und Auflösungsreaktionen berücksichtigen. Um die Annahmen, die einem Migrationsmodell zu Grunde liegen und in Rechencodes mathematisch umgesetzt sind zu rechtfertigen oder zu widerlegen, muß das berechnete Migrationsverhalten mit experimentellen Daten verglichen werden.

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Verifikation und Validierung der am INE zur Berechnung des Migrationsverhaltens von Tracern in Säulenversuchen eingesetzten Codes PHREEQC (Parkhurst 1995) und TRANS_EQL (Kienzler 1995).

PHREEQC ist ein häufig verwendeter, in C programmierter Code zur Berechnung einer großen Anzahl unterschiedlicher geochemischer Reaktionen. PHREEQC basiert auf dem Ionenassoziationsmodell. Die Ionenaktivitäten werden mittels der Davis Gleichung berechnet. PHREEQC ermöglicht die Berechnung irreversibler Reaktionen, Mischung von Lösungen, Mineral- und Gasgleichgewichten sowie Oberflächenkomplexierungs- und Ionenaustauschreaktionen. Der Code beinhaltet folgende Größen:

- (1) Speziation und Sättigungsindex
- (2) Reaktionspfad
- (3) advektiven Transport
- (4) Inverse Modeling¹

¹ Berechnung der Reaktionen einer Lösung mit festen Phasen, die zu der experimentell beobachteten Lösungszusammensetzung geführt haben. Ergebnisse dieser Berechnungen sind nicht eindeutig, da die Kombination verschiedener Reaktionen zu dem gleichen Ergebnis führen kann.

PHREEQC beinhaltet als Transport-Tool ein Kaskadenmodell. Die experimentell bestimmte Dispersion wird verwendet um über die Anzahl der Kaskaden die numerische Dispersion der gemessenen Dispersion anzugleichen.

TRANS_EQL wurde am Institut für Nukleare Entsorgungstechnik entwickelt und besteht aus dem Transportcode DIFMOD (Kienzler und Köster 1985), der iterativ mit dem Speziationscode MINEQL (Schweingruber 1981) gekoppelt wurde. DIFMOD basiert auf der allgemeinen Advektions-Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung von radioaktivem Zerfall und Quell- und Senkentermen:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{tot} = \nabla(D \cdot \nabla c) - \nabla(\bar{v} \cdot c) - \lambda \cdot c + q_1(c_0 - c) - k \cdot c \quad (1)$$

c_{tot} : Gesamtkonzentration in fester und flüssiger Phase

c : Konzentration in Lösung

D : hydrodynamischer Dispersionstensor

v : Strömungsgeschwindigkeit

q_1 : Reaktionsrate

c_0 : Maximalkonzentration

λ : Zerfallskonstante

k : Reaktionsrate

t : Zeit

Die Differentialgleichung wird mittels eines impliziten Crank Nicolson Verfahrens gelöst. Der iterativ gekoppelte Speziationscode MINEQL verfügt nicht explizit über die Möglichkeit Ionenaustauschreaktionen zu berechnen. Daher wurde der Ionenaustausch mit einer zusätzlichen Spezies X und zwei Reaktionen eingeführt:



Die Werte der Gleichgewichtskonstanten $\log K$ ergeben sich aus der Ionenaustauschreaktion



zu:

$$\log[Ca^{2+}] + \log[SrX] - \log[CaX] - \log[Sr^{2+}] = \log K_{Sr/Ca} \quad (5)$$

Die Gleichungen (2) und (3) können umformuliert werden:

$$SrX = K_1 \cdot [Sr^{2+}] \cdot [X] \quad (6)$$

$$CaX = K_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [X] \quad (7)$$

Gleichung (6) und (7) eingesetzt in (5) ergibt:

$$K_{Sr/Ca} = \frac{K_1}{K_2} \quad (8)$$

Für die Ionenaustauschreaktion kommt es nach (8) nur auf das Verhältnis der Reaktionskonstanten der Reaktionen (2) und (3) (K_1 und K_2) an. Für den Fall, daß der Ionenaustauscher von einer Spezies voll belegt ist (z.B. Ca), die dann teilweise durch eine andere (z.B. Sr) verdrängt wird, müssen die Reaktionskonstanten K_1 und K_2 so groß gewählt werden, daß die vollständige Belegung des Austauschers sichergestellt ist. Für die Praxis reichen hierzu in der Regel Werte von $\log K_1$ und $\log K_2 > 10$ aus.

Ergebnisse der Modellrechnungen mit PHREEQC und TRANS_EQL werden mit Ergebnissen der Codes IMPACT und TRIO-EF verglichen.

IMPACT verwendet für Transportrechnungen analog zu PHREEQC ein Kaskadenmodell. Die Beschreibung der chemischen Wechselwirkungen basiert auf dem Konzept der „phenomenological mechanisms“ (Jauzein, et al. 1989).

TRIO-EF ist ein objektorientierter Finite Elemente Code, der zur Beschreibung, atmosphärischer Dispersion, sowie thermohydraulischer und hydrogeologischer Phänomene entwickelt wurde. Das eingesetzte geochemische Modul wurde wie für TRANS_EQL aus dem Speziationscode MINEQL entwickelt (Chupeau 1991), (Abdenour-Pfiffer 1994).

Experimente

Die in dieser Arbeit zur Verifizierung von PHREEQC und TRANS_EQL herangezogenen Experimente wurden den Veröffentlichungen von (Lefèvre, et al. 1993) und (Trontignon, et al. 1997) entnommen.

Es handelt sich hierbei um zwei Säulenversuche (SOLEX, IONEX) an einem Sand-Ton System (96 % Quarz und Feldspat, 1 % Calcit, Ton 3 %) mit wäßrigen Lösungen von SrCl_2 und CaCl_2 . Für beide Versuche wurden die Säulen zuerst mit einer Sr freien Lösung equilibriert. Danach wurde ein Sr-Puls aufgegeben. Die Dauer des Sr-Pulses war so bemessen, daß innerhalb der Pulsdauer das effektive Porenvolumen (V_p) der Säule zweimal ausgetauscht wurde (**Tabelle 1**).

Beim SOLEX Experiment wurde eine 7.15×10^{-5} M SrCl_2 -Lösung aufgegeben, wodurch in der Säule Porenlösungen auftraten, die bezüglich SrCO_3 (im Gleichgewicht mit Calcit und atmosphärischem CO_2 (**Tabelle 2**)) übersättigt waren. Ob in diesen Porenlösungen SrCO_3 -Fällung auftrat wurde im Experiment nicht überprüft.

Um die SrCO_3 -Fällung auf jeden Fall zu verhindern, wurde im IONEX Experiment 9.3×10^{-6} molares SrCl_2 der 4.69×10^{-3} molaren CaCl_2 -Lösung zugegeben. Die Sr-Sorption konnte in diesem Fall ausschließlich durch Sr/Ca-Ionenaustausch ohne SrCO_3 -Fällung beschrieben werden. Die von Lefèvre et al. (Lefèvre, et al. 1993) durch Modellrechnungen angepaßte Gleichgewichtskonstante der Reaktion (4) ergab sich zu: $K_{Sr/Ca} = 1.05$. Die der Modellierung zu Grunde gelegten Reaktionen sind in **Tabelle 2** aufgeführt.

experiment	equilibration solution	injection		elution solution
		volume	solution composition	
SOLEX	Wasser	2 V _p	SrCl ₂ 7.15·10 ⁻⁵ M	CaCl ₂ 4.63·10 ⁻³ M
IONEX	CaCl ₂ 4.69·10 ⁻³ M	2 V _p	SrCl ₂ 9.3·10 ⁻⁵ M CaCl ₂ 4.69·10 ⁻³ M	CaCl ₂ 4.69·10 ⁻³ M

Tabelle 1: Experimentelle Durchführung des SOLEX und IONEX Experiments (Trontignon, et al. 1997).

Reaktionen				Gleichgewichtskonstanten log K
H ₂ O	<=>	H ⁺	+ OH ⁻	-14
H ₂ CO ₃ [*]	<=>	HCO ₃ ⁻	+ H ⁺	-6.3
HCO ₃ ⁻	<=>	CO ₃ ²⁻	+ H ⁺	-10.3
CO ₂ (g) + H ₂ O	<=>	H ₂ CO ₃ [*]		-1.47
CaCO ₃	<=>	Ca ²⁺	+ CO ₃ ²⁻	-8.42
SrCO ₃	<=>	Sr ²⁺	+ CO ₃ ²⁻	-9.03
Ca _f ²⁺ + Sr ²⁺	<=>	Ca ²⁺	+ Sr _f ²⁺	0.021

Tabelle 2: Zur Modellierung des SOLEX und IONEX Experiments berücksichtigte Reaktionen (Lefèvre, et al. 1993).

Code	Reaktionen	log K
PHREEQC	Ca ²⁺ + 2 X <=> CaX ₂	0.87
	Sr ²⁺ + 2 X <=> SrX ₂	0.91
TRANS_EQL	Ca ²⁺ + 2 X <=> CaX ₂	10
	Sr ²⁺ + 2 X <=> SrX ₂	10.5

Tabelle 3: Beschreibung der Sr/Ca-Ionenaustauschreaktion für die Codes PHREEQC und TRANS_EQL.

Modellierung des SOLEX und IONEX Experiments mit PHREEQC und TRANS_EQL

Für die Codes TRANS_EQL und PHREEQC muß zur Modellierung des IONEX und SOLEX Experiments die von Lefèvre et al. angegebene Sr/Ca-Ionenaustauschreaktion ((4), Tabelle 2) umformuliert werden (Tabelle 3).

In **Abbildung 1** und **Abbildung 2** sind die mit Hilfe von PHREEQC und TRANS_EQL berechneten Durchbruchkurven des IONEX und SOLEX Experiments sowie die Meßdaten dargestellt. Die erzielte Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Experiment entspricht derjenigen, die mit anderen Codes (TRIO-EF, IMPACT) erzielt wird (Trontignon, et al. 1997). Die geringen Abweichungen zwischen den Codes sind auf unterschiedliche Diskretisierungen und Formulierungen der Sr/Ca-Ionenaustauschreaktion zurückzuführen.

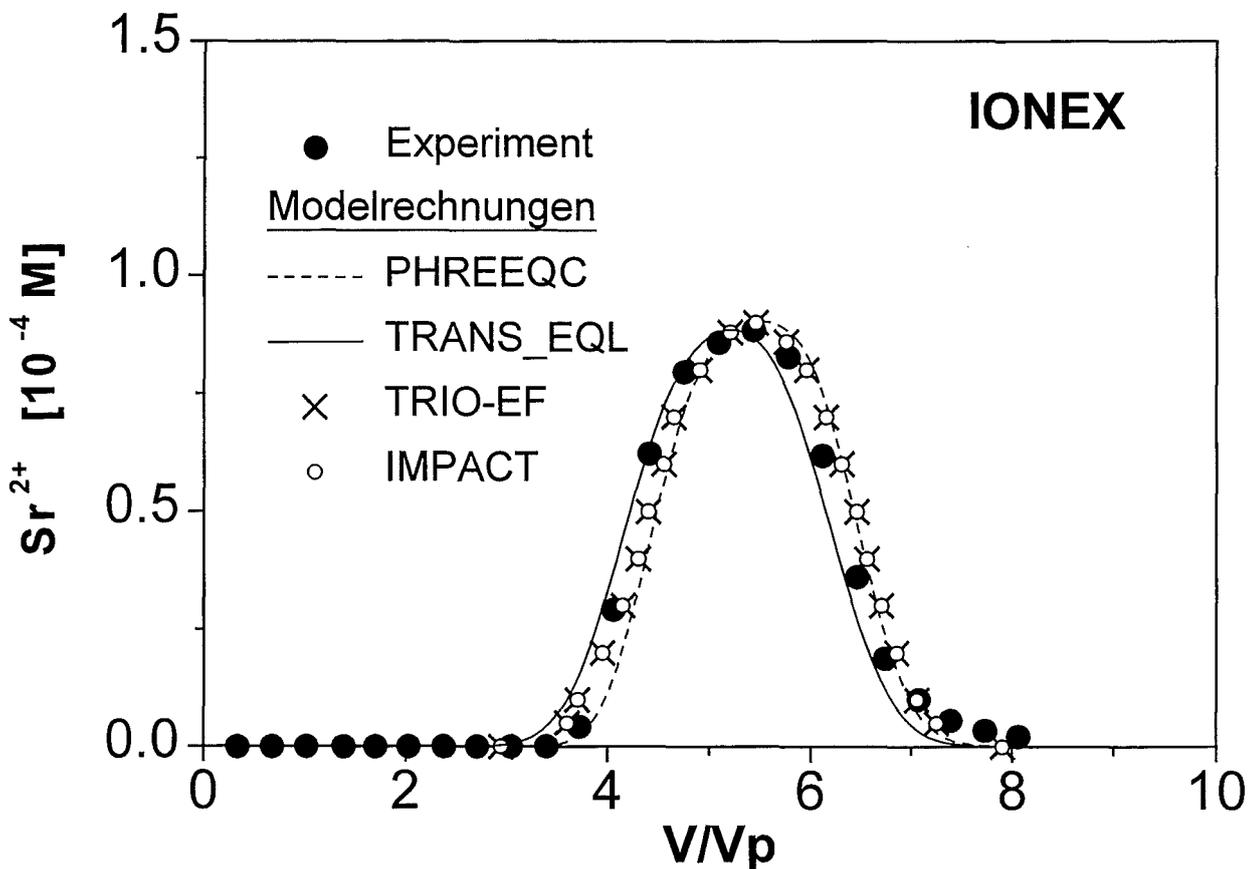


Abbildung 1: Vergleich experimenteller Daten des IONEX Experiments mit Modellrechnungen mit PHREEQC, TRANS_EQL, IMPACT und TRIO-EF (Trontignon, et al. 1997).

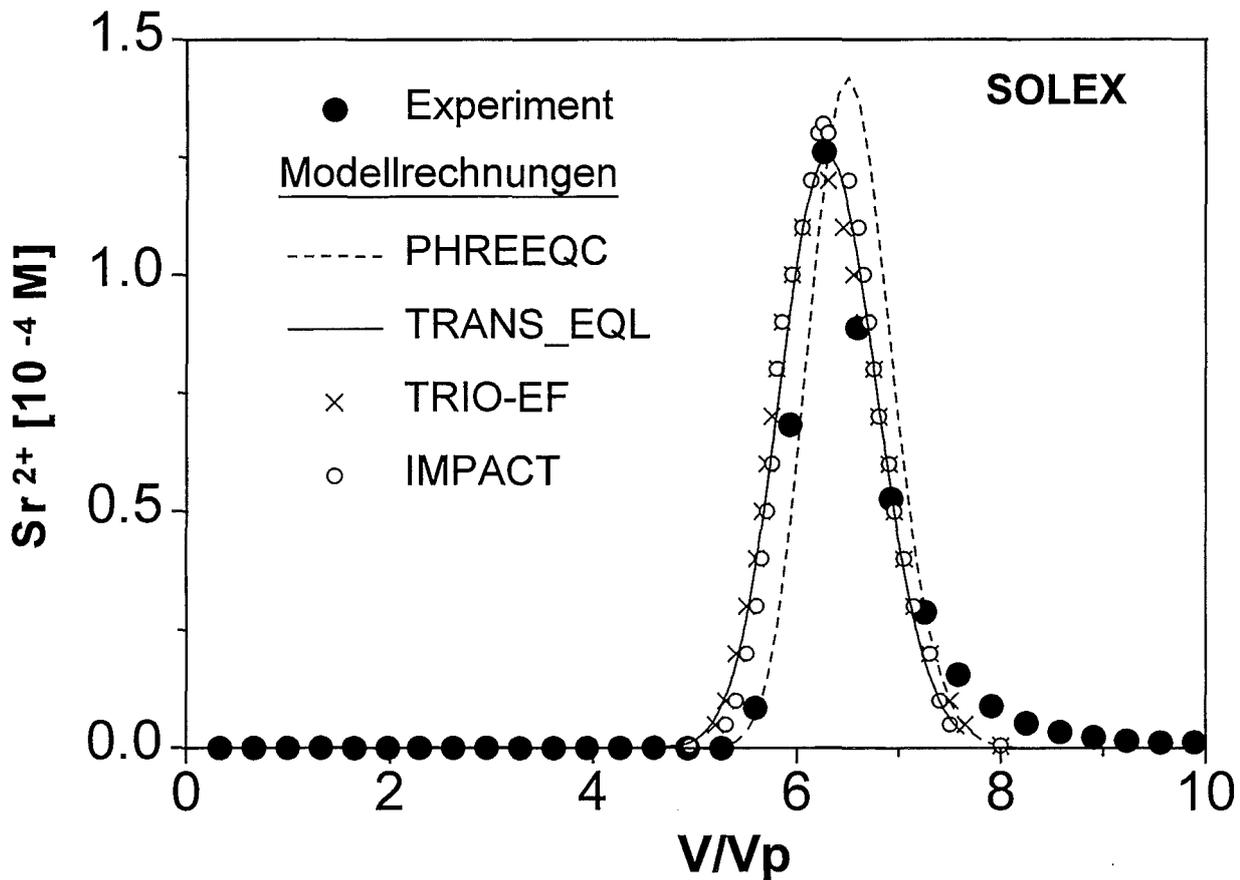


Abbildung 2: Vergleich experimenteller Daten des SOLEX Experiments mit Modellrechnungen mit PHREEQC, TRANS_EQL, IMPACT und TRIO-EF (Trontignon, et al. 1997).

Treten im SOLEX Experiment tatsächlich Fällungs- und Auflösungsreaktionen auf ?

Lefèvre et al., 1993 (Lefèvre, et al. 1993) und Trontignon et al., 1995 (Trontignon, et al. 1997) setzten bei der Modellierung des SOLEX Experiments voraus, daß Sr bei einer Übersättigung von SrCO_3 ausgefällt wird. Modellrechnungen mit PHREEQC unter der Annahme, daß Sr übersättigt in Lösung verbleibt, zeigen keine Unterschiede im Verlauf der berechneten Sr-Durchbruchskurve (**Abbildung 3**). SrCO_3 übersättigte Lösungen durch kinetische Einflüsse sind im Rahmen der kurzen Kontaktzeiten des Experiments (Durchsatz von 1 V_p in 26 min) denkbar. Der in der Modellierung auftretende maximale Sättigungsindex (SI) beträgt 0.56. Das SOLEX-Experiment läßt aufgrund seiner Durchführung keine Unterscheidung zu ob Sr übersättigt in Lösung vorliegt oder ob SrCO_3 -Fällung auftritt.

Modellrechnungen zeigen, daß durch Variation der Länge des aufgegebenen Sr-Pulses eine experimentelle Unterscheidung beider Mechanismen (Fällung oder Übersättigung) möglich ist. Dies gilt bei sonst unveränderten experimentellen Bedingungen ab einer aufgegebenen Sr-Menge, die - bei gleicher Sr-Konzentration der aufgegebenen Lösung - etwa 10 Porenvolumina entspricht (**Abbildung 4**).

Verlängert man die Sr-Pulslänge bis auf 100 effektive Porenvolumina, so läßt sich der Grad der Übersättigung sehr empfindlich aus den Sr-Durchbruchskurven bestimmen (**Abbildung 5**). Experimente dieser Art sind daher geeignet um kinetisch gehemmte Sorptionsprozesse mittels Säulenversuchen zu bestimmen.

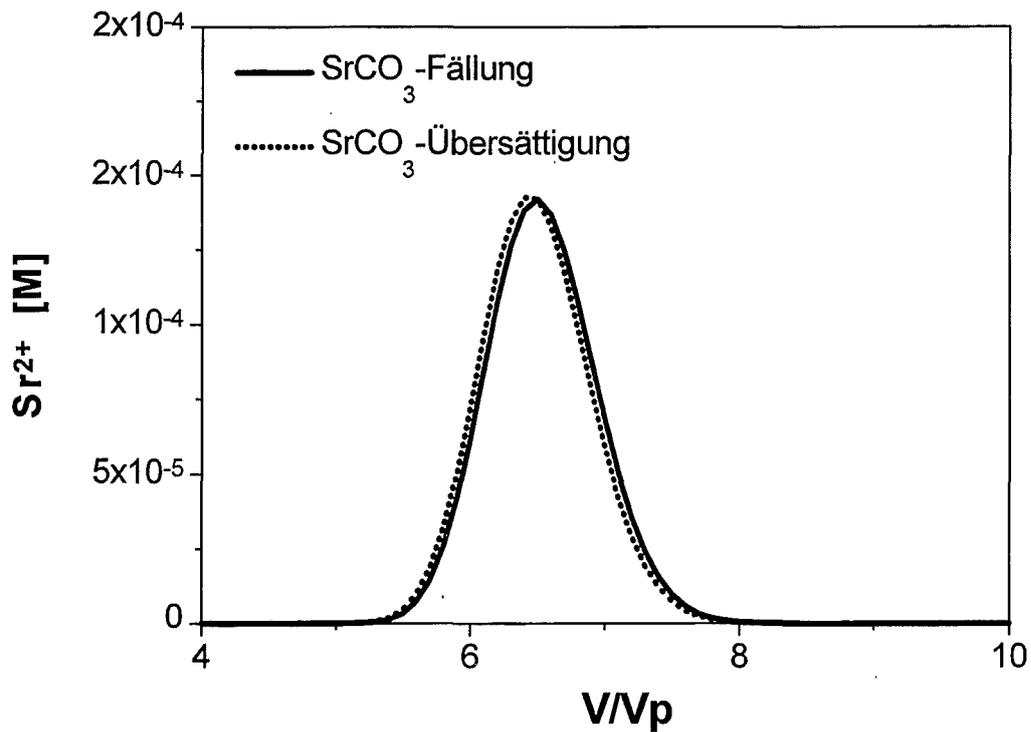


Abbildung 3: Modellierung des SOLEX Experiments mit und ohne SrCO_3 -Fällung.

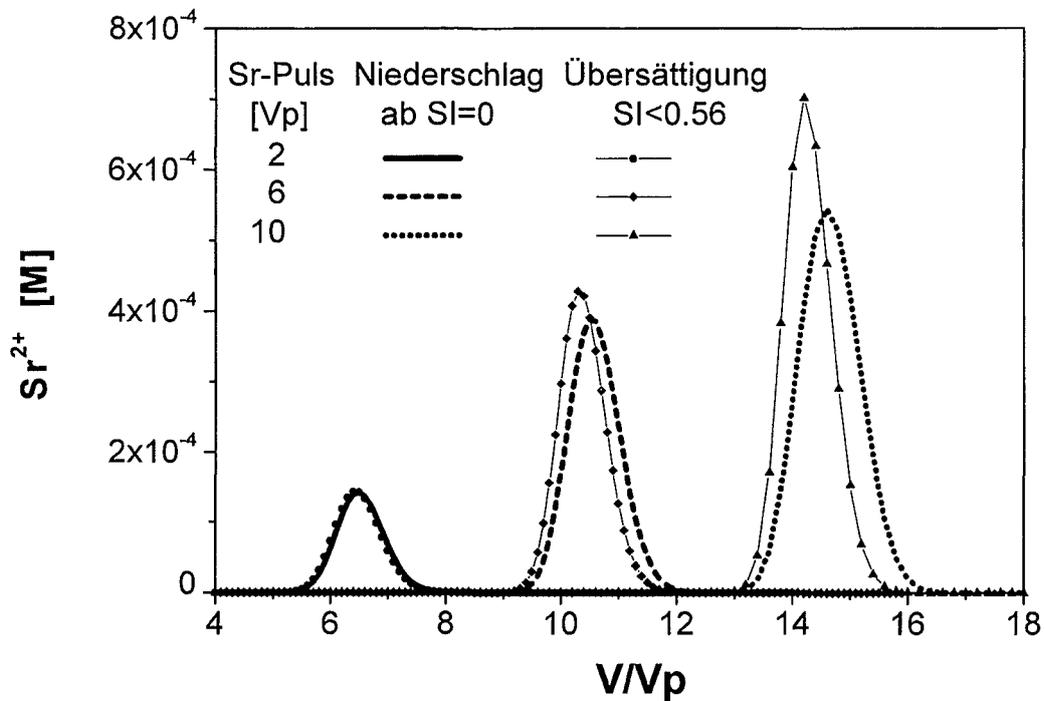


Abbildung 4: Modellrechnungen für das SOLEX Experiment für unterschiedliche Längen des Sr-Aufgabepulses.

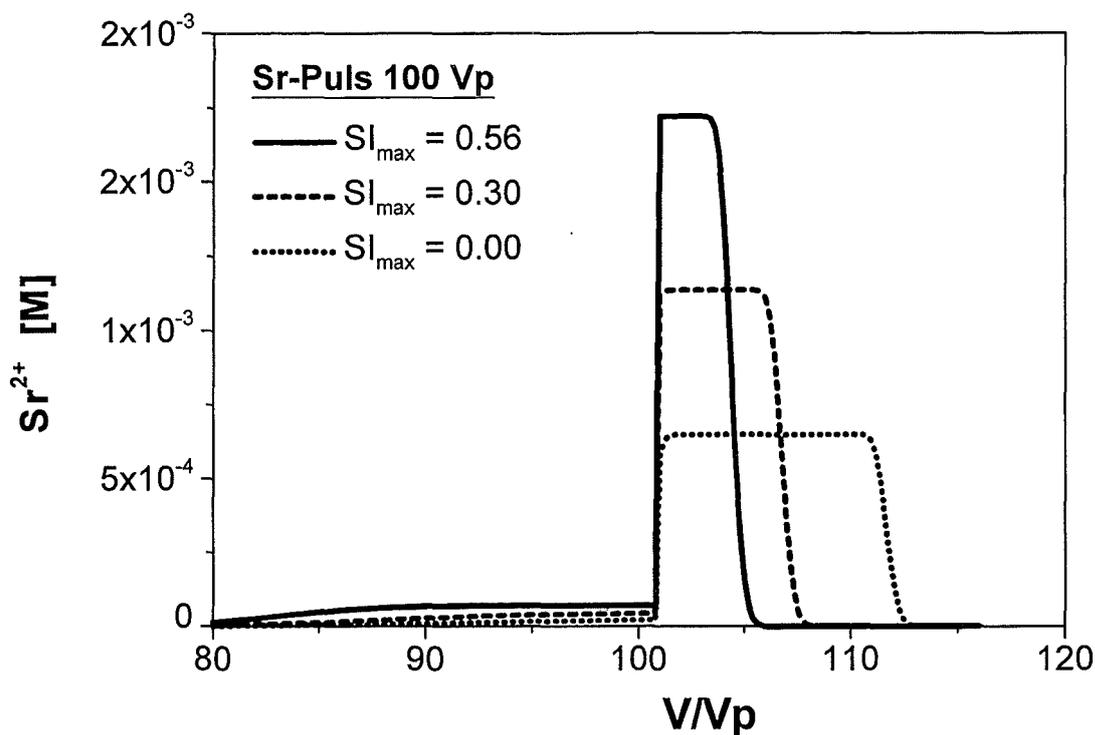


Abbildung 5: Modellrechnungen für das SOLEX Experiment für unterschiedliche Sättigungsindices bei einer Länge des Sr-Aufgabepulses von 100 effektiven Porenvolumina.

Sorptionisothermen des SOLEX und IONEX Experiments

Die Durchbruchkurven des IONEX und SOLEX Experiments werden zur Ermittlung der Adsorptionisothermen mit dem von Bürgisser et al., 1993 publizierten Verfahren (Bürgisser, et al. 1993) ausgewertet. Die Anpassung der Adsorptionisothermen mit einem Freundlichansatz

$$c_{\text{sorbiert}} = A \cdot c_{\text{gelöst}}^b \quad (9)$$

führt zu Exponenten b von 0.93 ± 0.02 (**Abbildung 6**). Da im Falle eines Exponenten $b = 1$ die Freundlichisotherme in eine lineare Abhängigkeit der sorbierten von der gelösten Stoffmenge übergeht (K_d -Ansatz),

$$c_{\text{sorbiert}} = K_d \cdot c_{\text{gelöst}} \quad (10)$$

kann sowohl das IONEX wie auch das SOLEX Experiment in guter Näherung mit diesem Ansatz beschrieben werden.

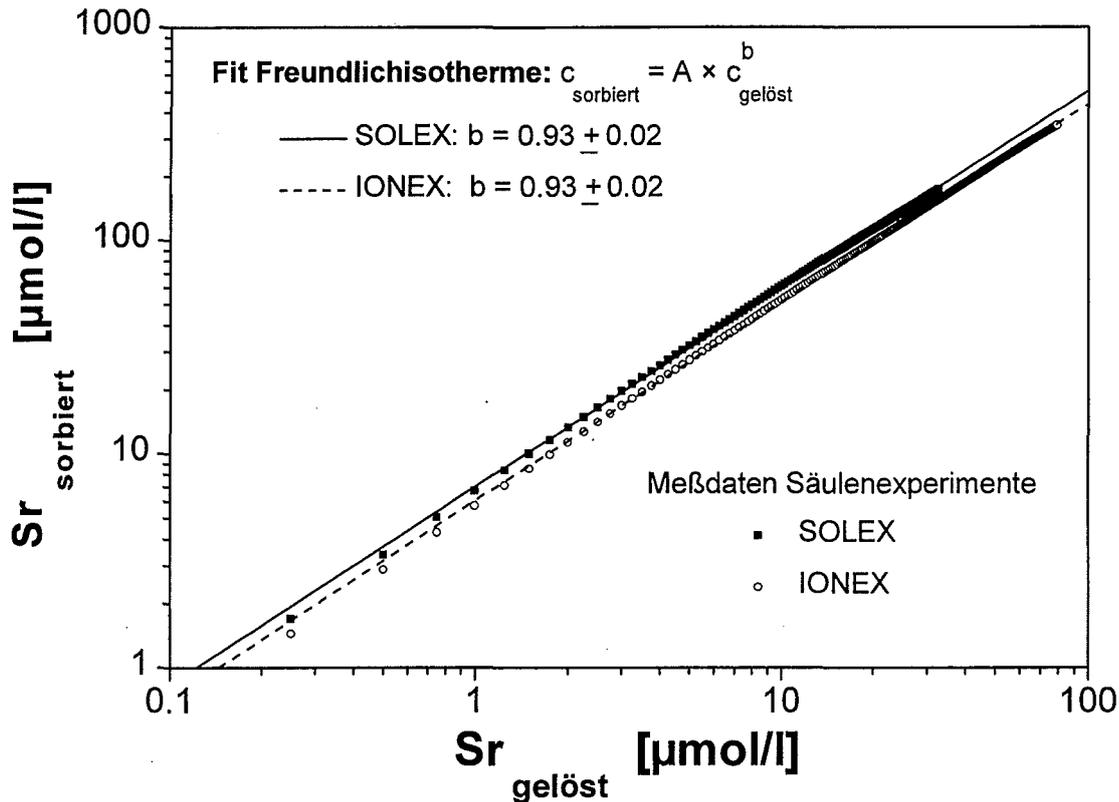


Abbildung 6: Sorptionsisothermen bestimmt aus den Sr-Durchbruchskurven des SOLEX und IONEX Experiments nach Bürgisser et al., 1993 (Bürgisser, et al. 1993).

Diskussion und Schlußfolgerungen

Mit den am INE implementierten Codes TRANS_EQL und PHREEQC ließen sich sowohl durch den Vergleich mit experimentellen Meßdaten des IONEX und SOLEX Experiments sowie durch Codevergleich mit TRIO-EF und IMPACT übereinstimmende Ergebnisse erzielen. Berechnete Sr-Durchbruchskurven wiesen geringfügige Unterschiede auf, die auf unterschiedliche Diskretisierung und/oder Beschreibung des Sr/Ca-Ionenaustauschs zurückzuführen sind.

Der von Lefèvre et al. (Lefèvre, et al. 1993) postulierte Niederschlag von SrCO_3 kann mit den hier vorgestellten Modellrechnungen weder widerlegt noch bestätigt werden. Dies liegt nicht an einer unzureichenden Beschreibung durch die verwendeten Speziationscodes, sondern an der Art der Durchführung des SOLEX Experiments, die keine experimentelle Unterscheidung zwischen SrCO_3 -Fällung aus der Lösung oder SrCO_3 -Übersättigung allein aus der Sr-Durchbruchskurve zuläßt. Durch ergänzende Modellrechnungen kann gezeigt werden, daß ein deutlich verlängerter Sr-Aufgabepuls diese Unterscheidung ermöglicht. Versuche mit deutlich verlängerten Sr-Pulslängen erlauben Aussagen, ob kinetisch kontrollierte Prozesse die Sr-Migration im betrachteten Wasser-Sediment-System beeinflussen oder ob ausschließlich thermodynamische Gleichgewichte die Sr/Ca-Sorptionsvorgänge bestimmen.

Literatur

Abdenmour-Pfiffer, M. (1994). *Etude hydrogéochimique et modélisation des phénomènes couplés transport-réactions liés au stockage de chaleur et/ou de déchets nucléaires dans les réservoirs géologiques*. PhD Thesis. Universität Louis Pasteur. Strasbourg.

Bürgisser, C. S., Cernik, M., Borkovec, M. und Sticher, H. (1993). *Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: an alternative to batch studies*. Environ. Sci. Technol. **27**(5): 943-948.

Chupeau, J. (1991). *Contribution à l'étude théorique et expérimentale du transfert des solutés en aquifère: application au tracage chimique d'un réservoir géothermique, apports de la modélisation couplée transport-géochimie*. PhD Thesis. Université Pierre et Marie Curie. Paris.

Jauzein, M., Andre, C., Margrita, R., Sardin, M. und Schweich, D. (1989). *A Flexible Computer Code for Modelling Transport in Porous Media: Impact*. Geoderma **44**: 95-113.

Kienzler, B. (1995). *A Coupled Migration/Speciation Code: - Demonstrated by Modelling the Migration of Americium in a Column*. Proc. Int. Conf. on Mathematics & Computations, Reactor Physics & Environ. Analysis, Portland, Oregon, USA, April 30 - May 4 1995.

Kienzler, B. und Köster, R. (1985). *Experimental and theoretical investigations of corrosion mechanics in cemented waste forms*. Nucl. Technol. **71**: 590-596.

Lefèvre, F., Sardin, M. und Schweich, D. (1993). *Migration of strontium in clayey and calcareous sandy soil: Precipitation and ion exchange*. J. Contam. Hydrol. **13**(1-4): 215-229.

Parkhurst, D. L. (1995). *User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report: **95-4227**.

Schweingruber, M. (1981). *User's guide for the extended MINEQL (EIR Version) standard subroutine/data library package*. NAGRA Report: **NTB-81-13**.

Trontignon, L., Fauré, M.-H., Stietel, A., Riglet-Martial, C., Sardin, M., Vitorge, P. und Lefèvre, F. (1997). *Intercomparison between TRIO-EF and IMPACT codes with reference to experimental strontium migration data*. J. Contam. Hydrol. **26**: 279-289.

Geochemische Modellierung von Transportvorgängen: Oberflächenkomplexierung

W. Schüßler, R. Artinger und B. Kienzler, Forschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Zusammenfassung

Am System Merck Seesand - Wasser wurden Batch- und Säulenversuche mit Cadmium durchgeführt. In den Batchversuchen bei pH 6 und 7 variierte die Cd Konzentration zwischen 10^{-9} - 10^{-3} mol/l. Bei den gleichen pH-Werten wurden Säulenversuche durchgeführt. Im Rahmen der experimentellen Fehler stimmen die Sorptionsisothermen für Batch- und Säulenversuche überein. Daher sind im untersuchten Wasser-Sediment-System die in Batchversuchen gemessenen Cd-Sorptionsdaten auf Säulenexperimente übertragbar.

Das in Batch- und Säulenversuchen beobachtete Cd-Sorptionsverhalten wird durch Oberflächenkomplexierungsmodelle beschrieben. Die zur Modellierung der Säulenversuche nötigen Parameter für die unterstellten Sorptionsmodelle werden allein aus den Batchversuchen und einer pH-Titration des Sediments mittels Parameteranpassung mit dem Programm FITEQL bestimmt. Die an die Sorptionsisothermen der Batchversuche angepaßten Parameter können in den Speziations-Code PHREEQC (Parkhurst 1995) übertragen werden. Experimentell bestimmte und mit PHREEQC berechnete Cd-Durchbruchskurven zeigen nur geringfügige Abweichungen.

Einleitung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Überprüfung und Entwicklung von Sorptions-, Transport- und Speziationsmodellen zur Beschreibung des Migrationsverhaltens von umweltgefährdenden Schadstoffen. Außerdem sollte untersucht werden inwiefern das in Batchversuchen beobachtete Sorptionsverhalten auf Säulenversuche übertragbar ist. Hierzu wurden Experimente zur Cd-Sorption im System Merck Seesand - Wasser durchgeführt.

Aufgrund des geringeren experimentellen Aufwands können in Batchversuchen mehr Parameter variiert werden als in Säulenversuchen. Batchversuchen sind jedoch statische Systeme und die Frage der Übertragbarkeit des beobachteten Sorptionsverhaltens auf ein dynamisches System muß geklärt werden.

Für Grundwasser-Sand-Systeme wird keine nennenswerte Kinetik der Cd-Sorption beobachtet (Christensen 1984a). Außerdem ist die Cd-Sorption in natürlichen Böden mit überwiegendem Sandanteil (Sandfraktion > 85 %) reversibel (Christensen 1984b). Daher sollte für das in dieser Arbeit untersuchte System Merck Seesand - Wasser das Cd-Sorptionsverhalten sowohl für Batch- wie für Säulenversuche durch reversible Gleichgewichtsreaktionen bestimmt und damit auch übertragbar sein.

Die Modellierung des Migrationsverhaltens von umweltgefährdenden Schadstoffen erfordert ein detailliertes Verständnis der auftretenden Rückhalte-mechanismen. Zur Beschreibung dieser Mechanismen werden in Performance Assessment Codes häufig Sorptionsisothermen verwendet, wohingegen „Research Codes“¹ elementare Prozesse wie Kolloidtransport, Oberflächenkomplexierung, Ionenaustausch, Fällungs- und Auflösungsreaktionen berücksichtigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Modellierungsansätze (Borkovec, et al. 1996, Bolton und Evans 1996), die Cd-Sorption im System Merck Seesand - Wasser mit unterschiedlichen Oberflächenkomplexierungsmodellen zu beschreiben. Parameteranpassungen für unterschiedliche Sorptionsmodelle - Ionenaustausch, Oberflächenkomplexierung, etc. - können mit Hilfe von Computerprogrammen, hier FITEQL (Herbelin und Westhall 1994), durchgeführt werden. Die zur Modellierung des Migrationsverhaltens von Cd unterstellten Sorptionsmodelle (Oberflächenkomplexierung) müssen für Transportrechnungen in Speziationscodes, in dieser Arbeit PHREEQC (Parkhurst 1995), übertragen werden.

Charakterisierung des verwendeten Wasser-Sediment-Systems

Sediment

Der in Batch- wie Säulenversuchen eingesetzte Seesand (Fa. Merck) wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf seine anorganischen Hauptkomponenten untersucht (Tabelle 1). Durch röntgendiffraktometrische Analysen wurde Quarz als dominierende Mineralphase (ca. 75 %) bestimmt. Die anderen 25% setzen sich insbesondere aus Feldspäten zusammen. Die Bestimmung der spezifischen Sedimentoberfläche erfolgte durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmet, Teller (BET). Als Adsorptivgas wurde Stickstoff verwendet. Für verschiedene Sandfraktionen ergaben sich Meßwerte von 0.1 - 1 m²/g. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde mit der Methode nach Mehlich zu 0.24 meq/100g bestimmt. Die Protonierungs- und Deprotonierungseigenschaften des Sediments wurden durch eine pH-Titration (Abbildung 1) bei einer Ionenstärke von I = 0.1 bestimmt.

SiO ₂	89.6 %
Al ₂ O ₃	6.2 %
K ₂ O	2.9 %
CaO	0.2 %
Fe ₂ O ₃	0.1 %

Tabelle 1: Zusammensetzung des Seesands (Merck) gemäß RFA.

¹ Definition gemäß (Zuidema und McKinley 1991)

Wasser

Das für die Batch- und Säulenversuche verwendete Wasser (im folgenden als Modellwasser bezeichnet) wurde im Labor angesetzt und entspricht in seiner Zusammensetzung einem typischen oberflächennahen Grundwasser (Tabelle 2). Die Zusammensetzung des Modellwassers wurde mittels ICP-AES, ICP-MS, HPIC und direkte Titration (HCO_3^-) bestimmt.

	Konzentration (mol/l)		Konzentration (mol/l)
Na	$1.46 \cdot 10^{-3}$	F	-
K	$0.16 \cdot 10^{-3}$	Cl*	pH 7: $1.46 \cdot 10^{-3}$, pH 6: $1.56 \cdot 10^{-3}$
Mg	$0.24 \cdot 10^{-3}$	SO ₄	$0.74 \cdot 10^{-3}$
Ca	$0.85 \cdot 10^{-3}$	PO ₄	-
Al	$4.11 \cdot 10^{-5}$	HCO ₃ (Alkalinität)	$1.02 \cdot 10^{-3}$
Fe	$2.00 \cdot 10^{-5}$	SiO ₂	$0.51 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2: Zusammensetzung des Modellwassers. *Die Cl-Konzentration wird durch pH-Einstellung des konditionierten Wassers mit HCl (pH 7.8 → pH 7/6) von ursprünglich $1.26 \cdot 10^{-3}$ auf ca. $1.46/1.56 \cdot 10^{-3}$ mol/l erhöht.

Experimentelle Methoden

pH-Titration des Sediments

Potentiometrische Titrationsdaten an festen Phasen können in Gegenwart einfacher Elektrolytlösungen zur Bestimmung von Hydroxylgruppen-Konzentrationen an Oberflächen als auch zur Ermittlung inhärenter Oberflächenprotonierungs- bzw. deprotonierungskonstanten der amphoteren SOH-Gruppen verwendet werden. Die direkte Bestimmung von inhärenten Säure-Base-Konstanten bzw. Hydroxylgruppen-Konzentrationen gilt unter der Annahme, daß für den Verbrauch von H^+ und OH^- -Ionen ausschließlich das amphotere Verhalten der SOH-Gruppen verantwortlich ist. Die Auflösung von festen Phasen in Verbindung mit Ionenaustauschreaktionen, welche insbesondere bei Tonmineralien auftreten, kann den Verbrauch von H^+ und OH^- -Ionen störend beeinflussen. Da der Tonanteil des Seesands mit <0.1 % jedoch sehr gering ist, sollte diesem Effekt keine große Bedeutung zukommen. Bei einem gewählten pH-Bereich von 3 bis 9 sollten zudem Auflösungserscheinungen vernachlässigbar sein und unter Berücksichtigung der Elektrolytlösung sowohl die SOH-Konzentration als auch die Säure-Basen-Konstanten der SOH-Gruppen bestimmt werden können.

Die Ladung an der Sedimentoberfläche kann aus der zugesetzten Säure- und Basekonzentration (c_a , c_b), einer pH-Messung und der eingewogenen Sedimentmasse (m) bestimmt werden:

$$Q = \frac{c_a - c_b + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m} \quad (1)$$

Die OH⁻ Konzentration wird aus dem Ionenprodukt des Wassers bestimmt:

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (2)$$

Die Oberflächenladung ergibt sich mit (1) und (2) und der Beziehung $pH = -\log [H^+]$ zu:

$$Q = \frac{c_a - c_b + \frac{K_{H_2O}}{10^{-pH}} - 10^{-pH}}{m} \quad (3)$$

Die Titration des Seesands wurde bei einem Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis von 50 ml Wasser / 8 g Seesand² durchgeführt.

Batchexperimente

Es wurden Versuche unter Laboratmosphäre und unter 100 % Argon durchgeführt. Hierbei wurde kein signifikanter Einfluß auf das Sorptionsverhalten von Cd festgestellt. Auch die Verwendung von Puffern (pH 6: MES 10⁻³ M und pH 7: PIPES 10⁻³ M) beeinflusste die Cd-Sorption nicht merklich. Im folgenden wird daher keine Unterscheidung der Meßpunkte für unterschiedliche experimentelle Bedingungen vorgenommen.

Es wurden Batchexperimente mit konstanter Cd-Zugabe und Variation des pH-Wertes von 3 bis 9 (pH-Edge) durchgeführt. Bei gepufferten pH-Werten von 6 (MES 10⁻³ M) und 7 (PIPES 10⁻³ M) wurden Sorptionsisothermen aufgenommen. Zur Untersuchung der Sorptionskinetik wurde der zeitliche Verlauf der Cd-Sorption über einen Zeitraum von 1 h bis zu 20 d untersucht. Die Cd-Konzentration in Lösung wurde mittels ICP-MS bestimmt. Die sorbierte Menge Cd ergibt sich aus der Differenz der eingesetzten Cd-Menge und der Cd-Konzentration in der Lösung unter Berücksichtigung des Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnisses.

$$c_{\text{sorbiert}} = (c_0 - c_{\text{gelöst}}) \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

c_0 : Ausgangs Cd-Konzentration

Das Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis betrug für alle Batchexperimente 10 ml Modellwasser / 2.5 g Seesand³.

² Das Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis der Seesandtitration ist durch die verwendete Titrationsvorrichtung bedingt.

³ Das Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis der Batchexperimente wurde in Anlehnung zu (Klotz und Lang 1996) gewählt.

Säulenexperimente

Der Seesand wurde in Plexiglassäulen (Länge 50 cm, Ø 5 cm) „gestört“ eingebaut (Klotz 1991). Die Bestimmung der hydraulischen Parameter der Säulen erfolgte mit Br^- als konservativem Tracer. Der zeitliche Verlauf der Cd-Konzentration im Eluat wurde mittels einer Cd-sensitiven Elektrode on-line und anhand von gesammelten Fraktionen über ICP-MS bestimmt.

Ergebnisse

pH-Titration des Seesands

Abbildung 1 zeigt die pH-Titration von Merck Seesand bei einer Ionenstärke von $I = 0.1$. Der Ladungsneutralpunkt (PZC = point of zero charge) liegt bei pH 3.9. Da reiner Quarz einen pH_{PZC} von ca. 2 zeigt (Stumm und Morgan 1996), deutet dies auf eine zusätzliche Oberflächenbelegung des Seesands mit anderen Mineralphasen hin. In Frage kommen hierfür aufgrund der RFA-Analyse (Tabelle 1) insbesondere Alkalifeldspäte und/oder Eisenhydroxide wie Hämatit.

Sorptionskinetik

Der Einfluß der Kontaktzeit auf die Cd-Sorption ist in Abbildung 2 dargestellt. Im Bereich von 6 Minuten bis 20 Tage ändert sich die sorbierte Cd Menge von 1.4×10^{-8} mol/g auf 1.7×10^{-8} mol/g. Dies hat eine Änderung des Sorptionskoeffizienten (R_s -Wert) von 2.5 ± 0.6 ml/g auf 3.7 ± 0.6 ml/g zur Folge. Die zeitliche Änderung der Cd-Sorption ist jedoch so schwach ausgeprägt, daß in Cd-Säulenversuchen mit Aufenthaltszeiten t_A von einigen Stunden bis einigen 10 h ($t_A = v_f/l$, v_f : Filtergeschwindigkeit, l : Säulenlänge) das gleiche Sorptionsverhalten wie in Batchversuchen erwartet wird.

