

# **Untersuchungen zum Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen unter besonderer Berücksichtigung der Matrixdiffusion**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
an der Fakultät für Bio- und Geowissenschaften  
der  
Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

DISSERTATION

von

**Dipl.-Geogr. Kai Thorsten Witthüser**

aus Bochum

Karlsruhe 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2001

Referent: Prof. Dr. H. Hötzl, Universität Karlsruhe (TH)

Koreferent: Prof. Dr. B. Reichert, Universität Bonn



# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden an europäischen und israelischen Kreideproben Diffusions- und Verteilungskoeffizienten für verschiedene anorganische und organische Stoffe im Labor bestimmt. Für die Kreiden konnte ein gesteinspezifischer Exponent für ARCHIE's Gesetz abgeleitet werden. Mit diesem Exponenten ist eine zufriedenstellende Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten bei Kenntnis der jeweiligen molekularen Diffusionskoeffizienten und der Porositäten der Kreideproben möglich. In Multitracerdiffusionsversuchen wurden systematische Abweichungen von ARCHIE's Gesetz für die ionaren Tracer beobachtet. Pyranin muß nach den Ergebnissen der Diffusions- und Batchversuche als nicht idealer Tracer in Kreidekalken angesehen werden. Die in Batchversuchen bestimmten Verteilungskoeffizienten von Naphtalin und o-Xylol konnten nicht durch den organischen Kohlenstoffgehalt der Proben abgeschätzt werden. Während die eine geringe Festlegungskapazität aufweisenden europäischen und weißen israelischen Kreiden den kritischen organischen Kohlenstoffgehalt für die Anwendung des  $K_{oc}$ -Konzeptes unterschritten, zeigte der außergewöhnlich hohe und sorptive organische Kohlenstoffgehalt der grauen israelischen Kreide stark variierende Sorptionskapazitäten. Der Einfluß der Matrixdiffusion auf den Stofftransport wurde mittels Tracerversuchen in gering- und hochporösen Kluftgrundwasserleitern untersucht. Hierzu wurden injektions- bzw. diffusions- und dispersionskontrollierte Anteile der Tracerdurchgangskurven durch verschiedene Injektionsverfahren aufgezeigt bzw. nach dem Konzentrationsabnahmekriterium unterschieden. Abweichungen der im Labor und mit einem Tracerversuch gewonnenen Diffusionskoeffizienten für die israelische Kreide konnten durch ein *Channel*-Modell des Kluftaquifers erklärt werden. Numerische Parameterstudien mit empirisch bestimmten Werten belegen exemplarisch die starke Retardation des Stofftransports durch Diffusion und Sorption in der hochporösen, grauen israelischen Kreide.

# Abstract

Diffusive mass transfer between mobile and immobile phases is an important transport mechanism and a central factor for sorptive uptake and release of solutes in fractured media. Most of diffusion studies deal with diffusion of radioactive substances in low porosity crystalline host rocks. Limited data are available for other substances and/or high porosity rock types. In the present work, diffusion and partition coefficients were determined with European and Israeli chalk samples and a variety of inorganic and organic substances. A chalk particular exponent for Archie's law was derived. Based on this exponent a satisfactory estimate of effective diffusion coefficients is possible through the corresponding molecular diffusion coefficients of the contaminants and the porosities of the chalk. According to the results of diffusion and batch experiments pyranine must be considered as a non ideal tracer in chalk. Due to either strongly varying sorption capacities of the exceptionally organic carbon rich samples of the grey Israeli chalk or organic carbon contents below the critical level the application of the  $K_{oc}$ -concept for European and Israeli chalk samples was not reasonable. The influence of matrix diffusion on contaminant transport was investigated by means of tracer experiments in low and high porosity fissured aquifers. Injection-, diffusion- and dispersion controlled parts of the tracer breakthrough curves were determined by different injection procedures and distinguished according to the decrease of concentration in the tailing parts of the curves. Deviations of the diffusion coefficients for Israeli chalk determined in the laboratory and with a multitracer fieldexperiment could be explained by channelling effects in the fractures. Numerical parameter studies with empirical values confirmed the strong retardation of contaminant transport through diffusion and sorption in high porosity, grey Israeli chalk.

# Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Arbeitsgruppe Hydrogeologie der Universität (TH) Karlsruhe im Rahmen des Forschungsschwerpunktes *Kluftgrundwasserleiter*. Ein Teil der Forschungen wurde von der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des IV. Forschungsrahmenprogrammes unter dem Verbundprojekt *Fractflow* (ENV4-CT97-0441) sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter dem Verbundprojekt *Festgesteins-Aquiferanalog: Experimente und Modellierung* (Ho 502/9-2) gefördert.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Hötzl, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, für die wissenschaftliche Begleitung, seine konstruktiven Anregungen sowie das mir gewährte Vertrauen in der Bearbeitung des gestellten Themas. Frau Prof. Dr. Barbara Reichert gilt mein besonderer Dank für die fachliche Unterstützung während der Bearbeitung des Themas, zahlreiche wertvolle Diskussionen und Anregungen. Bei den israelischen Projektpartnern, Frau Prof. Dr. Ronit Nativ und Prof. Dr. Eilon Adar möchte ich mich für die Ermöglichung und Unterstützung bei der Durchführung der Tracerversuche im Negev (IL) bedanken.

Insbesondere möchte ich mich bei den Diplomanden, Herren Dipl.-Geol. H. Steger, Dipl.-Geol. A. Kaselow, Dipl.-Geol. P. Blum, Dipl.-Geol. K. Bansemer (Universität Bonn) sowie Herrn cand. geol. M. Rieber und Frau cand. geol. A. Franz (Universität Bonn) für die tatkräftige Unterstützung bei der Bearbeitung verschiedener Fragestellungen bedanken. Meinen Kollegen von der AGK, insbesondere Herrn M. Lambert, Frau Dipl.-Chem. K. Weber sowie Frau D. Meyer danke ich für die Hilfestellungen bei der Durchführung der Tracer- und Diffusionszellenversuche.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Einführung . . . . .                                   | 1         |
| 1.2      | Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .            | 3         |
| <b>2</b> | <b>Physikalische Grundlagen</b>                        | <b>5</b>  |
| 2.1      | Strömung in Festgesteinen . . . . .                    | 5         |
| 2.2      | Transportprozesse . . . . .                            | 8         |
| 2.2.1    | Advektion . . . . .                                    | 9         |
| 2.2.2    | Hydrodynamische Dispersion . . . . .                   | 9         |
| 2.2.3    | Diffusion . . . . .                                    | 12        |
| 2.2.4    | Sorption . . . . .                                     | 13        |
| 2.2.5    | Radioaktiver Zerfall und biologischer Abbau . . . . .  | 17        |
| 2.3      | Diffusion . . . . .                                    | 18        |
| 2.3.1    | Diffusion in freiem Wasser . . . . .                   | 19        |
| 2.3.2    | Diffusion in porösen Medien . . . . .                  | 20        |
| 2.3.3    | Abschätzung von Diffusionskoeffizienten . . . . .      | 23        |
| <b>3</b> | <b>Methodischer Ansatz</b>                             | <b>25</b> |
| 3.1      | Laborversuche . . . . .                                | 25        |
| 3.1.1    | Diffusionsversuche . . . . .                           | 25        |
| 3.1.2    | Batchversuche . . . . .                                | 28        |
| 3.1.3    | Analyseverfahren . . . . .                             | 29        |
| 3.1.4    | Begleitende Untersuchungen . . . . .                   | 30        |
| 3.2      | Analytische Modellierung des Stofftransports . . . . . | 31        |
| 3.3      | Numerische Modellierung des Stofftransports . . . . .  | 35        |
| <b>4</b> | <b>Versuchsstandorte</b>                               | <b>38</b> |
| 4.1      | Versuchstollen Lindau . . . . .                        | 38        |
| 4.2      | Cambridgeshire (UK) . . . . .                          | 47        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.3      | Tilmanstone (UK) . . . . .  | 48         |
| 4.4      | Sigerslev (DK) . . . . .  | 49         |
| 4.5      | Negev (IL) . . . . .  | 52         |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>55</b>  |
| 5.1      | Diffusionsversuche . . . . .  | 55         |
| 5.1.1    | Probenbeschreibung . . . . .  | 55         |
| 5.1.2    | Molekulare Diffusionskoeffizienten . . . . .                                | 57         |
| 5.1.3    | Effektive Diffusionskoeffizienten . . . . .                                 | 59         |
| 5.1.4    | Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in<br>Kreidekalken . . . . . | 67         |
| 5.2      | Batchversuche . . . . .   | 70         |
| 5.3      | Tracerversuche . . . . .  | 80         |
| 5.3.1    | Tracerversuche Lindau . . . . .   | 80         |
| 5.3.2    | Tracerversuche Negev (IL) . . . . .   | 99         |
| 5.3.3    | Zusammenfassende Bewertung der Tracerversuche                               | 109        |
| 5.4      | Numerische Parameterstudien zur Diffusion und Sorption                      | 111        |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>120</b> |
| 6.1      | Zusammenfassung . . . . .   | 120        |
| 6.2      | Ausblick . . . . .  | 126        |
| <b>7</b> | <b>Literatur</b>  | <b>127</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | Konzeptionelles <i>channeling</i> -Modell (TSANG 1993) . . . . .  | 7  |
| 2.2 | Transportprozesse in geklüfteten Medien . . . . .   | 8  |
| 2.3 | In Geländeversuchen beobachtete skalenabhängige Dispersivitäten (GELHAR et al. 1985) . . . . .  | 11 |
| 2.4 | Zusammenhang zwischen Porosität und Formationsfaktor $1/F_f$ in verschiedenen Sandsteinen (ARCHIE 1950) . . . . .                           | 24 |
| 3.1 | Diffusionszelle für organische Stoffe . . . . .   | 26 |
| 3.2 | Beispiel einer Uranindurchbruchskurve (Graue Kreide (IL))   | 27 |
| 4.1 | Lageplan des geplanten Pumpspeicherbeckens (HIMMELSBACH 1993) . . . . .   | 39 |
| 4.2 | Lithologie des Südschwarzwaldes (nach SCHALTEGGER 2000)   | 41 |
| 4.3 | Tektonische Strukturen im Bereich des Testfeldes (HIMMELSBACH 1993) . . . . .   | 43 |
| 4.4 | Stollenplan Lindau (HIMMELSBACH 1993) . . . . .   | 46 |
| 4.5 | Ausbißkarte der Kreidekalkvorkommen (weiß) und Versuchsstandorte in Europa (BLUM 2000) . . . . .  | 47 |
| 4.6 | Schnitt durch die Kontaminationsfahne von Tilmanstone mit den Angaben über die Kluft- und Matrixsalinität (HEADWORTH et al. 1980) . . . . . | 48 |
| 4.7 | Skizze des Kreidesteinbruchs Sigerslev (DK) mit nachgewiesenen Fließrichtungen . . . . .  | 51 |
| 4.8 | Lage des Testgeländes Negev (ASAF et al. 2000) . . . . .  | 53 |
| 4.9 | Geologisches Profil durch das Testgelände von Negev (NATIV & NISSIM 1992) . . . . .   | 54 |
| 5.1 | Beispiel einer o-Xylol-Durchbruchskurve (Sigerslev (DK))  | 59 |
| 5.2 | Biologischer Abbau von Naphtalin (Weiße Kreide (IL)) . .  | 60 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 5.3  | Typische Porenradienverteilungen der untersuchten Kreidekalke . . . . .   | 64 |
| 5.4  | Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität (s. Tab. 5.4) . . . . .   | 68 |
| 5.5  | Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität (eigene und Literaturwerte) . . . . .                                     | 69 |
| 5.6  | Tiefenabhängige Variation der Porosität und relativen Diffusivität in israelischer Kreide (Daten von POLAK et al. 2000) . . . . . | 70 |
| 5.7  | Sorptionsisothermen für Pyranin mit angepaßten LANGMUIR-Isothermen (Fitparameter s. Tab. 5.6) . . . . .                           | 72 |
| 5.8  | Sorptionsisothermen für o-Xylol mit angepaßten HENRY-Isothermen ( $K_d$ -Werte s. Tab. 5.7) . . . . .                             | 74 |
| 5.9  | Sorptionsisothermen für Naphtalin mit angepaßten HENRY-Isothermen ( $K_d$ -Werte s. Tab. 5.7) . . . . .                           | 76 |
| 5.10 | Empirische und in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt abgeschätzte o-Xylol-Verteilungskoeffizienten . . . . .          | 78 |
| 5.11 | Schematischer Aufbau der Versuchsanlage für die Monopolversuche I & II mit Injektionslanzen . . . . .                             | 81 |
| 5.12 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch I (BL8 -BL10) . . . . .                                  | 82 |
| 5.13 | Durchbruchskurve für Monopolversuch I in log-log-Darstellung . . . . .  | 86 |
| 5.14 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch II (BL10 - BL11) . . . . .                               | 87 |
| 5.15 | Schüttung der abgepackerten Bohrlochtour BL8 in Abhängigkeit von der Packerposition . . . . .                                     | 89 |
| 5.16 | Schüttung der abgepackerten Bohrlochtour BL10 in Abhängigkeit von der Packerposition . . . . .                                    | 90 |
| 5.17 | Schematischer Aufbau der Versuchsanlage für die Monopolversuche III - V mit Doppelpackern . . . . .                               | 91 |
| 5.18 | Schematische Darstellung der Fließstrecken in der untersuchten Kluftzone . . . . .  | 92 |
| 5.19 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch III (BL8 -BL10) . . . . .                                | 93 |
| 5.20 | Vergleich der Durchgangskurven Monopolversuch I und III (BL8 -BL10) . . . . .   | 94 |
| 5.21 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch IV (BL8 -BL11) . . . . .                                 | 97 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.22 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch V (BL10 -BL11) . . . . .                                     | 98  |
| 5.23 | Schematische Darstellung der Bohrungen RH11A und RH11 sowie der untersuchten Kluftzone im Testgelände Negev .                         | 100 |
| 5.24 | Normierte Uranin-, Lithium- und Tribromophenol-Durchgangskurven Monopolversuch VI (RH11A - RH11) . . . .                              | 102 |
| 5.25 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) für Uranin, Monopolversuch VI (RH11A - RH11) . .                            | 104 |
| 5.26 | Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) für Lithium, Monopolversuch VI (RH11A - RH11) .                             | 105 |
| 5.27 | Durchbruchskurve für Lithium, Monopolversuch VI in log-log-Darstellung . . . . .  | 106 |
| 5.28 | Anpassung der Uranindurchgangskurve mit dem Fitparameter $a$ aus den Diffusionsversuchen, Monopolversuch VI (RH11A - RH11) . . . . .  | 107 |
| 5.29 | Anpassung der Lithiumdurchgangskurve mit dem Fitparameter $a$ aus den Diffusionsversuchen, Monopolversuch VI (RH11A - RH11) . . . . . | 108 |
| 5.30 | Für die Modellrechnungen verwendetes Finite-Differenzen-Netz . . . . .  | 113 |
| 5.31 | Durchgangskurve für advektiv-dispersiven Stofftransport ( $C/C_0$ normiert) . . . . .   | 114 |
| 5.32 | Durchgangskurven unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion ( $C/C_0$ normiert) . . . . .   | 115 |
| 5.33 | Konzentrationsentwicklung bei konstantem Schadstoffeintrag unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion ( $C/C_0$ normiert) . . . . .   | 117 |
| 5.34 | Durchgangskurven unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion und Sorption ( $C/C_0$ normiert) . . . . .                                | 118 |

# Tabellenverzeichnis

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.1 | Definition der Fit-Parameter des SFDM für verschiedene Sorptionsmodelle . . . . .   | 34 |
| 4.1 | Arithmetisches Mittel der Transmissivitäten der Erzgangbohrungen (nach HIMMELSBACH 1993) . . . . .  | 45 |
| 5.1 | Mineralogie der europäischen Kreidekalkproben (BANSEMER 2000) . . . . .   | 56 |
| 5.2 | Mineralogie der israelischen Kreidekalkproben (frdl. Mittlg. GEOLOGICAL SURVEY OF THE STATE OF ISRAEL 1998) . . . . .   | 57 |
| 5.3 | Molekulare Diffusionskoeffizienten der verwendeten Stoffe (Ionen bei 25°C, Moleküle bei 20°C) . . . . .   | 58 |
| 5.4 | Effektive Diffusionskoeffizienten, Kapazitätsfaktoren, Porositäten und relative Diffusivitäten der Kreidekalke (Multitracerversuche und Kapazitätsfaktoren für Pyranin sind kursiv dargestellt) . . . . . | 62 |
| 5.5 | Ausgangskonzentrationen der Batchversuche mit Pyranin, o-Xylol- und Naphtalin . . . . .   | 71 |
| 5.6 | Maximal adsorbierbare Stoffmengen $q_0$ , Affinitätskonstanten $b_a$ und LANGMUIR-Verteilungskoeffizienten $K_d^*$ für Pyranin in den Kreidekalken . . . . .  | 73 |
| 5.7 | O-Xylol- und Naphtalin-Verteilungskoeffizienten der Kreidekalke für HENRY-Isothermen . . . . .  | 75 |
| 5.8 | Organisch gebundener Kohlenstoffgehalt der Kreidekalke für o-Xylol- und Naphtalin-Batchversuche . . . . .   | 77 |
| 5.9 | Fließstrecken und hydraulische Parameter der Monopolversuche I & II . . . . .   | 82 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.10 Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für die Monopolversuche I & II mit Injektionslanzen . . . . . | 84  |
| 5.11 Fließstrecken (vgl. Abb. 5.18) und hydraulische Parameter der Monopolversuche III - V . . . . .                                | 92  |
| 5.12 Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für die Monopolversuche III - V mit Doppelpackern . . . . .   | 95  |
| 5.13 Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für Monopolversuch VI . . . . .                               | 105 |

# Notation

## Große Buchstaben

|              |   |                   |
|--------------|---|-------------------|
| $A$          | Fläche der Gesteinsscheibe  | $[L^2]$           |
| $C^*$        | Konzentration im Porenwasser<br>der Matrix                        | $[ML^{-3}]$       |
| $\tilde{C}$  | Mittlere Konzentration im<br>mobilen Kluftwasser                  | $[ML^{-3}]$       |
| $C_0$        | Konzentration in der Vorratszelle                                 | $[ML^{-3}]$       |
| $C_0$        | Ausgangskonzentration vor dem Batchen                             | $[ML^{-3}]$       |
| $C_l$        | Stoffkonzentration in der<br>Gleichgewichtslösung                 | $[ML^{-3}]$       |
| $C_s$        | Sorbierte Stoffmenge bezogen auf<br>das trockene Feststoffgewicht | $[MM^{-1}]$       |
| $D'$         | Relative Diffusivität   | $[-]$             |
| $D_a$        | Scheinbarer Diffusionskoeffizient                                 | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_{h_l}$    | Longitudinale Dispersion  | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_{h_t}$    | Transversale Dispersion   | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_e$        | Effektiver Diffusionskoeffizient                                  | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_{h_{ij}}$ | Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient                           | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_j^o$      | Selbstdiffusion des Ions  | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_m$        | Molekularer Diffusionskoeffizient                                 | $[L^2T^{-1}]$     |
| $D_p$        | Porendiffusionskoeffizient  | $[L^2T^{-1}]$     |
| $F$          | Faradaykonstante  | $[TIN^{-1}]$      |
| $F_f$        | Formationsfaktor  | $[-]$             |
| $G$          | Geometriefaktor   | $[-]$             |
| $J_d$        | Diffusiver Massenstrom  | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |
| $K_B$        | Boltzmann-Konstante   | $[L^2MT^{-3}]$    |
| $K_d$        | Verteilungskoeffizient  | $[L^3M^{-1}]$     |
| $K_d$        | Verteilungskoeffizient der Matrix                                 | $[L^3M^{-1}]$     |

|          |   |  |
|----------|---|--|
| $K_{df}$ | Oberflächenverteilungskoeffizient                         | [L]  |
| $K_f$    | Sorptionskonstante  | [-]  |
| $K_{oc}$ | Organischer Kohlenstoff/Wasser-<br>Verteilungskoeffizient | [-]  |
| $K_{ow}$ | Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient                     | [-]  |
| $M$      | Injizierte Tracermasse                                    | [M]  |
| $N$      | Sorptionsexponent   | [-]  |
| $Pe$     | Pecletzahl  | [-]  |
| $Q$      | Volumenstrom  | [L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]                  |
| $Q$      | Fließrate durch das System                                | [L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]                  |
| $R$      | Molare Gaskonstante                                       | [L <sup>2</sup> MT <sup>-3</sup> N <sup>-1</sup> ] |
| $R_f$    | Retardationskoeffizient der Kluftoberfläche               | [-]  |
| $R_p$    | Retardationskoeffizient der Matrix                        | [-]  |
| $S$      | Spezifische silikatische Oberfläche                       | [L <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> ]                  |
| $V$      | Volumen der Meßzelle                                      | [L <sup>3</sup> ]                                  |
| $V_b$    | Volumen der Stofflösung                                   | [L <sup>3</sup> ]                                  |
| $V_f$    | Volumen des mobilen Kluftwassers                          | [L <sup>3</sup> ]                                  |
| $V_m$    | Molares Volumen   | [L <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> ]                  |
| $X$      | Entfernung zwischen Einabe-<br>und Entnahmestelle         | [L]  |
| $ Z_j $  | Absolutwert der Ionenladung                               | [C]  |

#### Kleine Buchstaben

|          |  |                                   |
|----------|--|-----------------------------------|
| $a$      | Diffusionsparameter  | [L]                               |
| $a_w$    | Spezifische Kluftoberfläche  | [L <sup>-1</sup> ]                |
| $b$      | Mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite                             | [L]                               |
| $b_a$    | Affinitätskonstante  | [L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ] |
| $d$      | Dicke der Gesteinsscheibe  | [L]                               |
| $f_{oc}$ | Organisch gebundener Kohlenstoff<br>bezogen auf das Feststoffgewicht | [-]                               |
| $g$      | Erdbeschleunigung  | [LT <sup>-2</sup> ]               |
| $h$      | Standrohrspiegelhöhe   | [L]                               |
| $m$      | Zementationsfaktor   | [-]                               |
| $m_t$    | Feststoffgewicht, trocken  | [M]                               |
| $q_0$    | Maximal adsorbierbare Stoffmenge                                     | [MM <sup>-1</sup> ]               |
| $r_m$    | Effektiver Molekülradius   | [L]                               |
| $r_w$    | Bohrlochradius   | [L]                               |
| $t_0$    | Mittlere Verweilzeit im System                                       | [T]                               |

|               |                               |             |
|---------------|-------------------------------|-------------|
| $t_{1/2}$     | Halbwertszeit                 | $[-]$       |
| $u$           | Integrationsvariable          | $[-]$       |
| $\tilde{v}_a$ | Mittlere Fließgeschwindigkeit | $[LT^{-1}]$ |

### Griechische Buchstaben

|                |   |                   |
|----------------|---|-------------------|
| $\alpha$       | Kapazitätsfaktor                        | $[-]$             |
| $\alpha_{l,t}$ | Dispersionslängen                       | $[L]$             |
| $\delta$       | Konstriktivität                         | $[-]$             |
| $\epsilon$     | Matrixporosität                         | $[-]$             |
| $\epsilon_t$   | Transportwirksame Porosität             | $[-]$             |
| $\eta$         | Dynamische Viskosität                   | $[L^{-1}MT^{-1}]$ |
| $\lambda$      | Zerfallskonstante oder Abbaurate        | $[-]$             |
| $\lambda_j$    | Grenz-Äquivalent-Leitfähigkeit des Ions | $[C]$             |
| $\nu$          | Kinematische Viskosität                 | $[L^2T^{-1}]$     |
| $\tau$         | Tortuosität                             | $[-]$             |
| $\rho$         | Roh-Trockendichte                       | $[ML^{-3}]$       |
| $\sigma$       | Leitfähigkeit des gesättigten Gesteins  | $[SL^{-1}]$       |
| $\sigma_0$     | Leitfähigkeit der Porenlösung           | $[SL^{-1}]$       |
| $\tau_{f2}$    | Tortuositätsfaktor der Kluft (ca. 1,5)  | $[-]$             |

### Abkürzungen

|   |   |       |
|---|---|-------|
| $\underline{\underline{1}}$             | Einheitsmatrix  | $[-]$ |
| $\nabla$                                | Nabla-Operator  |       |
| $\nabla(\text{Skalar}) = \text{grad}()$ | $= \frac{\partial()}{\partial x}, \frac{\partial()}{\partial y}, \frac{\partial()}{\partial z}$ |       |

Weitere Größen werden an der Stelle ihres Auftretens definiert.

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Einführung

Die Festgesteine der oberen Erdkruste sind in der Regel durch Trennflächen, worunter alle mechanischen Defekte eines Gesteinsverbandes wie Klüfte, Spalten, Sedimentationsgrenzen oder Verschiebungsflächen verstanden werden, zerlegt. Die Vielzahl der vorkommenden Trennflächen werden in der Hydrogeologie und damit auch in dieser Arbeit unter dem Begriff Kluft zusammengefaßt. Kluft bezeichnet in der engeren tektonischen Wortbedeutung nur relativ ebene Extensionsbrüche (EISBACHER 1991). Klüfte können offen, teilweise oder ganz geschlossen sowie mit losem oder festem Material verschiedener mineralischer Zusammensetzung verfüllt sein. Gemeinsam ist allen Klüften, daß an oder in ihnen eine Wasserbewegung möglich ist.

Die Strömungs- und Transportprozesse in geklüftet-porösen Gesteinen werden durch die unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften der einzelnen Systemkomponenten, der Gesteinsmatrix und dem Kluftsystem bestimmt. Klüfte dienen i.d.R. als bevorzugte Wegsamkeiten für den schnellen advektiven Transport von Fluiden und Kontaminanten, während die poröse Gesteinsmatrix z.B. durch Sorptions- und Diffusionsprozesse als Speicher für die Kontaminanten fungiert. Der Stofftransport in geklüftet-porösen Medien wird neben der Geometrie und den Eigenschaften des Kluftnetzwerkes maßgeblich von den hydrochemischen Austauschprozessen zwischen mobilem Kluftwasser und dem im Regelfall stagnierenden Porenwasser der Matrix beeinflusst. Gleiches gilt für die Grundwasserbeschaffenheit in Festgesteinen.

Der Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern ist insbesondere vor dem Hintergrund der Endlagerung radioaktiver Stoffe seit 30 Jahren zu einem Forschungsschwerpunkt verschiedener nationaler und internationaler Projekte geworden. Die Einrichtung von Felslaboren zur in-situ Untersuchung des Stofftransportes stellten dabei einen wesentlichen Schritt zum Verständnis der Prozesse dar. DOE & PEDLER (1998) stellen die wichtigsten internationalen Felslabore kurz vor, unter ihnen die schwedische *Stripa-Mine* (z.B. OLSSON & GALE 1995), das *Aspö Hard Rock Laboratory* (z.B. LAAKSOHARJU et al. 1999 und weitere Artikel in diesem Heft), das *Canadian Underground Research Laboratory* (z.B. SIMMONS et al. 1992) sowie die schweizerische *Grimsel Test Site* (z.B. HADERMANN & HEER 1996). Eine Beschreibung des neueren spanischen Testgebietes *El Berrocal* findet sich bei D'ALESSANDRO et al. (1997). Grundlagenforschung zum Wasser- und Stofftransport in geringporösen Kluftgrundwasserleitern wird seit den 70-er Jahren vom Lehrstuhl für Angewandte Geologie Karlsruhe (AGK), Hydrogeologie Prof. Dr. HÖTZL im Felslabor *Lindau* (Kap. 4.1) betrieben. Parallel dazu werden seit 1996 Detailuntersuchungen zur Kluft-Matrix-Koppelung in dem neu errichteten Festgesteins-Aquiferanalog *Pliezhausen* (z.B. BÄUMLE et al. 1999), ein bis auf die Basis isolierter, hochporöser Sandsteinblock, durchgeführt.

Die Bedeutung der Matrixdiffusion für den Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern wurde erstmals von FOSTER (1975) für die Erklärung anormal niedriger Tritiumkonzentrationen in der englischen Kreide erkannt. In den achtziger Jahren wurde die Diffusion als ein wichtiger Retardationsprozess bei der Risikoabschätzung für radioaktive Endlager eingehend für die geringporösen Wirtsgesteine im Labor als auch mittels Geländeversuchen untersucht (z.B. BIRGERSSON & NERETNIEKS 1990, VANDERGRAAF, T.T., GRONDIN, D.M., VILKS, P. & DREW, D.J. 1988, LEVER, D. A. & BRADBURY, M. H. 1985, NERETNIEKS 1980).

Nur wenige vergleichbare Studien existieren zur Diffusion in hochporösen Kluftgrundwasserleitern. Die Mehrzahl dieser empirischen und numerischen Studien wurden in England durchgeführt (GOODY et al. 1996, YOUNGER & ELLIOT 1995, HILL 1984, BLACK & KIPP 1983, BIBBY 1981 und FOSTER 1975). Dort stellen hochporöse Kreidegrundwasserleiter eine wichtige Trinkwasserressource dar. In großen Gebieten Englands wird der Kreidegrundwasserleiter nur von einer geringmächtigen Bodendecke überlagert und weist eine dementsprechend hohe Vulnerabilität auf. Besonders in Südengland steht die Kreide in dicht besiedelten Gebieten an und ist hohen Kontaminationsrisiken ausgesetzt. Im Falle eines Schadstoffeintrags können toxische oder gesundheitsschädliche Stoffe

durch das Kluftnetzwerk weiträumig verfrachtet werden und das Grundwasser verschmutzen. Hierbei stellt die diffusive Koppelung des Stofftransportes mit der hochporösen Matrix für die Ausbreitung gelöster Wasserinhaltsstoffe einen wesentlichen Retardationsmechanismus dar.

Weitere Untersuchungen zur Diffusion in hochporösen Kluftgrundwasserleitern stammen aus Israel (POLAK et al. 2000). Die Motivation liegt dort in der Beurteilung der potentiellen Schutzfunktion von Kreidedeckschichten für zur Trinkwassergewinnung genutzte Aquifere.

Während die Diffusion als ein wichtiger Retardationsprozess bei der Risikoabschätzung für radioaktive Endlager in geringporösen Gesteinen eingehend untersucht wurde, besteht also ein Defizit in der Beschreibung des Einflusses der Matrixdiffusion auf den Stofftransport in hochporösen Kluftgrundwasserleitern. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der Schadstoffausbreitung in z.B. zur Trinkwassergewinnung genutzten, doppelt-porösen Aquiferen oder zur Abschätzung der langen, diffusionslimitierten Sanierungszeiträume für Schadensfällen in Kluftgrundwasserleitern von Interesse.

## 1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Der Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern ist insbesondere durch den diffusiven Stoffaustausch zwischen der mobilen Phase im Kluftnetzwerk und der immobilen Phase im Porenraum der Matrix gekennzeichnet. Die vorliegende Arbeit dient dem grundlegenden Verständnis des Einflusses der Matrixdiffusion auf den Stofftransport in gering- und hochporösen Kluftgrundwasserleitern. Die Zielsetzung kann dabei wie folgt gegliedert werden:

- Quantifizierung der Diffusion und Sorption verschiedener anorganischer und organischer Stoffe in europäischen und israelischen Kreideproben.
- Abgrenzung von injektions-, diffusions- und dispersionskontrollierten Durchbruchkurven in Tracerversuchen.
- Nachweis des Einflusses der Matrixdiffusion auf den Stofftransport in gering- und hochporösen Kluftgrundwasserleitern.

Diese komplexe Zielsetzung wurde in einer Kombination von Feld- und Laborversuchen als auch mit Hilfe numerischer Modellierungen bearbeitet. Insbesondere die Kombination von Feld- und Laborversuchen

ist für eine exakte Beschreibung des Stofftransports in Kluftgrundwasserleitern unumgänglich.

Der Stand der Forschung hinsichtlich der verschiedenen Transportprozesse wird detailliert in Kap. 2 dargestellt. Daran anschließend werden die Durchführung und mathematische Beschreibung der Laborversuche (Kap. 3.1) sowie die verwendeten Methoden zur Modellierung des Stofftransports (Kap. 3.2 & 3.3) erläutert. Die europäischen und israelischen Testgebiete, in denen Tracerversuche durchgeführt sowie Kernproben für die Laborversuche entnommen wurden, werden in Kap. 4 vorgestellt. Die Ergebnisse der Diffusions- und Batchversuche in europäischen und israelischen Kreiden finden sich in Kap. 5.1 und 5.2. Der Einfluß der Matrixdiffusion auf den Stofftransport wird detailliert an Ergebnissen von Tracerversuchen in einem geringporösen Granit sowie in einer hochporösen israelischen Kreide untersucht (Kap. 5.3). Die Bedeutung der Diffusion und Sorption auf den Stofftransport in hochporösen Kluftgrundwasserleitern wird mit Hilfe numerischer Modellierungen unter Verwendung der im Labor und Gelände gewonnenen Parameter exemplarisch für die israelische Kreide dargestellt und diskutiert (Kap. 5.4).

## Kapitel 2

# Physikalische Grundlagen

### 2.1 Strömung in Festgesteinen

Geklüftete Festgesteine sind im einfachsten Fall als doppelt-poröses Medium, bestehend aus der porösen Matrix und dem Kluftnetzwerk, anzusehen. Aufgrund verschiedener Ordnungen von Klüften (z.B. Mikroklüfte, Klüfte und Störungszonen), durch Lösungsprozesse erweiterter Klüfte oder z.B. hydrothermal alterierter Matrixbereiche kann es für eine hydrogeologische Charakterisierung erforderlich sein, weitere Porositäten zu differenzieren (z.B. BLOOMFIELD 1999). Generell ist zwischen der Kluftdurchlässigkeit und der Gesteinsdurchlässigkeit (Matrixdurchlässigkeit) zu unterscheiden, welche zusammen die Gebirgsdurchlässigkeit ergeben (KRAPP et al. 1994) und nur in besonderen Fällen getrennt betrachtet werden können. Die hydraulischen Eigenschaften eines Gebirgskörpers werden bei einer ausreichenden Kluftvernetzung aufgrund der im Regelfall vergleichsweise geringen Matrixdurchlässigkeit maßgeblich von den Klüften bestimmt (CHILES & DEMARSILY 1993), für das Speichervermögen ist es im Allgemeinen umgekehrt (BUSCH et al. 1993).

Während die Matrixströmung nach den Fließgesetzen für poröse Medien (z.B. BEAR 1972) beschrieben werden kann, müssen für Klüfte unterschiedliche Fließgesetze angewendet werden. Das fundamentale Fließgesetz für Klüfte, das Gesetz von HAGEN-POISEUILLE (*cubic law*), beschreibt den Volumenstrom  $Q$  durch eine Kluft als eine lineare laminaire (POISEUILLE) Strömung eines inkompressiblen Fluids zwischen zwei

planparallelen (glatten) Platten (LOUIS 1967):

$$Q = \frac{g}{12\nu} b^3 \nabla h \quad (2.1)$$

|            |  |                |
|------------|--|----------------|
| $Q$        | Volumenstrom                             | $[L^3 T^{-1}]$ |
| $g$        | Erdbeschleunigung                        | $[L T^{-2}]$   |
| $\nu$      | Kinematische Viskosität                  | $[L^2 T^{-1}]$ |
| $b$        | Mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite | $[L]$          |
| $\nabla h$ | Gradient der Standrohrspiegelhöhe        | $[-]$          |

Die hydraulische Kluftöffnungsweite stimmt hierbei nicht mit der mechanischen Öffnungsweite überein (WITHERSPOON et al. 1980, HAKAMI & LARSSON 1996). LOMIZE (1951) und LOUIS (1967) formulierten weitere empirische, jedoch nichtlineare Fließgesetze für turbulente Spaltströmungen. Bestimmend für das Vorliegen einer laminaren oder turbulenten Strömung ist das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskräften, ausgedrückt durch die Reynoldszahl  $Re$ . Je kleiner die Trägheitskräfte im Vergleich zu den Reibungskräften sind, umso stabiler ist die laminare Strömung. Für den Übergang geben LEE & FARMER (1993) einen Bereich zwischen  $100 \leq Re \leq 2300$  an, wobei eine Zunahme der kritischen Reynoldszahl durch eine Abnahme der relativen Kluftrauigkeit bedingt ist.

Das parallele Plattenmodell der Spaltströmung stellt eine grobe Schematisierung natürlicher, rauher Klüfte mit variierenden Kluftöffnungsweiten und Kontaktflächenanteilen dar, die Gültigkeit des Gesetzes von HAGEN-POISEUILLE wurde entsprechend oft untersucht (z.B. WITHERSPOON et al. 1980, TSANG & WITHERSPOON 1981, TSANG 1984, BROWN 1987, RENSHAW 1995, HAKAMI & LARSSON 1996, DIJK & BERKOWITZ 1999). Das Gesetz kann makroskopisch als gültig angesehen werden, sofern eine geeignete mittlere Öffnungsweite definiert wird (GE 1997) und der Kontaktflächenanteil nicht zu hoch ist (TSANG & WITHERSPOON 1981). Eine umfangreiche Literaturstudie von GUIMERA & CARRERA (2000) zu Tracerversuchen in geringdurchlässigen Kluftgrundwasserleitern zeigt eine hohe Korrelation zwischen Erstankunftzeit der Tracer und der hydraulischen Durchlässigkeit entsprechend dem *cubic law* und bestätigt die makroskopische Gültigkeit. Alternativ kann das Gesetz von HAGEN-POISEUILLE als abschnittsweise gültig (*local cubic law*) angesehen werden, dazu muß es um eine Kluftöffnungsweitenverteilung erweitert werden (z.B. NEUZIL & TRACY 1981, BROWN et al. 1995). Letztere Beschreibung kann bei Einzelkluftversuchen sinnvoll sein, ist jedoch bei der Strömungsbeschreibung in Kluftnetzwerken, in denen die Kluftnetz-

geometrie i.d.R. nicht genau bekannt ist und die hydraulischen Verluste an Kluftverschneidungen (Ein- und Auslaufverluste) nicht separat betrachtet werden, wenig sinnvoll. Üblicherweise werden diese Verluste auf die einzelnen Kluftlängen verteilt und durch eine reduzierte mittlere Öffnungsweite berücksichtigt (WITTKÉ 1990).

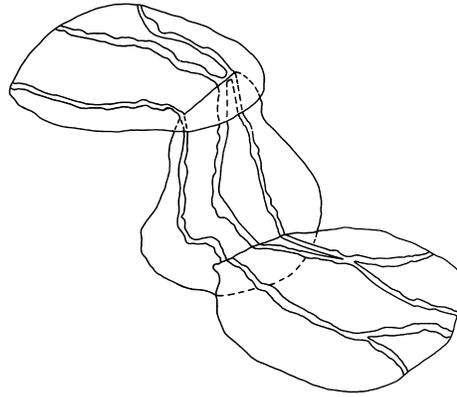


Abb. 2.1: Konzeptionelles *channeling*-Modell (TSANG 1993)

Strömungsmessungen von DIJK & BERKOWITZ (1999) in einer natürlichen Einzelkluft mittels Kernspintomographie (NMR) zeigen die Dreidimensionalität der Kluftströmung sowie die starke Abhängigkeit des Volumenstroms von der Kluftrauigkeit. Sie beobachteten nichtparabolische Geschwindigkeitsprofile senkrecht zur Kluftfläche, bevorzugte Fließpfade und Rückströmungen innerhalb einer Kluft, die dreidimensional beschrieben werden. In den bevorzugten Abflußbahnen selbst läßt sich die Strömung demgegenüber als eindimensionales Fließsystem beschreiben.

Variierende Kluftöffnungsweiten bzw. Makrorauigkeiten der Klüfte führen zu einer Abflußkonzentration entlang bevorzugter Fließpfade (sog. *channeling*, Abb. 2.1), wie sie auch in Labor- und Feldversuchen von NERETNIEKS (1985), ABELIN et al. (1994), BROWN (1987), TSANG & TSANG (1989) und DIJK & BERKOWITZ (1999) beobachtet wurden. Hierdurch bestehen Parallelen zwischen Kluft- und Karstgrundwasserleitern.

Durch Lösungs-, Fällungs- und Stoffverlagerungsprozesse können bevorzugte Fließpfade mit der Zeit variieren (DAHAN et al. 1999, WEISBROD et al. 1999). Findet eine Abflußkonzentration entlang bevorzug-

ter Fließpfade statt, so führt sie zu höheren Fließgeschwindigkeiten und zu einem schnelleren Stofftransport als eine parallele Plattenbetrachtung prognostizieren würde (KELLER et al. 1999). Weiterhin hat sie aufgrund einem geringeren Anteil der benetzten Oberflächen einen direkten Einfluß auf den Stoffaustausch zwischen Kluft und Matrix. Eine detaillierte Zusammenfassung der grundlegenden Überlegungen bezüglich des *channeling*-Konzepts findet sich in NERETNIEKS (1993).

## 2.2 Transportprozesse

Der zweidimensionale Transport gelöster Wasserinhaltsstoffe in einer Kluft (Abb. 2.2) kann nach LEVER et al. (1985) und TANG et al. (1981) über folgende Gleichung beschrieben werden:

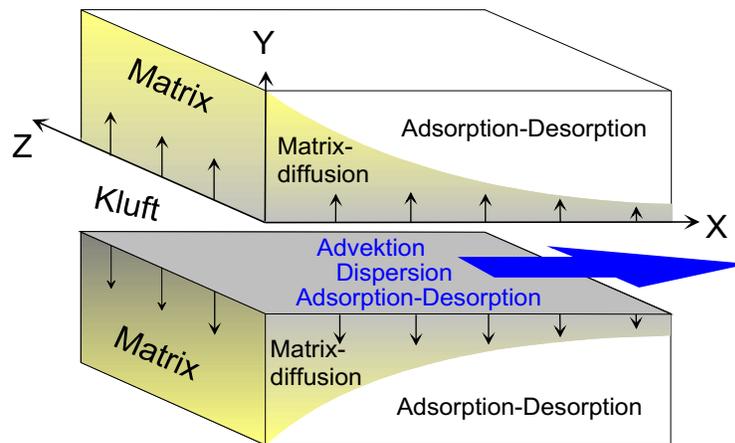


Abb. 2.2: Transportprozesse in geklüfteten Medien

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{R_f \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t}}_{\text{Retardation}} + \underbrace{\tilde{v}_a \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x_i}}_{\text{Advektion}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left( D_{h_{ij}} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x_j} \right)}_{\text{Dispersion}} + & (2.2) \\
 & + \underbrace{\frac{2D_e}{b} \cdot \frac{\partial C^*}{\partial z} \Big|_{z=\pm b/2}}_{\text{Diffusion durch Kluftoberflächen}} + \underbrace{R_f \lambda \tilde{C}}_{\text{Abbau}} = 0
 \end{aligned}$$

|               |   |               |
|---------------|---|---------------|
| $i, j$        | Laufindizes der Richtungen $(x, y)$           | $[-]$         |
| $R_f$         | Retardationskoeffizient der Kluftoberfläche   | $[-]$         |
| $\tilde{C}$   | Mittlere Konzentration im mobilen Kluftwasser | $[ML^{-3}]$   |
| $\tilde{v}_a$ | Mittlere Fließgeschwindigkeit                 | $[LT^{-1}]$   |
| $D_{h_{ij}}$  | Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient       | $[L^2T^{-1}]$ |
| $C^*$         | Konzentration im Porenwasser der Matrix       | $[ML^{-3}]$   |
| $D_e$         | Effektiver Diffusionskoeffizient              | $[L^2T^{-1}]$ |
| $\lambda$     | Zerfallskonstante oder Abbaurate              | $[-]$         |

Unter Vernachlässigung eines advektiven Transportes ist der diffusive Stofftransport in der Matrix senkrecht zur Kluftebene gegeben durch:

$$R_p \frac{\partial C^*}{\partial t} - \frac{D_e}{\epsilon} \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2} + R_p \lambda C^* = 0 \quad (2.3)$$

|            |                                    |       |
|------------|------------------------------------|-------|
| $R_p$      | Retardationskoeffizient der Matrix | $[-]$ |
| $\epsilon$ | Matrixporosität                    | $[-]$ |

### 2.2.1 Advektion

Der advektive Transport von gelösten Wasserinhaltsstoffen wird durch eine Differenz im hydrostatischen Potentialfeld (Advektion im engeren Sinne) oder durch Dichteunterschiede im Fluid (Konvektion) hervorgerufen. Der Transport erfolgt bei mikroskopischer Betrachtung mit der lokalen Bahngeschwindigkeit  $v_B$  des Wassers im Porenkanal der Matrix bzw. in der Kluft. Bei makroskopischer Betrachtung wird die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  als die mittlere Geschwindigkeit zwischen zwei Punkten in einem repräsentativen Elementarvolumen (REV) verwendet.

### 2.2.2 Hydrodynamische Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion  $D_h$  setzt sich aus der hydromechanischen Dispersion  $D_d$  und der molekularen Diffusion  $D_m$  (Kap. 2.3.1) zusammen. Da beide Prozesse bei makroskopischer Betrachtung über einen FICK'schen Ansatz beschrieben werden, können sie nach der Multiplikation des Skalars  $D_m$  mit der Einheitsmatrix zu einem Term zusammengefaßt werden (BEAR 1972). Die Dispersion aufgrund der molekularen Diffusion ist proportional zum Konzentrationsgradienten (Kap. 2.3.1) und unabhängig von der Grundwasserströmung. Die hydromechanische Dispersion ist demgegenüber proportional zur Fließgeschwindigkeit. Die Vermischungsprozesse sind sowohl in Fließrichtung (longitudinale Dis-

persion) als auch senkrecht dazu (transversale Dispersion) wirksam:

$$D_{h_l} = \alpha_l \cdot v^{\gamma_1} + D_m \underline{\underline{1}} \quad (2.4)$$

$$D_{h_t} = \alpha_t \cdot v^{\gamma_2} + D_m \underline{\underline{1}} \quad (2.5)$$

|                             |                          |               |
|-----------------------------|--------------------------|---------------|
| $D_{h_l}$                   | Longitudinale Dispersion | $[L^2T^{-1}]$ |
| $D_{h_t}$                   | Transversale Dispersion  | $[L^2T^{-1}]$ |
| $\alpha_{l,t}$              | Dispersionslängen        | $[L]$         |
| $\underline{\underline{1}}$ | Einheitsmatrix           | $[-]$         |

Die Eponenten  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  können Werte zwischen 1,0 und 1,2 annehmen, werden i.d.R. aber gleich Eins gesetzt. Nur in diesem Fall sind die Gleichungen 2.4 und 2.5 dimensionsecht (HELMIG 1996).

Die physikalische Ursache der hydromechanischen Dispersion ist ein Spektrum von Geschwindigkeitsvariationen, das zu einem Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bzw. einer makroskopischen Vermischung führt (KOLDITZ 1997). Welcher physikalische Prozess zu den Geschwindigkeitsunterschieden führt, hängt vom jeweiligen Skalenbereich ab, auf dem man die Dispersion betrachtet.

Bei mikroskaliger Betrachtung führt z.B. das parabolische Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Kluft oder eines Porenkanals zu einer Aufweitung einer scharfen Konzentrationsfront (TAYLOR-Dispersion), welche mit einem Kapillarröhrenmodell beschrieben werden kann (TAYLOR 1953). Innerhalb einer Einzelkluft ist die Beschreibung der Dispersion als FICK'scher Prozess daher erst nach einer kritischen Eintrittslänge gültig, ab der die Konzentrationsvariationen in der Kluft normal zur Fließrichtung (TAYLOR-Dispersion) durch diffusive Vermischung ausgeglichen sind (KESSLER & HUNT 1994). Bei der Auswertung von Laborversuchen an Einzelklüften wird die eingeschränkte Anwendbarkeit des FICK'schen Ansatzes oftmals vernachlässigt.

Bei makroskaliger Betrachtung eines Kluftgrundwasserleiters führen z.B. die verschiedenen Wege durch das Kluftnetzwerk zu unterschiedlichen Aufenthaltszeiten und zu einer geometrischen Dispersivität (BEAR 1972), die ab einer ausreichenden Anzahl von Kluftverschneidungen mit einem FICK'schen Ansatz beschrieben werden kann. Analog gilt dies für unterschiedliche Fließwege (*channel*) innerhalb einer Kluft (NERETNIEKS 1993). Unter Berücksichtigung des diffusiven Stoffaustausches zwischen Fließkanälen und stagnierenden Wasserbereichen kann damit die bei Kurzzeittracerversuchen in Einzelklüften beobachtete schiefe Konzentrationsverteilung erklärt werden. Eine derartige Auswertung liefert geringere longitudinale Dispersivitäten und höhere Fließgeschwindigkeiten als

eine Auswertung mit parallelen Plattenmodellen (RAVEN et al. 1988). Die Beschreibung der Dispersion an Klufferschneidungen in Kluffnetzwerken reicht von vollständiger Vermischung zwischen den Fließwegen bis zum idealen Transport entlang der Stromlinien im Verschneidungsbereich (CACAS et al. 1990). Gezielte Feldexperimente zur Untersuchung der Mischungsvorgänge fehlen. Die in Geländeversuchen beobachtete Dispersion nimmt im Regelfall mit der Beobachtungsskala zu (NERETNIEKS 1993, Abb. 2.3). Theoretische Überlegungen zeigen jedoch, daß sich die longitudinale Dispersion asymptotisch einem Grenzwert nähert (WENDLAND 1996).

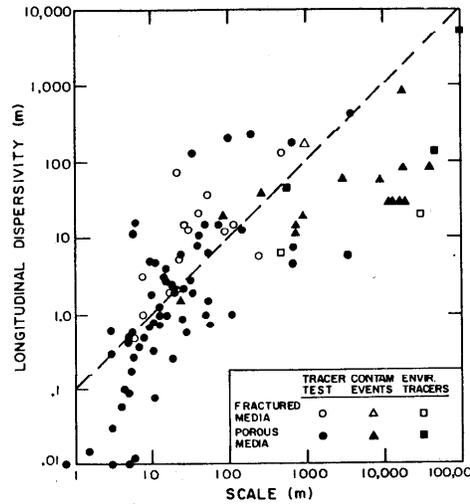


Abb. 2.3: In Geländeversuchen beobachtete skalenabhängige Dispersivitäten (GELHAR et al. 1985)

Sorbierende Wasserinhaltsstoffe können einer chemisch bedingten Erhöhung der Dispersion unterliegen. Unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten bzw. Aufenthaltszeiten in einer Kluft oder einem Kluffnetzwerk führen bei nicht instantanen Gleichgewichtseinstellungen zwischen Kluftwasser und Kluftoberfläche zu einer unterschiedlichen Retardation und Erhöhung der Dispersion (WELS & SMITH 1994). Numerische Untersuchungen von WELS et al. (1997) belegen die erhöhte Dispersion durch Sorption an den Oberflächen einer Kluft, wobei die Zunahme direkt proportional zum Anteil der TAYLOR-Dispersion und eine Funktion der Sorptionsstärke des Stoffes ist.

### 2.2.3 Diffusion

Aufgrund eines Konzentrationsgradienten zwischen Kluft- und Porenwasser kommt es zu einem diffusiven Stofftransport durch die Kluftoberflächen (Gl. 2.2) in die Matrix, der proportional zum Konzentrationsgradienten und zum effektiven Diffusionskoeffizienten ist (2. FICK'sche Gesetz, Gl. 2.3). Diffusion ermöglicht den Stofftransport zu einem großem Porenvolumen und somit zu Sorptionsplätzen. Beide Prozesse müssen jedoch getrennt betrachtet werden, da eine diffusionslimitierte Sorption und Desorption sonst mit einer kinetischen Sorption verwechselt werden kann (CARRERA et al. 1998). Diffusion führt selbst für ideale Tracer aufgrund der Speicherung in der Matrix zu einer Retardation des Stofftransportes, deutlich sichtbar in Versuchen mit Dirac-Eingabe durch Aufweitung der Durchbruchskurve (vergleichbar mit den Effekten der transversalen Dispersion (RASMUSON & NERETNIEKS 1981)). Verschiedene analytische Lösungen der Transportgleichung für Kluftgrundwasserleiter mit diffusivem Stoffaustausch in eine poröse Matrix wurden entwickelt um Tracerversuche zu beschreiben sowie den Stofftransport zu prognostizieren (GRISACK & PICKENS 1980, 1981, NERETNIEKS 1980, TANG et al. 1981, SUDICKY & FRIND 1981, 1982, 1984, MALOSZEWSKI & ZUBER 1984, 1985, 1990, 1991). Die analytischen Lösungen basieren dabei auf der Beschreibung der Klüfte als einzelne oder Scharen von parallelen Platten, wobei der diffusive Transport in der Matrix aus benachbarten Klüften sich nicht beeinflusst. Die mathematische Beschreibung des Stofftransportes kann dabei nur erfolgreich sein, wenn der Einfluß der verschiedenen Prozesse wie Diffusion, Dispersion und Sorption auf den Stofftransport eindeutig voneinander abgegrenzt werden kann (CARRERA et al. 1998, TSANG 1995, LEVER & BRADBURY 1985).

Der diffusive Austausch gelöster Wasserinhaltsstoffe wird entscheidend von der zur Verfügung stehenden Austauschfläche, damit direkt durch die Rauigkeit der Kluftoberfläche (*channeling*) beeinflusst. Verschiedene Studien zeigen den Einfluß der Abflußkonzentration in Bereichen erhöhter Kluftöffnungsweiten (*channeling*) und damit der Reduktion der zugänglichen Oberflächen für einen diffusiven Stofftransport (z.B. GRENIER et al. 1998, PARK et al. 1997, DYKHUIZEN 1992, THOMPSON 1991, RASMUSON & NERETNIEKS 1986). Weiterhin können Kluftbeläge oder alterierte Matrixbereiche an Kluftoberflächen den Austausch zwischen Kluft- und Porenwasser erheblich verändern (MOENCH 1995, ROBINSON et al. 1998, FRICK 1993, SIITARI-KAUPPI et al. 1997). WALLACH & PARLANGE (1998) stellten ein Modell vor, welches den

eingeschränkten Massentransfer durch den Haftwasserfilm an der Fluid-Feststoffgrenzfläche der Kluftoberfläche bei der Modellierung des diffusiven Stofftransportes in die Matrix berücksichtigt. IBARAKI & SUDICKY (1995) konnten in numerischen Studien aufzeigen, wie ein kolloidgetragener Stofftransport bei Sorption der Schadstoffe an entsprechend große Kolloide die Matrixdiffusion ausschließen und somit die Transportraten signifikant erhöhen kann. Eine ausführliche Beschreibung der Diffusionsprozesse erfolgt in Kapitel 2.3.

## 2.2.4 Sorption

Sorption bezeichnet alle Prozesse, welche zu einer Festlegung (Adsorption) bzw. Remobilisierung (Desorption) von Molekülen, Atomen oder Ionen (dem Adsorbat) an bzw. von einer festen Oberfläche (dem Adsorbens) führen (FETTER 1999). Die nicht immer eindeutig zu trennenden Festlegungsprozesse sind im Einzelnen: Physische Adsorption durch van der WAALS'sche oder COULOMB'sche Kräfte, chemische Adsorption durch Ausbildung chemischer Bindungen, Absorption durch Intrapartikeldiffusion und Sorption an inneren Oberflächen (WOOD et al. 1990) oder Ionenaustausch. Die Adsorption ist in der Regel bei Änderung der physikochemischen Randbedingungen reversibel, wobei es zu Hystereseerscheinungen (KAN et al. 1994) kommen kann.

Sorption führt zu einer Partitionierung der Partikel zwischen der Flüssigkeits- und Feststoffphase. Entsprechend dem Verhältnis der Transport- und Reaktionsgeschwindigkeiten kann es sich hierbei um Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtsprozesse handeln (WELS & SMITH 1994). Das Verhältnis zwischen sorbierter Stoffmenge (bezogen auf das trockene Feststoffgewicht) und der Stoffkonzentration einer Gleichgewichtslösung wird in Batch-Versuchen bei konstanter Temperatur bestimmt (Kap. 3.1.2) und mit Sorptionsisothermen beschrieben. Die einfachste Isotherme, die HENRY-Isotherme, geht dabei von einem linearen, d.h. konzentrationsunabhängigen Verteilungsgleichgewicht zwischen sorbiertem und nicht sorbiertem Anteil einer Substanz aus, der Proportionalitätsfaktor ist der Verteilungskoeffizient  $K_d$  (HENRY 1922):

$$C_s = K_d \cdot C_l \quad (2.6)$$

|       |   |                |
|-------|---|----------------|
| $K_d$ | Verteilungskoeffizient  | $[L^3 M^{-1}]$ |
| $C_s$ | Sorbierte Stoffmenge bezogen auf<br>das trockene Feststoffgewicht | $[M M^{-1}]$   |

$C_i$  Stoffkonzentration in der Gleichgewichtslösung [ $ML^{-3}$ ]

Die Annahme entspricht einer unbegrenzten Zahl gleichwertiger Sorptionsplätze und kann daher nur für geringe Stoffkonzentrationen als gültig angesehen werden, sie wird jedoch aufgrund ihrer Einfachheit häufig in Stofftransportmodellen verwendet. Der Retardationskoeffizient der Kluftoberfläche  $R_f$  (Gl. 2.2) bzw. der Matrix  $R_p$  (Gl. 2.3) berechnen sich unter der Annahme linearer HENRY-Isothermen gemäß:

$$R_f = 1 + a_w K_{d_f} = 1 + \frac{2}{b} K_{d_f} \quad (2.7)$$

$$R_p = 1 + \frac{\rho K_d}{\epsilon} = \frac{\alpha}{\epsilon} \quad (2.8)$$

|            |                                   |                  |
|------------|-----------------------------------|------------------|
| $K_{d_f}$  | Oberflächenverteilungskoeffizient | [ $L$ ]          |
| $a_w$      | Spezifische Kluftoberfläche       | [ $L^{-1}$ ]     |
| $K_d$      | Verteilungskoeffizient der Matrix | [ $L^3 M^{-1}$ ] |
| $\rho$     | Roh-Trockendichte                 | [ $ML^{-3}$ ]    |
| $\alpha$   | Kapazitätsfaktor                  | [ $-$ ]          |
| $\epsilon$ | Porosität                         | [ $-$ ]          |

Die sorbierte Stoffmenge wird bei dem Oberflächenverteilungskoeffizienten (Gl. 2.7) nicht auf das trockene Feststoffgewicht (Gl. 2.6), sondern auf die Kluftoberfläche bezogen, er gibt also die pro Flächeneinheit an den Kluftwänden sorbierte Stoffmenge im Verhältnis zur Stoffkonzentration im Kluftwasser an (TANG et al 1981). Die spezifische Kluftoberfläche ( $a_w$ ) gibt das Verhältnis der Kluftoberflächen zum Kluftvolumen an (WELS et al. 1996) und kann für das parallele Plattenmodell gemäß Gl. 2.7 berechnet werden. Aus geometrischen Überlegungen wird klar, daß *Channeling*-Effekte innerhalb einer Kluft zu geringeren spezifischen Kluftoberflächen und somit zu einer verminderten Oberflächenretardation führen. VANDERGRAAF et al. (1988) beschreiben die Bestimmung empirischer Verteilungskoeffizienten für Kluftoberflächen.

Während der Retardationskoeffizient der Matrix  $R_p$  den Anteil der gespeicherten Stoffmenge auf das Porenwasservolumen bezieht, gibt der Kapazitätsfaktor  $\alpha$  (*rock capacity factor*) anschaulich den pro Matrixvolumen gespeicherten Stoffanteil (in Abhängigkeit von der Porenwasserkonzentration) wieder (vgl. Gl. 2.8). Bei dieser Betrachtung erfolgt die Speicherung dann im Porenwasser selbst sowie an bzw. in der Matrix (Volumensorptionsfaktor  $\rho K_d$ ) (LEVER et al. 1985). Für nicht sorbierende

Stoffe bzw. ideale Tracer ( $K_d$  bzw.  $K_{df} = 0$ ) sind die Retardationskoeffizienten gleich Eins, die Kapazitätsfaktoren gleich den Porositäten.

Nichtlineare Verteilungsgleichgewichte können z.B. durch die FREUNDLICH- (Gl. 2.9) oder LANGMUIR-Isotherme (Gl. 2.10) ausgedrückt werden.

$$C_s = K_f C_l^N \quad (2.9)$$

$$C_s = \frac{q_0 b_a C_l}{1 + b_a c_l} \quad (2.10)$$

|       |                                  |                |
|-------|----------------------------------|----------------|
| $K_f$ | Sorptionskonstante               | $[-]$          |
| $N$   | Sorptionsexponent                | $[-]$          |
| $q_0$ | Maximal adsorbierbare Stoffmenge | $[MM^{-1}]$    |
| $b_a$ | Affinitätskonstante              | $[L^3 M^{-1}]$ |

Die FREUNDLICH-Isotherme (FREUNDLICH 1926) nimmt eine exponentielle Abnahme der hochenergetischen Sorptionsplätze mit zunehmender Belegung (Konzentration) an. Ist der Sorptionsexponent größer Eins, so ist der Schadstofftransport im Vergleich zu einer linearen HENRY-Isotherme verzögert (CHERRY et al. 1984). Die für hyperbolische Kurvenverläufe geeignete LANGMUIR-Isotherme beruht auf der Annahme energetisch gleichwertiger, monomolekular belegter Sorptionsplätze ohne gegenseitige Beeinflussung (LANGMUIR 1918). Weitere nichtlineare Sorptionsisothermen wie die BET-Isotherme (BRUNAUER et al. 1938) finden sich in BEAR (1972) oder FETTER (1999).

Die Sorptionsisothermen der Gleichgewichtsreaktionen sind algebraische Beziehungen zwischen den betrachteten Größen. Die Formulierung einer **Nichtgleichgewichtsreaktion** beruht auf einer Differentialgleichung  $f(C_l, C_s)$ , welche die Reaktionskinetik, d.h. die Sorptions- und Desorptionsraten berücksichtigt (KOLDITZ 1997). FETTER (1999) gibt eine Übersicht der gebräuchlichsten kinetischen Sorptionsmodelle. Eine Nichtgleichgewichtsreaktion wird generell dadurch hervorgerufen, daß die Konzentrationsänderung aufgrund von Sorptionsprozessen langsamer ist als die Änderung durch andere Prozesse (Advektion, Diffusion), so daß sich kein Gleichgewicht entwickeln kann. In porösen Festgesteinen führt die Kombination von Intrapartikeldiffusion (Diffusion vom Porenraum in intragranulare Mikrokluft) und als instantan anzusehender Oberflächenadsorption (Sorptions an den Oberflächen der intragranularen Mikrokluft) zu einer diffusionslimitierten Sorption, d.h. zu einer Sorptionskinetik (GRATHWOHL 1998, JAEGER & LIEDL 2000). XU & WÖRMAN (1999) sowie BERKOWITZ & ZHOU (1996) beschreiben ausführlich den

Einfluß kinetischer Sorptionsisotherme auf den Stofftransport in Festgesteinen.

Die **Sorption unpolarer organischer Verbindungen** findet aufgrund ihres hydrophoben und lipophilen Charakters im wesentlichen an organischen Bestandteilen des Festgesteins (sowie ggf. der Partikel/Kolloide im Wasser) statt (z.B. LAMBERT et al. 1965, BRIGGS 1981, KARICKHOFF 1984). Der Verteilungskoeffizient kann daher auf den organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt des Adsorbens bezogen werden (STUMM & MORGAN 1996):

$$K_d = b f_{oc} K_{ow}^a \quad (2.11)$$

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| $K_{ow}$ | Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient                             | [-] |
| $f_{oc}$ | Organisch gebundener Kohlenstoff bezogen auf das Feststoffgewicht | [-] |
| $a, b$   | Konstanten  | [-] |

Je hydrophober und lipophiler eine organische Verbindung, ausgedrückt durch den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  (SCHWARZENBACH et al. 1983) ist, desto höher die Tendenz an Feststoffen mit organischem Kohlenstoffgehalt zu sorbieren. Ist der Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser  $K_{oc}$  für eine organische Verbindung bekannt (s.u.), so vereinfacht sich Gl. (2.11) zu:

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (2.12)$$

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| $K_{oc}$ | Organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient | [-] |
|----------|---|-----|

Aus der Literatur (KARICKHOFF et al. 1979, KARICKHOFF 1981, SCHWARZENBACH & WESTALL 1981, LYMAN et al. 1990, WEFER-RÖHL et al. 1999) sind verschiedene empirische Korrelationen zwischen  $K_{oc}$  und  $K_{ow}$  der Form

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (2.13)$$

als auch Abschätzverfahren auf Basis der Molekülstruktur (LYMAN et al. 1990, NYS & REKKER 1974, DZOMBAK & LUTHY 1984) oder der totalen Molekularoberfläche (YALKOWOSKY & VALVANI 1979, DZOMBAK & LUTHY 1984) bekannt. Ein Vergleich der letzten zwei Methoden sowie eine ausführliche Zusammenfassung weiterer Abschätzungsmethoden für die Adsorption von PAK's geben DZOMBAK & LUTHY (1984). Da die Löslichkeit eines Stoffes von seiner Hydrophobizität abhängt, kann der  $K_{oc}$ -Wert ebenfalls aus der Wasserlöslichkeit  $S_w$  gemäß

$$\log K_{oc} = a - b \log S_w \quad (2.14)$$

abgeschätzt werden (FETTER 1999, MILLER et al. 1985, MEANS et al. 1980). Da bei diesem Ansatz die anorganische Sorption an Mineraloberflächen vernachlässigt, eine lineare Sorptionsisotherme angenommen und der organische Kohlenstoff nicht differenziert wird, weist das  $K_{oc}$ -Konzept signifikante Einschränkungen auf. CURTIS et al. (1986) zeigten, daß die anorganische Sorption nicht vernachlässigt werden kann, wenn die Matrix einen geringen organischen Kohlenstoffanteil ( $f_{oc} < 0,001$ ) und eine große spezifische Oberfläche aufweist. Der kritische organische Kohlenstoffgehalt  $f_{oc}^*$  für die Gültigkeit des  $K_{oc}$ -Konzeptes ist gegeben nach MCCARTY et al. (1981) als:

$$f_{oc}^* = \frac{S}{200K_{ow}^{0,84}} \quad (2.15)$$

$S$  Spezifische silikatische Oberfläche  $[L^2M^{-1}]$

MCCARTY et al. (1981) und KARICKHOFF (1984) schlugen zur Differenzierung zwischen Oberflächensorption und Sorption an dem organischen Material ein 2-Phasen-Modell vor, aufgrund der dabei anzupassenden hohen Parameteranzahl wird es jedoch selten in empirischen Untersuchungen verwendet. Nichtlineare Sorptionsisothermen treten bei organischen Schadstoffen zumeist in Konzentrationsbereichen nahe der Löslichkeitsgrenze auf (CHERRY et al. 1984), so daß hier weitere Anwendungsgrenzen für das  $K_{oc}$ -Konzept erreicht werden. MADER et al. (1997) stellten eine Abhängigkeit der anorganischen Sorption von der Art der Mineraloberfläche, GRATHWOHL (1989) eine Abhängigkeit der organischen Sorption von der Art des organischen Materials fest.

### 2.2.5 Radioaktiver Zerfall und biologischer Abbau

Der radioaktive Zerfall wird in den Transportgleichungen über einen Senkenterm berücksichtigt, wobei der Zerfall direkt proportional zur Konzentration ist (Abbau erster Ordnung). Die Zerfallskonstante für radioaktive Substanzen ergibt sich nach TANG et al. (1981) als:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2.16)$$

$t_{1/2}$  Halbwertszeit  $[-]$

Der Transport radioaktiver Nuklide ist in vielen Studien zur Langzeitsicherheit von Endlagerstätten untersucht und beschrieben worden (z.B.

NERETNIEKS 1993, MORENO & NERETNIEKS 1993, LEVER & BRADBURY 1985).

Organische Schadstoffe sowie die organische Substanz der Matrix können chemisch abgebaut oder Mikroben als Energiequelle dienen und dabei transformiert bis abgebaut werden. Die Mikroben bilden einen sogenannten Biofilm an den Kluftoberflächen und abhängig vom Porenhalsdurchmesser auch an den Kornoberflächen der Matrix. Der biologische Abbau erfolgt i.d.R. unter aeroben Bedingungen, häufig wurde aber auch ein Abbau unter anaeroben Bedingungen nachgewiesen.

Unter der Randbedingung, daß der Abbau nur von der Konzentration des betrachteten Stoffes abhängt, d.h. die anderen Reaktionspartner keine limitierenden Faktoren darstellen, kann der biochemische und chemische Abbau auch mittels einer Abbaukonstanten in der Transportgleichung berücksichtigt werden. Diese Beschreibung kann daher für geringe Schadstoffkonzentrationen verwendet werden (SCHÄFER 1999). Eine komplexere und realistischere Beschreibung des biologischen Abbaus durch die Biofilmkinetik findet sich z.B. bei MCCARTY et al. (1981), wobei hier die Diffusion eines Stoffes durch den Biofilm, das Biofilmwachstum und der daraus resultierende biologische Abbau mit einer Monodkinetik modelliert werden. Da sowohl radioaktiver Zerfall als auch chemischer oder biologischer Abbau nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (z.B. FETTER 1999, SCHÄFER 1999).

## 2.3 Diffusion

In den siebziger Jahren wurde die Matrixdiffusion im Zusammenhang mit einem Tritiumprofil im Kreidekalk Englands zum ersten Mal als retardierender Transportprozeß erkannt (FOSTER 1975) und später insbesondere im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle in geklüfteten Festgesteinen untersucht (z.B. NERETNIEKS 1980, LEVER & BRADBURY 1985, SKAGIUS & NERETNIEKS 1986, FRICK 1990).

Diffusion wird durch einen Konzentrationsgradienten ausgelöst, mit dem Ziel, diesen Gradienten zu kompensieren. Wird ein Wasserinhaltsstoff mit dem strömenden Wasser in der Kluft transportiert, existiert ein solcher Gradient in die Matrix, bis im Porenwasser der Matrix die Konzentrationsdifferenz zum Wasser in der Kluft ausgeglichen ist. Sinkt die Konzentration im Wasser der Kluft unter die Konzentration im Matrixwasser, dreht sich der diffusive Transport um. Während des diffusiven

Transports durch das Porensystem der Matrix bestehen physikalische Wechselwirkungen zwischen den Wasserinhaltsstoffen, dem Wasser und der Matrix, die den Verlauf des Diffusionsvorgangs bestimmen.

### 2.3.1 Diffusion in freiem Wasser

Diffusion beschreibt den Stofftransport durch die zufällige thermische Bewegung der Moleküle und Atome (BROWN'sche Molekularbewegung). Auch wenn die Bewegung jedes einzelnen Teilchens rein zufällig ist, führt die Diffusion immer zu einem Stofftransport entlang eines Konzentrationsgradienten, da mehr Teilchen des betrachteten Stoffes in den Bereichen hoher Konzentration als in den Bereichen niedriger Konzentration sind. Diffusion führt daher zu einem Konzentrationsausgleich. Der stationäre diffusive Massenstrom durch eine Einheitsfläche ist proportional zu dem Konzentrationsgradienten über diese Fläche (CRANK 1975), wobei der molekulare Diffusionskoeffizient die Proportionalitätskonstante ist (1. FICK'sches Gesetz):

$$J_d = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.17)$$

|       |                                   |                   |
|-------|-----------------------------------|-------------------|
| $J_d$ | Diffusiver Massenstrom            | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |
| $D_m$ | Molekularer Diffusionskoeffizient | $[L^2T^{-1}]$     |

Der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_m^i$  ist keine stoffspezifische Konstante, sondern hängt von den thermodynamischen Parametern des Systems ab (FRICK 1993). Die molekulare Diffusion in freiem Wasser ist stark abhängig von den Kräften zwischen den Molekülen (insbesondere den Reibungskräften) und somit von der dynamischen Viskosität des Wassers. Da die dynamische Viskosität exponentiell von der Temperatur abhängig ist, weist auch die Diffusion eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Der aquatische Diffusionskoeffizient kann für sphärische Moleküle oder Kolloide, die sehr viel größer als die Wassermoleküle sind, nach der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (ATKINS 1990) berechnet werden:

$$D_m = \frac{K_B T}{6\pi r_m \eta} \quad (2.18)$$

|        |                          |                   |
|--------|--------------------------|-------------------|
| $K_B$  | Boltzmann-Konstante      | $[L^2MT^{-3}]$    |
| $r_m$  | Effektiver Molekülradius | $[L]$             |
| $\eta$ | Dynamische Viskosität    | $[L^{-1}MT^{-1}]$ |

LYMAN et al. (1990) geben weitere Methoden zur Abschätzung des Diffusionskoeffizienten an, für kleinere organische Moleküle empfehlen sie die Methode von HAYDUK & LAUDIE (1974):

$$D_m = \frac{13,26E - 5}{\eta^{1,14} V_m^{0,589}} \quad (2.19)$$

$V_m$  Molares Volumen  $[L^3 N^{-1}]$

Das molare Volumen kann hierbei nach REID et al. (1977) berechnet werden. Die Diffusion von Ionen in unendlich verdünnten Lösungen ist über die NERNST'sche Beziehung gegeben (ROBINSON & STOKES 1959):

$$D_j^o = \frac{RT \lambda_j}{|Z_j| F^2} \quad (2.20)$$

|             |   |                         |
|-------------|---|-------------------------|
| $D_j^o$     | Selbstdiffusion des Ions                | $[L^2 T^{-1}]$          |
| $R$         | Molare Gaskonstante                     | $[L^2 M T^{-3} N^{-1}]$ |
| $\lambda_j$ | Grenz-Äquivalent-Leitfähigkeit des Ions | $[C]$                   |
| $ Z_j $     | Absolutwert der Ionenladung             | $[C]$                   |
| $F$         | Faradaykonstante                        | $[T I N^{-1}]$          |

LI & GREGORY (1974) geben eine Vielzahl aquatischer Diffusionskoeffizienten für Ionen basierend auf Gl. 2.20 an.

### 2.3.2 Diffusion in porösen Medien

Da es sich bei der Diffusion um einen Massenstrom handelt, ist der zur Verfügung stehende durchströmte Querschnitt ein deterministischer Parameter für die Diffusionskoeffizienten in porösen Medien. Es muß daher zwischen der Diffusion in einem freien Wasserkörper und der Diffusion in einem porösen Medium unterschieden werden. Der diffusive Transport innerhalb der Matrix erfolgt in einem verzweigten, tortuosen System von Porenkanälen, welcher sich im stationären Fall nur auf die miteinander vernetzten, transportwirksamen Poren beschränkt (BEAR et al. 1993). Im instationären Fall bewirken *dead-end*-Poren (LEVER et al. 1985) neben der Sorption eine zusätzliche Retardation des Stoffes. Das erste FICK'sche Gesetz ist für die stationäre Diffusion durch ein poröses Medium (vgl. Gl 2.17) gegeben durch (FRICK 1993):

$$J_d = -D_e \frac{\partial C^*}{\partial z} = -D_p \epsilon_t \frac{\partial C^*}{\partial z} \quad (2.21)$$

|              |                                  |               |
|--------------|----------------------------------|---------------|
| $J_d$        | Diffusiver Massenstrom           | $[MT^{-1}]$   |
| $D_e$        | Effektiver Diffusionskoeffizient | $[L^2T^{-1}]$ |
| $D_p$        | Porendiffusionskoeffizient       | $[L^2T^{-1}]$ |
| $\epsilon_t$ | Transportwirksame Porosität      | $[-]$         |

Der Porendiffusionskoeffizient  $D_p$  beschreibt die unter dem Einfluß verschiedener Wechselwirkungen zwischen aquatischer und fester Phase (Abmessungen, Form und Geometrie der Poren, physikochemische Eigenschaften der Feststoffphase, der Ionenstärke der wässrigen Phase im Porenraum) eingeschränkte diffusive Beweglichkeit des Stoffes im Porenraum. Die Geometrie des Porennetzwerkes wird durch die Tortuosität und die Konstriktivität charakterisiert. Die Tortuosität gibt die Verlängerung der Diffusionswege im verzweigten System der Porenkanäle gegenüber der Richtung des Konzentrationsgradienten (VAN BRAKEL & HEERTJES 1974) wieder, die Konstriktivität beschreibt die Querschnittsvariationen der Porenkanäle. Neben diesen rein geometrischen Ursachen findet aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Matrix und Porenwasser (diffuse Doppelschicht der Mineraloberflächen) eine weitere Reduktion gegenüber der aquatischen Diffusion statt, die aber unter diese Faktoren subsummiert wird. Da sich Tortuosität und Konstriktivität als Fitparameter (Gl. 3.1) in Diffusionsversuchen nicht getrennt voneinander messen lassen, werden sie zum dimensionslosen Geometriefaktor  $G$  ( $0 \leq G < 1$ ) zusammengefaßt. Der Porendiffusionskoeffizient beinhaltet somit Informationen über die Geometrie des Porennetzwerkes und die thermodynamischen Parameter des Systems wie Temperatur, Ionengröße und kinematische Viskosität. Die Berücksichtigung der transportwirksamen Porosität  $\epsilon_t$  als Maß für das zur Verfügung stehende Porenvolumen liefert den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  für ein poröses Medium:

$$D_e = D_p \epsilon_t = D_m G \epsilon_t = D_m \frac{\delta}{\tau^2} \epsilon_t \quad (2.22)$$

|          |                 |       |
|----------|-----------------|-------|
| $G$      | Geometriefaktor | $[-]$ |
| $\delta$ | Konstriktivität | $[-]$ |
| $\tau$   | Tortuosität     | $[-]$ |

Die Beschreibung der stationären Diffusion mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten gilt auch für sorptive Wasserinhaltsstoffe, da Sorption lediglich die Zeitspanne zwischen instationärem und stationärem Verhalten verlängert. Eine experimentelle Bestimmung des effektiven Diffu-

sionskoeffizienten setzt daher voraus, daß Änderungen des Konzentrationsgradienten über die Zeit vernachlässigt werden können (Kap. 3.1.1).

MORIDIS (1999) unterscheidet weiterhin zwischen der Diffusion bzw. Akkumulation einer Substanz im mobilen Porenwasser (Matrixdiffusion im hier gebrauchten Sinne), der Diffusion im immobilen Porenwasser (Filmdiffusion im Haftwasser), der Oberflächendiffusion sowie der Intrapartikeldiffusion. Die Oberflächendiffusion ist jedoch in porösen Sedimenten und Festgesteinen mit geringem organischen Anteil bzw. geringen Anziehungskräften der Oberflächen vernachlässigbar. Sie spielt beispielsweise in bituminösen Schiefern eine entscheidende Rolle und äußert sich in einem zusätzlichen Stofftransport in Richtung der abnehmenden Oberflächenkonzentration (GRATHWOHL 1998). Der eingeschränkte Stofftransport durch den Haftwasserfilm wird bei der Sorption an Kornoberflächen und der Intrapartikeldiffusion über einen Massentransferkoeffizienten berücksichtigt (DE MARSILY 1986), so daß zwischen Porenwasserkonzentration und Konzentration auf der Kornoberfläche ein Gradient besteht. Da sich die Filmdiffusion im Haftwasser experimentell (Kap. 3.1.1) jedoch nicht von der Diffusion im mobilen Porenwasser abgrenzen läßt, wird sie in der vorliegenden Arbeit nicht explizit berücksichtigt und unter dem Begriff der Matrixdiffusion subsummiert.

Der instationäre diffusive Stofftransport in einer porösen Matrix wird durch das 2. FICK'sche Gesetz beschrieben (Gl. 2.3), welches sich für nicht radioaktive Substanzen durch Einsetzen von Gl. 2.8 in Gl. 2.3 vereinfacht zu:

$$\underbrace{(\epsilon + \rho K_d)}_{\alpha} \frac{\partial C^*}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2} \quad (2.23)$$

Auch nicht sorbierende Stoffe ( $K_d = 0$ ) unterliegen aufgrund der Speicherung in *dead-end*-Poren einer Retardation. Der transiente effektive bzw. der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_a$  ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen effektivem Diffusionskoeffizienten und Kapazitätsfaktor  $\alpha$ :

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} = \frac{D_p \epsilon t}{(\epsilon + \rho K_d)} \quad (2.24)$$

$D_a$     Scheinbarer Diffusionskoeffizient    [ $L^2 T^{-1}$ ]

Alle bisher aufgeführten Diffusionskoeffizienten beschreiben die diffusive Beweglichkeit eines bestimmten Stoffes in einem mit Wasser gesättigten porösen Medium, sie sind also abhängig von den Eigenschaften des

porösen Mediums, des verwendeten Stoffes und des Lösungsmittels (Wasser). Die Charakterisierung der diffusiven Eigenschaften eines porösen Mediums selbst erfolgt durch die relative Diffusivität  $D'$ , die durch das Verhältnis zwischen effektivem und aquatischem Diffusionskoeffizienten gegeben ist. Wird der effektive Diffusionskoeffizient durch Gl. 2.22 ersetzt, zeigt sich daß die relative Diffusivität auch durch das Produkt von Geometriefaktor  $G$  und transportwirksamer Porosität  $\epsilon_t$  gegeben ist:

$$D' = \frac{D_e}{D_m} = G\epsilon_t \quad (2.25)$$

$D'$  Relative Diffusivität [-]

Die relative Diffusivität ist ausschließlich von den Gesteinseigenschaften abhängig und ermöglicht daher einen Vergleich der diffusiven Eigenschaften verschiedener Gesteine.

### 2.3.3 Abschätzung von Diffusionskoeffizienten

Die Diffusion und elektrische Leitung in einer porösen, nichtleitenden Matrix erfolgt ausschließlich in dem verzweigten, tortuosen System der Porenkanäle (Kap. 2.3.2). Die Einschränkung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung und des diffusiven Stofftransportes in einem porösen Medium beruht also auf der transportwirksamen Porosität und dem Geometriefaktor (vgl. Gl 2.22). Aufgrund dieser Analogie ist es möglich, eine Korrelation zwischen der relativen Diffusivität (in diesem Zusammenhang auch als Formationsfaktor  $F_f$  bezeichnet), der relativen elektrischen Leitfähigkeit und der Porosität abzuleiten (ARCHIE 1942, KLINGENBERG 1951):

$$D' = F_f = \frac{\sigma}{\sigma_0} = a\epsilon^m \quad (2.26)$$

|            |  |               |
|------------|--|---------------|
| $F_f$      | Formationsfaktor                       | [-]           |
| $\sigma$   | Leitfähigkeit des gesättigten Gesteins | [ $SL^{-1}$ ] |
| $\sigma_0$ | Leitfähigkeit der Porenlösung          | [ $SL^{-1}$ ] |
| $a$        | Empirischer Faktor                     | [-]           |
| $m$        | Zementationsfaktor                     | [-]           |

Der empirische Faktor  $a$  wird zur Vereinfachung in der Regel gleich Eins gesetzt (ULLMAN & ALLER 1982), kann aber unter Umständen auch Werte ungleich Eins annehmen (THOMPSON et al. 1987, IVERSEN & JØRGENSEN 1993, BARKER 1994). Generell sind  $a$  und  $m$  wie

der Formationsfaktor gesteinspezifische Größen (Abb. 2.4) und hängen von der Porengeometrie und der Porenhalsverteilung ab (vgl. Kap. 5.1). So berechnete ARCHIE (1942) durch Leitfähigkeitsmessungen in Sandsteinen Zementationsfaktoren von 1,8 bis 2,0, GRATHWOHL (1998) in Diffusionszellenversuchen Faktoren von 1,8 bis 2,4 für verschiedene Sedimentgesteine und ADLER et al. (1992) in Diffusionsversuchen mit Fontainebleau Sandstein einen Zementationsfaktor von 1,64. Mit den Werten von FRICK (1993) berechnen sich für verschiedene schwedische Kristallgesteine Zementationsfaktoren zwischen 1,6 für Granite und 2,4 für Tectonite.

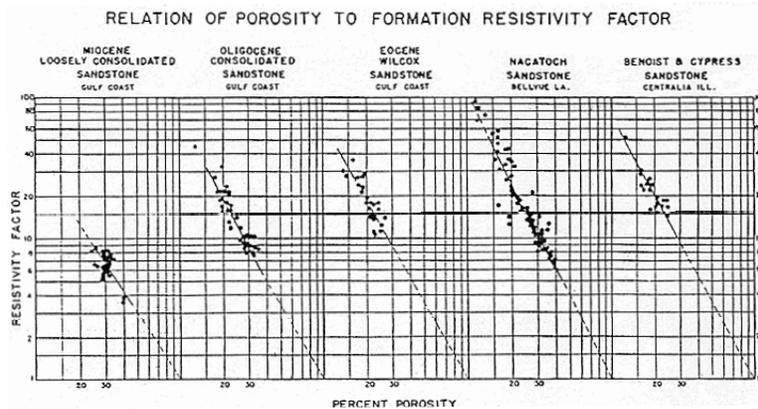


Abb. 2.4: Zusammenhang zwischen Porosität und Formationsfaktor  $1/F_f$  in verschiedenen Sandsteinen (ARCHIE 1950)

Durch das Gesetz von ARCHIE (Gl. 2.26) ist es möglich, relative Diffusivitäten mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen oder bei Kenntnis des Zementationsfaktors (sowie des Faktors  $a$ , hier gleich Eins gesetzt) aus Versuchsreihen effektive Diffusionskoeffizienten (Kap. 5.1) oder Formationsfaktoren (z.B. BARKER 1994) auf Basis der Porosität abzuschätzen:

$$D_e = D_m D' = D_m \epsilon^m \quad (2.27)$$

# Kapitel 3

## Methodischer Ansatz

### 3.1 Laborversuche

Die Beschreibung des Stofftransportes in Festgesteinen erfordert neben den Geländeversuchen zur Ermittlung der Transportgeschwindigkeiten und Dispersivitäten, Laboruntersuchungen zur Beschreibung der Diffusivitäten und der Sorption. Die im Labor an Kernproben gewonnenen Parameter werden dabei als repräsentativ für die Gesteinseinheit angesehen und als feste Parameter in eine analytische oder numerische Modellierung von Geländeversuchen eingesetzt. Laborversuche helfen somit die Zahl der Freiheitsgrade bzw. Fitparameter einer Transportmodellierung zu reduzieren und eine eindeutige Lösung zu finden.

#### 3.1.1 Diffusionsversuche

In Diffusionszellenversuchen (FEENSTRA et al. 1984) wird der diffusive Massenfluß einer Spezies aus einer Vorratszelle durch eine (vollständig gesättigte) Gesteinsscheibe in eine Meßzelle gemessen (*through-diffusion*, Abb. 3.1). Nach einer instationären (transienten) Phase (Abb. 3.2), in der sich ein linearer Konzentrationsgradient in der Gesteinsscheibe entwickelt, stellt sich ein konstanter Massenfluß ein, der proportional zum Diffusionskoeffizienten ist (Frick 1993).

Die verwendeten Gesteinsproben wurden auf eine Dicke von 1 cm zu-rechtgesägt, planparallel geschliffen und anschließend im Ultraschallbad oder mit einem Mikrosauger vom Schleifstaub gesäubert.

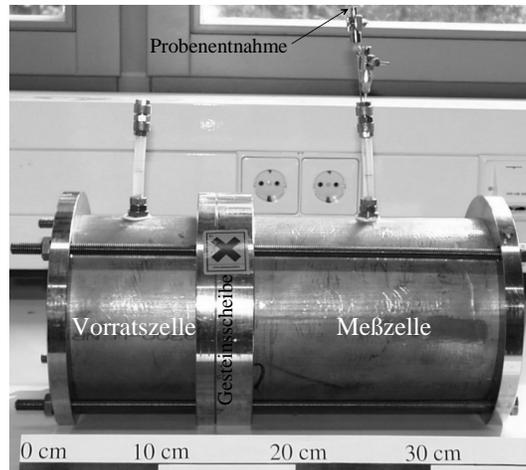


Abb. 3.1: Diffusionszelle für organische Stoffe

Die Entfernung der Staubpartikel ist erforderlich, da diese einerseits eine erhöhte spezifische Oberfläche für die Sorption zur Verfügung stellen, andererseits Porenkanäle verstopfen können. Um den gesamten Porenraum für einen diffusiven Massenstrom zur Verfügung zu stellen und Kapillarkräfte auszuschließen, wurden die Proben evakuiert und anschließend über einen Zeitraum von mindestens vier Wochen vollständig gesättigt.

Die Gesteinsscheiben für Versuche mit ionaren Tracern wurden zur Verhinderung osmotisch induzierter Massenströme mit Salzlösungen entsprechend der Konzentration der Vorratszellen gesättigt (BRADBURY & GREEN 1985), die anderen Scheiben mit destilliertem und entgastem Wasser. Die so vorbereiteten Gesteinsproben wurden in Diffusionszellen aus Plexiglas bzw. für die organischen Stoffe aufgrund einer potentiellen Sorption an Kunststoff (PARKER & RANNEY 1994) in Zellen aus V4A-Stahl mit Teflonfittings und gasdichten Beprobungszugängen (Abb. 3.1) eingebaut. Zur Überprüfung vermeintlicher Umläufigkeiten oder Brüche der Gesteinsscheiben wurden die Vorratsbehälter mit Wasser befüllt und eventuelle Leckagen in die Meßzelle beobachtet. Anschließend wurden die Vorratszellen mit den entsprechend dotierten Lösungen ( $2 - 6 \text{ mgL}^{-1}$ ) und die Meßzellen mit entgastem, destilliertem Wasser bzw. Salzlösungen (s.o.) befüllt.

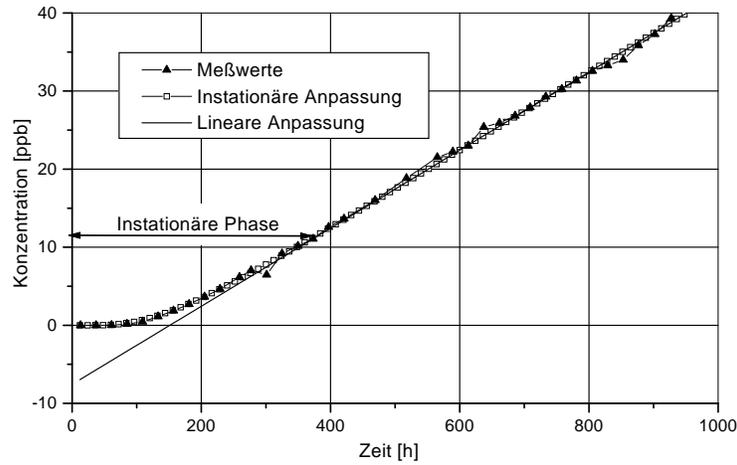


Abb. 3.2: Beispiel einer Uranindurchbruchskurve (Graue Kreide (IL))

Ein aerober oder anaerober biologischer Abbau der organischen Stoffe in den Zellen sollte durch Vergiftung mit 0,1-% Natriumazid (CONNAUGHTON et al. 1993) bzw. 0,1-% Quecksilberjodid (SÖREN 1997) verhindert werden. Um einen hydraulischen Gradienten nach einer Probenahme aus der Meßzelle zu vermeiden, wurde das entsprechende Probenahmevolumen (4 ml) mit Glasbruchstücken (Tracer) oder Wasser (organische Stoffe) ausgeglichen. Die gemessenen Konzentrationen der Meßzellen sind entsprechend dem verringertem Volumen bzw. der Verdünnung vor der Auswertung korrigiert worden.

Unter der Annahme einer über den Versuchszeitraum konstanten Konzentration  $C_0$  in der Vorratszelle, einer vernachlässigbaren Konzentration  $C(t)$  in der Meßzelle (womit ein konstanter Konzentrationsgradient und keine Rückdiffusion aus der Messzelle angenommen wird) und einer anfänglichen stofffreien Gesteinsscheibe ( $C(0 \leq x \leq d) = 0; t = 0$ ) existiert für Gl. (2.23) eine geschlossene analytische Lösung, welche zur Beschreibung der Konzentrationsentwicklung in der Meßzelle verwendet wird (CARSLAW & JAEGER 1959):

$$C(t) = \frac{AdC_0}{V} \left( \frac{D_e t}{d^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left[ -\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha d^2} \right] \right) \quad (3.1)$$

|       |                                   |             |
|-------|-----------------------------------|-------------|
| $C_0$ | Konzentration in der Vorratszelle | $[ML^{-3}]$ |
| $V$   | Volumen der Meßzelle              | $[L^3]$     |
| $A$   | Fläche der Gesteinsscheibe        | $[L^2]$     |
| $d$   | Dicke der Gesteinsscheibe         | $[L]$       |

Für stationäre Verhältnisse ( $t \rightarrow \infty$ ) kann der Exponentialterm vernachlässigt werden und der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  sowie der Kapazitätsfaktor  $\alpha$  können aus der Geradensteigung  $a$  bzw. dem Ordinatenschnittpunkt  $b$  der asymptotischen Lösung bestimmt werden (z.B. BRADBURY & GREEN 1985):

$$C(t) = \underbrace{\frac{Ac_0 D_e}{Vd}}_a \cdot t - \underbrace{\frac{\alpha A d c_0}{6V}}_b \quad (3.2)$$

Die gemessenen (korrigierten) Konzentrationen in der Meßzelle wurden soweit möglich mit Gleichung (3.1) angepaßt, wobei die beiden Fitparameter  $D_e$  und  $\alpha$  mit Werten aus der linearen Anpassung nach Gleichung (3.2) initialisiert wurden. Liefert die instationäre Funktionsanpassung keinen besseren Fit, wurden die Parameter aus dem linearen Modell (Gl. 3.2) verwendet.

### 3.1.2 Batchversuche

Die Sorptionsisothermen (vgl. Kap. 2.2.4) für die einzelnen Stoffe und Gesteine wurden in Anlehnung an DIN 38414-4 (1984) in Schüttel-/Batchversuchen bestimmt. Hierbei werden definierte Feststoffmengen mit Lösungen verschiedener Schadstoff- bzw. Tracerkonzentrationen über einen ausreichenden Zeitraum (bis zur Erreichung eines dynamischen Gleichgewichtes) bei konstanter Temperatur geschüttelt.

Alle Gesteinsproben wurden vor Versuchsdurchführung gemahlen und nur die Fraktion  $< 0,2$  mm verwendet. Die Zerkleinerung dient hierbei im wesentlichen der Verkürzung der Diffusionslängen zur Erreichung eines Gleichgewichtes (s.u.), SCHWARZENBACH & GIGER (1985) berichten jedoch auch von der vorherrschenden (85 %) Sorption organischer Verbindungen an Partikelgrößen kleiner  $125 \mu\text{m}$ . O'CONNOR & CONOLLY (1980) stellten eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Feststoffkonzentration in Batchversuchen fest, so daß in Annäherung an die realen Verhältnisse ein Feststoff/-Lösungsmittelverhältnis von 1:4 (2,5 g Kreidekalk auf 10 mL Lösung) für alle Versuche gewählt wurde. Um eine diffusionslimitierte Sorption auszuschließen, wurden die Proben bei konstanter Raumtemperatur ( $22^\circ \text{C}$ ) unter Lichtabschluß 72

Stunden in Glasampullen geschüttelt. Selbst bei einem minimalen scheinbaren Diffusionskoeffizienten von  $5E-8 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  errechnet sich für diese Zeitspanne eine Diffusionslänge von rund 1 mm, so daß alle verfügbaren Sorptionsplätze der Partikel (Intrapartikeldiffusion, Kap. 2.2.4) erreicht werden können. Anschließend wurden die Glasampullen zentrifugiert, die überstehende Lösung mit einer gasdichten Spritze abgezogen, in gasdichte Ampullen überführt und analysiert.