Einfluß des pH-Wertes (pH-Edge)

Abbildung 3 zeigt das Sorptionsverhalten von Cd für pH-Werte zwischen 4 und 9. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Cd-Sorption, insbesondere ab $\text{pH} > 6.5$, stark zu, bis bei $\text{pH} 8.4$ nahezu die gesamte eingesetzte Cd-Menge sorbiert ist.

Durchbruchskurven

Die durchgeführten Säulenversuche zeigen eine starke Abhängigkeit der Cd-Durchbruchskurven vom pH-Wert. Ein zunehmender pH-Wert führt zu einer verstärkten Retardierung (Abbildung 4), was auf eine stärkere Cd-Sorption am Seesand in der Säule zurückzuführen ist. Die aus den Ergebnissen der Batchversuche (pH-Edge, Abbildung 3) erwartete weitere Zunahme der Cd-Retardierung über den im Säulenversuch untersuchten pH-Bereich (6-7) hinaus wird durch Messungen von Huber und Frimmel 1994 an einem vergleichbaren System bestätigt.

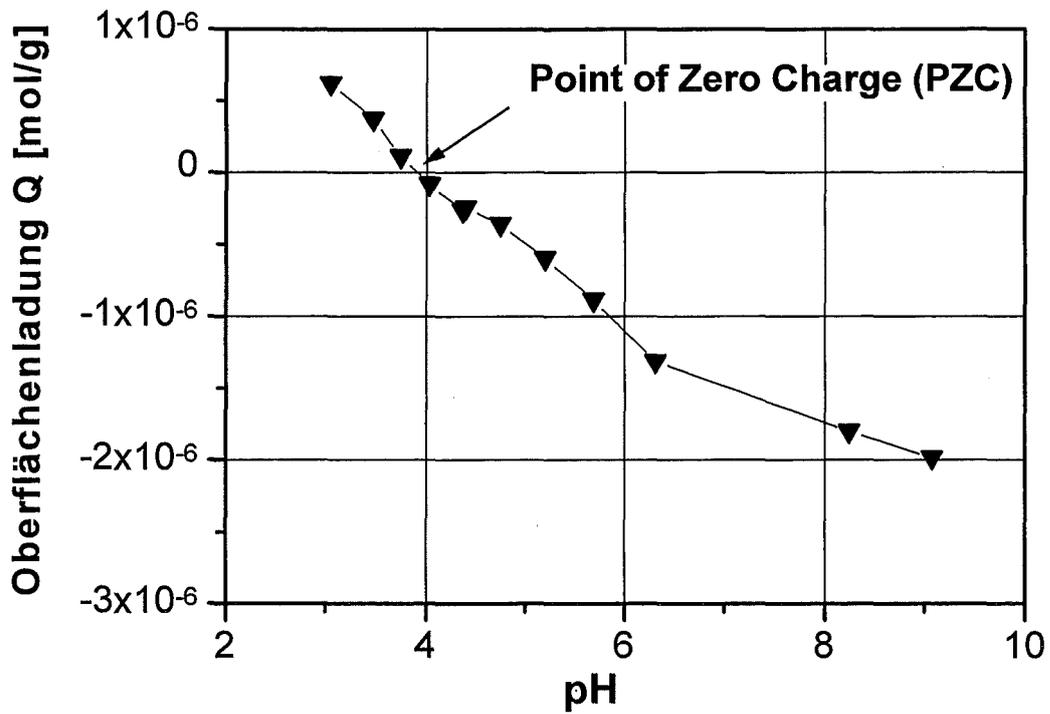


Abbildung 1: pH-Titration von Merk Seesand bei $I = 0.1$.

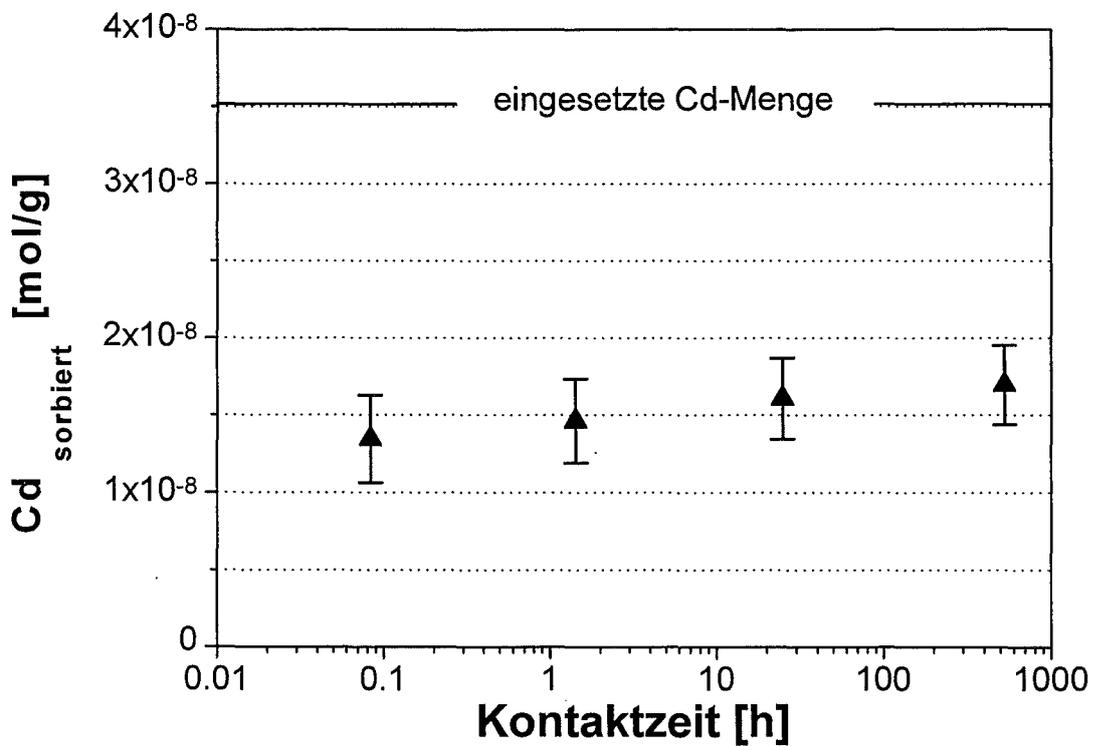


Abbildung 2: Cd-Sorption bei konstanter Cd-Zugabe ($c_0 = 8.9 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) für unterschiedliche Kontaktzeiten bei $\text{pH} 7$.

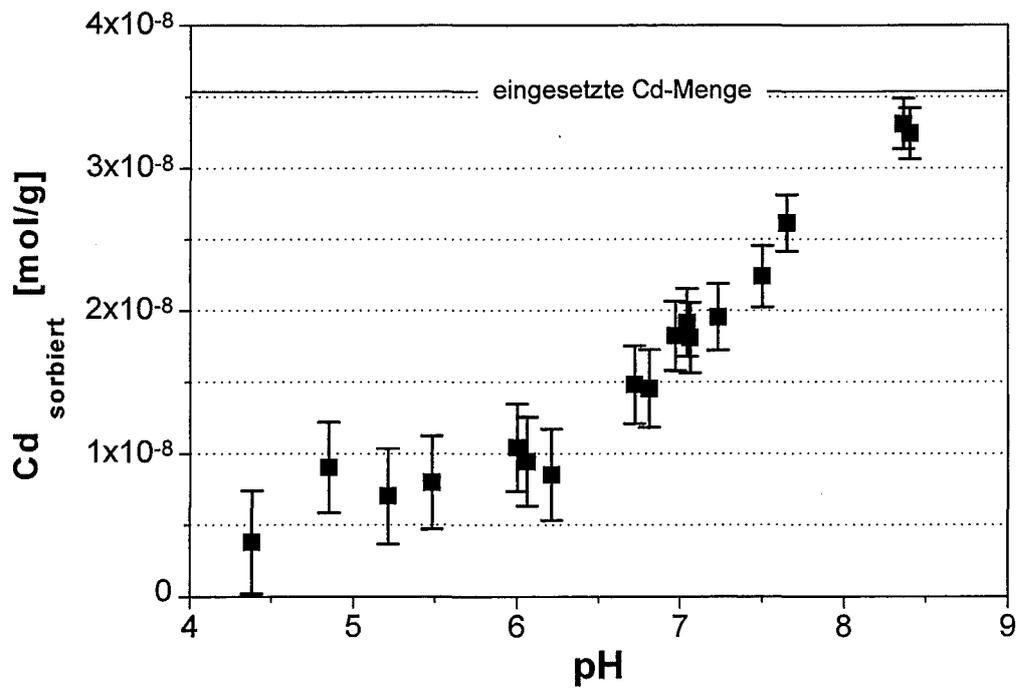


Abbildung 3: Cd-Sorption bei konstanter Cd-Zugabe ($c_0 = 8.9 \times 10^{-6}$ mol/l) in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH-Edge).

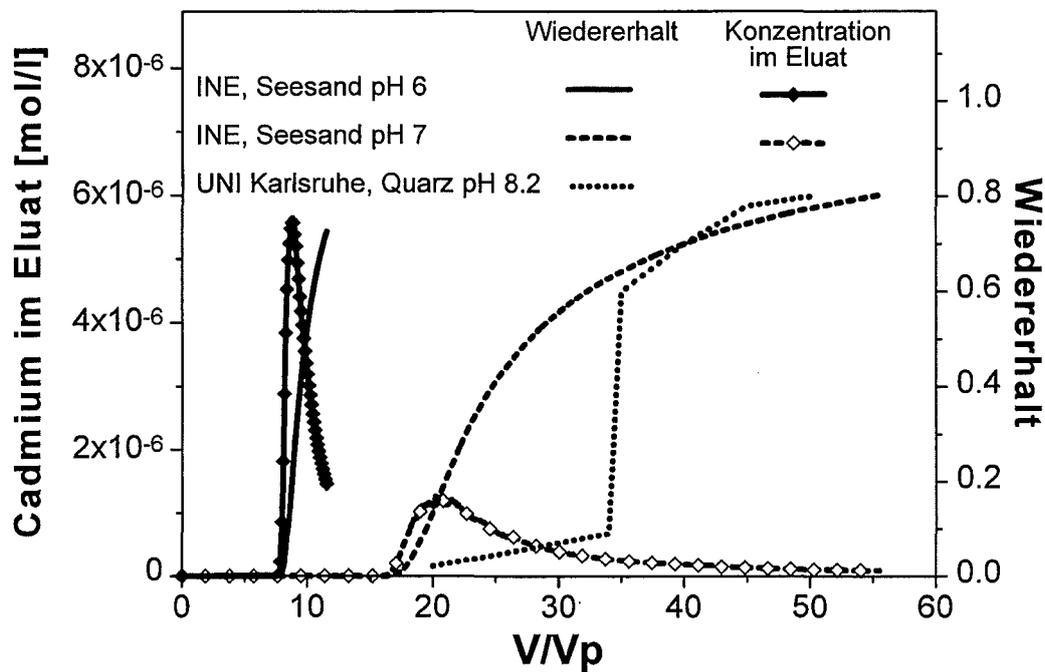


Abbildung 4: Cd-Durchbruchskurven und Wiedererhalte für Säulenversuche mit Seesand und Quarz in Abhängigkeit vom pH-Wert. pH 6 und 7: diese Arbeit. Wiedererhaltskurve bei pH 8.2: (Huber und Frimmel 1994). V/V_p : Verhältnis von Eluatvolumen zu effektivem Porenvolumen der Säule.

Modellierung der Batch- und Säulenexperimente

I. Performance Assessment Modellierung (Sorptionsisothermen/Sorptionskoeffizienten)

Aus den voneinander unabhängigen Batch- und Säulenversuchen können innerhalb des experimentellen Fehlers jeweils vergleichbare Adsorptionsisothermen für Cadmium bestimmt werden (Abbildung 5). Hierbei werden die Sorptionsisothermen aus den Säulenversuchen nach dem bei Bürgisser, et al. 1993 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens ist zum einen das Vorliegen des chemischen Gleichgewichts, zum anderen muß die Pecletzahl (Pe) der Säule größer gleich 50 sein. Pe ergibt sich aus dem gemessenen longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_l , der Filtergeschwindigkeit v_f , der effektiven Porosität ε und der Säulenlänge l :

$$Pe = \frac{v_f \cdot l}{\varepsilon \cdot D_l} \quad (5)$$

Da die Pecletzahlen der in Abbildung 4 dargestellten Säulenversuche Werte von $Pe_{pH\ 6} = 1500$ und $Pe_{pH\ 7} = 900$ aufweisen und im Bereich der Aufenthaltszeiten in der Säule (einige bis einige 10 h) kein wesentlicher Einfluß von Sorptionskinetik (Abbildung 2) beobachtet wird, sind die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Verfahrens erfüllt. Die Adsorptionsisotherme wird durch Integration des Abfalls der Durchbruchskurve (Tailing) erhalten:

$$c_{sorbirt} = \frac{\varepsilon}{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \int_0^{c_{gelöst}} \left(\frac{V(c'_{gelöst})}{V_p} - 1 \right) \cdot dc'_{gelöst} \quad (6)$$

- ρ_s : Feststoffdichte des Sediments in der Säule
- ε : effektive Porosität
- V : eluiertes Flüssigkeitsvolumen
- V_p : effektives Porenvolumen
- $c_{gelöst}$: gelöste Stoffmenge im Eluat [mol/l]
- $c_{sorbirt}$: am Sediment sorbierte Stoffmenge [mol/g]

Abbildung 6 zeigt die aus den Sorptionsisothermen der Batch- und Säulenversuche berechneten Sorptionskoeffizienten (R_s -Werte). Der R_s -Wert ergibt sich aus:

$$R_s = \frac{c_{sorbirt}}{c_{gelöst}} \cdot \frac{V}{m} \quad \left[\frac{ml}{g} \right] \quad (7)$$

V: Lösungsvolumen, m: Sedimentmasse.

Für pH 6 wird ein nahezu konstanter Sorptionskoeffizient bis zu einer Cd-Konzentrationen von 10^{-5} mol/l beobachtet. Für größere Konzentrationen nimmt der R_s -Wert dann leicht ab. Im Gegensatz hierzu fällt der höhere R_s -Wert bei pH 7 mit zunehmender Cd-Konzentration deutlich ab.

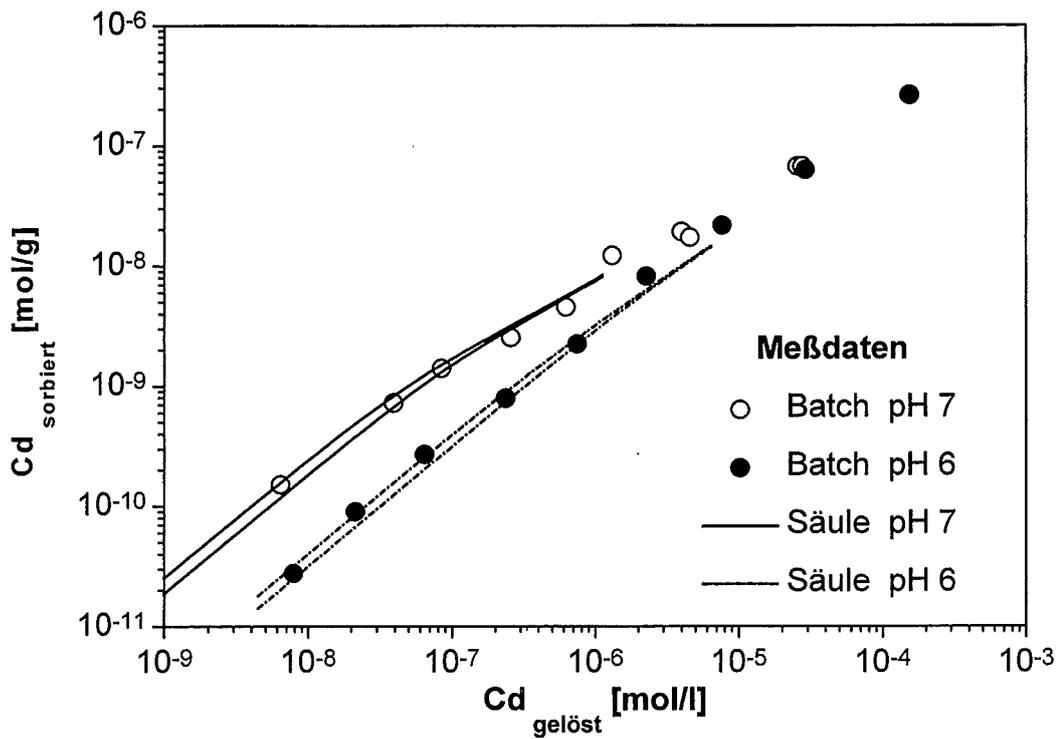


Abbildung 5: Sorptionsisothermen aus Batch- und Säulenversuchen. Die experimentellen Fehler der Daten aus Batchversuchen entsprechen der Größe der verwendeten Symbole. Die eingezeichneten beiden Linien stellen jeweils die obere und untere Grenze der aus den Säulenversuchen berechneten Sorptionsisothermen dar.

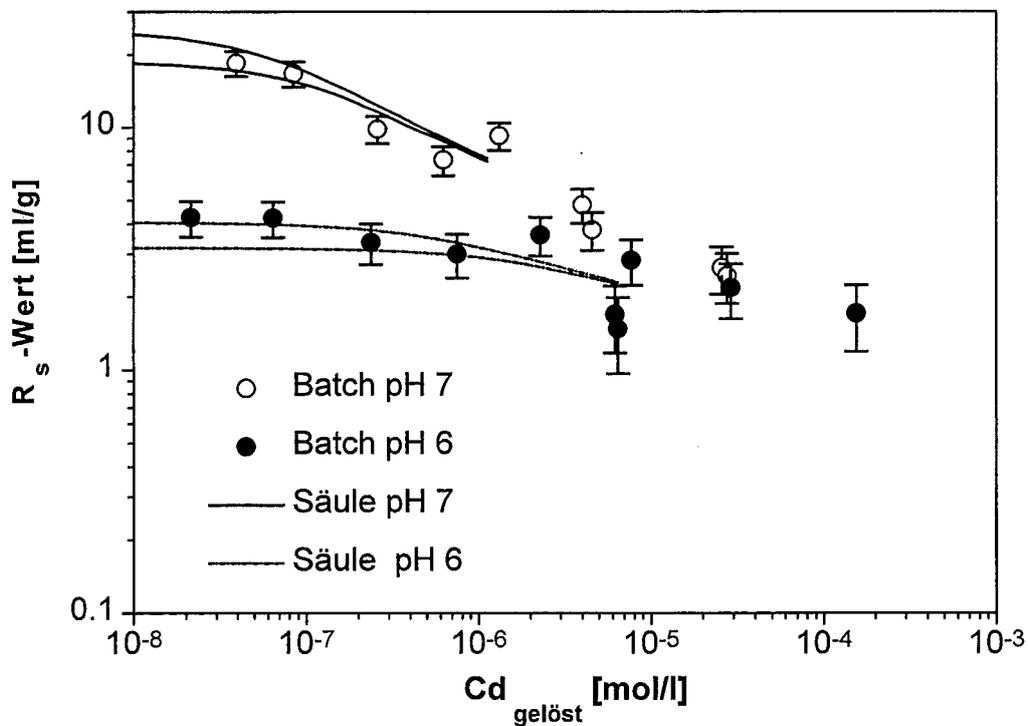


Abbildung 6: Sorptionskoeffizienten (R_s -Werte) aus Batch- und Säulenversuchen. Die eingezeichneten beiden Linien stellen jeweils die obere und untere Grenze der aus den Säulenversuchen berechneten Sorptionskoeffizienten dar.

Zur Beschreibung und Vorhersage des Migrationsverhaltens von sorbierenden Substanzen werden aufgrund der begrenzten Rechenkapazität in Performance Assessment Codes Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) bzw. Sorptionsisothermen verwendet. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des K_d -Konzepts ist u.a. ein konzentrationsunabhängiges Sorptionsverhalten (konstanter R_s -Wert):

$$c_{\text{sorbiert}} = K_d \cdot c_{\text{gelöst}} \quad (8)$$

Während im betrachteten Grundwasser-Sediment-System eine Modellierung der Cd-Migration mittels des K_d -Ansatzes für pH 6 eine sinnvolle Näherung ist, treten für pH 7 deutliche Unterschiede auf. Im Sinne von Performance Assessment Modellierung ist daher für pH 7 die Anpassung einer Sorptionsisothermen (Freundlich, Langmuir, etc.) notwendig. Paßt man für pH 7 die Parameter einer Freundlichisotherme an:

$$c_{\text{sorbiert}} = A \cdot c_{\text{gelöst}}^b \quad (9)$$

So ergibt sich: $b = 0.71 \pm 0.02$ und $A = 0.8 \pm 0.2$ (gelöste Cd-Konzentration in [mol / l], sorbierte Cd-Stoffmenge in [mol / g]).

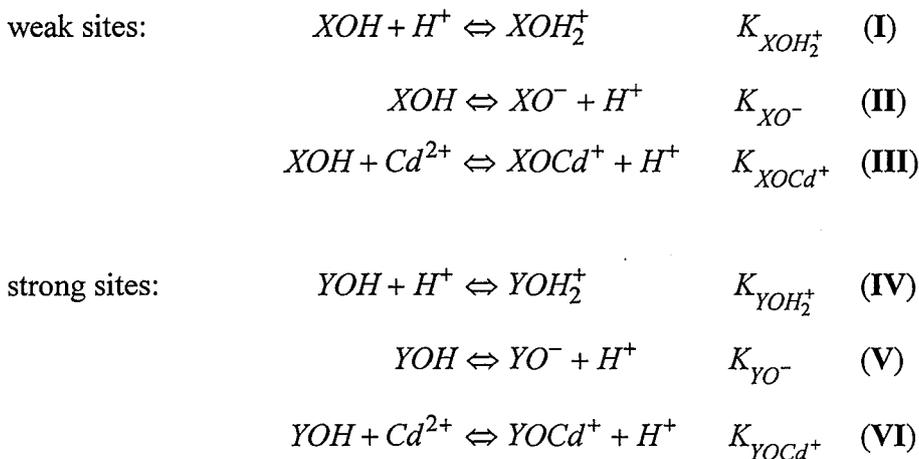
Im folgenden wird dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt. Vielmehr soll versucht werden die Cd-Sorption durch Oberflächenkomplexierungsprozesse im Sinne von „Research Modellierung“ zu beschreiben.

II. Research Modellierung (Oberflächenkomplexierungsmodelle)

Um das Migrationsverhalten von Schadstoffen in Säulenversuchen auf einer breiteren wissenschaftlichen Basis zu verstehen, wird das im Experiment beobachtete Sorptionsverhalten durch mechanistische Modellansätze, wie Oberflächenkomplexierung oder -fällung, Ionenaustausch etc., beschrieben. Die charakteristischen Parameter der unterstellten Sorptionsmodelle müssen durch Parameteranpassung an Meßdaten bestimmt werden. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm FITEQL (Herbelin und Westhall 1994) verwendet. FITEQL paßt Gleichgewichtskonstanten von angenommenen chemischen Reaktionen an experimentelle Daten an. Insbesondere können mit verschiedenen Beschreibungen der Potentialdifferenz an Grenzflächen (electric-layer Modelle) folgende Größen angepaßt werden:

- Stabilitätskonstanten für Komplexe
- Gesamtkonzentrationen von Komponenten
- Löslichkeitsprodukte von Feststoffen und Partialdrucke von Gasen

Es wird unterstellt, daß die Cd-Sorption an der Sedimentoberfläche durch zwei unterschiedlich stark bindende Oberflächenspezies (strong und weak sites) beschrieben werden kann. Für die Oberflächenkomplexierung von Cd ergibt sich damit folgendes Reaktionsschema:



Für dieses Reaktionsschema sind 8 Parameter zu bestimmen: 6 Konstanten K_i sowie die Konzentration der strong und weak sites. Die Summe der Sorptionsplätze an der Sedimentoberfläche ist nach oben durch die experimentell bestimmte Kationenaustauschkapazität (KAK) begrenzt. Die Konstanten der Protonierung und Deprotonierung der beiden Oberflächenspezies werden durch Parameteranpassung an die Daten der pH-Titration des Seesands und die Konstanten der Cd-Komplexierung sowie die Anzahl der Sorptionsplätze durch Parameteranpassung an die Sorptionsisothermen aus den Batchversuchen bestimmt.

Parameteranpassungen mit FITEQL wurden mit und ohne Berücksichtigung der experimentell bestimmten Oberflächenladung durchgeführt. Vernachlässigt man Oberflächenladungseffekte, werden durch FITEQL scheinbare (apparent) Gleichgewichtskonstanten (K_a) angepaßt, die elektrostatische Effekte einschließen. Berücksichtigt man Oberflächenladungseffekte so werden durch FITEQL inhärente (intrinsic) Gleichgewichtskonstanten (K_{int}) angepaßt. Zwischen K_a und K_{int} besteht folgende Beziehung (Appelo und Postma 1996):

$$K_a = K_{int} \cdot e^{\frac{z \cdot F \cdot \psi_s}{RT}} \quad \text{(10)}$$

- K_a : scheinbare (apparent) Gleichgewichtskonstante
- K_{int} : inhärente (intrinsic) Gleichgewichtskonstante
- ψ_s : Oberflächenpotential
- F : Faradaykonstante = 96485 C/mol
- R : Gaskonstante = 8.314 J/(K×mol)
- T : Temperatur in K

Um das zur Berechnung von K_{int} notwendige Oberflächenpotential ψ_s aus der gemessenen Oberflächenladung Q bestimmen zu können, muß ein funktioneller Zusammenhang zwischen ψ_s und Q definiert werden. In FITEQL stehen hierzu mehrere Möglichkeiten - „electric double layer“-Optionen - zur Verfügung. Für diese Arbeit wurde die „diffuse electric double layer“-Option verwendet, die dem elektrischen Doppelschichtmodell von Gouy-Chapman entspricht. Zusätzliche Eingabeparameter für diese Option sind die Ionenstärke, die spezifische Sedimentoberfläche ($\sigma = 1 \text{ m}^2/\text{g}$) und die symmetrische Ladung des verwendeten Elektrolyts (Wassers).

Die Angabe der symmetrischen Ladung des verwendeten Modellwassers bereitet gewisse Schwierigkeiten, da es ein-, zwei- und dreiwertige Ionen enthält, die nicht symmetrisch bezüglich der Kationen und Anionen verteilt sind. Eine operationelle symmetrische Ladung wurde aus dem Beitrag der Ionen zur Ionenstärke wie folgt definiert:

$$z = \sqrt{\frac{\sum_i c_i \cdot z_i^2}{\sum_i c_i}} \quad (11)$$

Für das Modellwasser ergibt sich für die operationelle symmetrische Ladung z ein Wert von 1.4.

Parameteranpassung der pH-Titration des Seesands

Bei der Parameteranpassung der Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten wurde unterstellt, daß diese für strong und weak sites gleich sind, wodurch nur zwei Parameter angepaßt werden mußten. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Abbildung 7 und Tabelle 3 dargestellt.

Der Verlauf der angepaßten pH-Titrationskurven mit und ohne Berücksichtigung der experimentell bestimmten Oberflächenladung zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Die resultierenden Protonierungskonstanten weichen jedoch um zwei, die Deprotonierungskonstanten um eine Größenordnung (log-Einheit) voneinander ab. Der Grund hierfür ist: im ersten Fall wird die inhärente (intrinsic), im zweiten Fall die scheinbare (apparent) Gleichgewichtskonstante angepaßt.

Berücksichtigung Elektrostatik	Oberflächenkomplexierungsplätze = KAK [meq/100g Sediment]	log $k_{\text{XOH}_2^+}$	log k_{XO^-}
„diffuse electric double layer“	0.24	3.3	-4.2
ohne	0.24	1.3	-5.5

Tabelle 3: Mit FITEQL an die pH-Titration des Seesands angepaßte Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten.

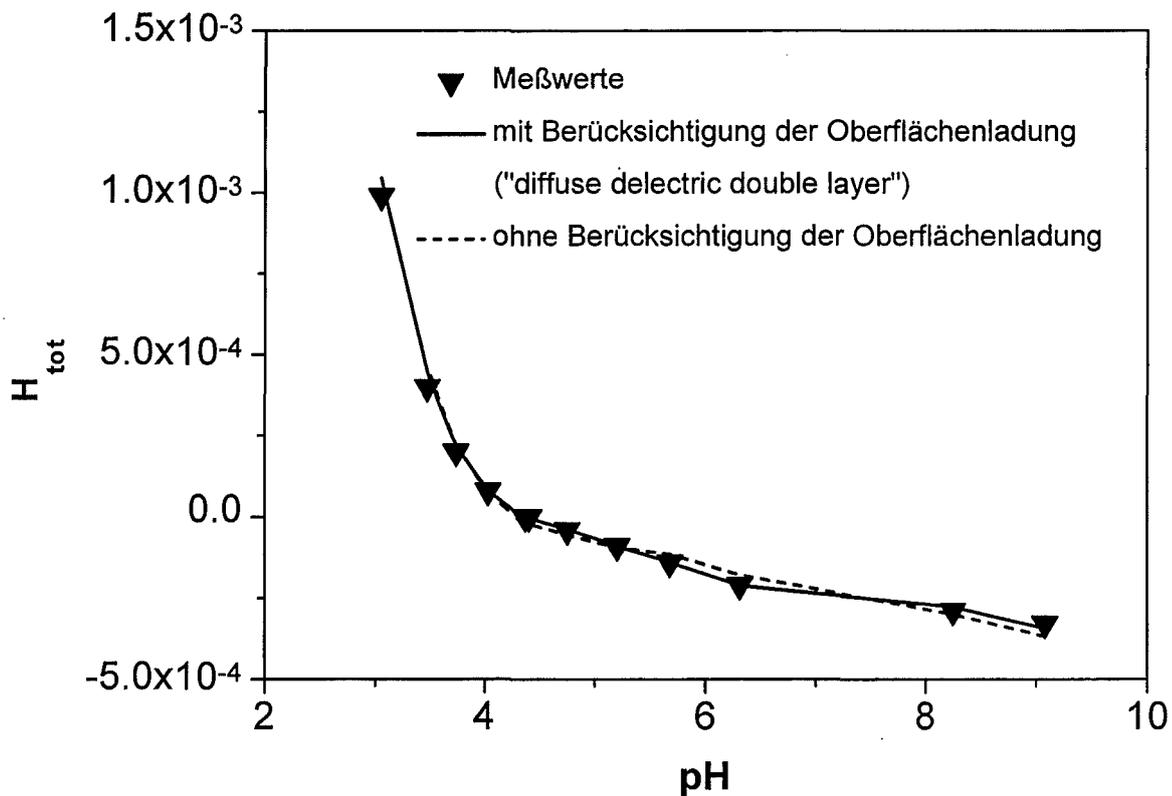


Abbildung 7: Parameteranpassung der pH-Titration des Seesands mit FITEQL mit und ohne Berücksichtigung von Oberflächenladungseffekten. Die aus diesen Anpassungen resultierenden Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die mit der „diffuse electric double layer“-Option berechnete Oberflächenpotentiale liegen zwischen -120 mV (pH 9) und 30 mV (pH 3). Für den Elektrostatikterm in Gleichung (10) ergeben sich dann Werte von:

$$e^{\frac{z \cdot F \cdot \psi_s}{RT}} = 0.3 - 100 \quad \hat{=} \quad \log \left(e^{\frac{z \cdot F \cdot \psi_s}{RT}} \right) = -0.5 \text{ bis } 2$$

Die Unterschiede der mit bzw. ohne Berücksichtigung der experimentell bestimmten Oberflächenladung angepassten Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 3) entsprechen dem Betrag des Elektrostatikterms.

Parameteranpassung der Sorptionsisothermen der Batchversuche

Die aus der Parameteranpassung der pH-Titration des Seesands bestimmten Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten wurden bei der Parameteranpassung der Sorptionsisothermen der Batchversuche festgehalten. Einzige Ausnahme waren die Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten der strong sites im Falle ohne Berücksichtigung von Oberflächenladungseffekten, da nur durch zusätzliche Anpassung dieser beiden Konstanten eine befriedigende Beschreibung des Sorptionsverhaltens im Batchversuch möglich war. Da die Anzahl der strong sites nur 2 % der insgesamt zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze ausmacht, hat die Aufteilung in strong und weak sites mit unterschiedlichen Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten für die Parameteranpassung der pH-Titration des Seesands keine Auswirkungen. D.h. im Umkehrschluß, daß aufgrund der geringen Anzahl an strong sites durch eine pH-Titration des Seesands keine Aussage über die unterschiedlichen Protonierungs- und Deprotonierungskonstanten von strong und weak sites möglich ist.

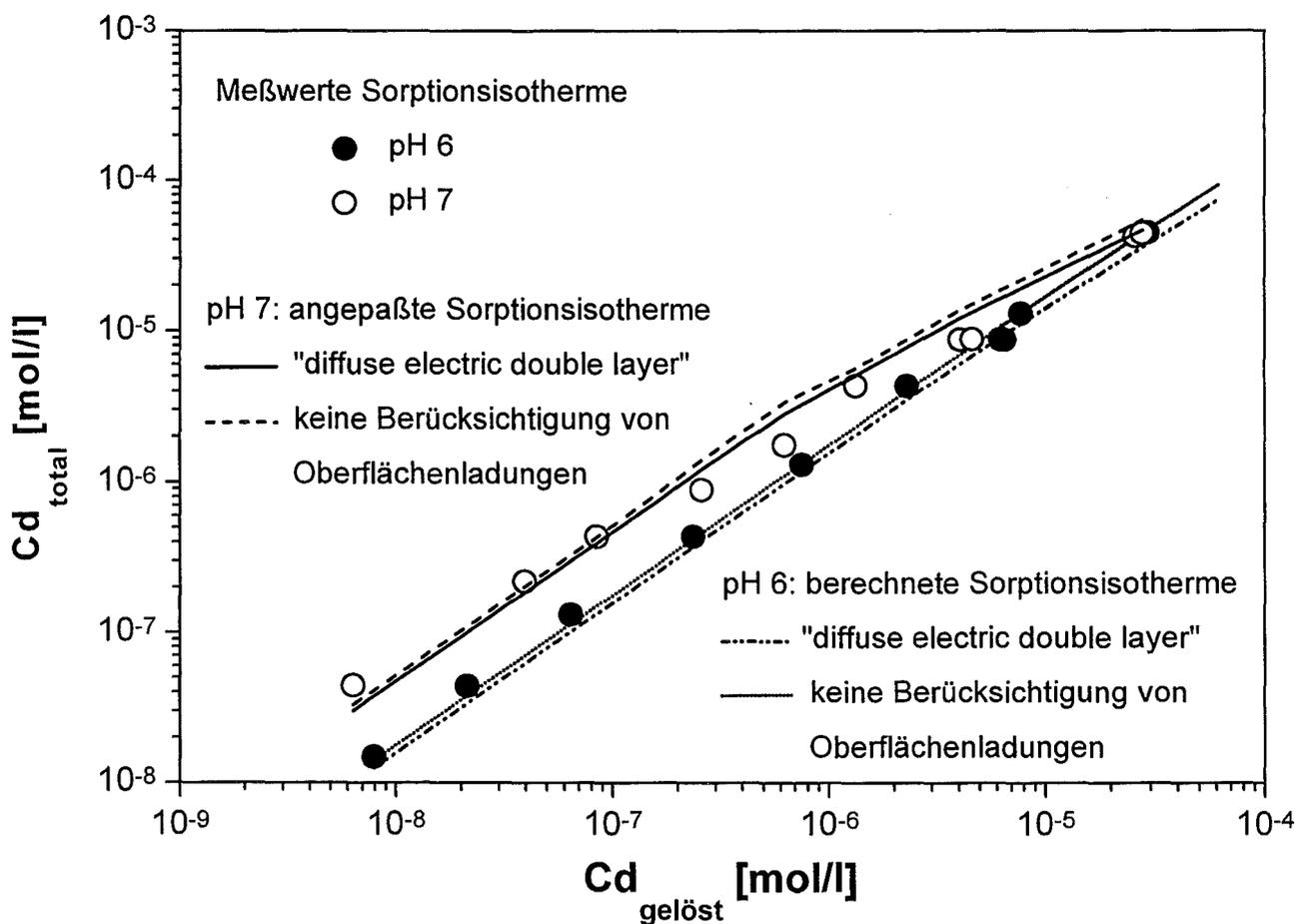


Abbildung 8: Parameteranpassung der Sorptionsisotherme des Batchversuchs bei pH 7 und mit Hilfe dieser angepaßten Parameter berechnete Sorptionsisotherme bei pH 6 (mit und ohne Berücksichtigung von Oberflächenladungseffekten).

Die Parameteranpassung wurde für die Sorptionsisotherme bei pH 7 mit und ohne „diffuse electric double layer“-Option durchgeführt (Abbildung 8). Mit Hilfe der bei pH 7 angepaßten Parametersätze wurde dann die Sorptionsisotherme für pH 6 berechnet. In der Abbildung 8 sind die direkt experimentell gemessenen und zur Parameteranpassung verwendeten Größen Cd_{total} gegen $Cd_{gelöst}$ ⁴ aufgetragen.

Die Anpassungen mit bzw. ohne „diffuse electric double layer“-Option führen zu unterschiedlichen Parametersätzen (Tabelle 4). Die Anpassung der Sorptionsisothermen der Batchexperimente ist für beide Varianten gleich gut. Die Übertragbarkeit der für pH 7 bestimmten Parameter auf pH 6 ist gegeben.

Elektrische Doppelschicht	weak sites [μmol/l]	log k			strong sites [μmol/l]	log k		
		XOH ₂ ⁺	XO ⁻	XOCd ⁺		YOH ₂ ⁺	YO ⁻	YOCd ⁺
ja	420	3.3	-4.2	-5.2	15	3.3	-4.2	-2.7
nein	420	1.3	-5.5	-2.4	15	0.3	-8.5	-1.6

Tabelle 4: Mit FITEQL an die Sorptionsisothermen der Cd-Batchversuche angepaßte Parameter (Komplexierungskonstanten, Anzahl strong und weak sites). Aus der pH-Titration des Seesands bestimmte und für die Parameteranpassung der Sorptionsisothermen festgehaltene Parameter sind kursiv dargestellt. Für das „diffuse electric double layer“-Modell wurde eine symmetrische Elektrolytladung von 1.4 angesetzt (s.o.).

Parameteranpassung der pH abhängigen Cd-Sorption

Die pH-Edge und die Sorptionsisothermen könnten bis jetzt nicht konsistent mit einem Parametersatz beschrieben werden. Dies liegt wahrscheinlich an der Vernachlässigung von Konkurrenzkomplexierungsreaktionen der Sedimentoberfläche mit Calcium und Magnesium. Dies hat zur Folge, daß die für die Cd-Oberflächenkomplexierung bestimmten Modellparameter die Konkurrenzkomplexierung mit Calcium und Magnesium bereits beinhalten. Da für die hier untersuchten Batch- und Säulenversuche jedoch die gleichen experimentellen Bedingungen (pH, Temperatur, Ionenstärke, Wasserzusammensetzung, etc.) vorliegen, können die ermittelten Parametersätze zur Transportmodellierung herangezogen werden. Untersuchungen über den Einfluß von Konkurrenzkomplexierungsreaktionen sind momentan noch nicht abgeschlossen.

⁴ Üblicher Weise wird $Cd_{sorbier}$ gegen $Cd_{gelöst}$ aufgetragen. Die Auftragung Cd_{total} gegen $Cd_{gelöst}$ wurde gewählt, da $Cd_{sorbier}$ eine abgeleitete Größe ist und zur Parameteranpassung möglichst direkt experimentell bestimmte Größen verwendet werden sollten.

III. Transportmodellierung

Zur Modellierung des Migrationsverhaltens von Schadstoffen in Säulenversuchen wird der Speziationscode PHREEQC (Parkhurst 1995) eingesetzt. PHREEQC ist ein häufig verwendeter, kommerziell erhältlicher, in C programmierter Code zur Berechnung einer großen Anzahl unterschiedlicher geochemischer Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht. PHREEQC basiert auf dem Ionenassoziationsmodell. Die Ionenaktivitäten werden mittels der Davies-Gleichung berechnet. PHREEQC ermöglicht die Berechnung irreversibler Reaktionen, Mischung von Lösungen, Mineral- und Gasgleichgewichten sowie Oberflächenkomplexierungs- und Ionenaustauschreaktionen. Der Code beinhaltet folgende Größen:

- Speziation und Sättigungsindex
- Reaktionspfad
- advektiven Transport
- Inverse Modeling⁵

PHREEQC beinhaltet zur Beschreibung von Transportvorgängen ein Kaskadenmodell. Die experimentell bestimmte Dispersion wird verwendet um über die Anzahl der Kaskaden die numerische Dispersion der gemessenen Dispersion anzugleichen.

Die unterstellten Oberflächenkomplexierungsmodelle und die hierfür angepaßten Parameter werden zur Modellierung der Cd-Säulenversuche in PHREEQC übertragen. Bei der Berechnung von Oberflächenkomplexierungsreaktionen mit PHREEQC werden Oberflächenladungseffekte durch ein „diffuse electric double layer“-Modell berücksichtigt. Sollen Oberflächenladungseffekte nicht berücksichtigt werden muß die Eingabeoption -no_edl (no electric double layer) verwendet werden. Für den Parametersatz, der ohne Berücksichtigung von Oberflächenladungseffekten angepaßt wurde, können die ermittelten Gleichgewichtskonstanten direkt in PHREEQC übertragen werden.

Das „diffuse electric double layer“-Modell beinhaltet als wesentlichen Parameter die symmetrische Ladung des verwendeten Elektrolyts. In PHREEQC ist diese Ladung gleich eins gesetzt, d.h., daß die mit FITEQL angepaßten Parameter für die operationelle symmetrische Elektrolytladung von 1.4 (Tabelle 4) nicht direkt in PHREEQC übertragen werden können. Um eine Transportmodellierung mit PHREEQC durchführen zu können, wurden daher mit FITEQL die Parameter für das „diffuse electric double layer“-Modell in einem 1:1-Elektrolyt angepaßt (Abbildung 9, Tabelle 5). Dies führte dazu, daß für pH 6 und pH 7 separate Parametersätze bestimmt werden mußten. Auch konnte das Sorptionsverhalten nicht über den gesamten Konzentrationsbereich mit der gleichen Übereinstimmung wie für die operationelle symmetrische Elektrolytladung von 1.4 angepaßt werden.

Die Parameteranpassung für pH 7 wurde so durchgeführt, daß eine möglichst gute Anpassung für den im Säulenversuch relevanten Konzentrationsbereich (= gemessene Cd-Konzentrationen im Eluat: 1.8×10^{-7} - 8.9×10^{-6} M) erzielt wurde. Außerhalb dieses Bereichs, insbesondere bei geringeren Cd-Konzentrationen, treten nicht zu vernachlässigende Abweichungen bis zu einem Faktor 2 auf.

⁵ Berechnung der Reaktionen einer Lösung mit festen Phasen, die zu der experimentell beobachteten Lösungszusammensetzung geführt haben. Ergebnisse dieser Berechnungen sind nicht eindeutig, da die Kombination verschiedener Reaktionen zu dem gleichen Ergebnis führen kann.

Für pH 6 wird das Cd-Sorptionsverhalten hauptsächlich durch die weak sites bestimmt. Daher ließen sich weder die Anzahl noch die Komplexierungskonstante der strong sites aus einer Parameteranpassung für pH 6 festlegen. Für diese Parameter wurden daher die aus der Sorptionsisotherme bei pH 7 bestimmten Werte verwendet. Weiter wurde die bei pH 7 bestimmte Anzahl an weak sites festgehalten. Die Parameteranpassung bei pH 6 hatte somit die Komplexierungskonstante der weak sites als einzigen freien Fitparameter. Für pH 6 wurde über den gesamten Konzentrationsbereich des Batchversuchs eine gute Übereinstimmung der angepaßten mit der gemessenen Sorptionsisotherme erzielt.

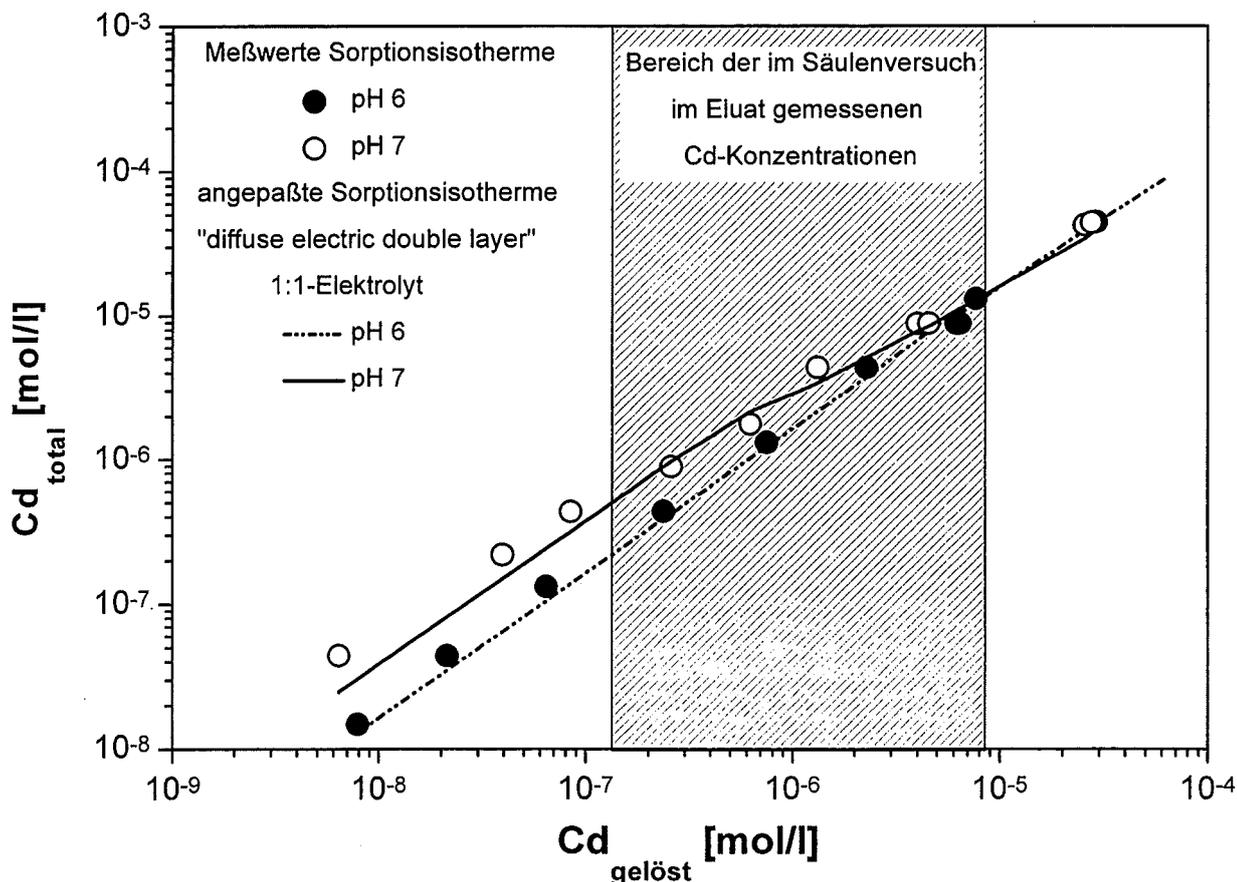


Abbildung 9: Parameteranpassung der Sorptionsisothermen der Batchversuche bei pH 6 und 7 für die Transportmodellierung mit PHREEQC. (Für das „diffuse electric double layer“-Modell wurde die symmetrische Elektrolytladung 1 gesetzt.)

	Elektrische Doppelschicht	weak sites [$\mu\text{mol/l}$]	log k			strong sites [$\mu\text{mol/l}$]	log k		
			XOH ₂ ⁺	XO ⁻	XOCd ⁺		YOH ₂ ⁺	YO ⁻	YOCd ⁺
pH 6	ja	420	3.3	-4.2	-4.5	3.6	3.3	-4.2	-3.1
pH 7	ja	420	3.3	-4.2	-6.2	3.6	3.3	-4.2	-3.1

Tabelle 5: Mit FITEQL für die Transportmodellierung in PHREEQC (symmetrische Elektrolytladung von 1) an die Sorptionsisothermen der Cd-Batchversuche angepaßte Parameter (Komplexierungskonstanten, Anzahl strong und weak sites). Fett gedruckte Werte wurden gegenüber Tabelle 4 geändert.

Diskussion und Schlußfolgerungen

Die Abbildung 10 zeigt die gemessenen und berechneten - Cd-Durchbruchskurven der Säulenversuche bei pH 6 und pH 7, wobei das „diffuse electric double layer“-Modell (Parameter aus Tabelle 5) berücksichtigt als auch vernachlässigt (Parameter aus Tabelle 4) wurde. Der Zeitpunkt des Durchbruchs und die maximale Cd-Konzentration im Eluat kann mit dem „diffuse electric double layer“-Modell und dem unterstellten Reaktionschema für die Oberflächenkomplexierung (Berücksichtigung zweier verschieden stark komplexierender Oberflächenspezies) beschrieben werden. Die Beschreibung ohne Berücksichtigung von Oberflächenladungseffekten führt zu deutlichen Unterschieden zwischen experimentellen und berechneten Durchbruchskurven. Weitere Modellrechnungen, die mehr als zwei Oberflächenspezies berücksichtigen, waren zwar in der Lage die Form der Durchbruchskurve im Bereich der abfallenden Cd-Konzentration besser zu beschreiben, der berechnete Anstieg der Cd-Durchbruchskurve wich dann jedoch stärker von den Meßwerten ab.

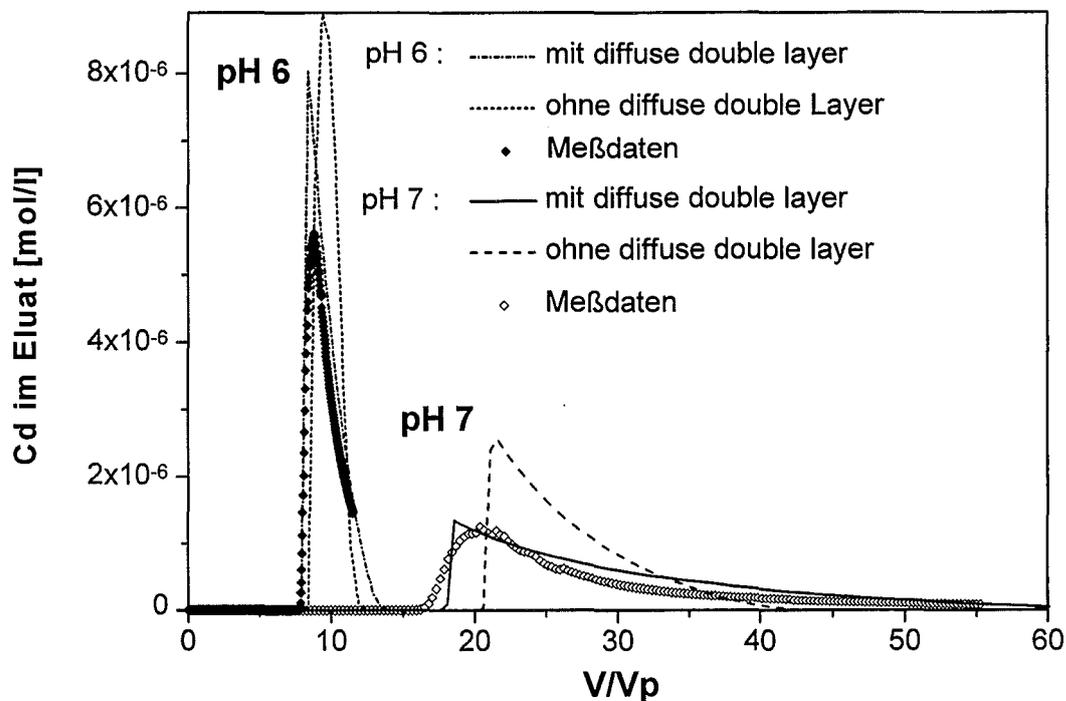


Abbildung 10: Berechnete und gemessene Cd-Durchbruchskurven für unterschiedliche Oberflächenkomplexierungsmodelle. V: eluiertes Flüssigkeitsvolumen, V_p : effektives Porenvolumen

Im betrachteten Wasser-Sediment-System wurde keine signifikante Sorptionskinetik für den betrachteten Untersuchungszeitraum (1h-20d) beobachtet. Daher läßt sich für vergleichbare experimentelle Bedingungen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnisse das in Batchversuchen beobachtete Cd-Sorptionsverhalten auf Säulenversuche übertragen.

Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Modelle zur Beschreibung der Cd-Sorption erfolgte auf der Basis, daß möglichst wenig (z.T. bisher nicht nachweisbare Oberflächen-) Spezies und Reaktionen definiert werden sollten.

Mit FITEQL wurde ein Oberflächenkomplexierungsmodell unter der Annahme zweier Oberflächenspezies an die Meßdaten der Batchversuche angepaßt. Die Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den in Lösung befindlichen Ionen (Gouy-Chapman Modell) und der Sedimentoberfläche ergab, verglichen mit einer Vernachlässigung von Oberflächenladungseffekten, für pH 7 eine verbesserte und für pH 6 eine gleich gute Anpassung der Sorptionsisothermen. Im Sinne einer verbesserten Übertragbarkeit erscheint es daher sinnvoll, die Beschreibung unter Einschluß der elektrostatischen Wechselwirkung zu verwenden, da in diesem Fall inhärente (intrinsic) Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden, die im Gegensatz zu den scheinbaren (apparent) Gleichgewichtskonstanten nicht von der speziellen Lösungszusammensetzung abhängig sind.

Zur Modellierung mit PHREEQC mußte bei der Anpassung der Parameter in FITEQL die in das elektrische Doppelschichtmodell eingehende Ladung der in Lösung befindlichen Ionen eins gesetzt werden, obwohl das betrachtete Modellwasser auch mehrwertige Ionen enthielt. Die Vernachlässigung höherwertiger Ionen führte zu unterschiedlichen Parametersätzen für pH 6 und pH 7. Die mit inhärenten (intrinsic) Gleichgewichtskonstanten (unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und der Sedimentoberfläche) berechneten Durchbruchkurven der Säulenversuche stimmten mit den experimentellen Werten annähernd überein. Leichte Unterschiede in der Form der Durchbruchkurve können auf eine Vernachlässigung von Konkurrenzkomplexierungsreaktionen zurückzuführen sein. Die Untersuchungen hierzu sind momentan noch nicht abgeschlossen.

Die Berechnung der Cd-Durchbruchkurven mit Hilfe von scheinbaren (apparent) Gleichgewichtskonstanten (Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und der Sedimentoberfläche) ergibt zu stark retardierte Cd-Durchbruchkurven mit deutlich überhöhten maximalen Cd-Konzentrationen im Eluat. Dies liegt daran, daß die elektrostatische Wechselwirkung an der Sedimentoberfläche für ein im Batchversuch bestehendes Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis von 4 ml/g bereits in der scheinbaren (apparent) Gleichgewichtskonstante berücksichtigt ist. Die Säulenversuche wurden jedoch bei einem Flüssigkeits- zu Sedimentverhältnis von 0.18 ml/g durchgeführt. Dies hat sicher einen Einfluß auf die elektrostatische Wechselwirkung an der Sedimentoberfläche, kann aber im Fall von scheinbaren (apparent) Gleichgewichtskonstanten nicht berücksichtigt werden. Daher sollten für den Fall, daß deutliche Oberflächenladungseffekte auftreten inhärente (intrinsic) Gleichgewichtskonstanten zur Modellierung des Migrationsverhaltens von sorbierenden ionischen Wasserinhaltsstoffen verwendet werden.

Die entwickelten Auswerte- und Modellierungsmethoden werden bei der Modellierung von Migrationsversuchen mit Actinoiden (Am) angewendet. In diesen Versuchen wird zudem der Einfluß kolloidaler Huminstoffe auf das Migrationsverhalten von Actinoiden untersucht, der für die hier vorgestellten Cd-Versuche nicht relevant ist.

Literatur

- Appelo, C. A. J. und Postma, D. (1996). *Geochemistry, groundwater and pollution. Third corrected print.* . Rotterdam, A.A.Balkema.
- Bolton, K. A. und Evans, L. J. (1996). *Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils.* Can. J. Soil Sci. **76**: 183-189.
- Borkovec, M., Bürgisser, C. S., Cernik, M., Glättli, U. und Sticher, H. (1996). *Quantitative Description of Multi-Component Reactive Transport in Porous Media: An Empirical Approach.* Transport in Porous Media **25**: 193-204.
- Bürgisser, C. S., Cernik, M., Borkovec, M. und Sticher, H. (1993). *Determination of nonlinear adsorption isotherms from column experiments: an alternative to batch studies.* Environ. Sci. Technol. **27**(5): 943-948.
- Christensen, T. H. (1984a). *Cadmium Soil Sorption at low Concentrations: I. Effect of Time, Cadmium Load, pH, and Calcium.* Water, Air, and Soil Pollut. **21**: 105-114.
- Christensen, T. H. (1984b). *Cadmium Soil Sorption at low Concentrations: II. Reversibility, Effect of Changes in Solute Composition, and Effect of Soil Aging.* Water, Air, and Soil Pollut. **21**: 115-125.
- Herbelin, A. L. und Westhall, J. C. (1994). *FITEQL-A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Version 3.1.* Department of Chemistry, Oregon State University. Report: **94-01**.
- Huber, L. und Frimmel, F. H. (1994). *Zum Transportverhalten von Cadmium, Blei und Kupfer in ausgewählten mineralischen Phasen von Grundwasserleitern.* Vom Wasser **83**: 9-22.
- Klotz, D. (1991). *Erfahrung mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration.* Institute of Hydrology, GSF-National Research Center for Environment and Health. GSF-Bericht: **7/91**.
- Klotz, D. und Lang, H. (1996). *Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration im Deckgebirge des geplanten Endlagers Gorleben, Untersuchungsprogramm V.* Institute of Hydrology, GSF-National Research Center for Environment and Health. GSF-Bericht: **22/95**.
- Parkhurst, D. L. (1995). *User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.* U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report: **95-4227**.
- Stumm, W. und Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* . New York, Wiley-Interscience.
- Zuidema, P. und McKinley, I. (1991). *Position Paper Adopted by the Workshop . NEA Workshop: Radionuclide Sorption from the Safty Evaluation Perspective, Interlaken/ Switzerland, 16.10.-18.10. 1991, OECD:* 15-18.

Migrationsuntersuchungen mit ausgewählten Radionukliden in Sedimenten aus dem Deckgebirge des Endlagers Gorleben – eine Zusammenfassung

D. Klotz

Institut für Hydrologie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH,
85764 Neuherberg

Abstract

Es wird ein Überblick über die Migrationsuntersuchungen des IfH von ausgewählten Radionukliden in Sediment-Wasser-Systemen aus dem Deckgebirge des Endlagers Gorleben gegeben. Besonderes Augenmerk wird auf eine kritische Bewertung der Probenahmeverfahren und der angewandten Methoden zur Bestimmung der Radionuklid-Rückhaltung sowie der hydraulischen Parameter der Sedimente gelegt, auf notwendige weitere Untersuchungen wird hingewiesen.

1. Einführung

Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle im Salzstock von Gorleben konnten keine Geländeuntersuchungen zum Migrationsverhalten radioaktiver Stoffe durchgeführt werden, weil deren Einsatz durch gesetzliche Auflagen eingeschränkt ist. Der Einsatz von inaktiven Verbindungen der zu untersuchenden Radionuklide ist begrenzt durch die analytischen Nachweisgrenzen und die Löslichkeit. Deshalb wurden Laborversuche durchgeführt, welche Aufschluß über das Ausbreitungsverhalten der einzulagernden Radionuklide nach unterstellten Störfällen erbringen sollen. Durch das Institut für Hydrologie (IfH), GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit wurden seit 1978 in sieben Projekten (KLOTZ et al. 1982 (Projekt 1), 1985 (2), 1986 (3) und 1988 (4), KLOTZ u. LANG 1993 (5) und 1996 (6), KLOTZ 1997 (7)) die Migrations-eigenschaften ausgewählter Radionuklide an standortspezifischen Sediment-Wasser-Proben untersucht.

Die **Radionuklid-Migration** wird beschrieben (Abb. 1):

- durch die Rückhaltung/Remobilisierung des Radionuklids im System Grundwasser/Grundwasserleiter und
- durch die hydraulischen Eigenschaften des Systems Grundwasser/Grundwasserleiter.

Unter dem Begriff „**Rückhaltung/Remobilisierung**“ werden alle chemischen und physikalischen Wechselwirkungen des Radionuklids mit dem System Grundwasser/Grundwasserleiter zusammengefaßt:

- Ad- und Desorption (Ionenaustausch, Physisorption, Einbau ins Kristallgitter),
- Fällung/Lösung,
- Diffusion in Tot- und Haftwasserbereiche,
- Aggregat- und Matrixdiffusion,
- Partikelfiltration.

Die Radionuklid-Rückhaltung/Remobilisierung ist abhängig von speziellen Eigenschaften des Radionuklids, des Grundwasserleiters, des Grundwassers und des Systems Grundwasser/Grundwasserleiter (Abb. 1).

Für die Radionuklid-Migration wichtige **hydraulische Eigenschaften** des Systems Grundwasser/Grundwasserleiter sind die Durchlässigkeit, die effektive Porosität und die Vermischungsparameter Dispersion und molekulare Diffusion. Sie folgen aus Wechselwirkungen von Struktur- und Textureigenschaften des Grundwasserleiters mit physikalischen Eigenschaften des Grundwassers (Abb. 1).

Im folgenden wird versucht eine Bewertung der bei den Migrationsuntersuchungen der Gorleben-Projekte angewandten Probenahmeverfahren für Sedimente und Wasser sowie der eingesetzten Labormethoden zur Bestimmung der Radionuklid-Rückhaltung und der hydraulischen Kenngrößen des Sediments durchzuführen. Die Vielzahl der am IfH vorliegenden Migrationsergebnisse wird in Abhängigkeit der Körnungsklassen der Sedimente und der Mineralisation der Wasser dargestellt.

2. Laborverfahren zur Bestimmung der Migrationsparameter

Die **Rückhaltung/Remobilisierung** von Radionukliden kann im Labor nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden (s. z.B. KLOTZ u. HIRTH 1982, LANG 1982, SKAGIUS u. NERETNIEKS 1982, KLOTZ u. SCHIMMACK 1995):

- Batch-Verfahren (herkömmliches Batch-, Umlaufsäulen- und kombiniertes Batch-Umlauf-Verfahren),
- Diffusion-Verfahren,
- Durchlaufsäulen-Verfahren.

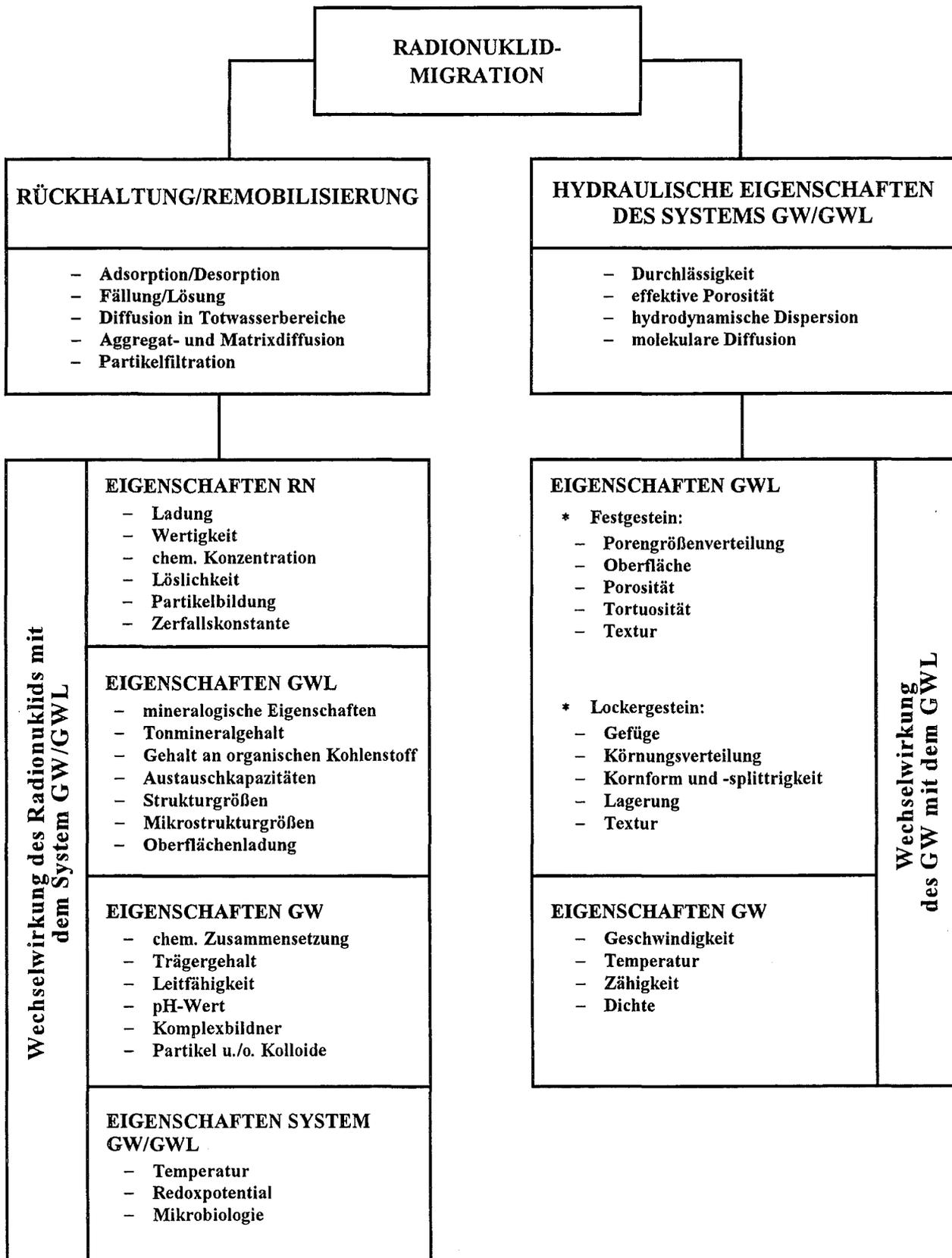


Abb. 1: Schematische Darstellung der Radionuklid-Migration und Ihre Abhängigkeit von Eigenschaften des Radionuklids (RN), des Grundwasserleiters (GWL) und des Grundwassers (GW) nach KLOTZ 1992 (verändert)

In KLOTZ u. SCHIMMACK 1995 wird der Versuch einer Bewertung der eingesetzten Sorptionsverfahren versucht. Die wesentlichen Kriterien sind:

- Erhaltung der Struktur- und Textureigenschaften des Sediments,
- Berücksichtigung der natürlichen Strömungsform und der natürlichen Filtergeschwindigkeit,
- Berücksichtigung des natürlichen Lösungsvolumen-Sedimentmasse-Verhältnisses (V/m) und
- die Möglichkeit der Ermittlung der Sorptionskinetik.

Abb. 2 zeigt einen Auszug der Bewertung für die in den Gorleben-Projekten angewandten Verfahren:

- Das herkömmliche Batch-Verfahren wird, obwohl Ergebnisse ohne großen Investitions-, Material-, Zeit- und Personalaufwand zu produzieren sind, als naturfern eingeschätzt. Es eignet sich nur zur Untersuchung bei Parametervariationen.
- Ergebnisse nach dem Umlaufsäulenverfahren sind naturnäher als Batch-Ergebnisse, aber mit erheblich größerem Aufwand zu erhalten, vergleichbar mit dem der Durchlaufsäulen-Versuche. Grundsätzlich sind die für die Sorption zur Verfügung stehenden Oberflächen sowie die V/m-Verhältnisse verschieden.
- Das Diffusions-Verfahren bringt bei dem Einsatz von bindigen Sedimenten als kleine, im Gefüge und in der Lagerung ungestörte Sedimentsäulen, zeitliche Vorteile bei der Bestimmung von Sorptionswerten.
- Das Durchlaufsäulen-Verfahren wird am naturnähesten bewertet, es ist aber auch mit dem größten Aufwand verbunden. Texturunterschiede im großskaligen Bereich sind nicht, im kleinskaligen Bereich durch Einsatz von Stechzylinderproben (KLOTZ u. LANG 1993) zu simulieren. Größere Fließlängen bis 10 m wurden bei Einsatz von Radionukliden mit geringer und mit mittelstarker Sorption untersucht (KLOTZ 1997).

Die hydraulischen Kenngrößen der Sediment-Wasser-Systeme können im Labor in kleindimensionierte Durchlaufsäulen-Apparaturen und in großdimensionierten direkten Strömungsmodellen bestimmt werden.

In den Gorleben-Projekten wurden kleindimensionierte Säulen eingesetzt. Die Säulendimensionen waren gegeben durch das zur Verfügung stehende Sedimentmaterial und Wasser sowie die einzelnen Projekt-Laufzeiten. In den kleindimensionierten Säulen können für die Gorleben-Sedimente die natürlichen Struktureigenschaften (Körnung, Lagerung, Gefüge, Mikrostruktureigenschaften) nahezu eingehalten werden, nicht jedoch die natürliche Textur (Inhomogenitäten, Schichtungen).

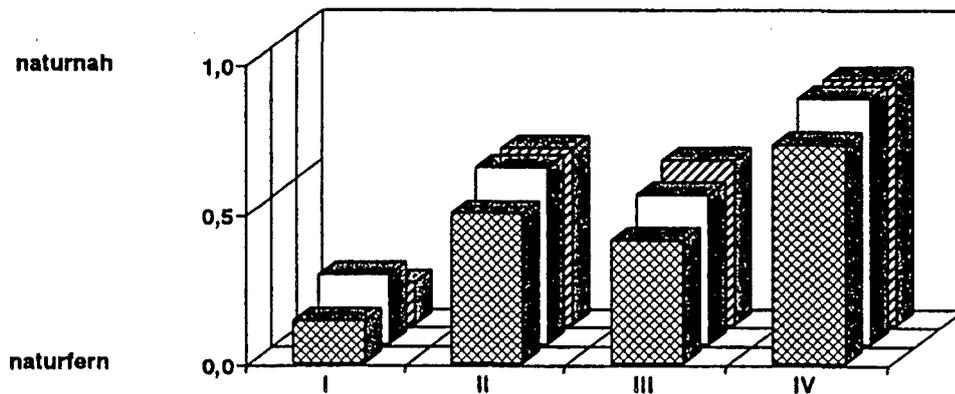


Abb. 2: Bewertungsversuch der vier wichtigsten Sorptionsverfahren für bindige (hinten), sandige (Mitte) und kiesige Sedimente (vorn) nach KLOTZ u. SCHIMMACK 1995
 I: herkömmliches Batch-Verfahren in der Rotationsschüttelapparatur, Schüttelfrequenz < 5 UpM
 II: Umlaufsäulen-Verfahren, $V/m > 1 \text{ cm}^3/\text{g}$
 III: Diffusions-Verfahren
 IV: Durchlaufsäulen-Verfahren

3. Standortspezifische Sediment- und Wasserproben

Die standortspezifischen Sediment- und Wasserproben wurden punktförmig an gewissen Orten in der Umgebung von Gorleben entnommen und sollen die verschiedenen Systeme Grundwasserleiter/Grundwasser in den Struktureigenschaften (Körnung, Gefüge, Lagerung usw.), im Chemismus und im chemisch-physikalischen sowie mikrobiologischen Milieu repräsentieren.

3.1 Probennahme der Sediment-Wasser-Systeme

Zur Probennahme von **Lockergesteinen** und Grundwässern der Gorleben-Projekte wurde eine Vielzahl der geläufigen Probenahmemethoden (s. z.B. ASSMANN et al. 1983, BODE 1986, BRÜHL et al. 1986, BUSCH u. LUCKNER 1972, LUCKNER u. SCHESTAKOW 1986) angewandt.

Die Probennahme des Lockersediments und des Wassers soll an die im Labor zu bestimmenden Parameter angepaßt sein:

1. Zur Bestimmung hydraulischer Kenngrößen sollen die Lockersedimente ungestört in der Körnung und Lagerung bzw. im Gefüge entnommen werden. Für den Aufbau in der Lagerung gestörter Säulen können für Durchlässigkeitsbestimmungen größere Steine

abgesiebt werden, nicht aber für die Bestimmung der effektiven Porosität und der Dispersion. Wasserproben für hydraulische Untersuchungen sollen bei Grundwassertemperatur (d.h. gleicher Zähigkeit und Dichte) eingesetzt werden.

2. Die Anforderungen an Sediment- und Wasserproben für Migrationsuntersuchungen sind strenger als bei der üblich angewandten Probennahme (BRÜHL et al. 1986):
 - 2.1 Sediment- und Wasserproben sollen möglichst aus dem gleichen oder hydrogeologisch ähnlichen Horizont stammen und sich in geochemischem Gleichgewicht befinden.
 - 2.2 Bindige Sedimente müssen ungestört in der Lagerung und im Gefüge, sandige Sedimente nicht unbedingt ungestört in der Lagerung, aber ungestört in der Körnung sein.
 - 2.3 Das Probenmaterial muß frei von Verunreinigungen (Bohrhilfsmittel, Spülwasser u. dgl.) sein.
 - 2.4 Der Kontakt mit Luftsauerstoff sollte ausgeschlossen sein.
 - 2.5 Die anthropogene Kontamination durch Mikroorganismen ist zu vermeiden.

Diese Postulate wurden bei der Probenahme der Sedimente und Wässer für die Gorleben-Projekte vorgegeben und möglichst eingehalten.

Für die in den Gorleben-Projekten untersuchten Sedimente wurden folgende Probenahmemethoden eingesetzt (s. auch ASSMANN et al. 1983, KLOTZ 1992):

1. Oberflächennahe Probenahme in Schürfen, Aufgrabungen und Sandgruben
2. Kernproben beim Bohren mit Doppelkern- und Seilkernrohren
3. Einsatz eines abgeteufte Sandfangfilters und absedimentieren der abgepumpten Sandführung übertage in Sedimentationsrohren
4. Entnahme gefrorener Sediment-Wasser-Proben beim Abteufen von Schächten

Die in Tab. 1 aufgelisteten Bewertungen der Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden zeigen, daß in der Laufzeit der Gorleben-Projekte die Probenahme der Sedimente optimiert wurde:

- Sedimente weitgehend ungestört in der Körnung und Lagerung (bzw. Gefüge),
- Sedimente weitgehend ungestört im physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Milieu,
- Sedimente nicht mit Fremdmitteln kontaminiert.

In KLOTZ u. LANG 1993 wurde festgestellt, daß der Gefriervorgang der Probenahmemethode 4 das Gefüge, die Lagerung und die hydraulischen Kenngrößen bindiger Materialien verändert. Für sandige Sedimente wurden keine oder nur geringfügige Änderungen der hydraulischen Parameter durch den Gefriervorgang gefunden.

Die **Wasserproben** wurden hauptsächlich aus vorhandenen oder eigens dafür abgeteuften Brunnen und Grundwassermeßstellen entnommen. Schwierigkeiten bereitet dabei insbesondere die Aufrechterhaltung des Redoxpotentials.

Tab. 1: Zusammenstellung der in den Gorleben-Projekten 1 bis 7 eingesetzten Entnahmemethoden der Sedimente, ihre Vor- und Nachteile

Probenahmemethode	Proj.	Vorteile	Nachteile
1 (oberflächennah)	1	einfache Entnahme von in der Körnung und Lagerung ungestörtem u./o. gestörtem Sediment	nur bis wenige Meter Tiefe möglich
2 (Kernproben)	1	Sediment weitgehend ungestört in der Körnung und Lagerung	Sedimente können mit Spülmitteln kontaminiert sein; geringe gewinnbare Probenmenge; Anwendbarkeit des Verfahrens bis maximal 100 m Tiefe
3 (Sedimentationsproben)	2, 3, 4	Sediment nicht mit Spülmitteln kontaminiert, weitgehend ungestört im Milieu und in der Körnung; Sedimententnahme gemeinsam mit Wasser	Entgasungsvorgänge; mögliches Ziehen von Luft, Selektion der Grobfraction und möglicher Austrag von Unterkorn als Schwebstoffe
4 (Gefrierproben)	5, 6, 7	Sediment nicht mit Spülmitteln kontaminiert; weitgehend ungestört in der Körnung, Lagerung und im Milieu	Mögliche Beeinflussung der Kornmatrix, des Gefüges und des Wasserchemismus durch den Gefriervorgang

3.2 Lagerung der Sediment- und Wasserproben

Der Transport und die Lagerung der Sediment- und Wasserproben wurde im Laufe der Gorleben-Projekte optimiert: Zur Aufrechterhaltung des natürlichen Redoxmilieus von Sedimenten bzw. Wässern wurden ab 1989 luftdichte Edelstahlbehälter unter Inertgasatmosphäre bzw. total gefüllte Edelstahlfässer verwendet. Die vorher eingesetzten Behälter (Kunststoff ohne oder mit Metallfolie, Blecheimer) sind wegen eines möglichen Gasaustausches nur für kurze Zeit (Größenordnung: Tag) geeignet.

Die Lagerung der Sediment- und Wasserproben erfolgte in diesen Spezialbehältern kühl (Temperatur < 15 °C) und dunkel. Trotzdem wurden in gelagerten Wässern pH-Wertänderungen im Durchschnitt um 0,5 pH-Wert-Einheiten und eine Änderung des mikrobiologischen Milieus festgestellt (KLOTZ u. LANG 1996).

3.3 Standortspezifische Sedimentproben

Die für Migrationsuntersuchungen eingesetzten standortspezifischen Sedimentproben stellen i.a. keine mittlere Probe des Grundwasserleiters, sondern eine Stichprobe dar. Da die Abschätzung der Dimensionen und die Ansprache eines Grundwasserleiters visuell vor Ort beim Abteufen von Bohrungen geschieht, sind geringfügige Änderungen in der Körnung nicht erkennbar. Körnungsunterschiede eines Grundwasserleiters können aber sowohl bei fluviatilen als auch bei äolischen Ablagerungen entstehen, da zunächst größere Sedimentkörner vor dem Feinkornanteil sedimentieren. Ein Grundwasserleiter weist in gewissen Grenzen also Unterschiede in der Körnung und damit im Chemismus (z.B. Mineralgehalte, organischer Kohlenstoffgehalt, Kationenaustauschkapazität), aber auch in der Lagerung auf, was sowohl Einfluß auf die hydraulischen Parameter als auch auf die Rückhaltung von Radionukliden hat.

4. Eingesetzte Radionuklide

Die für die Migrationsversuche eingesetzten Radionuklide sind in den angegebenen Grenzen rein. Die bei der Lieferung angegebenen chemischen Konzentrationen sind chargenspezifisch und können möglicherweise nicht mit den Angaben übereinstimmen. Das ist besonders bei Nachbestimmungen von Sorptionswerten und der Beurteilung von Ausreißern zu berücksichtigen.

5. Meßergebnisse

Meßergebnisse der Migrationsuntersuchungen sind

- die Sorptionsergebnisse der Radionuklide in den Sediment-Wasser-Systemen (Verteilungskoeffizienten bzw. Retardationsfaktoren) und
- die hydraulischen Eigenschaften der Sediment-Wasser-Systeme (Durchlässigkeit, effektive Porosität, hydrodynamische Dispersion)

Im folgenden wird sich nur auf Migrationsergebnisse des IfH bezogen.

5.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Sorptions-Versuche

nach dem herkömmlichen Batch-Verfahren werden meistens in einen Vierfachansatz gefahren. Die bestimmten Adsorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten sind gut reproduzierbar, vorausgesetzt das Gleichgewicht ist erreicht; die Fehler betragen:

für schwache Sorption: $\leq 30 \%$

für mittelstarke Sorption: $\leq 10 \%$

für starke Sorption: $\leq 5 \%$

Ursachen für diese Bestimmungsfehler sind in den geringen, verwendeten Sedimentmassen von 4 bis 10 g zu suchen, die nicht immer repräsentativ für die Sedimentkörnung sind.

Sorptions-Versuche nach (Umlauf- bzw. Durchlauf-) Säulen-Verfahren unter natürlichen Fließgeschwindigkeiten konnten wegen dem großen Aufwand, d.h. unter vorgegebenem geringen Material (Sediment und Wasser) sowie begrenzter Zeit, nur als Einzelversuch gefahren werden.

Diffusionsversuche in bindigen Materialien konnten wegen dem großen Zeitaufwand (Versuchszeit: Jahre) ebenfalls nur als Einzelversuche gefahren werden. Es kann aber von einem Fehler der Diffusionsergebnisse von 10 - 20 % ausgegangen werden, wobei die eingesetzte Sedimentdicke eine entscheidende Rolle spielt.

Hydraulische Versuche

an homogen gelagerten Sedimenten (gestörter Sedimenteinsatz) wurden im Rahmen der Gorleben-Projekte i.a. an einer Sedimentsäule durchgeführt. Hier sind die hydraulischen Parameter mit einem Fehler $\leq 10\%$ reproduzierbar. Die Lagerung der gestört in Säulen eingebauten nichtbindigen Sedimente ist sehr gut (Fehler der totalen Porosität: $\leq 5\%$), die Porosität (und damit die hydraulischen Eigenschaften) der in der Lagerung ungestört in Säulen eingebauten Sedimente (Stechzylinder) dagegen weist größere Fehler auf ($\leq 30\%$).

5.2 Vergleich der Sorptionsergebnisse nach Batch- und Durchlaufsäulen-Verfahren

Ein Vergleich der Ergebnisse der Batch- und Durchlaufsäulen-Versuche ist sehr schwierig, weil in beiden Verfahren verschiedene Oberflächen für die Radionuklid-Sorption zur Verfügung stehen:

- gesamte Oberfläche der Sedimente, nicht gehemmt durch Haftwasser für Batch-Versuche,
- nur ein Teil der Sedimentoberfläche (Gesamtfläche minus Fläche in den Kornzwickeln), gehemmt durch Haftwasser für Durchlaufsäulen-Versuche.

Weiterhin werden Verteilungskoeffizienten der Batch-Versuche nach Gleichgewichtseinstellung bestimmt, bei Durchlaufsäulen-Versuchen unter natürlichen Fließgeschwindigkeiten liegt dieses Sorptionsgleichgewicht nicht immer vor. Dafür sprechen die registrierten Abhängigkeiten der Retardationsfaktoren einiger Radionuklide in einigen Sedimenten von der Fließgeschwindigkeit (Abb. 3).

Ein gewisser Vergleich der aus Durchlaufsäulen- und Batch-Versuchen gewonnenen Sorptionsdaten, also

- der dynamischen Verteilungskoeffizienten (Säulen-Verfahren), die aus den Retardationsfaktoren und den Lagerungsparametern in den Säulen folgen, und
- der Sorptions-Verteilungskoeffizienten (Batch-Verfahren)

ist möglich (Abb. 4):

1. Für Radionuklide mit schwacher bis mittelstarker Sorption (z.B. ^{131}I , ^{85}Sr) sind i.a. die Sorptions-Verteilungskoeffizienten (Batch-Versuche) größer als die dynamischen Verteilungskoeffizienten (Durchlaufsäulen-Versuche).
2. Für Radionuklide mit starker Sorption (z. B. ^{134}Cs) sind die Verteilungskoeffizienten nach beiden Verfahren vergleichbar, wenn auch mit einem sehr großen Fehler ($\leq 100\%$) behaftet.

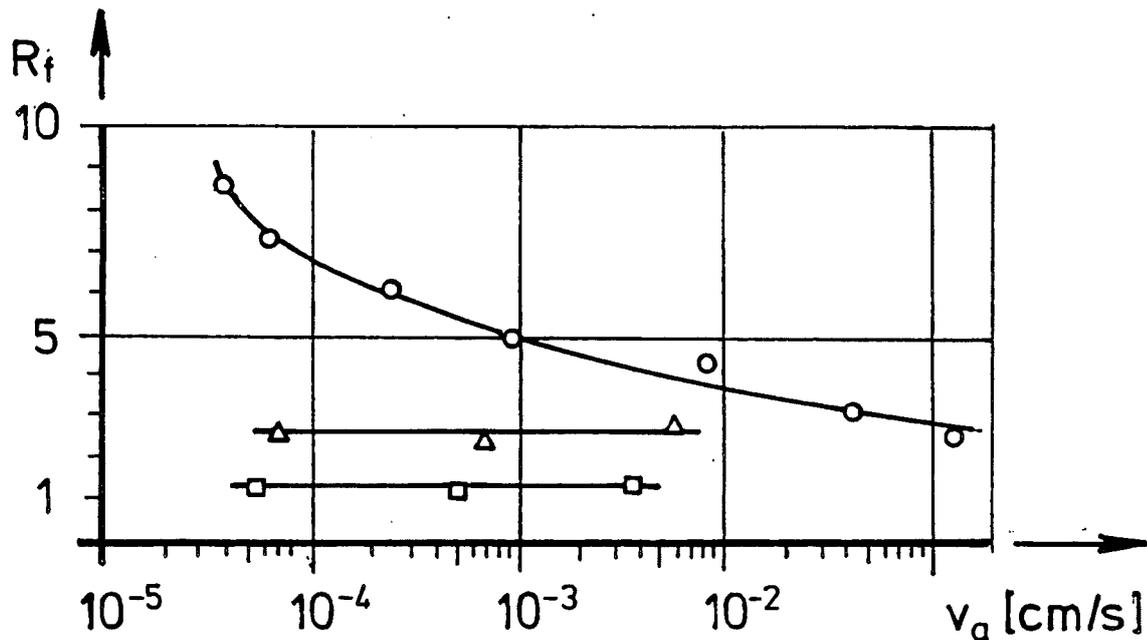


Abb. 3: Abhängigkeit des Retardationsfaktors R_f für $^{85}\text{Sr}^{2+}$ in Sand-Wasser-Systemen aus Gorleben von der Fließgeschwindigkeit v_a

Meßpunkte:

Sand-Süßwasser-System: \circ (B/sW), Δ (11, Gohy 1341)

Sand-Salzwasser-System: \square (13/Gohy 1092)

Ursachen dafür sind, daß beim Durchlaufsäulen-Verfahren entweder (für 1.) nur der mobile Radionuklidanteil (Retardationsfaktoren werden bestimmt aus Konzentration-Zeit-Verteilungen, registriert am Säulenausgang) oder (für 2.) die gesamte Radionuklidwolke (Retardationsfaktoren werden bestimmt aus Konzentration-Ort-Verteilungen für eine gewisse Durchströmzeit) betrachtet werden, während beim Batch-Versuch der reversible (entsprechend: mobile) und der irreversible (immobil) Radionuklidanteil in die Ergebnisse eingehen. Daß diese verschiedenen Anteile existieren, wird bestätigt durch Ungleichheit der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten und nachgewiesen durch Desorptions-Versuche nach dem Verdünnungs-Batch-Verfahren (KLOTZ u. SCHIMMACK 1995).

Die Verteilung des Verhältnisses aus Sorptions-Verteilungskoeffizient (Batch-Versuch) und dynamischen Verteilungskoeffizient (Durchlaufsäulen-Versuch) sagt nichts über die bestimmten Wertebereiche der Rückhaltung aus (Abb. 5): Mit zunehmender Sorption sind die nach dem Durchlaufsäulen und dem Batch-Verfahren bestimmten Bereiche der Rückhaltung in etwa gleich.

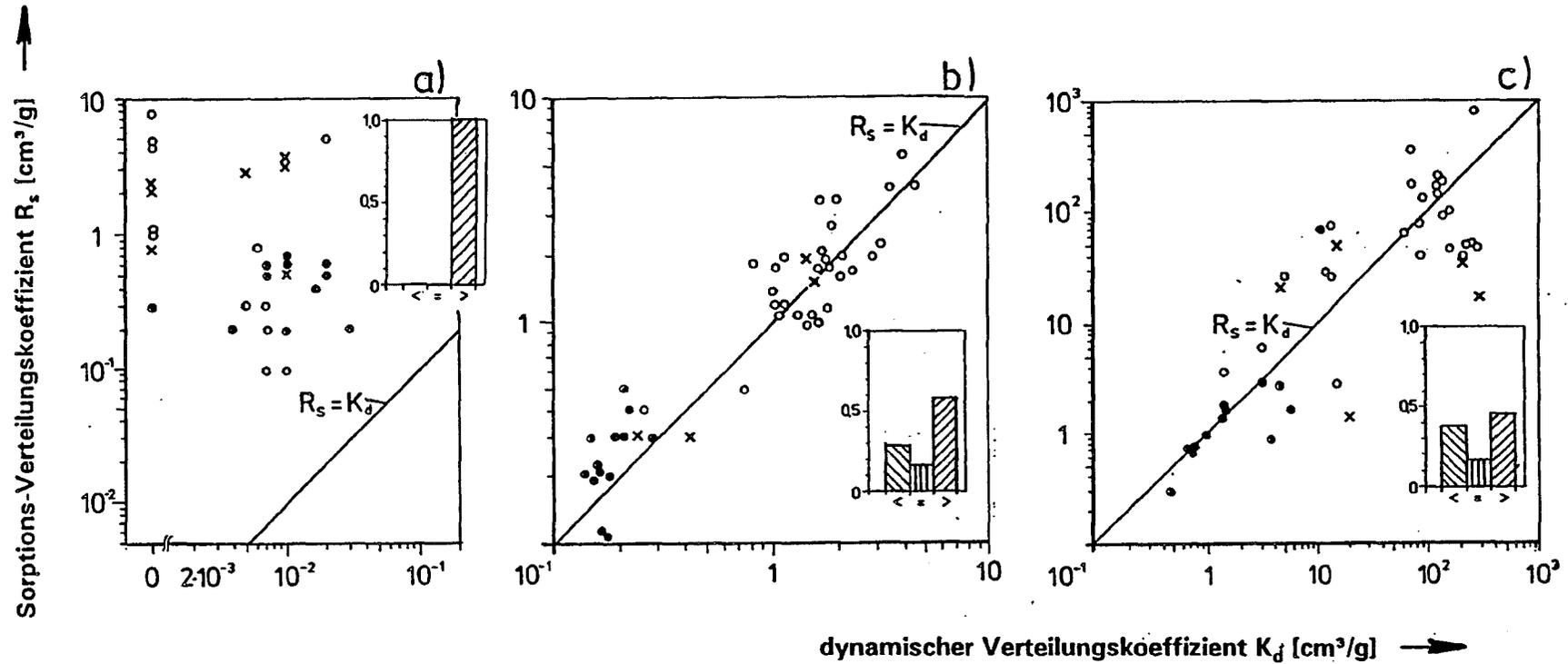


Abb. 4: Abhängigkeit der in Batch-Versuchen bestimmten Sorptions-Verteilungskoeffizienten R_s von den in Durchlaufssäulen-Versuchen bestimmten dynamischen Verteilungskoeffizienten K_d für ^{131}I (a), ^{85}Sr (b) und ^{134}Cs (c) in Sand-Wasser-Systemen aus der Gegend von Gorleben und Verteilung des Verhältnisses R_s/K_d (<, =, > : $R_s \Leftrightarrow K_d$).
 Meßpunkte: ○ Süßwasser (Leitfähigkeit < 1mS/cm), × Mischwasser (< 10 mS/cm), ● Salzwasser (> 10 mS/cm).

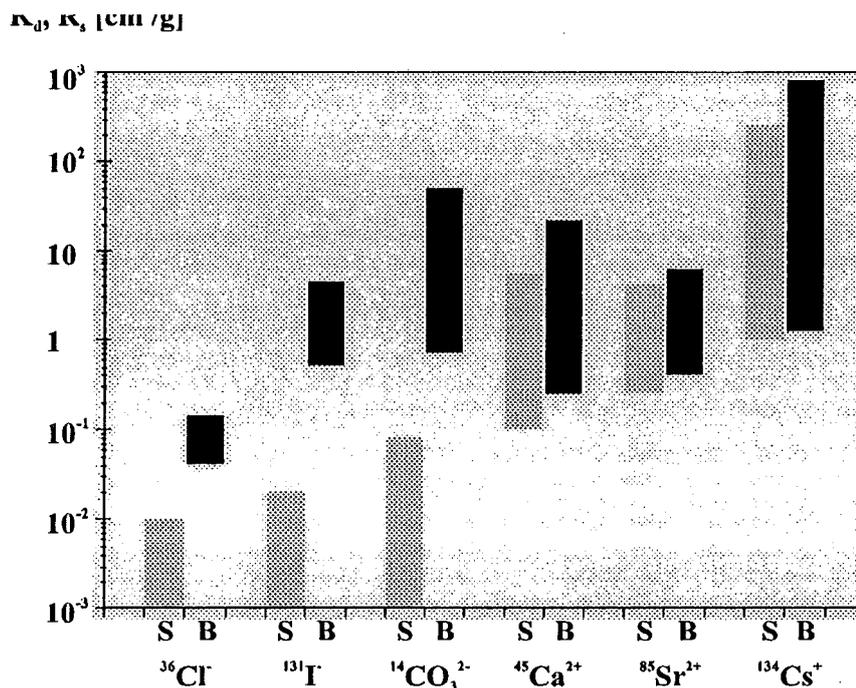


Abb. 5: Bereich der Verteilungskoeffizienten K_d (links) und R_s (rechts) für ausgewählte Radionuklide in Sand-Wasser-Systemen (für ^{36}Cl , ^{131}I und ^{14}C alle Systeme, für Radionuklide der Alkali- und Erdalkalimetalle nur Sand-Süßwasser-Systeme) nach Durchlaufssäulen-(S) und Batch-Versuchen (B)

Ein befriedigender Vergleich der aus Durchlaufssäulen- und Batch-Versuchen gewonnenen Sorptionsdaten wird in KLOTZ 1997 gegeben. Die in Durchlaufssäulen registrierten ^{85}Sr -Konzentrationsdurchgangskurven werden nach einem Zwei-Phasen-Modell (CAMERON u. KLUTE 1977, KLOTZ et al. 1992) ausgewertet. Dabei handelt es sich um ein Transport- und Wechselwirkungsmodell, das schnelle (lokales Gleichgewicht) und langsame (kinetische) Austauschprozesse des Radionuklids zwischen fester und wässriger Phase berücksichtigt. I.a. sind die Sorptionswerte des Sr^{2+} aus Batch-Versuchen vergleichbar mit gleichgewichtsbedingten Sorptionswerten der Durchlaufssäulen-Versuche nach dem Zwei-Phasen-Modell.