Aus den gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen der Stofflösungen nach dem Batchen  $C_i$  berechnen sich die sorbierten Stoffmassen (bezogen auf die trockenen Feststoffgewichte)  $C_s$  nach:

$$C_s = \frac{(C_0 - C_i)V_b}{m} \quad (3.3)$$

|       |  |             |
|-------|--|-------------|
| $C_s$ | Sorbierte Stoffmenge bezogen auf das trockene Feststoffgewicht | $[MM^{-1}]$ |
| $C_0$ | Ausgangskonzentration vor dem Batchen                          | $[ML^{-3}]$ |
| $C_i$ | Stoffkonzentration in der Gleichgewichtslösung                 | $[ML^{-3}]$ |
| $V_b$ | Volumen der Stofflösung  | $[L^3]$     |
| $m_t$ | Feststoffgewicht, trocken                                      | $[M]$       |

### 3.1.3 Analyseverfahren

Die Fluoreszenzfarbstoffe (Amidorhodamin, Eosin, Natrium-Naphtionat, Pyranin, Sulforhodamin, Uranin) wurden mit einem SHIMADZU Spectrofluorophotometer (RFS 301 PC), einem Perkin Elmer Luminescence Spektrometer (LS 50 S) und teilweise (Uranin) mit einem GGUN-FL-Fluorimeter (Universität Neuchatel, CH) nachgewiesen. Bei den beiden ersten Geräten und insbesondere bei der Analyse der Multitracerdiffusionsversuche wurde jeweils das Synchroscanverfahren (BEHRENS 1988, 1994) eingesetzt. Der Nachweis von Lithium erfolgte an einem Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer 3030B und 4100 ZL, von Bromid an einem SHIMADZU Ion Chromatograph HIC-6A. Deuterium wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. W. STICHLER vom GSF-Forschungszentrum München (Institut für Hydrologie) massenspektrometrisch analysiert. Die Analytik von o-Xylol erfolgte mittels der Headspace-Gaschromatographie und einem Flammenionisationsdetektor, wobei eine Nachweisgrenze von  $25 \mu\text{gL}^{-1}$  erreicht wurde.

Zur Naphtalinanalytik wurde die Festphasenmikroextraktion (SPME) verwendet (OHLENBUSCH et al. 2000), ein Anreicherungsverfahren für flüchtige und nicht-flüchtige organische Verbindungen, welches ohne Lösungsmittel auskommt (ZHANG & PAWLISZYN 1993, POTTER & PAWLISZYN 1994). Die Anreicherung erfolgte über eine für unpolare und höher molekulare organische Verbindungen geeignete 7  $\mu\text{m}$  dicke Polydimethylsiloxan-Phase (Supelco) direkt aus der wässrigen Probe. Zur Einstellung eines Naphtalinverteilungsgleichgewichtes zwischen Phase und Wasser verbleibt die Phase 12 Minuten in der Probenlösung (ZHANG & PAWLISZYN 1993). Eine vom Hersteller zur Durchmischung der Probe empfohlene Ultraschallbehandlung der Probe während dieser Zeit zerstörte wiederholt die Phasen und wurde für die abschließende Analytik nicht durchgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, daß die molekulare Diffusion einen im Probengefäß vorhandenen Konzentrationsgradienten innerhalb dieser Zeitspanne ausgleicht. Einzig die länger gelagerten Proben wurden aufgrund einer möglichen Sorption an den Gefäßwänden vor der Extraktion kurz (ca. 1 min) mit Ultraschall behandelt.

Die Extraktion aus den Probengefäßen und Injektion in den Gaschromatographen erfolgte manuell mit Hilfe eines Faserhalters. Im Injektor kommt es bei der hohen Temperatur von 300° C zur Desorption, wobei eine sechs minütige Injektion eine vollständige Desorption und Reinigung der Phase sicherstellte. Zur Naphthalin-Detektion wurde ein Massenspektrometer (MS) im SIM-Modus (*selected ion monitoring*) verwendet, der nur ein bestimmtes Massenspektrum entsprechend der Molmasse des untersuchten Stoffes beobachtet. Die Kalibrierung mit jeweils drei Standards pro Konzentration erbrachte für Naphthalin eine Nachweisgrenze von 6  $\mu\text{gL}^{-1}$ .

### 3.1.4 Begleitende Untersuchungen

Begleitend zu den Diffusions- bzw. Batchversuchen wurden für die jeweiligen Proben die Porenhalverteilungen bzw. die Kohlenstoffgehalte bestimmt. Diese Untersuchungen sind sowohl für den Vergleich der bestimmten Parameter als auch für die Anwendung von ARCHIE's Gesetz (vgl. Kap. 2.3.3) bzw. des  $K_{oc}$ -Konzeptes (vgl. 2.2.4) erforderlich.

Die **Porositäten** wurden von Dr. J. BLOOMFIELD (British Geological Survey, UK) und in einzelnen Parallelmessungen am Lehrstuhl für Angewandte Geologie mittels der Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Auswertung der Quecksilberporosimetrie basiert auf der injizierten Quecksilbermenge in Abhängigkeit von dem angelegten Druck, die Po-

renradien können nach der WASHBURN-Gleichung (z.B. VAN BRAKEL et al. 1981) bestimmt werden.

Der gesamte und der organisch gebundene Kohlenstoffgehalt (**TOC**) der Proben wurde am Forschungszentrum Umwelt (FZU, Karlsruhe) mit einem Elementar High TOC-Analysator bestimmt. Um den hohen anorganischen Kohlenstoff-/Karbonatgehalt der Kreideproben zu entfernen, wurden die gemörserten Kreideproben (1 g) so lange mit einer 6,5%-igen Salzsäure behandelt, bis keine Gasentwicklung ( $CO_2$ ) mehr stattfand.



Anschließend wurden die Proben bei 80° C eingedampft, homogenisiert, eingewogen und der TOC-Gehalt bestimmt. Bei den Messungen mit dem TC-Modul wird der organische Kohlenstoffgehalt bei einer Temperatur von 1200° C in einem Verbrennungsofen zu Kohlendioxid oxidiert und dieses gemessen. Das beschriebene Verfahren wird jetzt als Standardverfahren in der Analytikabteilung des FZU für Proben mit hohem anorganischem Kohlenstoffgehalt eingesetzt.

**Mineralogische Untersuchungen** wurden exemplarisch an ausgewählten Proben von israelischen Projektpartnern sowie an der Universität Bonn im Rahmen einer Diplomarbeit (BANSEMER 2000) durchgeführt. Die qualitative Mineralbestimmung erfolgte dabei mittels der Röntgendiffraktometrie, die quantitative mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (BANSEMER 2000). Der Karbonatgehalt wurde gasvolumetrisch mit der SCHEIBLER-Apparatur nach DIN 18129 (1990) bestimmt. Von einzelnen Proben wurden weiterhin Dünnschliffe angefertigt (BANSEMER 2000, STEGER 1998).

## 3.2 Analytische Modellierung des Stofftransports

Die Bestimmung der eigentlichen Transportgeschwindigkeiten und Dispersivitäten erfolgt über Geländeversuche, wobei hier Tracerversuche als das wesentliche Instrumentarium zur Charakterisierung der Transporteigenschaften eines Grundwasserleiters anzusehen sind.

Die Tracerversuche wurden unter künstlich induzierten Gradienten als sogenannte Monopoltracerversuche durchgeführt. Hierbei wird der Tracer als kurzer Impuls (Dirac-Impuls) in einer definierten Entfernung von einem Entnahmehrunden in ein radial-konvergierendes Fließfeld um

diesen Entnahmebrunnen eingespeist. Der natürliche hydraulische Gradient muß dabei zu vernachlässigen sein. Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuchsanordnung gibt HIMMELSBACH (1993). Monopolversuche mit Dirac-Eingabe stellen eine einfach durchzuführende, kostengünstige Alternative zu den technisch weit aufwendigeren Dipol-Versuchen (z.B. VEULLIET 1994) oder den sehr zeitintensiven Versuchen unter natürlichem Fließfeldbedingungen (z.B. FREYBERG 1986) dar. Eine deutliche Anwendungseinschränkung erfahren Monopolversuche durch die Reichweite des Absenktrichters bzw. die Überlagerung mit einer ggf. ausgeprägten natürlichen Grundwasserströmung. Weitere Probleme können durch die Ableitungsmöglichkeiten des geförderten Wassers bei kontaminierten Standorten entstehen.

Neben der exakten Planung und Durchführung der Versuche bestimmt die Auswertung die Güte der gewonnenen Parameter. Da geschlossene analytische Lösungen der Transportgleichungen (Gl. 2.2 und 2.3) nur für bestimmte Parameterwerte (z.B.  $D_h/t = 0$  oder  $D_e = 0$ ) und Randbedingungen existieren (z.B. GRISACK & PICKENS 1980 & 1981, NERETNIEKS 1980, TANG et al. 1981, SUDICKY & FRIND 1981, 1982 & 1984, MALOSZEWSKI & ZUBER 1984, 1985, 1990 & 1991), ist die Identifikation der bestimmenden Transportprozesse und die Abstraktion des Aquifers ein wesentlicher Schritt bei der Auswertung. Numerische Lösungen der Transportgleichungen können theoretisch alle Transportprozesse und Aquifereigenschaften berücksichtigen, aus praktischen Gesichtspunkten der Modellerstellungs- und Rechenzeit als auch aufgrund der unzureichenden Kenntniss des Kluftnetzwerkes wird der Kluftgrundwasserleiter i.d.R. aber auch hier nur schematisiert abgebildet.

MALOSZEWSKI & ZUBER (1985) stellten mit dem Single Fissure Dispersion Model (*SFDM*) eine analytische Lösung der Differentialgleichungen 2.2 und 2.3 unter Berücksichtigung der Dispersion, Diffusion und Sorption für eine Dirac-Eingabe in eine Einzelkluft, eingebettet in eine quasi unendliche Matrix, vor. Es gelten folgende Randbedingungen (MALOSZEWSKI 1994):

$$\tilde{C}(x, 0) = 0 \quad (3.4)$$

$$\tilde{C}(0, t) = M/Q\delta(t) \quad (3.5)$$

$$\tilde{C}(\infty, t) = 0 \quad (3.6)$$

$$C^*(z, x, 0) = 0 \quad (3.7)$$

$$C^*(b, x, t) = C_f(x, t) \quad (3.8)$$

$$C^*(\infty, x, t) = 0 \quad (3.9)$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  befindet sich kein Tracer in der Kluft und Matrix (Gl. 3.4 bzw. Gl. 3.7). An der Eingabestelle  $x = 0$  ist die Konzentration zum Zeitpunkt der Eingabe  $t = 0$  maximal, für alle Zeitpunkte  $t > 0$  gleich Null (3.5), was mathematisch über die Dirac-Delta-Funktion ausgedrückt wird (z.B. BRONSTEIN et al. 1995). Die Tracerkonzentration in unendlicher Entfernung von der Eingabestelle ist für jeden Zeitpunkt gleich Null (Gl. 3.6). Weiterhin herrscht an der Kluftoberfläche ( $z = \pm b/2$ ) zu jedem Zeitpunkt ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Kluft- und Porenwasser (Gl. 3.8). Gl. 3.9 formuliert die Annahme, daß die diffusiv vorrückende Tracerfront in der Matrix über die Dauer des Versuchs nicht in Kontakt mit einer Diffusionsfront aus einer benachbarten Kluft kommt, d.h. die Konzentration in der Matrix ist für jeden Zeitpunkt in unendlicher Entfernung zur Kluft gleich Null. MALOSZEWSKI & ZUBER (1985) zeigten, daß sich in Kurzzeit-Tracerexperimenten die Diffusionsfronten benachbarter Klüfte nicht überlagern, der Transport in einem System paralleler Klüfte daher durch eine Einzelkluft in unendlicher Matrix beschrieben werden kann.

Für einen nicht-radioaktiven ( $\lambda = 0$ ), idealen ( $R_f = R_p = 0$ ) Tracer ist die zeitabhängige Konzentration am Beobachtungsbrunnen gegeben durch (MALOSZEWSKI & ZUBER 1990):

$$C_f(t) = \frac{aM}{2\pi Q} \sqrt{Pe \cdot t_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{Pe(t_0 - u)^2}{4ut_0} - \frac{a^2 u^2}{t - u}\right) \frac{du}{\sqrt{u(t - u)^3}} \quad (3.10)$$

|       |                                  |                |
|-------|----------------------------------|----------------|
| $M$   | Injizierte Tracermasse           | $[M]$          |
| $Q$   | Fließrate durch das System       | $[L^3 T^{-1}]$ |
| $Pe$  | Pecletzahl                       | $[-]$          |
| $t_0$ | Mittlere Verweilzeit im System   | $[T]$          |
| $a$   | Diffusionsparameter, s. Tab. 3.1 | $[L]$          |
| $u$   | Integrationsvariable             | $[-]$          |

Die Anpassung der empirischen, auf die Eingabemengen normierten Kurven mit dem SFDM (Gl. 3.10) erfolgte manuell in Vorwärtsmodellierungen, wobei neben den Durchbruchkurven auch die Rückerhaltskurven  $RR(t)$  in den Fit-Prozess einbezogen (MALOSZEWSKI 1994) wurden. Die drei Fitparameter des Modells ( $Pe$ ,  $t_0$ ,  $a$ ) und die Rückerhaltskurve  $RR(t)$  sind gegeben durch:

$$Pe = \frac{vX}{D_{h_1}} \quad (3.11)$$

$$t_0 = \frac{X}{v} = \frac{V_f}{Q} \quad (3.12)$$

$$a = \frac{\epsilon \sqrt{D_p}}{b} \quad (3.13)$$

$$RR(t) = Q \int C_f(t) dt / M \quad (3.14)$$

|       |   |         |
|-------|---|---------|
| $X$   | Entfernung zwischen Eingabe- und Entnahmestelle | $[L]$   |
| $V_f$ | Volumen des mobilen Kluftwassers                | $[L^3]$ |
| $b$   | Mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite        | $[L]$   |

Die Pecletzahl  $Pe$  beschreibt allgemein das Verhältnis von advektivem zu dispersiven Stofftransport, der Fitparameter  $a$  den diffusiven Stoffaustausch zwischen Kluft und Matrix und die mittlere Verweilzeit liefert die mittlere Fließgeschwindigkeit.

Gleichung 3.10 kann auch für reaktive Tracer mit linearen Sorptionsmodellen (Kap. 2.2.4) für die Matrix ( $R_p$ ) und die Kluftoberfläche ( $R_f$ ) verwendet werden, wobei sich nur die Definitionen der Fitparameter (s. Tab. 3.1) ändern, die dann zusätzliche physikalische Parameter miteinander kombinieren (MALOSZEWSKI 1994).

Tab. 3.1: Definition der Fit-Parameter des SFDM für verschiedene Sorptionsmodelle

| Modell             | a                                  | Pe            | $t_x$            |
|--------------------|------------------------------------|---------------|------------------|
| $R_f = R_p = 1$    | $\epsilon \sqrt{D_p} / b$          | $vX / D_{hi}$ | $t_0$            |
| $R_f = 1, R_p > 1$ | $\epsilon \sqrt{R_p D_p} / b$      | $vX / D_{hi}$ | $t_0$            |
| $R_f > 1, R_p > 1$ | $\epsilon \sqrt{R_p D_p} / (bR_f)$ | $vX / D_{hi}$ | $t'_0 = t_0 R_f$ |

Aus den Fitparametern können für radial-konvergierende Fließfelder verschiedene Aquiferparameter abgeleitet werden. Unter der Voraussetzung, daß das Volumen des Absenktrichters im Verhältnis zum Gesamtwasservolumen im untersuchten Teil des Systems zu vernachlässigen ist, berechnet sich die Kluftporosität  $\epsilon_f$  für eine wassererfüllte Mächtigkeit  $m$  nach (ZUBER 1974):

$$\epsilon_f = \frac{Qt_0}{\pi m X^2} \quad (3.15)$$

MALOSZEWSKI & ZUBER (1993) berechnen die Kluftöffnungsweite für eine Einzelkluft aus den direkt während eines Monopolversuches gemess-

senen hydraulischen Parametern nach:

$$b = \sqrt{\ln\left(\frac{X}{r_w}\right) \frac{6\nu\tau_{f2}}{gt_0} \frac{X^2}{\Delta H}} \quad (3.16)$$

$\tau_{f2}$  Tortuositätsfaktor der Kluft (ca. 1,5) [-]  
(MALOSZEWSKI 1994)  
 $r_w$  Bohrlochradius [L]

Ist die Matrixporosität  $\epsilon$  bekannt, so kann unter der Annahme, daß die gesamte Porosität transportwirksam ist ( $\epsilon = \epsilon_t$ ) durch Umstellen von Gl. 3.13 und mit Gl. 2.22 der effektive Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$D_e = \frac{(ab)^2}{\epsilon} \quad (3.17)$$

### 3.3 Numerische Modellierung des Stofftransports

Der Einsatz numerischer Berechnungsmethoden erlaubt im Vergleich zu analytischen Lösungen der Stofftransportgleichungen wesentlich komplexere Aufgabenstellungen zu lösen.

Numerische Verfahren zur Lösung der Differentialgleichungen des Stofftransportes (Gl. 2.2 und 2.3) sind prinzipiell betrachtet Ansätze, mit deren Hilfe ein System von algebraischen Gleichungen entsteht, welche dann anstelle der Differentialgleichungen numerisch gelöst werden können.

Das in dieser Arbeit verwendete Finite-Differenzen-(FD) Verfahren überführt die Differentialgleichungen unter Verwendung der TAYLOR-Formel in Differenzenquotienten (z.B. MARSAL 1989, HELMIG 1996):

$$\frac{\partial h}{\partial x} \xrightarrow{\text{FD}} \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (3.18)$$

Die gesuchte kontinuierliche Differentialfunktion wird also an diskreten Punkten, den Gitterpunkten, approximiert. Das Modellgebiet stellt kein räumliches Kontinuum mehr da, sondern wird auf einem Modellgitter (FD-Netz) diskretisiert. Der damit verbundene Diskretisierungsfehler hängt von dem ersten abgebrochenen Glied der TAYLOR-Reihenentwicklung der Funktionsableitung ab und bestimmt neben den Rundungsfehlern aufgrund einer endlichen Anzahl von Dezimalstellen die numerisch bedingten Fehler.

Ein wesentliches Mittel zur Reduzierung des Diskretisierungsfehlers ist die Verkleinerung der Schrittweiten bei der Differenzenbildung, wobei die Konvergenz einer numerischen Lösung angenommen werden kann, wenn eine Netzverfeinerung keine Lösungsveränderung mehr zeigt (KOLDITZ 1997). In der Praxis wird, ausgehend von einer groben Diskretisierung, das Netz verfeinert, bis die Lösung keine signifikanten Änderungen mehr zeigt.

Neben der räumlichen Diskretisierung ist zur Beschreibung des instationären Stofftransportes auch eine zeitliche Diskretisierung durchzuführen, wobei das zeitliche Kontinuum durch diskrete Zeitpunkte ersetzt wird. Nach der Art der zeitlichen Diskretisierung werden implizite und explizite Systeme sowie das semi-implizite CRANK-NICHOLSON-Verfahren unterschieden. KOLDITZ (1997) gibt eine Übersicht der Vor- und Nachteile der zeitlichen Diskretisierungsverfahren. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Modellrechnungen wurde aus Stabilitätsgründen trotz eines höheren Rechenaufwandes generell das implizite Verfahren verwendet.

Um eine numerisch stabile und exakte Lösung der Differentialgleichungen zu erhalten, sind verschiedene Stabilitäts- und Genauigkeitskriterien einzuhalten. Das COURANT-Kriterium soll garantieren, daß die Massenbilanz für jeden Knoten zu jedem Zeitschritt gewahrt bleibt, d.h. die Massenänderung in einem finiten Kontrollvolumen pro Zeitschritt  $\Delta t$  nicht größer werden kann, als durch advektiven Stofftransport in die Zelle der Länge  $\Delta x$  möglich ist (KOLDITZ 1997):

$$Cr = \left| \frac{v\Delta t}{\Delta x} \right| \leq 1 \quad (3.19)$$

Das NEUMANN-Kriterium stellt sicher, daß es durch rein dispersiven Massentransport nicht zu einer Umkehr von Konzentrationsgradienten zwischen benachbarten Zellen kommen kann:

$$\frac{D}{\Delta x^2} \Delta t \leq \frac{1}{2} \quad (3.20)$$

Zur Unterbindung einer numerischen Dispersion ist weiterhin eine GITTER-PECLET-Zahl kleiner zwei einzuhalten:

$$Pe_g = \left[ \frac{v\Delta x}{D} \right] \leq 2 \quad (3.21)$$

Numerische Dispersion ist auf die Diskretisierung zurückzuführen, da sich eine scharfe Konzentrationsfront nach einem Zeitschritt advektiv

genau zwischen zwei Knoten bewegt haben kann und diese Zwischenentfernung nicht aufgelöst werden kann. Der Lösungstoff wird dann auf die Knoten verteilt und führt somit zu einer numerisch bedingten longitudinalen als auch ggf. transversalen Dispersion.

# Kapitel 4

## Versuchsstandorte

Die Untersuchungen zum Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern gliedern sich in Feldversuche (Tracerversuche) zur Bestimmung der Transportparameter (einschließlich der Diffusionsparameter) und in Laborversuche zur separaten Bestimmung von Sorptions- und Diffusionsparameter. Die Feldversuche wurden im Versuchsstollen Lindau (D) und im Rahmen eines europäischen FRACFLOW-Projektes in der Negevüste (IL) sowie in Sigerslev (DK) durchgeführt. Die Laborversuche wurden ausschließlich im Rahmen des FRACFLOW-Projektes mit Proben aus verschiedenen europäischen und israelischen Testfeldern (Tilmanstone, Cambridgeshire (beide UK), Sigerslev (DK), Negev (IL)) durchgeführt.

### 4.1 Versuchsstollen Lindau

Das Testfeld Lindau liegt im Südschwarzwald (Hotzenwald) 7 km südöstlich von Todtmoos. Das 1,2 km<sup>2</sup> große Testgebiet erstreckt sich zu beiden Seiten des Schwarzbachtals und weist eine Höhenlage von 840 m ü.NN bis rund 1000 m ü.NN auf (Abb. 4.1), wobei das Relief deutlich die glaziale und fluviatil erosive Überprägung des Tals zeigt. Im Bereich der Schwarzen Säge und des Etzibodens haben sich als Folge glazialer Rückzugsstadien Verebnungsflächen gebildet, die von Vernässungsbereichen und Hochmooren eingenommen werden (ACKERMANN 1981).

Die Einrichtung des Testfeldes geht auf die Planung eines Pumpspeicherbeckens durch die SCHLUCHSEWERKE AG aus den späten 50-er Jahren zurück, die an der engsten Stelle des Tals eine 70 m hohe Stau-mauer bauen wollten.

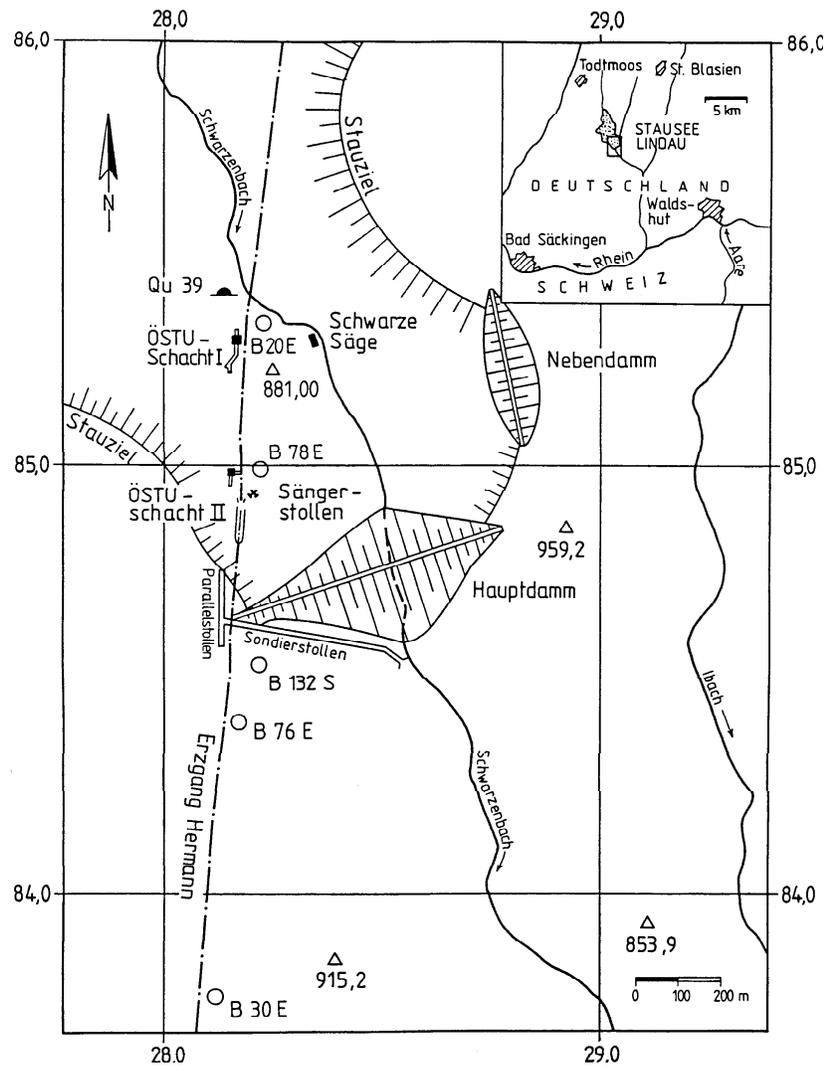


Abb. 4.1: Lageplan des geplanten Pumpspeicherbeckens (HIMMELSBACH 1993)

Im Rahmen der baurechtlichen Untersuchungen des Untergrundes des Speicherbeckens und der Dammaufstandsfläche wurde eine hohe hydraulische Leitfähigkeit des Erzgangs *Hermann* festgestellt, der das Gebiet N–S streichend durchzieht. Daraus zu erwartende Unterläufigkeiten im Bereich der Staumauer erforderten weiterführende Standorterkundungen, in deren Rahmen die SCHLUCHSEEWERKE AG mehrere Bohrkampagnen mit insgesamt 255 Kernbohrungen (Endteufen 30 bis 240 m) durchgeführt sowie einen 600 Meter langen Sondierstollen zur Erkundung und Abdichtung des Erzgangs Hermann aufgeföhren hat. Der Sondierstollen (Abb. 4.4) gabelt sich nach ca. 400 m in zwei, den Erzgang durchhörternde Teilstollen, die in einen weiteren, parallel zum Erzgang verlaufenden Stollen münden. Von diesem Parallelstollen wurden 21 weitere Bohrungen ausgehend von 9 Bohrnischen, teilweise als vertikale Bohrungsfächer, zur Erkundung und Abdichtung des Erzganges abgeteuft.

### **Geologischer Überblick**

Im Schwarzwald treten die kristallinen Gesteine des variszischen Basements der mitteleuropäischen Kruste zutage. Die Gneise und Granite repräsentieren dabei den Zentralbereich der Variszischen Orogenese, das Moldanubikum. Der Vulkanismus im südlichen Schwarzwald kann nach neuen Datierungen von SCHALTEGGER (2000) in zwei Episoden unterteilt werden, dem unterkarbonischen (Visé) Vulkanismus der Badenweiler-Lenzkirch Zone (BLZ) und dem oberkarbonischen (Namur) Vulkanismus des südlichen Gneiss-Komplexes (SGC). Die tektonischen und magmatischen Prozesse sind von einem Übergang von letzter Konvergenz im Visé zu einer Extension im Namur gekennzeichnet. Im Namur intrudierten der Granit von St. Blasien ( $333 \pm 2$  Ma), der Bärhaldegranit ( $332 \pm 3$  Ma) und der Albtalgranit ( $334 \pm 3$  Ma), an dessen nordöstlichen Rand sich das Testgebiet befindet, in polymetamorphe Gneise und ältere Granite. Anhaltende Divergenz der Kruste führt zur Bildung von Granitporphyr- und Rhyolithgängen, die auch den Albtalgranit durchschlagen. Sie gehören nach SCHALTEGGER (2000), der für einen Rhyolithgang bei Präg nach U-Pb-Datierung ein Alter von  $332 \pm 2$  /  $-4$  Ma angibt, zu den jüngsten magmatischen Gesteinen des Südschwarzwalde. Die NW-SE streichenden Gänge bilden mit den N-S streichen hydrothermalen Gängen, zu denen auch der Erzgang Hermann als mineralisierte Störungzone zu rechnen ist, ein komplementäres Scherflächensystem. Der Albtalgranit nimmt eine Fläche von  $125 \text{ km}^2$  ein; im Osten und Westen wird er durch Mischgneis-Anatexite des südlichen Gneiss-Komplexes (SGC), im Norden durch den Granit von St. Blasien be-

grenzt. Die südlichsten Bereiche des Albtalgranits sind durch die NW–SE streichende Vorwaldstörung dextral um vier Kilometer versetzt, wodurch der Albtalgranit hier entlang der Vorwaldstörung an Paragneise stößt (Abb. 4.2).

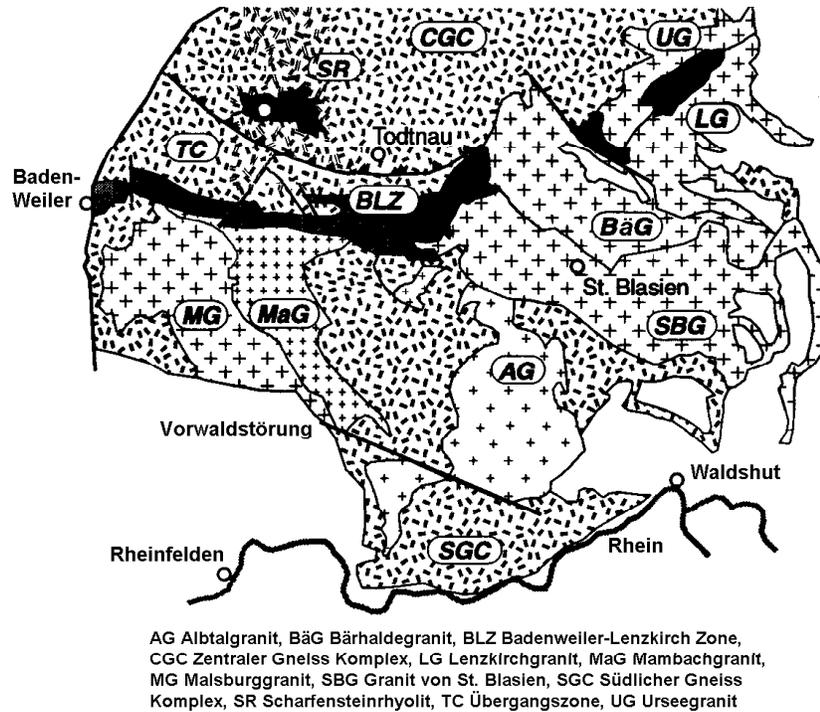


Abb. 4.2: Lithologie des Südschwarzwaldes (nach SCHALTEGGER 2000)

Der Albtalgranit ist ein massiges graues Gestein, dessen Matrix im westlichen Bereich des Granitkörpers normalgranitisch ist und im Osten zu granodioritischer Zusammensetzung übergeht. Auffallend sind die Kalifeldspat-Porphyroblasten mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 3 cm. Die Zonierung des Albtalgranits wird als Ergebnis einer horizontalen Differentiation des granitischen Ausgangsmaterials angesehen, das von West nach Ost zunehmend basischer wird. Als Ursache wird die Assimilation des Nebengesteins am Ostrand des Plutons angesehen (EMMERMANN 1977). Die Bildung der auffälligen Kalifeldspat-Porphyro-

blasten wird auf eine postintrusive Phase zurückgeführt, in der die Matrix durch kaliumhaltige Restlösungen metasomatisch beeinflusst wurde und es somit zum Wachstum der Blasten auf Kosten der Matrix kam (EMMERMANN 1968).

Im Bereich des Testfeldes wird der Albtalgranit von drei Granitporphyrgängen durchschlagen (Abb. 4.3), die oft mit randlichen Rhyolithen vergesellschaftet sind. SCHLEICHER (1978) interpretierte diese Vergesellschaftung petrographisch und geochemisch unterschiedlicher Gesteine als Fraktionierungsprozeß eines Ausgangsmagmas, wonach erst rhyolitisches Magma in eine sich öffnende Gangspalte intrudierte, rasch abkühlte und kurz darauf von granitporphyrischer Schmelze intrudiert wurde. Die Granitporphyre weisen bei Mächtigkeiten von 50 m im zentralen Testfeld und einigen 10-er Metern im übrigen Testgebiet generell ein Streichen von  $120^\circ$  -  $140^\circ$  und ein steiles, nordöstliches Einfallen von  $60^\circ$  bis  $85^\circ$  auf.

Das hydraulisch bestimmende Element des Testfeldes ist der Erzgang Hermann, der das Schwarzenbachtal mit einem Streichen von ca.  $5^\circ$  durchzieht (Abb. 4.3) und mit  $70 - 85^\circ$  steil nach E einfällt. Er weist eine mittlere Mächtigkeit von 1 m auf, die allerdings entlang des Streichens und mit der Tiefe von wenigen Dezimetern bis zu über 3 m schwanken kann (HIMMELSBACH 1993). Dabei ist allgemein feststellbar, daß der Gang in Bereichen steileren Einfallens mächtiger ist als in Bereichen flacheren Einfallens, was von RENK (1981) auf Relativbewegungen mit vertikaler Komponente auf einer gekrümmten Störungsfläche zurückgeführt wird, wodurch sich Bereiche mit Gangaufweitung und Gangverengung abwechseln. Entlang des Erzgangs sind die Rhyolithgänge sinistral um maximal 10-er m versetzt (Abb. 4.3). Der Erzgang Hermann gehört nach RITTER (1994) zu den im Schwarzwald verbreiteten Quarz-Fluorit-Mineralisationen mit untergeordneter Sulfidführung. Die Mineralisation vollzog sich in drei Phasen, von denen im Erzgang Hermann nur die ersten beiden entwickelt sind (METZ 1980). In der ersten Phase bildete sich Quarz I, Flußspat, Bleiglanz, Pyrit und Schwerspat, in der zweiten Phase Quarz II (Pseudomorphose nach Flußspat) und Schwerspat der Phase 1. In der letzten Phase bildet sich Quarz III. Untersuchungen von RENK (1981) zufolge besteht die Grundmasse des Erzgangs aus Quarz I und Baryt. Der spärlich vorkommende Fluorid ist durch deszendente Wässer herausgelöst. Während der zweiten Mineralisationsphase wurden die so entstanden Hohlräume teilweise durch subsequente Auscheidungen von Quarz II als Pseudomorphose nach Flußspat wieder ausgefüllt, wodurch der Erzgang sein oft zellig-kavernöses Aussehen erhielt.



Der Albtalgranit sowie die Ganggesteine werden im Testfeld von einer bis zu 25 m mächtigen Verwitterungsschicht, dem Berglesand, überlagert. Aufgrund des präferentiellen Fortschreitens der pleistozänen Vergrusung entlang von Störungs- und Kluftflächen, weist der unvergruste Granit eine ausgeprägte Oberflächenmorphologie mit einem kontinuierlichen Übergang vom Fest- zum Lockergestein auf. Die bis zu mehreren Metern mächtigen glazialen Moränenablagerungen bilden morphologisch nur schwach ausgeprägte Endmoränen aus.

### **Hydrogeologische Einheiten**

Die ungesättigte Zone der Lockersedimente beinhaltet im Testgebiet drei Einheiten: Die geringmächtigen weitverbreiteten Wald- und untergeordnet Mutterböden, die glazialen Moränenablagerungen im Bereich der Schwarzen Säge sowie die Verwitterungszone des Albtalgranits (Berglesand). Da diese als Porengrundwasserleiter zu klassifizierende Aquifere im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen, wird auf HIMMELSBACH (1993) verwiesen.

Der Kluftgrundwasserleiter kann entsprechend den Durchlässigkeiten in den geringdurchlässigen Albtalgranit, die ihn durchziehenden Granitporphyre und Rhyolithe sowie den vergleichsweise hochdurchlässigen hydrothermalen Erzgang Herrmann gegliedert werden (HIMMELSBACH 1993). Der Granit weist das typische orthogonale Kluftnetz eines sich abkühlenden Plutons auf. Die Gebirgsdurchlässigkeit ist mit Ausnahme der von größeren Störungen beeinflussten Bereiche sehr gering, wobei die geringsten Durchlässigkeiten (Feinklüftungsbereiche der Matrix des Albtalgranits, des Erzganges und seiner hydrothermal überprägten Begleitzone) von HIMMELSBACH (1993) mit  $10 \text{ E-9}$  bis  $10 \text{ E-11 ms}^{-1}$  angegeben werden. Die höchsten Durchlässigkeiten der Ganggesteine treten im Kontaktbereich der Gänge zum Nebengestein auf, da das Gestein dort aufgrund der Temperaturdifferenzen bei der Platznahme und folgenden Abkühlung intensiv zerklüftet ist. Quantitative Aussagen über die Durchlässigkeit der Gänge gibt es nicht, nach HIMMELSBACH (1993) scheinen höhere Durchlässigkeiten jedoch nur lokal ausgeprägt zu sein.

Der Erzgang Herrmann übt durch seine hohe Durchlässigkeit eine natürliche Drainagewirkung auf das benachbarte Gebirge (Albtalgranit und Ganggesteine) aus, die sich in einer Grundwasserabsenkung beidseits des Ganges von bis zu 25 m äußert. Seine stellenweise sehr hohe Durchlässigkeit geht auf zum Teil cm-weit geöffnete Klüfte (Bohrprotokolle der SCHLUCHSEEWERKE AG) und zellig-kavernöse Hohlräume (s.o.) zurück. Die gangparallele Klüftung des Erzganges wird in ihrer hydrau-

lischen Wirkung durch eine erzgangparallele Störungs- und Kluftzone noch verstärkt, die sich beidseitig des Erzgangs in das hydrothermal überprägte Nebengestein hinein erstreckt. HIMMELSBACH (1993) gibt für den Erzgang eine mittlere Transmissivität von  $5 \text{ E-5 m}^2\text{s}^{-1}$  an. Die Transmissivitäten im zentralen Bereich des Parallelstollens sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Arithmetisches Mittel der Transmissivitäten der Erzgangbohrungen (nach HIMMELSBACH 1993)

| Bohrung | T [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ] | Standardabw. |
|---------|---------------------------------|--------------|
| BL7     | 1,3 E-4                         | 2,7 E-4      |
| BL8     | 6,5 E-6                         | 3,3 E-6      |
| BL9     | 2,5 E-5                         | 3,5 E-5      |
| BL10    | 4,7 E-5                         | 3,3 E-5      |
| BL11    | 5,4 E-4                         | 2,1 E-4      |

Zur Vermeidung der Unterläufigkeit der geplanten Dammaufstandsfläche wurde der Erzgang im Bereich des Erkundungsstollens durch einen Zementinjektionsfächer abgedichtet und so die natürliche Wasserscheide verschoben. Hierdurch entstanden zwei hydraulisch getrennte Teilgebiete, nördlich des Injektionsschleiers erfolgt der Grundwasserabstrom im Erzgang nach Norden Richtung Schwarzenbach, südlich des Injektionsschleiers entwässert der Erzgang nach Süden zum Höllbach. Am Injektionsschleier selbst treten im Stollen hydrostatische Druckdifferenzen von bis zu 40 m auf, wobei im Norden des Stollens Werte von 25 m, im Süden von 65 m Wassersäule gemessen werden. Außerhalb des Drainagebereiches des Erzgangs erfolgt der Grundwasserabstrom der natürlichen Morphologie folgend auf das nächstgelegene Vorflutniveau.

Der Grundwasserkörper ist in Bezug auf Verweilzeiten vertikal in zwei Bereiche gegliedert, die nur einen geringen Austausch untereinander aufweisen. Der obere Teil des Aquifers besitzt eine Mächtigkeit von ca. 30 m und umfaßt die Lockersedimente sowie den Bereich der Entlastungsklüfte des Granits. Die Moräne wirkt aufgrund ihrer geringen Durchlässigkeit gegenüber dem Berglesand als Stauer. Im Testgebiet können im Berglesand daher sowohl ungesättigte als auch gespannte Verhältnisse herrschen. Der obere Grundwasserkörper weist mittlere Verweilzeiten von bis zu einem Jahr sowie einen schnellen Wasserumsatz im Teilsystem auf. Der tiefere Kluftgrundwasserkörper nimmt demgegenüber nur abgeschwächt am Wasserumsatz teil und weist mittlere Verweilzeiten von 2 bis 5 Jahren auf (HIMMELSBACH 1993).

### Der Versuchsstollen Lindau

Der Hauptstollen gabelt sich nach ca. 400 m auf und quert mit beiden Strängen den Erzgang Hermann. Der ca. 150 m lange Parallelstollen verbindet beide Stränge und verläuft auf seiner gesamten Länge parallel zum Erzgang, der hier nahezu saiger ansteht. Die Bohrungen im Parallelstollen sind zumeist als Fächer angelegt mit einer zentralen horizontal orientierten Bohrung und zwei um  $45^\circ$  nach oben bzw. unten geneigten Bohrungen. Alle Bohrungen wurden als 2"-Kernbohrungen ausgeführt und sind heute bis auf ein kurzes Standrohr nicht ausgebaut. Die Bohrprotokolle der SCHLUCHSEEWERKE AG geben für den Erzgang im Bereich des Parallelstollens eine Mächtigkeit von 0,3 bis 3 m an.

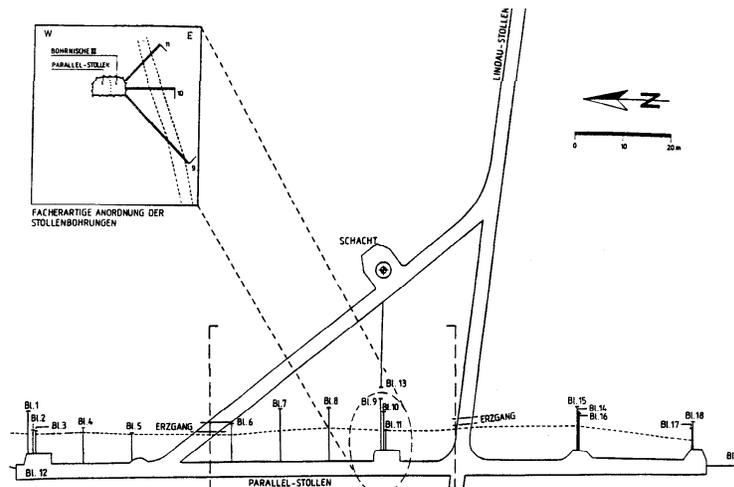


Abb. 4.4: Stollenplan Lindau (HIMMELSBACH 1993)

Die Bohrungen BL01 bis BL11 befinden sich in Bezug auf den Zementschleier im nördlichen Abschnitt des Stollens, die Bohrungen BL14 bis BL18 im südlichen Teil. Mittels Flow-Meter-Messungen konnte HIMMELSBACH (1993) zeigen, daß das Kluftwasser im Bereich des Parallelstollens stagniert. Dies hat den großen versuchstechnischen Vorteil, daß künstlich induzierte Fließfelder nicht von einem natürlichen Fließfeld überlagert werden. Nach den Bohrprotokollen verzüngt sich der Erzgang ca. 40 m unter Stollenniveau, ist lateral versetzt und undurchlässiger, wodurch ein künstlich erzeugtes Fließfeld auch vertikal begrenzt ist

(VEULLIET 1994). Da ferner das hydrothermal überprägte Nebengestein des Erzganges im Vergleich zum Erzgang selbst sehr gering durchlässig ist, kann man das hydraulische System des Erzgangs als zweidimensionales vertikal-ebenes Strömungssystem paralleler Klüfte mit freier Wasseroberfläche beschreiben.

## 4.2 Cambridgeshire (UK)

Die Cambridgeshire Research Site liegt ungefähr 20 km südlich von Cambridge (Abb. 4.5). Es handelt es sich bei dem Standort um eine Mülldeponie in einem ehemaligen Abbaubereich der 4 - 9 m mächtigen quartären Tälereiese, die hier den Middle Chalk überlagern.

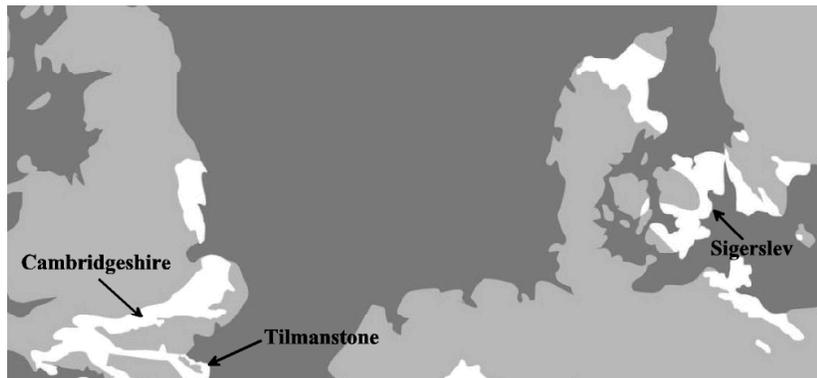


Abb. 4.5: Ausbisskarte der Kreidekalkvorkommen (weiß) und Versuchsstandorte in Europa (BLUM 2000)

In der Deponie wurde von 1957 - 1977 und 1981 - 1987 vorwiegend Hausmüll eingelagert. Luftbilder aus dem Jahr 1946 und 1988 lassen vermuten, daß die Basis der Deponie direkt auf dem Middle Chalk im Grundwasserschwankungsbereich liegt (WILLIAMS et al. 1997). Die Deponiesicherung basierte auf dem Verdünnungs- bzw. Verteilungsprinzip. Es konnten jedoch geringe Schadstoffkonzentrationen in dem liegenden Middle Chalk Aquifer nachgewiesen werden (WILLIAMS et al. 1997). Die Grundwasserströmungsrichtung und der Stoffaustrag im Testfeld sind NNW gerichtet. In einem Pumpversuch bestimmten WILLIAMS & BOLAND 1997) Durchlässigkeiten für den Middle chalk im Bereich der Deponie zwischen  $1,02$  und  $1,4 \text{ md}^{-1}$ , wobei die an Bohrkernen gemessenen

Matrixdurchlässigkeiten zwischen  $1,46 \text{ E-6}$  und  $13,8 \text{ E-6 md}^{-1}$  liegen. Eine zusammenfassende Beschreibung über die Hydrogeologie und über Stofftransportmodellierungen im Testgelände gibt GRIFFITHS (1999).

### 4.3 Tilmanstone (UK)

Tilmanstone liegt in Südosten Englands (Abb. 4.5) in der Grafschaft Kent. Von 1907 bis 1974 wurde in der Region Kohlebergbau betrieben. Da die Kohleflöze unterhalb der Chalk-Formation von Kent liegen, war eine Wasserhaltung nötig. Hierbei wurde das salzhaltige Grubenwasser in Lagunen oder direkt oberflächlich versickert. Mit dem Grubenwasser wurden in dieser Periode schätzungsweise 318 000 Tonnen Salz gefördert, wovon nur etwa 15 % oberirdisch über kleinere Flüsse in die Nordsee abfloß. Der überwiegende Teil infiltrierte in den Chalk-Grundwasserleiter und kontaminierte diesen über eine Fläche von  $27 \text{ km}^2$  und bis in eine Tiefe von 150 m u.NN (Abb. 4.6).

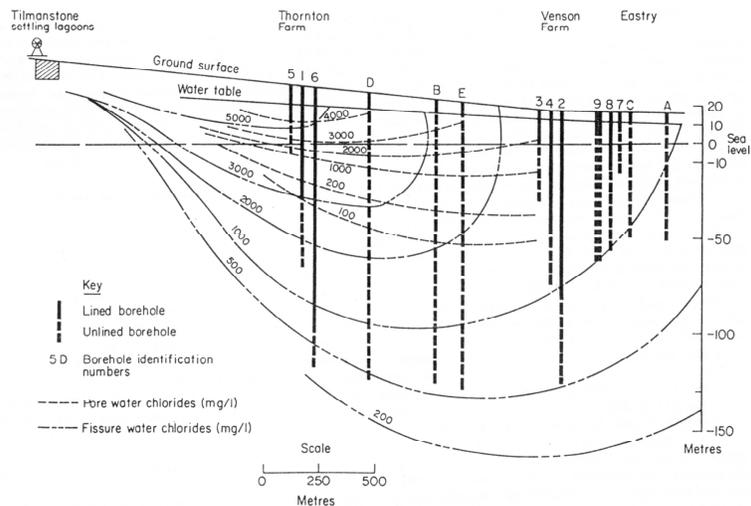


Abb. 4.6: Schnitt durch die Kontaminationsfahne von Tilmanstone mit den Angaben über die Kluft- und Matrixsalinität (HEADWORTH et al. 1980)

Die Chloridkonzentrationen liegen zwischen 200 und 5000 mg/L. Im tieferen Grundwasserleiter sind hohe Chloridkonzentrationen an gut entwickelte Klüfte gebunden.

Der Kreidekalk in Südosten Englands baut sich aus dem Upper und Middle Chalk auf, die in Tilmanstone eine Mächtigkeit von ca. 200 m erreichen. Der Kreidekalk ist in harte und weiche Bänder unterteilt, wobei die harten Bänder sowie dünne Mergellagen niedrigere Permeabilitäten zeigen und dadurch als hydraulische Barrieren fungieren können (HEADWORTH et al. 1980). Der Chalk fällt mit 1-2° in Richtung NNE ein und weist eine Hauptkluftrichtung von NE-SW (CARNEIRO 1996) auf, entsprechend breitet sich die Kontaminationsfahne in nordöstlicher Richtung aus. CARNEIRO (1996) beschreibt die Abnahme der Chloridkonzentration am Standort mit einer negativen Exponentialfunktion, eine Trinkwasserentnahme ist danach erst wieder 2050 bis 2060 möglich.

#### 4.4 Sigerslev (DK)

Bei dem Versuchsstandort Sigerslev handelt es sich um einen aktiven Schreibkreidesteinbruch der Firma Faxse Kridt A/S in der Nähe der gleichnamigen Ortschaft auf der dänischen Insel Seeland, rund 60 km südlich von Kopenhagen (Abb. 4.5). Der Steinbruch liegt am Stevns Klint, bekannt durch den 10 km vom Steinbruch entfernten Aufschluß Holtug, in dem die Kreide/Tertiärgrenze durch eine 0,5 - 3 cm dicke, kontinuierlich gelblich-braune Tonlage (Fish Clay) mit abnormal hoher Iridiumkonzentration markiert ist (SKJERNAA 1998).

Das im Steinbruch aufgeschlossene Maastrichtian lagerte sich am Südrand des Dänischen Beckens ab und besteht aus nahezu horizontal geschichtetem (0°-4° NW) Kreidekalk mit Bankmächtigkeiten von 20 bis 50 cm und vereinzelt Flintlagen. Die Flintlagen treten in Abständen von 1-3 m auf und machen ungefähr 5 % des Gesamtvolumens aus (FRYKMAN 1994). Die nur geringe Faltung der Schichten mit NW-SE gerichteter Achse ist auf eine späte alpine Kompressionskomponente zurückzuführen (frdl. Mittlg. NYGAARD 2000). Mit der Erosion von ca. 1000 m Sediment im Tertiär erfolgt eine isostatische Hebung des Gebietes, die horizontale Entlastungsklüfte zur Folge hatte. Der Kreidekalk im Steinbruch ist intensiv geklüftet und seine Matrixporosität schwankt zwischen 42-50 % (FRYKMAN 1994). Der Abstand der schichtparallelen Klüfte schwankt zwischen 0,2 und 0,7 m, wobei die mittleren Abstände mit der Tiefe von 0,2 m (0 - 15 m u. GOK) auf 0,4 m (15 - 30 m u. GOK) zunehmen. Die

laterale Ausdehnung der Klüfte beträgt mehrere Zehner Meter, einzelne Schichten keilen dann aus und die subhorizontalen Klüfte terminieren gegeneinander. Das vertikale Kluftsystem weist im Testfeld vier Hauptkluftrichtungen ( $175^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $145^\circ$  und  $60^\circ$ ) auf. Die  $175^\circ$  und  $20^\circ$  Richtungen stellen dabei vorwiegend multi-layer Klüfte, die  $60^\circ$  Richtung nahezu ausnahmslos intra-layer und single-layer Klüfte dar. Eisen- und Manganablagerungen als Anzeichen hydraulischer Aktivität sind auf den  $175^\circ$  und  $20^\circ$  streichenden Klüften festgestellt worden. Im Steinbruch zu beobachtende hydraulisch aktive Klüfte sind mit einer Streichrichtung von ca.  $30^\circ$  dem  $20^\circ$ -Kluftsystem zuzuordnen. Nach den Auswertungen aller Kluftmessungen und hydrogeologischen Beobachtungen stellen Multi-layer Klüfte und hier verstärkt die  $20^\circ$  streichenden Klüfte bevorzugte Fließwege dar. Thermographische Untersuchungen vom GEUS an verschiedenen Aufschlußwänden zeigen aber einen Hauptabfluß über die horizontalen Klüfte. Bevorzugte horizontale Abflußbahnen konnten auch durch die Korrelation von Wasserzutrittsmaxima in geophysikalischen Wärmepulsmessungen (heat-pulse-logs, durchgeführt von GEUS) verschiedener Bohrlöcher (ST3 und ST5) und deren Kernaufnahmen den hochporösen Bereichen im Hangenden von Flintlagen zugeordnet werden. Aufgrund der Drainagewirkung der Aufschlußwände bzw. der Grundwasserentnahme während der heat-pulse-Messungen müssen diese beobachteten horizontalen Fließkomponenten als Abfluß der vertikalen Klüften auf einer horizontalen stauenden Kluftfläche bzw. Feuersteinlage (BLUM 2000) interpretiert werden. Aus geometrischen Überlegungen ist zu vermuten, daß unter ungestörten Verhältnissen an den Kreuzungspunkten zwischen vertikalen und horizontalen Klüften aufgrund der dort erhöhten Kluftöffnungsweiten eine Abflußkonzentration (*cubic law*) stattfindet.

Im Rahmen des FRACFLOW-Projektes wurden von der AGK in Zusammenarbeit mit israelischen und dänischen Projektpartnern zwei Tracerversuche in Sigerslev durchgeführt. Die für thermographische Untersuchungen (s.o.) hinter einer Aufschlußwand angelegten Bohrlöcher ST12 und ST13 wurden aufgrund ihres geringen Abstandes zueinander als einzig mögliche Konstellation für einen Tracertest unter künstlich induziertem Gradienten (Monopolversuch) ausgewählt. In dem Monopoltest konnte jedoch durch die Nähe der Bohrlöcher zur Aufschlußwand über dem Restwassersee (Abb. 4.7) und einer daraus resultierenden ausgeprägten 'natürlichen' horizontalen Grundwasserströmung zu dieser Aufschlußwand trotz künstlicher Erzeugung eines Gradienten zwischen den Bohrlöchern kein Tracerdurchbruch beobachtet werden. Eine ausführli-

che Beschreibung und Diskussion des Versuches findet sich in BANSEMER (2000) und BLUM (2000). Zur Bestimmung der Grundwasserströmungsrichtungen im Umfeld des Steinbruches wurde ein Tracerversuch unter natürlichen Fließfeldbedingungen mit Einspeisungen in verschiedenen Bohrlöchern durchgeführt. Der aktive Abbau der Kreide zur Papierherstellung erlaubte nur den Einsatz limitierter Mengen von Salztracern. Zur Einspeisung wurden die Bohrlöcher ST2 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ST4 (KBr) und ST5 ( $\text{LiNO}_3$ ) ausgewählt (Abb. 4.7).

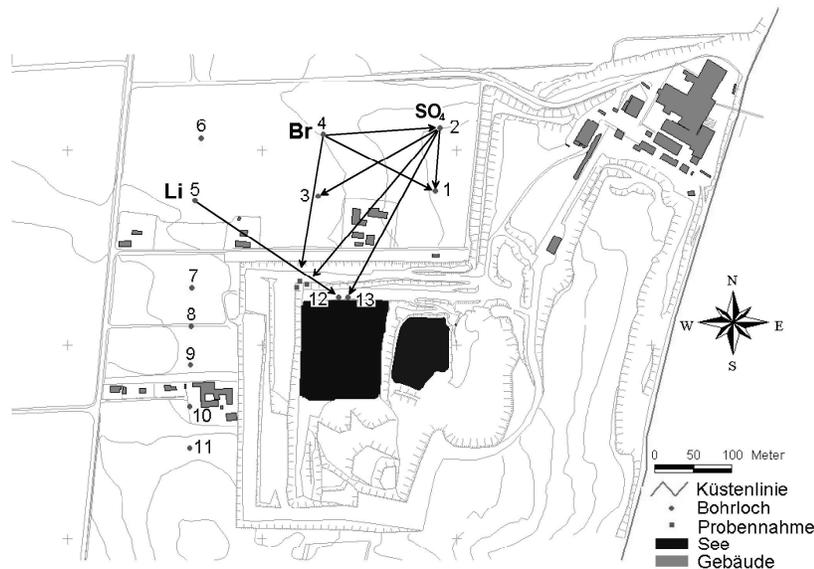


Abb. 4.7: Skizze des Kreidesteinbruchs Sigerslev (DK) mit nachgewiesenen Fließrichtungen

Die Tracer wurden jeweils in den hydraulisch aktivsten Bereich des Bohrlochs mit einem Schlauch eingegeben, wobei diese Bereiche auf Basis von Wärmepulsmessungen unter hydraulischer Anregung (durchgeführt von GEUS 1999) festgelegt wurden. Die Probennahme in Bohrlöchern und an weiteren Probennahmestellen (hydraulisch aktive Kluftausbisse) sowie die Analyse der Proben erfolgte durch israelische Projektpartner (Ben-Gurion University of the Negev, Hebrew University of Jerusalem). Die in dem Tracerversuch nachgewiesenen Fließrichtungen sind in Abb. 4.7 schematisch dargestellt. Die Fließrichtungen von Sulfat und Lithium

bestätigen die aus den Kluftaufnahmen erwartete primäre Abflußrichtung NE-SW ( $20^\circ$ ) sowie das sekundäre SE-Fließsystem ( $150^\circ$ ). Die unerwarteten südöstlichen und östlichen Transportrichtungen von Bromid (ST4  $\rightarrow$  ST2 & ST4  $\rightarrow$  ST1) können als Verschleppung der Tracer in dem ursprünglich küstenparallelen N-NE Fließsystem oder als Resultat einer extrem hohen transversalen Dispersivität in horizontalen Abflußbahnen über Flintlagen interpretiert werden. Insgesamt zeigen die tracerhydrologischen Untersuchungen die aus den Kluftaufnahmen und Wärmepulsmessungen zu erwartenden komplexen hydraulischen Verhältnisse in dem geklüfteten Kreidegrundwasserleiter.

## 4.5 Negev (IL)

Das Testgebiet Negev in der nördlichen Negev-Wüste (Abb. 4.8) liegt im Bereich der Beer Sheva Syklinale, die Teil des Syrischen Bogens ist, der sich von Syrien im Norden über Israel und Jordanien bis in den westlichen Sinai erstreckt. Die Mächtigkeit der Avdat Formation schwankt zwischen 150 und 285 m, wobei bis in einer Tiefe von 20 - 40 m eine weiße Kreide ansteht, die im Liegenden von einer grauen Kreide abgelöst wird (BAHAT & SHAVIT 1997). Die pelagische eozäne Kreidekalkformation wird von einem dünnmächtigen (kleiner 19 m) neogenen Konglomerat und von quartären Sanden und Lössen überlagert (Abb. 4.9).

In den letzten 25 Jahren wurden im nördlichen Negev eine Vielzahl chemischer Industrien an- bzw. umgesiedelt sowie die National Site for the Treatment and Isolation of Hazardous Waste seit 1975 betrieben (ASAF et al. 2000). Die Abwässer dieser Industriekomplexe wurden und werden in Verdunstungsbecken eingeleitet (Abb. 4.8), wobei erst die jüngeren Becken eine Basisabdichtung aufweisen. Das aride Klima (180 mm/a Niederschlag) und die niedrige Matrixdurchlässigkeit der eozänen Kreidekalkformation der Avdat Gruppe von etwa  $1,9 \text{ E-}8 \text{ ms}^{-1}$  wurden in den siebziger Jahren als ausreichende geologische Barriere zum Grundwasserschutz betrachtet (DAGAN 1977). Durch die intensive Klüftung ist die geologische Barriere jedoch nicht wirksam, so daß bereits 1985 in mehreren Beobachtungsmessstellen (ca. 18 m u. GOK) erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen und organischen Schadstoffen gemessen wurden (NATIV & NISSIM 1992, NATIV et al. 1995).

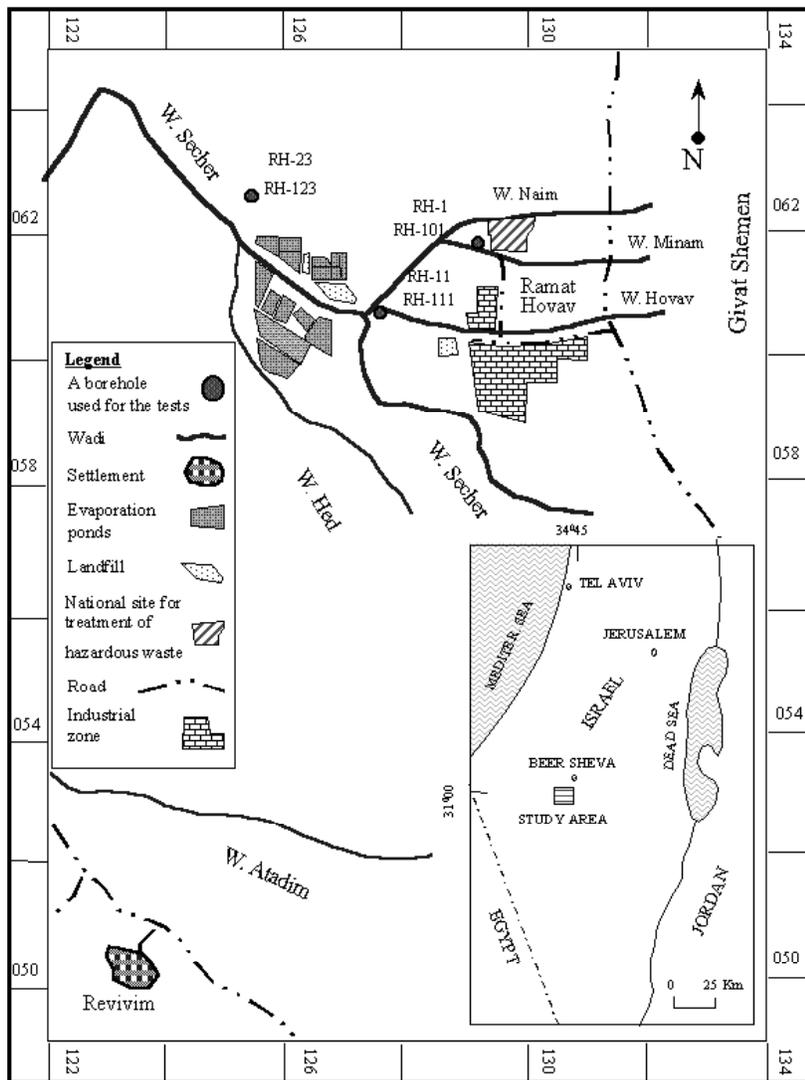


Abb. 4.8: Lage des Testgeländes Negev (ASAF et al. 2000)

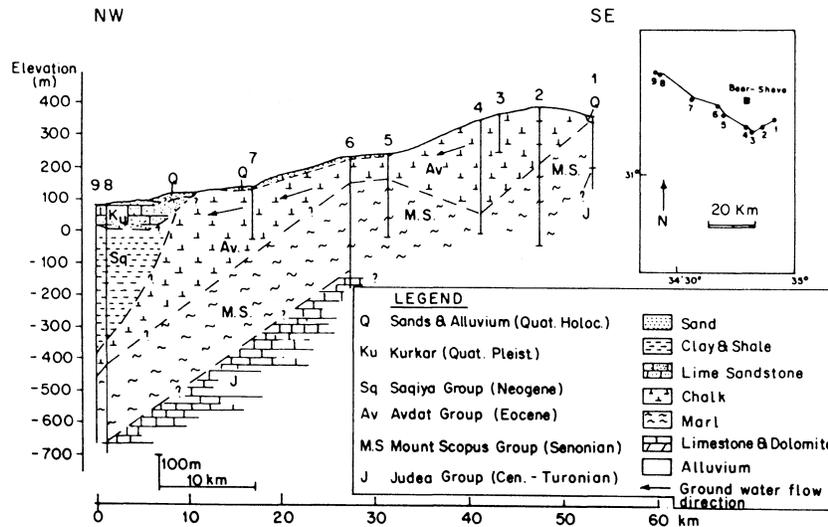


Abb. 4.9: Geologisches Profil durch das Testgelände von Negev (NATIV & NISSIM 1992)

Die Versickerung der Abwässer führte weiterhin zu einer Abnahme des Grundwasserflurabstandes von ehemals 20 bis 40 m u. GOK bis auf Oberflächenniveau bzw. zur Bildung perennierender Abflüsse in Wadis (ADAR & NATIV 2000). Durch die Anlage von Drainagegräben wird die Bildung dieser Grundwasseraustritte zur Zeit unterbunden. Das Grundwasser der Avdat Formation ist brackisch ( $1,3-12,75 \text{ mScm}^{-1}$ ) und kann nicht zur Wasserversorgung der Bevölkerung verwendet werden, aufgrund der nordwestlichen Grundwasserströmungsrichtung besteht jedoch ein Gefährdungspotential für den abstromigen Küstenaquifer der Kurkar Gruppe und aufgrund der Klüftung für den liegenden Aquifer der Judea Gruppe.

# Kapitel 5

## Ergebnisse

### 5.1 Diffusionsversuche

#### 5.1.1 Probenbeschreibung

Die Diffusionszellenversuche wurden im Rahmen des von der EU geförderten FRACFLOW-Projektes (ENV4-CT97-0441) mit Kreidekalkproben aus verschiedenen europäischen Testfeldern sowie einem israelischen Testfeld durchgeführt.

##### **Sigerslev (DK)**

Die für die Diffusionszellenversuche verwendeten Proben aus Sigerslev (DK) stammen aus dem Bohrloch ST-13 und einer Tiefe von rund 29 m. Für die von BANSEMER (2000) durchgeführten mineralogischen Analysen wurden aufgrund limitierten Probenmaterials oberflächennah entnommene Probenblöcke von 20-30 cm Durchmesser verwendet. Die Proben können jedoch aufgrund der Homogenität des Kreidekalkes im Steinbruch als repräsentativ angesehen werden. Der nur gering verfestigte Kreidekalk zeigt bei makroskopischer Betrachtung weder Schichtung noch Sedimentstrukturen und ist daher ausgesprochen homogen. Im Dünnschliff wird deutlich, daß die homogene mikritische Matrix aus lithifiziertem Karbonatschlamm mit eingebetteten pelagischen Mikrofossilien (Bioklasten, 5-10 Vol.-%) besteht. Nach der Klassifikation von FOLK (1962) ist der dänische Kreidekalk ein biogenführender Mikrit. Die mineralogische Zusammensetzung sowie der TOC-Gehalt sind in Tab. 5.1 gegeben.

### Cambridgeshire (UK)

Die Proben aus der Cambridgeshire Research Site entstammen einer Tiefe von rund 13 m und sind stratigraphisch dem *Middle Chalk* zuzuordnen. Aufgrund der brekziösen Ausbildung konnten keine für Diffusionszellenversuche geeigneten Proben aus den Kernen präpariert werden. Es wurden mit diesen Proben ausschließlich Batchversuche durchgeführt. Die eckigen, nur schwach untereinander verfestigten Gesteinsfragmente mit einem Durchmesser von 1-10 cm befinden sich in einer feinkörnigen Matrix desselben Materials. In der Dünnschliffaufnahme ist im Vergleich zur dänischen Probe ein höherer Anteil an Bioklasten (20 Vol.-%) festzustellen (BANSEMER 2000). Nach FOLK (1962) handelt es sich um einen Biomikrit, bei durchaus gleichen mikrostrukturellen Merkmalen wie der dänische Kreidekalk. Die mineralogische Zusammensetzung findet sich in Tab. 5.1, wobei die höheren Illit- und Quarzanteile den gegenüber der dänischen Kreide geringeren Reinheitsgrad bedingen.

Tab. 5.1: Mineralogie der europäischen Kreidekalkproben (BANSEMER 2000)

| Mineral | Sigerslev (DK)  | Cambridgeshire (UK) |
|---------|-----------------|---------------------|
|         | Anteil [Gew.-%] |                     |
| Kalzit  | 98,13           | 91,96               |
| Quarz   | 0,82            | 3,11                |
| Illit   | 0,47            | 4,06                |
| Apatit  | 0,59            | 0,33                |
| Hämatit | 0,06            | 0,38                |
| Rutil   | 0,01            | 0,06                |
| TOC     | 0,033           | 0,048               |

### Negev (IL)

Die für Diffusionszellen- und Batchversuche verwendeten Proben aus dem israelischen Testgebiet in der Negev-Wüste (Kap. 4.5) entstammen zwei unterschiedlichen stratigraphischen Einheiten, der bis rund 40 m u. GOK anstehenden weißen Kreide und der im Liegenden bis zu einer Teufe von 150-285 m anstehenden grauen Kreide (BAHAT & SHAVIT 1997). Die makroskopisch homogenen weißen Kreidekalkproben stammen aus der Bohrung RH23 aus einer Tiefe von rund 24 m. Sie weisen gegenüber den europäischen Proben eine deutlich höhere mechanische Festigkeit auf und sind dementsprechend einfacher für die Versuche vor-

zubereiten. In der Dünnschliffaufnahme der weißen Kreide ist ein hoher Fossilienanteil (Radiolarien, Seeigelstachel und Foraminiferen) in einer mikritisch ausgebildeten Matrix zu erkennen (STEGER 1998). Die graue Kreide entstammt aus der Bohrung RH123 und einer Tiefe von rund 113m u. GOK. Makroskopisch wie auch im Dünnschliff ist bei ansonsten gleichen mikrostrukturellen Merkmalen wie der weißen Kreide der deutlich höhere Organikanteil an der Graufärbung zu erkennen. Der sehr hohe Organikanteil (s. Tab. 5.2) stellt für Israel vermutlich den höchsten Wert im Eozän dar (frdl. Mittlg. GEOLOGICAL SURVEY OF THE STATE OF ISRAEL 1998). Die organische Substanz liegt in Form aliphatischer Verbindungen mit einer sehr hohen Sorptionskapazität vor (frdl. mündl. Mitt. WEFER-ROEHL 1998). Beide israelischen eozänen Kreidekalke sind nach FOLK (1962) als Biomikrite zu bezeichnen. Während WEFER-ROEHL et al. (1999) die weiße Kreide als oxidierte Form der grauen Kreide interpretieren, deuten tonmineralogische Untersuchungen vom GEUS auf eine unterschiedliche Genese der beiden Kreidearten hin (frdl. mündl. Mittlg. E. NYGAARD 2000). Die mineralogischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.2 gegeben.

Tab. 5.2: Mineralogie der israelischen Kreidekalkproben (frdl. Mittlg. GEOLOGICAL SURVEY OF THE STATE OF ISRAEL 1998)

| Mineral        | Weißer Kreide   | Graue Kreide |
|----------------|-----------------|--------------|
|                | Anteil [Gew.-%] |              |
| Kalzit         | 80              | 93           |
| Klinoptilolith | 10              | 2            |
| Opal           | 6               | 1,3          |
| Quarz          | 2               | 1,6          |
| Tonminerale    | 2               | 2            |
| TOC            | 0,042           | 1,092        |

### 5.1.2 Molekulare Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionszellenversuche wurden mit verschiedenen, häufig für Tracerversuche genutzten Stoffen (s. Tab. 5.3), sowie mit den organischen Schadstoffen o-Xylol als Vertreter der BTEX-Gruppe und Naphtalin als Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK's) durchgeführt. Die molekularen Diffusionskoeffizienten der verwendeten Stoffe sind in Tabelle 5.3 gegeben, wobei die Diffusionskoeffizienten für

die Moleküle nach Gl. 2.19 bei 20°C (entsprechend den Literaturangaben des molaren Volumens) und für die Ionen von LI & GREGORY (1974) nach Gl. 2.20 bei 25°C berechnet wurden.

Tab. 5.3: Molekulare Diffusionskoeffizienten der verwendeten Stoffe (Ionen bei 25°C, Moleküle bei 20°C)

| Substanz         | Molekül-<br>durchm.<br>[Å] | Molares<br>Volumen <sup>a</sup><br>[cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ] | $D_m$<br>[cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |
|------------------|----------------------------|---|---|
| Deuterium        | 1,7 <sup>e</sup>           | -   | 2,13 E-5                                    |
| Lithium, hydrat. | 6,4 <sup>e</sup>           | -   | 1,03 E-5 <sup>f</sup>                       |
| Natrium          | 5 <sup>d</sup>             | -   | 1,33 E-5 <sup>f</sup>                       |
| Chlorid          | 4 <sup>d</sup>             | -   | 2,03 E-5 <sup>f</sup>                       |
| Bromid           | 3,6 <sup>e</sup>           | -   | 2,01 E-5 <sup>f</sup>                       |
| Naphtionat       | -                          | 243,7   | 5,20 E-6                                    |
| Uranin           | 9,6 <sup>b</sup>           | 310   | 4,51 E-6                                    |
| Pyranin          | 11,0 <sup>b</sup>          | 362,5   | 4,11 E-6                                    |
| Eosin            | -                          | 403,2   | 3,87 E-6                                    |
| Amidorhodamin G  | ca. 20 <sup>d</sup>        | 543   | 3,24 E-6                                    |
| Sulforhodamin B  | -                          | 587,4   | 3,10 E-6                                    |
| o-Xylol          | 5,9 <sup>b</sup>           | 140,4   | 7,19 E-6                                    |
| Naphthalin       | 7,2 <sup>b</sup>           | 147,6   | 6,98 E-6                                    |

<sup>a</sup> REID (1977), <sup>b</sup> HUTTENLOCH (2000), <sup>c</sup> HOLLEMAN & WIBERG (1995)

<sup>d</sup> REEVES (1979), <sup>e</sup> STUMM & MORGAN (1996), <sup>f</sup> LI & GREGORY (1974)

Die oben aufgeführten molekularen Diffusionskoeffizienten werden sowohl für die Berechnung der relativen Diffusivitäten  $D'$  (Kap. 5.1.4), als auch in den Stofftransportmodellierungen (Kap. 5.3 und 5.4) verwendet.

### 5.1.3 Effektive Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionszellenversuche wurden bei 22°C Raumtemperatur nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Vorgehensweise im Rahmen verschiedener Diplomarbeiten (STEGGER 1998, BLUM 2000, BANSEMER 2000) durchgeführt. Typische in den Meßzellen gemessene Durchbruchkurven sind in Abbildung 3.2 und 5.1 dargestellt.

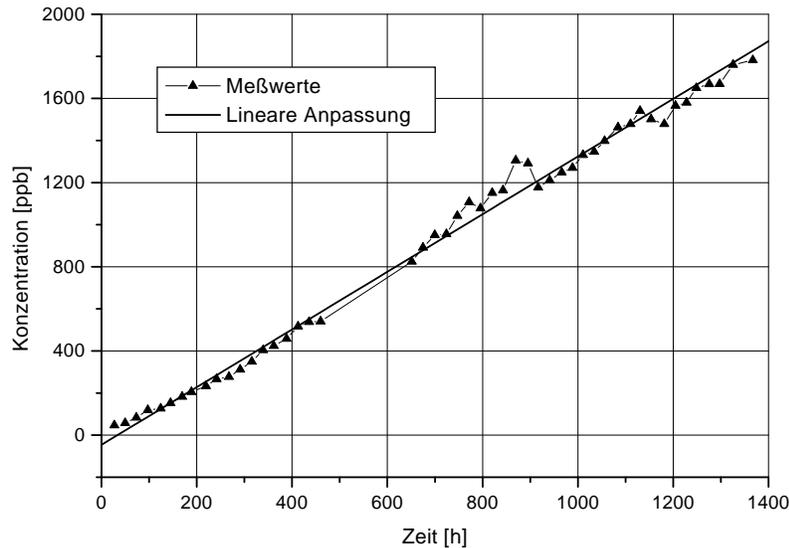


Abb. 5.1: Beispiel einer o-Xylol-Durchbruchskurve (Sigerslev (DK))

In beiden Abbildungen ist die instationäre Phase der Konzentrationsentwicklung sichtbar. Die Auflösung bei der o-Xylol-Durchbruchskurve der dänischen Kreide (Abb. 5.1) reichte leider nicht für eine instationäre Anpassung (Gl. 3.1) aus. Da die minimalen Anfangskonzentrationen im Bereich der analytischen Nachweisgrenzen lagen, konnten alle Versuche mit o-Xylol und Naphtalin generell nur mit dem linearen Modell (Gl. 3.2) ausgewertet werden. Die Streuung der Meßwerte in Abbildung 5.1 ist im wesentlichen meßtechnisch bedingt, z.T. waren Neukalibrierungen des Gaschromatographen erforderlich. Zusätzlich führte ein Totalausfall des Gaschromatographen zu einer Unterbrechung der Meßreihe.

Bei den Diffusionszellen mit israelischen Kreidekalken und o-Xylol sowie Naphtalin wurde trotz der Zugabe von 0,1% Natriumazid bzw. 0,1-% Quecksilberjodid (Kap. 3.1.1) ein biologischer Abbau beobachtet (Abb.

5.2). Als Naphtalinabbauprodukte wurden bei einer Analyse (Gaschromatographie/Massenspektrometrie) durch das Institut für Biogeochemie und Meereschemie der Universität Hamburg als Hauptkomponenten der polaren Fraktion Naphtochinonstrukturen festgestellt. Diese Naphtochinonstrukturen werden bei der kometabolischen Transformation durch Pilze oder bei der unspezifischen radikalischen PAK-Oxidation durch ligninabbauende Enzyme von Weißfäulepilzen gebildet (MAHRO & KÄSTNER 1993). Weiterhin konnte Salicylsäure, ein zentraler Metabolit beim bakteriellen Naphtalin-Abbau (GRUND et al. 1992), in der Probe nachgewiesen werden. Die Untersuchungen deuten somit auf einen mikrobiellen Naphtalinabbau unter anaeroben Bedingungen. Um auch einen anaeroben Abbau (Natriumazid verhindert nur einen aeroben Abbau) in den nachfolgenden Versuchen zu verhindern, wurden die Zellen der weiteren Naphtalinversuchsreihen zusätzlich mit 0,1 % Quecksilberchlorid vergiftet.

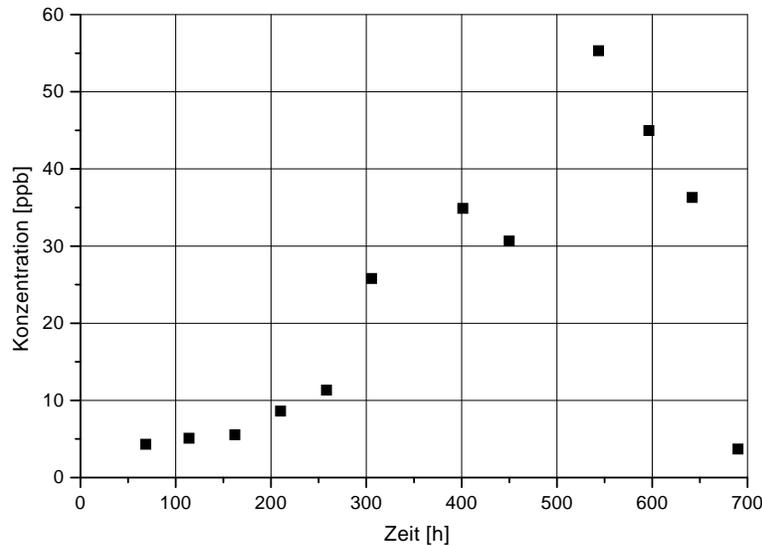


Abb. 5.2: Biologischer Abbau von Naphtalin (Weiße Kreide (IL))

Für die graue israelische Kreide konnte aufgrund des Abbaus trotz jeweils zweifacher Wiederholung kein Diffusionszellenversuch mit Naphtalin oder o-Xylol erfolgreich abgeschlossen werden. Sowohl Naphtalin als

auch o-Xylol wurden bei den Versuchsreihen selbst in den Vorratszellen nahezu vollständig abgebaut, in den Meßzellen konnten sie nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Im Unterschied dazu setzte der Abbau bei den Versuchen mit der weißen israelischen Kreide erst nach einem Monat, dann aber exponentiell ein, d.h. in diesen Proben konnte sich die Mikrofauna vermutlich aufgrund des limitierteren Kohlenstoffangebotes (0,042 Gew.-% im Vergleich zu 1,092 Gew.-%, s. Tab. 5.2) nicht so schnell wie in den grauen Kreideproben entwickeln. Die Auswertung dieser einen Abbau aufweisenden Kurven erfolgte folglich nur bis zum Wendepunkt der Kurven. Die Versuche mit dänischen und englischen Kreidekalkproben von unkontaminierten bzw. mit Chlorid kontaminierten Standorten zeigten keinen Abbau. Daher kann davon ausgegangen werden, daß sich in den israelischen Proben eine bereits adaptierte Mikrofauna gebildet hat. Genauere Untersuchungen über die Abbauraten in einer Kreidematrix fehlen, jedoch muß nach derzeitigem Kenntnisstand für die graue Kreide von einem sehr schnellen, vollständigen Abbau im untersuchten Konzentrationsbereich (Naphtalin bis  $25 \text{ mgL}^{-1}$ , o-Xylol bis  $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) ausgegangen werden. Der biologische Abbau von o-Xylol und Naphtalin in der israelischen Kreide verhindert eine diffusive Stoffausbreitung bzw. Speicherung in der Matrix über längere Zeiträume. Für eine realistische Prognose des Stofftransportes organischer Schadstoffe in israelischen Kreidekalken müssen daher biologische Abbauraten berücksichtigt werden.

Eine Zusammenstellung der in den Versuchen ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten, Kapazitätsfaktoren und separat bestimmten Porositäten für die Kreidekalke gibt Tab. 5.4. Die mit hochgestellten Zahlen gekennzeichneten Tracer geben die Nummer der Multitracerversuche, d.h. der Diffusionszellenversuchen mit Tracercocktails, an.

Obwohl insbesondere die Fluoreszenstracer und Ionen als vergleichbare, nicht reaktive Markierungstoffe angesehen werden, können deutliche Unterschiede im Diffusions- und Sorptionsverhalten (Kapazitätsfaktor  $\alpha$ ) festgestellt werden. Bei Porositäten zwischen rund 21 und 39 % weisen die weißen israelischen Kreideproben effektive Diffusionskoeffizienten zwischen  $9,19 \text{ E-8 cm}^2\text{s}^{-1}$  für Uranin und  $6,22 \text{ E-7 cm}^2\text{s}^{-1}$  für Lithium auf. Trotz deutlich höherer Porositäten (rund 45 %) haben die grauen Kreidekalkproben vergleichbare effektive Diffusionskoeffizienten für die Fluoreszenstracer. Für die dänischen Kreidekalke aus Sigerslev mit sehr hohen Porositäten von 45 bis 51,4 % wurden effektive Diffusionskoeffizienten zwischen  $4,71 \text{ E-7 cm}^2\text{s}^{-1}$  für Naphtalin und  $3,87 \text{ E-6 cm}^2\text{s}^{-1}$  für Deuterium bestimmt.

Tab. 5.4: Effektive Diffusionskoeffizienten, Kapazitätsfaktoren, Porositäten und relative Diffusivitäten der Kreidekalke (Multitracerversuche und Kapazitätsfaktoren für Pyranin sind kursiv dargestellt)

|   | $D_e$ [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] | $\alpha$ [-] | $\epsilon$ [%] | $D'$ [-] |
|---|--|--------------|----------------|----------|
| <b>Negev, weiße Kreide (IL)</b>                   |  |              |                |          |
| Lithium   | 6,22 E-7                                 | 0,43         | 38,9           | 0,0604   |
| Naphthalin  | 2,49 E-7                                 | 0,66         | 20,9           | 0,0357   |
| Naphthalin  | 8,72 E-7                                 | 2,04         | 32,9           | 0,1249   |
| o-Xylol   | 4,85 E-7                                 | 0,53         | 33,8           | 0,0675   |
| o-Xylol   | 2,31 E-7                                 | 0,63         | 25,5           | 0,0322   |
| Pyranin   | 1,07 E-7                                 | <i>1,65</i>  | 30,8           | 0,0260   |
| Uranin  | 9,19 E-8                                 | 0,39         | 35,2           | 0,0204   |
| <b>Negev, graue Kreide (IL)</b>                   |  |              |                |          |
| Uranin  | 3,46 E-7                                 | 0,97         | 45,2           | 0,0767   |
| Pyranin   | 2,78 E-7                                 | <i>2,40</i>  | 43,8           | 0,0677   |
| <b>Sigerslev (Dk)</b>                             |  |              |                |          |
| Naphthalin  | 4,71 E-7                                 | 0,55         | 35,3           | 0,0675   |
| o-Xylol   | 1,55 E-6                                 | 0,75         | 46,0           | 0,2158   |
| o-Xylol   | 1,52 E-6                                 | 1,13         | 45,5           | 0,2114   |
| <sup>1</sup> <i>Amidorhodamin G</i>               | 7,57 E-7                                 | 2,90         | 51,4           | 0,2335   |
| <sup>1</sup> <i>Deuterium</i>                     | 4,20 E-6                                 | 1,20         | 51,4           | 0,1972   |
| <sup>1</sup> <i>Lithium</i>                       | 5,90 E-7                                 | 1,07         | 51,4           | 0,0573   |
| <sup>1</sup> <i>Uranin</i>                        | 1,79 E-6                                 | 2,63         | 51,4           | 0,3971   |
| <sup>2</sup> <i>Deuterium</i>                     | 3,87 E-6                                 | 1,11         | 49,9           | 0,1817   |
| <sup>2</sup> <i>Eosin</i>                         | 9,39 E-7                                 | 1,20         | 49,9           | 0,2427   |
| <sup>2</sup> <i>Sulforhodamin B</i>               | 8,45 E-7                                 | 1,41         | 49,9           | 0,2724   |
| <sup>3</sup> <i>Lithium</i>                       | 1,02 E-6                                 | 1,26         | 44,4           | 0,0993   |
| <sup>3</sup> <i>Natiumnaphtionat</i>              | 1,31 E-6                                 | 1,59         | 44,4           | 0,2513   |
| <sup>3</sup> <i>Pyranin</i>                       | 6,79 E-7                                 | <i>2,57</i>  | 44,4           | 0,1651   |
| <sup>4</sup> <i>Amidorhodamin G</i>               | 6,68 E-7                                 | 1,83         | 44,0           | 0,2932   |
| <sup>4</sup> <i>Uranin</i>                        | 1,32 E-6                                 | 1,50         | 44,0           | 0,2062   |
| <b>Tilmanstone (UK)</b>                           |  |              |                |          |
| Naphthalin  | 5,85 E-7                                 | 0,97         | 41,3           | 0,0838   |
| <sup>1,2,3,4</sup> <i>Multitracerversuche 1-4</i> |  |              |                |          |

Die Diffusionskoeffizienten liegen somit teilweise eine Zehnerpotenz über den Werten für die israelische Kreide. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der englischen Kreidekalkproben konnte nur eine geeignete Probe aus dem zur Verfügung stehenden Bohrkern aus Tilmanstone präpariert werden, sie weist bei einer Porosität von 41 % einen Diffusionskoeffizienten von  $6,47 \text{ E-}7 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  für Naphtalin auf, minimal höher als die dänische und die israelische Probe.

Die bestimmten Diffusionskoeffizienten sind generell mit den Literaturwerten für englische und israelische Kreidekalken vergleichbar. HILL (1984) bestimmte in Diffusionszellenversuchen scheinbare Diffusionskoeffizienten für verschiedene Anionen in englischen Kreidekalken von  $0,28 - 3,23 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Da HILL (1984) seine Versuche auch an gebrochenen d.h. geklüfteten Kreideproben durchgeführt hat und daher mit anderen Porositäten (Matrix- vs. Klufftporosität) gearbeitet hat, sind seine höheren Diffusionskoeffizienten nur bedingt vergleichbar. GOODY et al. (1996) bestimmte in Eindringversuchen mit englischen Kreideproben scheinbare Diffusionskoeffizienten für Chlorid und Bromid zwischen  $2,5$  und  $8,8 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , GRATHWOHL (1998) in Diffusionszellenversuchen effektive Diffusionskoeffizienten für Jodid von  $2,54 - 2,88 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Die von POLAK et al. (2000) berichteten scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Bromid in den auch hier untersuchten weißen und grauen israelischen Kreidekalken von  $1,2 - 2,55 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  sind direkt mit dem hier bestimmten scheinbaren Diffusionskoeffizienten für Lithium von  $1,4 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  (Gl. 2.24) vergleichbar.

Die Variationen der effektiven Diffusionskoeffizienten können nur unzureichend durch die unterschiedlichen Porenradialverteilungen (Abb. 5.3) erklärt werden. Zwar stimmt das Verhältnis der effektiven Diffusionskoeffizienten in den israelischen und dänischen Kreidekalken mit dem Verhältnis der mittleren Porenradialen ( $0,15 \mu\text{m}$  (IL, weiß)  $< 0,4 \mu\text{m}$  (IL, grau)  $< 0,6 \mu\text{m}$  (DK)) überein, doch entspricht es auch der Abfolge der mittleren Gesamtporositäten. Der nur scheinbare Zusammenhang zwischen mittleren Porenradialen und Diffusionskoeffizienten wird an der englischen Probe (Tilmanstone) deutlich, die mit  $0,35 \mu\text{m}$  einen kleineren mittleren Porenradius aber bei einer größeren Gesamtporosität auch einen geringfügig größeren effektiven Diffusionskoeffizienten (für Naphtalin) als die dänische Kreide aufweist. Die Abfolge der effektiven Diffusionskoeffizienten in Tab. 5.4 kann folglich nicht durch die mittleren Porenradialen erklärt werden. Die um rund drei Zehnerpotenzen kleineren Moleküldurchmesser (s. Tab. 5.3) lassen schon aus theoretischen Überlegungen keinen signifikanten Einfluß der mittleren Porenradialen erwarten.

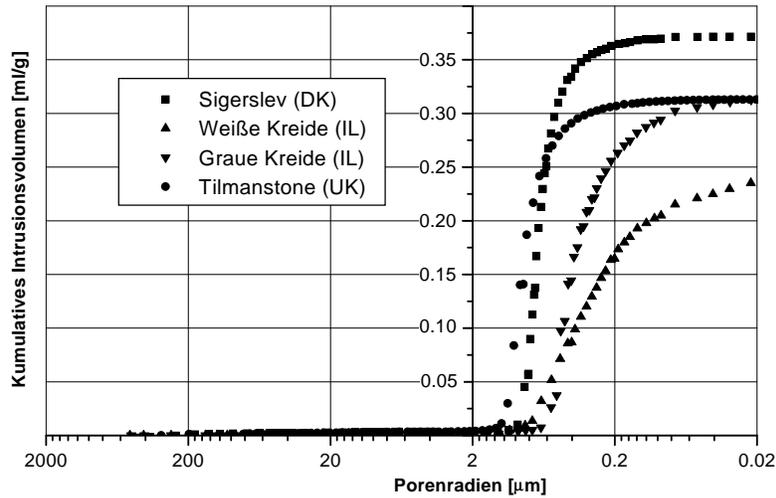


Abb. 5.3: Typische Porenradienverteilungen der untersuchten Kreidekalke

Das Sorptionsverhalten der verwendeten Stoffe, ausgedrückt durch den Kapazitätsfaktor  $\alpha$ , zeigt einige Auffälligkeiten. Insbesondere wurden die höchsten Kapazitätsfaktoren in Einzeltracerversuchen mit 2,4 und 1,65 für Pyranin beobachtet. Obwohl Pyranin bislang als konservativer, d.h. sehr gering sorptiver Tracer gilt (BEHRENS 1994, REICHERT 1991), zeigt Pyranin in den Diffusionszellenversuchen mit Kreideproben unter neutralen bis basischen pH-Bedingungen klar sorptives Verhalten. Die Kapazitätsfaktoren entsprechen dabei gemäß Gl. 2.8 Verteilungskoeffizienten von 1,36 und 0,92  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  für graue und weiße israelische Kreideproben. Da die Kapazitätsfaktoren theoretisch auch durch eine extrem hohe Anzahl von dead-end-Poren (vgl. Kap. 2.3.2) begründet sein könnten, wurde das Verhalten in Batchversuchen weiter untersucht (Kap. 5.2). Auch in den Batchversuchen zeigt Pyranin eine, wenn auch geringere Sorption mit einem maximalen Verteilungskoeffizienten von 0,76  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  für die graue israelische Kreide. Die Verteilungskoeffizienten der anderen Kreiden (0,46 - 0,62  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) überschreiten dabei immer noch die in den Batchversuchen bestimmten Verteilungskoeffizienten für

o-Xylol in den weißen Kreiden (vgl. Tab. 5.6 und 5.7)). Pyranin muß nach dem derzeitigen Kenntnisstand daher als sorptiver Tracer in der Kreide beurteilt werden. Dieses unerwartete Verhalten von Pyranin sollte daher unter natürlichen Bedingungen in einem Tracerversuch weiter untersucht werden.

Bei den von BANSEMER (2000) durchgeführten Multitracerdiffusionsversuchen wurden systematisch höhere Kapazitätsfaktoren als in den Einzeltracerversuchen bestimmt. Sie scheinen ein Indiz für Wechselwirkungen der Tracer untereinander zu sein (s.u.), wodurch die Dauer der instationären Phase verlängert wird. Aufgrund dieser offensichtlichen Überlagerung werden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Beurteilung der sorptiven Eigenschaften der Tracer herangezogen.