5.3 Parametervariationen bei Sorptionsversuchen

Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Parameter auf die Radionuklid-Rückhaltung wurden hauptsächlich in Batch-Versuchen durchgeführt. Batch-Versuche liefern für Radionuklide mit stärkerer Sorption naturnahe Ergebnisse (Abb. 5), für Radionuklide mit schwächerer Sorption können aber Trends aufgezeigt werden. Wegen der Vielzahl der am IfH in Batch-Versuchen variierten Parameter sei auf die in KLOTZ et al. 1982, 1985, 1986 und 1988, KLOTZ u. LANG 1993 und 1996 und KLOTZ 1997 tabellierten Ergebnisse verwiesen. Einige Parameter, wie der Einfluß der Sedimentlagerung (Abb. 6), der Fließgeschwindigkeit des Wassers (Abb. 3) und des mikrobiologisch belebten oder sterilen durchströmten Systems (Tab. 2) wurden in Durchlaufsäulen-Versuchen untersucht:

- Der Retardierungsfaktor R_f und der Verteilungskoeffizient K_d sind mit den Lagerungsparametern Porosität n und Trockenraumdicke γ in Näherung durch die Gleichung

$$R_f = 1 + K_d \gamma / n$$

verknüpft (Abb. 6).

- ^{131}I wird in natürlichen und in autoklavierten Systemen nicht signifikant retardiert ($R_f \approx 1,0$), der Wiedererhalt beträgt im natürlichen System nur ca. 65 %, im sterilen System ca. 100 %. Für ^{85}Sr sind in beiden Systemen die Retardationsfaktoren ($R_f \approx 15$) und die Wiedererhalte ($W \approx 94\%$) im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich (Tab. 2).

Aus den Untersuchungen zu den Parametervariationen folgt, daß ein Großteil der chemischen und bodenmechanischen Kenngrößen, die die Radionuklid-Sorption beeinflussen, ausreichend untersucht wurden (Tab. 3).

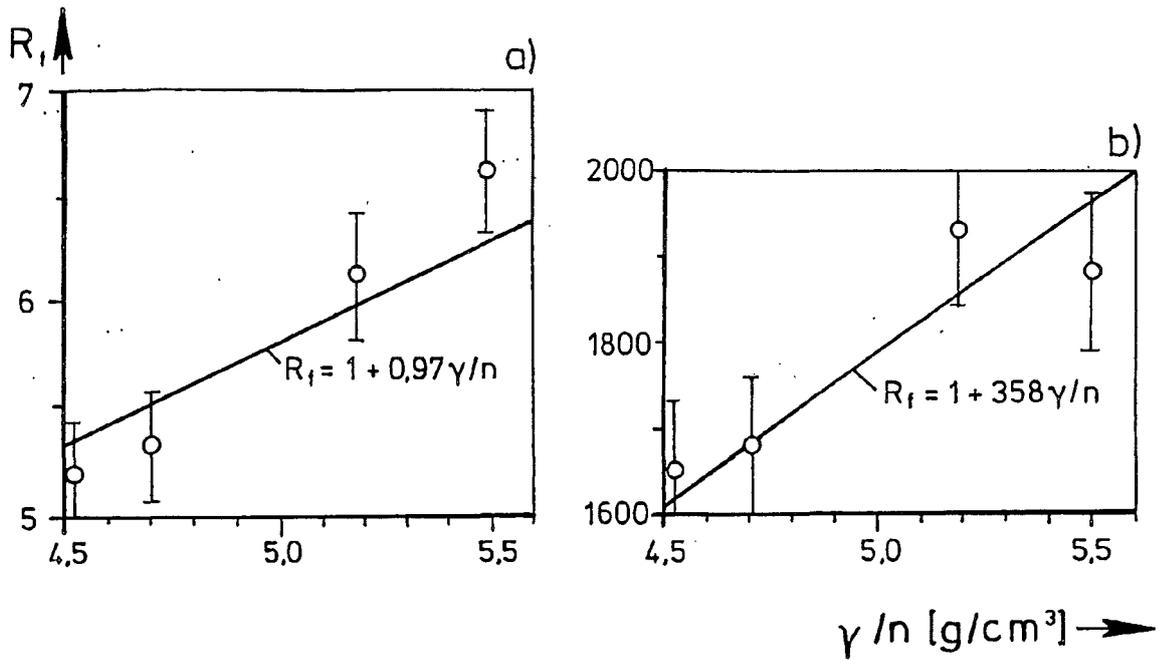


Abb. 6: Retardationsfaktor R_f in Abhängigkeit der Lagerungsparameter Trockenraumdicke γ / totale Porosität n für ^{85}Sr (a) und ^{134}Cs (b) in einem Sand-Süßwasser-System aus der Gegend von Gorleben

Tab. 2: Dynamische Sorptionsdaten Wiedererhalt W und Retardationsfaktor R_f von ^{131}I und ^{85}Sr in einem Sand-Süßwasser-System aus der Gegend von Gorleben bei verschiedener Vorbehandlung:

- natürliches System: Sediment und Wasser ohne Manipulation direkt nach Entnahme eingesetzt,
- autoklaviertes System: Sediment, Wasser und Säulenordnung sterilisiert.

	natürliches System		autoklaviertes System	
	W [%]	R_f	W [%]	R_f
^{131}I	65,4	1,02	99,5	1,01
^{86}Sr	94,1	14,8	93,6	14,6

Folgende Aussagen zu den am IfH untersuchten Parametereinflüssen sind zu beachten:

1. Die Angaben zur chemischen Konzentration der Radionuklide durch die Lieferfirmen und der Trägergehalt der Radionuklide in den eingesetzten Wässern ist zum Teil ungenau, so daß Aussagen über die Radionuklid-Sorption in Abhängigkeit des Trägergehaltes mit einem großen Fehler behaftet sein können. Am IfH bestand keine Möglichkeit diese geringen chemischen Konzentrationen zu bestimmen.
2. Die mineralogischen Eigenschaften, der Tonmineralgehalt und (wenn überhaupt) der Gehalt an festem organischen Kohlenstoff wurden nur an den feinkörnigen Fraktionen oder am zermahlenden Sedimentmaterial bestimmt. Im realen Fall werden sich die Feinbestandteile des Sediments bevorzugt in den Kornzwischenräumen ablagern, in denen das Wasser stagniert.
3. Der Großteil der vorliegenden Austauschkapazitäten wurde an luftgetrockneten Sedimenten bestimmt, die Austauschkapazitäten können durch angetrocknete Salzreste fehlerhaft sein (KLOTZ u. LANG 1993).
4. Nur in Ansätzen liegen Untersuchungen zum Einfluß der Mikrobiologie auf die Radionuklid-Rückhaltung vor (BEHRENS 1986, CARLSEN 1985, KLOTZ u. LANG 1996).
5. Das Redoxpotential in realen Systemen nimmt die verschiedensten Werte an. Die Sorptionsergebnisse wurden bisher hauptsächlich in zwei Wertebereichen erhalten (aerob: $E_h \geq 400$ mV, anoerob: $+100$ mV $\geq E_h \geq -100$ mV). Bei KLOTZ u. LANG 1996 wird eine Methode zur Einstellung des Redoxpotentials in natürlichen Sediment-Wasser-Systemen nach einem elektrochemischen Verfahren angegeben.
6. Über die Möglichkeit der "Fixierung" von Radionukliden an wassergetragenen Grundwasserpartikeln und der Radionuklid-Partikelbildung wird nur für den Fall der Huminkolloide durch ZEH 1993 und der Eigenkolloide von Sn, Nb und Zr durch KLOTZ u. LANG 1996 berichtet.
7. Über den partikelgebundenen Radionuklidtransport wurden nur beispielhafte Untersuchungen für Lanthanid- und Actinid-Humate durchgeführt (KLOTZ 1995, KIM et al. 1994). Über die Partikeleigenschaften (Größe, Ladung), die Partikelfiltration (Mikrostrukturgrößen des Sediments, Sedimentladung in Abhängigkeit des Milieus) und über wassergetragene Partikel in den Gorleben-Grundwässern liegen unzureichende bzw. keine Untersuchungen vor.

Tab. 3: Ausreichende (aU), beispielhafte (bU) bzw. keine Untersuchungen (kU) zum Einfluß von Parametern des Radionuklids (RN), des Grundwasserleiters (GWL), des Grundwassers (GW) und des System GWL/GW auf die Radionuklid-Sorption (+): wenige Untersuchungen bzw. ungenaue Angaben

Parameter	Untersuchungen			Bemerkungen
	aU	bU	kU	
EIGENSCHAFTEN RN				
Reinheit	+			Angabe Lieferanten
chemische Konzentration	(+)			
Löslichkeit		+		
Partikelbildung		+		
Partikelgröße			+	
Partikelladung			+	
EIGENSCHAFTEN GWL				
mineralogische Eigenschaften	(+)			Ergebnisse der Feinkornfraktionen bzw. von Mahlgut
Tonmineralgehalt	(+)			
Gehalt von festem C _{org}		+		Verfälscht durch Salzreste
Austauschkapazitäten	(+)			
Körnungsspektrum	+			
Lagerung	+			
spezifische Oberfläche		+		
Porengrößenverteilung		+		
Oberflächenladung			+	
EIGENSCHAFTEN GW				
chem. Zusammensetzung	+			Ungenaue Angaben
Trägergehalt	(+)			
Leitfähigkeit, pH-Wert	+			
Komplexbildner	+			
org. Kolloidgehalt (DOC)	(+)			
anorg. Kolloidgehalt			+	
Kolloidgröße			+	
Kolloidladung			+	
Schwebstoffe, Bakterien				
EIGENSCHAFTEN SYSTEM				
Temperatur		+		Zeitliche Änderung Zeitliche Änderung
Redoxpotential	(+)			
Mikrobiologie			+	

5.4 Parametervariationen bei hydraulischen Versuchen

Der Einfluß der Strukturgrößen des Grundwasserleiters und physikalischer Parameter des Grundwassers auf die hydraulischen Eigenschaften ist aus der Literatur (s. z.B. KLOTZ 1973, 1981 und 1982) für eine Vielzahl von verschieden gekörnten Sedimenten bekannt und wurde für Sedimentsysteme aus der Gegend von Gorleben bestätigt (Tab. 4). Der Einfluß von Textureigenschaften des Grundwasserleiters auf die hydraulischen Eigenschaften wird bisher nur für grobkörnige Kiese mit großen Fließgeschwindigkeiten (KLOTZ u. SEILER 1980) beschrieben. Für große Zeiten (einige tausend Jahre) werden diese Textureinflüsse auch in den feinkörnigen Sedimenten mit geringen Fließgeschwindigkeiten einen Einfluß auf die Radionuklid-Migration haben.

Tab. 4: Ausreichende (aU), beispielhafte (bU) bzw. keine Untersuchungen (kU) zum Einfluß von Parametern des Grundwasserleiters (GWL) und des Grundwassers (GW) auf die hydraulischen Eigenschaften eines Sediment-Wasser-Systems

Parameter	Untersuchungen			Bemerkungen
	aU	bU	kU	
EIGENSCHAFTEN GWL				↑ Strukturgröße ↓
Gefüge		+		
Lagerung	+			
Körnung	+			
Kornform	+			
Textur			+	
EIGENSCHAFTEN GW				
Geschwindigkeit	+			
Temperatur	+			
Zähigkeit	+			
Dichte	+			

5.5 Sorptionswerte in standortspezifischen Systemen

In den sieben Gorleben-Projekten wurden durch das IfH die Migrationseigenschaften ausgewählter Radionuklide in 70 Sediment-Systemen (69 Lockersedimente (11 Schluffe, 57 Sande, 1 Kies) und 1 Festgestein) mit 30 verschiedenen mineralisierten Wässern in ca. 300 Durchlaufsäulen-Versuchen bestimmt (KLOTZ u. LANG 1996). Insgesamt wurden 12 Radionuklide eingesetzt (Klammerwerte: Radionuklide wurden in weniger als fünf Sand-Wasser-Systemen getestet):

- Kationen: $^{45}\text{Ca}^{2+}$, ($^{58}\text{Co}^{2+}$), $^{86}\text{Rb}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, ($^{95}\text{Zr}^{4+}$), ($^{95}\text{Nb}^{5+}$), $^{113}\text{Sn}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$, ($^{144}\text{Ce}^{3+}$)
 Anionen: $^{36}\text{Cl}^-$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}$, $^{131/125}\text{I}(\text{I}_2)$.

In Abb. 7 sind die in Durchlaufsäulen-Versuchen bestimmten Bereiche der Retardationsfaktoren der am IfH untersuchten Radionuklide dargestellt, die Ergebnisse bestätigen die Lehrmeinungen

1. Kationen werden stärker als Anionen retardiert.
2. Primär wirkt auf das Rückhalteverhalten der Radionuklide der Alkali- und Erdalkalimetalle die Mineralisation des Wassers.

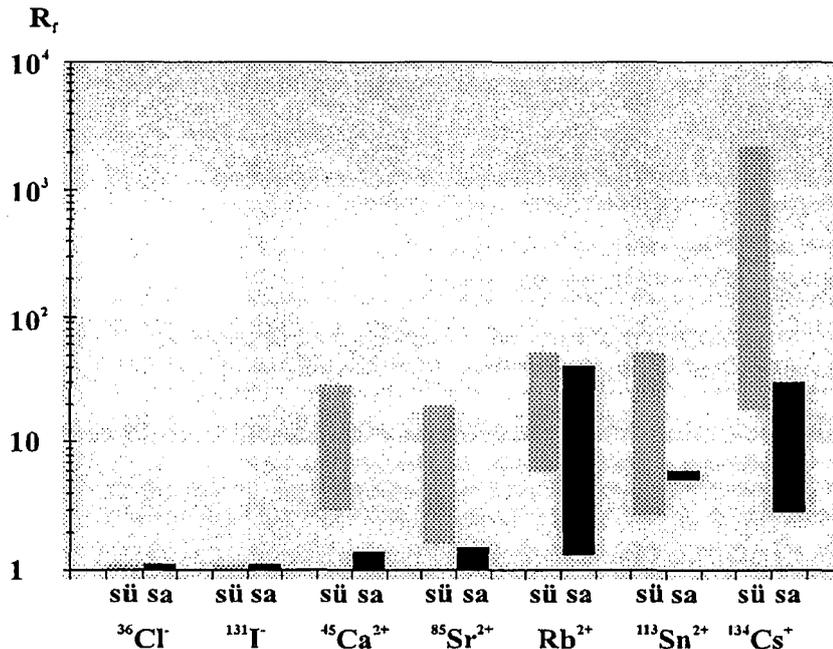


Abb. 7: Bereiche der Retardationsfaktoren ausgewählter Radionuklide in verschiedenen Sand-Süßwasser - (su) und Sand-Salzwasser-Systemen (sa) aus der Gegend von Gorleben.

Aus hydrogeologischer Sicht ist die Darstellung der Retardationsfaktoren in Abhängigkeit von den Körnungsklassen der Sedimente und den Leitfähigkeiten der Wässer von Bedeutung (Abb. 8):

- Für nichtbindige Sediment-Salzwasser-Systeme gibt es keine Abhängigkeit der R_f -Werte von den Körnungsklassen.
- Für Sediment-Süßwasser-Systeme ist mit abnehmender Körnung vom Grobsand zum feinsandigen Mittelsand – also mit zunehmender Oberfläche – die Tendenz der Zunahme der Retardationen ersichtlich. Dieser Trend setzt sich nicht für den Feinsand- und den Schluffbereich fort, möglicherweise kommen andere Störungsformen (Übergang vom Einzelkorn- zum Aggregatgefüge, Entstehen bevorzugter Fließwege) in Betracht.

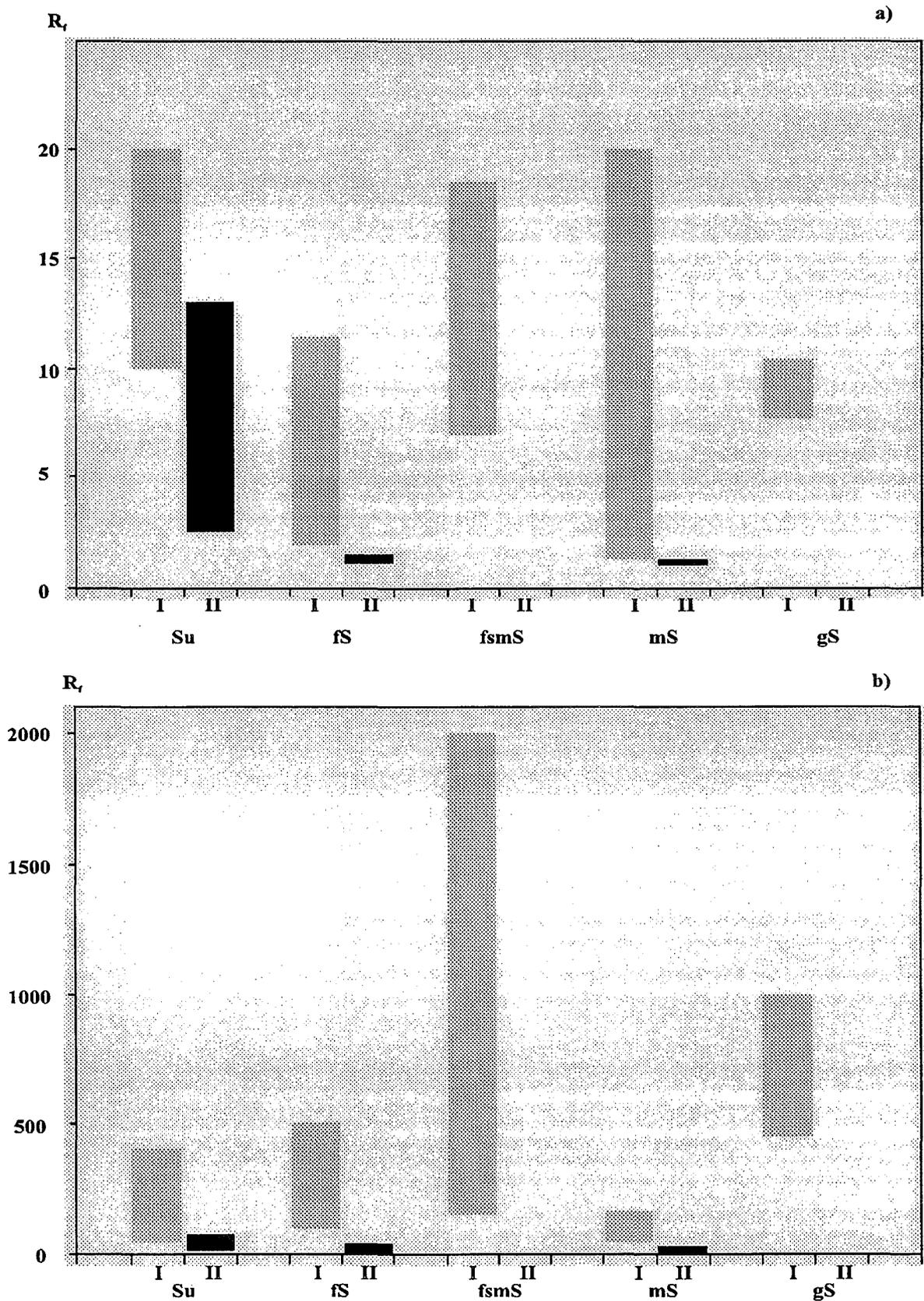


Abb. 8: Bereich der Retardationsfaktoren R_f für ^{85}Sr (a) und ^{134}Cs (b) in Abhängigkeit der Körnungsklassen der Sedimente und der Leitfähigkeit der Wässer
 SU = Schluff, fs = Feinsand, fsmS = feinsandiger Mittelsand, mS = Mittelsand, gS = Grobsand, I = Süß- und Mischwässer (Leitfähigkeit < 10 mS/cm), II = Salzwasser (Leitfähigkeit > 10 mS/cm).

Aus den Migrationsuntersuchungen folgt:

1. Ausreichend wurde der Ionen-Transport der Radionuklide der Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, Rb, Sr, Cs) untersucht. Er ist unabhängig vom physikalisch-chemischen (Redoxpotential) und mikrobiologischen Milieu. Ein Partikeltransport dieser ein- und zweiwertigen Radionuklide wurde wegen der Nichtfiltrierbarkeit (Trenngrenze 450 nm) ausgeschlossen.
2. Radionuklide der Elemente Co, Sn, Zr und Nb können unter gewissen Bedingungen als suspendierte Partikel (Trenngrenze 450 nm) vorliegen und transportiert werden.
3. Die Halogenidionen Br⁻, Cl⁻ und I⁻ erfahren beim Durchströmen von Sedimenten mit negativer Oberflächenladung Anionenausschluß, d.h. sie eilen der Strömung voraus (beobachtet: maximal 8 %).
4. Radio-Kohlenstoff kann bei den Sorptionsversuchen und bei der Analytik durch Austauschprozesse zu fehlerhaft interpretierten Sorptionswerten führen (KLOTZ 1989).
5. Für I⁻ ist von einer Abhängigkeit der Sorption vom mikrobiologischen Milieu (sog. enzymatische Oxidation des I) auszugehen (BEHRENS 1986, CARLSEN 1985, KLOTZ u. LANG 1996).

5.6. Partikelgetragener Radionuklidtransport

In jedem Grundwasser kommen eine Reihe von wassergetragenen Partikeln (Schluff- u./o. Tonpartikel, Bakterien, Viren, organische Kolloide (Huminstoffe), anorganische Kolloide (Mischoxide)) vor, diese unterscheiden sich in der Größe, in der Dichte, in der Ladung und in der Zusammensetzung (KLOTZ et al. 1996 a). An diesen Partikeln können Radionuklide fixiert werden. Beim Transport der radionuklidgebundenen Partikel findet neben der Sorption (chemisch-physikalischer Vorgang) eine Filtration (physikalischer Vorgang) statt.

In Gorleben-Wässern wurden bisher nur Huminpartikeln als mögliche Träger von Radionukliden betrachtet. Nach ZEH 1993 werden an diese alten Huminsäuren hauptsächlich drei- und höherwertige Radionuklide der Lanthaniden und Actiniden gebunden. In wenigen Versuchen wurde in einem Feinsand-System gefunden, daß die Lanthanid- und Actinid-Humate ohne Retardation, aber mit einem gewissen Filterfaktor (Wiedererhalt << 100 %) transportiert werden (KLOTZ 1995, KIM et al. 1994).

Stellvertretend für den Transport von radionuklidkontaminierten Schluff- u./o. Tonpartikeln wurde der Transport von fluoreszierenden Latexteilchen verschiedener Größe durch Sedimente verschiedener Körnung untersucht (KLOTZ u. LANG 1996). Die Filtration dieser Partikel ist ähnlich der der Bakterien (MATTHESS et al. 1991, KLOTZ et al. 1996 a).

Weil Partikel ohne Retardierung in Sedimenten transportiert werden, wird dem partikelgebundenen Radionuklidtransport wahrscheinlich eine größere Bedeutung zukommen, als bisher angenommen:

1. Die bisher angewandte Filtrationsgrenze für Partikel von 450 nm und die Trenngrenze gelöst/partikelgebunden von 1 nm (Ultrafiltration) sind viel zu hoch (Apparatekonstante). Das zeigen Größenbestimmungen von organischen und anorganischen Grundwasserkolloiden (KLOTZ et al. 1995) nach der Methode mit dynamischem Streulicht und an organischen Partikeln gebundenem Cs und I (AGAPKINA et al. 1995, KLOTZ et al. 1996) nach gelchromatographischen Untersuchungen.
2. Nicht nur drei- und höherwertige Kationen können an Huminkolloide gebunden werden, sondern auch ein- und zweiwertige Schwermetalle (Cu, Zn, Ni, Co, WEBER 1988).
3. Auch Anionen (I⁻) können an Huminstoffe gebunden (Huminstoff-Iodierung) und partikelgebundene transportiert werden (KLOTZ et al. 1996).
4. In bindigen Sedimenten kann aufgrund der Porengrößen ein Partikeltransport stattfinden (Huminstofftransport durch bindige Oberböden ohne Bypässe, z.B. Pseudogley).

5.7 Hydraulische Parameter standortspezifischer Proben

Die nichtbindigen Gorleben-Sedimente sind sehr gleichförmig gekörnt, der Ungleichförmigkeitsgrad U nimmt vom Feinsand ($U \approx 2$) zum Grobsand/Feinkies ($U \approx 3$) zu, was primär Einfluß auf die Sedimentlagerung hat (Abb. 9):

- Die totalen Porositäten nehmen mit zunehmender Körnung vom Schluff zum Feinkies ab.
- Die effektiven Porositäten sind kleiner als die totalen Porositäten. Der Unterschied ist gering für die sandigen/kiesigen Sedimente, größer für die bindigen Sedimente.
- Die Durchlässigkeiten und longitudinale Dispersivitäten nehmen – wie erwartet – mit zunehmender Körnung zu.

Die bindigen Sedimente (Schluffe) weisen wegen des anderen Gefüges (Aggregatgefüge) und des größeren Ungleichförmigkeitsgrades gegenüber den Sanden (Einzelkorngefüge) andere Lagerungs- und hydraulische Kenngrößen auf (Abb. 9):

- Die totalen Porositäten liegen in einem großen Bereich, die effektiven Porositäten betragen ca. 70 % der totalen Porositäten.
- Die Durchlässigkeiten der Schluffe sind ca. zwei Größenordnungen kleiner als die der Feinsande.
- Die Dispersivitäten der Schluffe sind gleich oder größer als die der feinkörnigen Sande.

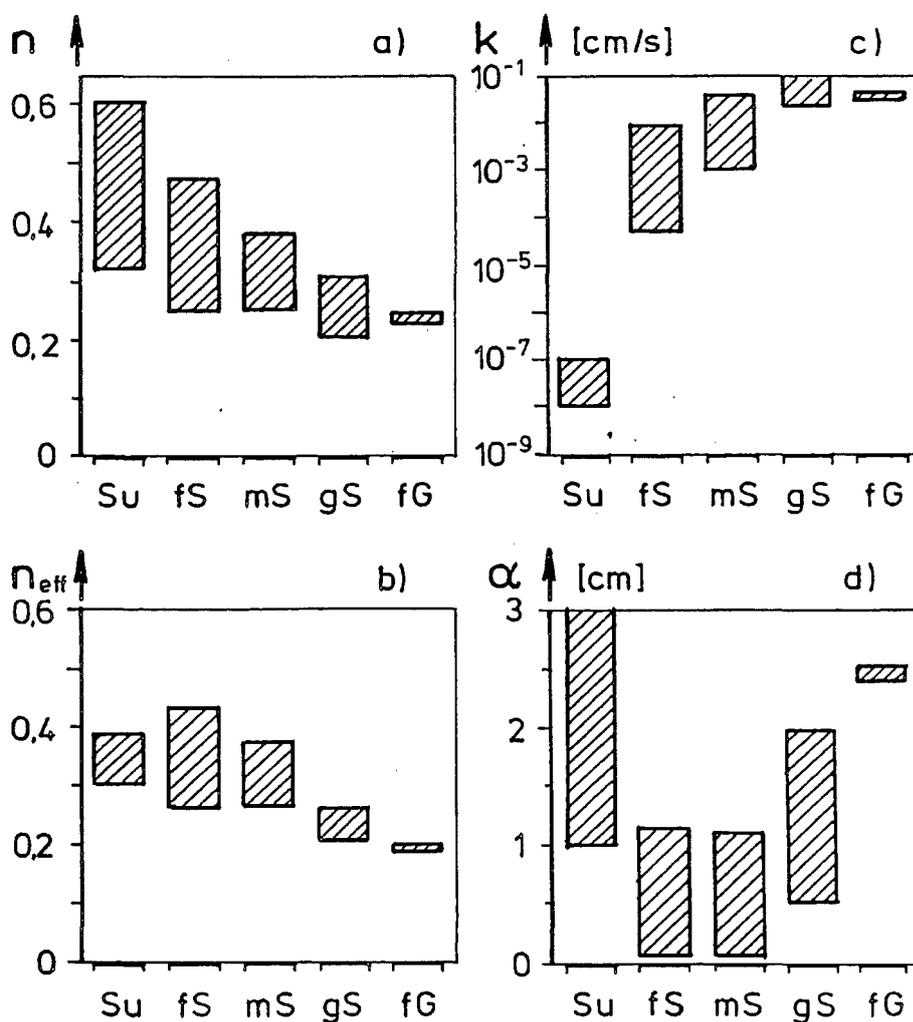


Abb. 9: Bereich der in Durchlaufsäulen-Versuchen bestimmten totalen Porositäten n (a), effektiven Porositäten n_{eff} (b), Durchlässigkeiten k (c) und longitudinalen Dispersivitäten α (d) der Sedimente aus dem Gebiet von Gorleben für die Körnungsklassen Schluff bis Feinkies.
Su = Schluff, fS = Feinsand, mS = Mittelsand, gS = Grobsand, fG = Feinkies.

6. Zusammenfassung

Es wurde eine kritische Bewertung der bei den Migrationsuntersuchungen eingesetzten Verfahren durchgeführt und ein Überblick über die am IfH produzierten Migrationsergebnisse der Gorleben-Projekte gegeben:

1. In der Laufzeit der Gorleben-Projekte wurden die Probeentnahmemethoden, der Proben-transport und die Probenlagerung optimiert. Insbesondere sind die als Sedimentations- und Gefrierproben entnommenen Sedimente weitgehend ungestört in den Struktureigenschaften, im Milieu und im Chemismus, das Sediment ist nicht mit Fremdmitteln kontaminiert.
2. Zur Bestimmung der Radionuklid-Rückhaltung in Sediment-Wasser-Systemen aus dem Gebiet von Gorleben wurden vom IfH alle gängigen Laborverfahren eingesetzt. Ein Bewertungsversuch dieser Verfahren unter den Kriterien
 - Erhaltung der Systemeigenschaften und
 - Berücksichtigung der natürlichen Bedingungenerbrachten für das Durchlaufsäulen-Verfahren eine naturnähere Einschätzung als für das Diffusions-, das Umlaufsäulen- und das herkömmliche Batch-Verfahren.
3. Die Tatsache, daß ein Großteil des vorliegenden Datenmaterials zur Radionuklid-Rückhaltung aus Batch-Experimenten stammt, hat zeitliche und wirtschaftliche Gründe. Batch-Experimente liefern Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten der Radionuklide an der gesamten Oberfläche des Sediments (Maximalwerte). Das Verfahren ist besonders geeignet, um ohne großen Aufwand Trends bei Parametervariationen zu bestimmen.
4. Eine Sichtung des Datenmaterials des IfH zur Radionuklid-Rückhaltung erbrachte:
 - Für Radionuklide mit schwacher bis mittelstarker Sorption (Radionuklide der Elemente Cl, I, C, Ca, Rb, Sr) sind i.a. die Sorptions-Verteilungskoeffizienten (Batch-Versuche) größer als die dynamischen Verteilungskoeffizienten (Durchlaufsäulenversuche).
 - Für Radionuklide mit starker Sorption (^{134}Cs) sind die Verteilungskoeffizienten nach beiden Verfahren in etwa vergleichbar.
5. Bei den vom IfH untersuchten Radionukliden wurde ausreichend der Ionen-Transport der Radionuklide der Alkali- und Erdalkalimetalle (Ca, Rb, Sr, Cs), der Halogenide (Cl, I) und des Kohlenstoffs untersucht. Die Experimente wurden für sandige Sedimente in Durchlaufsäulen, für bindige Sedimente in Diffusions-Anordnungen möglichst naturnah

unter Einhaltung des Gefüges und anderer Strukturmerkmale des Sediment, des physikalisch-chemischen und des mikrobiologischen Milieus sowie der Filtergeschwindigkeit durchgeführt. Die natürliche Textur (Schichtung, Inhomogenitäten) kann in Laborversuchen nicht simuliert werden.

6. Die Rückhaltung der Radionuklide der Alkali- und Erdalkalimetalle, der Halogenide und des Kohlenstoffs ist unabhängig vom Redoxpotential, die Rückhaltung von ^{45}Ca , ^{86}Rb , ^{85}Sr und ^{134}Cs primär abhängig von der Mineralisation des Wassers.
7. In nur wenigen Versuchen wurde der huminstoffgetragene Radionuklidtransport (am IfH eingesetzt: Eu-Humat) in einem feinkörnigen Lockergestein mit einem huminstoffhaltigen Wasser untersucht. Eu-Humat wird in diesem System ohne Retardierung transportiert, der Wiedererhalt – als Maß für die Filtration der Humat-Partikel – ist abhängig von der Filtergeschwindigkeit und der Sedimentkörnung. Experimente zur Eigenkolloidbildung von Radionukliden der Elemente Co, Sn und Zr und zur „Fixierung“ von Radionukliden an wassergetragene Partikeln (Schluff- u./o. Tonteilchen, Bakterien, Kolloide) sowie zum Partikel-Transport selbst durch bindige und sandige Lockersedimente liegen bisher nur wenige vor.
8. Für die gleichförmig gekörnten nichtbindigen Gorleben-Sedimente nimmt mit steigender Körnung die Porosität ab, die Durchlässigkeit und die Dispersivität zu. Die bindigen Sedimente besitzen wegen dem anderen Gefüge und der größeren Ungleichförmigkeit sehr große totale Porositätswerte und geringe Durchlässigkeiten.

7. Literatur

AGAPKINA, G.I., TIKHOMIROW, I.A. SCHESTAKOV, A.I., KRACKE, W., BUNZL, K. (1995): Association of Chernobyl derives $^{239/249}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. - J. Environ. Radioactivity, 29, 257-269

ASSMANN, W., BRÜHL, H., NOLTE, L.P., PICKEL, H.-J. (1983): Gewinnung von Lockergesteinsproben ohne Störung des natürlichen Milieus - Methoden, Erfahrung, Ergebnisse. - Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau 34, 363

BEHRENS, H. (1986): Zur Übertragbarkeit von Sorptionsdaten des Radioiods auf In-Situ-Verhältnisse. In: Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Hrsg.: J.I. Kim, E. Warnecke), PTB-Bericht SE 14; 184

BODE, W. (1986): Probenahme und Probenaufbereitung von Asse-Gesteinen für Sorptionsuntersuchungen. - In: Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Hrsg.: J.I. Kim, E. Warnecke), PTB-Bericht SE 14; 162

BRÜHL, H., TRAPP, C., WINKLER, A. (1986): Probennahme und Probenbehandlung von Locker- und Festgesteinen für Migrationsuntersuchungen mit Radionukliden. - In: Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Hrsg.: J.I. Kim, E. Warnecke), PTB-Bericht SE 14; 150

BUSCH, K.-F., LUCKNER, L. (1972): Geohydraulik. - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

CAMERON, D.R. KLUTE, A. (1977): Convective dsipersiver solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. - Water Resaourc. Res. 13, 184 - 188

CARLSEN, L. (1985): Radionuclide - soil organic matter interaction. - Riso National Laboratory Denmark, WASDK 194 - 81 - 6

DROST, W., KLOTZ, D. (1988): Tracermethoden zur Bestimmung der Fließparameter des Grundwassers. - GSF-Bericht 9/88, 76 S.

KIM, J.-I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D., LAZIK, D. (1994): A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. - Radiochimica Acta 66/67: 173-179

KLOTZ, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien. - Z. Deutsch. Geol. Ges. 124, 523-533

KLOTZ, D. (1981): Hydrodynamic dispersion of solute in poroes media. - In: Quality of Groundwater (Eds.: W. v. Duijvenboden, P. Glasberger, H. v. Lelyveld), Studies in Environmental Science 17, 707 - 713

KLOTZ, D. (1982): Abhängigkeit der longitudinalen Dispersion von Parametern des Grundwassers und Grundwasserleiters. - In: Arbeiten aus dem Institut für Radiohydrometrie der GSF, Festschrift Prof. Moser, GSF-Bericht R 290/24, 309-322

- KLOTZ, D. (1986): Probleme der Durchlaufsäulen-Versuche mit bindigen Materialien. - In: Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Hrsg.: J.I. Kim, E. Warnecke) PTB-Bericht SE 14, 173-183
- KLOTZ, D. (1989): Erfahrungen bei Durchlaufsäulen mit ^{14}C . - GSF-Bericht 10/89, 109 S.
- KLOTZ, D. (1990a): Labormethoden zur Bestimmung der Schadstoffmigration. - Mitt. d. Inst. f. Wasserwirtschaft der Univ. d. Bundeswehr, München, Bd. a, 263-275
- KLOTZ, D. (1990b): Laborversuche mit bindigen Materialien zur Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen und der Sorptionseigenschaften ausgewählter Schadstoffe. - Z. Deutsch. Geol. Ges. 141, 255-262
- KLOTZ, D. (1992): Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. 4 Teile. - GSF-Bericht 7/91, 1-118
- KLOTZ, D. (1993): Dynamische Sorptionsuntersuchungen ausgewählter Radionuklide in Sediment-Wasser-Systemen aus dem Gebiet von Gorleben. - In: Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben (Hrsg.: A. Hollmann, G. Tittel), BfS-ET-Bericht 18/93, 64-91
- KLOTZ, D. (1995): Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser. - GSF-Bericht 29/94: 85 S.
- KLOTZ, D. (1997): Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration im Deckgebirge des geplanten Endlagers Gorleben, Untersuchungsprogramm VI. - GSF-Bericht 4/97, 98 S.
- KLOTZ, D., SEILER, K.-P. (1980): Labor- und Geländeversuche zur Ausbreitung konservativer Tracer in fluvioglazialen Kiesen von Oberbayern. - In: Traceruntersuchungen in der Hydrogeologie und der Hydrologie, GSF-Bericht R 250, 74
- KLOTZ, D., HIRTH, M. (1982): Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Sorption wässriger Radionuklid-Lösungen in Lockergesteinen. - Deutsch. Gewässerkundliche Mitt. 26, 128-135
- KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H. BEHRENS, H. (1982): Ausbreitung von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs und Ce in oberflächennahen Lockergesteinen, GSF-Bericht R 289, 87 S.
- KLOTZ, D., OLIV, F. (1983): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Radionukliden im Grundwasser. - gwf-Wasser/Abwasser 124, 139-141
- KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H. (1985): Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs, Co und Pd im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm I. - GSF-Bericht 24/85, 117 S.
- KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H. (1986): Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Rb, I und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm II. - GSF-Bericht 34/86, 72 S.

KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H. (1988): Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Cs, Sr, Ra, Mo, I und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm III. - GSF-Bericht 15/88, 97 S.

KLOTZ, D., LAZIK, D., MALOSZEWSKI, P. (1992): Modelling of nonequilibrium pollutant behavior in saturated porous media. - interpretation of column experiments. - In: Tracer Hydrology (Eds.: H. Hötzl, A. Werner), A.A. Balkema, 433-438

KLOTZ, D., LANG, H., (1993): Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm IV. - GSF-Bericht 20/93, 164 S.

KLOTZ, D., SCHIMMACK, W. (1995): Laborverfahren zur Bestimmung der Adsorption und Desorption von Radionukliden in Sediment-Wasser-Systemen. - Isotopenpraxis 31, 77-95

KLOTZ, D., LANG, H., ZEH, P. (1995): Untersuchungen zum kolloidgetragenen Schadstofftransport im unterirdischen Wasser. - In: Die Wanderung von Stoffen im unterirdischen Wasser (Hrsg.: K.-P. Seiler, D. Klotz), GSF-Bericht 29/95, 52-77

KLOTZ, D., LANG, H., HARTMANN, A., ZEH, P. (1996a): Der partikelgetragene Schadstofftransport in Aquiferen. - GSF-Bericht, im Druck

KLOTZ, D., WOLF, M., HERTKORN, N., SCHIMMACK, W., ZEH, P. (1996b): Laborversuche zum Transport von ¹²⁵I-markierten Huminstoffen in einem Feinsand - Freiburger Isotopenkolloquium, im Druck

KLOTZ, D., LANG, H. (1996): Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration im Deckgebirge des geplanten Endlagers Gorleben, Untersuchungsprogramm V. - GSF-Bericht, 22/95, 192 S.

LANG, H. (1982): Zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten zwischen Lockergesteinen und wäßrigen Radionuklid-Lösungen mittels verschiedener Batch-Verfahren. - Deutsch. Gewässerkundliche Mitt. 26, 69-73

MATTHESS, G., BEDBUR, W., GUNDERMANN, K.-O., LOOF, M., PETERS, D. (1991): Vergleichende Untersuchungen zum Filtrationsverhalten von Bakterien und organischen Partikeln in Porengrundwasserleitern. - Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin, 191, 53-97

SKAGIUS, K., NERETNIEKS, I. (1982): Diffusion in cristalline rocks of some sorbing and nonsorbing species. - SKBF - KBS 82, 12-19

WEBER, J.H. (1988): Binding and transport of metals by humic materials. In: Humic Substances and Their Role in the Environment (Eds.: F.H. Frimmel, R.F. Christman), 165-178

ZEH, P. (1993): Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasserkolloiden, unveröffentlichte Dissertation, Inst. f. Radiochemie der TU München, 170.

Migrationsverhalten wassergetragener Partikel in Lockersedimenten

D. Klotz

Institut für Hydrologie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH,
85764 Neuherberg

Abstract

Wassergetragene Partikel (Bakterien, Kolloide) als mögliche Träger für Radionuklide können in nichtbindigen Lockersedimenten ohne nennenswerte Retardation transportiert werden. Sie erfahren beim Transport eine Filtration, die abhängig ist von der Partikelart, der Körnung des Sediments und der Geschwindigkeit des Wassers.

1. Einleitung

In allen Grundwässern werden wassergetragene Partikel, wie Schluff- u./o. Tonpartikel, mikrobiologische Stämme und Kolloide gefunden; sie unterscheiden sich u.a. in der chemischen Zusammensetzung, in der Form, in der Größe, in der Dichte und in der Ladung (Tab. 1). An diese Partikel können Radionuklide durch Sorptionsprozesse, durch einfache chemische Bindung, durch Komplexierung und mit der Nahrungsaufnahme fixiert werden. Damit können die wassergetragenen Partikel je nach der Mobilität die Transportfähigkeit einiger Radionuklide im Grundwasser verändern.

Im folgenden wird über Laborergebnisse zur Migration verschiedener Partikelarten (Modell (Latex-)-Partikel, Bakterien, anorganische und organische Kolloide) als mögliche Träger von Radionukliden in nichtbindigen Lockersedimenten bei wassergesättigtem Fließen berichtet.

2. Partikeltransport und -filtration in Sedimenten

Ein Partikeltransport durch Sedimente findet nur statt, wenn

- die Partikelgröße kleiner als die maßgebende Porengröße des Sediments ist und
- die Oberflächenladung der Partikel und des Sediments dasselbe Vorzeichen aufweisen.

Die Größen der meisten wassergetragenen Partikel (Tab. 1) sind kleiner als die Porengrößen nichtbindiger Lockersedimente ($> 10 \mu\text{m}$, KLOTZ u. LANG 1996). Im neutralen Bereich sind die Partikel i.a. negativ geladen (Tab. 1). Über die Oberflächenpotentiale natürlicher Sedimente liegen bisher nur wenige Literaturangaben vor. Nach LANG 1996 weisen Quarzsande in

Tab. 1: Eigenschaften wassergetragener Partikel und fluoreszierender Latex-Partikel (Modell-Partikel)

- 1) abhängig von der Ionenstärke u./o. dem pH-Wert des Wassers
 2) für pH-neutralen Bereich
 3) keine Literaturangaben
 4) ca. 1,0 g/cm³, da keine Sedimentation beobachtet wird

Partikelart	Durchmesser	Dichte [g/cm ³]	Ladung
Sandpartikel	63 µm - 1 mm	ca. 2	+/- ¹⁾
Schluff- u./o. Tonpartikel	0,5 µm - 63 µm	ca. 1,5	+/- ¹⁾
Pilze	5 µm - 100 µm	³⁾	³⁾
Bakterien	0,5 µm - 5 µm	1,05	- ²⁾
Viren	2 nm - 0,1 µm	³⁾	³⁾
org. Kolloide	1 nm - 5 µm	³⁾ ⁴⁾	- ²⁾
anorg. Kolloide	1 nm - 5 µm	³⁾ ⁴⁾	+/- ¹⁾
Modellpartikel (Latex)	0,05µm - 100 µm	1,05	- ^{2), 3)}

verdünnten Lösungen ein positives Oberflächenpotential auf, es wird in einer 25 mmol NaCl-Lösung neutral und nimmt in noch höher konzentrierten Lösungen negative Werte an. Weiterhin zeigen Quarzsande für pH-Werte > 4 negative, für pH < 4 positive Oberflächenpotentiale. Diese pH-Werte um 4 können in silikatischen Gesteinen im Zusammenhang mit Säureschüben auftreten.

Die Filtration von Partikeln in Sediment-Wasser-Systemen wurde von MATHESS et al. 1991 aus den Gesetzmäßigkeiten der Tiefenfiltration (s. HERZIG et al. 1970, ISON 1967, IVES 1995, NEUMANN 1993 und YAO 1968) abgeleitet. Danach wird die Partikelfiltration durch einen Filterfaktor λ beschrieben, er ist definiert durch die Änderung der Partikelkonzentration c mit der Fließstrecke s

$$\frac{\partial c}{\partial s} = -\lambda c. \quad (1)$$

Der Filterfaktor ist abhängig von den hydraulischen Bedingungen, speziellen Eigenschaften der Partikel (Größe, Dichte), des Filtermaterials (Porengrößen des Sediments) und der fluiden Phase (Dichte, Zähigkeit, Temperatur des Wassers) sowie vom Beladungszustand der Partikel und des Filtermaterials (KLOTZ et al. 1997).

Als Filtrationsmechanismen (Abb. 1a) unterscheidet man zwischen Interception, Sedimentation, Diffusion und Siebeffekt (GIMBEL 1984). Hydrodynamische Querkräfte und die Trägheit der Partikel spielen nach HERZIG et al. 1970 keine Rolle.

Abb. 1b zeigt an einem Beispiel den Einfluß der Filtrationsmechanismen und der Partikelgröße für Partikel (z.B. Bakterien) mit geringen Dichten auf den Filterfaktor. Danach sind für diese Partikel mit Durchmessern kleiner ca. 1 μm die Diffusion, für Partikel mit Durchmessern größer ca. 1 μm die Sedimentation und möglicherweise der Siebeffekt (für feinkörnige Sedimente) die entscheidenden Filtrationsmechanismen.

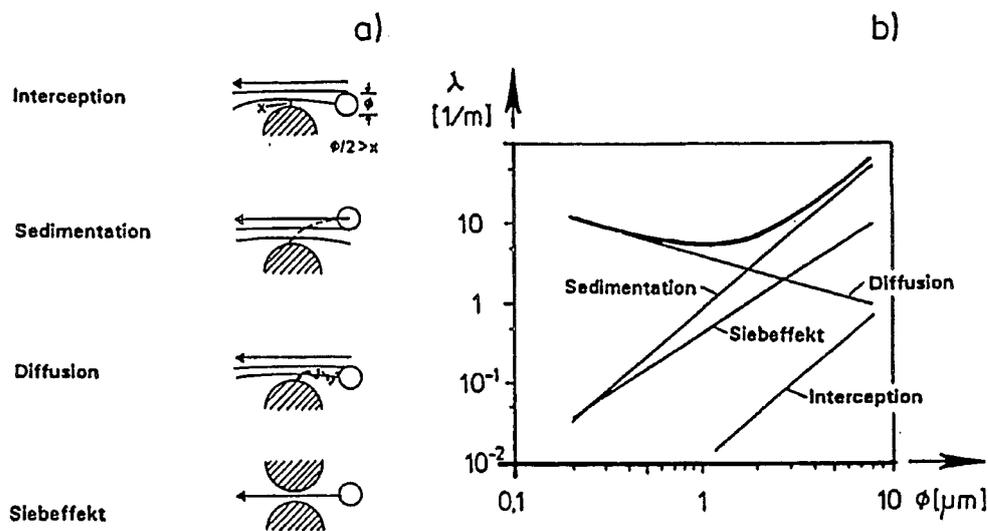


Abb. 1: Schematische Darstellung der Filtrationsmechanismen (a) und des Filterfaktors λ (b) in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser ϕ nach MATHESS et al. (1991) für einen Mittelsand.

Dichte der Partikel: $1,05 \text{ g/cm}^3$, Filtergeschwindigkeit: $v_f = 0,7 \text{ m/d}$

3. Versuchsanordnung und -durchführung

Die Filtrationsuntersuchungen der eingesetzten Partikel (Latexpartikel, E. Coli, Huminkolloide sowie Si- und Ce-Oxide) wurden in Durchlaufsäulen durchgeführt (KLOTZ 1992). Abb. 2 zeigt schematisch die Säulen-Anordnung zur Bestimmung des Partikeltransports. Die eigentliche Durchlaufsäule mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Länge von 500 mm ist i.a. horizontal angeordnet, um den Einfluß von Dichtekonvektionen von Partikeln mit Durchmessern $> 0,5 \mu\text{m}$ und Dichten $> 1,0 \text{ g/cm}^3$ auszuschalten. In die Säule aus Acrylglas ist das Filtermaterial (Lockersediment) versuchstechnisch dicht eingebaut. Der an der Säule eingestellte Durchfluß entspricht in etwa natürlichen Filtergeschwindigkeiten des Grund-

wassers. Zur Untersuchung des huminstoffgetragenen Radionuklid-Transports befindet sich vor der Durchlaufsäule eine Vorschaltssäule von 250 mm Länge (KLOTZ 1995). Sie ist mit Filtersanden verschiedener Körnung und Mächtigkeit und dem zu untersuchenden natürlichen Sediment gepackt und hat die Funktion eines Volumenfilters für Humin-Kolloide von einigen hundert μm .

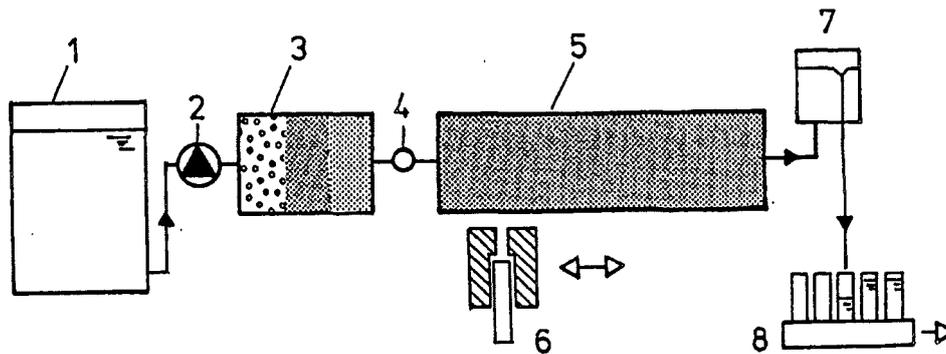


Abb. 2: Schematische Darstellung der Durchlaufsäulen-Anordnung zur Bestimmung des partikelgetragenen Radionuklid-Transports

- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| 1 = Wasserreservoir | 2 = Schlauchpumpe |
| 3 = Vorschaltssäule | 4 = Infusionszwischenstück |
| 5 = Durchlaufsäule | 6 = kollimierter Strahlungsdetektor |
| 7 = Niveaugefäß | 8 = Probensammler |

Die an der Durchlaufsäule zu bestimmenden Meßgrößen sind:

1. Retardationsfaktor R_f , gegeben durch

$$R_f = v_a/v_T \quad (2)$$

In Gl. (2) sind v_a die Abstandsgeschwindigkeit des Wassers und v_T die Transportgeschwindigkeit der Partikel. Sie werden bestimmt aus den am Säulenauslauf registrierten Konzentrationsdurchgangskurven des tritiierten Wassers und der Partikel.

2. Wiedererhalt W , gegeben durch

$$W = A_w/A \quad (3)$$

In Gl. (3) sind A_w die wiedererhaltene und A die zugegebene Partikelmenge. Dieser Wiedererhalt W ist für Partikel, die nicht sorbiert werden, umgekehrt proportional dem Filterfaktor λ (s. Gl. (1)) und somit ein Maß für die Filtration.

4. Filtrationsuntersuchungen mit verschiedenen Partikeln

4.1 Latexpartikel

Als Modellpartikel zum Studium der Filtration wurden fluoreszierende Latexpartikel eingesetzt. Diese Einkornpartikel sind im Größenbereich von 0,05 μm bis 100 μm handelsüblich, sie besitzen eine Dichte von ca. 1,05 g/cm^3 und im neutralen Bereich eine negative Oberflächenladung. Der Nachweis der Latexpartikel erfolgt durch Fluoreszenzmessung.

Filtrationsuntersuchungen von Latexpartikeln verschiedener Durchmesser in Quarzsanden verschiedener Körnung erbrachten (Tab. 2), daß diese Partikel ohne nennenswerte Retardation ($R_f \approx 1$) transportiert werden. Der Wiedererhalt, als Maß für die Filtration, ist

- abhängig von der Größe der Latexpartikel im Verhältnis zur Körnung des Sediments und
- in einem Sediment abhängig von der Filtergeschwindigkeit des Wassers.

Tab. 2: Wiedererhalt W [%] und Retardationsfaktor R_f von fluoreszierenden Partikeln verschiedener Durchmesser \varnothing in Quarzsanden verschiedener Körnung bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten v_f
Säulenlänge: 50 cm

\varnothing [μm]	v_f [m/d]	Quarzsande der Körnung					
		0,1 - 0,4 mm		0,5 - 1,5 mm		1 - 2 mm	
		W	R_f	W	R_f	W	R_f
3,2	0,50	0,01	1,06	0,1	0,90	0,7	0,94
1,07	0,52	0,03	1,06	2,7	0,91	4,7	0,91
1,07	0,26			1,6	0,94		
1,07	0,07			0,1	0,89		
0,47	0,50	0,25	0,99	3,5	0,95	51,2	0,94
0,23	0,50	1,18	1,18	3,7	1,07	26,3	0,95
0,11	0,50	0,23	0,98	3,1	0,91	7,2	0,91
0,06	0,50	0,04	1,03	1,2	0,94	2,2	0,94

4.2 Schluff- und Tonpartikel

^{134}Cs -kontaminierte Schluff- und Tonpartikel mit Durchmessern im Bereich 1 μm bis 63 μm wurden auch in grobkörnigen Quarzsand-Säulen bei natürlichen Geschwindigkeiten erwartungsgemäß in den ersten Millimetern ausfiltriert.

4.3 Bakterien

Als Bakterien wurden hauptsächlich *Escherichia coli* (E.-coli) verwendet. E.-coli sind gramnegative Stäbchenbakterien mit einer Größe der Stäbchen von 1 bis 5 μm . Sie sind durch eine Begeißelung (bis 10 μm Länge) beweglich. Der Nachweis der E.-coli erfolgt durch Plattenzählung.

In natürlichen Sedimenten waren die Migrationsergebnisse der Bakterien wegen dem unterschiedlichen Nahrungsangebot nicht vergleichbar und schlecht reproduzierbar. Die in sterilen Quarzsanden durchgeführten Filtrationsuntersuchungen von E.-coli für Impfmengen bis 10^9 erbrachten, daß die Bakterien ohne Retardation ($R_f \approx 1$) transportiert werden, der Wiedererhalt wächst mit zunehmender Sedimentkörnung (Tab. 3, Nr. 1-4). Bei Vergrößerung der Impfmenge koagulieren die E.-coli zu größeren Einheiten, die Filtration nimmt zu (Tab. 3, Nr. 5). Bei Wiederholung des Filtrationsversuchs in E.-coli-kontaminierten Sandsäulen werden die neuerlich applizierten E.-coli durch das Nahrungsangebot (abgestorbene Bakterien, Bakterien Schleim) zurückgehalten (Tab. 3, Nr. 6).

Tab. 3: Wiedererhalt W und Retardationsfaktor R_f von E.-coli in Quarzsand-Systemen verschiedener Körnung und Belastung (steril, kontaminiert)
Filtergeschwindigkeit: $v_f = 0,5 \text{ m/d}$
Säulenlänge: 50 cm

Versuchs-Nr.	Quarzsand, Körnung [mm]	System	Impfmenge	W [%]	R_f
1	0,06 - 0,2	steril	$\leq 10^9$	0,06	1,2
2	0,1 - 0,4	steril	$\leq 10^9$	0,09	1,3
3	0,5 - 1,5	steril	$\leq 10^9$	1,1	0,9
4	1 - 2	steril	$\leq 10^9$	9,9	1,1
5	0,5 - 1,5	steril	10^{10}	0,02	1,1
6	1 - 2	kont.	$\leq 10^9$	0,1	5,0

4.4 Kolloide

Die Grundwasser-Kolloide können sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein, wobei in vielen Grundwässern eine Mischung beider Kolloidarten auftritt (KIM 1991). Konzentration, chemische Zusammensetzung, Struktur, Partikelgröße und Ladung variieren stark und sind abhängig von der geochemischen Natur des Aquifersystems (KIM 1991).

Kolloide sind im Partikelgrößen-Bereich 1 nm bis 1 µm definiert. Eigene Untersuchungen des Sickerwassers von Lysimetern zeigten, daß hohe DOC-Werte (organische Kolloide) mit Partikelgrößen von 1 nm bis 20 nm, hohe Gehaltswerte von Mischoxiden (anorganische Kolloide) mit Partikelgrößen von 0,1 bis 10 µm korrelieren.

4.4.1 Anorganische Kolloide

Anorganische Kolloide findet man überwiegend in granitischen Aquifersystemen (DEGUELDRE u. WERNLI 1987). Bei den anorganischen Kolloiden handelt es sich, je nach der geologischen Matrix des Aquifersystems, um Tone (VAN OLPHEN 1977), Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxide (Mischoxide) und andere komplexe Mineralien (Mc CARTNY u. ZACHARA 1989). Die Ladung der Kolloide entsteht u.a. durch Adsorption von Ionen an der Kolloidoberfläche, sie ist abhängig vom pH-Wert (Tab. 1).

Für die Migrationsuntersuchungen wurden als anorganische Kolloide Silicium- und Ceroxid-Partikel verwendet, die Partikelgrößen liegen im Bereich 40 nm bis 300 nm (für Si-Oxid) bzw. 1,8 µm bis 4 µm (für Ce-Oxid). Die Ladung der anorganischen Kolloide ist abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wert des Grundwassers. Nach LANG 1997 besitzen die Si-Oxid-Kolloide im pH-Wert-Bereich von 1,35 bis 9,0 ein negatives Potential und nehmen bei pH-Werten < 1,35 positive Werte an. Für die Ce-Oxid-Kolloide wurde im pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 9,8 ein positives, für pH > 9,8 ein negatives Oberflächenpotential bestimmt.

Migrationsuntersuchungen mit diesen anorganischen Kolloiden zeigten, daß im pH-neutralen Bereich die Si-Oxid-Kolloide mit negativer Ladung noch durch den Quarzsand mit negativer Oberflächenladung transportiert werden, die Ce-Oxid-Kolloide mit positiver Ladung jedoch nicht mehr. Diese Ce-Oxid-Kolloide werden erst wieder durch Wasser mit pH > 9,8 mobilisiert (Abb. 3).

Weiterhin zeigen die Migrationsuntersuchungen (Tab. 4) im pH-neutralen Bereich an Quarzsanden verschiedener Körnung sowie an natürlichen Materialien (tertiärer Feinsand und quartärer sandiger Kies aus Bayern), daß Si-Oxid-Kolloide ohne nennenswerte Retardation transportiert werden. Der Wiedererhalt der Si-Oxid-Kolloide am Säulenauslauf - als Maß für die Filtration - nimmt mit der Sedimentkörnung zu. Für die natürlichen Sedimente werden die

Si-Oxid-Kolloide ebenfalls ohne nennenswerte Retardation, jedoch bei den gewählten Versuchsbedingungen mit sehr geringen Wiedererhalten transportiert.

Tab. 4: Wiedererhalt W und Retardationsfaktor R_f von Si-Oxid-Kolloiden in verschiedenen gekörnten Sedimenten (d_{50} = mittlere Korngröße, U = Ungleichförmigkeitsgrad).
Wasser: Münchner Leitungswasser (pH-neutral)
Filtergeschwindigkeit: $v_f = 0,5$ m/d; Säulenlänge: 50 cm

Sediment	d_{50} [mm]	U	W [%]	R_f
Quarzsand 0,1 - 0,4 mm	0,24	1,7	0,9	1,2
Quarzsand 0,5 - 1,5 mm	1,0	1,7	30,2	1,1
Quarzsand 1 - 2 mm	1,5	1,3	54,9	1,0
tertiärer Feinsand	0,15	1,5	1,2	1,2
quartärer Kies	3,9	7,0	0,8	0,9

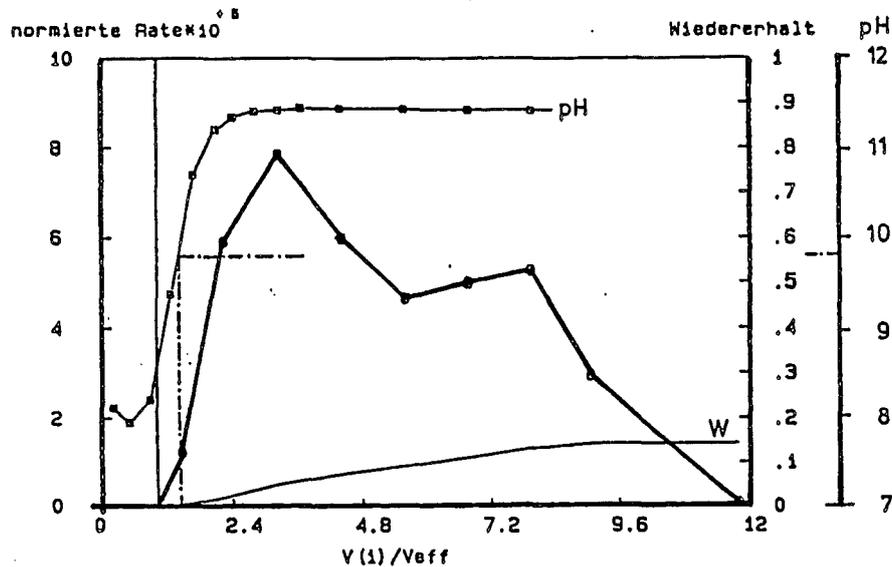


Abb. 3: Konzentrationsdurchgangskurve und Wiedererhalte von Ce-Oxid-Kolloiden im Auslauf einer 50 cm Quarzsandsäule bei Änderung des pH-Wertes von 8,0 auf 11,4.
Filtergeschwindigkeit: 0,5 m/d
normierte Rate: Konzentration/Impfmenge
 V/V_{eff} = ausgelaufenes Wasservolumen / effektives Fließvolumen

4.4.2 Organische Kolloide

In Aquiferen mit Ligniteinlagerungen werden überwiegend organische Kolloide gefunden (KIM et al. 1992). Huminstoffe, die in Grundwässern den Hauptteil des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC oder DOM) ausmachen, und Mikrolebewesen bilden die organische Kolloide. Eine wichtige Eigenschaft der Huminstoffe ist ihre Fähigkeit, mit Metall-Ionen über protonenaustauschende Gruppen Komplexe (Humat-Komplexe) zu bilden (SCHNITZER u. KAHN 1978). Aber auch Anionen (z.B. I, KLOTZ et al. 1996) können an Huminstoffe gebunden werden.

Für die Migrationsuntersuchungen wurde als Sediment ein gleichförmiger, mittelsandiger Feinsand, als Wasser ein stark huminstoffhaltiges Wasser (DOC-Gehalt: 80 mg/l) - beide aus der Gegend von Gorleben (Niedersachsen) - verwendet (KLOTZ 1995). Die Huminkolloide besitzen im pH-neutralen Bereich eine negative Ladung. Als Migranten wurden ^{152}Eu (KLOTZ 1995), ^{241}Am und ^{233}U (KIM et al. 1994) sowie ^{125}I (KLOTZ et al. 1996) eingesetzt:

- Die Teilchengrößenverteilungen der Metall-Humate und der jodierten Huminstoffe *) wurden durch Ultrafiltration bestimmt (Abb. 4). In den Humat-Lösungen liegen ca. 2 % des Eu, ca. 0 % des Am und ca. 60 % des U als ionische Spezies (Eu^{3+} , Am^{3+} , und $(\text{UO}_2)^{2+}$), d.h. kleiner 1 nm und
- ca. 98 % des Eu, ca. 100 % des Am und ca. 40 % des U in partikelgebundener Form (Humate), d.h. größer 1 nm

vor. Für die jodierten Huminstoffe beträgt der Anteil, der an Partikel > 1 nm gebunden ist, 84 % (KLOTZ et al. 1996). Dieses ^{125}I ist an mittel- (Molekulargewicht ca. 500) und hochmolekulare organische Verbindungen (Molekulargewicht ≥ 2000) gebunden. Neueste Untersuchungen von AGAPKINA et al. 1995 zeigen, daß auch für den Bereich < 1 nm Schadstoffe noch an organischer Substanz gebunden sind. Gelchromatographische Untersuchungen an den eingesetzten jodierten Huminstoffen erbrachten, daß nur ein Bruchteil der 16 %, die an Partikel < 1 nm gebunden sind, ionisch vorliegt (KLOTZ et al. 1996).

*) Die Metall-Humate wurden durch Ansäuern auf pH = 5 und anschließender Neutralisierung (KIM et al. 1994), die I-markierten Huminstoffe durch ein unbekanntes Verfahren durch Dr. L. Carlsen, National Environmental Research Institute, Roskilde, Dänemark hergestellt.

Die Migrationsuntersuchungen zeigen, daß Teile der eingesetzten Metall-Humate und der jodierten Huminstoffe im System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser ohne Retardierung transportiert werden (Abb. 5, Tab. 5). Wiedererhalte deutlich unter 100 % sind bedingt durch

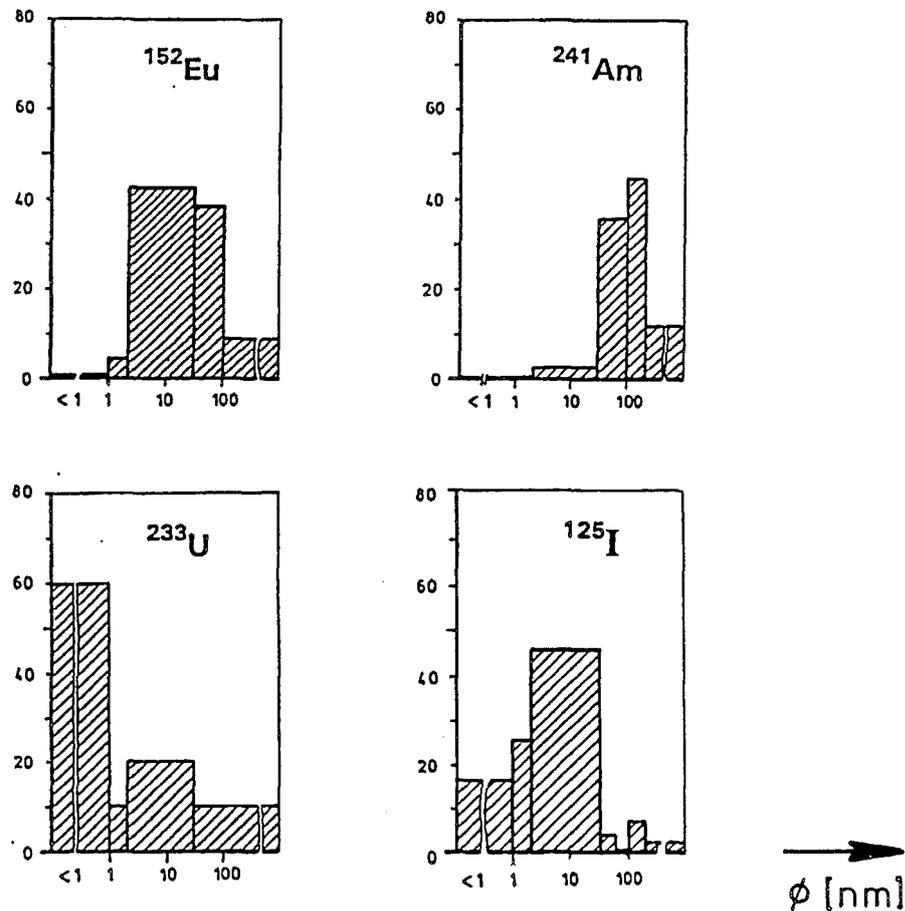


Abb. 4: Partikelgrößenverteilung des ¹⁵²Eu-, ²⁴¹Am- und ²³³U-Humats sowie der jodierten Huminstoffe im verwendeten huminstoffhaltigen Wasser nach KLOTZ 1995, KIM et al. 1994 und KLOTZ et al. 1996, bestimmt durch Ultrafiltration
 \varnothing = Partikelgröße

die nahezu irreversible Anlagerung der Metall-Migranten in ionischer Form an der Sedimentmatrix und durch den physikalischen Vorgang der Filtration der Metall-Humate bzw. I-Huminstoff-Partikel. Dieser Wiedererhalt nimmt für das System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser mit zunehmender Filtergeschwindigkeit zu .

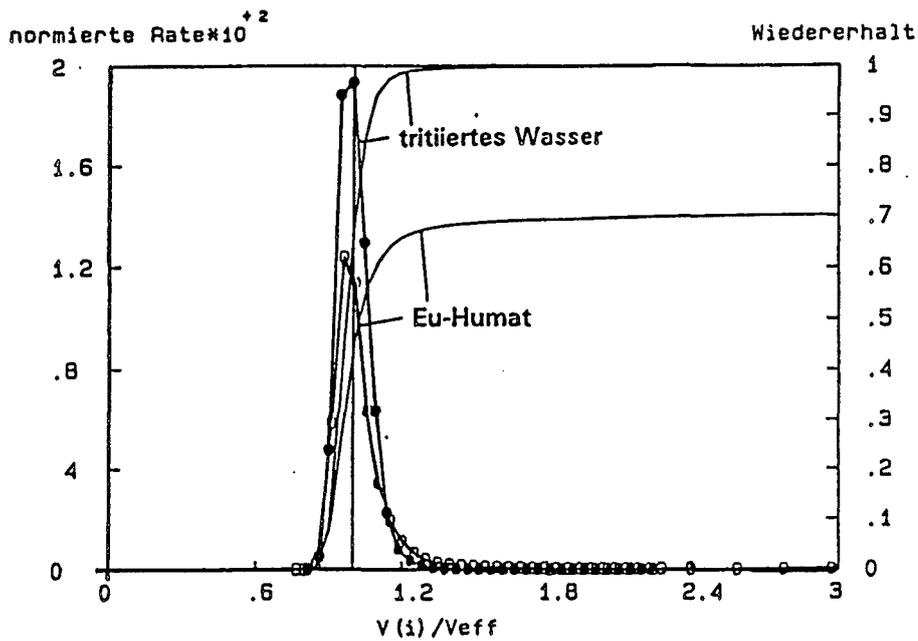


Abb. 5: Konzentrationsdurchgangskurven und Wiedererhalte des tritiierten Wassers (hydrologischer Tracer) und des Eu-Humats im Auslauf einer Feinsandsäule von 50 cm Länge
 Filtergeschwindigkeit: $v_f = 0,2$ m/d
 normierte Rate = Konzentration/Impfmenge
 V/V_{eff} = ausgelaufenes Wasservolumen/effektives Fließvolumen

Tab. 5: Wiedererhalt W und Retardationsfaktor R_f verschiedener Metall-Humate und jodierte Huminstoffe (jod. HS) in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser für verschiedene Filtergeschwindigkeiten v_f nach KIM et al. 1994, KLOTZ 1995 und KLOTZ et al. 1996
 Säulenlänge: 50 cm

Migrant	Humat, jod. HS [%]	v_f [m/d]	W [%]	R_f
^{233}U	40	0,2	5	1,1
^{241}Am	100	0,2	77	1,0
^{152}Eu	98	0,2	70	1,0
^{125}I	76	0,04	75	1,0
	76	0,15	86	1,0
	76	0,8	90	1,0

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Durchlaufsäulen-Versuche mit verschiedenen wassergetragenen Partikeln in nichtbindigen Lockersedimenten im natürlichen Filtergeschwindigkeitsbereich zeigten, daß ein Partikeltransport in den Sanden und Kiesen stattfand,

- da die Größen der eingesetzten Partikel (nm-Bereich) kleiner als die Porengrößen der Sedimente (μm -Bereich) waren und
- da die Oberflächenladung der Partikel und der Sedimente im pH-neutralen Bereich dasselbe negative Vorzeichen aufwies (Ausnahme Ce-Oxid-Kolloide).

Teile der fluoreszierenden Latexpartikel, der E.-Coli-Bakterien, der Si- und Ce-Oxid-Kolloide sowie der markierten Huminstoff-Kolloide werden ohne nennenswerte Retardation ($R_f \approx 1$) transportiert. Der Wiedererhalt – als Maß für die Filtration – liegt deutlich unter 100 %. Die Filtration der Latexteilchen, der Bakterien und der Kolloide nimmt mit abnehmender Filtergeschwindigkeit und abnehmender Körnung des nichtbindigen Sediments zu. Eine Ausnahme bilden Partikel mit großen Dichten (Schluff- u./o. Tonpartikel), die sedimentieren und nur wenig transportiert werden, und Bakterien, die bei größerem Nahrungsangebot verzögert transportiert werden.

Wenn Radionuklide an den Partikeln fixiert werden (z.B. als Metall-Humate), können diese wassergetragenen Partikel die Transportfähigkeit einiger Radionuklide (Lanthaniden, Actiniden) im Grundwasser stark erhöhen. Diesem schnellen partikelgetragenen Radionuklidtransport steht nur die Filtrationswirkung des Sediments gegenüber, die eine gewisse Rückhaltung von partikelgebundenen Radionukliden bewirkt.

6. Literatur

AGAPKINA, G.I., TIKHOMIROV, F.A., SHCHEGLOV, A.I., KRACKE, W., BUNZL, K. (1995): Association of Chernobyl derives $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr und ^{137}Cs with organic matter in the soil solution. - J. Environ. Radioactivity, Vol. 29, 257-269

DEGUELDRE, C., WERNLI, B. (1987): Characterization of natural inorganic colloids from a reference granit groundwater. - Anal. Chim. Acta 195: 211 S.

HERZIG, J.P., LEDEC, D.M., LE GOFF, P. (1970): Flow of suspensions through porous media - application to deep bed filtration. - Ind. Eng. Chem. 62, 8-35

ISON, C.R. (1967): Dilute suspensions in filtration. - Ph. D. Thesis, University of London

IVES, K.J. (1975): Capture mechanisms in filtration. - In: The Scientific Basis of Filtration (Hrsg.: K.J. IVES), 183-201

- KIM, J.I. (1991): Actinide colloid generation in groundwaater. - *Radiochimica Acta* 52/53: 71 S.
- KIM, J.I., ZEH, P., DELAKOWITZ, B. (1992): Chemical interaction of actinide ions with groundwater colloids in Gorleben aquifer systems. - *Radiochimica Acta*, 57/58: 147 S.
- KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D., LAZIK, D. (1994): A Column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. - *Radiochimica Acta* 66/67: 173 S.
- KLOTZ, D. (1992): Erfahrungen mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. - *GSF-Bericht* 7/91: 118 S.
- KLOTZ, D. (1995): Transport von ^{152}Eu -Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser. - *GSF-Bericht* 29/94: 85 S.
- KLOTZ, D., LANG, H. (1996): Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers Gorleben, Untersuchungsprogramm V. - *GSF-Bericht* 22/95, 192 S.
- KLOTZ, D., WOLF, M., HERTKORN, M., BUNZL, K., SCHIMMACK, W., ZEH, P. (1996): Laborversuche zum Transport von ^{125}I -markierten Huminstoffen in einem Feinsand. - *Proceedings Freiburger Isotopenkolloquium*, 30.09. - 02.-10.1996, 137-146
- KLOTZ, D., LANG, H., HARTMANN, A., ZEH, P. (1997): Der partikelgetragene Schadstofftransport in Aquiferen. – In: *Untersuchungsergebnisse zur Erfassung und Expositionsbeurteilung der Auswirkungen der Uferfiltration auf Grundwässer* (Hrsg.: K.-P. Seiler). – *GSF-Bericht* 3/97, 81-98
- LANG, H. (1997): The role of colloids in the transport of radionuclides in geological media. - *GSF-Bericht im Druck*, 73 S.
- MATHESS, D., BEDBUR, E., GUNDERMANN, K.-O., LOFF, M., PETERS, D. (1991): Vergleichende Untersuchungen zum Filtrationsverhalten von Bakterien und organischen Partikeln in Porengrundwasserleitern. - *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 191: 53 S.
- Mc CARTNEY, J.F., ZACHARA, J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants. - *Env. Sci. Technol.* 23: 496 S.
- NEUMANN, B. (1983): Untersuchungen zur Elektrophorese als Transportmechanismus bei der Tiefenfiltration. - Unveröff. Dissertation, TH Karlsruhe
- SCHNITZER, M., KAHN, S.V. (1978): *Soil organic matter*. - (Elsevier Scientific Publishing Company) Oxford
- VAN OLPHEN, H. (1977): *Clay colloid Chemistry*. - (John Wiley u. Sons) New York
- YAO, K.-M. (1968): Influence of suspended particle size on the transport aspect of water filtration. - Unveröff. Dissertation, University of North Carolina

TRAPIC: Ein Modell für den kolloidgetragenen Schadstofftransport unter Berücksichtigung von kinetisch gesteuerten Sorptions- und Filtrationsprozessen

L. Lührmann

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (mbH)

P. Knabner

Institut für Angewandte Mathematik, Universität Erlangen

Abstract: Wir präsentieren ein zweidimensionales Modell für den kolloidbeeinflussten Schadstofftransport in einem porösen Medium. Die Schadstoffe werden betrachtet als gelöst, an der Matrix sorbiert sowie an mobilen und immobilen Kolloiden haftend. Der Schadstoffaustausch zwischen den einzelnen Phasen wird mit Hilfe von kinetisch kontrollierten Sorptionsreaktionen modelliert. Die numerische Realisierung für die den Sorptionsreaktionen zugrundeliegenden Sorptionsisothermen erlaubt die Anwendung der Beziehungen gemäß Henry, Freundlich oder Langmuir. Es werden Simulationsrechnungen durchgeführt, die den Einfluß auf das Migrationsverhalten der Schadstoffe unter Annahme einer Gleichgewichtsbeziehung zwischen gelöster und kolloidgebundener Schadstoffphase gegenüber der Annahme, daß die Sorptionreaktion der Schadstoffe an die Kolloide irreversibel verläuft, aufzeigen.

Einleitung

Die Entwicklung von Modellen, welche den Schadstofftransport im Untergrund beschreiben, ist für viele praktische Anwendungen von Bedeutung. Im Bereich des Boden- und Gewässerschutzes ist es notwendig, die Ausbreitung der in den Boden gelangten Schadstoffe zu erfassen, um den Grad der Verschmutzung zu berechnen und die dann notwendigen Sanierungsmaßnahmen einzuleiten. Im Rahmen der Sicherheitsanalyse für unterirdische Endlagersysteme für chemische und radioaktive Stoffe werden derartige Modelle eingesetzt, um das Gefährdungspotential für Mensch und Natur abzuschätzen.

In diversen Laborexperimenten an Grundwasser-Sediment-Systemen sowie auch bei Beobachtungen in großflächigen Systemen wurde festgestellt, daß die in natürlichen Grundwässern vorkommenden Kolloide den Transport von bestimmten Schadstoffkationen, u. a. von Aktiniden, durch Kolloidbildung entscheidend beeinflussen können. So wurde z. B. auf dem Gelände der Los Alamos Laboratories in New Mexico eine Migration von Americium und Plutonium über mehrere Kilometer beobachtet, obwohl die in den Laborversuchen ermittelten Rückhalteparameter nur eine Migration von wenigen Metern postulierten [15].

Die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung des kolloidbeeinflussten Schadstofftransports ist in den letzten Jahren erheblich vorangeschritten. Die Grundlage vieler Modelle besteht in der

Betrachtung der Schadstoffe in einer gelösten, einer kolloidgebunden und einer am Sediment sorbierten Phase [13].

Das Modell

Corapcioglu und *Jiang* [4, 9] modellieren den Transport von Schadstoffen in porösen Systemen vorliegend als gelöst, sorbiert am Sediment sowie gebunden an mobilen und immobilen Kolloiden. Der Austausch zwischen diesen Phasen wird jeweils durch lineare, kinetisch gesteuerte Austauschterme bzw. lineare Gleichgewichtsbeziehungen modelliert. *Ibaraki* und *Sudicky* [8] sowie *Van de Weerd* [21] modellieren die kinetisch kontrollierten Austauschterme durch Langmuir-Reaktionen. Den Transportmodellen von *Enfield et al.* [5], *Knabner et al.* [12] und *Smith* [16] liegen Gleichgewichtsbeziehungen zwischen gelöster und kolloidgebundener Phase zugrunde. Damit reduziert sich der Transport auf eine mobile Phase, und der Einfluß der Kolloide auf den Schadstofftransport wird auf effektive Rückhalteparameter zurückgeführt.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Transportmodell für poröse Medien TRAPIC (transport of pollutants influenced by colloids) behandelt den Konzentrationsaustausch zwischen den einzelnen Phasen mittels kinetisch kontrollierter Austauschreaktionen. Die Formulierung der nichtlinearen Austauschprozesse wird entsprechend der Vorgehensweise für den Austausch zwischen gelöster und sedimentsorbierter Konzentration bei *Knabner et al.* [12] durchgeführt. Hierdurch wird eine gegenüber den Langmuir-Reaktionen erweiterte Beschreibung von Austauschprozessen zwischen den einzelnen Schadstoffphasen möglich. Für die Modellierung der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen können Ansätze aus der Filtrationstheorie [6, 17, 19] berücksichtigt werden.

In dem hier vorgestellten Modell wird angenommen, daß die Schadstoffionen in folgenden Formen vorliegen können:

- gelöst im Grundwasser,
- sorbiert am Sediment,
- sorbiert an
 - mobilen Kolloiden,
 - immobilen Kolloiden.

Die Konzentrationsverteilung der Schadstoffe hängt demzufolge auch von der Konzentrationsverteilung der kolloidalen Partikel ab. Daher ist in einem ersten Schritt das Transportverhalten der Kolloide zu modellieren.

Im folgenden werden die dem Modell zugrundeliegenden Erhaltungsgleichungen vorgestellt. Um eine einfache Darstellung zu gewährleisten, werden die Quell- und Senkterme nicht explizit notiert. In Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung des Modells mit den zugehörigen Austauschprozessen zwischen den einzelnen Phasen gegeben.

Mathematische Beschreibung des Kolloidtransports

Unter der Annahme, daß die Beladung der Kolloide mit Schadstoffionen keinen Einfluß auf das Transport- und Sorptionsverhalten der Kolloide hat, kann die Modellierung des Kolloidtransports unabhängig vom Schadstofftransport erfolgen. Für die im allgemeinen im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen betrachteten Schadstoffkonzentrationen in oder unterhalb der Größenord-

nung von natürlichen Spurenelementen dürfte diese Annahme begründet sein. Die Erhaltungsgleichungen für die Kolloidkonzentrationen sind dann entsprechend [4] gegeben durch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\Theta C_C) + \nabla \cdot [\dot{q}_C C_C - \Theta \mathbf{D}_C \nabla C_C] &= -Q_2^C, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho_C \underline{S}_C) &= Q_2^C, \end{aligned} \quad (1)$$

wobei C_C [ML^{-3}] die mobile Kolloidkonzentration, \underline{S}_C [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$] den Volumenanteil der an der Gesteinsmatrix filtrierten bzw. sorbierten Kolloide, ρ_C [ML^{-3}] die Dichte der kolloidalen Teilchen, \mathbf{D}_C [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$] den Diffusions-, Dispersionstensor der Kolloide und \dot{q}_C [LT^{-1}] den Strömungsvektor der Darcy-Geschwindigkeit bezeichnet. M repräsentiert die Masseneinheit, L die Längeneinheit und T die Einheit der Zeit. Der dem Transport zur Verfügung stehende Hohlraumanteil n [-] verringert sich beim Vorhandensein von immobilen Kolloide durch deren Volumenanteil. Demzufolge ergibt sich bei konsequenter Modellierung die wirksame Fließporosität Θ zu $n - \underline{S}_C$. Die Filtrationskapazität der Matrix und damit auch der von immobilen Kolloiden besetzte Volumenanteil ist entsprechend den Ansätzen von *Tien et al.* [17] begrenzt.

Für den die Sorption/Filtration von Kolloiden beschreibenden Term Q_2^C [$\text{ML}^{-3} \text{T}^{-1}$] sind in der Literatur verschiedene Ansätze aufgeführt: *Corapcioglu* und *Jiang* [4], [9] geben einen Austauschterm der Form

$$Q_2^C = K_2(n - \underline{S}_C)C_C - k_2\rho_C \underline{S}_C, \quad (2)$$

an, wobei K_2 bzw. k_2 [T^{-1}] die Raten des Einfangens bzw. des Freiwerdens der Kolloide angeben. *Tien et al.* [17] beschreiben die Filtration von Kolloiden durch einen Ansatz der Form:

$$Q_2^C = |\dot{q}_C| \lambda_f F(\underline{S}_C) C_C. \quad (3)$$

Hierbei beschreibt $F(\underline{S}_C)$ den Einfluß der immobilen Kolloide auf die Filtration, z. B. aufgrund einer veränderten effektiven Porosität. Die Annahme, daß der immobile Kolloidanteil \underline{S}_C die Filtrationsfähigkeit der Matrix nicht beeinflusst, d. h. $F(\underline{S}_C) = 1$, wird als *deep bed filtration* bezeichnet. Für den Filterkoeffizienten λ_f [L^{-1}] liegen eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen vor. *Grauer* [6] gibt für λ_f die Beziehung

$$\lambda_f = \frac{3(1-n)}{2} \frac{\eta \alpha}{d_C}, \quad (4)$$

an, wobei η die Kollektorwirksamkeit und α den Haftfaktor bezeichnet. Die Kollektorwirksamkeit η ist nach *Tien et al.* [17], *Yao et al.* [19] u. a. abhängig von der Größe der kolloidalen Partikel, vom Porenkorndurchmesser d_C [L^{-1}], von der Porosität n sowie der Partikelgeschwindigkeit. Der Haftfaktor α gibt den Anteil der Partikel-Matrix Zusammenstöße an, die zu einer Haftung an der Matrix führen. Maßgebliche Parameter für den Wert von α sind u. a. die Ionenstärke, die Oberflächenpotentiale, die Teilchengröße und die Fließgeschwindigkeit. Theoretische Ansätze zur Bestimmung des Haftfaktors α sind nach *Grauer* [6] bisher wenig erfolgreich.

Mathematische Formulierung des kolloidbeeinflussten Schadstofftransports

Die Erhaltungsgleichungen für die gelösten bzw. am Sediment sorbierten Schadstoffkonzentrationen werden gegeben durch:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(\Theta C_{Pf}) + \nabla \cdot [\dot{q}_P C_{Pf} - \Theta \mathbf{D}_P \nabla C_{Pf}] &= -Q_1^P - Q_3^P - Q_4^P, \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho S_{Pf}) &= Q_1^P,\end{aligned}\quad (5)$$

wobei C_{Pf} [ML^{-3}] die gelöste Schadstoffkonzentration, S_{Pf} [MM^{-1}] die am Sediment sorbierte Schadstoffkonzentration, \mathbf{D}_P [L^2T^{-1}] den Diffusions-, Dispersionstensor und \dot{q}_P [LT^{-1}] den Strömungsvektor der Darcy-Geschwindigkeit bezeichnet. Q_1^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] gibt den Austausch zwischen gelöster und am Sediment sorbierter Phase, Q_3^P bzw. Q_4^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] geben den Austausch zwischen gelöster und mobiler bzw. immobilisierter Kolloidphase an.

Unter der Annahme, daß das Transportverhalten von an Kolloiden haftenden Schadstoffen dem der kolloidalen Trägerpartikel entspricht, ergeben sich die Erhaltungsgleichungen für die an Kolloiden sorbierten Schadstoffe zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}(\Theta C_{Pb}) + \nabla \cdot [\dot{q}_C C_{Pb} - \Theta \mathbf{D}_C \nabla C_{Pb}] &= -Q_2^P + Q_3^P, \\ \frac{\partial}{\partial t}(S_{Pb}) &= Q_2^P + Q_4^P.\end{aligned}\quad (6)$$

Hierbei bezeichnet C_{Pb} [ML^{-3}] die an mobilen Kolloiden sorbierte und S_{Pb} [ML^{-3}] die an immobilisierter Kolloiden sorbierte Schadstoffkonzentration. Der Term Q_2^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] beschreibt den Konzentrationsaustausch für die Schadstoffe, der sich aufgrund der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen ergibt.

Sorption von Schadstoffen

Die Sorption von Schadstoffen am Sediment wird als reversibel angenommen. Die sich im Gleichgewicht einstellende Konzentrationsverteilung wird mit Hilfe einer Isotherme f_1 beschrieben. Für die in der Literatur am häufigsten genannten Isothermen nach Henry, Langmuir oder Freundlich ergibt sich im Gleichgewicht:

$$S_{Pf} = f_1(C_{Pf}) = \begin{cases} K_d C_{Pf} & \text{Henry} \\ K_{nl}(C_{Pf})^p & \text{Freundlich} \\ \frac{b\kappa_1 C_{Pf}}{1 + bC_{Pf}} & \text{Langmuir} \end{cases}\quad (7)$$

Hierbei bezeichnet p den Exponenten der Freundlich-Isotherme, κ_1 [MM^{-1}] die Sorptionskapazität der Matrix und K_d [L^3M^{-1}], K_{nl} [MM^{-1}], b [L^3M^{-1}] die Sorptionsaffinität der jeweiligen

Isotherme. Die Komplexierung von Schadstoffionen durch die Kolloide wird im Gleichgewichtszustand beschrieben durch:

$$\begin{aligned} C_{Pb} &= C_C f_3(C_{Pf}) = C_C \frac{\beta_3 \kappa_3 C_{Pf}}{1 + \beta_3 C_{Pf}}, \\ S_{Pb} &= S_C f_4(C_{Pf}) = S_C \frac{\beta_4 \kappa_4 C_{Pf}}{1 + \beta_4 C_{Pf}}, \end{aligned} \quad (8)$$

wobei $S_C = \rho_C \underline{S}_C$ [ML⁻³] die immobilen Kolloidkonzentrationen bezeichnet. Desweiteren sind β_3 und β_4 [L³M⁻¹] die Komplexbildungskonstanten, κ_3 und κ_4 [MM⁻¹] die Sorptionskapazitäten der Kolloide.

Die Sorptionsreaktionen der Schadstoffionen an das Sediment bzw. an die Kolloide werden durch einen Ansatz erster Ordnung (siehe z. B. [2]) beschrieben:

$$\begin{aligned} Q_1^P &= k_1 \rho [f_1(C_{Pf}) - S_{Pf}], \\ Q_3^P &= k_3 \Theta [C_C f_3(C_{Pf}) - C_{Pb}], \\ Q_4^P &= k_4 [S_C f_4(C_{Pf}) - S_{Pb}] \end{aligned} \quad (9)$$

mit den Sorptionsraten k_1 , k_3 und k_4 [T⁻¹]. Für Sorptionsraten k_i mit $1/k_i \rightarrow 0$, $i \in \{1, 3, 4\}$, erhält man Gleichgewichtseinstellungen zwischen den jeweiligen Konzentrationsphasen. Die Konzentrationsänderung der kolloidgebundenen Schadstoffe aufgrund der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen lautet unter der Annahme der Gültigkeit von (2):

$$Q_2^P = K_2(n - \underline{S}_C)C_{Pb} - k_2 S_{Pb}. \quad (10)$$

Numerische Implementierung

Im folgenden Abschnitt werden die im Rechencode TRAPIC implementierten Algorithmen beschrieben, welche zur Auflösung der Gleichungen für den Kolloidtransport (1) bzw. den Schadstofftransport (5) und (6) verwendet werden. Das betrachtete Problem stellt ein nichtlinear-gesammeltes Differentialgleichungssystem dar. Es wird im folgenden insbesondere auf die Behandlung der Nichtlinearitäten eingegangen.

Der Rechencode TRAPIC ist ein zweidimensionales Transportprogramm, welches als Modul auf Basis des Programmbaukastens UG [1] konzipiert ist. Für die hier vorgestellten Berechnungen basiert die räumliche Diskretisierung auf der Finite Volumen Methode, die zeitabhängigen Terme werden implizit berücksichtigt. Das Vorgehen zur Behandlung der Nichtlinearitäten ist in weiten Teilen jedoch unabhängig von den verwendeten Diskretisierungsmethoden.