Die Kapazitätsfaktoren für die organischen Schadstoffe zeigen erwartungsgemäß das sorptive Verhalten an. Auffällig ist, daß sie generell niedriger als die für Pyranin bestimmten Werte sind. Für o-Xylol berechnen sich Verteilungskoeffizienten (Gl. 2.8) zwischen 0,13 und 0,22  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  für die weiße israelische Kreide bzw. 0,20 und 0,45  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  für die dänische Kreide. Die Werte stimmen gut mit den in Batchversuchen am gleichen Probenmaterial ermittelten Verteilungskoeffizienten (s. Tab. 5.7,  $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1} = 1 \text{ Lkg}^{-1}$ ) überein. Für Naphtalin berechnen sich Verteilungskoeffizienten von 0,34 bzw. 1,21 (beide weiße Kreide IL), 0,17 (DK) und 0,42 (UK)  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Der in Batchversuchen an weißen israelischen Kreideproben ermittelte Verteilungskoeffizient von 1,15  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  weicht deutlich vom Verteilungskoeffizienten des ersten Diffusionsversuchs mit der weißen Kreide ab, stimmt jedoch sehr gut mit den Ergebnissen des zweiten Diffusionsversuchs überein. Da im zweiten Diffusionsversuch und in den Batchversuchen mit der weißen Kreide Probenmaterial vom gleichen Kernstück mit einem hohen organischen Kohlenstoffgehalt (0,04 %, Kap. 5.2) verwendet wurde, sind die Abweichungen vermutlich auf geringere organische Kohlenstoffgehalte im Probenmaterial des ersten Diffusionsversuchs zurückzuführen.

### **Diskussion der Multitracerversuche**

Die in Multitracerversuchen ermittelten Diffusivitäten in der dänischen Kreide weisen mit Ausnahme von Deuterium deutliche Abweichungen von den theoretisch nach ARCHIE's Gesetz zu erwartenden Werten (Abb. 5.4) auf. Auffällig ist dabei, daß die anionischen Tracer (Uranin, Pyranin, Eosin und Natriumnaphthionat) theoretisch zu hohe Diffusivitäten aufweisen, während Lithium die nach ARCHIE's Gesetz zu erwartenden relativen Diffusivitäten unterschreitet. Die größten Abweichungen

sind dabei zwischen Lithium und Uranin im Multitracerversuch 1 ( $\epsilon = 51,4\%$ ) und Lithium und Natriumnaphtionat im Multitracerversuch 3 ( $\epsilon = 44,4\%$ ) zu beobachten. Die gefundenen Abweichungen stehen dabei im Einklang mit den Ergebnissen von FRICK (1993), der auf Basis verschiedener finnischer Studien von einer starken Erniedrigung der effektiven Diffusionskoeffizienten für Kationen und einer wesentlich geringeren Zunahme der effektiven Diffusivitäten für Anionen bei einer Erhöhung der Ionenstärke in der wässrigen Phase berichtet.

Da der ideale und neutrale Tracer Deuterium die Anwendbarkeit des Gesetzes für die dänische Kreide bestätigt, sind die Abweichungen auf gegenseitige Beeinflussungen der ionaren Tracer zurückzuführen, die nicht durch ARCHIE's Gesetz berücksichtigt werden. Welcher Natur diese Wechselwirkungen sind, kann nur vermutet werden. Theoretisch ist bei einer höheren Ionenkonzentration Gl. 2.20, die nur für unendlich verdünnte Lösungen gilt, nicht mehr zur Berechnung der Selbstdiffusion von Ionen (Lithium) anwendbar. FRICK (1993) gibt z.B. einen Korrekturfaktor von 0,5 für molekulare Diffusionskoeffizienten im Falle hoher Ionenstärken ( $> 0,5 \text{ molL}^{-1}$ ) an. Wird z.B. nur eine 25 %-ige Reduktion des molekularen Diffusionskoeffizienten für Lithium im Multitracerversuch 3 (von  $1,03 \text{ E-5}$  auf  $7,77 \text{ E-6 cm}^2\text{s}^{-1}$ ) angenommen, berechnet sich ein gut mit ARCHIE's Gesetz übereinstimmender Zementationsfaktor von 2,5 anstatt 2,85. Die Ausgangskonzentrationen in den Meßzellen von  $6 \text{ mgL}^{-1}$  je Tracer entsprechen für Lithium bei einer Atommasse von  $6,941 \text{ g mol}^{-1}$  nur rund  $0,0009 \text{ molL}^{-1}$ , so daß von keiner signifikanten Erhöhung der Ionenkonzentration auszugehen ist. Die geringen Ionenkonzentrationen der Vorrats- bzw. Porenwasserlösungen lassen auch keine signifikanten Verkleinerungen der diffusen Doppelschichten der Mineraloberflächen mit entsprechend erhöhten transportwirksamen Porenradien bzw. Porositäten oder eine Veränderung der Hydrathüllen für die Ionen erwarten. Eine weitere Beeinflussung der Diffusion in Mehrkomponentensystemen ist durch die Aufrechterhaltung der Elektroneutralität gegeben. Diffundieren pro Zeiteinheit mehr Lithiumkationen aufgrund ihres höheren aquatischen Diffusionskoeffizienten durch die Gesteinscheibe als anionische Tracer (Natriumnaphtionat, Uranin und Pyranin), erfolgt zur Wahrung der Elektroneutralität der Lösung in der Vorratszelle ein osmotisch induzierter Stofftransport der theoretisch die erhöhten Diffusivitäten der anionischen Tracer erklären kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Diffusionszellenversuche oder auch Multitracerversuche mit unterschiedlich geladenen Tracern aufgrund der bislang ungeklärten Wechselwirkungen der Tracer un-

tereinander und mit der Matrix nicht zur Beschreibung der diffusiven Eigenschaften eines Gesteins geeignet sind. Ist bei einer Prognose des Schadstofftransportes von einer Mehrstoffbelastung auszugehen, so sind im Sinne eines *worst case* Szenarios für Kationen, die in einem Mehrkomponentensystem entsprechend erniedrigten (empirisch bestimmten) Diffusivitäten anzusetzen. Die erhöhten Diffusivitäten von Anionen bewirken einen verstärkten diffusiven Stofftransport in die Matrix, so daß ihre Vernachlässigung bei einer Risikoabschätzung entsprechende Sicherheitsreserven bietet.

#### 5.1.4 Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in Kreidekalken

Die gemessenen Variationen der effektiven Diffusionskoeffizienten können durch die unterschiedlichen molekularen Diffusionskoeffizienten und die Gesamtporositäten erklärt werden (Kap. 2.3.3). In Abbildung 5.4 sind die relativen Diffusivitäten, die ausschließlich die diffusiven Gesteinseigenschaften beschreiben (Gl. 2.25), in Abhängigkeit von den Porositäten der Gesteinsproben dargestellt.

Die Anpassung aller Daten mit ARCHIE's vereinfachtem ( $a=1$ ) Gesetz (Gl. 2.27) ergibt einen Zementationsfaktor  $m$  von 2,25. Die scheinbar nur schlechte Anpassung der relativen Diffusivitäten ist auf die als Multitracerexperimente durchgeführten Versuche zurückzuführen (Tab. 5.4, s.o.). Werden nur die Einzeltracerexperimente betrachtet (Abb. 5.4, ausgefüllte Symbole), ergibt sich eine zufriedenstellende Prognose der relativen Diffusivitäten auf Basis der Porositäten mit einem Zementationsfaktor  $m$  von 2,54 für ARCHIE's Gesetz.

Die weißen israelischen Kreideproben scheinen nicht dem generellen exponentiellen Anstieg der relativen Diffusivität mit der Porosität zu folgen, eine separate Anpassung der Daten mit dem vollständigen Gesetz von ARCHIE (Gl. 2.26) liefert einen  $a$ -Wert von 0,16 und einen Zementationsfaktor  $m$  von 0,95 (Abb. 5.4). Die Daten von POLAK et al. (2000) mit Proben aus dem gleichen Testgebiet und ähnlichen Tiefen zeigen einen vergleichbaren Trend, wobei die Autoren eine lineare Beziehung ( $D' = 0,327\epsilon - 0,015$ ) zur Abschätzung der relativen Diffusivität vorschlagen.



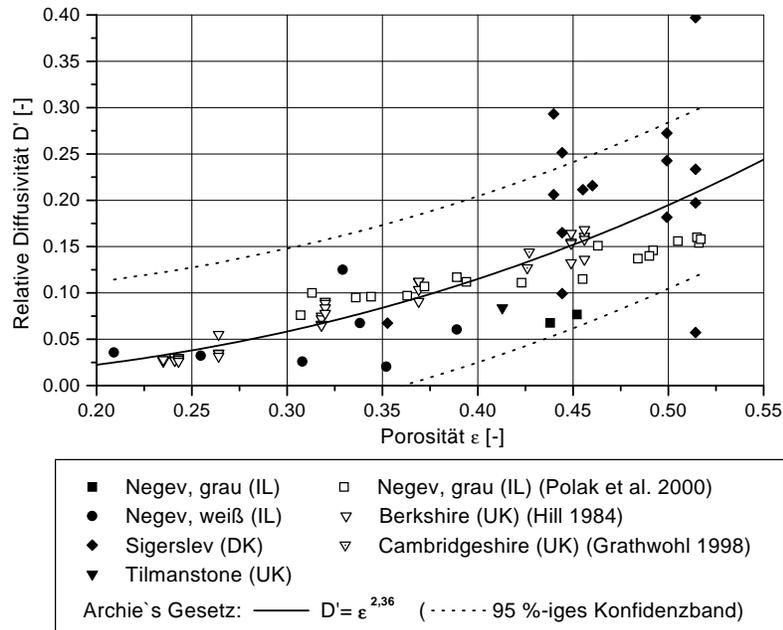


Abb. 5.5: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität (eigene und Literaturwerte)

Werden die abgeschätzten Diffusivitäten in einem numerischen Modell für einen Untersuchungsstandort verwendet, so sind die Fehler in der Stofftransportberechnung aufgrund eines ggf. geringfügig falsch angesetzten Diffusionskoeffizienten im Verhältnis zu den Unsicherheiten bei den Abschätzungen der Kluftorientierungen oder Kluftöffnungsweiten eher als marginal anzusehen. Um die Güte der Modellparameter jedoch transparent zu halten, sollte das Abschätzverfahren angegeben werden.

Bei Kenntnis der tiefenabhängigen Porosität kann damit auch die Diffusivität tiefenspezifisch abgeschätzt werden. Abb. 5.6 stellt eine derartige Abschätzung beispielhaft dar. Die tiefenabhängigen Porositäten wurden mit einem linearen Modell angepaßt und mit diesem dann die relativen Diffusivitäten berechnet. Nehmen die Porositäten an einem Standort deutlich mit der Tiefe ab, so hat die tiefenabhängige Veränderung der Diffusivität aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs mit der Porosität signifikante Auswirkungen auf den diffusiven Stofftransport.

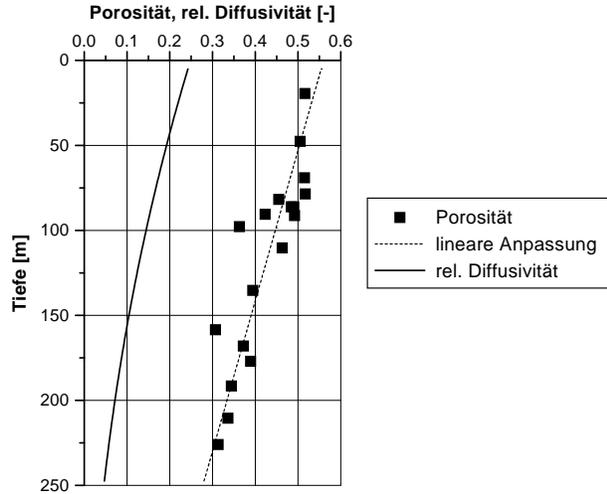


Abb. 5.6: Tiefenabhängige Variation der Porosität und relativen Diffusivität in israelischer Kreide (Daten von POLAK et al. 2000)

Sind Porositätsveränderungen mit dem Abstand zur Kluftoberfläche bekannt (BRADBURY & GREEN 1985), so können die daraus resultierenden veränderten Diffusivitäten für kleinskalige Modellrechnungen direkt berücksichtigt werden. Neuere Untersuchungen von SIITARI-KAUPPI et al. (1997) zeigen die komplexen Veränderungen der Matrix bei der Verwitterung, die aufgrund der Veränderung der Porenradienverteilung und Intrapartikelporositäten sowohl zu höheren wie auch zu niedrigeren Diffusivitäten führen können. Weitere Untersuchungen zur Heterogenität der Matrixporosität bzw. ihren Einfluß auf die relativen Diffusivitäten sind erforderlich und werden im Rahmen des FRACFLOW-Projektes angestrebt.

## 5.2 Batchversuche

In den Batchversuchen wurden Sorptionsisothermen (Kap. 3.1.2) für Pyranin und zwei ausgewählte organische Schadstoffe (o-Xylol und Naphtalin) mit Kreideproben aus dem Negev (IL), Tilmanstone, Cambridgeshire (beide UK) und Sigerslev (DK) bestimmt. Ein Teil dieser Versuche wur-

de im Rahmen von Diplomarbeiten an der Universität Karlsruhe (BLUM 2000) und Bonn (frdl. Mittlg. FRANZ 2000) durchgeführt. Eine Beschreibung der verwendeten Kreideproben findet sich in Kap. 5.1.1. Die in den Batchversuchen verwendeten Ausgangskonzentrationen sind in Tab. 5.5 gegeben.

Tab. 5.5: Ausgangskonzentrationen der Batchversuche mit Pyranin, o-Xylol- und Naphtalin

| Pyranin | $C_0$ [mgL <sup>-1</sup> ] |           |
|---------|----------------------------|-----------|
|         | o-Xylol                    | Naphtalin |
| 0,001   | 0,121                      | 0,006     |
| 0,01    | 0,515                      | 0,03      |
| 0,1     | 1,04                       | 0,06      |
| 0,5     | 17,6                       | 0,3       |
| 1,06    | 35,2                       | 0,6       |
| 1,5     | 70,4                       | 1,2       |
| 5,12    | 105,6                      | 3,6       |
| 7,26    | -                          | 7,2       |
| 10,02   | -                          | 15        |
| 14,71   | -                          | -         |
| 14,95   | -                          | -         |

Die zur Berechnung der sorbierten Stoffmengen (Gl. 3.3) verwendeten Gleichgewichtslösungen nach dem Batchen sind jeweils Mittelwerte aus zwei (bei Übereinstimmung der Meßwerte) oder drei Parallelproben. Parallel gebatchte Blindproben (Stofflösungen ohne Feststoff) zeigten für Naphtalin und Pyranin ein im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständigen Rückerhalt, für o-Xylol Wiedererhalte von nur rund 80 %. Die relativ hohen Verluste für o-Xylol ergeben sich aufgrund des geringen Dampfdruckes bzw. der Leichtflüchtigkeit des Stoffes und der relativ langen Überführungsdauer von den zum Batchen genutzten Ampullen in die Meßampullen (Kap. 3.1.2). Demzufolge wurden die Gleichgewichtslösungen nach dem Batchen (jeweils Mittelwert aus drei Parallelproben) entsprechend den Verlusten der Blindproben nach oben korrigiert, d.h. es wurde kein Verlust beim sehr zügigen Befüllen der Ampullen mit der Ausgangslösung vor dem Batchen angenommen.

Die Sorptionsisothermen für Pyranin (Abb. 5.7) zeigen ein sehr ähnliches Sorptionsverhalten der verschiedenen Kreideproben an.

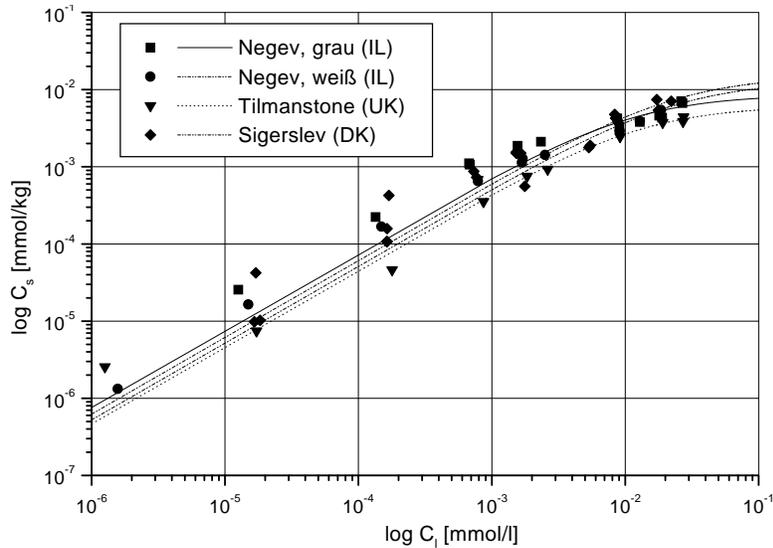


Abb. 5.7: Sorptionsisothermen für Pyranin mit angepaßten LANGMUIR-Isothermen (Fitparameter s. Tab. 5.6)

Alle empirischen Isothermen zeigen abnehmende Verteilungskoeffizienten mit zunehmenden Ausgangskonzentrationen. Sie können daher am besten mit dem LANGMUIR-Modell angepaßt werden (Abb. 5.7). Die maximal adsorbierbaren Stoffmengen  $q_0$  sowie die Affinitätskonstanten  $b_a$  sind in Tabelle 5.6 gegeben. Aus den angepaßten Werten lassen sich zwei Gruppen ableiten. Die graue israelische und die englische (Tilmanstone) Probe mit höheren Affinitätskonstanten und geringeren maximal adsorbierbaren Stoffmengen sowie die weiße israelische und die dänische (Sigerslev) Probe mit niedrigeren Affinitätskonstanten und höheren maximal adsorbierbaren Stoffmengen.

Die Berechnung der LANGMUIR-Verteilungskoeffizienten als Produkt aus der Affinitätskonstante und der maximal adsorbierbaren Stoffmenge liefert für Pyranin maximale Verteilungskoeffizienten in den Kreiden, d.h. Koeffizienten wie sie nur bei den niedrigen Konzentrationsbereichen beobachtet werden. Werden dagegen die Verteilungskoeffizienten für jede Ausgangskonzentration separat berechnet, ergeben sich für höhere Konzentrationsbereiche abnehmende Verteilungskoeffizienten (s.o.) und die Mittelwerte über alle Konzentrationen sind entsprechend niedriger. Aus diesem Grund sind die berechneten Verteilungskoeffizienten nur bedingt

mit den HENRY-Verteilungskoeffizienten vergleichbar.

Die Kreideproben zeigen Verteilungskoeffizienten zwischen 0,46 und 0,76 Lkg<sup>-1</sup> (Tab. 5.6), wobei die englische Kreideprobe (Tilmanstone) den niedrigsten, die graue israelische Kreide den höchsten Verteilungskoeffizient aufweist. Auch wenn diese Verteilungskoeffizienten jeweils Maximalwerte sind, muß Pyranin nach diesen Ergebnissen wie auch nach den Ergebnissen der Diffusionsversuche (Kap. 5.1.3) in den untersuchten Kreiden als gering sorptiver Tracer angesehen werden.

Tab. 5.6: Maximal adsorbierbare Stoffmengen  $q_0$ , Affinitätskonstanten  $b_a$  und LANGMUIR-Verteilungskoeffizienten  $K_d^*$  für Pyranin in den Kreidekalken

|                   | $q_0$<br>[mgkg <sup>-1</sup> ] | $b_a$<br>[Lmg <sup>-1</sup> ] | $K_d^*$<br>[Lkg <sup>-1</sup> ] |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Graue Kreide (IL) | 4,50                           | 0,169                         | 0,76                            |
| Weiße Kreide (IL) | 6,74                           | 0,078                         | 0,52                            |
| Tilmanstone (UK)  | 3,24                           | 0,144                         | 0,46                            |
| Sigerslev (DK)    | 7,91                           | 0,079                         | 0,62                            |

$$* K_d = q_0 b_a$$

Abbildung 5.8 zeigt die in den Batchversuchen ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen (Gl. 3.3) für o-Xylol in den verschiedenen Kreidekalken. Die Abweichungen der fünften Meßreihe (Abb. 5.8,  $C_l$  ca. 0,6 mmolL<sup>-1</sup>) für die weißen Kreideproben sind vermutlich auf einen systematischen Meßfehler zurückzuführen und werden nicht in der Auswertung berücksichtigt. Während die weißen europäischen und israelischen Kreidekalke ein ähnliches Sorptionsverhalten aufweisen, zeigt die graue israelische Kreide eine deutlich höhere Sorption von o-Xylol. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch den hohen organischen Kohlenstoffgehalt der grauen Kreide erklärt werden (s.u.). Die dargestellten Meßreihen wurden mit den Adsorptionsisothermen von HENRY, FREUNDLICH und LANGMUIR (Kap. 2.2.4) angepaßt, wobei die besten Anpassungen der weißen Kreideproben wie schon aus den Kurvenverläufen zu erwarten jeweils durch die HENRY-Isotherme erfolgte. Die Gleichgewichtskonzentrationen der grauen israelischen Kreide konnten besser durch die LANGMUIR-Isotherme angepaßt werden, doch wurde aufgrund des nicht eindeutig erkennbaren Adsorptionsmaximums bzw. hyperbolischen Kurvenverlaufs auch hier die HENRY-Isotherme unterstellt.

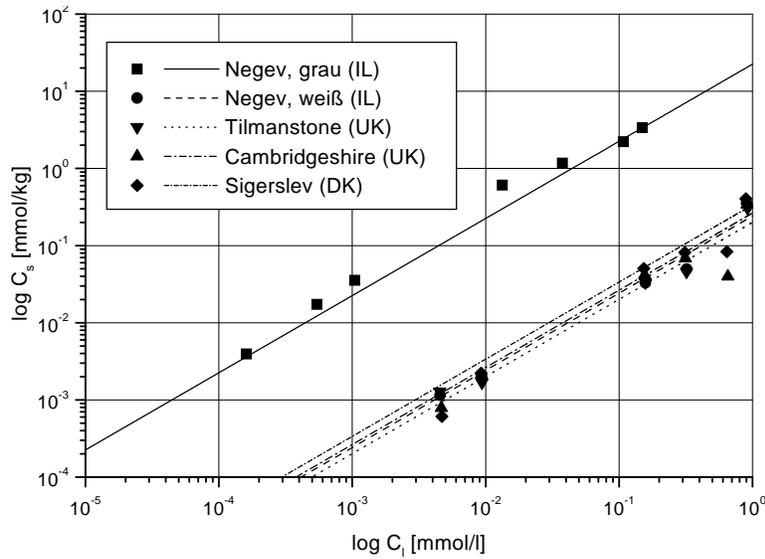


Abb. 5.8: Sorptionsisothermen für o-Xylol mit angepaßten HENRY-Isothermen ( $K_d$ -Werte s. Tab. 5.7)

Lineare Sorptionsisotherme werden bei organischen Stoffen im Regelfall bis zur halben Wasserlöslichkeit beobachtet, bevor die Isothermen für höhere Konzentrationen gegen ein Sorptionsmaximum tendieren (KARICKHOFF 1981). Bei einer Wasserlöslichkeit  $S_w$  von  $175 \text{ mgL}^{-1}$  für o-Xylol (RIPPEN 1996) und einer maximalen Ausgangskonzentration  $C_0$  von  $105,6 \text{ mgL}^{-1}$  (Tab. 5.5) sind in den Versuchsreihen daher lineare Sorptionsisotherme zu erwarten.

Die angepaßten Verteilungskoeffizienten der Sorptionsversuche mit o-Xylol für HENRY-Isothermen sind in Tabelle 5.7 gegeben. Die graue israelische Kreide weist mit  $22,47 \text{ Lkg}^{-1}$  gegenüber  $0,20$  bis  $0,34 \text{ Lkg}^{-1}$  der hellen Kreidekalke einen um zwei Zehnerpotenzen höheren Verteilungskoeffizienten für o-Xylol auf. Dieser Verteilungskoeffizient ist rund doppelt so hoch wie der von WEFER-RÖHL et al. (1999) für m-Xylol an identischem Probenmaterial bestimmte  $K_d$ -Wert von  $11,25 \text{ Lkg}^{-1}$ . Die Abweichungen können durch die fehlende Korrektur der Blindprobenverluste (10 %) sowie durch die Verwendung von Methanol ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) als Lösungsmittel in der Studie von WEFER-RÖHL et al. (1999) erklärt werden. Lösungsmittel erhöhen die Polarität des Wassers und somit

die Löslichkeit unpolarer organischer Verbindungen. Eine erhöhte Wasserlöslichkeit bedingt jedoch eine verringerte Sorption an organischem Material (ROY & GRIFFIN 1985).

Tab. 5.7: O-Xylol- und Naphtalin-Verteilungskoeffizienten der Kreidekalke für HENRY-Isothermen

|                     | o-Xylol                    | Naphtalin |
|---------------------|----------------------------|-----------|
|                     | $K_d$ [Lkg <sup>-1</sup> ] |           |
| Graue Kreide (IL)   | 22,47                      | 31,41     |
| Weiße Kreide (IL)   | 0,24                       | 1,18      |
| Tilmanstone (UK)    | 0,20                       | -         |
| Cambridgeshire (UK) | 0,26                       | -         |
| Sigerslev (DK)      | 0,34                       | -         |

Für die insgesamt nur eine geringe Sorption aufweisenden weißen Kreideproben zeigt die Probe aus Sigerslev (DK) die höchste Sorption, gefolgt von der Probe aus Cambridgeshire (UK), der weißen israelischen Kreide und der Probe aus Tilmanstone (UK), welche die geringste Sorption aufweist.

Die Sorptionsversuche mit Naphtalin beschränkten sich auf weiße und graue Kreideproben aus dem kontaminierten Versuchsstandort Negev (IL). Bei einer Wasserlöslichkeit  $S_w$  von 30,9 mgL<sup>-1</sup> (YALKOWSKI & VALVANI 1979) und einer maximalen Ausgangskonzentration vor dem Batchen von 15 mgL<sup>-1</sup> (Tab. 5.5) sind lineare Sorptionsisotherme zu erwarten (s.o.). Die empirische Isotherme der grauen Kreide (Abb. 5.9) zeigt trotz der Mittelung aus 3 Parallelproben für die geringste Konzentration einen deutlichen Ausreißer. Dieser Wert unterschreitet mit einer Gleichgewichtskonzentration von 2 µgL<sup>-1</sup> die analytische Nachweisgrenze von 6 µgL<sup>-1</sup> und wurde in der Anpassung daher nicht berücksichtigt. Für beide israelischen Kreideproben sind aus Abbildung 5.9 eindeutig lineare Sorptionsisothermen abzulesen, die auch die besten Anpassungen aller überprüften Isothermen (s.o.) liefern. Die aus den Anpassungen bestimmten Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Die graue Kreide bestätigt mit einen 27-fach höheren Verteilungskoeffizienten als die weiße Kreide auch in den Naphtalin-Versuchen die außergewöhnlich sorptiven Eigenschaften dieser kohlenstoffreichen Kreideproben.

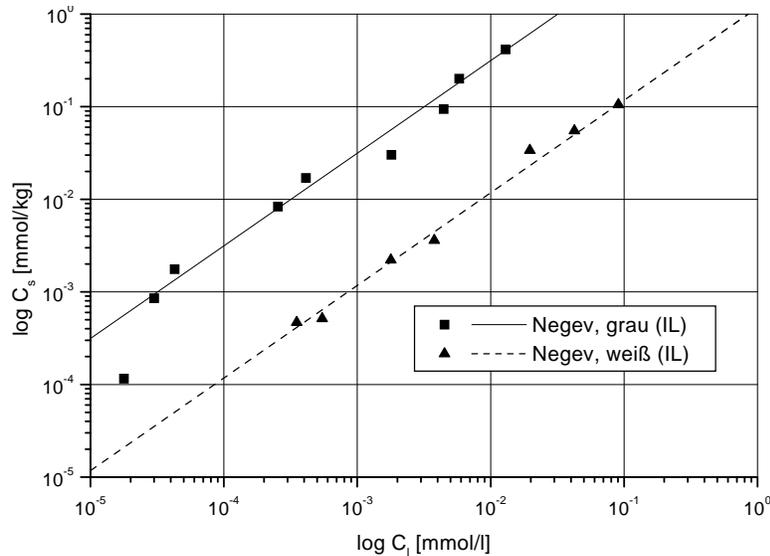


Abb. 5.9: Sorptionsisothermen für Naphtalin mit angepaßten HENRY- Isothermen ( $K_d$ -Werte s. Tab. 5.7)

Aufgrund der größeren Hydrophobizität von Naphtalin ( $S_w=30,9 \text{ mgL}^{-1}$ ) gegenüber o-Xylol ( $S_w=175 \text{ mgL}^{-1}$ ) und der damit verbundenen größeren Tendenz an Feststoffen mit organischem Kohlenstoffgehalt zu sorbieren (SCHWARZENBACH et al. 1983, vgl. Kap. 2.2.4) entsprechen die höheren Verteilungskoeffizienten durchaus den Erwartungen. Mineralogische Unterschiede wie der höhere Zeolithgehalt (Klinoptilolith) der weißen israelischen Kreide (Tab. 5.2) beeinflussen die Sorption organischer Verbindungen in diesen Versuchsreihen wie auch in weiteren Untersuchungen der AGK zum Sorptionsverhalten von Zeolithen (frdl. mündl. Mittlg. P. HUTTENLOCH 2000) nicht. Es liegt daher nahe (vgl. KARICKHOFF 1984, BRIGGS 1981) eine Abschätzung der Verteilungskoeffizienten organischer Verbindungen auf Basis des organischen Kohlenstoffgehaltes durchzuführen.

#### **$K_{oc}$ -Konzept zur Abschätzung der Verteilungskoeffizienten organischer Verbindungen**

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, erfolgt die Sorption unpolarer organischer Verbindungen im wesentlichen an den organischen Bestandteilen

der Feststoffe. Der Verteilungskoeffizient kann daher aus dem organisch gebundenem Kohlenstoffgehalt und dem organischen Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  abgeschätzt werden (Gl. 2.12). Der  $K_{oc}$ -Wert hängt dabei von den chemischen Eigenschaften des organischen Stoffes wie der Wasserlöslichkeit  $S_w$  (Gl. 2.14) oder dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{ow}$  (Gl. 2.13) ab. Um die Anwendbarkeit des  $K_{oc}$ -Konzeptes trotz sehr geringer organischer Kohlenstoffanteile für die weißen Kreiden zu überprüfen, wurden die Verteilungskoeffizienten mit verschiedenen aus der Literatur bekannten Korrelationen zwischen  $K_{oc}$  und  $K_{ow}$  (KARICKHOFF et al. 1979, KARICKHOFF 1981, LYMAN et al. 1990, SCHWARZENBACH & WESTALL 1981, WEFER-RÖHL et al. 1999) sowie zwischen  $K_{oc}$  und  $S_w$  (KENEGA 1980, MEANS et al. 1980, HASSETT et al. 1983) abgeschätzt.

Tab. 5.8: Organisch gebundener Kohlenstoffgehalt der Kreidekalke für o-Xylol- und Naphtalin-Batchversuche

|                     | $f_{oc}$ -Gehalt [-]      |                         |
|---------------------|---------------------------|-------------------------|
|                     | o-Xylol                   | Naphtalin               |
| Graue Kreide (IL)   | 1,092 E-2<br>113 m u. GOK | 6,42 E-3<br>39 m u. GOK |
| Weißer Kreide (IL)  | 4,21 E-4<br>24 m u. GOK   | 4,67 E-4<br>9 m u. GOK  |
| Tilmanstone (UK)    | 4,45 E-4                  | -                       |
| Cambridgeshire (UK) | 4,78 E-4                  | -                       |
| Sigerslev (DK)      | 3,27 E-4                  | -                       |

Bei einem  $K_{ow}$ -Wert von 1349 (MILLER et al. 1985), einer Wasserlöslichkeit  $S_w$  von  $175 \text{ mgL}^{-1}$  (RIPPEN 1996) für o-Xylol und den in Tabelle 5.8 gegebenen organischen Kohlenstoffgehalten werden die besten Abschätzungen der Verteilungskoeffizienten für die weißen Kreiden mit den Parametern von KARICKHOFF (1981) für Gl. 2.12 ( $\log K_{oc} = 0,989$   $\log K_{ow} - 0,346$ ) erzielt. Eine Betrachtung der Verteilungskoeffizienten der Kreideproben mit geringen organischen Kohlenstoffgehalten ( $f_{oc} < 0,001$ ) zeigt jedoch keine Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt. Die relativ gute Abschätzung für zwei Proben muß als zufällig angesehen werden. Aufgrund des geringen  $f_{oc}$ -Gehaltes kann die anorganische Sorption für die weißen Kreiden nicht vernachlässigt werden (Kap. 2.2.4). Der Verteilungskoeffizient der grauen, kohlenstoffreichen Kreideprobe wird gut nach WEFER-RÖHL et al. (1999,  $\log K_{oc} = 1,17 \log K_{ow} - 0,41$ )

abgeschätzt (Abb. 5.10), wohingegen alle anderen Korrelationen (s.o.) Verteilungskoeffizienten kleiner  $10 \text{ Lkg}^{-1}$  liefern.

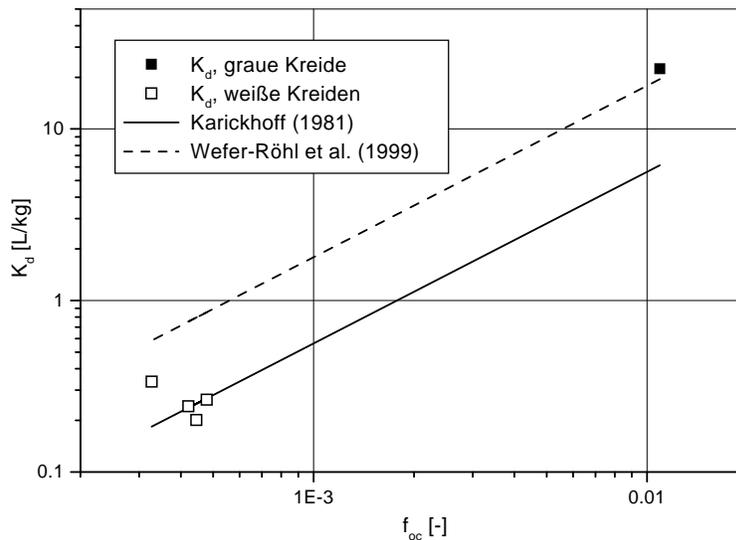


Abb. 5.10: Empirische und in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt abgeschätzte o-Xylol-Verteilungskoeffizienten

WEFER-RÖHL et al. (1999) leiteten die  $K_{oc} - K_{ow}$ -Korrelation für die grauen israelischen Kreidekalke des Untersuchungsgebietes mit verschiedenen organischen Verbindungen, einschließlich m-Xylol ab, so daß die gute Abschätzung nicht verwundert. Auffallend ist jedoch die deutliche Unterschätzung der Verteilungskoeffizienten mit den anderen für verschiedene Sedimente und Böden entwickelten empirischen Korrelationen, die folglich die Sorptionskapazität des organischen Kohlenstoffs unterschätzen. Begründet werden kann dieses außerordentlich sorptive Verhalten der grauen Kreide durch den hohen Kohlenstoff- sowie geringen Sauerstoffgehalt (BEIN & SANDLER 1983) des organischen Materials, die eine auf den organischen Kohlenstoffgehalt bezogene LANGMUIR-Sorptionskapazität der grauen Kreide ähnlich zu Aktivkohle begründet (WEFER-RÖHL et al. 1999). Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten (Tab. 5.7) und organischen Kohlenstoffgehalte (Tab. 5.8) der grauen und weißen israelischen Kreideproben zeigt, daß die graue Kreide bei einem um den Faktor 26 höheren Kohlenstoffgehalt einen um den Faktor 93

höheren Verteilungskoeffizienten aufweist, das organische Material der grauen Kreide somit nahezu eine vierfache spezifische Sorptionskapazität aufweist. WEFER-RÖHL et al. (1999) berichten ähnliche Verhältnisse und führen diese auf die Oxidation des organischen Materials in der weißen Kreide zurück. Die Sorption ist somit nicht nur vom organischen Kohlenstoffgehalt, sondern auch von der Art, Reife und Oxidationsstufe des organischen Materials abhängig (GABARINI & LION 1986, GRATHWOHL 1989). Das  $K_{oc}$ -Konzept ist daher bei entsprechend hohen Kohlenstoffgehalten nur unter dem Vorbehalt einer für das jeweilige organische Material geeigneten  $K_{oc} - K_{ow}$ - oder  $K_{oc} - S_w$ -Korrelation anwendbar.

Die Anwendung des  $K_{oc}$ -Konzeptes auf die Batchversuche mit Naphthalin ( $K_{ow} = 2239$  (MILLER et al. 1985),  $S_w = 175 \text{ mgL}^{-1}$  (YALKOWSKY & VALVANI 1979)) liefert mit der Korrelation von WEFER-RÖHL et al. (1999) die beste Annäherung an die empirischen Verteilungskoeffizienten. Für die weiße israelische Kreide ergibt sich danach ein Verteilungskoeffizient von  $1,51 \text{ Lkg}^{-1}$  (gemessen:  $1,18 \text{ Lkg}^{-1}$ ), für die graue israelische Kreide von  $20,77 \text{ Lkg}^{-1}$  (gemessen:  $31,41 \text{ Lkg}^{-1}$ ). In diesem Fall liefert die von WEFER-RÖHL et al. (1999) für die graue israelische Kreide abgeleitete  $K_{oc} - K_{ow}$ -Korrelation nur eine geringe Überschätzung der Sorption der weißen Kreide, unterschätzt aber den Verteilungskoeffizienten für die graue Kreide um 50 %. Die graue Kreide weist in dieser Versuchsreihe bei einem um den Faktor 14 höheren organischen Kohlenstoffgehalt einen nur um den Faktor 27 höheren Verteilungskoeffizienten auf, der auf das organische Material bezogene Verteilungskoeffizient ist also nur noch rund doppelt so hoch wie für die weiße Kreide. Untersuchungen des organischen Materials waren leider nicht möglich, doch lassen die o.g. Verhältnisse und die relativ gute Abschätzung nach WEFER-RÖHL et al. (1999) vermuten, daß der organische Kohlenstoff dieser weißen Kreidprobe (Bohrloch RH11A, rund 9 m u. GOK) nur gering oxidiert ist und daher eine ähnliche Sorptionskapazität wie das organische Material der grauen Kreidprobe der o-Xylol-Versuchsreihe (aus dem nahegelegenen Bohrloch RH23, rund 24 m u. GOK) aufweist. Umgekehrt wird die Sorptionskapazität des organischen Materials der grauen Kreide in dieser Versuchsreihe nach der Korrelation von WEFER-RÖHL et al. (1999) deutlich unterschätzt, so daß eine höhere Sorptionskapazität des organischen Materials (RH11A, 39 m u. GOK) als in den Versuchsreihen von WEFER-RÖHL et al. (1999, Proben aus 85 m u. GOK) zu unterstellen ist. Eine geringere Oxidation ist aufgrund der Probertiefe nicht zu erwarten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die weißen Kreiden aufgrund ihres geringen Kohlenstoffgehaltes vergleichbar geringe Vertei-

lungskoeffizienten aufweisen, die nicht mit dem  $K_{oc}$ -Konzept abgeschätzt werden können. Die graue israelische Kreide mit ihrem außergewöhnlich hohen organischem Kohlenstoffanteil retardierte organische Schadstoffe demgegenüber sehr stark. Verstärkt wird dieses Verhalten durch die mit Aktivkohle vergleichbare hohe Sorptionskapazität des gering oxidierten organischen Materials in der grauen Kreide, wobei in der Versuchsreihe mit Naphtalin auch für den organischen Kohlenstoffgehalt der weißen Kreideprobe ein ähnliches Sorptionsverhalten festgestellt wurde.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen, auf den organischen Kohlenstoffgehalt bezogenen Sorptionskapazitäten der israelischen Kreideproben kann keine der empirisch entwickelten  $K_{oc} - K_{ow}$ - oder  $K_{oc} - S_w$ -Korrelationen die Verteilungskoeffizienten für organische Schadstoffe zuverlässig abschätzen. Für eine Prognose der Schadstoffausbreitung in den Kreidegrundwasserleitern sind daher zeitaufwendige Batchversuche unumgänglich.

## 5.3 Tracerversuche

### 5.3.1 Tracerversuche Lindau

Im Felslabor Lindau wurden im Rahmen verschiedener Diplomarbeiten (KASELOW 1999, RIEBER 2000) und der ASSOCIATION OF TRACER HYDROLOGY (ATH, z.B. HÖTZL & WERNER 1992, KRANJC 1997) mehrere Tracerkampagnen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war das Aufzeigen potentieller Fehlinterpretationen von Tracerversuchen im Hinblick auf die Matrixdiffusion und Dispersion. Alle Tracerversuche wurden als Monopoltracerversuche mit Dirac-Injektion (vgl. Kap. 3.2) durchgeführt, wobei zunächst die von HIMMELSBACH (1993) und VEULLIET (1994) eingesetzten Injektionslanzen später durch ein Doppelpackersystem zur Injektion ersetzt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in zwei Versuchsreihen Uranin als idealer Tracer verwendet. In einer dritten Reihe kamen im Vergleich dazu zwei neuentwickelte Tracer (EINSIEDL et al. 2000) zum Einsatz. Die Analyse erfolgte teilweise online mittels einem Feldfluorimeter GGUN-FL (Universität Neuchâtel, CH) oder durch Probennahme und anschließender Analyse am Fluorimeter (Perkin Elmer Luminescence Spektrometer). Die Ergebnisse der 3. Versuchsreihe mit den neu entwickelten Tracern wurden in EINSIEDL et al. (2000) veröffentlicht und werden hier nur im Rahmen der vergleichenden Interpretation der Ergebnisse herangezogen.

### Monopolversuche mit Injektionslanzen

In den Monopolversuchen I & II wurde jeweils 1 g Uranin mit den von HIMMELSBACH (1993) und VEULLIET (1994) beschriebenen PVC-Lanzen injiziert, wobei die Injektorpositionen entsprechend den Bohrprotokollen der SCHLUCHSEEWERKE AG im Verschnittbereich des Erzgangs mit den Bohrlöchern lagen. Abbildung 5.11 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsapparatur, eine ausführliche Beschreibung der Versuchsdurchführung findet sich in KASELOW (1999).

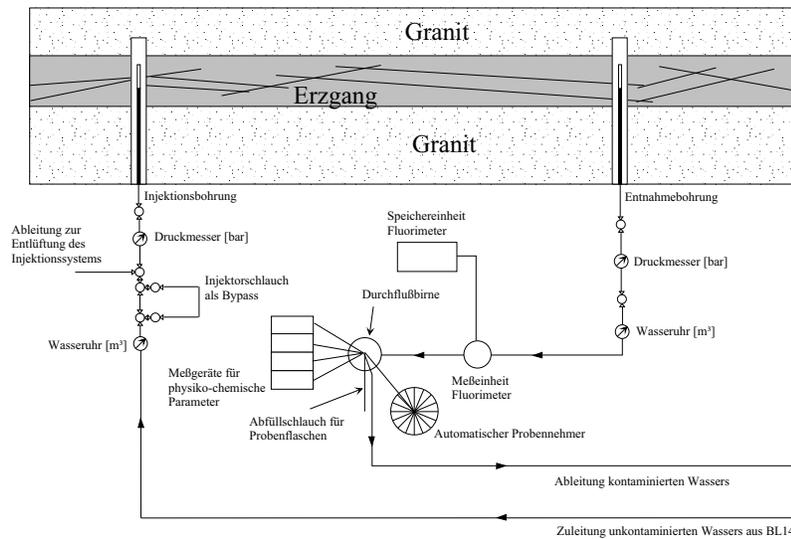


Abb. 5.11: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur für die Monopolversuche I & II mit Injektionslanzen

Uranin wurde jeweils kurz vor der Injektion in 1 L Erzgangwasser gelöst, in einen Injektorschlauch gefüllt und anschließend im Bypass (Abb. 5.11) mit 10 L unkontaminiertem Spülwasser (aus BL14, vgl. Abb. 4.4) und einem Druck von rund 6 bar gegen jeweils ca. 2,4 bar in die 2“-Bohrungen injiziert. Die Injektionsdauer in das Bohrloch betrug jeweils rund 30 Sekunden und kann im Verhältnis zu den mittleren Verweilzeiten des Tracers im System als Dirac-Impuls angesehen werden. Für Monopolversuch I wurde BL8 als Injektions- und BL10 als Entnahmebohrung verwendet, was einer Fließstrecke von 11,2 m (im Erzgang) entspricht. Für Monopolversuch II wurde BL 10 als Injektions- und BL11 als Ent-

nahmebohrung eingesetzt, womit sich eine Fließstrecke von 6,3 m ergibt. Die an den Druckmessern abgelesenen Druckunterschiede betragen für beide Versuche ca. 1 m. Tabelle 5.9 gibt eine Übersicht der für die Auswertung (Kap. 3.2) erforderlichen Systemparameter beider Versuche.

Tab. 5.9: Fließstrecken und hydraulische Parameter der Monopolversuche I & II

| Parameter  |                                   | BL8 - BL10 | BL10 - BL11 |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| $X$        | [m]                               | 11,2       | 6,3         |
| $\Delta H$ | [m]                               | 1,0        | 1,0         |
| $Q$        | [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ] | 1,42 E-4   | 1,31 E-4    |

Die empirischen Durchbruchs- und relativen Rückerhaltskurven mit den jeweiligen Anpassungen des in Lindau bereits sehr erfolgreich angewendeten (HIMMELSBACH 1993, HIMMELSBACH et al. 1994) SFDM-Modells (Kap. 3.2) sind in Abbildung 5.12 und 5.14 dargestellt.

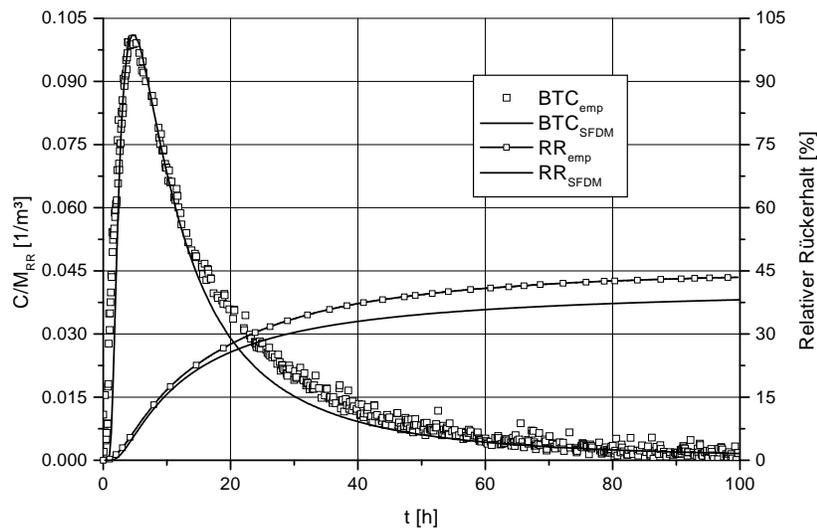


Abb. 5.12: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch I (BL8 -BL10)

Aufgrund der geringen Rückerhalte sind die Durchbruchskurven zur

SFDM-Anpassung jeweils auf die rückerhaltene Tracermasse zu normieren (frdl. mündl. Mittlg. P. MALOSZEWSKI 2000).