Die Idee von Diskretisierungsverfahren besteht darin, die Lösung der Differentialgleichungen nicht überall, sondern nur an diskreten Ortspunkten $\{\hat{P}_i\}_{i=1, \dots, N}$, den sogenannten Knoten-

punkten zu berechnen. Demzufolge entspricht im vorliegenden Abschnitt die i -te Zeile der jeweils verwendeten Vektoren dem Wert der zugehörigen Variablen im i -ten Knotenpunkt \vec{P}_i , das heißt z. B. $\{\vec{C}\}_i = C(\vec{P}_i)$. Der Index m bezeichne den Zeitindex. Die Matrizen \mathbf{M}^m seien die Massenmatrizen und \mathbf{K}^m die Steifigkeitsmatrizen. Für die Berechnung der Massenmatrizen wird ein *mass lumping* verwendet, so daß sich Diagonalmatrizen ergeben. Bei Anwendung des *mass lumping* gelten für die im folgenden verwendeten vektorwertigen Funktionen:

$$\begin{aligned} \{\vec{f}_j(\vec{C})\}_i &= f_j(\{\vec{C}\}_i), & j \in \{1, 3, 4\}, \\ \{\vec{g}_j(\vec{C}, \vec{S})\}_i &= g_j(\{\vec{C}\}_i, \{\vec{S}\}_i), & j \in \{C, Pf, Pb\}, \\ \{\vec{Q}_j(\vec{C}, \vec{S})\}_i &= Q_j(\{\vec{C}\}_i, \{\vec{S}\}_i), & j \in \{1, 2, 3, 4, C, Pf, Pb\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Das Vorgehen hinsichtlich der Auflösung der Nichtlinearitäten bzw. der Kopplung der einzelnen Gleichungen entspricht dem Vorgehen von *Totsche et al.* in [18]. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Austauschsterme, welche die Sorptionsprozesse beschreiben, nach den Variablen der sorbierten Konzentrationsanteile aufgelöst werden können.

Die diskretisierte Form für den Kolloidtransport lautet:

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_C^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_C^{m+1}) \vec{C}_C^{m+1} &= \mathbf{M}_C^m \vec{C}_C^m + \mathbf{M} \vec{Q}_C^{m+1}(\vec{C}_C^{m+1}, \vec{\Theta}^{m+1}), \\ \vec{S}_C^{m+1} &= \vec{g}_C^{m+1}(\vec{C}_C^{m+1}, \vec{\Theta}^{m+1}). \end{aligned} \quad (12)$$

Der Term \vec{Q}_C^{m+1} bestimmt den Austausch zwischen mobiler und immobilisierter Kolloidphase. Wird hierfür ein Ansatz entsprechend (2) angenommen, so ergeben sich die Beziehungen

$$\begin{aligned} \vec{Q}_C^{m+1} &= -(K_2(\overline{\Theta C}_C)^{m+1} - k_2 \vec{S}_C^{m+1}), \\ \frac{\vec{S}_C^{m+1} - \vec{S}_C^m}{\Delta t} &= K_2(\overline{\Theta C}_C)^{m+1} - k_2 \vec{S}_C^{m+1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Das Auflösen der zweiten Gleichung in (13) nach \vec{S}_C^{m+1} und Einsetzen in den Austauschsterm \vec{Q}_C^{m+1} ergibt dann:

$$\begin{aligned} \vec{S}_C^{m+1} &= \frac{\Delta t K_2(\overline{\Theta C}_C)^{m+1} + \vec{S}_C^m}{1 + \Delta t k_2} \\ &= \vec{g}_C^{m+1}(\vec{C}_C^{m+1}, \vec{\Theta}^{m+1}), \\ \vec{Q}_C^{m+1}(\vec{C}_C^{m+1}, \vec{\Theta}^{m+1}) &= \left[\frac{k_2 \vec{S}_C^m - K_2(\overline{\Theta C}_C)^{m+1}}{1/(\Delta t) + k_2} \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Der Vektor \vec{g}_C^{m+1} ist die Auflösung der diskreten Gleichung (13) nach \vec{S}_C^{m+1} , wobei die Abhängigkeit der Funktionen \vec{Q}_C^{m+1} und \vec{g}_C^{m+1} von \vec{S}_C^{m+1} nur noch in der Porositätsänderung $\vec{\Theta}^{m+1} = \vec{n} - \vec{S}_C^{m+1} / \rho_C$ enthalten ist.

Die Diskretisierung der Differentialgleichung für die immobilen Schadstoffkonzentrationen lautet:

$$\begin{aligned}
\rho \frac{\mathfrak{S}_{Pf}^{m+1} - \mathfrak{S}_{Pf}^m}{\Delta t} &= \mathcal{Q}_1^{P, m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{S}_{Pf}^{m+1}) \\
&= \rho k_1 [\mathfrak{f}_1^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}) - \mathfrak{S}_{Pf}^{m+1}], \\
\frac{\mathfrak{S}_{Pb}^{m+1} - \mathfrak{S}_{Pb}^m}{\Delta t} &= \mathcal{Q}_2^{P, m+1}(\mathfrak{C}_{Pb}^{m+1}, \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1}) + \mathcal{Q}_4^P(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1}) \\
&= (K_2(\overline{\Theta C})_{Pb}^{m+1} - k_2 \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1}) + k_4 [S_C^{m+1} \mathfrak{f}_4^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}) - \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1}].
\end{aligned} \tag{15}$$

Die Auflösung der Gleichungen in (15) nach \mathfrak{S}_{Pf}^{m+1} bzw. nach \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1} definiert die Funktionen \mathfrak{g}_{Pf}^{m+1} bzw. \mathfrak{g}_{Pb}^{m+1} . Das Einsetzen der immobilen Konzentrationsvariablen in die Austauschsterme der Gleichungen für den Transport der mobilen Konzentrationsanteile führt dann auf ein Gleichungssystem der Form:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{M}_{Pf}^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_{Pf}^{m+1}) \mathfrak{C}_{Pf}^{m+1} &= \mathbf{M}_{Pf}^m \mathfrak{C}_{Pf}^m + \mathbf{M} \mathcal{Q}_{Pf}^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1}), \\
(\mathbf{M}_{Pb}^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_{Pb}^{m+1}) \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1} &= \mathbf{M}_{Pb}^m \mathfrak{C}_{Pb}^m + \mathbf{M} \mathcal{Q}_{Pb}^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1}), \\
\mathfrak{S}_{Pf}^{m+1} &= \mathfrak{g}_{Pf}^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1}), \\
\mathfrak{S}_{Pb}^{m+1} &= \mathfrak{g}_{Pb}^{m+1}(\mathfrak{C}_{Pf}^{m+1}, \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1}),
\end{aligned} \tag{16}$$

wobei \mathcal{Q}_{Pf}^{m+1} und \mathcal{Q}_{Pb}^{m+1} den Konzentrationsaustausch zwischen den Phasen beschreiben. Der Vorteil der Elimination der Variablen zum neuen Zeitschritt für die immobilen Konzentrationen liegt darin, daß zu jedem Zeitschritt die Konzentrationsanteile \mathfrak{S}_{Pf}^{m+1} und \mathfrak{S}_{Pb}^{m+1} nur einmal berechnet werden müssen.

Linearisierung des Systems

Es seien folgende Notationen gegeben:

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_C^{m+1} &= \mathbf{M}_C^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_C^{m+1}, & \mathfrak{b}_C^m &= \mathbf{M}_C^m \mathfrak{C}_C^m, \\
\mathbf{A}_P^{m+1} &= \begin{bmatrix} (\mathbf{M}_{Pf}^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_{Pf}^{m+1}) & 0 \\ 0 & (\mathbf{M}_{Pb}^{m+1} - \Delta t \mathbf{K}_{Pb}^{m+1}) \end{bmatrix}, & \mathfrak{b}_P^m &= \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{Pf}^m \mathfrak{C}_{Pf}^m \\ \mathbf{M}_{Pb}^m \mathfrak{C}_{Pb}^m \end{bmatrix}, \\
\mathcal{Q}_P^{m+1}(\mathfrak{C}_P^{m+1}) &= \begin{bmatrix} \mathcal{Q}_{Pf}^{m+1} \\ \mathcal{Q}_{Pb}^{m+1} \end{bmatrix}, & \mathfrak{C}_P^{m+1} &= \begin{bmatrix} \mathfrak{C}_{Pf}^{m+1} \\ \mathfrak{C}_{Pb}^{m+1} \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{17}$$

Die zu lösenden nichtlinearen Gleichungssysteme haben dann die Form:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_C^{m+1}(\Theta^{m+1})\tilde{C}_C^{m+1} &= \tilde{b}_C^m + \mathbf{M}\tilde{Q}_C^{m+1}(\tilde{C}_C^{m+1}, \Theta^{m+1}), \\ \Theta^{m+1} &= \tilde{n} - \tilde{g}_C(t^{m+1}, \tilde{C}_C^{m+1}, \Theta^{m+1})/\rho_C \end{aligned} \quad (18)$$

$$\mathbf{A}_P^{m+1}\tilde{C}_P^{m+1} = \tilde{b}_P^m + \mathbf{M}\tilde{Q}_P^{m+1}(\tilde{C}_P^{m+1}). \quad (19)$$

Bei der Lösung des Gleichungssystems für den Kolloidtransport (18) werden die Nichtlinearitäten mit Ausnahme der Nichtlinearität aufgrund der Porositätsänderung durch die immobilen Kolloide mit Hilfe des Newton-Verfahrens linearisiert. Die Nichtlinearität aufgrund der Porositätsänderung wird als gering eingeschätzt und durch eine Fixpunkt-Iteration aufgelöst. In jedem Iterationsschritt wird dann ein lineares Gleichungssystem mit Hilfe eines Mehrgitter- oder eines präkonditionierten Gradientenverfahrens aufgelöst. Die Matrix \mathbf{A}_C muß aufgrund der Porositätsänderung in jedem Iterationsschritt neu aufgestellt werden. Bezeichnet der Index v den Wert im v -ten Iterationsschritt, so läßt sich das gedämpfte Newton-Verfahren [10] beschreiben zu:

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}_C^{m+1}(\Theta^{m+1,v}) - \mathbf{D}\mathbf{Q}_C^{m+1}(\tilde{C}_C^{m+1,v}, \Theta^{m+1,v})]\Delta\tilde{C}_C^{m+1,v+1} &= \\ = \mathbf{A}_C^{m+1}(\Theta^{m+1,v})\tilde{C}_C^{m+1,v} - \tilde{b}_C^m - \mathbf{M}\tilde{Q}_C^{m+1}(\tilde{C}_C^{m+1,v}, \Theta^{m+1,v}), \\ \tilde{C}_C^{m+1,v+1} &= \omega\Delta\tilde{C}_C^{m+1,v+1} + \tilde{C}_C^{m+1,v}, \\ \Theta^{m+1,v+1} &= \tilde{n} - \tilde{g}_C^{m+1}(\tilde{C}_C^{m+1,v+1}, \Theta^{m+1,v})/\rho_C. \end{aligned} \quad (20)$$

Hierbei bezeichnen ω den Dämpfungsfaktor und $\mathbf{D}\mathbf{Q}_C^{m+1}$ die Jacobi-Matrix von $\mathbf{M}\tilde{Q}_C^{m+1}$ nach der Variablen der mobilen Kolloidkonzentration. Die Jacobi-Matrix hat aufgrund des *mass lumping* Diagonalgestalt. Ein Newton-Schritt zur Auflösung des Gleichungssystems für den kolloidbeeinflussten Schadstofftransport (19) ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}_P^{m+1} - \mathbf{D}\mathbf{Q}_P^{m+1}(\tilde{C}_P^{m+1,v})]\Delta\tilde{C}_P^{m+1,v+1} &= \\ = \mathbf{A}_P^{m+1}\tilde{C}_P^{m+1,v} - \tilde{b}_P^m - \mathbf{M}\tilde{Q}_P^{m+1}(\tilde{C}_P^{m+1,v}), \\ \tilde{C}_P^{m+1,v+1} &= \omega\Delta\tilde{C}_P^{m+1,v+1} + \tilde{C}_P^{m+1,v}. \end{aligned} \quad (21)$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{D}\mathbf{Q}_P^{m+1}$ die Jacobi-Matrix von $\mathbf{M}\tilde{Q}_P^{m+1}$ nach den Variablen der mobilen Schadstoffkonzentrationen. Die Jacobi-Matrix $\mathbf{D}\mathbf{Q}_P^{m+1}$ besteht aufgrund des *mass lumping* aus vier Diagonalmatrizen. Die Durchführung eines Newton-Schrittes in (21) erfordert die Lösung eines linearen Gleichungssystems. Die lineare Systemmatrix $\mathbf{A}_P^{m+1} - \mathbf{D}\mathbf{Q}_P^{m+1}(\tilde{C}_P^{m+1,v})$ ist eine Blocktridiagonalmatrix. Zur Lösung dieses Systems wird ein *Block-SOR-Verfahren* [7] verwendet. Innerhalb der Block-SOR-Iterationen sind wiederum lineare Gleichungssysteme zu lösen. Diese Gleichungssysteme werden durch sogenannte *sekundäre Iterationen* [7] aufgelöst. Im Rechencode TRAPIC können optional der Bi-CGSTAB Algorithmus [20] oder ein Mehrgitterverfahren [7] hierfür verwendet werden. Die Effizienz des SOR-Verfahrens sowie ihrer sekundären Iterationen bestimmen maßgeblich die für eine Simulation benötigte Rechenzeit.

Prinzipstudie

Im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagersystemen in tiefen geologischen Formationen wird für relevante Szenarien die Schadstofffreisetzung in die Biosphäre abgeschätzt. Dabei zeigt sich, daß die Transportzeit der Schadstoffe durch die Geosphäre eine der relevanten Einflußgrößen im Hinblick auf die Langzeitsicherheit des Endlagersystems darstellt [3]. Die Bedeutung der kinetischen Prozesse sowie der Filtration für den kolloidbeeinflussten Schadstofftransport hinsichtlich der Transportzeiten und der zu erwartenden maximalen Konzentrationswerte wird anhand einer mit dem Rechencode TRAPIC durchgeführten Prinzipstudie aufgezeigt.

Es wird angenommen, daß das Modellgebiet mit konstanter Darcy-Geschwindigkeit durchströmt wird. Als Schadstoffquelle dient eine pulsartige Injektion. Für den Schadstoff wird dabei angenommen, daß er zu 20% kolloidgebunden und zu 80% in gelöster Form eingebracht wird. Die für die Simulationen verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die hydraulischen Parameter entsprechen dabei denen der Europium-Migrationsexperimente in [11]. Die verwendeten Sorptionsparameter sind dagegen konstruiert.

In den Abbildungen 2 und 3 sind die Durchgangskurven der Testfälle 1 und 2 dargestellt. Der Wert t_0 gibt dabei die Transportdauer eines idealen Tracers durch das Modellgebiet an. Im Testfall 1 wird angenommen, daß die Sorption der Schadstoffe an die Kolloide irreversibel erfolgt. Die Sorption der Schadstoffionen am Sediment wird mit Hilfe einer Gleichgewichtsisotherme nach Freundlich modelliert. Eine Bildung weiterer Kolloid-Schadstoff-Komplexe oder Destabilisierung der Vorhandenen wird während der Migration nicht angenommen. Die Simulationsergebnisse liefern für die Durchgangskurven zwei Peaks. Der erste Peak ist verursacht durch die kolloidgebundenen Schadstoffe, der folgende durch die gelösten Schadstoffe. Die Filtration der Kolloide bewirkt eine Verringerung der Höhe des Peaks und der Wiedererhaltung. Während die Sorption der gelösten Schadstoffe reversibel verläuft, ergibt die Wiedererhaltungsrate für die kolloidgebundenen Schadstoffe, daß der überwiegende Teil durch die Filtration irreversibel zurückgehalten wird. Das nichtlineare Sorptionsverhalten entsprechend der Freundlich-Isotherme zeigt sich deutlich in der asymmetrischen Form der Durchgangskurve. Die dem ersten Testfall zugrundeliegenden Modellannahmen sind durch das in [11] vorgestellte Calcium-Migrationsexperiment an einem huminsoffhaltigen Grundwasser-Sediment-System motiviert. Die charakteristischen Merkmale der im Experiment beobachteten Durchgangskurven, d. h. die Ankunft zweier Peaks bei einer pulsartigen Injektion und eine Wiedererhaltung unter 100% werden durch die Simulationsergebnisse wiedergegeben.

Im Testfall 2 wird die Filtration abgeschaltet. Die Sorption der Schadstoffionen am Sediment wird mit Hilfe einer Gleichgewichtsisotherme nach Freundlich modelliert. Gegenüber dem ersten Testfall wird ein schneller Austausch zwischen gelöster und kolloidgebundener Schadstoffphase angenommen, so daß sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen den jeweiligen Schadstoffphasen einstellt. Demzufolge migrieren die an mobilen Kolloiden haftenden und die gelösten Schadstoffe mit der gleichen Geschwindigkeit. Für die Durchgangskurve ergibt sich damit nur ein Peak. Das Konzentrationsmaximum ist gegenüber Testfall 1 erhöht, tritt jedoch erheblich später auf als der Peak der kolloidalen Schadstoffphase im Testfall 1. Die Wiedererhaltungsrate ergibt sich zu 100%.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Durchgangskurven für die Testfälle 3 und 4. In beiden Testfällen wird die Filtration der Kolloide vernachlässigt. Die Sorption der gelösten Schadstoffe an das Sediment wird entsprechend dem K_d -Konzept modelliert. Für Testfall 3 wird die Schadstoffbindung an die Kolloide als irreversibel modelliert. Analog zum Testfall 1 soll während der Migration keine weitere Sorption der Schadstoffe an die Kolloide erfolgen. Die Durchgangskurven zeigen zwei aufeinanderfolgende Peaks. Der durch den kolloidgebundenen Anteil bedingte Peak führt aufgrund der Vernachlässigung der Filtration zu gegenüber dem Testfall 1 deutlich erhöhten Konzentrationswerten. Die Wiedererhaltung beträgt 100%.

In Testfall 4 wird analog zum Testfall 2 mit Hilfe einer schnellen Austauschreaktion eine Gleichgewichtsbeziehung zwischen den gelösten und kolloidgebundenen Schadstoffen modelliert. Die Durchgangskurve zeigt nur einen Peak. Die Wiedererhaltung ergibt sich aufgrund der Vernachlässigung der Filtration zu 100%.

Entgegen der Annahme der Testfälle 1 und 3 dürften im realen Fall die freien Schadstoffspezies Wechselwirkungen mit den in den Grundwassern vorhandenen Kolloiden eingehen. Sind diese Wechselwirkungen jedoch reversibel oder verlaufen die Austauschprozesse schnell, so ergibt sich entsprechend den Testfällen 2 und 4 lediglich eine Reduktion der Rückhaltung. Damit läßt sich der Kolloideinfluß auf den Schadstofftransport mit Hilfe von kleineren Werten für die Sorptionsparameter berücksichtigen. Ist die Komplexierung der Schadstoffe an die Kolloide jedoch irreversibel oder ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Schadstoffdesorption von den Kolloiden kinetisch-gehemmt, so ist tendenziell eher ein Ausbreitungsverhalten entsprechend dem in den Testfällen 1 und 3 zu erwarten.

Schlußfolgerungen

Das zweidimensionale Modell TRAPIC zur Simulation des kolloidbeeinflussten Schadstofftransports wurde vorgestellt. Die Schadstoffe werden betrachtet als gelöst sowie am Sediment oder an kolloidalen Teilchen sorbiert. Der Austausch zwischen den einzelnen Phasen wird mit Hilfe von kinetisch kontrollierten Sorptionsreaktionen modelliert. Simulationsrechnungen für den kolloidgetragenen Schadstofftransport unter Verwendung nichtlinearer Sorptionsansätze wurden durchgeführt.

In vielen Modellen wird eine Gleichgewichtsbeziehung zwischen gelöster und kolloidgebundener Phase angenommen. Dieses Vorgehen führt bei der Verwendung eines K_d -Konzeptes lediglich zu einer Reduktion des Sorptionswertes. Die Simulationsrechnungen zeigen auf, daß eine irreversible Sorption von Schadstoffen an die Kolloide dazu führen kann, daß Anteile der kolloidgebundenen Konzentrationen ohne Verzögerung transportiert werden. Durch Filtrationseffekte werden derartige Konzentrationsanteile während der Migration reduziert. Für die Langzeitsicherheitsanalyse ergeben sich hieraus die Fragen nach

- der Reversibilität der Sorption von Schadstoffionen an die Kolloide,
- der Geschwindigkeit, mit der die Sorptionsprozesse ablaufen,
- dem Einfluß von Filtrationseffekten auf die Kolloidmigration.

Eng hiermit verbunden sind Fragen bezüglich der Stabilität und Generierung von Kolloiden. *Ouyang et al.* [14] weisen darauf hin, daß die Entwicklung und Anwendung von Modellen zur Vorhersage von Formierung und Stabilität von Kolloiden sowie nähere Untersuchungen der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen erforderlich sind, um den kolloidgetragenen Schadstofftransport zu modellieren.

Literatur

- [1] Bastian, P.: ug 2.0: Ein Programmbaukasten zur effizienten Lösung von Strömungsproblemen, Preprint IWR, IWR Universität Heidelberg, 1992.
- [2] Bear, J., Bachmat, Y.: Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [3] Buhmann, D., Nies, A., Storck, R.: Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagerkonzepten für wärmeerzeugende radioaktive Abfälle. GSF-Bericht 27/91, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Braunschweig 1991.
- [4] Corapcioglu, M. Y., Jiang, S.: Colloid - Facilitated Groundwater Contaminant Transport. *Water Resources Research* 29, 2215-2226, 1993.
- [5] Enfield, C. G., Bengtsson, G., Linqvist, R.: Influence of macromolecules on chemical transport, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1278-1286, 1989.
- [6] Grauer, R.: Zur Chemie von Kolloiden: Verfügbare Sorptionsmodelle und zur Frage der Kolloidhaftung, Paul Scherrer Institut, PSI-Bericht Nr. 65, 1990.
- [7] Hackbusch, W.: Iterative Lösung großer schwachbesetzter Gleichungssysteme, Teubner Studienbücher Mathematik, Stuttgart, 1991.
- [8] Ibaraki, M., Sudicky, E. A.: Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media, 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resources Research*, 12, 2945-2960, 1995.
- [9] Jiang, S., Corapcioglu, M. Y.: A hybrid equilibrium model of solute transport in porous media in the presence of colloids. *Colloids and Surfaces* 73, 275-286, 1993.
- [10] Kelley, C. T.: Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations. *Frontiers in Applied Mathematics*, SIAM, 1995.
- [11] Klotz, D., Lang, H.: Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration im Deckgebirge des geplanten Endlagers Gorleben, Untersuchungsprogramm V. GSF-Bericht 22/95, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, 1995.
- [12] Knabner, P., Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I.: The modelling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents - part I: Experimental evidence and model development. *Water Resources Research*, 32, No. 6, 1611-1622, 1996.

- [13] McCarthy, J. F. and Zachara, J. M.: Subsurface transport of contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496-502, 1989.
- [14] Ouyang, Y., Shinde, Dilip, Mansell, R. S., Harris, W.: Colloid-enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, 26(2), 189-204, 1996.
- [15] Penrose, W. R., Polzer, W. L., Essington, E. H., Nelson, D. M., Orlandini, K. A.: Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region. *Environ. Sci. Technol.*, 24, No. 2, 228-234, 1990.
- [16] Smith, P. A.: A Model for Colloid Facilitated Radionuclide Transport Through Fractured Media. Paul Scherrer Institut, PSI Bericht Nr. 93-04, 1993.
- [17] Tien, C., R. Turian, R. M., Oendse, H.: Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters. *AIChE J.*, 25(3), 385-395, 1979.
- [18] Totsche, K. U., Knabner, P., Kögel-Knabner, I.: The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents - part II: model discussion and numerical simulation. *Water Resources Research*, 32, No. 6, 1623-1634, 1996.
- [19] Yao, K. M., Habibian, T., O'Melia, Ch. R.: Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications, *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1105-1112, 1971.
- [20] Van der Vorst, H. A.: Bi-CGSTAB: A fast and smoothly converging variant of Bi-CG for the solution of nonsymmetric linear systems. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 13, 631-644, 1992.
- [21] Van de Weerd, H., Leijnse, A.: Parameter estimation for kinetic interactions during colloid-facilitated transport. ModelCARE 96: Calibration and reliability in groundwater modelling. Ed. K. Kovar & P. van der Heijde, IAHS Publication No. 237, 1996.

Tabellen und Abbildungen

Darcy-Geschwindigkeit $\dot{q}_C = \dot{q}_P$		$7.66 \cdot 10^{-3} \text{ m h}^{-1}$
Porosität n		0.324
Injektionsdauer t_{inj}		0.0665 h
injizierte Konzentration $C_{Pf,0}$		8.0 mg l^{-1}
injizierte Konzentration $C_{Pb,0}$		2.0 mg l^{-1}
Dispersionslänge der Kolloide α_L^C		10^{-3} m
Dispersionslänge des Schadstoffs α_L^P		10^{-3} m
Trockenraumdichte ρ		1780 kg m^{-3}
Dichte der Kolloide ρ_C		1200 kg m^{-3}
Diffusionskonstante der Kolloide D_m^C		$10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskonstante des Schadstoffs D_m^P		$3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Komplexbildungskonstante $\beta_3 = \beta_4$		$1.28 \cdot 10^1 \text{ l g}^{-1}$
Sorptionskapazität der Kolloide $\kappa_3 = \kappa_4$		$2.7 \cdot 10^2 \text{ g kg}^{-1}$
mobile Kolloidkonzentration C_C		0.080 g l^{-1}
Sorptionsrate k_1		10^2 h^{-1}
	Testfall 1	Testfall 2
Freundlich-Exponent p^a	0.7	0.7
Freundlich-Konstante K_{nl}	$3 \cdot 10^{-4} \text{ l g}^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} \text{ l g}^{-1}$
Filtrationsrate K_2	0.1 h^{-1}	0.0 h^{-1}
Desorptionsrate k_2	0.0 h^{-1}	0.0 h^{-1}
Sorptionsraten $k_3 = k_4$	0.0 h^{-1}	10^3 h^{-1}
	Testfall 3	Testfall 4
Sorptionsaffinität K_d	$1 \cdot 10^{-3} \text{ l g}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ l g}^{-1}$
Filtrationsrate K_2	0.0 h^{-1}	0.0 h^{-1}
Desorptionsrate k_2	0.0 h^{-1}	0.0 h^{-1}
Sorptionsraten $k_3 = k_4$	0.0 h^{-1}	10^3 h^{-1}

Tabelle 1: Parameterwerte der Simulationen

a. Die Konzentrationseinheit von C_{Pf} bei Verwendung der Freundlich-Isotherme ist mg/l.

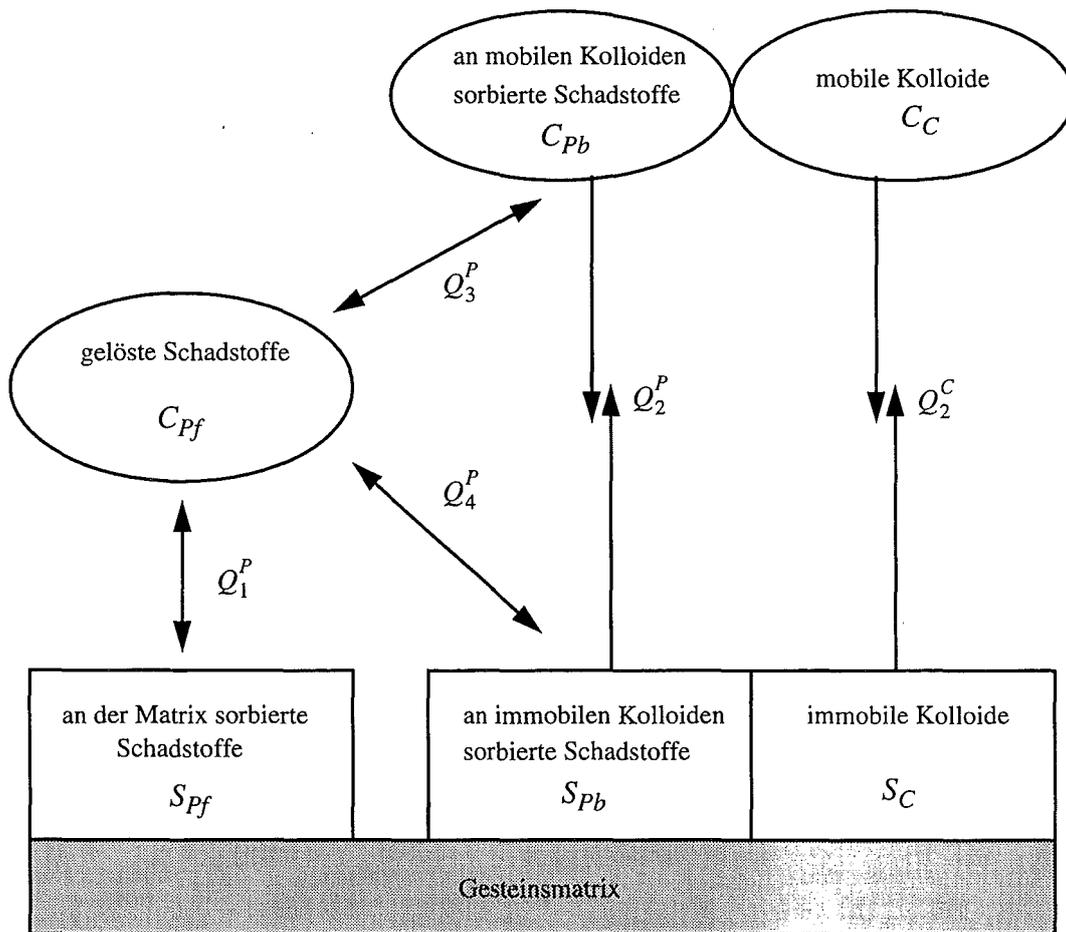


Abbildung 1: Schema zur Charakterisierung der einzelnen Phasen in einem Transportmodell unter Berücksichtigung kolloidaler Träger

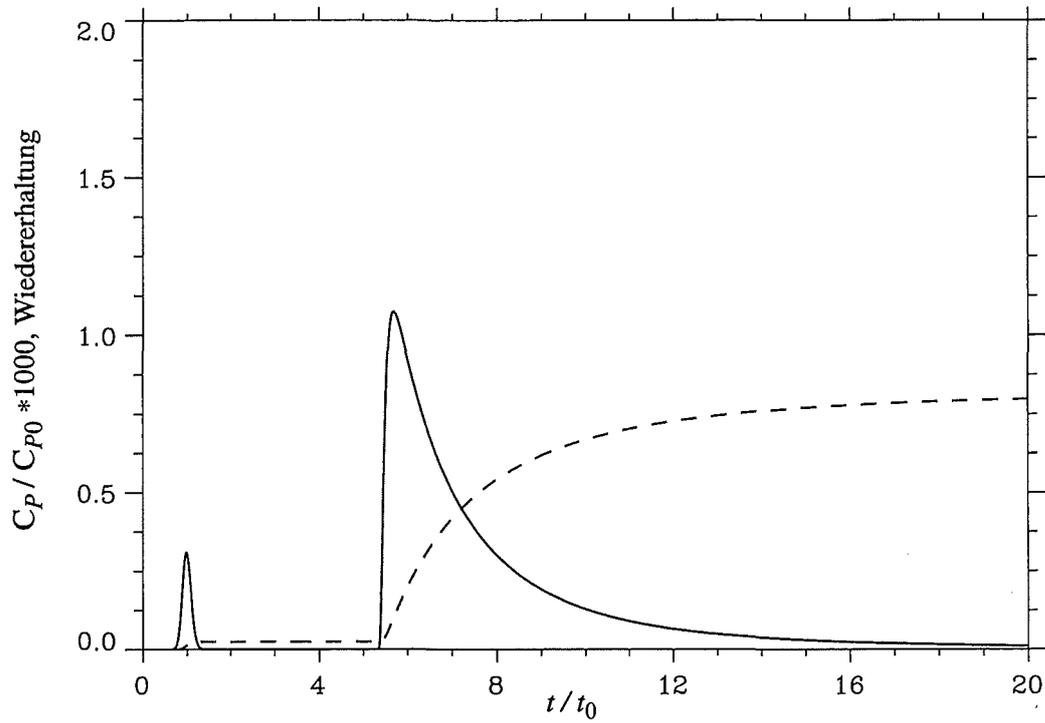


Abbildung 2: Zeitlicher Konzentrationsverlauf und Wiederhaltungsrate für den Testfall 1

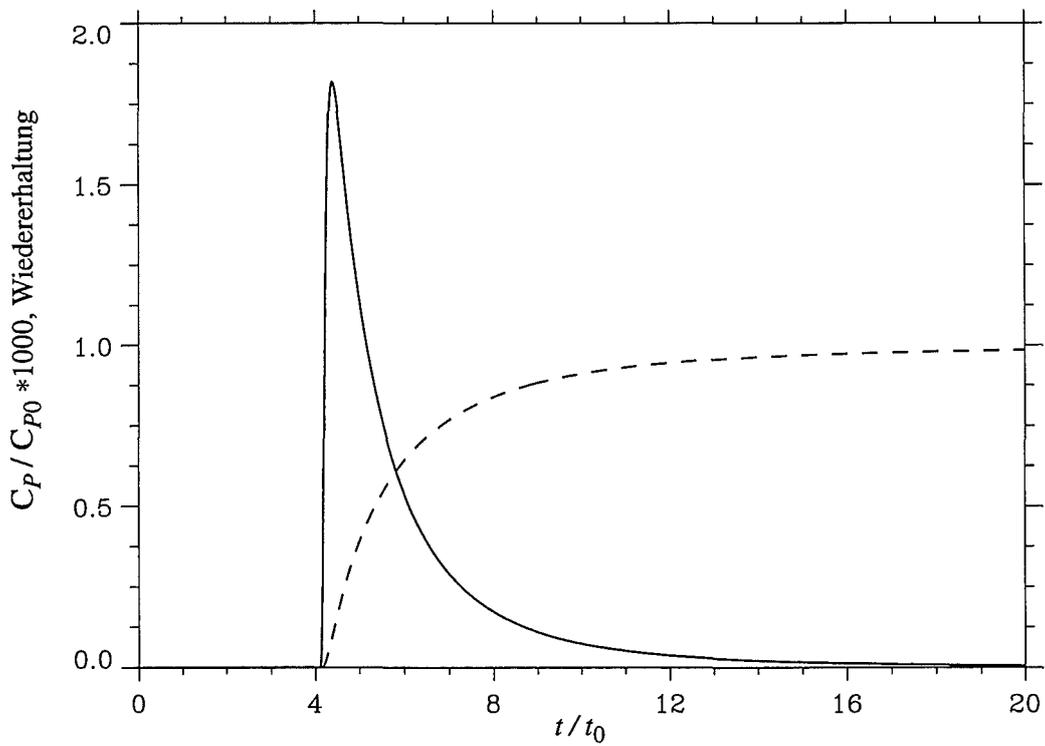


Abbildung 3: Zeitlicher Konzentrationsverlauf und Wiederhaltungsrate für den Testfall 2

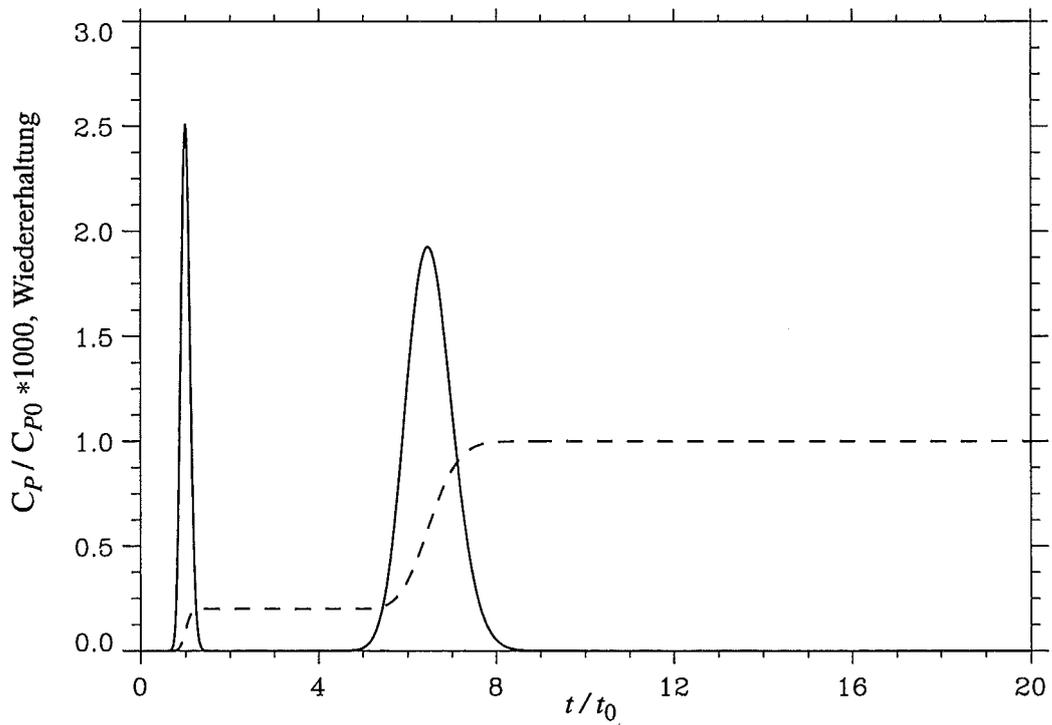


Abbildung 4: Zeitlicher Konzentrationsverlauf und Wiederhaltungsrate für den Testfall 3

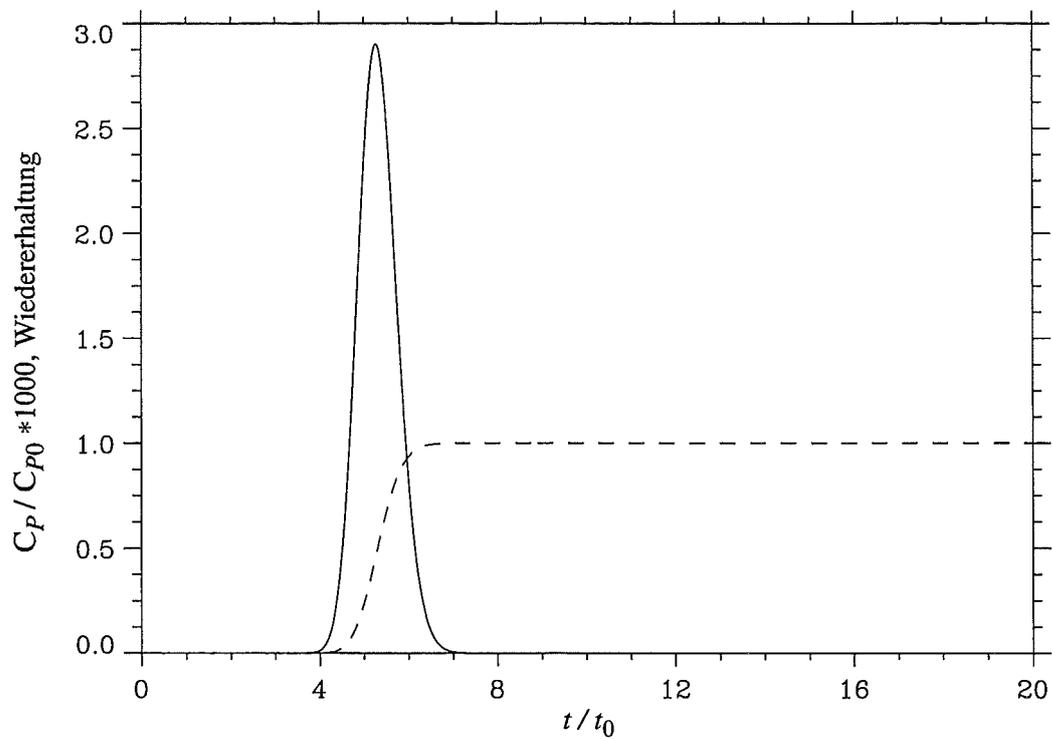


Abbildung 5: Zeitlicher Konzentrationsverlauf und Wiederhaltungsrate für den Testfall 4

Simulation der Eu-Humat Migration mit dem Rechencode TRAPIC

L. Lührmann

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (mbH)

D. Klotz

Institut für Hydrologie, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

P. Knabner

Institut für Angewandte Mathematik, Universität Erlangen

U. Noseck

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (mbH)

Abstract: Die Migration von Europium in Säulenexperimenten mit huminstoffreichem Grundwasser wurde mit dem Rechencode TRAPIC simuliert. Das Experiment wurde mit drei unterschiedlichen Darcy-Geschwindigkeiten durchgeführt. Die Simulationen konnten das beobachtete Migrationsverhalten wiedergeben. Die experimentellen Untersuchungen zeigten Wiedererhaltungsraten $< 100\%$. Für dieses Verhalten wurden in der Simulation folgende Prozesse identifiziert: Desorption des Europiums von den Kolloiden mit anschließender Sorption an die Matrix und irreversible Filtration von schadstoffbehafteten Kolloiden durch die Matrix. Die aus der Simulation ermittelten Sorptionsraten variierten bezüglich der Darcy-Geschwindigkeit konsistent mit den aus der Kolloid-Filtrationstheorie ermittelten Werten.

Einleitung

In natürlichen Grundwässern sind sowohl anorganische als auch organische Kolloide in unterschiedlichen Konzentrationen präsent. In Grundwasser-Sedimentsystemen mit Ligniteinlagerungen wurden zum Teil beträchtliche Kolloidkonzentrationen nachgewiesen [4]. Die Migration von Schadstoffen kann durch Kolloide erheblich beeinflusst werden. So kann beispielsweise der mobile Anteil von Schadstoffkationen durch deren Anlagerung an Huminstoffe signifikant erhöht werden. Wenn solche Huminkolloide über lange Distanzen transportiert werden, können sie als Träger für die Schadstoffe dienen und deren Transport forcieren [1, 9, 11]. Gleichzeitig können die Kolloidkonzentrationen aber auch durch Filtrationsprozesse auf dem Transportweg reduziert werden.

Innerhalb der letzten Jahre wurden mehrere Säulenexperimente zur Untersuchung der Migration der Actinoide Am, Pu, Np, Pa, U und Th in huminstoffreichen Grundwässern durchgeführt [5, 6]. Dabei wurden folgende Resultate erhalten: Die Actinoide migrieren durch die Säule, ohne retardiert zu werden, obwohl die Ergebnisse aus Batch-Experimenten eine signifikante Rückhaltung erwarten lassen [15]. Die Wiedererhaltung ist in allen Experimenten deutlich kleiner als 100% und die Durchgangskurven zeigen ein signifikantes Tailing.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, aufzuzeigen, wie der kolloidgetragene Transport von Schadstoffen in ein Modell implementiert werden kann, das für die betrachteten Grundwasser-Sediment-Sy-

steme eine Vorhersage des Transports erlaubt. Es werden Säulenexperimente mit Europium-Humat simuliert, die bei drei verschiedenen Darcy-Geschwindigkeiten durchgeführt wurden, unter Verwendung von Sorptionsdaten aus Batch-Experimenten. Anhand der Simulationen werden die relevanten kinetisch kontrollierten Sorptionsprozesse identifiziert und die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Sorptionsreaktionen abgeschätzt. Die erhaltenen Best-Fit-Werte für die Geschwindigkeitskonstanten hängen von der Darcy-Geschwindigkeit ab und erlauben einen Vergleich mit Filtrationsraten, die aus theoretischen Überlegungen erhalten werden.

In unserem Transportmodell TRAPIC [8] werden die Schadstoffe als gelöst in der wäßrigen Phase, sorbiert am Sediment oder sorbiert an mobilen bzw. immobilen Kolloiden betrachtet. Alle Sorptionsprozesse werden als reversibel angenommen und als Langmuir-Reaktionen modelliert.

Das Europium Migrationsexperiment

In Durchlaufsäulenexperimenten wurde unter naturnahen Bedingungen der kolloidale Transport von ^{152}Eu in einem Sediment-Wasser-System aus dem Gebiet von Gorleben untersucht [7]. Es handelt sich um ein sehr gleichförmiges sandiges Sediment aus dem Aquifer des Pleistozäns mit einer mittleren Korngröße von 0.15 mm und einem Ungleichförmigkeitsgrad von 1.52. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode zu $2.21 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Das zugehörige Fluid weist eine Ionenstärke von ca. $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und eine hohe DOC-Konzentration von 80 mgC/l auf. Um den Einfluß der Fluidgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden die Experimente mit drei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten durchgeführt.

Zur Bestimmung der hydraulischen Kennwerte der Säule wurden vor den Eu-Experimenten Durchlaufversuche mit titriertem Wasser und $^{82}\text{Br}^-$ als Tracer durchgeführt. Für die Experimente wurden Säulen mit 50 cm Länge verwendet. Der Durchmesser betrug jeweils 5 cm.

Die Säulen wurden nach Einbau des Sediments über vier Monate mit dem Grundwasser unter Stickstoffatmosphäre vorkonditioniert. Zur Herstellung der Injektionslösung wurde das Grundwasser über mehrere Wochen mit Eu^{3+} equilibriert. Die Eu-Konzentration in der Stammlösung betrug $7.6 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$. Der kolloidgebundene Anteil des Europiums wurde mittels Ultrafiltration zu $> 98\%$ bestimmt. Der Hauptanteil der Kolloide besitzt eine Größe von weniger als 100 nm. Die experimentellen Aufbauten und die Durchführung der Versuche sind ausführlich in [7] beschrieben.

Im Säulenauslauf wurden das ausgeflossene Volumen und die Eu-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Für die Darstellung der Durchgangskurven wird als Zeitmaß das ausgeflossene Volumen V_i normiert um das effektive Fließvolumen innerhalb der Säule V_{eff} verwendet. Die Durchgangskurven geben die während der Messung beobachteten Konzentrationen sowie die Wiedererhaltung R wieder. C_{P0} bezeichnet die Eu-Konzentration in der Eingangslösung, C_P die gesamte mobile Schadstoffkonzentration.

Das Modell

Die dem Rechencode TRAPIC zugrundeliegenden Erhaltungsgleichungen für die Schadstoffkonzentrationen sind gegeben durch [8]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t}(\Theta C_{Pf}) + \nabla \cdot [\dot{q}_P C_{Pf} - \Theta \mathbf{D}_P \nabla C_{Pf}] &= -Q_1^P - Q_3^P - Q_4^P, \\
 \frac{\partial}{\partial t}(\rho S_{Pf}) &= Q_1^P, \\
 \frac{\partial}{\partial t}(\Theta C_{Pb}) + \nabla \cdot [\dot{q}_C C_{Pb} - \Theta \mathbf{D}_C \nabla C_{Pb}] &= -Q_2^P + Q_3^P, \\
 \frac{\partial}{\partial t}(S_{Pb}) &= Q_2^P + Q_4^P,
 \end{aligned} \tag{1}$$

wobei C_{Pf} [ML^{-3}] die gelöste Schadstoffkonzentration, C_{Pb} [ML^{-3}] bzw. S_{Pb} [ML^{-3}] die an mobilen bzw. immobilen Kolloiden sorbierten Konzentrationen, S_{Pf} [MM^{-1}] die am Sediment sorbierte Schadstoffkonzentration, \mathbf{D}_P , \mathbf{D}_C [L^2T^{-1}] die Diffusions-, Dispersionstensoren und \dot{q}_P , \dot{q}_C [LT^{-1}] die Strömungsvektoren der Darcy-Geschwindigkeit bezeichnen. Q_1^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] gibt den Austausch zwischen gelöster und am Sediment sorbierter Phase, Q_3^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] bzw. Q_4^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] den Austausch zwischen gelöster und mobiler bzw. immobil Kolloidphase an. Der Term Q_2^P [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] beschreibt den Konzentrationsaustausch für die Schadstoffe, der sich aufgrund der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen ergibt.

Die Komplexierung von Schadstoffionen an die Kolloide sowie die Sorption am Sediment wird im Gleichgewichtszustand beschrieben durch:

$$\begin{aligned}
 C_{Pb} &= C_C f_3(C_{Pf}) = C_C \frac{\beta_3 \kappa_3 C_{Pf}}{1 + \beta_3 C_{Pf}}, \\
 S_{Pb} &= S_C f_4(C_{Pf}) = S_C \frac{\beta_4 \kappa_4 C_{Pf}}{1 + \beta_4 C_{Pf}}, \\
 S_{Pf} &= f_1(C_{Pf}) = \frac{b_1 \kappa_1 C_{Pf}}{1 + b_1 C_{Pf}}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Hierbei bezeichnen C_C [ML^{-1}] bzw. S_C [ML^{-1}] die mobilen bzw. immobilen Kolloidkonzentrationen, β_3 und β_4 [L^3M^{-1}] die Komplexbildungskonstanten, κ_3 und κ_4 [MM^{-1}] die Sorptionskapazitäten der Kolloide, b_1 [L^3M^{-1}] die Sorptionsaffinität der Matrixsorption sowie κ_1 [MM^{-1}] die Sorptionskapazität der Matrix. Die Sorption der Schadstoffionen an das Sediment bzw. an die Kolloide wird mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben. Damit folgt für die Austauschsterme:

$$\begin{aligned}
 Q_1^P &= k_1 \rho [f_1(C_{Pf}) - S_{Pf}], \\
 Q_3^P &= k_3 \Theta [C_C f_3(C_{Pf}) - C_{Pb}], \\
 Q_4^P &= k_4 [S_C f_4(C_{Pf}) - S_{Pb}].
 \end{aligned} \tag{3}$$

Die Konzentrationsänderung der kolloidgebundenen Schadstoffe aufgrund der Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen wird beschrieben durch

$$Q_2^P = K_2(n - \underline{S}_C)C_{Pb} - k_2S_{Pb} \quad (4)$$

mit $\underline{S}_C = S_C/\rho_C$ [LL⁻¹], dem Volumenanteil der immobilen Kolloidkonzentration. Für die Beschreibung der Filtration von Partikeln wird in der Literatur [3, 10, 12, 14] der Ansatz verwendet:

$$K_2\Theta = |\dot{q}_C|\lambda_f. \quad (5)$$

Für den Filterkoeffizienten λ_f [L⁻¹] liegen eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen vor. *Grauer* [3] gibt für λ_f folgende Beziehung an:

$$\lambda_f = \frac{31-n}{2} \frac{\eta\alpha}{d_C}, \quad (6)$$

wobei η die Kollektorwirksamkeit und α den Haftfaktor bezeichnet. Die theoretischen Ansätze von *Tien et al.* [12] und *Yao et al.* [14] unterteilen die Kollektorwirksamkeit in Einzelwirksamkeiten. Für die Bedingungen im Eu-Experiment ergibt sich dann nach *Yao et al.* ein diffusiver Filtrationsprozeß mit

$$\eta = 0.9 \left(\frac{kT}{\mu d_p d_C q_C} \right)^{2/3}, \quad (7)$$

wobei d_p die Größe der Partikel, d_C den Porenkorndurchmesser, μ die dynamische Viskosität, T die Temperatur und k die Boltzmann-Konstante bezeichnet.

Simulation der Europium Migration

Im folgenden sollen die Eu-Migrationsexperimente mit den beschriebenen Ansätzen simuliert werden. Zur Bestimmung der Sorptions- bzw. Filtrationsraten werden die beiden charakteristischen Merkmale der Durchgangskurven, die Wiedererhaltungsrate und das Tailing, verwendet.

Für die Wiedererhaltungsrate < 100% können irreversible Filtrationsprozesse der Kolloide sowie die Desorption der Schadstoffe von den Kolloiden bei darauffolgender Sorption an die Matrix verantwortlich sein. Diese Prozesse sind mit Hilfe der bisher durchgeführten Experimente jedoch nur schwer unterscheidbar. Im folgenden wird nur der zweite Prozeß betrachtet, der dann den Einfluß der irreversiblen Filtration mit beinhaltet.

Das in allen Experimenten beobachtete Tailing deutet auf reversible Wechselwirkungen zwischen Matrix und Kolloiden hin. Das Verhältnis K_2/k_2 gibt im Gleichgewicht die immobile Kolloidkonzentration an. Der hier verwendete Wert von K_2/k_2 wird mit Hilfe des Experiments Nr. II bestimmt und für alle weiteren Simulationen verwendet.

Die Rate, mit der die Kolloide mit der Matrix in Kontakt geraten, hängt entsprechend der Filtrationstheorie unter anderem von der Porosität sowie der Fließgeschwindigkeit der kolloidalen Partikel ab. Demzufolge sind unterschiedliche K_2 -Werte in den einzelnen Experimenten zu erwarten. Die Bestimmung von K_2 erfolgt dann jeweils über die Anpassung des Tailings der gemessenen und berechneten Durchgangskurven.

In der Tabelle 1 sind die Parameter aufgelistet, welche für die Simulationen verwendet wurden. Die Dispersionslängen für die Schadstoff- bzw. Kolloidausbreitung werden gemäß den für den ^{82}Br -Tracer bestimmten Werten angenommen. Die übrigen Eingangsdaten wurden im Experiment bestimmt, aus unabhängigen Batch-Experimenten abgeleitet oder aus der Literatur entnommen. Aufgrund des Mangels an verlässlichen Daten wurden die gleichen Darcy-Geschwindigkeiten und die gleichen Dispersionslängen für Schadstoffe und Kolloide angenommen.

Die berechneten und gemessenen Durchgangskurven mit den dazugehörigen Wiedererhaltungsraten sind in den Abbildungen 2 - 7 aufgetragen, die Best-Fit-Werte für die Sorptionsraten sind in Tabelle 2 dargestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten und den Simulationen. Das beobachtete Tailing wird insbesondere für die beiden Experimente mit niedrigerer Darcy-Geschwindigkeit gut erfaßt. Für das Experiment mit der größten Darcy-Geschwindigkeit ist das simulierte Tailing etwas zu schwach ausgeprägt. Dieses könnte darin begründet liegen, daß die Varianz der Filtrationsrate aufgrund der polydispersen Natur der Kolloide bei größeren Darcy-Geschwindigkeiten zunimmt. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß unterschiedliche Werte für K_2 das Tailing der Kurve verändern. Bei der dort dargestellten gemittelten Durchgangskurve wurden unterschiedliche Kolloidgrößen durch einfache Mittelung der einzelnen Kurven berücksichtigt. Für diese gemittelte Kurve ergibt sich ähnlich den Experimenten ein ausgeprägtes Tailing. Der hier verwendete monodisperse Modellansatz führt entsprechend (5) zu einer stärkeren Abweichung der Simulation vom Experiment bei größeren Darcy-Geschwindigkeiten.

Theoretische Ansätze zur Bestimmung des Filterkoeffizienten liefern Aussagen über die Rate, mit welcher sich die Kolloide an die Matrix anlagern. Für die Eu-Experimente ist dieser Prozeß diffusiv dominiert. Der Prozeß der Desorption der Schadstoffe von den Kolloiden bei gleichzeitiger Anlagerung an die Matrix sowie die irreversible Filtration von schadstoffbeladenen Kolloiden sind bezüglich des Verhaltens der Durchgangskurve nur schwer zu unterscheiden. Das heißt, die Desorptionsrate kann auch als Filtrationsrate interpretiert werden. In Abbildung 8 sind die theoretisch und die mit Hilfe der Simulation bestimmten Filtrationsraten über der Darcy-Geschwindigkeit aufgetragen. Dabei wurde ein Haftfaktor α von $3 \cdot 10^{-5}$ zugrunde gelegt. Die Raten k_3 und K_2 variieren für verschiedene Darcy-Geschwindigkeiten konsistent mit den theoretisch ermittelten Werten.

Ergebnisse

Die Simulationsrechnungen zeigen, daß sich die Europium-Experimente mit Hilfe des vorgegebenen Modells zufriedenstellend beschreiben lassen. Die folgenden Prozesse wurden für die beobachteten Durchgangskurven identifiziert:

- Die Migration des Europium-Tracers verläuft im wesentlichen kolloidgetragen ohne signifikante Rückhaltung durch die Säule.
- Die Wiedererhaltungsraten $< 100\%$ ergeben sich aufgrund der Desorption von Europium von den Kolloiden mit anschließender Sorption an die Matrix und/oder irreversibler Filtration von schadstoffbehafteten Kolloiden.
- Reversible Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen erklären das in allen Versuchen beobachtete Tailing.
- Die gefitteten Sorptionsraten variieren bezüglich der Darcy-Geschwindigkeit konsistent mit den aus der Filtrationstheorie ermittelten Werten.

Der abfallende Ast der Durchgangskurven ist in allen Simulationen insbesondere jedoch für das Experiment Nr. III zu schwach ausgeprägt. Dieses dürfte darin begründet liegen, daß die Kolloide nicht, wie im Modell angenommen, von monodisperser sondern von polydisperser Natur sind und sich daher hinsichtlich der Wechselwirkungen mit der Matrix nicht uniform verhalten. Mit zunehmender Darcy-Geschwindigkeit führt diese Vereinfachung aufgrund des verwendeten Filtrationsansatzes zu einer stärkeren Abweichung der Simulation vom Experiment. Ein weiterer Grund für die Abweichungen könnte sein, daß für die Kolloid-Matrix-Wechselwirkungen neben den Filtrationsprozessen auch die Vorgänge der Koagulation oder Flockung eine Rolle spielen [2].

Anhand eines Migrationsexperiments mit dreiwertigem ^{241}Am (Homolog zu ^{152}Eu) sind in [13] parallel zur hier vorliegenden Arbeit Sorptionsraten zur Bestimmung der Kinetik abgeschätzt worden. Das verwendete Grundwasser-Sediment-System entsprach dem System für die Versuche mit dem Eu-Migranten. Die Säule war halb so lang, die Darcy-Geschwindigkeit lag mit $24 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ in einer Größenordnung entsprechend dem Europium-Experiment mit der mittleren Darcy-Geschwindigkeit. Die dort abgeschätzten Sorptionsraten lagen um einem Faktor 1.7 - 1.9 über den in dieser Arbeit ermittelten Parametern.

Die aus Batch-Experimenten ermittelten Sorptionsaffinitäten des Europium-Tracers zeigen, daß im Gleichgewicht der Hauptteil des Europiums an der Matrix sorbiert vorhanden ist. Eine Modellierung der Sorptionsprozesse mit Hilfe von Gleichgewichtsansätzen führt somit zu geringen Transportgeschwindigkeiten und entsprechend niedrigeren Konzentrationsmaxima. Da ein solches Verhalten jedoch im Widerspruch zu den Beobachtungen in den Migrationsexperimenten steht, ergibt sich für die Modellierung das Ergebnis:

- Sorptionsmodelle auf Basis von Gleichgewichtsansätzen können das beobachtete Ausbreitungsverhalten nicht erklären.

Als problematisch bei der Identifizierung der wesentlichen Transportprozesse stellt sich dabei die Bestimmung der Filtration heraus. Hierzu wären Migrationsexperimente wünschenswert, die es ermöglichen, zwischen dem Kolloidtransport sowie dem kolloidgetragenen Schadstofftransport zu unterscheiden. Eng verbunden mit dieser Fragestellung ist die Beschreibung hinsichtlich der Generierung und Stabilität von Kolloiden. Dieses Problem muß zum jetzigen Zeitpunkt als offen angesehen werden.

Literatur

- [1] Buddemeier, R. W., Hunt, J. R.: Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochem.*, 3, 535-548, 1988.
- [2] Degueldre, C.: Colloid properties in groundwaters from crystalline formations. PSI-Bericht Nr. 94-21, PSI, Würenlingen und Villigen, 1994.
- [3] Grauer, R.: Zur Chemie von Kolloiden: Verfügbare Sorptionsmodelle und zur Frage der Kolloidhaftung. PSI-Bericht Nr. 65, PSI, Würenlingen und Villigen, 1990.
- [4] Kim, J. I.: Actinide colloid generation in groundwater. *Radiochim. Acta*, 52/53, 71-81, 1991.
- [5] Kim, J. I., Delakowitz, B., Zeh, P., Lin, X., Ehrlicher, U., Schauer, C., Probst, T.: Colloid Migration in Groundwaters: Geochemical Interactions of Radionuclides with Natural Colloids. Report EUR 16754 EN, chap. 1, 21-89, European Commission, Brüssel, 1996.
- [6] Kim, J. I., Delakowitz, B., Zeh, P., Klotz, D., Lazik, D.: A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta*, 66/67, 165-171, 1994.
- [7] Klotz, D.: Transport von ¹⁵²Eu-Kolloiden in einem System Feinsand/huminstoffhaltiges Wasser. GSF-Bericht 20/94, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, 1995.
- [8] Lührmann, L., Knabner, P.: TRAPIC: Ein Modell für den kolloidgetragenen Schadstofftransport unter Berücksichtigung von kinetisch-gesteuerten Sorptions- und Filtrationsprozessen. Im vorliegenden FZK-Bericht, 1997.
- [9] McCarthy, J. F. and Zachara, J. M.: Subsurface transport of contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496-502, 1989.
- [10] Mattheß, G., Bedbur, E., Gundermann, K.-O., Loof, M., Peters, D.: Vergleichende Untersuchung zum Filtrationsverhalten von Bakterien und organischen Partikeln in Porengrundwasserleitern: I. Grundlagen und Methoden. *Zentralblatt für Hygiene und Umwelt*, 191, 53-97, 1991.
- [11] O'Melia, Ch. R.: Aquasols: The Behavior of Small Particles in Aquatic Systems, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1052-1060, 1980.
- [12] Tien, C., Turian, R. M., Oendse, H.: Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters. *AIChE J.*, 25(3), 385-395, 1979.
- [13] Van de Weerd, H., Leijnse, A.: Parameter estimation for kinetic interactions during colloid-facilitated transport. ModelCARE 96: Calibration and reliability in groundwater modelling. Ed. K. Kovar & P. van der Heijde, IAHS Publication No. 237, 1996.
- [14] Yao, K. M., Habibian, T., O'Melia, Ch. R.: Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications, *Environ. Sci. Technol.*, 5, 1105-1112, 1971.
- [15] Zeh, P., Kim, J. I.: Untersuchungen der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse am Beispiel von Gorleben Aquifer-Systemen: Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasser-Kolloiden. Bericht, RCM 00994, TU München, 1994.

Tabellen und Abbildungen

injizierte Eu-Konzentration $C_{Pf,0}$	$0.15 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$		
injizierte Eu-Konzentration $C_{Pb,0}$	$7.45 \cdot 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$		
Dispersionslänge der Kolloide α_L^C	$14 \cdot 10^{-4} \text{ m}$		
Dispersionslänge des Eu α_L^P	$14 \cdot 10^{-4} \text{ m}$		
Trockenraumdichte ρ	1780 kg m^{-3}		
Dichte der Kolloide ρ_C	1200 kg m^{-3}		
Diffusionskonstante der Kolloide D_m^C	$10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
Diffusionskonstante des Eu D_m^P	$3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
dynamische Viskosität μ	$0.086 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
Korndurchmesser d_C	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$		
Langmuir-Konstante b_1^a	$0.496 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$		
Komplexbildungskonstante $\beta_3 = \beta_4^b$	$5.23 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1}$		
Sorptionskapazität der Matrix für Eu κ_1^c	3.322 g kg^{-1}		
Sorptionskapazität der Kolloide für Eu $\kappa_3 = \kappa_4^d$	$1.787 \text{ mol kg}^{-1}$		
mobile Kolloidkonzentration C_C	0.08 g l^{-1}		
immobile Kolloidkonzentration $\rho_C S_C = S_C^e$	3.84 g m^{-3}		
Sorptionsrate k_1^f	$> 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$		
vom Experiment abhängige Simulationsparameter	Exp I	Exp II	Exp III
Darcy-Geschwindigkeit $q = \dot{q}_C = \dot{q}_P [10^{-7} \text{ m s}^{-1}]^g$	5.5	21	114
Porosität n	0.324	0.324	0.312
Injektionsdauer $t_{inj} [10^2 \text{ s}]$	9.28	2.34	0.44

Tabelle 1: Parameterwerte der Simulationen

- entspricht einem Verteilungskoeffizienten von $\log(b_1 K_1) = 3.2 [\log(\text{l/kg})]$ in Übereinstimmung mit für das chemisch Homologe Am in ähnlichen Systemen gemessenen Werten zwischen 1.0 und 4.6 $[\log(\text{l/kg})]$ [15].
- entspricht der Komplexbildungskonstante von dem chemisch homologen Am an Huminstoff $\log \beta = 6.44$ korrigiert um den 19%-Anteil von Am^{3+} am gelösten Am [13]
- unter Verwendung eines Radius der Eu-Ionen von 0.2 nm werden 6 Sorptionsplätze pro nm^2 angenommen; die spezifische Oberfläche beträgt $2.21 \text{ m}^2/\text{g}$ Sediment [7].
- entspricht einer angenommenen Protonenaustauschkapazität von $5.36 \text{ } \mu\text{eq}/\text{mg}$ [13].
- entspricht einer Konzentration von ungefähr 12 mg/l. D. h. 13% des Huminstoffs ist immobil.
- Der Sorptionsprozeß des Eu^{3+} an die Matrix wird als schnell angenommen. Daher wird k_1 bestimmt zu größer als 0.5 h^{-1} .
- entsprechend der Durchgangskurve des Eu-Humats angepaßte Darcy-Geschwindigkeiten.

	Exp I	Exp II	Exp III
Sorptionsrate k_3^a [10^{-6} s^{-1}]	1.44	3.89	4.44
Filtrationsrate K_2^b [10^{-7} s^{-1}]	1.72	8.61	11.39

Tabelle 2: Best-Fit-Werte für die Sorptions- bzw. Filtrationsraten

- a. $k_4 = k_3$
b. $k_2 = \Theta K_2 C_C / S_C$

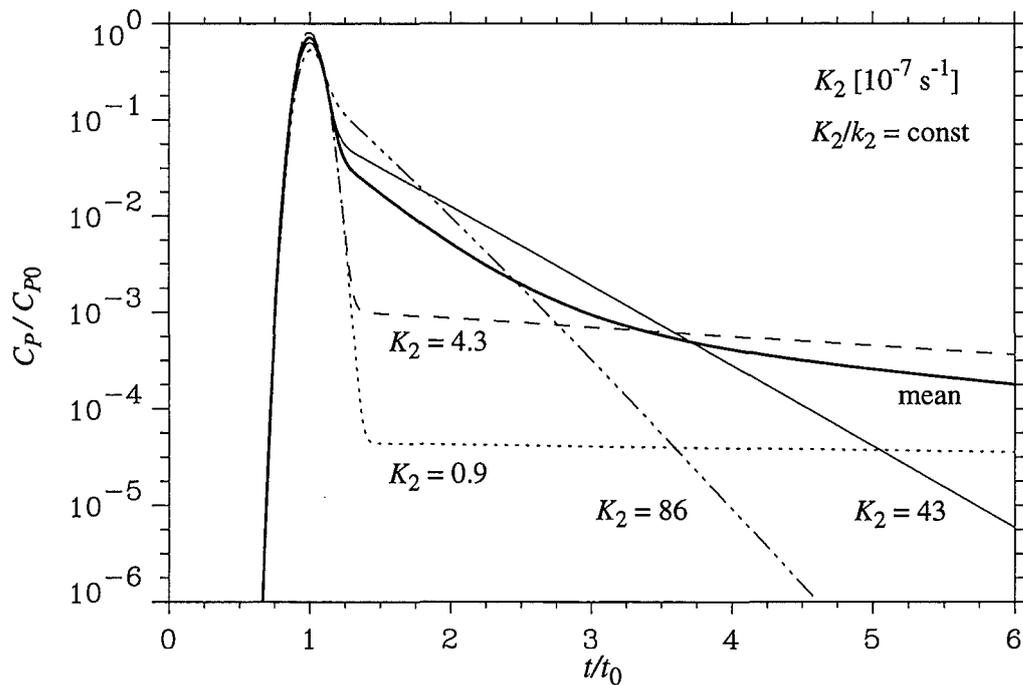


Abbildung 1: Variation der Filtrationsraten bei reversibler Filtration (logarithmische Auftragung)

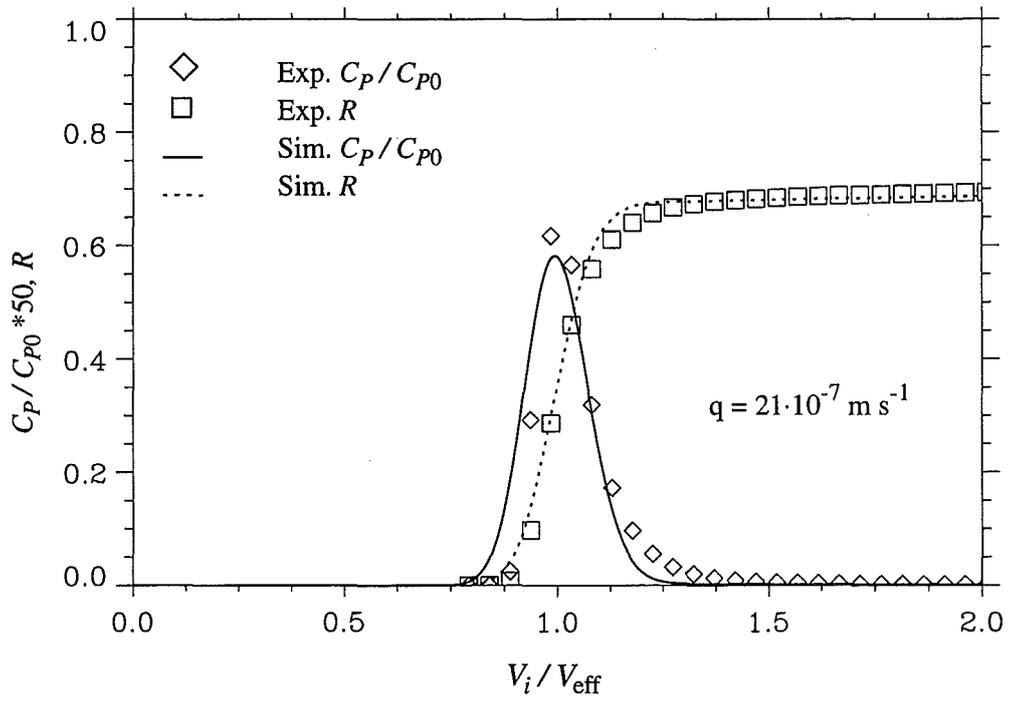


Abbildung 2: Simulation des Experiments Nr. II

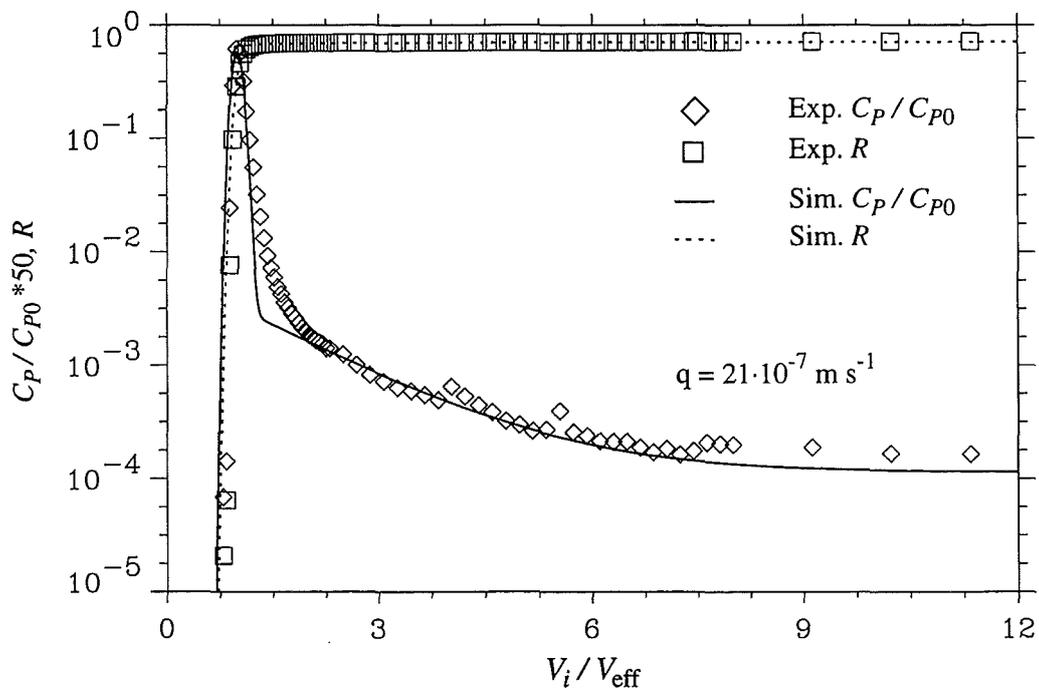


Abbildung 3: Simulation des Experiments Nr. II (logarithmische Auftragung)

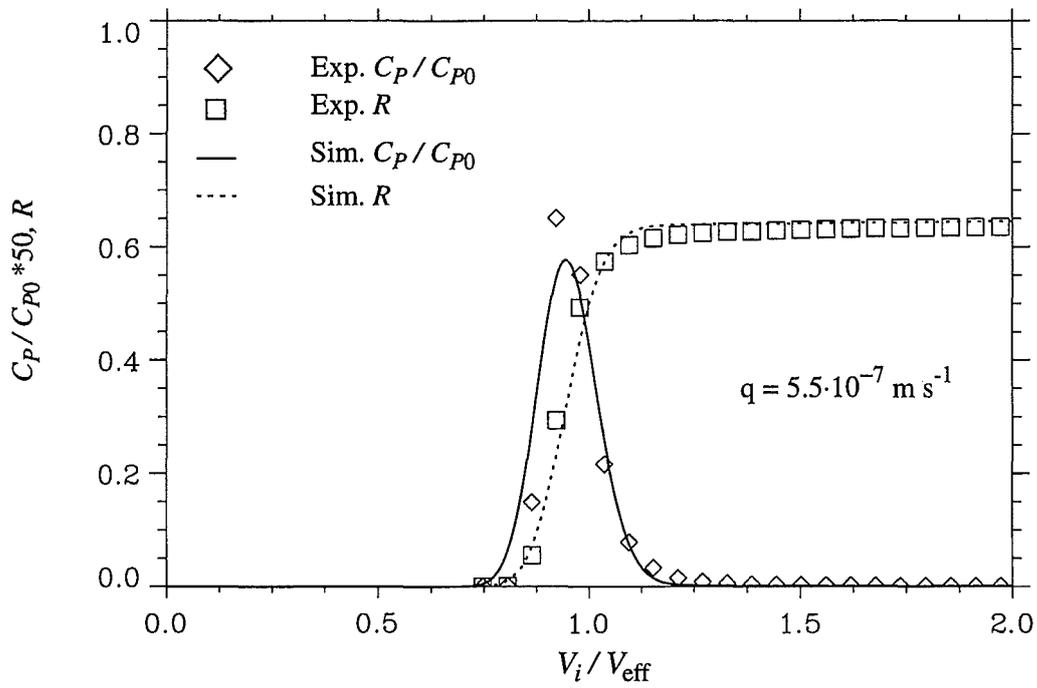


Abbildung 4: Simulation des Experiments Nr. I

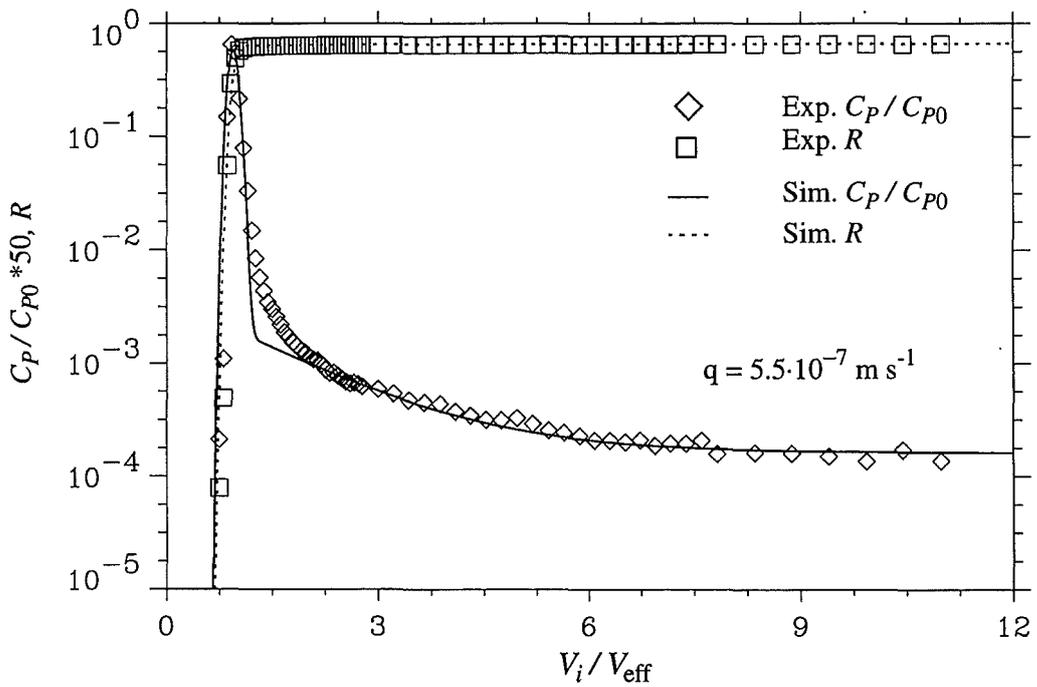


Abbildung 5: Simulation des Experiments Nr. I (logarithmische Auftragung)

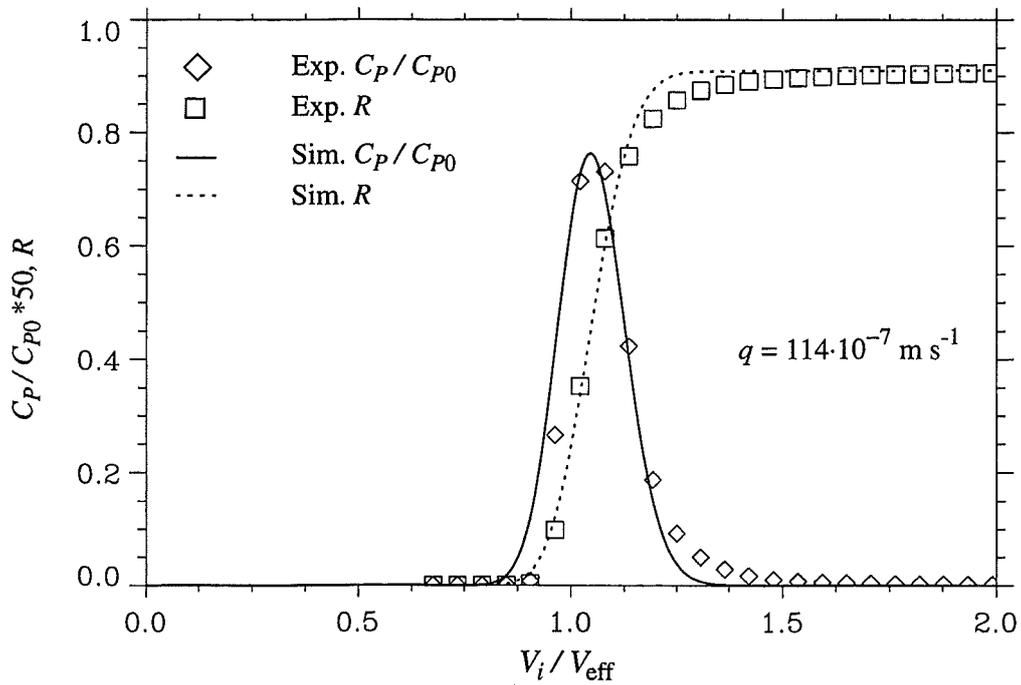


Abbildung 6: Simulation des Experiments Nr. III

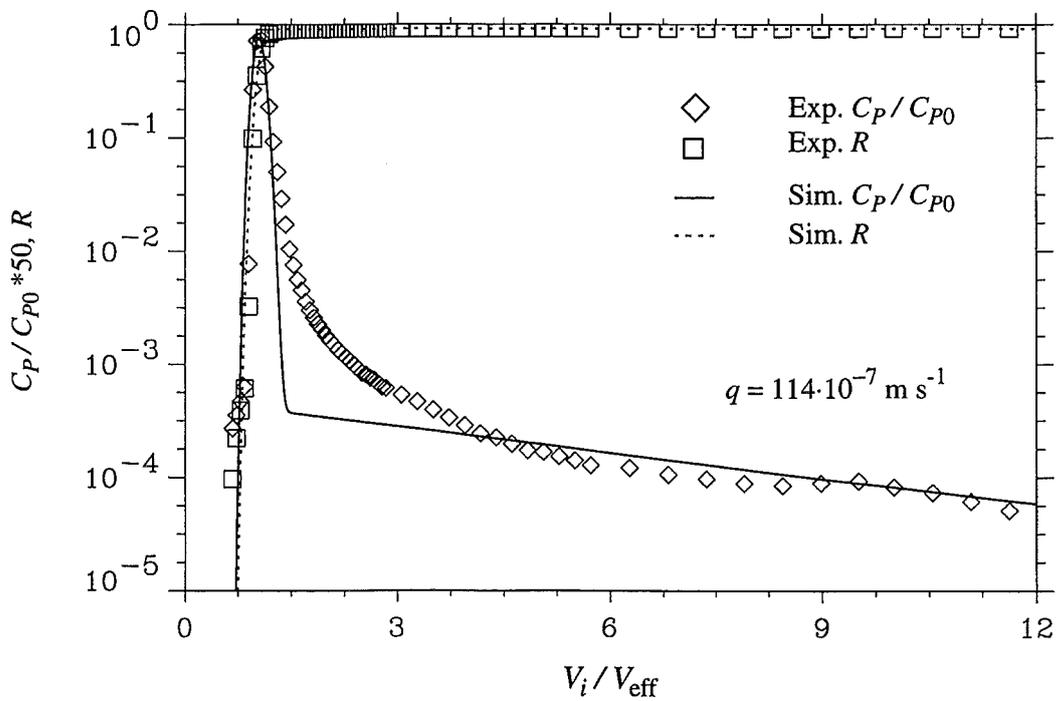


Abbildung 7: Simulation des Experiments Nr. III (logarithmische Auftragung)

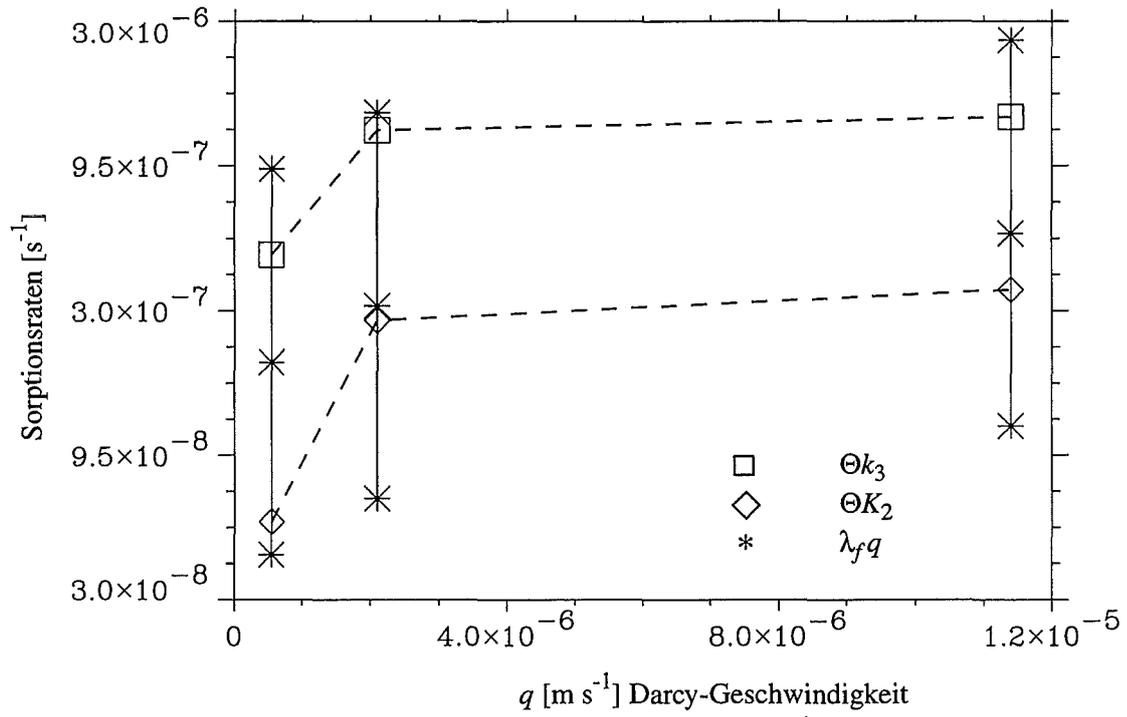


Abbildung 8: Sorptionsraten aus Simulation und Theorie ($\alpha = 3 \cdot 10^{-5}$)

Hydrogeochemische Modellierung von abbauwirksamen Redoxreaktionen bei einer BTEX-Belastung des Grundwassers

Dr. F. WISOTZKY,

Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl Angewandte Geologie

Universitätsstr. 150, 44780 Bochum

Telefon: 0234-7003967, Fax: 0234-7094120

E-Mail: wisotzky@hydra2.geol3.ruhr-uni-bochum.de

Kurzfassung

Im Bereich von BTEX-Belastungen des Grundwassers können abbauwirksame Redoxreaktionen auftreten, die eine weitere Ausbreitung der organischen Schadstoffe verhindern. Eine Bilanzierung von potentieller Reduktions- und Oxidationskapazität wird als Instrument zur Erstabschätzung der möglichen Veränderung des Redoxzustandes aufgezeigt. Folgend wird der Einsatz von hydrogeochemischen Modellrechnungen zur Verifikation und überschlägigen Bilanzierung vorgestellt. Voraussetzung einer Modellierung ist ein Nachweis von BTEX-Abbaureaktionen am Untersuchungsstandort. Dieser Nachweis kann aus hydrogeochemischer Sicht auf verschiedene Art und Weise erfolgen, die diskutiert werden. Zur Berechnung von Stabilitätsdiagrammen (pH-pE-Diagrammen) für reale Wasseranalysen wird der Einsatz des auf thermodynamischer Grundlage arbeitenden Computerprogrammes PHREEQM demonstriert, um Reaktionen zwischen der Wasser- und der Festphase aufzuzeigen. Eine abschließende irreversible Reaktionsmodellierung mit dem Programm PHREEQC dient der überschlägigen Quantifizierung der im Grundwasserleiter ablaufenden Reaktionen.

Einleitung

Verunreinigungen des Grundwassers mit monoaromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol (C_6H_6), Toluol (C_7H_8), Ethylbenzol (C_8H_{10}) sowie Xylole (C_8H_{10}) treten häufig im Bereich von ehemaligen Gaswerkstandorten zur Erzeugung von Stadtgas sowie im Umfeld von Kokereien und Betrieben mit einer Nutzung von Erdölprodukten auf (z.B. BATTERMANN & WERNER, 1984; BARKER et al., 1987; KLEIN et al., 1991; HOFFMANN, 1993; RIFAI et al., 1995; HÖHENER et al., 1996). Der Eintrag der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt dabei meist aus der ungesättigten Zone in das zuströmende Grundwasser. Eine Konzentrationsminderung von BTEX-Komponenten auf dem Fließweg bei kontinuierlichem Schadstoffeintrag kann durch Verdünnung, Sorption, Verflüchtigung und Abbaureaktionen sowie durch ein Zusammenwirken dieser Prozesse verursacht sein. Während Sorption, Verflüchtigung und Verdünnung nicht zu einer Verminderung der Schadstoffmenge führen, kommt es bei oxidativen Abbaureaktionen (bei vollständiger Mineralisierung) zu einer Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Kohlendioxid und Wasser (siehe Tab. 1).

Bei der Einschätzung einer Gefährdungssituation sowie zur Frage der Möglichkeit einer in-situ-Sanierung ist insbesondere das Ausmaß von natürlichen Abbaureaktionen im Untergrund von

Bedeutung. Notwendige Voraussetzung ist eine abgesicherte Zustandsanalyse zum Ausmaß und räumlicher Verteilung der BTEX-Belastung sowie von potentiell abbauwirksamen Redoxpartnern im Belastungsbereich (siehe WISOTZKY & ECKERT, 1997). Neben Informationen zum Alter der Belastung und den Parametern, die den konservativen Transport im Grundwasser beeinflussen, liefern Verteilungen von redoxsensitiven Wasserinhaltsstoffen (O_2 , Stickstoff-, Schwefel-, Kohlenstoff- sowie Eisen- und Manganspezies) Belege für Abbaureaktionen. Neben einer grundsätzlichen Vorstellung von möglichen BTEX-Mineralisierungsreaktionen (Tab. 1) hat dieser Beitrag folgende Ziele:

- Darstellung der Berechnung einer potentiellen BTEX-Abbaukapazität des anströmenden Grundwassers und des Grundwasserleiters als Instrument zur Erstabschätzung einer möglichen Änderung des Redoxzustandes
- Nachweismöglichkeiten von BTEX-Abbaureaktionen im Grundwasser als Voraussetzung einer hydrogeochemischen Modellierung
- Einsatz von hydrogeochemischen Modellrechnungen zur Verifikation und Quantifizierung von Abbaureaktionen

Neben der theoretischen Darstellung dieser einzelnen Punkte erfolgt anschließend jeweils eine Anwendung am Beispiel eines ehemaligen Gaskokereigeländes in Düsseldorf (ECKERT et al., 1994; ECKERT et al., 1996a/b; WISOTZKY & OBERMANN, 1996; WISOTZKY, 1996; SCHMITT et al., 1996; WISOTZKY & ECKERT, 1997). Auf diesem Gaskokereigelände wurden im Bereich der früheren Benzolfabrik als Schadenszentrum bis zum Beginn der Sanierung Anfang 1996 BTEX-Konzentrationen bis ca. 100 mg/l im Grundwasser gemessen (Abb. 1). Die Haupt-BTEX-Komponente ist das Benzol. Von einer Schadstoffbelastung seit mindestens 30 Jahren wird ausgegangen (ECKERT et al., 1994). Bei Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 300 m bis 400 m pro Jahr hat die durch erhöhte BTEX-Konzentrationen belegbare Schadstofffahne heute nur eine Länge von ca. 600 m (Abb. 1 und 2).

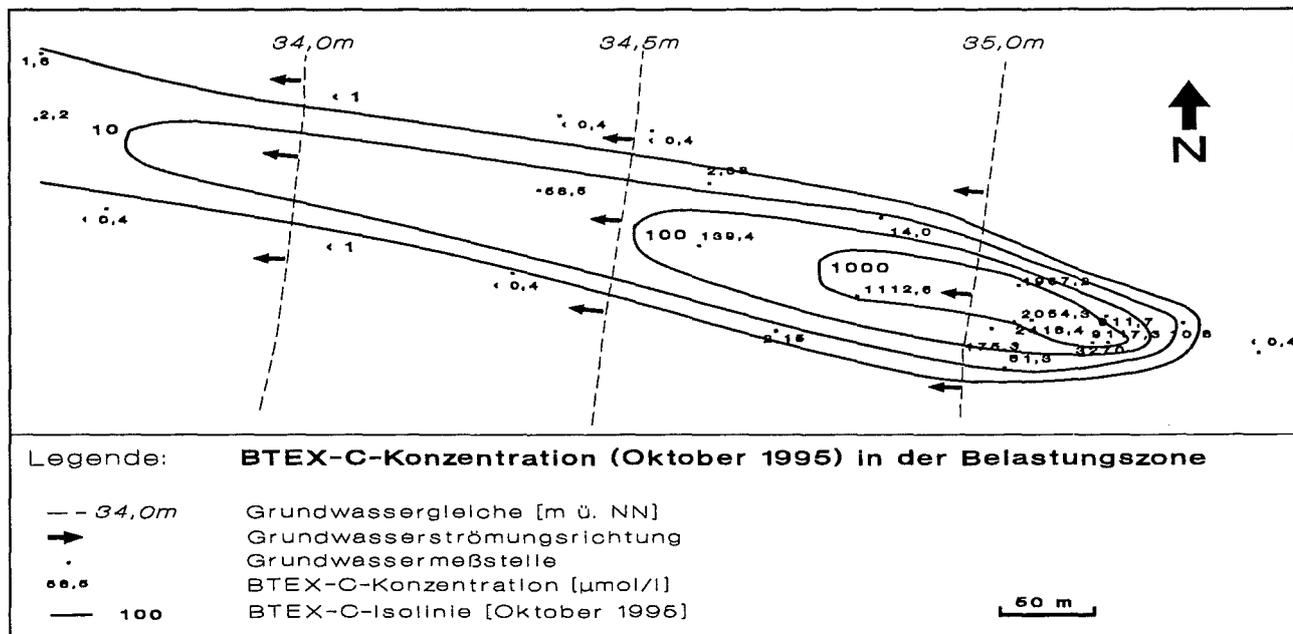


Abb. 1: Logarithmisch abgestufte Isolinien ($\mu\text{mol/l}$) der BTEX-Kohlenstoff-Konzentration (BTEX-C; Oktober 1995) von Grundwassermeßstellen im Belastungsbereich (Mittelwert 5 m bis 10 m u. GOK; Darstellung in N-Richtung 2fach gedehnt)

Die Entwicklung der BTEX-Konzentration auf dem Fließweg (Abb. 1 u. Abb. 2) läßt in Kombination mit dem Alter der Belastung und der Abstandsgeschwindigkeit das nichtkonservative Verhalten der Schadstoffe erkennen. Verursacht sein kann dies, neben Verdünnungseffekten (Diffusion und Dispersion) durch:

- Eine sorptive Bindung an die Festphase
- Übertritt von BTEX-Komponenten in die Grundluft
- Mikrobiell katalysierten oxidativen Abbau

Auf Grund der sehr geringen organischen Kohlenstoffgehalte der quartären Sedimente (Corg: 0,03 Gew.%) ist mit intensiven Sorptionsreaktionen an der Festphase nicht zu rechnen. Ein Übertritt der BTEX-Komponenten in die Grundluft (Ausgasung) ist möglich. Für den mikrobiell katalysierten oxidativen Abbau bzw. eine CH₄-Fermentation kommen die in Tabelle 1 aufgeführten dissimilatorischen Redoxreaktionen ohne Beachtung einer Metabolitenbildung potentiell in Frage. Als Beispielsubstanz für den BTEX-Abbau wird das Benzol genutzt (Tab. 1), die übrigen BTEX-Komponenten können in analoger Weise dargestellt werden.