Die Durchbruchskurve für Monopolversuch I (BL8 - BL 10) weist eine sehr starke Spreizung auf und deutet so schon bei der ersten Betrachtung eine hohe Dispersion an. Die angepaßte Durchbruchskurve kann insbesondere die zwischen 17 und 40 h nach Injektion gemessenen Konzentrationen nur schlecht wiedergeben. Dies wird auch in der zunehmenden Abweichung der Rückerhaltskurven für diese Zeitspanne deutlich. Während der 100 h Versuchslaufzeit wurde insgesamt nur ein Rückerhalt von 43 % erzielt. Die mit der SFDM-Anpassung bestimmte Pecletzahl von 2 und die daraus abgeleitete longitudinale Dispersionslänge von 5,6 m (s. Tab. 5.10) zeigt den extrem dispersiv geprägten Stofftransport. Die Dispersionslänge entspricht der halben Versuchsdistanz. Sie kann nicht als Aquiferparameter, sondern nur als Diskrepanz zwischen den für die Auswertung unterstellten Anfangs- bzw. Randbedingungen und den tatsächlichen Versuchsbedingungen angesehen werden. Hierbei muß aufgrund des großen Markierungsvolumens (Bohrlochvolumen) im Vergleich zum Kluftvolumen insbesondere die Gültigkeit der Dirac-Eingabe in die Kluft (Gl 3.5) angezweifelt werden. Offensichtlich ist der Tracer mit 10 L Nachspülwasser nicht optimal in die Kluftzone eingepreßt worden und eine erhebliche Tracermenge im Bohrloch verblieben. Diese Hypothese erklärt auch die Überschreitung der von HIMMELSBACH (1993) in analogen Versuchen mit 20 L Nachspülmenge bestimmten Dispersionslängen von 0,22 und 0,34 m. HIMMELSBACH (1993) unterstellt in diesen Versuchen ein vollständiges Einpressen des Tracers in die Kluftzone während der Injektion und berechnet aus geometrischen Überlegungen zum Kluftvolumen eine injektionsbedingte Dispersion. Die Unsicherheiten bei dieser Abschätzung der injektionsbedingten Dispersion (*Welches Tracervolumen wird in die Kluftzone gepreßt und welches verbleibt im Bohrloch?*) sollten hier durch Reduktion des Nachspülvolumens vermieden werden. Bei den Versuchen muß offensichtlich ein nicht unerheblicher Teil der Tracerlösung in dem Bohrloch verblieben sein und so eine rechtsschiefe Eingabefunktion (Dirac-Impuls gefolgt von einer Permanenteingabe geringer Konzentration) verursacht haben. Physikalisch ist dann von einer diffusiven Koppelung des aktiv durchströmten Bohrlochbereichs mit stagnierenden und mit Tracerlösung belasteten Bohrlochbereichen auszugehen. Eine derartige Eingabefunktion führt in einer Durchbruchskurve zu einer scheinbar höheren Dispersion des unterstellten Dirac-Impulses. Unter Berücksichtigung einer rechtsschiefen Eingabefunktion kann der geringe Rückerhalt, der mit dem SFDM nicht anzu-

passende Übergangsbereich zum Tailing der Kurve, sowie das anhaltend hohe Tailing begründet werden.

Tab. 5.10: Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für die Monopolversuche I & II mit Injektionslanzen

| Parameter    |               | BL8 - BL10 | BL10 - BL11 |
|--------------|---------------|------------|-------------|
| $a$          | $[s^{-0,5}]$  | 0,001      | 0,0063      |
| $t_0$        | $[s]$         | 55000      | 2500        |
| Pe           | $[-]$         | 2          | 40          |
| $b$          | $[\mu m]$     | 133        | 332         |
| $v$          | $[ms^{-1}]$   | 2,04 E-4   | 2,51 E-3    |
| $D_{h_t}$    | $[m^2s^{-1}]$ | 1,14 E-3   | 3,94 E-4    |
| $\alpha_l$   | $[m]$         | 5,60       | 0,16        |
| $\epsilon_f$ | $[\%]$        | 1,30       | 0,16        |
| $D_e$        | $[m^2s^{-1}]$ | 3,5 E-13   | 8,77 E-11   |

Eine genaue Abschätzung der im Bohrloch verbliebenen Tracermengen ist nicht möglich. Bedenkt man jedoch die turbulenten Durchmischungen des Tracers mit dem Bohrlochwasser bei der Injektion, so erscheint die Annahme, daß nur 75 % des Tracers in die Kluftzone und 25 % in das Bohrloch gepreßt wurden, durchaus realistisch. Die in das Bohrloch gepreßten 25 % bzw. 0,25 mg können sich dann mit dem stagnierenden Wasservolumen im Bohrloch verdünnen und eine Eingabefunktion verursachen. Die Bohrlochspeicherung kann den geringen Rückerhalt von 43 % danach nur zum Teil erklären. Weitere Verluste des Tracers können auf eine teilweise Injektion des Tracers in nicht mit dem Entnahmebohrloch vernetzte Klüfte oder Fließkanäle zurückgeführt werden. Eine Sorption von Uranin an tonmineralhaltigen Füllungen der Klüfte kann nach KÄSS (1992) ausgeschlossen werden. Aufgrund der schlechten Anpassung der Erstankunftszeit des Tracers (44 Minuten nach Injektion) ist die Transportgeschwindigkeit von  $2,04 \text{ E-}4 \text{ ms}^{-1}$  als untere Abschätzung anzusehen. Im Vergleich zu den von HIMMELSBACH (1993) angegebenen mittleren Fließgeschwindigkeiten von  $1,0$  und  $1,3 \text{ E-}3 \text{ ms}^{-1}$  liegen die in diesem Versuch trotz einer vergleichsweise geringfügig höheren Entnahmerate bestimmten Geschwindigkeiten um eine Zehnerpotenz niedriger. Dies kann nur zu einem geringen Teil durch die schlechte Anpassung der Erstankunft erklärt werden. Vielmehr deuten die Werte auf eine Veränderung der hydraulischen Eigenschaften der Kluftzone von 1992 bis 1999 hin. Toneinwaschungen oder Mineralausfällungen können zu

den beobachteten Reduktionen führen. Eine Bestätigung dieser Hypothese erbrachten die von EINSIEDL et al. (2000) aktuell durchgeführten Versuche mit Öffnungsweiten von 133 gegenüber 113  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu den von HIMMELSBACH (1993) bestimmten Werten (280  $\mu\text{m}$  und 290  $\mu\text{m}$ ).

Auffällig ist das für geringporöse Granite unerwartet ausgeprägtes Tailing der Durchbruchskurve. Der für eine angenommene Matrixporosität von 5 % (HIMMELSBACH 1993, VEULLIET 1994) nach Gl. 3.17 berechnete effektive Diffusionskoeffizient ist mit  $3,5 \text{ E-}13 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Tab. 5.10) im Vergleich zu den z.B. von SKAGIUS & NERETNIEKS (1986) für Uranin in Graniten angegebenen Diffusionskoeffizienten ( $0,22 - 1,3 \text{ E-}14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) um ein bis zwei Zehnerpotenzen zu hoch. Die von VEULLIET (1994) in Diffusionszellenversuchen im Labor ermittelten Diffusionskoeffizienten von  $9,75 \text{ E-}11 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  für Uranin in Albtalgranit sind nochmals deutlich höher. Bei einem Vergleich mit Literaturwerten (z.B. SKAGIUS & NERETNIEKS 1986, BRADBURY & GREEN 1986, FRICK 1993) müssen diese jedoch als Meßfehler aufgrund unzureichender Gesteinsscheibendicken (0,6 - 0,7 cm) interpretiert werden. Da die Minerale in den Albtalgranitproben teilweise größer als die Scheibendicken sind, kommt es neben der mechanische Auflockerung während der Präparation dünner Proben zu einer künstlichen Erhöhung der transportwirksamen Porositäten. Die von VEULLIET (1994) für den geringporösen Albtalgranit angegebenen Werte liegen in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten in hochporösen Kreidekalken (Tab. 5.4). Ein ausgeprägtes Tailing der Durchbruchskurven wurde auch in den Versuchen von EINSIEDL et al. (2000) beobachtet wurde. Hier wurde ein neu entwickelter Fluoreszenz- sowie Partikeltracer auf der gleichen Versuchsstrecke eingesetzt und zeigten trotz erheblicher Unterschiede im eigentlichen Transport- und Diffusionsverhalten ein nahezu identisch ausgeprägtes Tailing. Da die Partikeltracer aufgrund ihres Durchmessers nicht oder nur sehr eingeschränkt in die Matrix diffundieren können, ist dies der Nachweis eines nicht diffusiv bedingten Tailings. Dies bedeutet, daß die Eingabefunktion neben der Erhöhung der Dispersion auch zu einem ausgeprägten Tailingeffekt führt, der nicht als Matrixdiffusion interpretiert werden darf. Der berechnete Diffusionskoeffizient von  $3,5 \text{ E-}13 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  ist also ein Anpassungsartefakt.

Verschiedene Autoren (TSANG 1995, LEVER & BRADBURY 1985) leiten für das Tailing diffusiv geprägter Durchbruchskurven (d.h. für lange Versuchszeiten und ohne gegenseitige Beeinflussung der Diffusion benachbarter Klüfte) eine Konzentrationsabnahme im Tailing gemäß  $t^{-1,5}$  ( $t^{-1,5}$ -Kriterium) ab. Diese Abnahme entspricht in einer log-log-

Darstellung der Durchbruchkurven einer Geraden mit der Steigung von -1,5 (vgl. Abb. 5.13).

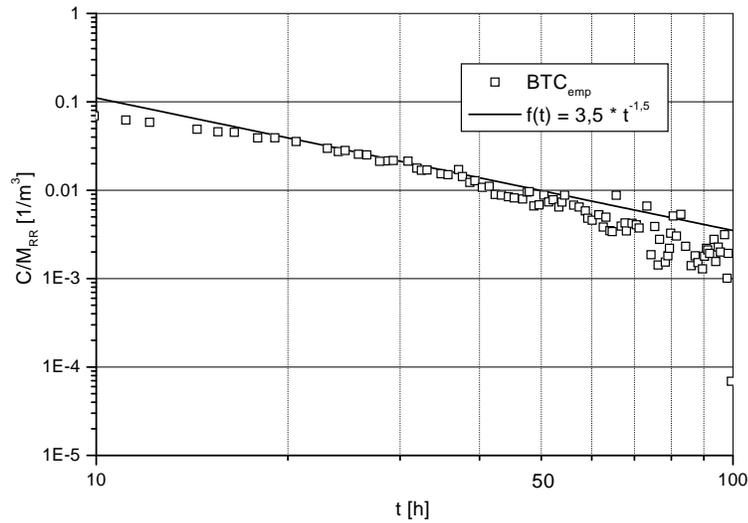


Abb. 5.13: Durchbruchkurve für Monopolversuch I in log-log-Darstellung

Abbildung 5.13 zeigt beispielhaft die Durchbruchkurve für Monopolversuch I in log-log-Darstellung sowie die Gerade mit der Steigung von -1,5, die jedoch nur als Tangente an die Kurve gelegt werden kann. Das beobachtete Tailing bzw. die Konzentrationsabnahme im Monopolversuch I kann daher auch nach diesem Kriterium nicht auf Matrixdiffusion zurückzuführen sein.

Auch die in Monopolversuch II (BL10 - BL11) gemessene Durchbruchkurve (Abb. 5.14) zeigt die auffällige Spreizung der Kurve im Übergangsbereich zum Tailing. Bei diesem Versuch konnten zwar die Erstankunftszeit (25 Minuten nach Injektion) und auch der Peakverlauf gut angepasst werden, doch ist der Übergangsbereich zum Tailing (1,5 bis 5 h) sowie das hohe Tailing selbst nicht mit dem SFDM abzubilden und bedingt die Abweichungen der Rückerhaltskurven. Eine Anpassung derartiger Kurvenverläufe ist nur bei Unterstellung verschiedener Fließwege (KASELOW 1999) oder einer Eingabefunktion (BÄUMLE et al. 2000) möglich. Da die Kurve jedoch keine ausgeprägten Einzelpeaks als Hinweis auf verschiedene Fließwege zeigt (vgl. z.B. ABELIN et al. 1994) und

die zeitliche Konzentrationsentwicklung in der Injektionsbohrung nicht gemessen werden konnte, erhöhen beide Auswerteverfahren in diesem Versuch nur die Zahl der Anpaßparameter ohne eine eindeutige Charakterisierung des Erzganges zu ermöglichen.

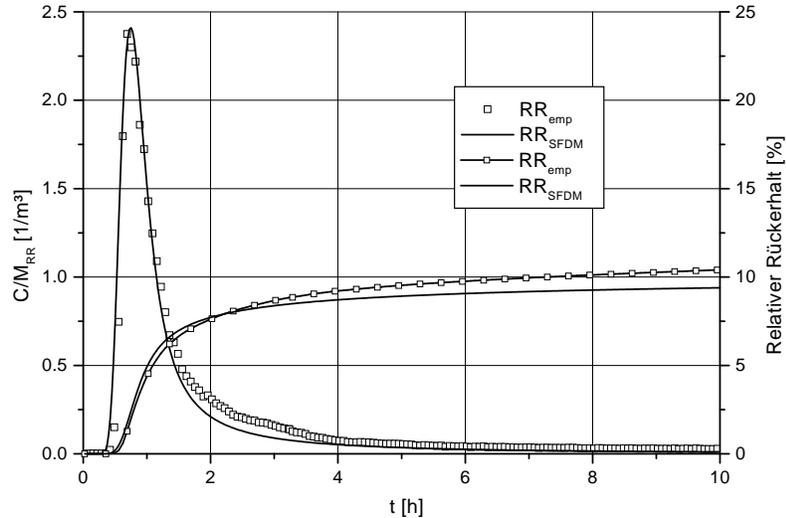


Abb. 5.14: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch II (BL10 - BL11)

Die daher peakorientierte Anpassung des SFDM liefert eine realistische longitudinale Dispersionslänge von 0,16 m und eine Kluftöffnungsweite von 332  $\mu\text{m}$  (Tab. 5.10). HIMMELSBACH (1993) bestimmte für die Strecke BL9 - BL11, die somit auch den hier untersuchten Abschnitt beinhaltet (Abb. 4.4), eine Dispersionslänge von 1,21 m und eine Öffnungsweite von 255  $\mu\text{m}$ . Ein Vergleich der Dispersionslängen und Öffnungsweiten ist problematisch, da bei dem Transport zwischen BL9 und BL11 die nicht abgepackerte Bohrung BL10 durchflossen und die Dispersion bzw. Öffnungsweite entsprechend erhöht bzw. überprägt wurde. Die Verhältnisse der in den Monopolversuchen I & II bestimmten Öffnungsweiten spiegeln jedoch trotz einer möglichen Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeiten (s.o.) die in Tabelle 4.1 von HIMMELSBACH (1993) angegebenen Transmissivitäten wieder.

Der in der gesamten Versuchslaufzeit von 150 h erzielte Rückerhalt von nur 20 % bei anhaltendem Tailing deutet wie oben diskutiert auf

eine Eingabefunktion sowie nicht mit der Entnahmebohrung vernetzte Fließsysteme hin. Durch Öffnen des Eingabebohrlochs nach Versuchsende konnte die Speicherung erheblicher Tracermengen im Bohrloch auch visuell festgestellt werden. Die Konzentrationsabnahme erfolgt wie bei Monopolversuch I nicht gemäß  $t^{-1,5}$  und die Berechnung des Diffusionskoeffizienten liefert dementsprechend mit  $8,77 \text{ E-}11 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Tab. 5.10) einen für geringporöse Granite unrealistisch hohen Wert (s.o.).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Versuch die injektionsbedingte Dispersion durch verringerte Nachspülmengen zu reduzieren aufgrund der ungenügenden Freispülung des Bohrloch zu einer rechtsschiefen Eingabefunktion führte, die bei Auswertung der Durchbruchkurven mit dem SFDM zu hohe Dispersivitäten und Diffusionsparameter liefert. Das Modell kann die Durchbruchkurven begrenzt wiedergeben, aufgrund der Verletzung der für die Modellableitung vorausgesetzten Randbedingungen (Dirac-Eingabe, Gl. 3.5) dürfen die abgeleiteten Transportparameter aber nicht oder nur sehr eingeschränkt als charakteristische Aquifereigenschaften angesehen werden.

### **Monopolversuche mit Doppelpackern**

Die Tracerinjektion erfolgte in den Monopolversuchen III bis V mit Doppelpackern, wobei deren optimale Position im Hinblick auf eine hydraulische Anbindung der abgepackerten Intervalle mittels hydraulischer Einzelpackerversuchen bestimmt wurde. Hierzu wurde ein Einzelpacker sukzessive in das für die Injektion vorgesehene Bohrloch (BL8 bzw. BL10) eingeführt, mit Stickstoff aufgeblasen und die jeweilige Schüttung aus der abgepackerten sowie der zum Stollen hin offenen Bohrlochstrecke gemessen. Durch den Vergleich der beiden Schüttungen konnte jeweils der hydraulisch aktivste Bereich ermittelt werden. Aufgrund der geringen Längen konnten diese Zonen mit dem Einzelpacker nahezu vollständig abgedichtet werden, so daß beide Schüttungen minimal wurden. Die Doppelpacker wurden in den anschließenden Tracerversuchen so eingebaut, daß die Mitte des 1 m langen Packerintervalls in dem hydraulisch aktivsten Bereich lag (Abb. 5.17).

Ein Vergleich mit den Bohrprotokollen der SCHLUCHSEEWERKE AG zeigt, daß für BL8 die wasserführenden Klüfte im zum Stollen hin westlichen Kontaktbereich zwischen Erzgang und Granit, jedoch nicht im Erzgangbereich selbst liegen (Abb. 5.15). Die Durchlässigkeiten sind bei nordöstlichem Einfallen des Erzganges folglich den liegenden, erzgangbegleitenden Klüften zuzuordnen.

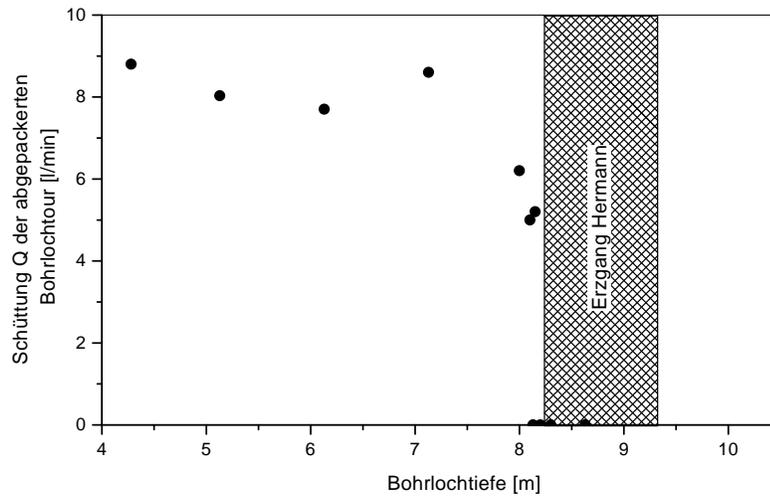


Abb. 5.15: Schüttung der abgepackerten Bohrlochtour BL8 in Abhängigkeit von der Packerposition

Für BL10 (Abb. 5.16) sind die maßgeblichen wasserführenden Klüfte bei einer Bohrlochtiefe von 6 m angetroffen worden, sie sind eindeutig dem Erzgang zuzuordnen. Im Gegensatz zu BL8 liefern hier sowohl Klüfte im Hangenden als auch im Liegenden des Erzgangs (bis zu einer Tiefe von 7,70 m) einen geringen Beitrag zur Gesamtschüttung des Bohrlochs. Entsprechend den Transmissivitäten (Tab. 4.1) ist die Schüttung von BL10 mit bis zu  $27,5 \text{ Lmin}^{-1}$  rund dreimal so hoch wie die von BL8 ( $8,8 \text{ Lmin}^{-1}$ ).

Die Einzelpackerversuche zeigen, daß für den Tracertest von einer hydraulisch aktiven Kluftzone auszugehen ist, die den Versuchsbereich NNW-SSE durchzieht (Abb. 5.17). Sie entspricht der von VEULLIET (1994) berichteten nahezu gangparallelen Hauptkluftrichtung  $170^\circ/75^\circ\text{E}$  und durchzieht sowohl das Nebengestein als auch den Erzgang.

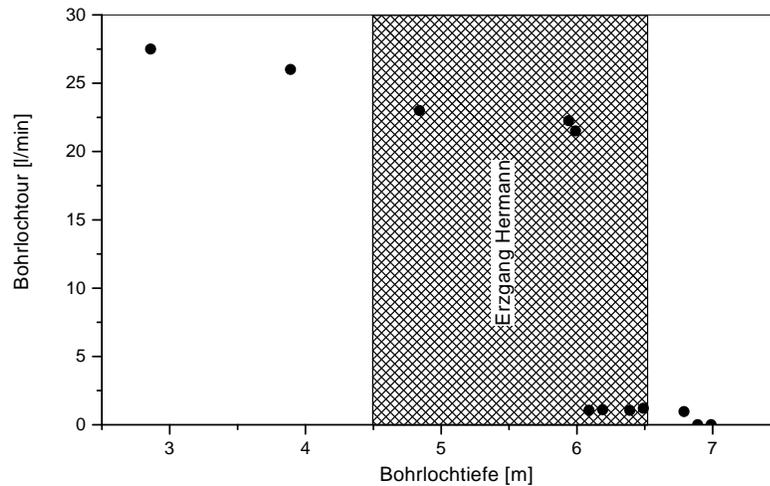


Abb. 5.16: Schüttung der abgepackerten Bohrlochtour BL10 in Abhängigkeit von der Packerposition

Entsprechend den Ergebnissen der Einzelpackerversuche sowie zusätzlichen Schüttungsmessungen mit den Doppelpackern wurde in BL8 jeweils die Strecke von 7 bis 8 m, in BL10 der Bereich von 4 bis 5 m abgepackert. Die Injektionslanzen der Entnahmebohrungen wurden zur Vermeidung einer Tracerspeicherung in nicht aktiv durchströmten Bereichen der Bohrungen ausgebaut (Abb. 5.17). Dies entspricht einer undifferenzierten Beprobung des gesamten Bohrlochs (Mischprobe). Dabei ist jedoch zu beachten, daß nach den Ergebnissen der Einzelpackerversuche nur eng begrenzte Bereiche der Bohrlöcher durchlässig sind. Aus den Positionen der Packerintervalle (Intervallmitte) und der Lage der Bohrlöcher berechnen sich Fließstrecken für den Versuch Monopol III (BL8 - 10) von 11,4 m, für Monopol IV (BL8 - BL11) von 13,0 m und für Monopol V (BL10 - BL11) von 6,2 m (Tab. 5.11). Die abgepackerten Intervalle wurden in Monopolversuch III & V mit 0,5 g, in Monopolversuch IV mit 1 g Uranin (jeweils in 1 L Erzgangwasser gelöst) markiert, wobei aufgrund der geringeren Totvolumina die Nachspülmenge auf 5 L beschränkt wurde. Trotz eines Packerdruckes von 20 bar konnte eine Umläufigkeit der Packer, insbesondere während der Injektionsphase mit entsprechend höheren Drücken im Packerintervall, nicht vollständig ver-



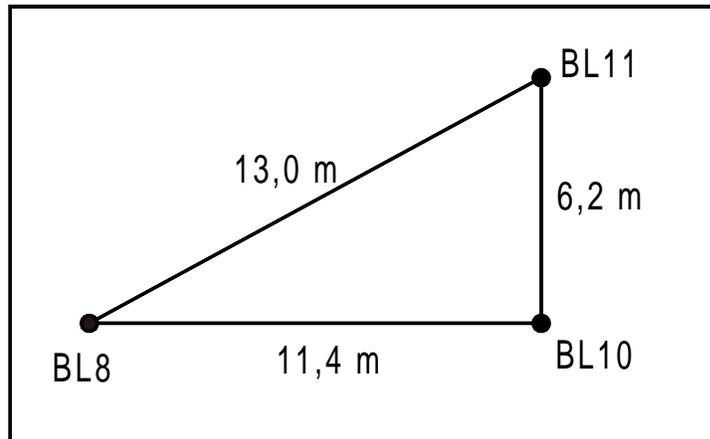


Abb. 5.18: Schematische Darstellung der Fließstrecken in der untersuchten Kluftzone

Tab. 5.11: Fließstrecken (vgl. Abb. 5.18) und hydraulische Parameter der Monopolversuche III - V

| Parameter  |                                   | BL8 - BL10 | BL8 - BL11 | BL10 - BL11 |
|------------|-----------------------------------|------------|------------|-------------|
| $X$        | [m]                               | 11,4       | 13,0       | 6,2         |
| $\Delta H$ | [m]                               | 1,0        | 1,2        | 1,0         |
| $Q$        | [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ] | 1,33 E-4   | 1,35 E-4   | 1,35 E-4    |

Die auf die rückerhaltenen Tracermengen normierten Durchbruch- und Rückerhaltskurven mit der SFDM-Anpassung sind in Abbildung 5.19 bis 5.22 dargestellt.

Wie schon bei Monopolversuch I stellt auch die Anpassung für Monopolversuch III (Abb. 5.19) einen Kompromiß zwischen einer Peak- und Tailinganpassung dar. Zwar wird die Erstankunftszeit und der Peakverlauf relativ gut beschrieben, doch kann die angepaßte Kurve den empirischen Kurvenverlauf zwischen 15 und 40 Stunden nur sehr unbefriedigend wiedergeben. Diese schlechte Anpassung wird auch in der Abweichung der Rückerhaltskurven deutlich. Insgesamt wurde über die Versuchslaufzeit von 100 h ein Rückerhalt von 33 % erzielt.

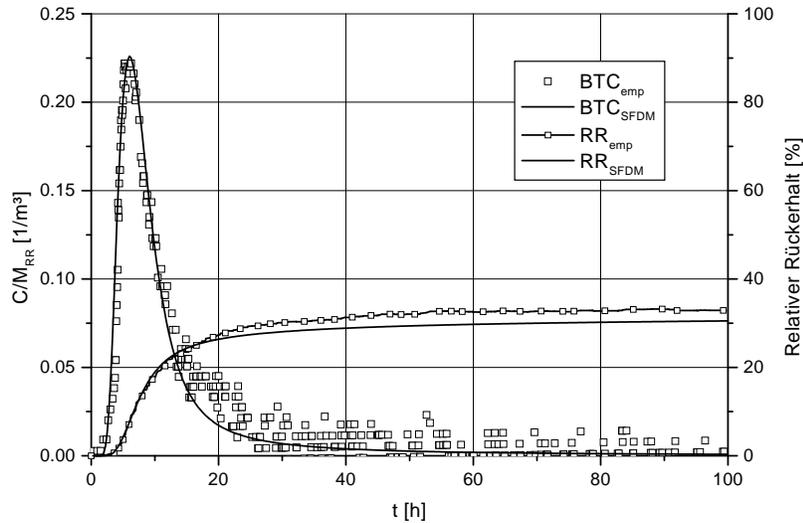


Abb. 5.19: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerkaltkurve (RR) Monopolversuch III (BL8 -BL10)

Die starken Schwankungen der Meßwerte im Tailing der Kurve sind auf Meßfehler des Feldfluorimeters GGUN-FL zurückzuführen, die jedoch auch vom Hersteller (Universität Neuchatel, CH) nicht erklärt werden konnten (frdl. mündl. Mittlg. P. SCHNEGG, 2000). Der gegenüber Monopolversuch I geringere Rückerkalt (33 % gegenüber 43 %) kann durch zusätzliche Injektionsverluste bzw. die Packerumläufigkeiten während der Injektion erklärt werden. Die Durchbruchskurve weist im Vergleich zu Monopolversuch I eine deutlich geringere Spreizung auf, d.h. der Stofftransport ist gegenüber Monopolversuch I advektiv geprägt. Dieser Unterschied wird beim Vergleich der Pecletzahlen (15 gegenüber 2) und der gemeinsamen Darstellung der Kurven (Abb. 5.20) besonders deutlich.

Neben der größeren Dispersion und damit Minderung des Konzentrationspeaks im Monopolversuch I ist die geringere Erstankunftszeit offensichtlich. Aufgrund der Dispersion weist der Tracer in Monopolversuch I trotz der kürzeren Erstankunftszeit eine deutlich größere mittlere Verweilzeit (55000 gegenüber 24000 s) auf. Dieses Verhalten kann einerseits durch die injektionsbedingte Erhöhung des Gradienten, andererseits durch die injektionsbedingte Dispersion erklärt werden. Bei der Injektion

des Tracers mit 10 L (Monopolversuch I) bzw. 5 L (Monopolversuch III) Nachspülwasser wird der hydrostatische Druck im Injektionsbohrloch BL8 wie bei einem Slugtest (z.B. BOUWER 1989) kurzzeitig erheblich gesteigert, wodurch der Tracer in die Kluftzone gepreßt wird.

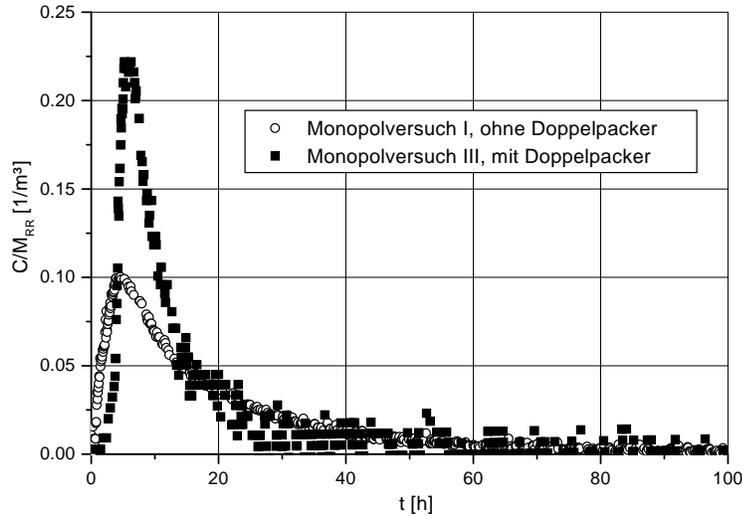


Abb. 5.20: Vergleich der Durchgangskurven Monopolversuch I und III (BL8 -BL10)

HIMMELSBACH (1993) errechnete für diese injektionsbedingte Dispersion aus geometrischen Überlegungen zum verpreßten Volumen und der Kluftporosität einen anfänglichen Injektionsradius der Tracerwolke von 2,58 m. Dies entspricht rund einem Viertel der Fließstrecke zwischen BL8 und BL10. Da die Einpressung von einem bestehenden, künstlichen Fließfeld zu BL10 überlagert wird, ist die Tracerwolke nicht radial-symmetrisch zur Injektionsbohrung und die Verkürzung der Fließstrecke zu BL10 muß als unterste Grenze angesehen werden. Diese Verkürzung der Fließstrecke führt zu einer deutlich schnelleren Erstankunft des Tracers. Neben der Dispersion müßte also auch die Erstankunftszeit und die mittlere Verweilzeit bezüglich der injektionsbedingten Dispersion sowie Erhöhung des Gradienten korrigiert werden, was jedoch mit den bestehenden analytischen Lösungen nicht möglich ist.

Weiterhin ist das geringere Tailing bei der Injektion mit Doppelpackern (Monopolversuch III) in Abb. 5.20 offensichtlich. Durch den Ein-

satz der Doppelpacker bei der Injektion wurde das Volumen der stagnierenden und mit Tracerlösung belasteten Bohrlochbereiche gegenüber der Injektion ohne Doppelpacker erheblich reduziert. Die Eingabe kommt daher einem Dirac-Impuls näher und das Tailing nimmt erwartungsgemäß ab. Da die Verbesserung der Eingabefunktion in Monopolversuch III zu einem geringeren Tailing als in Monopolversuch I führt, darf das Tailing in Monopolversuch I nicht als Matrixdiffusion interpretiert werden. Neben dem bei Partikeltracern beobachteten Tailing (EINSIEDL et al. 2000, s.o.) liefert Monopolversuch III also einen weiteren Nachweis für nicht diffusiv bedingtes Tailing in Monopolversuchen. BECKER & SHAPIRO (2000) beobachteten in einem Granit ebenfalls ein nicht diffusiv bedingtes Tailing, führten dieses aber aufgrund einer verbesserten Injektion mit Dreifachpackern auf Geschwindigkeitsvariationen bzw. auf Dispersion in den Klüften und nicht auf einen Eingabefehler zurück. Inwieweit ein dispersiv bedingtes Tailing auch für Tracerversuche im Versuchsstollen Lindau eine Rolle spielt, konnte mit den zur Verfügung stehenden Injektionssystemen nicht geklärt werden. Nur wenn jegliche Injektionsfehler ausgeschlossen werden können, ist eine Interpretation des dann gemessenen Tailings möglich. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand sind die beobachteten Tailingeffekte klar auf fehlerhafte Injektionen zurückzuführen.

Tab. 5.12: Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für die Monopolversuche III - V mit Doppelpackern

| Parameter    |               | BL8 - BL10 | BL8 - BL11 | BL10 - BL11 |
|--------------|---------------|------------|------------|-------------|
| $a$          | $[s^{-0,5}]$  | 0,00155    | 0,0015     | 0,00153     |
| $t_0$        | $[s]$         | 24000      | 23500      | 21000       |
| Pe           | $[-]$         | 15         | 10         | 30          |
| $b$          | $[\mu m]$     | 206        | 217        | 114         |
| $v$          | $[ms^{-1}]$   | 4,79 E-4   | 5,53 E-4   | 3,0 E-4     |
| $D_{hi}$     | $[m^2s^{-1}]$ | 3,67 E-4   | 7,19 E-4   | 6,30 E-5    |
| $\alpha_l$   | $[m]$         | 0,77       | 1,30       | 0,21        |
| $\epsilon_f$ | $[\%]$        | 0,8        | 0,6        | 2,3         |
| $D_e$        | $[m^2s^{-1}]$ | 2,0 E-12   | 2,1 E-12   | 6,1 E-13    |

Die aus der Kurvenanpassung bestimmten Transportparameter für Monopolversuch III sind in Tab. 5.12 gegeben. Die Dispersionslänge von 0,77 m unterschreitet erwartungsgemäß die in Monopolversuch I bestimmte Länge von 5,60 m deutlich, ist jedoch immer noch größer

als die von HIMMELSBACH (1993) für diesen Versuchsabschnitt angegebene (unkorrigierte, s.o.) Dispersionslänge von 0,22 bzw. 0,34 m. Die Abweichungen können nur teilweise auf die stark auf den ansteigenden Ast der Durchbruchskurve ausgerichtete bzw. peakorientierte Anpassung von HIMMELSBACH (1993) zurückgeführt werden, die eine entsprechend geringere Dispersion liefern.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die zeitliche Veränderung der Transportparameter für diesen Testabschnitt. Während der Einzelpackerversuche mußten die Bohrlöcher zeitweise vollständig geöffnet werden und mit dem entnommenen Wasser erhebliche Tonmengen aus dem Bohrloch bzw. der Kluftzone herausgespült wurden. Werden vorhandene Toneinwaschungen in der Kluftzone unter einer hydraulischen Anregung verlagert, so können sich die Transportparameter der Kluftzone erheblich verändern (s.o.). Die bestimmten Transportparameter sind dann zeitabhängig und müssen bei einer Stofftransportprognose als solche oder entsprechend unsichere Parameter berücksichtigt werden. Ein mathematisches Modell für diese zeitabhängigen Veränderungen existiert gegenwärtig noch nicht.

Bei einer Matrixporosität von 5 % berechnet sich in Monopolversuch III ein effektiver Diffusionskoeffizient von  $2,0 \text{ E-}12 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , der rund eine Zehnerpotenz größer ist als der in Monopolversuch I ermittelte Wert von  $3,5 \text{ E-}13 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . Wenn die rechtsschiefe Eingabefunktion bei Monopolversuch I jedoch ein zu hohes Tailing verursacht, ist dieser höhere Diffusionskoeffizient trotz verbesserter Injektion im vermeintlichen Widerspruch dazu. Das in Monopolversuch I beobachtete Tailing kann jedoch gut über eine sehr kleine Pecletzahl von 2 angepaßt werden, wohingegen die insgesamt advektiv geprägte Durchbruchskurve in Monopolversuch III bei der Anpassung eine geringere Dispersion und zur Beschreibung des Tailings einen höheren Diffusionskoeffizienten ( $a$ -Parameter) erfordert. Eine log-log-Darstellung der Kurve zeigt auch für diesen Versuch kein diffusiv geprägtes Tailing mit einer Geradensteigung von 1,5 (TSANG 1995). Eventuell überlagert die Speicherung von Tracer im Packerintervall immer noch das minimale, auf Matrixdiffusion zurückzuführende Tailing.

Insgesamt zeigt ein Vergleich der in den beiden Versuchsreihen für die gleiche Versuchsstrecke bestimmten Parameter die starke Variation und Abhängigkeit der Parameter von der Versuchsdurchführung.

Auch in Monopolversuch IV kann die Durchbruchskurve im Übergangsbereich zum Tailing (12 bis 22 h) bzw. im Tailingbereich nur unbefriedigend mit dem SFDM angepaßt werden (Abb. 5.21). Die Schwankun-

gen und erhöhten Konzentrationen im Tailingbereich der Durchgangskurven müssen hierbei als Meßfehler und nicht als Ausdruck von Matrixdiffusion oder von Durchbrüchen entlang diskreter Fließwege (*channels*) interpretiert werden. Die Schwankungen der Meßwerte im Tailing erklären auch die geringfügig zunehmende Abweichung der Rückerhaltskurven, wobei nach 100 h ein empirischer Rückerhalt von 17 % erreicht wurde.

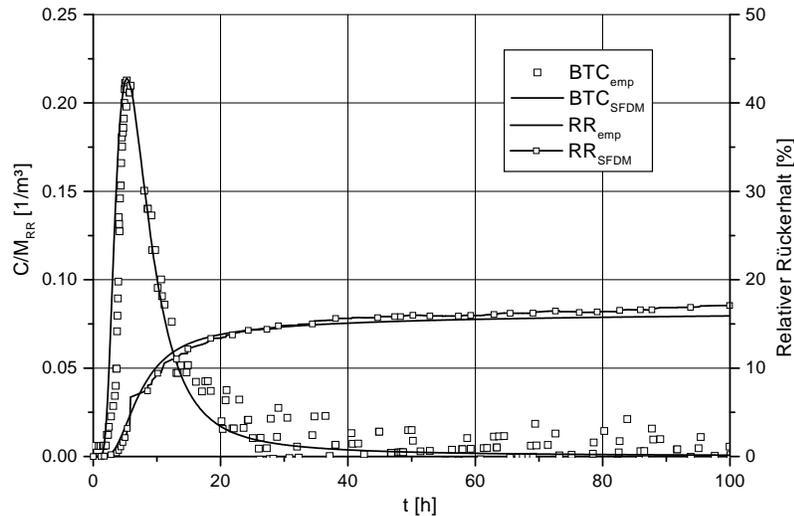


Abb. 5.21: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch IV (BL8 -BL11)

Die aus der Kurvenanpassung bestimmten Transportparameter (Tab. 5.12) stimmen gut mit den Werten aus Monopolversuch III überein. Beide Versuche (Monopol III & IV) liefern für diesen Erzgangabschnitt vergleichbare Kluftöffnungsweiten (206 bzw. 217  $\mu\text{m}$ ), Fließgeschwindigkeiten (4,8 bzw. 5,5  $\text{E-4 ms}^{-1}$ ), effektive Kluftporositäten (0,8 bzw. 0,6 %) und Diffusionskoeffizienten (2,0 bzw. 2,1  $\text{E-12 m}^2\text{s}^{-1}$ ). Letztere sind wie oben diskutiert für einen Granit deutlich zu hoch. Entsprechend der längeren Fließstrecke (13 gegenüber 11,5 m) und der allgemein in Feldversuchen beobachteten Skalenabhängigkeit der Dispersivität (Kap. 2.2.2) nimmt die Dispersionslänge zu. Die Zunahme der Dispersionslänge von 0,77 auf 1,30 m entspricht jedoch nahezu einer Verdoppelung der Dispersionslänge auf einer nur rund 10 % längeren Fließstrecke und muß

andere Ursachen haben. Theoretisch kann diese unerwartet starke Zunahme auf Rauigkeiten an den Kluftoberflächen mit bevorzugter Orientierung zurückzuführen sein. Die nach RENK (1981) für den Erzgang postulierten Relativbewegungen mit vertikaler Komponente (Kap. 4.1) können zu harnischähnlichen Rauigkeiten mit bevorzugter vertikaler Orientierung führen. Die Dispersion hängt in diesem Fall stark von dem Winkel zwischen Fließrichtung (vgl. Abb. 5.18) und Orientierung der Rauigkeiten ab. Die Hypothese einer derartig variierenden Dispersion wird von HIMMELSBACH (frdl. mündl. Mittlg. 2000) im Felslabor Grimseil näher untersucht und wird hier nur als mögliche Erklärung für die starken Abweichungen der Dispersionslängen aufgeführt. Für diesen Versuchsabschnitt existieren keine Literaturwerte, so daß ein Vergleich der abgeleiteten Parameter nicht möglich ist.

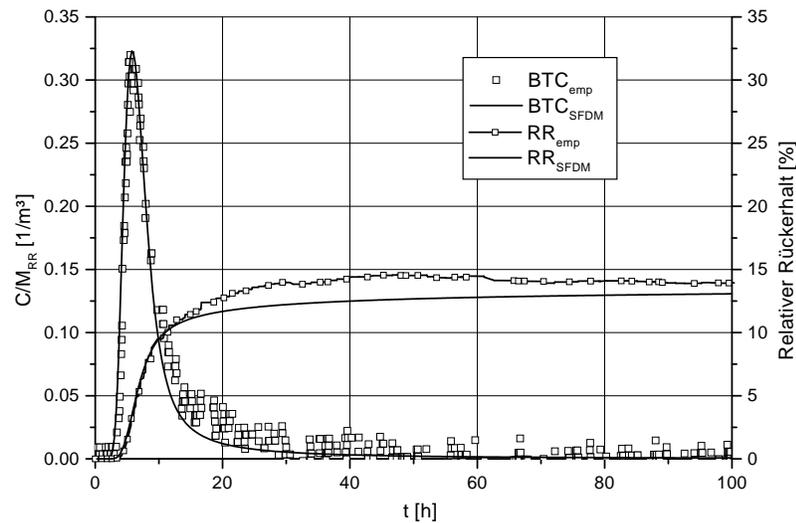


Abb. 5.22: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch V (BL10 -BL11)

Die eher peakorientierte Anpassung des Monopolversuchs V (Abb. 5.22) kann die Erstankunftszeit des Tracers sowie den Peakverlauf gut wiedergeben. Wie bei den früheren Versuchen kann der Übergangsbereich zum Tailing auch hier nur schlecht abgebildet werden. Aus der Anpassung berechnet sich eine Dispersionslänge von 0,21 m (Tab. 5.12), die im Vergleich zu Monopolversuch III und IV eine unerwartet starke

skalenabhängige Abnahme der Dispersion aufzeigt. Die geringe Dispersionslänge kann durch bevorzugt vertikal orientierte Kluftrauhigkeiten (s.o.), die bei diesem Versuch dann mit der Fließrichtung übereinstimmen (vgl. Abb. 5.18) erklärt werden. Die gegenüber Monopolversuch III und IV nur geringfügig geringere mittlere Verweilzeit von 21000 s (Tab. 5.12) bei ungefähr halber Fließstrecke liefert eine dementsprechend nur rund halb so hohe Fließgeschwindigkeit von  $3 \text{ E-4 ms}^{-1}$ . Gemäß Gleichung 3.15 berechnet sich bei ähnlichen Entnahmeraten wie in Monopolversuch III und IV daraus eine sehr hohe Kluftporosität von 2,3 % gegenüber 0,8 und 0,6 % (Tab. 5.12).

Besonders auffällig ist die im Vergleich zu Monopolversuch II hier um eine Zehnerpotenz geringere Fließgeschwindigkeit ( $3 \text{ E-4}$  gegenüber  $2,5 \text{ E-3 ms}^{-1}$ , s. Tab. 5.10 und 5.12). Eine derartige Abweichung der Fließgeschwindigkeiten kann nicht durch Kompromisse bei den Kurvenanpassungen oder mit dem im Vergleich zu Monopolversuch II reduzierten Nachspülvolumen erklärt werden. Entweder isolierte die Abpackerung des hydraulisch aktivsten Bereiches (s.o.) für die Injektion einen Bereich, der nicht die schnellsten Fließverbindungen zwischen den Bohrlöchern beinhaltet, oder die Transporteigenschaften des Versuchsabschnittes haben sich durch Toneinwaschungen bzw. -verlagerungen zwischen den Versuchsreihen erheblich verändert. Wenn der markierte Kluftabschnitt den hydraulisch aktivsten Bereich des Bohrlochs darstellt, so liefert dieser bei einem Stoffeintrag den maximalen Massenstrom. Da er jedoch nicht die schnellste Fließverbindung darstellt, liefern seine Transportparameter bei einer Stofftransportmodellierung nicht die maximale Stoffausbreitung. Beide Interpretationen erschweren eine Stofftransportprognose auf Basis der bestimmten Parameter. Entweder müssen wie schon oben diskutiert die Stofftransportparameter als zeitabhängige und damit entsprechend unsichere Parameter berücksichtigt werden, oder eine Stofftransportprognose muß differenziert für den maximalen Massenstrom und die maximale Stoffausbreitung durchgeführt werden.

### 5.3.2 Tracerversuche Negev (IL)

Im Rahmen des FRACFLOW-Projektes wurde in Zusammenarbeit mit israelischen Partnern der Ben Gurion University of the Negev und der Hebrew University of Jerusalem im Testgebiet Negev ein Multitracer-versuch durchgeführt. Ziel des Experimentes war neben der erstmaligen Bestimmung von Transportparametern für das Testgebiet die Ermittlung von Diffusionsparametern im Feldversuch. Für den Versuch wurden

zwei Bohrlöcher (RH11 & RH11A) am Zusammenfluss des Naim und des Secher Wadis (Wash, Abb. 4.8) ausgewählt. Die Wadis zeigten aufgrund der Versickerung von Abwässern perennierende Abflüsse, so daß hier im Sommer 2000 Drainagegräben angelegt wurden (Abb. 5.23). Die Bohrungen sind als parallele Schrägbohrungen ( $68^\circ$  Einfallen) senkrecht zu einem NE-SW ( $60^\circ$ ) und parallel zu einem NW-SE ( $340^\circ$ ) streichenden vertikalen Kluftsystem im Abstand von 10 m gebohrt worden. RH11 besitzt dabei eine Endteufe von 38,8 m und RH11A von 24,2 m u. GOK. Die zwischen den beiden Bohrungen plazierte Bohrung RH111 (in Abb. 5.23 nicht dargestellt) gleicher Orientierung ist bis zu einer Tiefe von 32,7 m unverfiltert ausgebaut. Aufgrund des unverfilterten Ausbaus versiegelt die Bohrung an den Schnittpunkten mit der Kluftzone einen minimalen Anteil der im Tracerversuch untersuchten NE-SW streichenden Klüfte, dieser ist für die Versuchsauswertung vernachlässigbar.