O₂-Reduktion	$7,5 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \implies 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
Mn(IV)-Reduktion	$15 \text{ MnO}_2(\text{s}) + \text{C}_6\text{H}_6 + 30 \text{ H}^+ \implies 6 \text{ CO}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} + 15 \text{ Mn}^{2+}$
NO₃⁻-Abbau	$6 \text{ NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6 + 6 \text{ H}^+ \implies 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ N}_2$
	$3,75 \text{ NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6 + 0,75 \text{ H}_2\text{O} + 7,5 \text{ H}^+ \implies 6 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ NH}_4^+$
Fe(III)-Reduktion	$30 \text{ Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{C}_6\text{H}_6 + 60 \text{ H}^+ \implies 6 \text{ CO}_2 + 78 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ Fe}^{2+}$
SO₄²⁻-Reduktion	$3,75 \text{ SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6 \implies 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3,75 \text{ S}^{2-}$
CH₄-Fermentation	$4,5 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \implies 2,25 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ CH}_4$

Tab. 1: Mögliche BTEX-Abbaureaktionen für verschiedene Elektronenakzeptoren bzw. CH₄-Fermentation bei vollständiger Mineralisierung bzw. CH₄-Bildung am Beispiel des Benzols

Die Reaktionsgleichungen der Tabelle 1 können zur Berechnung der potentiellen BTEX-Abbaukapazität dienen.

Potentielle BTEX-Abbaukapazität des anströmenden Grundwassers und des Grundwasserleiters

Die Berechnung der potentiellen BTEX-Abbaukapazität des anströmenden Grundwassers und des Grundwasserleiters kann zur Erstabschätzung der möglichen Veränderung des Redoxzustandes bei einem Eintrag von abbaubaren organischen Schadstoffen genutzt werden.

Der BTEX-Schadstoffeintrag erfolgt in der Regel in zuströmendes Grundwasser. Dieses Wasser besitzt eine potentielle BTEX-Oxidationskapazität (Abbaukapazität) in Form von gelöstem Sauerstoff, Nitrat und Sulfat. Die potentielle Oxidationskapazität des Grundwassers (POK_{mobil}) kann unter Einbeziehung der Stöchiometrie (Tab. 1) und für ein geschlossenes System durch folgende Gleichung auf molarer Basis berechnet werden (hier dargestellt für Benzol):

$$\text{POK}_{\text{mobil}} [\text{mol/l}] = [\text{O}_2 / 7,5] + [\text{NO}_3^- / (3,75 \text{ bis } 6)] + [\text{SO}_4^{2-} / 3,75]$$

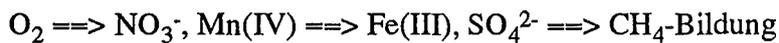
Die übrigen BTEX-Komponenten können in analoger Weise unter Nutzung der jeweiligen Stöchiometrien Berücksichtigung finden.

Zusätzlich zum mobilen Grundwasser können die immobilen Feststoffe des Grundwasserleiters durch ihren Anteil an oxidierten redoxsensitiven Mineralphasen (Fe(III)- und Mn(IV)-Oxide/Hydroxide) eine potentielle Oxidationskapazität (POK_{immobil}) aufweisen. Diese potentielle Oxidationskapazität der immobilen Festphasen (POK_{immobil}) kann unter Einbeziehung der Stöchiometrie (Tab. 1) sowie der Dichte und des Porenanteiles durch folgende Gleichung auf molarer Basis und auf 1 Liter Grundwasser bezogen berechnet werden (hier dargestellt für Benzol):

$$POK_{\text{immobil}} [\text{mol/l}] = ([\text{Fe(III)} / 30] + [\text{Mn(IV)} / 15]) * (\rho_d / n * \rho)$$

Fe(III): reduzierbarer Fe(III)-Gehalt der Sedimente [mol/kg]
Mn(IV): reduzierbarer Mn(IV)-Gehalt der Sedimente [mol/kg]
 ρ_d : Trockendichte des Sedimentes [g/cm³]
 ρ : Dichte des Grundwassers [g/cm³]
n: effektiver Porenanteil [-]

Die Summe aus POK_{mobil} und POK_{immobil} ergibt POK_{gesamt} die potentielle Oxidationskapazität von Grundwasser und Grundwasserleiter. Diese potentielle Gesamttoxikationskapazität (POK_{gesamt}) kann den gemessenen BTEX-Konzentrationen in Form der potentiellen Reduktionskapazität (PRK) vergleichend gegenübergestellt werden. Unter Nutzung der Reaktionsabfolge (ergänzt nach RIFAI et al., 1995)



kann so die mögliche Veränderung des Redoxzustandes des Grundwassers bzw. des Grundwasserleiters abgeschätzt werden.

Für das Grundwasser am Standort Düsseldorf ergibt sich die in Tabelle 2 dargestellte potentielle Oxidationskapazität (POK_{mobil}) von ca. 0,5 mmol/l, die vom Sulfat dominiert wird.

	Konzentration (mmol/l)	POK_{mobil} (mmol/l)	$POK_{\text{mobil}}\%$ (%)
Sauerstoff	0,031	0,004	0,8
Nitrat	0,081	0,017	3,4
Sulfat	1,823	0,486	95,8
POK_{mobil}		0,507	100,0

Tab. 2: Potentielle Oxidationskapazität des Grundwassers (POK_{mobil}) und dessen prozentuale Verteilung im Umfeld der Belastung des Gaswerkstandortes in Düsseldorf (für die Berechnung der POK_{mobil} -Werte für NO_3^- wurde ein mittlerer Stöchiometrieffaktor von 4,88 genutzt)

Diese potentielle Oxidationskapazität des Grundwassers kann der potentiellen Reduktionskapazität (PRK) in Form der hauptsächlich vorhandenen BTEX-Belastung vergleichend gegenübergestellt werden. Die zusätzlich vorhandene potentielle Reduktionskapazität der gelösten organischen Substanz mit Maximalwerten von ca. 15 mg/l DOC sowie die der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK-EPA) mit maximalen Konzentrationen von 13 mg/l bleiben unberücksichtigt. In der Tabelle 3 wurden zu diesem Zweck, die maximal gemessenen BTEX-Konzentrationen am Standort Düsseldorf zur Berechnung der potentiellen Reduktionskapazität genutzt. Die mittlere Grundwasserbelastung liegt deutlich unter diesen maximal gemessenen Werten.

	Konzentration (mmol/l)	PRK (mmol/l)	PRK-% (%)
Benzol	1,250	1,250	81,6
Toluol	0,162	0,194	12,7
Xylole	0,055	0,077	5,0
Ethylbenzol	0,007	0,010	0,7
Summe PRK		1,531	100,0

Tab. 3: Maximale potentielle Reduktionskapazität des Grundwassers (PRK) und dessen prozentuale Verteilung am Standort Düsseldorf (aus Gründen der Vergleichbarkeit werden die PRK-Werte als Benzol-Aquivalentkonzentrationen dargestellt)

Die potentielle Reduktionskapazität des Grundwassers wird durch das Benzol als Hauptbelastungsstoff dominiert. Der Vergleich der Tabellen 2 und 3 läßt erkennen, daß die maximale potentielle Reduktionskapazität (1,5 mmol/l) größer ist als die potentielle Oxidationskapazität des Grundwassers (0,5 mmol/l). Damit ist am Standort Düsseldorf eine vollständige Reduktion des Sauerstoffs und des Nitrats im Grundwasser unter der Annahme einer nachgewiesenen hydrogeochemischen Reaktivität der beteiligten Stoffe im Zentrum der Belastung zu erwarten. Da die POK von Sauerstoff und Nitrat jedoch erheblich unter den maximalen PRK-Werten liegen, ist mit einem Reduktionsniveau bis zum Sulfat zu rechnen, wenn von einer geringen Abbauwirkung der Feststoffoxidationsmittel ausgegangen wird. Eine Methanbildung sollte dabei erst nach einer nahezu vollständigen Reduktion des Sulfates eintreten (siehe APPELO & POSTMA, 1993). Als zweiten Schritt ermöglicht der Abbaunachweis in einem entsprechenden Milieu, die Umwandlung der potentiellen Oxidationskapazität in eine real nachgewiesene Oxidationskapazität.

Die ebenfalls meist vorhandene potentielle Oxidationskapazität der immobilen Festphasen (POK_{immobil}) des Grundwasserleiters kann derzeit am Standort Düsseldorf nicht quantifiziert werden, wird aber durch eine Freisetzung von Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen im Schadenszentrum qualitativ belegt (siehe Abb. 3 sowie WISOTZKY & ECKERT, 1997).

Nachweismöglichkeiten von BTEX-Abbaureaktionen im Grundwasser und Grundwasserleiter

Voraussetzung einer hydrogeochemischen Modellierung ist der Nachweis der chemischen Reaktivität der beteiligten Stoffe am Untersuchungsstandort. Dieser Nachweis des BTEX-Abbaus im gesättigten Bereich kann aus hydrogeochemischer Sicht auf folgende Weise erfolgen:

1. Konzentrationsminderung gegenüber einem internen nicht reaktiven Standard

Unterschiede in der Konzentrationsentwicklung auf dem Fließweg zwischen BTEX-Komponenten und einem sich physikalisch gleich verhaltenden (betr.: Sorption, Verflüchtigung und Verdünnung) internen und nicht abbaubaren Standard läßt den BTEX-Abbau erkennen.

2. Verringerung von Oxidationsmitteln

Nachweisbare Verringerung der Konzentrationen von gelösten Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) innerhalb der "Belastungsfahne" im Vergleich zum unbelasteten Umfeld (background). Ein quantitativer Nachweis der Verringerung von reduzierbaren $Fe(III)$ - bzw. $Mn(IV)$ -Gehalten der Festphase ist auf Grund einer in der Regel vorhandenen bildungsbedingten Inhomogenität der Sedimente meist nicht möglich.

3. Erhöhung der Konzentration von Produktphasen

Nachweisbare Erhöhung der Konzentrationen von möglichen Produkten des BTEX-Abbaus (CO_2 , N_2 , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , $\text{S}^{1-/2-}$, CH_4) innerhalb der "Belastungsfahne" im Vergleich zum unbelasteten Umfeld (background). Dabei ist eine Konzentrationserhöhung von Fe^{2+} und Mn^{2+} im Grundwasser als Nachweis einer Reaktion von Festphasenoxidationsmitteln (Fe(III)- und Mn(IV)-Oxide/Hydroxide) geeignet.

4. Nachweis von Zwischenabbauprodukten

Der Nachweis des Auftretens von Metaboliten im Grundwasser innerhalb der Schadstofffahne belegt ebenso einen BTEX-Abbau.

5. Nachweis von Isotopenfraktionierungseffekten

Das Auftreten von Isotopenfraktionierungseffekten innerhalb der BTEX-Belastung kann auch zum Nachweis der chemischen Reaktivität einzelner Stoffe (z.B. NO_3^- , SO_4^{2-}) genutzt werden.

Die o.g. fünf Möglichkeiten eines Abbaunachweises sind in ihrer Aussagefähigkeit unterschiedlich zu bewerten. Die Bildung von instabilen Zwischenabbauprodukten (4.) ist auf Grund der meist gegebenen Vielfalt der Metabolite nur qualitativ als Beleg für BTEX-Abbaureaktionen geeignet. Die Verringerung von Oxidationsmitteln (2.) sowie die Erhöhung der Konzentrationen von Produktphasen (3.) sind im Gegensatz dazu auch für eine Quantifizierung des BTEX-Abbaus einsetzbar (siehe Abb. 2 und 3 sowie WISOTZKY & ECKERT, 1997). Der Nachweis durch eine BTEX-Konzentrationsminderung auf dem Fließweg gegenüber einem internen nicht abbaubaren Standard (1.) ist in den meisten Fällen auf Grund des Fehlens des Standards nicht möglich. Der Nachweis von Isotopenfraktionierungseffekten (5.) kann abbauwirksame Redoxreaktionen grundsätzlich belegen.

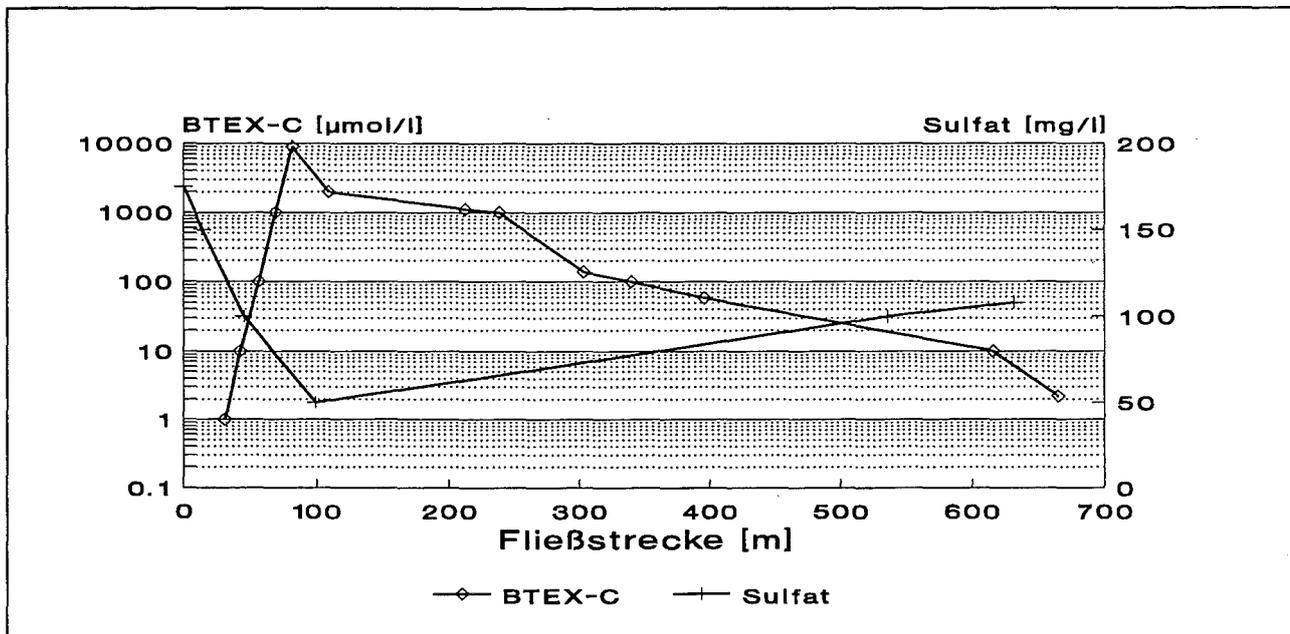


Abb. 2: Entwicklung der BTEX-Kohlenstoff-Konzentrationen (BTEX-C) sowie der Sulfatkonzentrationen auf dem Fließweg im Schadenszentrum des Belastungsbereiches (Mittelwerte 5-10 m u. GOK; Oktober 1995)

Am Standort Düsseldorf kann ein BTEX-Abbau sowohl durch eine Verringerung von Oxidationsmitteln (2.; siehe Abb. 2 u. 3) sowie durch eine Erhöhung von Produktphasen (3.) belegt werden (siehe WISOTZKY & ECKERT, 1997). Die Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der BTEX-

Kohlenstoff-Konzentrationen und der Sulfatkonzentrationen auf dem Fließweg. Dabei ist zu beachten, daß auf Grund des Alters der Belastung von stationären hydrochemischen Bedingungen im Sinne eines Fließgleichgewichtes innerhalb der Schadstofffahne ausgegangen werden kann. Der starke Konzentrationsanstieg der BTEX-C-Konzentrationen im Bereich des Schadensherdes ist mit einer starken Konzentrationsabnahme des gelösten Sulfates von 175 mg/l auf ca. 50 mg/l verbunden, der den sulfatdominierten BTEX-Abbau im Schadenszentrum belegt. Ohne diese starke Sulfatreduktion wäre mit deutlich höheren BTEX-Konzentrationen im Grundwasser zu rechnen. Auf dem weiteren Fließweg steigen die Sulfatkonzentrationen erneut an, ohne jedoch das Ausgangskonzentrationsniveau vollständig zu erreichen. Da das Sulfatreduktionsprodukt Sulfid nur im Mikrogrammbereich im Grundwasser vorhanden ist, muß eine Bildung von Sulfidmineralen im Grundwasserleiter eintreten. Die übrigen redoxsensitiven Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Sauerstoff, Nitrat und Eisen sind wie die Abbildung 3 erkennen läßt ebenso wie das Sulfat an Abbaureaktionen beteiligt. Im Bereich der maximalen BTEX-C-Konzentrationen werden nur geringe oder fehlende Konzentrationen von Sauerstoff und Nitrat durch deren Reduktion gemessen. Nach einer Fließstrecke von 200 bis 300 m steigen die Konzentrationen dieser Oxidationsmittel erneut an und machen damit einen Schadstoffabbau durch Sauerstoff und Nitrat auf dem weiteren Fließweg möglich. Der Konzentrationsanstieg muß auf die hydrodynamische Dispersion im Grundwasser oder einen Eintrag aus der ungesättigten Zone zurückgeführt werden. Der Konzentrationsverlauf des Eisens läßt eine reduktive Lösung von Fe(III)-Phasen erkennen. Das Eisenkonzentrationsminimum im mittleren Bereich kann auf die oben beschriebene Fällung von Eisensulfidverbindung zurückgeführt werden.

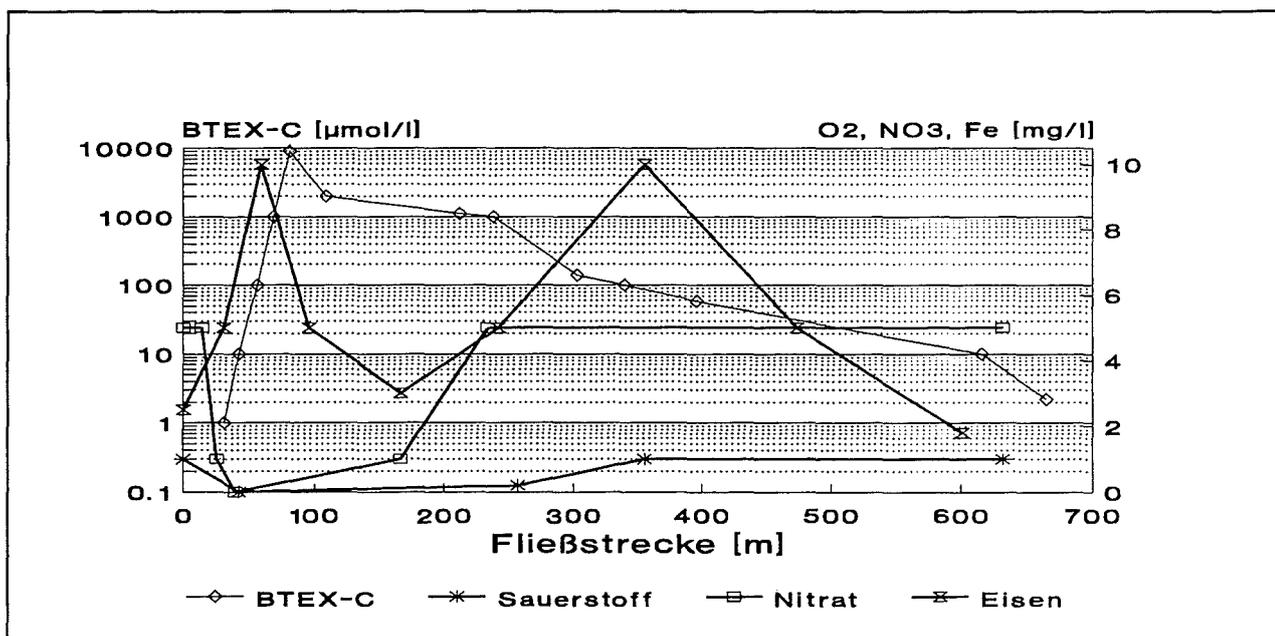


Abb. 3: Entwicklung der BTEX-Kohlenstoff-Konzentrationen (BTEX-C) sowie der Sauerstoff-, Nitrat- und Eisengesamtkonzentrationen auf dem Fließweg im Schadenszentrum des Belastungsbereiches (Mittelwerte 5-10 m u. GOK; Oktober 1995)

Eine Bildung von organischen Metaboliten (4.) beim Abbau ist ebenfalls am Standort Düsseldorf nachgewiesen (SCHMITT et al., 1996). Ein interner nicht abbaubarer Standard (1.) ist im Grundwasser dieses ehemaligen Gaskokereigeländes nicht vorhanden. Untersuchungen zur Isotopie von Wasserinhaltsstoffen (5.) sind Gegenstand laufender Untersuchungen und sollen im weiteren nicht betrachtet werden.

Einsatz von hydrogeochemischen Modellrechnungen

Hydrogeochemische Modellrechnungen werden in diesem Abschnitt als weiteres Instrument zur Verifikation und als wichtiges Werkzeug zur Quantifizierung von abbauwirksamen Redoxreaktionen vorgestellt. Der Einsatz von hydrogeochemischen Modellen ermöglicht es vor allem die komplexen Wechselwirkungen innerhalb der Wasserphase sowie zwischen Wasser- und Festphase in ihrer Gesamtheit zu berücksichtigen. Eine Nutzung der Wechselwirkungen zwischen Gas- und Wasserphase bei hydrogeochemischen Berechnungen ist ebenfalls möglich.

Für den Standort Düsseldorf werden hydrogeochemische Berechnungen genutzt, um den gekoppelten Reaktionen zwischen Wasserphase und Festphase im Zentrum der Belastung nachzugehen und im weiteren überschlägig zu quantifizieren. Unter Einsatz des Computerprogrammes PHREEQM (APPELO & WILLEMSSEN, 1987) wurde zu diesem Zweck ein Stabilitätsdiagramm für Eisenphasen berechnet. Die dazu verwendete Wasseranalyse entstammt einer Multi-Level-Meßstelle und ist typisch für das Schadenszentrum. Das berechnete pH-pE-Diagramm wurde unter Berücksichtigung aller im Datensatz des Programmes PHREEQM enthaltenen Komplexbildungsreaktionen sowie der Ionenstärkeeffekte und für die real vorliegende Grundwassertemperatur bei Unterscheidung von Aktivität und Konzentration erstellt. Im Gegensatz zu "Mehrkomponenten-Stabilitätsdiagrammen" (siehe STUMM & MORGAN, 1996; BROOKINS, 1987) ist dieses berechnete Diagramm (Abb. 4) damit für reale Wasseranalysen als "Vielkomponentensystem" einsetzbar. Neben der zur Konstruktion des Stabilitätsdiagramms genutzten Wasseranalyse wurden weitere Analyseergebnisse aus dem Zentrum der BTEX-Belastung in das Stabilitätsdiagramm eingetragen.

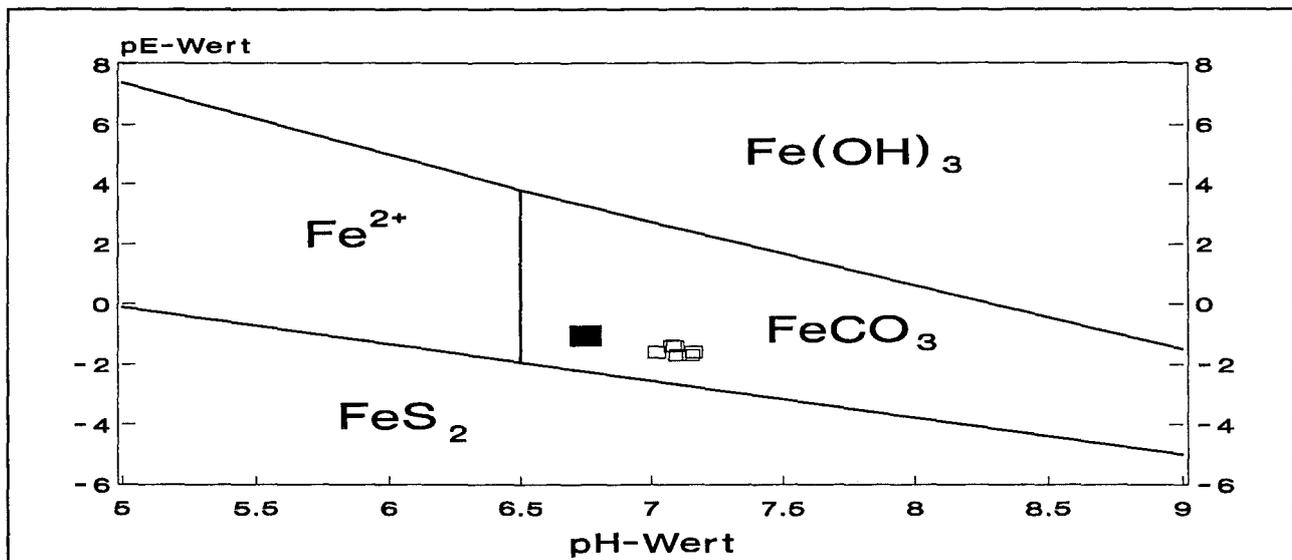


Abb. 4: Mit dem Computerprogramm PHREEQM berechnetes Stabilitätsdiagramm für Eisenphasen aus dem Zentrum der BTEX-Belastungsfahne (gefülltes Viereck: zur Konstruktion genutzte Wasseranalyse; offene Vierecke: weitere Analysen aus dem Zentrum der Grundwasserbelastung; Fe^{2+} : gelöste Fe^{2+} -Spezies)

Die Abbildung 4 läßt erkennen, daß die genutzte Wasseranalyse im Bereich der Stabilitätsgrenze zwischen gelösten Fe^{2+} -Spezies und Fe(II)-Mineralphasen liegt, wobei Redoxpotentialmessungen Schwankungen von ca. 50 mV aufweisen können (DVWK, 1989). Als relevante Festphasen, die bei den gemessenen pH-pE-Werten die Löslichkeit von Eisen limitieren, wurden damit Fe(II)-Karbonat (Siderit) und Eisen(II)-Sulfid (Pyrit) ermittelt. Metastabile Eisenmonosulfide würden sich dabei innerhalb des Stabilitätsfeldes von Pyrit bilden. Eine Entstehung von Eisensulfiden durch eine intensive Sulfatreduktion und Eisenreduktion bei nachfolgender Fällung als Eisensulfidverbindung

ist damit im Zentrum der Belastung aus den hydrogeochemischen Berechnungen zu fordern und konnte auch bei einer Beprobung der Sedimente nachgewiesen werden (WISOTZKY & OBERMANN, 1996; WISOTZKY & ECKERT, 1997). Ebenso wurden in tieferen Randbereichen der Belastungszone erhöhte Karbonatgehalte im Sediment ermittelt (WISOTZKY & ECKERT, 1997), die auf Relevanz von Eisenkarbonaten - wie im Stabilitätsdiagramm erkennbar - deuten. Eine Bildung von Karbonatmineralen aus dem beim BTEX-Abbau freigesetzten Kohlendioxid kann damit angenommen werden. Die reduktive Auflösung von Eisen(III)-Hydroxiden, die zu einer Fe^{2+} -Konzentrationserhöhung im Grundwasser führt (siehe Abb. 3), wird auch durch die Distanz des Stabilitätsfeldes von Eisen(III)-Hydroxid zu gemessenen pH-pE-Werten belegt. Die übrigen eingetragenen Wasseranalysen aus dem Schadenszentrum orientieren sich ebenfalls an der Eisenkarbonat/Eisensulfid-Stabilitätsgrenze und weisen damit auch auf die beschriebenen Prozesse hin. Um die Größenordnung der Veränderungen in der Festphase zu quantifizieren und die Richtigkeit des aufgestellten Modells zu prüfen, wurde zusätzlich eine irreversible Reaktionsmodellierung mit dem Computerprogramm PHREEQC (PARKHURST, 1995) durchgeführt. Grundwasserproben, die außerhalb der BTEX-Belastung entnommen wurden (MP32 und 19064 bei 13,5 m), werden für die Vorwärtsmodellierung modelltechnisch in Reaktionskontakt mit der BTEX-Belastung gebracht. Dies entspricht der am ehemaligen Gaswerk in Düsseldorf vorgefundenen Situation, wo unbelastetes Grundwasser im Bereich des Schadstoffherdes durch BTEX-Eintrag aus der ungesättigten Zone verunreinigt wird.

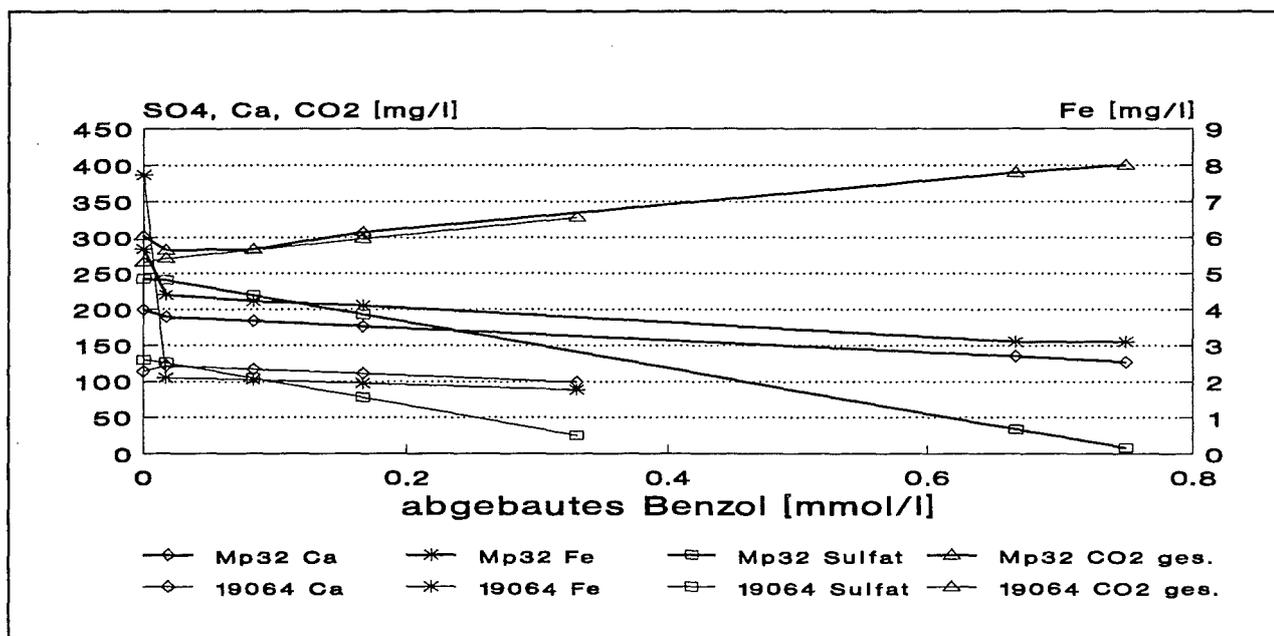


Abb. 5: Berechnete Veränderungen der Sulfat-, Calcium-, Eisen- und Kohlendioxidkonzentration der Ausgangswässer (Mp 32 und 19064) nach Zugabe und Abbau von Benzol und Gleichgewicht mit Goethit, FeS und Karbonatphasen (Calcit, Siderit)

Da die Ausgangszusammensetzung der unbelasteten Grundwasserproben beim Hauptoxidationsmittel Sulfat durch Werte zwischen 112 bis ca. 260 mg/l gekennzeichnet ist, wurden zwei Wässer mit stark differierenden Sulfatausgangskonzentrationen für die hydrogeochemischen Modellrechnungen genutzt (MP32 und 19064 bei 13,5 m). Bei der Berechnung werden die nebeneinander instabilen Ausgangsstoffe Sulfat, Eisenhydroxid und Benzol (als Haupt-BTEX-Komponente) in thermodynamisch stabile Produkte überführt (Eisensulfide, CO_2 -Spezies). Sauerstoff-, Nitrat- und Manganreduktionsprozesse bleiben aufgrund ihrer geringen Bedeutung im Schadenszentrum (siehe Abb. 3) bei den Modellrechnungen unberücksichtigt. Als reaktive Modelleisenfestphasen wurden Goethit ($FeOOH$) und Eisenmonosulfid (FeS) angenommen. Eine Nutzung von Eisen(III)-Hydroxid

und Pyrit wie bei der Stabilitätsdiagrammberechnung würde zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Der Ersatz von Eisenmonosulfid durch Pyrit als Eisensulfidproduktphase hat dabei auf Grund der Stöchiometrie nur eine Halbierung der gebildeten Fe(II)-Gehalte in sulfidischer Bindungsform zur Folge. Mit Erreichen geringer Sulfatkonzentrationen in den jeweiligen Grundwässern wurde die Zugabe von abbaubarem Benzol und damit die Vorwärtsmodellierung jeweils beendet. Das beim mikrobiellen Abbau von Benzol freigesetzte Kohlendioxid wird im Modell, z.T. zur Fällung von Karbonatphasen, bis zu einer Gleichgewichtseinstellung mit Calcit und/oder Siderit genutzt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigen, daß es durch mikrobiell-katalysierte Eisen-(III)- und Sulfatreduktion mit zunehmendem Benzolabbau zu einer deutlichen Verringerung der Sulfatkonzentrationen in den Grundwässern MP32 und 19064 kommt. Die Entwicklung der berechneten Sulfatkonzentrationskurven beider Grundwässer verlaufen parallel, jedoch um den Betrag der Ausgangskonzentrationsdifferenz der Wässer verschoben. Bei den übrigen dargestellten Wasserinhaltsstoffen der Abbildung 5 (Calcium, Eisen, Summe- CO_2) wird ebenfalls der parallele Konzentrationsverlauf der Entwicklung der Grundwässer erkennbar. Während die Veränderungen der gelösten Calcium- und Eisenkonzentrationen mit zunehmendem Benzolabbau vergleichsweise gering sind, nehmen die gelösten CO_2 -Gesamtkonzentrationen (CO_2 als Summe von H_2CO_3^* + HCO_3^- + CO_3^{2-}) des Grundwassers deutlich zu. Diese Erhöhung der gelösten Kohlendioxidgesamtkonzentration beider Wässer erfolgt in vergleichbarer Größenordnung (Abb. 5). Auf eine Darstellung der pH-Wertentwicklung wird verzichtet, da keine nennenswerte Veränderung des pH-Wertes bei den hydrogeochemischen Modellrechnungen auftrat.

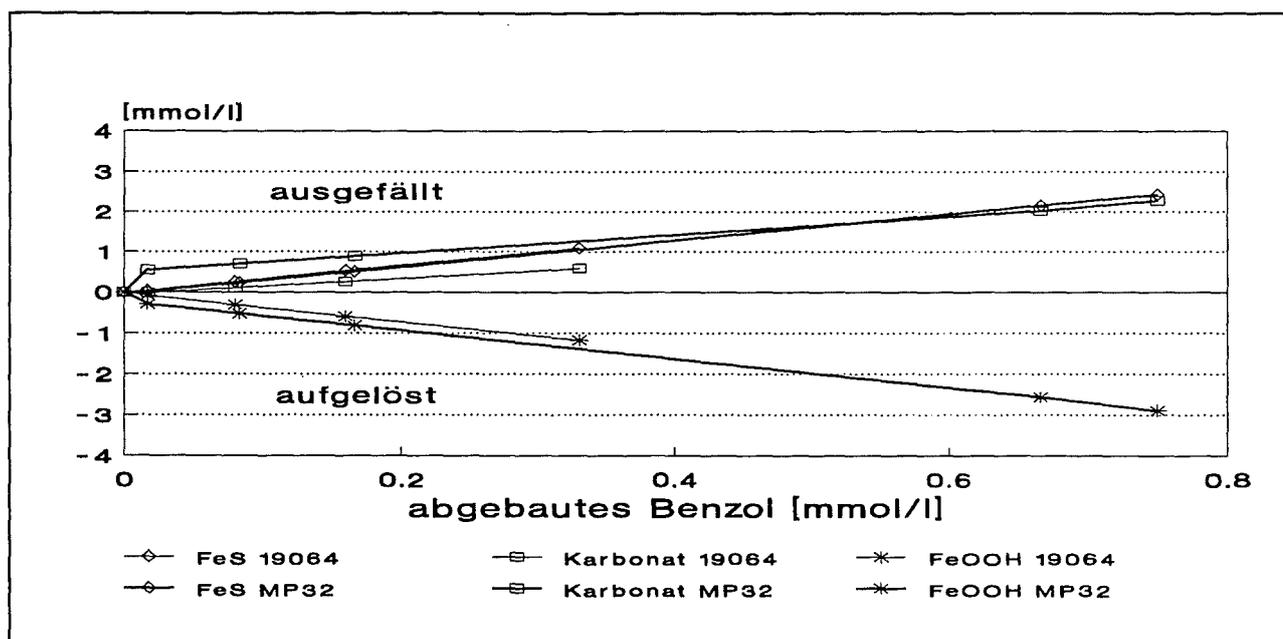


Abb. 6: Berechnete Veränderung der Festphasen des Grundwasserleiters bei Nutzung der Ausgangswässer Mp 32 und 19064 nach Zugabe sowie Abbau von Benzol und Gleichgewicht mit Goethit, FeS und Karbonatphasen (Calcit, Siderit)

Die Abbildung 6 zeigt die berechnete Veränderung der Zusammensetzung der Feststoffe des Grundwasserleiters beim BTEX-Abbau in Reaktionsaustausch mit den, in Abbildung 5 gezeigten Grundwässern. Angetrieben durch die Oxidation der reduzierten Kohlenstoffverbindungen kommt es zu einer Verringerung des Gehaltes der Sedimente an Eisen-III-Phasen (hier Goethit). Das mobilisierte Fe^{2+} der Eisen-III-Reduktion wird überwiegend durch eine Ausfällung als Eisensulfid erneut dem Grundwasser entzogen. Die Modellierung läßt somit die Bildung der im Sediment auch vorgefundenen Sulfidverbindungen erkennen. Bei Vernachlässigung von Verdünnungseffekten kann die abgebaute mittlere Benzolkonzentration einen Wert von 0,8 mmol/l in der

Sulfatreduktionszone nicht überschreiten. Dabei werden bis zu 3 mmol/l oxi-hydroxidische Fe(III)-Minerale aus der Festphase gelöst. Neben der Fällung von Eisensulfiden kommt es durch CO₂-Bildung beim BTEX-Abbau zu einer modellierten Ausfällung von Karbonatphasen und damit zu einer erneuten Festlegung des überwiegenden Anteiles des freigesetzten zweiwertigen Eisens. Die berechnete Lösung von Fe-III-Hydroxiden aus den Sedimenten des Grundwasserleiters wurde bisher an Feststoffproben auf Grund der zu erwartenden Inhomogenitäten nicht untersucht.

Die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellrechnungen können jetzt in einem zweiten Schritt den Ergebnissen der Grundwasseruntersuchungen vergleichend gegenübergestellt werden. Da die abgebaute Benzolmenge in den einzelnen Wasserproben nicht bekannt ist, müssen die Sulfatkonzentrationen als Bindeglied zwischen Messung und Berechnung genutzt werden. Aufgrund der nicht genau bekannten Ausgangssulfatkonzentration der Wasserproben wird ein mittlerer Ausgangswert (zwischen dem der Wasserproben MP32 und 19064) angenommen. Die Abbildung 7 zeigt, daß die gemessenen Calciumkonzentrationen meist im Bereich der Modellkurven (zwischen MP32 und 19064) liegen. Die ermittelten CO₂-Gesamtkonzentrationen liegen im Bereich der CO₂-Modellkurve oder überschreiten die berechneten Werte. Dies deutet auf eine Karbonatuntersättigung in einzelnen Wasserproben hin, wie sie auch bestimmt wurde (WISOTZKY & ECKERT, 1997). Der Vergleich zwischen Modellrechnung und Messungen läßt erkennen, daß z.T. eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung mit Karbonatphasen eintritt. Somit stellen die berechneten Karbonatmengen der Abbildung 6 mit Konzentrationen bis zu 2,5 mmol/l maximale Werte dar.

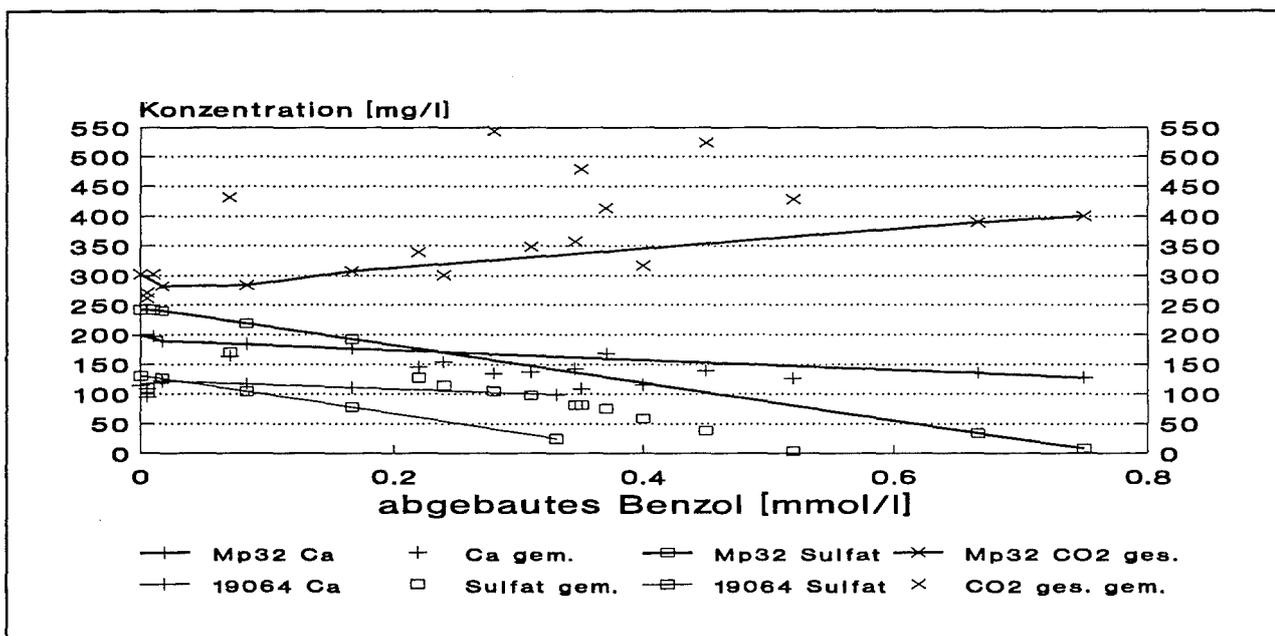


Abb. 7: Vergleich zwischen gemessenen (Symbole) und berechneten (Kurven) Calcium- und Kohlendioxidkonzentrationen nach Zugabe und Abbau von Benzol

Insgesamt zeigen die Modellrechnungen, daß die beobachteten Veränderungen der Grundwasserchemie und der Feststoffe in Einklang stehen mit einem sulfatdominierten BTEX-Abbau im Schadenszentrum.

Literaturverzeichnis

APPELO, C.A.J., WILLEMSSEN, A. (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I - A combined geochemical/mixing cell model. - J. Hydrol., 94: 313-330.

- APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (1993): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 536 S., A.A. Balkema; Rotterdam.
- BARKER, J.F., PATRICK, G.C. & MAJOR, D. (1987): Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer. - *Ground Water Monitoring Review*, 7,1: 64-71.
- BATTERMANN, G. & WERNER, P. (1984): Beseitigung einer Untergrundkontamination mit Kohlenwasserstoffen durch mikrobiellen Abbau. - *Gas-Wasserfach*, 125: 366-373.
- BROOKINS, D.G. (1987): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, 176 S., Springer Verlag; Berlin.
- DVWK (1989): *Grundwasser - Redoxpotentialmessungen und Probenahmegeräte*. - *Schriften*, 84: 172 S., Verlag Paul Parey; Hamburg, Berlin.
- ECKERT, P., ROHNS, H.P., LIEBICH, D., BÖCKLE, K. & WERNER, P. (1994): Grundwasser-sanierung im Bereich eines ehemaligen Gaswerks. - *Neue DELIWA-Zeitschrift*, 8: 362-366.
- ECKERT, P., GOTTHARDT, J. & SCHUBERT, J. (1996a): Einsatz eines 3-D Transportmodells bei der Planung einer hydraulischen Grundwasseranierung. In: MERKEL, B., DIETRICH, P.G. & STRUCKMEIER, W. (Hrsg.): *Grundwasser und Rohstoffgewinnung*: 73-78, Verlag Sven von Loga; Köln.
- ECKERT, P., ROHNS, H.P., SCHUBERT, J., WISOTZKY, F., OBERMANN, P., SCHMITT, R., PÜTTMANN, W., STIEBER, M., WERNER, P. (1996b): In-situ-Sanierung eines BTEX-Schadens auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerksstandortes in Düsseldorf-Flingern. In: KREYSA, G., WIESNER, J. (Hrsg.): *In-situ-Sanierung von Böden - Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz*: 407-409, DECHEMA; Frankfurt am Main.
- HOFFMANN, K. (1993): Altlastenproblematik auf ehemaligen Zechen- und Kokereistandorten. - In: WIGGERING, H. (Hrsg.): *Steinkohlenbergbau - Steinkohle als Grundstoff, Energieträger und Umweltfaktor*: 186-203, Verlag Ernst und Sohn; Berlin.
- HÖHENER, P., HUNKELER, D., ZEYER, J. (1996): Verlaufskontrolle bei biologischen In-situ-Sanierung von Mineralöl-kontaminierten Grundwasserleitern. In: KREYSA, G., WIESNER, J. (Hrsg.): *In-situ-Sanierung von Böden - Resümee und Beiträge des 11. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz*: 53-64, DECHEMA; Frankfurt am Main.
- KLEIN, J., PATALAS, N., SCHNEIDER, W. & WITTKOPF, M. (1991): Hydraulische Sanierung eines mit BTX-Aromaten verunreinigten Kokereigeländes. - *Glückauf*, 127: 798-802.
- PARKHURST, D.L. (1995): PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. - *U.S. Geol. Survey Water-Res. Invest. Report*, 95-4227: 143 S.; Lakewood Colorado.
- RIFAI, H.S., BORDEN, R.C., WILSON, J.T., WARD, C.H. (1995): Intrinsic Bioattenuation for Subsurface Restoration. - In HINCHEE, R.E., WILSON, J.T., DOWNEY, D.C. (Eds.): *Intrinsic Bioremediation*: 1-29, Battelle Press; Columbus Ohio.
- SCHMITT, R., LANGGUTH, H.-R., PÜTTMANN, W., ROHNS, H.P., ECKERT, P. & SCHUBERT, J. (1996): Biodegradation of aromatic hydrocarbons under anoxic conditions in a shallow sand and gravel aquifer of the Lower Rhine Valley, Germany. - *Org. Geochem.* 25,1-2: 41-50.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996): *Aquatic chemistry*, 1022 S., John Wiley & Sons; New York.
- WISOTZKY, F. & OBERMANN, P. (1996): Anorganische Redoxreaktionen infolge von BTEX-Belastungen des Grundwassers auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerkes. - Unveröffentl. Bericht, Ruhr-Universität Bochum, 30 S.
- WISOTZKY, F. (1996): Redoxreaktionen in einem BTEX-belasteten Grundwasserleiter. - In: THEIN, J., SCHÄFER, A. (Hrsg.): *Geologische Stoffkreisläufe und ihre Veränderungen durch den Menschen - Schriftenreihe der Dtsch. Geol. Ges.*, 1, 86-87.
- WISOTZKY, F. & ECKERT, P. (1997): Sulfat-dominiertes BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes. - *Grundwasser*, 2,1: 11-21.