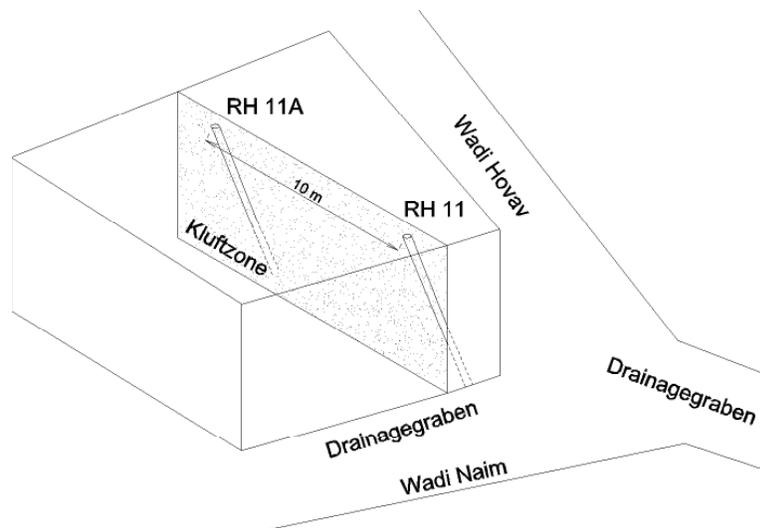


Abb. 5.23: Schematische Darstellung der Bohrungen RH11A und RH11 sowie der untersuchten Kluftzone im Testgelände Negev

Der Tracerversuch wurde als Monopolversuch durchgeführt, wobei analog zu den Versuchen in Lindau im Injektionsbohrloch (RH11A) ein Doppelpacker eingesetzt wurde. Die optimale Packerposition wurde mittels Slug-Tests ermittelt. Hierbei wurden sukzessive 2 m lange Intervalle in den Bohrlöchern abgepackert, ein Verdrängungskörper in das PVC-

Rohr oberhalb des Packerintervalls eingeführt bzw. herausgezogen und die Veränderung der Grundwasserdruckhöhe über die Zeit beobachtet. Gemäß den höchsten Durchlässigkeiten im Intervall 20,40 - 18,40 m u. GOK (frdl. mündl. Mittlg. L. ASAF 2000) wurde dieses Intervall für die Injektion ausgewählt. Hierbei ist zu beachten, daß nach den Bohrkernaufnahmen nur der unterste Meter des Intervalls geklüftet ist, das Packersystem aber nicht entsprechend verkürzt werden konnte.

An der Entnahmebohrung RH11 wurde eine Pumpe (Grundfos MP1) im Bereich der höchsten Durchlässigkeit (25 m u. GOK, frdl. mündl. Mittlg. L. ASAF 2000) eingebaut. Dieser Bereich entspricht bei Berücksichtigung der Geländehöhen dem hydraulisch aktivsten Bereich der Injektionsbohrung, so daß eine direkte Verbindung der Bohrlöcher durch eine vertikale NE-SW streichende Kluftzone bzw. Klüfte erhöhter Durchlässigkeit vermutet werden kann (Abb. 5.23). Bei einer Förderrate von  $0,88 \text{ Lmin}^{-1}$  stellte sich eine Potentialdifferenz von 0,28 m zwischen den 10 m entfernten Bohrlöchern ein. Der natürliche, durch die Drainage beeinflusste Gradient von 0,012 wurde durch die Wasserentnahme also mehr als verdoppelt.

Für die Injektion wurden 5 g Uranin und 81,84 g Lithium (entsprechen 500 g Lithiumchlorid) in 2 L Wasser gelöst und mit einem Schlauch in den unteren Bereich des Packerintervalls injiziert. Zur Vermeidung der Erhöhung des hydraulischen Gradienten während der Injektion wurden simultan 2 L Wasser aus dem oberen Bereich des Packerintervalls mit einer handelsüblichen Campingpumpe abgepumpt. Die im Injektionschlauch gespeicherten Markierungsstoffe (Geländeoberkante - Packerintervall) wurden entsprechend seinem Volumen mit 2 L Wasser (aus der Entnahmebohrung RH11) ausgespült. Die gesamte Injektion dauerte 2,75 Minuten und kann im Verhältnis zur mittleren Verweilzeit (s.u.) als Dirac-Impuls angesehen werden. In der Bilanz wurden durch die simultane Entnahme während der Injektion nur 2 L in das System injiziert (das Nachspülvolumen). Diese erhöhten den Grundwasserspiegel in der Injektionsbohrung kurzzeitig um 0,30 m. Da nach nur 12 Minuten das System in seinen Ausgangszustand zurückgegangen ist, kann diese kurzfristige Erhöhung des Gradienten in der Auswertung vernachlässigt werden.

Nach 55 Stunden Versuchslaufzeit wurden 20 g Tribromophenol (TBP) gelöst in 20 L Wasser in das System injiziert (Abb. 5.24). Analog zu der ersten Injektion wurde die entsprechende Wassermenge von 20 L simultan aus dem Packerintervall entnommen und der Injektionschlauch mit 2 L Wasser freigespült, so daß auch hier in der Bilanz nur 2 L

injiziert wurden. Im Gegensatz zu der ersten Injektion wurde die Tracerlösung für 5 Minuten zwischen Packerintervall und Geländeoberfläche zur optimalen Durchmischung umgewälzt. Insgesamt ergab sich somit eine Injektionsdauer von 20 Minuten. Durch die abwechselnde Steuerung der Injektions- und Entnahmepumpen wurden kurzzeitige Oszillationen im Injektionsintervall ausgelöst, eine genaue Quantifizierung der Druckschwankungen war mit den zur Verfügung stehenden Drucksensoren (1 Minute Meßintervall) jedoch nicht möglich. Diese Druckschwankungen zeigen sich in den Durchbruchkurven durch eine augenblickliche Erhöhung der Uranin- und Lithiumkonzentrationen im Entnahmebrunnen (Abb. 5.24). Das während der Injektion von Tribromophenol entnommene Wasser wies deutliche Restkonzentrationen (Uranin:  $40 \text{ mgL}^{-1}$ , Lithium:  $640 \text{ mgL}^{-1}$ , jeweils Mischkonzentration der entnommenen 20 L) der vorhergehend injizierten Tracer auf und führte zu einer Mobilisierung dieser in nicht durchströmten Bereichen des Bohrlochs gespeicherten Resttracermengen. Diese Mobilisation vorher nicht abgeflossener Tracermengen bewirkte quasi eine erneute, ungeplante Injektion von Uranin und Lithium und zeigt sich in den Durchbruchkurven durch jeweils einen zweiten Peak (Abb. 5.24).

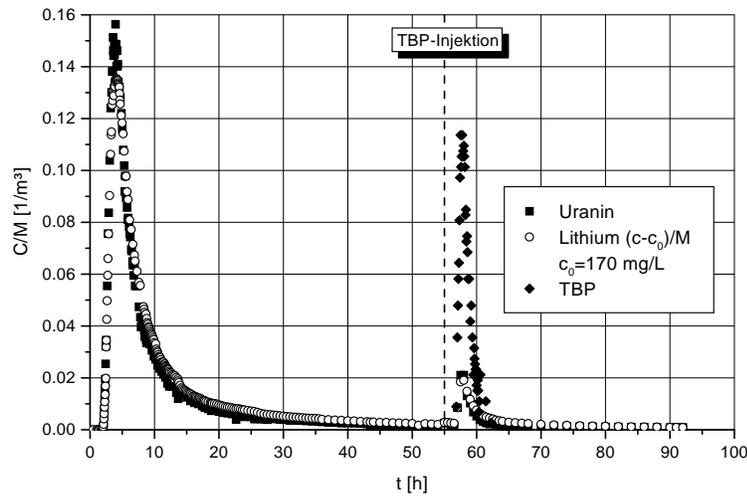


Abb. 5.24: Normierte Uranin-, Lithium- und Tribromophenol-Durchgangskurven Monopolversuch VI (RH11A - RH11)

Die gemessenen Restkonzentrationen der Tracer in den entnommenen 20 L entsprechen 0,8 g Uranin bzw. 12,8 g Lithium, also jeweils rund 16 % der injizierten Mengen. Diese Verluste können aber nur zum Teil die sehr geringen Rückerhalte von 4,37 % für Uranin bzw. 4,97 % für Lithium über die gesamte Versuchslaufzeit von 92 Stunden erklären. Vielmehr scheint die mehrheitliche Masse der Tracer über ein tortuoses Kluftnetzwerk, das die NW-SE streichenden Klüfte beinhaltet oder nicht mit dem Bohrloch vernetzte Fließkanäle (*channels*) am Entnahmebrunnen vorbei in den Drainagegraben geflossen zu sein.

Die Tracer zeigen nach der Injektion Erstankunftszeiten von 2 Stunden und nahezu parallele Kurvenverläufe, d.h. es ist keine meßbare Retardation von Lithium gegenüber Uranin festzustellen. Lithium kann demnach als idealer Tracer für kurze Fließdistanzen in der israelischen Kreide angesehen werden. Auffällig sind die unterschiedlichen Peakzeiten (d.h. Zeiten nach denen die Maximalkonzentration erreicht wird) für die Tracer nach den beiden Injektionen. Während die Maximalkonzentrationen knapp 4 Stunden (237 min) nach der Injektion von Uranin und Lithium erreicht werden, werden diese schon rund 3 Stunden nach Beginn der Tribromophenolinjektion bzw. der Mobilisation der Restkonzentration der ersten Tracerinjektion beobachtet. Die Peakzeiten für das mobilisierte Lithium und Uranin (180 bzw. 150 min) stimmen hierbei mit der Peakzeit des eigentlich injizierten Tribromophenols (165 min) überein. Vermutlich führte die Druckerhöhung im Packerintervall während der Injektion zu einer ausgeprägten injektionsbedingten Dispersion und somit zu einem entsprechend verkürzten Transportweg für den Schwerpunkt der Tracerwolke. Diese Hypothese kann die unterschiedlichen Peakzeiten erklären, widerspricht jedoch den übereinstimmenden Erstankunftszeiten der Tracer nach den beiden Injektionen. Weitere Tracerversuche zur abschließenden Beurteilung des Injektionseinflusses sind am Standort geplant. Aufgrund der vermuteten starken Überprägung der Tribromophenoldurchgangskurve durch die Injektion wird diese hier nicht weiter ausgewertet.

Aufgrund der insgesamt nur sehr geringen Rückerhalte müssen die empirischen Durchbruchskurven von Uranin und Lithium für die weitere Auswertung mit dem SFDM auf die rückerhaltenen Tracermengen normiert werden (frdl. mündl. Mittlg. P. MALOSZEWSKI 2000). Da sich die Anpassungen aufgrund der Druckschwankungen bei der Tribromophenolinjektion (s.o.) nur auf die ersten 55 Stunden nach Injektion bezogen, wurden die Durchbruchskurven auf die in diesem Zeitintervall rückerhaltenen Tracermengen (Uranin: 3,97 %, Lithium: 4,44 %) normiert (Abb.

5.25 & 5.26). Für Lithium wurde weiterhin eine Hintergrundkonzentration von  $170 \text{ mgL}^{-1}$  abgezogen (Abb. 5.24).

Die Anpassung der Uranindurchgangskurve stellt auch bei diesem Versuch einen Kompromiss zwischen Peak- und Tailinganpassung dar, wobei der Kurvenverlauf bis ca. 8 Stunden nach Injektion sehr gut durch das SFDM abgebildet wird (Abb. 5.25). Zwischen 8 und 40 Stunden nach Injektion übersteigen die empirischen Meßwerte die Anpassungskurve, bis sie nach gut 40 Stunden wieder gut übereinstimmen.

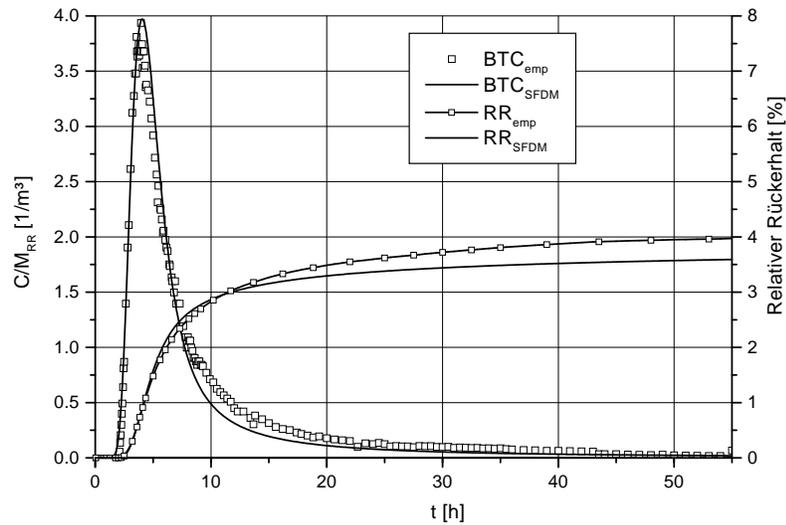


Abb. 5.25: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerkhaltskurve (RR) für Uranin, Monopolversuch VI (RH11A - RH11)

Die Abweichungen können durch Restkonzentration an Uranin im Eingabebohrloch (s.o.) entstehen. Wie in Kapitel 5.3.1 diskutiert, führen die in nicht aktiv durchströmten Bereichen des Bohrlochs gespeicherten Tracermengen zu einer Eingabefunktion und zu erhöhten Konzentrationen im Tailingbereich der Durchgangskurven, die nicht durch Matrixdiffusion erklärt werden können. Versuche den Tailingabschnitt durch das SFDM anzupassen, führten wiederum zu deutlichen Unterschreitungen der Maximalkonzentrationen und unrealistisch hohen  $\alpha$ -Parametern (Kap. 3.2) des Modells. Die Fitparameter sowie die aus der verwendeten SFDM-Anpassung gewonnen Parameter sind in Tabelle 5.13 gegeben.

Tab. 5.13: Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für Monopolversuch VI

| Parameter    |               | Uranin   | Lithium  |
|--------------|---------------|----------|----------|
| $a$          | $[s^{-0,5}]$  | 0,0026   | 0,0035   |
| $t_0$        | $[s]$         | 14000    | 14000    |
| Pe           | $[-]$         | 30       | 28       |
| b            | $[\mu m]$     | 342      | 342      |
| $v$          | $[ms^{-1}]$   | 7,14 E-4 | 7,14 E-4 |
| $D_{hi}$     | $[m^2s^{-1}]$ | 2,38 E-4 | 2,55 E-4 |
| $\alpha_l$   | $[m]$         | 0,33     | 0,36     |
| $\epsilon_f$ | $[\%]$        | 0,03     | 0,03     |
| $D_e$        | $[m^2s^{-1}]$ | 2,3 E-12 | 4,1 E-12 |

Auch die Lithiumkurve wird durch das SFDM nur bis zu 8 Stunden nach der Injektion gut angepasst, für spätere Zeiten ergibt sich wie bei Uranin eine Abweichung von der empirischen Kurve (Abb. 5.26).

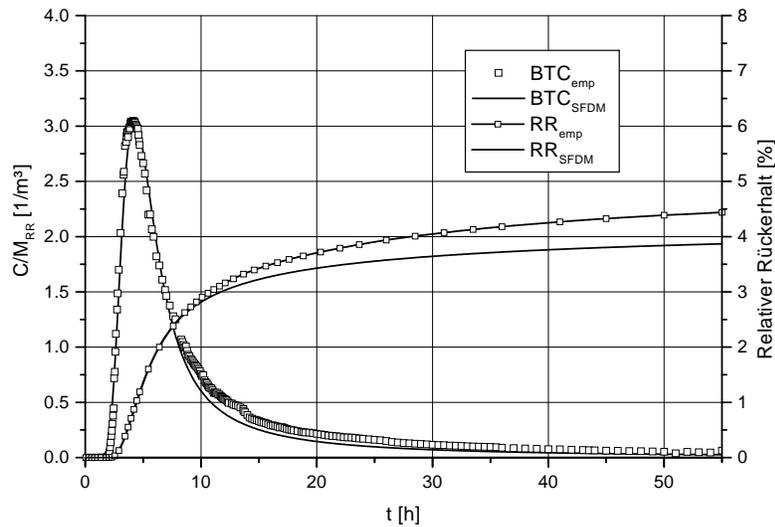


Abb. 5.26: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerkaltkurve (RR) für Lithium, Monopolversuch VI (RH11A - RH11)

Die Lithiumkurve zeigt eine geringfügig höhere Dispersivität als die Uranindurchgangskurve (Abb. 4.5), was sich in einer minimal niedrigeren Pecletzahl (Tab. 5.13) ausdrückt. Die Pecletzahlen von Uranin und Lithium deuten klar auf einen advektionsdominierten Transport der Tracer hin. Die daraus berechneten Dispersionslängen (Gl. 2.4 und 3.11) liegen bei 0,33 m für Uranin und 0,36 m für Lithium. Entsprechend den parallelen Erstankunfts- und Peakzeiten der beiden Tracer liefern die SFDM-Anpassungen gleiche mittlere Verweilzeiten von 3,89 Stunden (14000 s) und nach Gleichung 3.16 eine mittlere Kluftöffnungsweite von jeweils  $342 \mu\text{m}$ . Wird aufgrund der Slugtestergebnisse eine wassererfüllte Mächtigkeit von 2 m für die transportwirksame Zone zwischen den Bohrlöchern angenommen, so berechnen sich Kluftporositäten von 0,03 % (Gl. 3.15, vgl. Tab. 5.13) .

Die hohen Porositäten der Kreide lassen auch in kleinskaligen Experimenten einen deutlichen Einfluß des diffusiven Stofftransports in die Matrix auf die Durchgangskurven erwarten. Das  $t^{-1,5}$ -Kriterium für ein diffusiv geprägtes Tailing der Durchbruchkurve (s. Kap. 5.3.1) liefert gemäß Abb. 5.27 auch klar eine auf Matrixdiffusion zurückzuführende Konzentrationsabnahme. Die Uranindurchbruchskurve zeigt in der log-log-Darstellung ein analoges Verhalten.

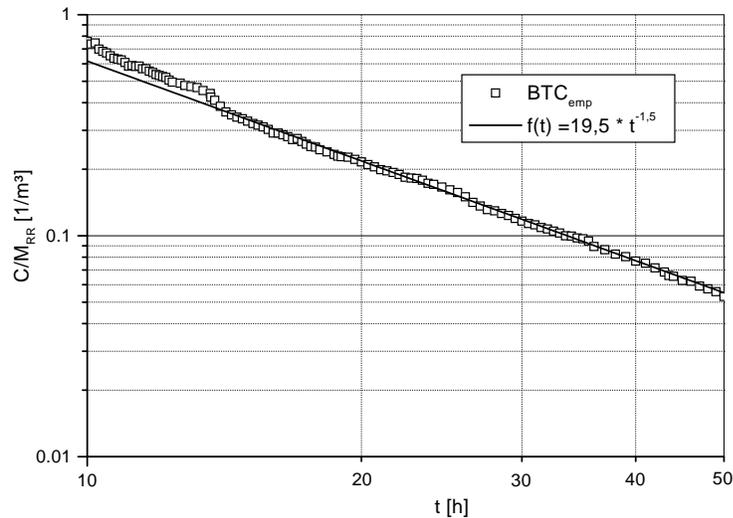


Abb. 5.27: Durchbruchkurve für Lithium, Monopolversuch VI in log-log-Darstellung

Die bei einer angenommenen Porosität von 35 % berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (Gl. 3.17) unterschreiten die in Diffusionsversuchen bestimmten Werte (Tab. 5.4) um den Faktor 4 (Uranin) bzw. 15 (Lithium). Diese sehr unterschiedlichen Verhältnisse lassen die Bestimmung von Diffusionsparametern in Tracerversuchen fraglich erscheinen. Erstaunlich ist jedoch, daß die nachgewiesene Speicherung erheblicher Tracermengen im Eingabeintervall im Gegensatz zu den Tracerversuchen in Lindau (Kap. 5.3.1) nicht zu erhöhten Diffusionskoeffizienten führt. Offensichtlich ist die Speicherung von Tracern in den subvertikalen Bohrlöchern nicht so kritisch für die Versuchsauswertung wie bei horizontalen Bohrlöchern. Generell ist für die hochporöse Kreide ein deutlicher Einfluß der Diffusion auf den Stofftransport im Vergleich zu den nur gering porösen Graniten zu erwarten. Injektionsfehler können dadurch eher ausgeglichen werden können.

Versuche, den Diffusionsparameter des SFDM aus den berechneten Diffusionskoeffizienten vorzugeben, führten zu keiner zufriedenstellenden Kurvenanpassung (Abb. 5.28 & 5.29).

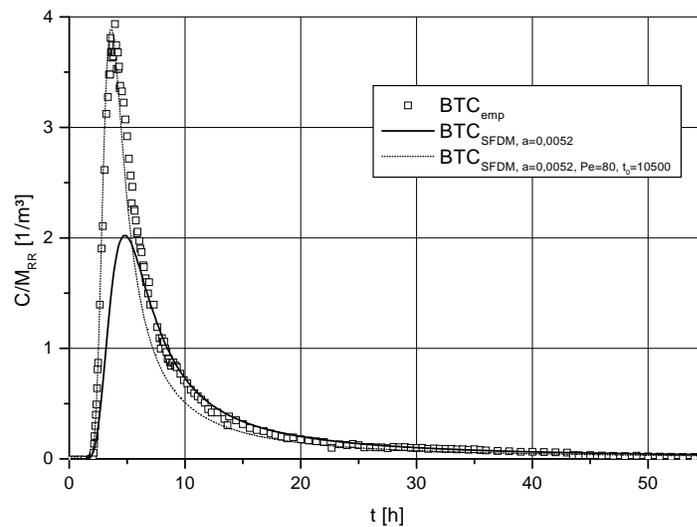


Abb. 5.28: Anpassung der Uranindurchgangskurve mit dem Fitparameter  $a$  aus den Diffusionsversuchen, Monopolversuch VI (RH11A - RH11)

Wird beispielsweise die in Tabelle 5.13 gegebene mittlere Verweilzeit

und Pecletzahl für die Uranindurchgangskurve sowie ein  $a$ -Parameter gemäß den Diffusionsversuchen ( $a = 0,0052 \text{ s}^{-0,5}$ ) vorgegeben, so ergibt sich die in Abb. 5.28 dargestellte Kurvenanpassung (durchgezogene Linie). Während das SFDM jetzt die empirische Durchgangskurve ab 8 Stunden nach Injektion sehr gut beschreibt, wird die empirische Peakkonzentration deutlich unterschritten. Der diffusive Stoffaustausch zwischen Kluft und Matrix führt hier also theoretisch zu einer Dämpfung und Verschleppung eines scharfen Konzentrationspeaks. Während das Tailing auch im Versuch beobachtet wurde, muß für die empirische Peakkonzentration ein anderes, advektiv geprägteres Transportmodell unterstellt werden. Durch eine entsprechend niedrigere Verweilzeit (10500 s) und einer größeren Pecletzahl (200) kann theoretisch der Peak mit dem SFDM angepaßt werden (Abb. 5.28, gestrichelte Linie), doch unterschreitet die Anpassung dann die empirische Kurve zwischen 4 und 20 Stunden deutlich, d.h. die Dispersion wird unterschätzt.

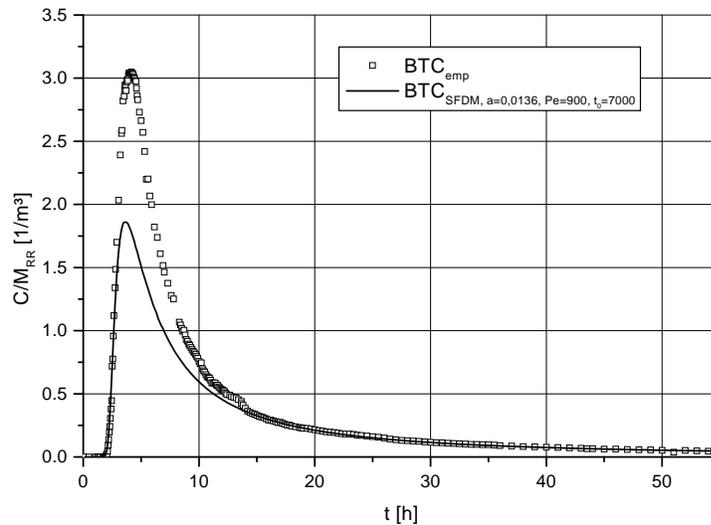


Abb. 5.29: Anpassung der Lithiumdurchgangskurve mit dem Fitparameter  $a$  aus den Diffusionsversuchen, Monopolversuch VI (RH11A - RH11)

Für Lithium mit einem sehr hohen effektiven Diffusionskoeffizienten (Tab. 5.4) kann bei Vorgabe des  $a$ -Parameters ausschließlich das Tailing angepaßt werden (Abb. 5.29). Die Peakkonzentration kann bei

vorgegebenem  $a$ -Parameter selbst bei extrem hohen Pecletzahlen nicht wiedergegeben werden.

Zusammengefasst kann nur das Tailing der beobachteten Kurvenverläufe bei Vorgabe des Diffusionsparameters  $a$  zufriedenstellend mit dem SFDM angepasst werden. Theoretisch können die Abweichungen durch ein Channeling-Modell erklärt werden. Ein ausgeprägter Fließkanal innerhalb einer Kluftfläche bewirkt danach die hohe, nicht mit dem experimentell bestimmten Diffusionsparameter  $a$  anzupassende Peakkonzentration. Für das ausgesprochene, auch theoretisch zu erwartende Tailing ist der Transport durch die verbleibende Kluftfläche maßgebend. Dieses konzeptionelle Modell stimmt gut mit Geländebeobachtungen von präferentiellen Fließpfaden überein, muß aber ohne weitere Beweise als spekulativ angesehen werden.

### 5.3.3 Zusammenfassende Bewertung der Tracerversuche

Die im Felslabor Lindau durchgeführten Tracerversuche belegen eindeutig die Abhängigkeit der gewonnenen Transportparameter von der Art der Tracerinjektion. Die Speicherung einer erheblichen Tracermenge in stagnierenden Bereichen des Eingabebohrlochs bei der Injektion mit PVC-Lanzen und die diffusive Koppelung dieses Reservoirs mit dem mobilen Kluftwasser führt zu einer rechtsschiefen Eingabefunktion. Diese Eingabefunktion verursacht eine Spreizung sowie ein ausgeprägtes Tailing der Durchbruchkurven, das üblicherweise als Dispersion und Matrixdiffusion interpretiert wird. Das nicht diffusiv bestimmte Tailing konnte durch den Einsatz von Partikeltracern zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Die Injektionsfehler konnten durch Einsatz eines Doppelpackersystems minimiert, vermutlich aber nicht vollständig eliminiert werden. Die dabei registrierten Durchbruchkurven sowie die daraus abgeleiteten Transportparameter unterscheiden sich signifikant von den früheren mit den Lanzen durchgeführten Eingaben. Die früheren Interpretationen (z.B. HIMMELSBACH 1993, HIMMELSBACH et al. 1994) von Monopolversuchen im Versuchsstollen Lindau können nach diesen Erkenntnissen nicht aufrechterhalten werden. Die in-situ Bestimmung von Diffusionsparametern mittels kleinskaligen Tracerversuchen in geringporösen Graniten ist auch mit Doppelpackersystemen zur Injektion nicht möglich gewesen. Das zu erwartende minimale Tailing in Graniten ist trotz reduzierter Totvolumina im Injektionsbohrloch vermutlich immer noch durch

eine Eingabefunktion überlagert worden. Zur Bestimmung der Diffusionsparameter sollten daher die Eingabekonzentrationen über den Versuchszeitraum kontinuierlich gemessen oder die Eingabebohrung nach der Injektion vollständig abgepackert bzw. abgedichtet (Dreifachpackersysteme, BECKER & SHAPIRO 2000) werden. Da eine analytische Lösung der Transportgleichungen unter Berücksichtigung der Dispersion, Diffusion und einer Eingabefunktion noch nicht verfügbar ist, d.h. die Durchbruchkurven nur mit numerischen Modellen interpretierbar sind, ist die Sicherstellung einer Dirac-Eingabe durch geeignete Injektionsverfahren einer wesentlich komplexeren numerischen Versuchsauswertung vorzuziehen.

Der in den hochporösen Kreidekalken der Negev-Wüste durchgeführte Tracerversuch zeigt gegenüber den Versuchen in Lindau nach dem von LEVER & BRADBURY (1985) erstmals eingeführten und von TSANG (1995) wieder aufgegriffenen Kriterium der Konzentrationsabnahme gemäß  $t^{-1,5}$  eindeutig ein diffusiv bestimmtes Tailing. Die aus den Anpassungen der Durchbruchkurven gewonnenen Diffusionskoeffizienten unterschreiten die in einer Vielzahl von Laborversuchen ermittelten Werte. Durch Vorgabe des diffusionsbestimmten Anpassparameters  $a$  für das SFDM konnte das Tailing der gemessenen Durchbruchkurven exakt beschrieben, der Peakverlauf jedoch nicht angepaßt werden. Diese Beobachtungen können durch ein *Channel*-Modell für den Stofftransport in der israelischen Kreide erklärt werden.

In keinem der durchgeführten Tracerversuche konnten durch Anpassung des SFDM physikalisch sinnvolle und konsistente Diffusionskoeffizienten für die Tracer bestimmt werden. Laborversuche (Kap. 3.1.1) zur unabhängigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten sind daher unumgänglich und können bei Auswertung von Tracerversuchen das konzeptionelle Verständnis des Aquifers vermutlich verbessern. Stehen keine Bohrkernkerne für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zur Verfügung oder sollen diese in-situ überprüft werden, so ist der Einsatz eines Dreifachpackersystems zur Vermeidung von Injektionsfehlern anzuraten. Die Abgrenzung dispersiv und diffusiv bestimmten Tailings kann dann über das Konzentrationsabnahmekriterium erfolgen.

## 5.4 Numerische Parameterstudien zur Diffusion und Sorption

Da die experimentell ermittelten Diffusions- und Sorptionsparameter (vgl. Kap. 5.1 & 5.2) in ihren Auswirkungen auf den Stofftransport nur schwer vorstellbar sind, wird im Folgenden anhand von Parameterstudien ihr Einfluß verdeutlicht. Die numerische Modellierung des Stofftransportes wurde dabei mit dem Programmpaket FRAC3DVS 5.0<sup>1</sup> (THERRIEN & SUDICKY 1996) durchgeführt.

In den numerischen Modellrechnungen wird der Einfluß der Sorption und Diffusion beispielhaft auf den Transport von Naphtalin in israelischer Kreide dargestellt. Die israelische Kreide bietet sich aufgrund ihrer Unterscheidung in graue und weiße Kreide mit signifikant unterschiedlichen Porositäten und organischen Kohlenstoffgehalten, die sich in deutlich variierenden Diffusionseigenschaften (Kap. 5.1.3) und Sorptionskapazitäten für hydrophobe organische Schadstoffe (Kap. 5.2) widerspiegeln, für eine realitätsnahe Parameterstudie an. Gemäß der Zielsetzung der Parameterstudie und aufgrund des nicht quantifizierten biologischen Abbaus wurde auf die Implementierung von Abbauraten für Naphtalin, wie sie insbesondere in den Diffusionsversuchen mit grauer israelischer Kreide beobachtet wurden (Kap. 5.1.3), verzichtet. Die Szenarien unter Berücksichtigung der Diffusion und Sorption stellen daher eine pessimistische Prognose des Stofftransportes dar (*worst case*). Soll eine realistische Stofftransportprognose für einen Schadensfall durchgeführt werden, so sind die Abbauraten für die entsprechenden Stoffe zu bestimmen und im Modell zu berücksichtigen.

Für die Parameterstudie wurde ein Szenario einer langjährigen Kontamination in einem hochporösen geklüfteten Kreidegrundwasserleiter mit anschließender Entfernung des Schadensherdes wie durch die Unterbindung eines Zustroms in die Kluft, die Abdichtung einer Rohrleckage oder die Auskofferung eines Schadensherdes gewählt. Dies wird realisiert durch den hypothetischen Fall eines zehnjährigen konstanten Schadstoffeintrags von Naphtalin (mit der Konzentration 1) in eine anfänglich schadstofffreie vertikale Einzelkluft. Nach dieser zehnjährigen Kontaminationsphase endet der Schadstoffeintrag und die abstromige Konzentrationsentwicklung wird bis zu 10.000 Jahren modelliert. Hierbei werden keine Veränderungen der Kluft- und Matrixeigenschaften sowie des hydraulischen Gradienten angenommen.

---

<sup>1</sup>Freundlicherweise von Prof. Dr. E.A. SUDICKY zur Verfügung gestellt.

Gemäß den Ergebnissen des Tracerversuchs in der Negev-Wüste wird für die Kluft eine Öffnungsweite von  $342 \mu\text{m}$  angenommen (Tab. 5.13). Die in dem Tracerversuch auf einer Fließstrecke von 10 m bestimmte longitudinale Dispersionslänge  $\alpha_l$  von 0,35 m wird entsprechend der zehnfachen Transportstrecke im numerischen Modell mit 3,5 m angesetzt. Die transversale Dispersion wird vernachlässigt.

Zur Darstellung des Einflusses der unterschiedlichen Gesteinseigenschaften auf den Stofftransport wurde die vertikale Einzelkluft in den unteren 10 m des Modells in graue Kreide, in den oberen 10 m in weiße israelische Kreide eingebettet. Die graue Kreide weist dabei eine Porosität von 45 %, die weiße Kreide eine Porosität von 31 % (Tab. 5.4) auf. Entsprechend den Ergebnissen der Batchversuche (Kap. 5.2) wurden für Naphtalin in den Kreiden lineare HENRY-Sorptionsisothermen mit einem Verteilungskoeffizient von  $31,41 \text{ Lkg}^{-1}$  für die graue Kreide und von  $1,18 \text{ Lkg}^{-1}$  für die weiße Kreide (Tab. 5.7) angenommen. Das verwendete Programmpaket FRAC3DVS 5.0 berechnet die effektiven Diffusionskoeffizienten auf Basis der molekularen Diffusionskoeffizienten, der Porositäten und der Geometriefaktoren der Matrix. Gemäß Kap. 5.1.2 wurde für Naphtalin ein molekularer Diffusionskoeffizient von  $6,98 \text{ E-6 cm}^2\text{s}^{-1}$  verwendet. Die Geometriefaktoren wurden unter der Annahme, daß die gesamte Matrixporosität transportwirksam ist nach Gl. 2.22 aus den effektiven Diffusionskoeffizienten (Tab. 5.4) von Uranin in grauer Kreide bzw. von Naphtalin in weißer Kreide zu 0,1697 bzw. 0,1706 berechnet. Aufgrund der praktisch identischen Geometriefaktoren werden die Diffusionseigenschaften nur durch die Porositäten der grauen und weißen Kreide bestimmt. Um den diffusiven Stofftransport in den Modellrechnungen nicht durch einen advektiv-dispersiven Transport in der Matrix zu überlagern, wurde diese als undurchlässig angenommen. Bei einem Gradienten von 0,04 % (0,04 cm/100m) ergibt sich in der Kluft eine Fließgeschwindigkeit rund 1060 m pro Jahr parallel zur Kluftachse.

Für die numerische Modellierung des Stofftransportes wurde ein dreidimensionales, rechtwinkliges Finite-Differenzen-Netz konstruiert (Abb. 5.30). Die Berücksichtigung des diffusiven Stofftransportes in der Matrix erforderte im Vergleich zum schnellen advektiven Stofftransport in der Kluft eine weitaus feinere Diskretisierung der Matrix senkrecht zur Kluftfläche. Während das Modellgebiet parallel zur Kluftfläche einheitliche Schrittweiten von 2 m aufweist, wurden die Gitterweiten in der Matrix senkrecht zur Kluftfläche logarithmisch abgestuft. Die Schrittweiten variieren dabei von 0,01 m bis 0,1 m. Das Modellgebiet weist bei einer Länge  $x$  von 100 m, einer Höhe  $y$  von 20 m und einer Tiefe  $z$

von 2 m 29835 Knoten und 26600 Elemente auf (Abb. 5.30). Die Kluft erstreckt sich in  $x - y$ -Richtung über das gesamte Modellgebiet, wobei sie senkrecht dazu von jeweils 1 m mächtigen Matrixblöcken begrenzt wird. Das Modell wurde unter Einhaltung der in Kap. 3.3 gegebenen Kriterien voll gesättigt gerechnet. Die Konzentrationsentwicklung wird an zwei Beobachtungspunkten am unteren Modellrand, d.h. nach 100 m Transportstrecke ( $x = 100$  m) in der weißen ( $z = 4$  m) und der grauen Kreide ( $z = 14$  m) dargestellt.

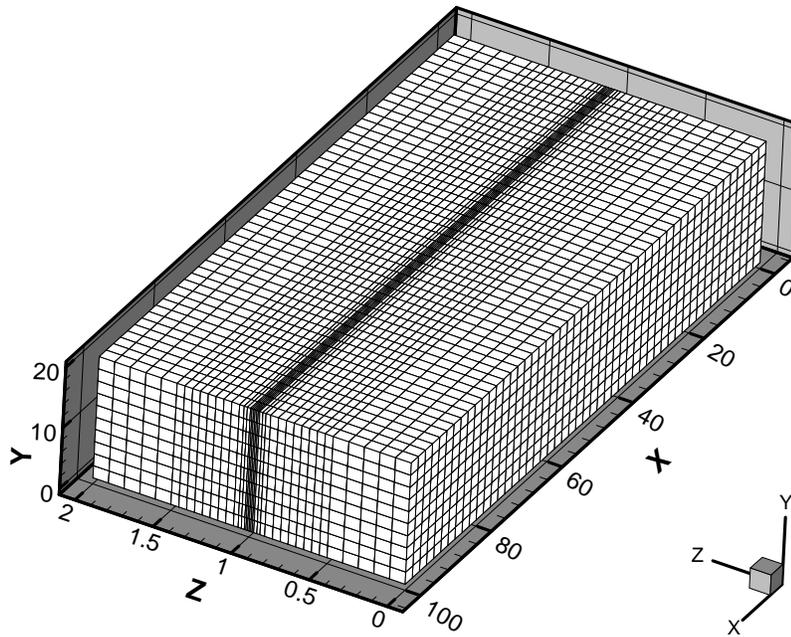


Abb. 5.30: Für die Modellrechnungen verwendetes Finite-Differenzen-Netz

Die erste Modellrechnung stellt ein *worst case* -Szenario des Stofftransportes unter Vernachlässigung der Diffusion und Sorption dar. Es handelt sich hierbei um rein advektiv-dispersiven Stofftransport von Naphtalin in einer Einzelkluft. Da die Kluftöffnungsweite und die Dispersionslänge der Kluft nicht für die graue und weiße Kreide differenziert ermittelt werden konnten, ergibt sich in beiden Kreiden eine identische Naphtalindurchbruchskurve (Abb. 5.31).

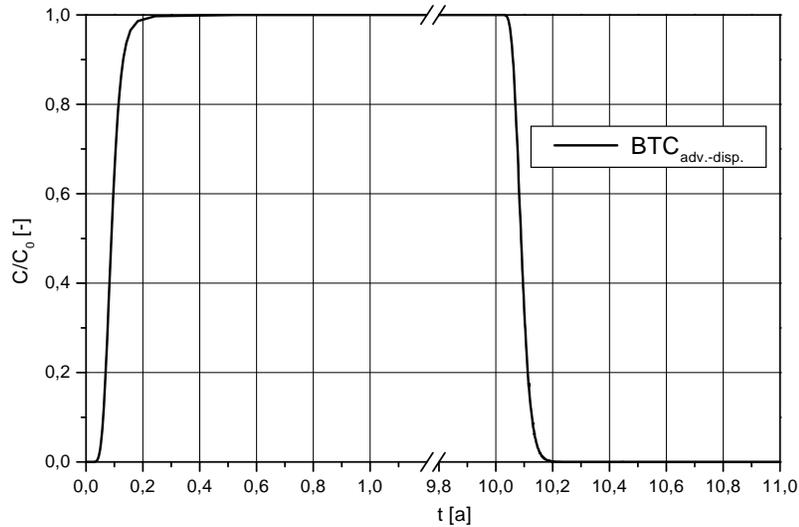


Abb. 5.31: Durchgangskurve für advektiv-dispersiven Stofftransport ( $C/C_0$  normiert)

Aufgrund der geringen longitudinalen Dispersionslänge von 3,5 m ist der Stofftransport stark advektiv geprägt und zeigt entsprechend scharfe Konzentrationsfronten. Das Konzentrationsmaximum entspricht der Eingabekonzentration ( $C_0=1$ ) und wird rund 3 Monate nach Beginn der Kontamination gemessen. Nach der zehnjährigen Kontaminationsphase fällt die in der Meßstelle beobachtete Konzentration innerhalb von 2,5 Monaten wieder auf Null. Der gesamte Durchbruch der Schadstoffwolke dauert beim rein advektiv-dispersiven Stofftransport rund 10,2 Jahre.

Die zweite Modellrechnung zeigt den retardierenden Einfluß der Diffusion auf den Stofftransport. Da die graue und weiße Kreide unterschiedliche Porositäten aufweisen (45 bzw. 31 %), kann in diesem Szenario weiterhin die Sensitivität der Diffusion gegenüber der Porosität aufgezeigt werden (Abb. 5.32). Wie erwartet ergibt sich für den Durchbruch eine deutlich andere Zeitskala unter dem retardierenden Einfluß der Diffusion auf den Stofftransport in der Kluft (Abb. 5.32). Die zehnjährige Kontaminationsphase entspricht bei der langen Aufenthaltszeit von über 1000 Jahren in der Kluft quasi einer Dirac-Eingabe von Naphtalin und erzeugt daher die für Tracerversuche mit Diraceingabe in geklüfteten Gesteinen typischen rechtsschiefen Durchbruchkurven (vgl. Kap. 5.3).

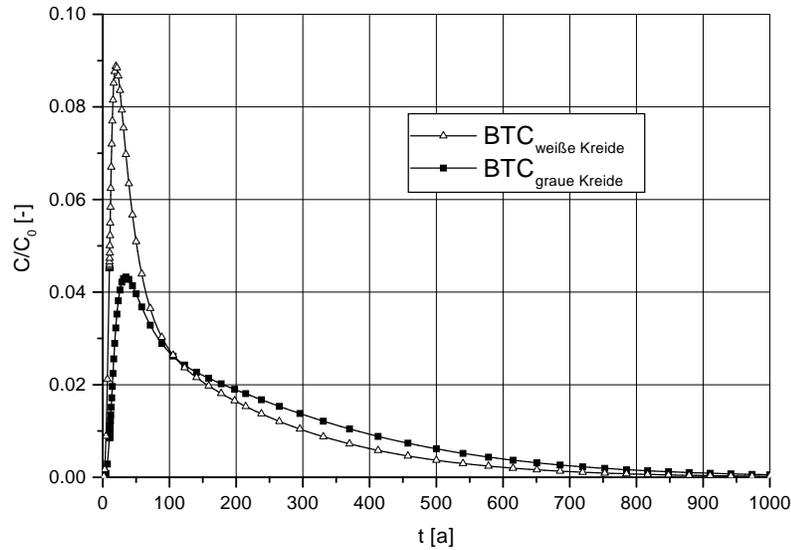


Abb. 5.32: Durchgangskurven unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion ( $C/C_0$  normiert)

Für die weiÙe Kreide wird rund 20 Jahre nach Beginn des Schadstoffeintrags bzw. 10 Jahre nach Ende der Kontamination eine Maximalkonzentration von nur 9 % der Eingabekonzentration beobachtet. Für die graue Kreide mit der höheren Porosität (45 % gegenüber 31 %) halbiert sich die modellierte Maximalkonzentration auf 4,5 % der Eingabekonzentration. Diese Maximalkonzentration wird in der grauen Kreide erst 35 Jahre nach Beginn bzw. 15 Jahre nach Ende der Kontamination beobachtet. Beide Kurven zeigen ein sehr ausgeprägtes Tailing der Schadstoffkonzentrationen mit Restkonzentrationen von 0,02 % (weiÙe Kreide) bzw. 0,05 % der Ausgangskonzentration (graue Kreide) nach 1000 Jahren.

Durch die Berücksichtigung der Matrixdiffusion kommt es bei der Stofftransportprognose in hochporösen Kreidegrundwasserleitern bei geringen Fließgeschwindigkeiten von 1000 m pro Jahr schon auf relativ kurzen Fließstrecken zu einer starken Reduktion der Konzentrationsspitzen. Die Speicherung erheblicher Schadstoffmengen in der Matrix bewirkt aber auf der anderen Seite langanhaltende, diffusionskontrollierte Stoffeinträge aus der Matrix in die Kluft nach Entfernung der Schadensquelle

(ähnlich dem langanhaltenden Tailing in Tracerversuchen) und verhindert z.B. die Wirtschaftlichkeit von *pump and treat*-Strategien zur Sanierung hochporöser Kluftgrundwasserleiter.

Der signifikante Einfluß der Porosität auf den diffusiven Stoffaustausch zwischen Kluft und Matrix wird durch die halb so hohe Maximalkonzentration als auch durch die mehr als doppelt so hohe Restkonzentration in der grauen Kreide gegenüber der weißen Kreide am Ende des Prognosezeitraumes von 1000 Jahren deutlich. Zu beachten ist hierbei, daß die graue Kreide eine nur 45 % höhere Porosität als die weiße Kreide (45 % gegenüber 31 %) aufweist. Diese starken Variationen der Maximalkonzentrationen als auch der Konzentrationen im Tailingbereich zeigen deutlich, wie signifikant unterschiedliche Ergebnisse die Berücksichtigung gesteins- oder auch tiefenspezifischer Porositäten und damit Diffusivitäten (Kap. 5.1.4) bei einer Stofftransportmodellierung liefern.

Die Modellrechnungen zeigen weiterhin die Problematik bei der Abschätzung der Schadstofffracht in geklüfteten hochporösen Aquiferen auf. Selbst auf Basis mehrjähriger Meßreihen kann die Schadstofffracht deutlich unterschätzt werden, wenn im Beobachtungszeitraum nicht das Konzentrationsmaximum bzw. der Wendepunkt in der Konzentrationsentwicklung beobachtet wird. Die retardierende Wirkung der Matrixdiffusion auf den Stofftransport verzögert jedoch den Durchbruch eines Konzentrationsmaximums auf 100 m Fließstrecke schon in der Größenordnung mehrerer Dekaden, ein Meßzeitraum wie er nur selten im Altlastenbereich realisiert wird. In hochporösen Kluftgrundwasserleitern sollten Belastungsmeßstellen daher in unmittelbarer Nähe zum Schadensherd eingerichtet und möglichst langjährige Zeitreihen zur Prognose der Schadstoffkonzentrationen verwendet werden.

Um den Einfluß der Diffusion auf den Stofftransport weiter zu untersuchen, wird hier zusätzlich das Szenario eines über den Prognosezeitraum (statt 10 Jahre) anhaltenden Schadstoffeintrags modelliert (Abb. 5.33). Bei einem konstanten Schadstoffeintrag nähern sich die in der weißen und grauen Kreide gemessenen Konzentrationen durch den diffusiven Stoffaustausch mit der Matrix erst nach 1000 Jahren asymptotisch der Eintragskonzentration. Nach 100 Jahren wird in der weißen Kreide eine Konzentration von nur rund 50 %, in der grauen Kreide von 30 % der Ausgangskonzentration beobachtet (Abb. 5.33).

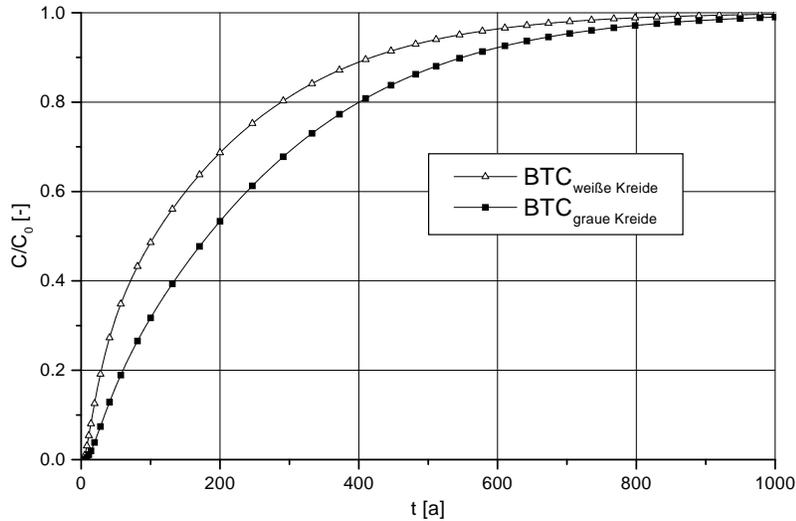


Abb. 5.33: Konzentrationsentwicklung bei konstantem Schadstoffeintrag unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion ( $C/C_0$  normiert)

Überträgt man dieses Szenario auf das Testgebiet Negev (Kap. 4.5), wo seit den letzten 25 Jahren Abwässer aus den Verdunstungsbecken ohne Basisabdichtung versickert sind, so werden nach diesen Modellrechnungen in einer 100 m entfernten abstromigen Meßstelle bei einer Filterstrecke in der weißen Kreide (bis 40 m u. GOK) erst 17 % bzw. bei Verfiltration in der liegenden grauen Kreide erst 6 % der Eintragskonzentration gemessen. Diese Werte basieren auf der Annahme einer geringen Fließgeschwindigkeit und einem sehr vereinfachten Modell des Kluftaquifers. Höhere Fließgeschwindigkeiten in ausgeprägten Fließpfaden, wie sie im Gelände beobachtet wurden, Kluftbeläge, die einen diffusiven Stoffaustausch mit der Matrix vermindern oder auch ein kolloidgetragener Stofftransport (IBARAKI & SUDICKY 1995) können jedoch einen deutlich schnelleren Durchbruch verursachen. Umgekehrt können die beobachteten Konzentrationen durch Sorption (s.u.) oder biochemischen Abbau eines Schadstoffs reduziert werden. Diese Modellrechnung zeigt die Problematik der Abschätzung der Eintragskonzentration auf Basis abstromiger Meßstellen auch bei anhaltendem Schadstoffeintrag. Eine realistische Abschätzung kann nur durch Stofftransportmodellierungen unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion erreicht werden.

Das Szenario mit dem kombinierten Einfluß der Diffusion und Sorption auf den Transport von Naphtalin in hochporösen Kreidegrundwasserleitern ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Es wurde berücksichtigt, daß die Sorption in der Matrix diffusionslimitiert ist, d.h. der Schadstoff erst diffusiv zu bzw. von den Sorptionsplätzen in der Matrix transportiert werden muß. Dieses Szenario stellt den realistischsten Fall der bisher dargestellten Modellrechnungen dar. Aufgrund der Vernachlässigung der Sorption an den Kluftoberflächen sowie des in den Laborversuchen beobachteten biologischen Abbaus (Kap. 5.1.3) muß jedoch auch diese Modellrechnung noch als eher pessimistische Stofftransportprognose im Sinne einer Risikoabschätzung angesehen werden. Die Darstellung der Durchbruchkurven in der grauen und weißen Kreide (Abb. 5.34) zeigt die signifikante Retardation von Naphtalin unter Berücksichtigung der Diffusion und Sorption. Insbesondere die graue Kreide hat aufgrund ihres hohen organischen Kohlenstoffgehalts ein hohes Rückhaltepotential gegenüber organischen Schadstoffen wie Naphtalin (Kap. 5.2).

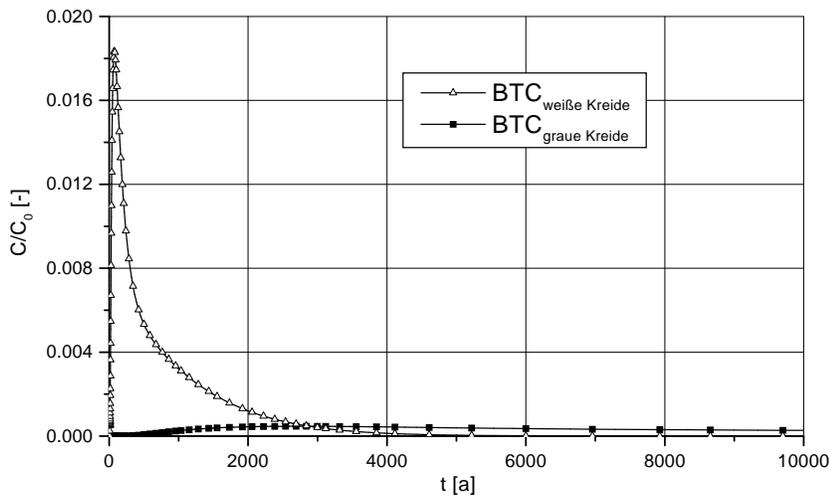


Abb. 5.34: Durchgangskurven unter Berücksichtigung der Matrixdiffusion und Sorption ( $C/C_0$  normiert)

Das Konzentrationsmaximum in der weißen Kreide entspricht 1,8 % der Eingangskonzentration und wird 74 Jahre nach Beginn der Kontamination beobachtet. Für die stark sorptive graue Kreide wird rund 2700

Jahre nach Beginn des Eintrags ein Maximum von nur noch 0,04 % der ursprünglichen Konzentration beobachtet. Die Durchbruchskurve in der grauen Kreide zeichnet sich weiterhin durch ein sehr ausgeprägtes Tailing aus, selbst nach 10.000 Jahren reduziert sich die Konzentration nur auf 0,027 % der Ausgangskonzentration. Demgegenüber ist der Schadstoff in der weißen Kreide nach 6.000 Jahren praktisch nicht mehr in der Meßstelle nachzuweisen. Die Modellrechnung unter Berücksichtigung der Sorption zeigt deutlich den Einfluß der außergewöhnlich hohen sorptiven Eigenschaften der grauen Kreide. Der hohe organische Kohlenstoffgehalt der grauen Kreide mit einer ähnlichen Sorptionskapazität (bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt) wie Aktivkohle (Kap. 5.2) stellt eine natürliche Barriere für den Transport organischer Schadstoffe dar.

Überträgt man die Ergebnisse dieses Szenarios auf den Versuchsstandort Negev, so stellt die Diffusion und insbesondere die Sorption in der grauen Kreide einen wirksamen Schutz des im Liegenden der grauen Kreide intensiv genutzten dolomitischen Küstenaquifers der Judea Formation (Kap. 4.5) vor organischen Schadstoffen dar. Gefährdungspotentiale bestehen jedoch durch gering sorptive Schadstoffe und schnellere hydraulische Fließverbindungen des Aquifers durch die graue Kreide mit der anstehenden weißen Kreide. Kürzere Aufenthaltszeiten von organischen Schadstoffen in der grauen Kreide können dabei durch ausgeprägte Fließkanäle oder kolloidgetragenem Stofftransport entstehen.

Zusammengefasst zeigen die Modellrechnungen die stark retardierende Wirkung der Matrixdiffusion auf den Stofftransport in hochporösen Kluftgrundwasserleitern auf. Die Ergebnisse bezüglich der Matrixdiffusion sind unter Berücksichtigung der molekularen Diffusionskoeffizienten problemlos auf andere Schadstoffe zu übertragen. Die Matrixdiffusion kann daher als eine wirksame Barriere gegenüber nicht kolloidgetragenem Schadstofftransport in der Kreide angesehen werden. Die vergleichsweise hohen Verteilungskoeffizienten von Naphtalin in der weißen und grauen Kreide (vgl. Tab. 5.7) lassen nur eine sehr eingeschränkte Übertragbarkeit der Ergebnisse, insbesondere für anorganische Schadstoffe bezüglich des Sorptionseinflusses auf den Stofftransport zu. Der hohe und stark sorptive organische Kohlenstoffgehalt der grauen Kreide kann jedoch neben der Diffusion als eine weitere wirksame Barriere gegen den Transport unpolarer organischer Schadstoffe angesehen werden. In der weißen Kreide wie auch in den europäischen Kreiden (Tab. 5.7) ist dieser Retardationsmechanismus demgegenüber nur sehr gering ausgeprägt.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Der Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern ist insbesondere durch den diffusiven Stoffaustausch zwischen der mobilen Phase im Kluftnetzwerk und der immobilen Phase im Porenraum der Matrix gekennzeichnet. Neben der Sorption stellt die Matrixdiffusion einen wichtigen Retardationsfaktor für die Schadstoffausbreitung in geklüfteten Festgesteinen dar. Dies ist besonders im Hinblick auf die ober- oder unterirdische Ablagerung von radioaktiven und anderen Abfällen oder Reststoffen von Interesse. Umgekehrt bedingt sie z.B. lange, diffusionslimitierte Dekontaminationszeiten bei der Sanierung eines Kluftgrundwasserleiters. Der Beschreibung von Diffusionsprozessen kommt daher eine zentrale Bedeutung für die Prognose des Stofftransportes in Kluftgrundwasserleitern zu.

In der vorliegenden Arbeit wurden an europäischen und israelischen Kreideproben Diffusions- und Verteilungskoeffizienten für verschiedene anorganische und organische Stoffe im Labor bestimmt. Der Einfluß der Matrixdiffusion auf den Stofftransport wurde mittels Tracerversuchen in gering- und hochporösen Kluftgrundwasserleitern untersucht. Hierzu war insbesondere die Abgrenzung von injektions-, diffusions- und dispersionskontrollierten Anteilen der Durchbruchkurven in den Tracerversuchen erforderlich. Numerische Parameterstudien mit empirisch bestimmten Werten zeigten exemplarisch die Auswirkungen der Diffu-

sion und Sorption auf den Stofftransport in hochporösen, israelischen Kreidegrundwasserleitern auf.

Für die Laborversuche wurden Kreideproben aus verschiedenen europäischen Testgebieten (Sigerslev (DK), Cambridgeshire (UK), Tilmanstone (UK, nur Sorptionsversuche)) sowie einem israelischen Standort (Negev-Wüste (IL)) verwendet. In Diffusionszellenversuchen wurden effektive Diffusionskoeffizienten und Kapazitätsfaktoren für verschiedene, häufig für Tracerversuche genutzte Stoffe, sowie für zwei ausgewählte organische Schadstoffe in den europäischen und israelischen Kreideproben bestimmt. O-Xylol diente dabei als Vertreter der BTEX-Gruppe und Naphtalin als Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK's). Zur Analytik von Naphtalin wurde das neue Festphasenmikroextraktionsverfahren eingesetzt. Die organischen Schadstoffe unterlagen in den Zellen mit israelischen Proben trotz der Vergiftung mit Natriumazid und Quecksilberchlorid einem biologischen Abbau. Für die graue israelische Kreide konnte aus diesem Grund kein Versuch mit organischen Schadstoffen ausgewertet werden. Demgegenüber zeigten die Versuchen mit dänischen und englischen Kreideproben von unkontaminierten bzw. ausschließlich mit Chlorid kontaminierten Standorten keinen biologischen Abbau. Vermutlich erfolgt der biologische Abbau von o-Xylol und Naphtalin in den israelischen Kreideproben durch eine adaptierte Mikrofauna. Für eine realistische Prognose des Stofftransportes organischer Schadstoffe in israelischen Kreidekalken müssen somit biologische Abbauraten berücksichtigt werden.

In den Diffusionsversuchen wurden effektive Diffusionskoeffizienten zwischen  $9,19 \text{ E-}8$  und  $3,87 \text{ E-}6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bestimmt. Die Variationen der Meßwerte wie auch der verfügbaren Literaturwerte konnten durch die zugehörigen molekularen Diffusionskoeffizienten der Stoffe sowie die unterschiedlichen Porositäten der Kreideproben erklärt werden. Effektive Diffusionskoeffizienten können danach für praxisnahe Fragestellungen der Stofftransportprognose in europäischen und israelischen Kreidegrundwasserleitern mit einem gesteinspezifischen Exponent  $m$  von 2,4 nach ARCHIE'S Gesetz abgeschätzt werden:

$$D_e = D_m \epsilon^{2,4} \quad (6.1)$$

Verschiedene Versuchsreihen mit dänischen Kreideproben wurden als Multitracerversuche durchgeführt. Hierbei wurden systematische Abweichungen der ionaren Tracer von ARCHIE'S Gesetz beobachtet. Während Deuterium die generelle Anwendbarkeit des Gesetzes in den Multitracerversuchen bestätigte, zeigten die anionischen Tracer i.d.R. zu hohe,

die kationischen Tracer zu niedrige relative Diffusivitäten. Diese auch von anderen Autoren bestätigten Beobachtungen konnten nicht zufriedenstellend erklärt werden und sind Gegenstand andauernder Untersuchungen.

Pyranin, das vielfach als idealer Tracer betrachtet wird, zeigte in Diffusionszellenversuchen mit verschiedenen Kreideproben ein unerwartet sorptives Verhalten. Die Sorption von Pyranin in den Kreideproben konnte, wenn auch in geringerem Maße, in Batchversuchen bestätigt werden. Nach diesen Ergebnissen muß Pyranin als gering sorptiver, nicht idealer Tracer in Kreidegrundwasserleitern angesehen werden.

In Batchversuchen wurde die Gültigkeit verschiedener  $K_{oc}$ -Konzepte zur Abschätzung der Sorption von Naphtalin und o-Xylol auf Grundlage des organischen Kohlenstoffgehalts der Kreiden überprüft. Die eozänen israelischen Kreiden werden dabei in die bis zu 40 m Tiefe anstehende weiße Kreide und in die graue Kreide im Liegenden mit einem deutlich höheren Organikanteil unterteilt. Die europäischen und weißen israelischen Kreideproben wiesen aufgrund ihres geringen organischen Kohlenstoffgehaltes vergleichbar geringe Verteilungskoeffizienten auf, die nicht mit dem  $K_{oc}$ -Konzept abgeschätzt werden können. Da die untersuchten Kreideproben den kritischen organischen Kohlenstoffgehalt für die Anwendung des  $K_{oc}$ -Konzeptes unterschreiten, kann die anorganische Sorption an Mineraloberflächen für diese Proben nicht vernachlässigt werden.

Die graue israelische Kreide mit ihrem außergewöhnlich hohen organischem Kohlenstoffanteil retardiert organische Schadstoffe gegenüber den weißen Kreideproben sehr stark. Verstärkt wird dieses Verhalten durch die mit Aktivkohle vergleichbare hohe Sorptionskapazität des gering oxidierten organischen Materials in der grauen Kreide. Für verschiedene Proben der grauen Kreide wurden jedoch stark variierende Sorptionskapazitäten des organischen Kohlenstoffgehalts festgestellt, so daß die Anwendung verschiedener  $K_{oc}$ -Konzepte auch für diese Proben keine zuverlässige Prognose der Verteilungskoeffizienten liefert. Die Anwendung des  $K_{oc}$ -Konzeptes ohne Differenzierung der Art, Reife und Oxidationsstufe bzw. der Sorptionskapazität des organischen Kohlenstoffgehaltes ist zu pauschal und kann Verteilungskoeffizienten unpolarer organischer Schadstoffe in den untersuchten Kreiden nicht zuverlässig abschätzen.

Der Einfluß der Matrixdiffusion auf den Stofftransport wurde detailliert mit Tracerversuchen im 10-er m Maßstab in gering- und hochporösen Kluftgrundwasserleitern untersucht. Die Tracerversuche wurden unter künstlich induzierten Gradienten als sog. Monopolversuche

im Felslabor Lindau (Erzgang in einem geringporösen Granit) sowie im Testgelände Negev (hochporöse Kreide) durchgeführt und mit dem *Single Fissure Dispersion Model* (SFDM) ausgewertet. Die im Felslabor Lindau mit verschiedenen Injektionssystemen (Injektionslanzen und Doppelpacker) durchgeführten Tracerversuche belegen eindeutig versuchstechnische Veränderungen der resultierenden Tracerdurchbruchskurven. Insbesondere führte bei der Injektion mit PVC-Lanzen die Speicherung erheblicher Tracermengen in stagnierenden Bereichen des Eingabebohrlochs zu einer rechtsschiefen Eingabefunktion. Diese Eingabefunktion verursacht eine Spreizung sowie ein ausgeprägtes Tailing der Durchbruchskurven, das üblicherweise als Dispersion und Matrixdiffusion interpretiert wird. Dieses nicht diffusiv bestimmte Tailing konnte mit Partikeltracern zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Injektionsfehler konnten durch Einsatz eines Doppelpackersystems minimiert, vermutlich aber nicht vollständig eliminiert werden. Die dabei registrierten Durchbruchskurven sowie die daraus abgeleiteten Transportparameter unterscheiden sich signifikant von den früheren mit den Lanzen durchgeführten Eingaben. Vor allem ist eine geringere Spreizung und ein geringeres Tailing der Durchbruchskurven festzustellen. Nach diesen Erkenntnissen können die früheren Interpretationen der Tracerversuche im Versuchsstollen Lindau, insbesondere im Hinblick auf die Dispersion und Matrixdiffusion nicht aufrecht erhalten werden. Das zu erwartende minimale, diffusiv bestimmte Tailing in geringporösen Graniten wurde trotz reduzierter Totvolumina im Injektionsbohrloch bei der Doppelpackerinjektion vermutlich immer noch durch eine Eingabefunktion überlagert. Die Anpassung der Durchbruchskurven mit den SFDM lieferte daher auch für die Versuche mit Doppelpackerinjektion unrealistische Diffusionsparameter.

Die deutlichen Abweichungen verschiedener mit Doppelpackerinjektionen bestimmter Parameter von den Literaturwerten können aber nur teilweise durch die Versuchsanordnung erklärt werden. Vielmehr sind zeitliche Veränderungen der Transporteigenschaften des Kluftsystems durch Toneinwaschungen und/oder die Markierung anderer Transportwege zwischen den Bohrlöchern bei den Doppelpackerinjektionen anzunehmen. Beide Interpretationen lassen eine Verallgemeinerung der gewonnenen Transportparameter fragwürdig erscheinen. Repräsentative Parametersätze für eine Stofftransportprognose in Kluftgrundwasserleitern können nicht mit einem einzelnen Tracerversuch bestimmt werden. Eine Stofftransportprognose müßte insbesondere zeitabhängige Transporteigenschaften der Kluftzone berücksichtigen, wobei derzeit kein Modell für diese zeitabhängigen Änderungen existiert.

Die bei dem Tracerversuch in den hochporösen Kreidekalken der Negev-Wüste gemessenen Durchbruchkurven von Lithium und Uranin zeigen gegenüber den Versuchen in Lindau nach den Konzentrationsabnahmen im Tailing gemäß  $t^{-1.5}$  ein eindeutig diffusiv und nicht versuchs-technisch bestimmtes Tailing. Die aus den Anpassungen der Durchbruchkurven gewonnenen Diffusionskoeffizienten unterschritten die in einer Vielzahl von Laborversuchen ermittelten Werte. Durch Vorgabe des diffusionsbestimmten Fitparameters  $a$  für das SFDM konnte das Tailing der gemessenen Durchbruchkurven exakt beschrieben, der Peakverlauf jedoch nicht angepaßt werden. Diese Beobachtungen konnten durch ein *Channel*-Modell für den Stofftransport in der israelischen Kreide erklärt werden.

In keinem der durchgeführten Tracerversuche konnten durch Anpassung des SFDM physikalisch sinnvolle und konsistente Diffusionskoeffizienten für die Tracer bestimmt werden. Aufgrund der geringen Fließstrecke bei kleinskaligen Tracerversuchen kann ein Kluftgrundwasserleiter Injektionsfehler nicht ausgleichen und die Auswertung mit dem für eine Dirac-Eingabe entwickeltem SFDM führt zu Fehlinterpretationen. Laborversuche zur unabhängigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten oder Abschätzungen nach ARCHIE's Gesetz sind daher unumgänglich und können bei der Auswertung von Tracerversuchen das konzeptionelle Verständnis des Aquifers wesentlich verbessern. Sollen Diffusionskoeffizienten in-situ überprüft werden, so ist der Einsatz eines Dreifachpackersystems, mindestens jedoch eines Doppelpackersystems zur Vermeidung von Injektionsfehlern anzuraten. Die Abgrenzung eines dispersiv oder diffusiv bestimmten Tailings kann dann über das Konzentrationsabnahmekriterium erfolgen.

Die Auswirkungen der experimentell ermittelten Diffusions- und Sorptionsparameter auf die Schadstoffausbreitung in hochporösen Kluftgrundwasserleitern wurden mit numerischen Modellrechnungen untersucht. Für die Parameterstudie wurde ein Szenario einer langjährigen Kontamination in einem hochporösen geklüfteten israelischen Kreidegrundwasserleiter mit anschließender Entfernung des Schadensherdes gewählt.

Während bei rein advektiv-dispersivem Schadstofftransport in einer Kluft die Eintragskonzentration nach 100 m Fließstrecke innerhalb weniger Monate erreicht wird, retardierte die Matrixdiffusion den Durchbruch eines Konzentrationsmaximums auf 100 m Fließstrecke schon in der Größenordnung mehrerer Dekaden. Weiterhin reduziert die Speicherung erheblicher Schadstoffmengen in der Matrix die Konzentrationsspitzen auf 10 bzw. 5 % der Eintragskonzentration, bedingt auf der ande-

ren Seite aber auch eine langanhaltende, diffusionskontrollierte Abnahme der Stoffeinträge aus der Matrix in die Kluft nach Entfernung der Schadensquelle. Die Halbierung der Maximalkonzentration ist auf eine nur 45 % höhere Porosität eines Modellteilgebietes bzw. der grauen Kreide zurückzuführen und belegt eindeutig die signifikanten Veränderungen des Schadstofftransports bei Berücksichtigung gesteins- oder tiefenspezifischer Porositäten. In einem Szenario mit konstanten Schadstoffeintrag nähern sich die modellierten Konzentrationen durch den diffusiven Stoffaustausch mit der Matrix erst nach 1000 Jahren asymptotisch der Eintragskonzentration. Nach 100 Jahren wird in der weißen Kreide eine Konzentration von nur rund 50 %, in der grauen Kreide von 30 % der Ausgangskonzentration beobachtet.

Die Modellrechnungen zeigen, wie selbst auf Basis mehrjähriger Meßreihen die Schadstofffrachten bei Vernachlässigung der Matrixdiffusion deutlich unterschätzt werden können. In hochporösen Kluftgrundwasserleitern sollten Belastungsmeßstellen daher in unmittelbarer Nähe zum Schadensherd eingerichtet und möglichst langjährige Zeitreihen zur Prognose der Schadstoffkonzentrationen verwendet werden. Die langanhaltenden, diffusionskontrollierten Stoffeinträge aus der Matrix in die Kluft nach Entfernung der Schadensquelle zeigen weiterhin die Unwirtschaftlichkeit von *pump and treat*-Strategien zur Sanierung hochporöser Kluftgrundwasserleiter auf.

Das realistischste Szenario des Stofftransports unter zusätzlicher Berücksichtigung der Verteilungskoeffizienten von Naphtalin zeigt deutlich den Einfluß der außergewöhnlich hohen Sorption in der grauen Kreide. Der hohe und stark sorptive organische Kohlenstoffgehalt der grauen Kreide stellt neben der Diffusion eine wirksame Barriere gegen die Ausbreitung unpolarer organischer Schadstoffe dar, so daß nach 100 m Fließstrecke nur noch 0,04 % der Eintragskonzentrationen beobachtet werden. In der weißen Kreide wie auch in den europäischen Kreiden ist dieser Retardationsmechanismus demgegenüber nur sehr gering ausgeprägt.

Die Matrixdiffusion kann als eine wirksame Barriere gegenüber dem Schadstofftransport in geklüfteten Kreiden angesehen werden. Diese Barriere kann jedoch durch z.B. schnelle hydraulische Fließverbindungen in ausgeprägten Fließkanälen oder durch einen kolloidgetragenen Stofftransport umgangen werden, so daß für eine Stofftransportprognose in jedem Fall detaillierte Untersuchungen zu den Transportwegen und Prozessen erforderlich sind.

## 6.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte ein einfaches Verfahren zur Abschätzung von Diffusionskoeffizienten in Kreidekalken erarbeitet werden. Die in Multitracerversuchen beobachteten systematischen Veränderungen der Diffusivitäten ionarer Tracer konnten jedoch nicht zufriedenstellend erklärt werden und sind Gegenstand andauernder Untersuchungen. Durch die Reduktion auf Zweistoffsysteme sollen hier u.a. Abhängigkeiten von der Ladungsstärke, dem Moleküldurchmesser wie auch der Konzentration der Stoffe untersucht werden. Zur Überprüfung der labortechnisch bestimmten Diffusionskoeffizienten sind weiterhin kleinskalige Tracerversuche unter Einsatz verbesserter Injektionssysteme geplant. Verbesserte Versuchstechniken sollen hier reproduzierbare Ergebnisse ohne Beeinflussung des natürlichen Systems liefern.

Die Entwicklung numerischer Verfahren zur Beschreibung des Stofftransports in geklüfteten Medien wurde in den letzten Jahren mit großem Aufwand und Erfolg betrieben. Auch komplexe Mehrphasenströmungen, dreidimensionale Transportprozesse durch Kluftnetzwerke oder *Channeling*-Effekte in Klüften können heute mit numerischen Verfahren beschrieben werden. Die Versuchstechniken zur Beschreibung der in einem Kluftgrundwasserleiter ablaufenden Prozesse wurden demgegenüber nur in geringerem Maße weiterentwickelt. Zwar wurden Labortechniken zur Messung von Kluftöffnungsweiten in Einzelklüften oder zur Visualisierung des Stofftransportes in Einzelklüften entwickelt, doch sind derartige Meßverfahren noch nicht erfolgreich ins Gelände übertragen worden. Insbesondere besteht ein Defizit in der Beschreibung des Stofftransports in natürlichen Kluftnetzwerken unter Berücksichtigung bevorzugter Fließpfade in den Einzelklüften. Die wiederholt in Labor- und Geländeversuchen beobachteten *Channeling*-Effekte lassen die klassische Abgrenzung von Kluft- und Karstgrundwasserleitern verschwimmen. Zur Beschreibung des Stofftransportes in einem Festgesteinsaquifer müssen seine Eigenschaften daher als eine Ausprägung zwischen dem parallelen Plattenmodell eines Kluftgrundwasserleiters und den ausgeprägten Fließkanälen eines Karstgrundwasserleiters charakterisiert werden. Dies ist besonders vor dem Hintergrund eines Parameterupscalings von Interesse, da *Channeling*-Effekte grundlegend andere Transportgeschwindigkeiten und Dispersivitäten als ein paralleles Plattenmodell der Klüfte begründen.

# Kapitel 7

## Literatur

- ABELIN, H., BIRGERSSON, L., WIDÉN, H., ÅGREN, T., MORENO, L. & NERETNIEKS, I. (1994): Channeling experiments in crystalline fractured rocks.- *J. of Cont. Hydrol.* **15**: 129 - 158.
- ACKERMANN, G. (1981): Geologie und Hydrogeologie der Sperrstelle des geplanten Stausees Lindau (Hotzenwald).- 216 S.; Dipl. Arb. Universität Karlsruhe, Karlsruhe [unveröff.].
- ADAR, E. & NATIV, R. (2000): Use of hydrochemistry and isotopes in a mixing-cell model to quantify the relative contribution of multiple-source contaminants to seepage from a fractured chalk aquitard.- in: DASSARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 315 - 320; Wallingford, UK (IAHS Press).
- ADLER, P.M., JAQUIN, C.G. & THOVERT, J.-F. (1992): The formation factor of reconstructed porous media.- *Water Resour. Res.* **28** (6): 1571 - 1576.
- ARCHIE, G.E. (1942): The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.- *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **146**: 54 - 62.
- ARCHIE, G.E. (1950): Introduction in petropysics of reservoir rocks.- *American Association of Petroleum Geologists* **34**: 943 - 961.
- ASAF, L., NATIV, R., ADAR, E. & NYGAARD, E. (2000): Characterization of the hydraulic properties of fractures in chalk.- *Groundwater* [eingereicht].

- ATKINS, P.W. (1990): Physical Chemistry.- 995 S.; Oxford (University Press).
- BAHAT, D. & SHAVIT, R. (1997): Fracture in the Beer Sheva syncline (Ramat Hova).- 47 S.; Internal report Ben Gurion University of the Negev, Department of Geology, Sede Boker, Israel [unveröff.].
- BANSEMER, K. (2000): Sorption und Diffusion in geklüfteter poröser Kreide.- 106 S.; Dipl. Arb. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn [unveröff.].
- BARKER, R.D. (1994): Some Hydrogeophysical Properties of the Chalk of Humberside and Lincolnshire.- *Quart. J. Eng. Geol.* **27**: S5 - S13.
- BÄUMLE, R., HÖTZL, H. & WITTHÜSER, K. (2000): Flow pattern and transport behaviour of granitic rock intersected by a highly permeable fault zone.- in: DASSARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 283 - 288; Wallingford, UK (IAHS Press).
- BÄUMLE, R., HÖTZL, H., THÜRINGER, C. & WITTHÜSER, K. (1998): Untersuchungen zur Einrichtung eines Festgestein-Naturmeßfeldes.- In: *Schr. Angewandte Geol. Karlsruhe* **50**: 29 - 50; Karlsruhe.
- BEAR, J. (1972): Dynamics of Fluids in Porous Media.- 764 S.; New York, London (Elsevier).
- BEAR, J., TSANG, C.-F. & DE MARSILY, G. (Eds.) (1993): Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock.- 560 S.; New York (Academic Press Inc.).
- BECKER, M.W. & SHAPIRO, A.M. (2000): Tracer transport in fractured crystalline rock: Evidence of nondiffusive breakthrough tailing.- *Water Resour. Res.* **36** (7): 1677 - 1686.
- BEHRENS, H. (1994): Fluoreszenztracer, Eigenschaften und Anwendbarkeit.- In: DVWK (Hrsg.): Markierung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern - Planung, Durchführung und Auswertung: 22 - 40; Bonn.
- BEHRENS, H. (1988): Quantitative Bestimmung von Uranin, Eosin und Pyranin in Gemischen mittels Fluoreszenzmessung bei definierten pH-Werten.- *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie* **39**: 117 - 129.
- BEIN, A. & SANDLER, A. (1983): Early diagenetic oxidation and maturation trends in organic matter extracted from Eocene chalks and cherts.- *Chemical Geology* **38**: 213 - 224.

- BERKOWITZ, B. & ZHOU, J. (1996): Reactive Solute Transport in a Single Fracture.- *Water Resour. Res.* **32** (4): 901 - 913.
- BIBBY, R. (1981): Mass transport of solutes in dual-porosity media.- *Water Resour. Res.* **17** (4): 1075 - 1081.
- BIRGERSSON, L. & NERETNIEKS, I. (1990): Diffusion in the matrix of granitic rock: Field test in the Stripa Mine.- *Water Resour. Res.* **26** (11): 2833 - 2842.
- BLACK, J.H. & KIPP, K.L. JR. (1983): Movement of tracers through dual-porosity media - experiments and modelling in the cretaceous chalk, England.- *J. Hydrol.* **62**: 287 - 312.
- BLOOMFIELD, J.P. (1999): FRACFLOW - Geological State-of-the-Art, Review.- *British Geological Survey Report WD/99/13*: 45 S.; Keyworth, Nottinghamshire.
- BLUM, P. (2000): Sorptions- und Diffusionsverhalten organischer Verbindungen in israelischen und europäischen Kreidekalken.- 102 S.; Dipl. Arb. Universität Karlsruhe, Karlsruhe [unveröff.].
- BOUWER, H (1989): The Bouwer and Rice Slug Test – An Update.- *Ground Water* **27** 3): 304 - 309.
- BRADBURY, M.H. & GREEN, A. (1985): Measurement of important parameters determining aqueous phase diffusion rates through crystalline rock matrices.- *J. Hydrol.* **82**: 39 - 55.
- BRADBURY, M.H. & GREEN, A. (1986): Investigations into the factors influencing long range matrix diffusion rates and pore space accessibility at depth in granite.- *J. Hydrol.* **89**: 123 -139.
- BRIGGS, G.G. (1981): Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the parachor.- *J. of Agriculture, Food and Chemistry* **22** (5): 1050 - 1059.
- BRONSTEIN, I.N., SEMENDJAJEW, K.A., MUSIOL, G. & MÜHLIG, H. (1995): *Taschenbuch der Mathematik*.- 2. Aufl., 1024 S., Frankfurt am Main (Harri Deutsch).
- BROWN, S.R. (1987): Fluid Flow Through Rock Joints: The Effect of Surface Roughness.- *J. of Geophysical Research* **92** (B2): 1337 - 1347.
- BROWN, S.R., STOCKMAN, H.W. & REEVES, S.J. (1995): Applicability of the Reynolds Equation for Modeling Fluid Flow Between Rough Surfaces.- *Geophysical Research Letters* **22** (18): 2537 - 2540.

- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers.- *Jour. Am. Chem. Soc.* **60**: 309 - 319.
- BUSCH, K.-F., LUCKER, L. & TIEMER, K. (1993): *Lehrbuch der Hydrogeologie* **3**, Geohydraulik.- 3. Aufl., 497 S.; Berlin, Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- CACAS, M.C., LEDOUX, E., DE MARSILY, G., BARBREAU, A., CALMELS, P., GAILLARD, B. & MARGRITTA, R. (1990): Modeling Fracture Flow With a Stochastic Discrete Fracture Network: Calibration and Validation. 2. The Transport Model.- *Water Resour. Res.* **26** (3): 491 - 500.
- CARNEIRO, J. (1996): The evolution of the Tilmanstone contaminant plume.- 158 S.; Master Thesis, University College, London [unveröffentl.].
- CARRERA, J., SÁNCHEZ-VILA, X., BENET, I., MEDINA, A., GALARZA, G. & GUIMERÀ, J. (1998): On Matrix Diffusion: Formulations, Solution Methods and Qualitative Effects.- *Hydrogeology Journal* **6** (1): 178 - 190.
- CARSLAW, H.S. & JÄGER, J.C. (1959): *Conduction of heat in solids.*- 510 S.; Oxford (Clarendon Press).
- CHILÈS, J.-P. & DE MARSILY, G. (1993): Stochastic models of fracture systems and their use in flow and transport modeling.- In: BEAR, J., TSANG, C.-F. & DE MARSILY, G. (Eds.) (1993): *Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock*: 169 - 236; New York (Academic Press Inc.).
- CHERRY, J.A., GILLHAM, R.W. & BARKER, J.F. (1984): Contaminants in groundwater: Chemical processes.- In: NATIONAL RESEARCH COUNCIL (Ed.) *Studies in Geophysics, Groundwater Contamination*: 47-64; Washington (National Academic Press).
- CONNAUGHTON, D.F., STEDINGER, J.R., LION, L.W. & SHULER, M.L. (1993): Description of Time-Varying Desorption Kinetics: Release of Naphtalene from Contaminated Soils.- *Environ. Sci. Technol.* **27** (12): 2397 - 2403.
- CRANK, J. (1975): *The mathematics of diffusion.*- 414 S.; Oxford (Clarendon Press).
- CURTIS, P.G., REINHARD, M. & ROBERTS, P.V. (1986): Sorption of hydrophobic organic compounds by sediments.- In: DAVIS, J.A.

- & HAYES, K.F. (1986) (Eds.): Geochemical processes at mineral surfaces: 191 - 216; Washington (American Chemical Society).
- DAGAN, G. (1977): Hydrological analysis of BS5 und BS10 exploatory wells data und summary of hydrological results of Ramat Hova area.- 14 S.; Petroleum Services Ltd., Tel Aviv [unveröff.].
- DAHAN, O., NATIV, R., ADAR, E.M., BERKOWITZ, B. & RONEN, Z. (1999): Field Observation of Flow in a Fracture Intersecting Unsaturated Chalk.- *Water Resour. Res.* **35** (11): 3315 - 3326.
- D'ALESSANDRO, M., MOUSTY, F., BIDOGLIO, G., GUIMERÀ, J., BENNET, I., SÀNCHEZ-VILA, X., GARCÍA GUTIÉRREZ, M. & YLLERA DE LLANO, A. (1997): Field tracer experiment in a low permeability fractured medium: Results from El Berrocal site.- *J. of Cont. Hydrol.* **26**: 189 - 201.
- DIJK, P.E. & BERKOWITZ, B. (1999): Three-Dimensional Flow Measurements in Rock Fractures.- *Water Resour. Res.* **35** (12): 3955 - 3959.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG DIN 38414-4 (1984): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4).- 10 S.; Berlin, Köln (Beuth).
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG DIN 18129 (1990): Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte; Kalkgehaltsbestimmung.- 4 S.; Berlin, Köln (Beuth).
- DOE, T. & PEDLER, W.H. (1998): The Problem of Fractures.- *GWMR*: 74 - 77.
- DYKHUIZEN, R.C. (1992): Diffusive Matrix Fracture Coupling Including the Effects of Flow Channeling.- *Water Resour. Res.* **28** (9): 2447 - 2450.
- DZOMBAK, D.A. & LUTHY, R.G. (1984): Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil.- *Soil Science* **137** (5): 292 - 308.
- EINSIEDL, F., LANGHALS, H., MALOSZEWSKI, P., WITTHÜSER, K. & WOHLICH, S. (2000): Application of two new fluorescent dyes and fluorescent particles in a horizontal and vertical fracture.- in: DASARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 175 - 179; Wallingford, UK (IAHS Press).

- EISBACHER, G.H. (1991): Einführung in die Tektonik.- 310 S.; Stuttgart (Enke).
- EMMERMANN, R. (1968): Differentiation und Metasomatose des Albtalgranits (Südschwarzwald).- N. Jb. Min. Abh. **11 (3)**: 289 - 313.
- EMMERMANN, R. (1977): A Petrogenetic Model for the Origin and Evolution of the Hercynian Granite Series of the Schwarzwald.- N. Jb. Min. Abh. **128 (3)**: 219 - 253.
- FEENSTRA, S., CHERRY, E.A., SUDICKY, E.A. & HAQ, Z. (1984): Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone.- *Ground Water* **22 (3)**: 307 - 316.
- FETTER, C. W. (1999): Contaminant Hydrogeology.- 2. Aufl., 500 S.; New Jersey (Prentice Hall).
- FOLK, R.L. (1962): Spectral subdivision of limestone types.- *Mem. Amer. Ass. Petrol. Geol.* **1**: 62 - 84.
- FOSTER, S.S.D. (1975): The Chalk groundwater tritium anomaly - a possible explanation.- *J. Hydrol.* **25**: 159 - 165.
- FREUNDLICH, H. (1926): Colloid and capillary chemistry.- 883 S.; London (Methuen).
- FREYBERG, D.L. (1986): A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 2. Spatial Moments and the Advection and Dispersion of Nonreactive tracer.- *Water Resour. Res.* **22 (13)**: 2031 - 2046.
- FRICK, U. (1993): Beurteilung der Diffusion im Grundwasser von Kristallingesteinen. Ein Beitrag zur Kristallinstudie 1993.- 84 S., Interner Bericht, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA) **92-92**; Wettingen.
- FRYKMAN, P. (1994): Variability in petrophysical properties in U. Maastrichtian Chalk outcrops at Stevns, Denmark.- *DGU Service report* **38**, Copenhagen (Ministry of the Environment, Geological Survey of Denmark).
- GABARINI, D.R. & LION, L.W. (1986): Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene.- *Environ. Sci. Technol.* **20 (12)**: 1263 - 1269.
- GE, S. (1997): A Governing Equation for Fluid Flow in Rough Fractures.- *Water Resour. Res.* **33 (1)**: 53 - 61.

- GELHAR, L.W., MANTOGLU, A., WELTY, C. & REHFELDT, K.R. (1985): A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media.- EPRI, Palo Alto, CA 94303.
- GOODDY, D.C., KINNIBURGH, D.G. & BARKER, J.A. (1996): Development of a rapid method for determining apparent diffusion coefficients for chloride in Chalk.- British Geological Survey Technical Report **WD/95/66**: 21 S.; Keyworth, Nottinghamshire.
- GRATHWOHL, P. (1998): Diffusion In natural porous media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics.- 207 S.; London (Kluwer Academic).
- GRATHWOHL, P. (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasser-ungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlen-wasserstoffe: Modellversuche.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten **C 1**: 102 S., Tübingen.
- GRENIER, C., MOUCHE, E. & TEVISSSEN, E. (1998): Influence of Variable Fracture Aperture on Transport of Non-Sorbing Solutes in a Fracture: A Numerical Investigation.- J. of Cont. Hydrol. **35**: 305 - 313.
- GRIFFITH, K. J. (1999): An introduction to the UK field sites and the occurrence of contaminants within the UK Chalk aquifer (FRACFLOW Project Working Report).- British Geological Survey Technical Report **WD/99/23R**: 40 S., Keyworth, Nottinghamshire.
- GRISACK, G.E. & PICKENS, J.F. (1980): Solute transport through fractured media, 1. The effect of matrix diffusion.- Water Resour. Res. **16** (4): 719 - 730.
- GRISAK, G.E. & PICKENS, J.F. (1981): An Analytical Solution for Transport Through Fractured Media with Matrix Diffusion.- J. Hydrol. **52**: 47 - 57.
- GRUND, E., DENECKE, B. & EICHENLAUB, R. (1992): Naphtalene degradation via salicylate and gentisate by Rhodococcus sp. Strain B4.- Appl. Environ. Microbiol. **58**: 1874 - 1877.
- GUIMERÀ, J. & CARRERA, J. (2000): A Comparison of Hydraulic and Transport Parameters Measured in Low-Permeability Fractured Media.- J. of Cont. Hydrol. **41**: 261 - 281.
- HADERMANN, J. & HEER, W. (1996): The Grimsel (Switzerland) Migration Experiment: Integrating Field Experiments, Laboratory Inves-

- tigations and Modelling.- *J. of Contam. Hydrol* **21**: 87 - 100.
- HAKAMI, E. & LARSSON, E. (1996): Aperture Measurements and Flow Experiments on a Single Natural Fracture.- *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.* **33** (4): 395 - 404.
- HASSETT, J.J., BANWART, W.L. & GRIFFIN, R.A. (1983): Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar compounds by soil and sediments.- In: FRANCIS, C.W. & AUERBECK, S.I. (Eds.): *Environment and solid wastes: Characterization, treatment and disposal*: 161 - 172; London (Butterworth Publishers).
- HAYDUK, W. & LAUDIE, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- *AIChEJ* **20**: 611 - 615.
- HEADWORTH, H.G., PURI, S. & RAMPLING, B.H. (1980): Contamination of a Chalk aquifer by mine drainage at Tilmanstone, East Kent, England.- *Quart. J. Eng. Geol.* **13**: 105 - 117.
- HELMIG, R. (1996): Einführung in die Numerischen Methoden der Hydromechanik.- Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart, Mitteilungen **86**: 219 S.; Stuttgart.
- HENRY, D.C. (1922): A kinetic theory of adsorption.- *Phil. Mag. Ser. 6* **44**: 689 - 705.
- HILL, D. (1984): Diffusion coefficients of nitrate, chloride, sulphate and water in cracked und uncracked Chalk.- *J. of Soil Science* **35**: 27 - 33.
- HIMMELSBACH, T. (1993): Untersuchungen zum Wasser- und Stofftransportverhalten von Störungszonen im Grundgebirge (Albtalgranit, Südschwarzwald).- *Schr. Angewandte Geol. Karlsruhe* **23**: 238 S.; Karlsruhe.
- HIMMELSBACH, T., HÖTZL, H. & MALOSZEWSKI, P. (1994): Forced gradient tracer tests in a highly permeable fault zone.- *Applied Hydrogeology* **3/94**: 40 - 47.
- HOLLEMAN, A.F. & WIBERG, E. (1995): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*.- 2033 S.; Berlin (Walter de Gruyter).
- HÖTZL, H. & WERNER, A. (Eds.) (1992): *Tracer Hydrology*.- 464 S.; Rotterdam, Brookfield (Balkema).
- HUTTENLOCH, O. (2000): Berechnung der Moleküldurchmesser mit dem Softwareprogramm Hyperchem.- Karlsruhe [frdl. Mittlg.].

- IBARAKI, M. & SUDICKY, E.A. (1995): Colloid-Facilitated Contaminant Transport in Discretely Fractured Porous Media - 1. Numerical Formulation and Sensitivity Analysis.- *Water Resour. Res.* **31** (12): 2945 - 2960.
- IVERSEN, N. & JØRGENSEN, B.B. (1993): Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**: 571 - 578.
- JAEGER, R. & LIEDL, R. (2000): Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial.- *Grundwasser* **2** (5): 57 - 66.
- KÄSS, W. (1992): Geohydrologische Markierungstechnik.- 519 S.; Berlin, Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- KAN, A.T., FU G. & TOMSON, M.B. (1994): Adsorption/Desorption Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/Sediment Interaction.- *Environ. Sci. Technol.* **28** (5): 859 - 867.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. & SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants in sediment suspension.- *Water Research* **13** (3): 241 - 248.
- KARICKHOFF, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Chemosphere* **10**: 833 - 846.
- KARICKHOFF, S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems.- *J. of Hydraulic Eng.* **110** (6): 707 - 735.
- KASELOW, A. (1999): Analytische und numerische Modellierung von Stofftransport in einer Störungszone im Grundgebirge.- 132 S.; Dipl. Arb. Universität Karlsruhe, Karlsruhe [unveröff.].
- KELLER, A.A., ROBERTS, P.V. & BLUNT, M.J. (1999): Effect of Fracture Aperture Variations on the Dispersion of Contaminants.- *Water Resour. Res.* **31** (1): 55 - 63.
- KENEGA, E.E. (1980): Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals.- *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **4**: 26 - 38.
- KESSLER, J. H. & HUNT, J. R. (1994): Dissolved and Colloidal Contaminant Transport in a Partially Clogged Fracture.- *Water Resour. Res.* **30** (4): 1195 - 1206.

- KLINGENBERG, L.J. (1951): Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks.- *Bulletin of the Geological Society of America* **62**: 559 - 564.
- KOLDITZ, O. (1997): Strömung, Stoff- und Wärmetransport in Kluffgestein.- 262 S.; Berlin, Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- KRANJC, A. (Ed.) (1997): *Tracer Hydrology* 97.- 450 S.; Rotterdam, Brookfield (Balkema).
- KRAPP, L., MEYER, D. & DÜLLMANN, H. (1994): Durchlässigkeitsbestimmungen für geringdurchlässige Locker- und Festgesteine.- *Z. dt. geol. Ges.* **145**: 123 - 130.
- LAAKSOARJU, M., TULLBORG, E.L., WIKBERG, P., WALLIN, B. & SMELLIE, J. (1999): Hydrogeochemical conditions and evolution at Äspö HRL, Sweden.- *Applied Geochemistry* **14 (7)**: 835 - 860.
- LAMBERT, S.M., PORTER, P.E. & SCHIEFERSTEIN, R.H. (1965): Movement and sorption of chemicals applied to soil.- *Weeds* **13**: 185 - 190.
- LANGMUIR, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.- *Jour. Am. Chem. Soc.* **40**: 1361 - 1403.
- LEE, H. H. & FARMER, I. (1993): *Fluid flow in discontinuous rocks.*- 169 S.; London (Chapman & Hall).
- LEVER, D. A. & BRADBURY, M. H. (1985): Rock-matrix diffusion and its implications for radionuclide migration.- *Mineralogical magazine* **49**: 245 - 254.
- LEVER, D.A., BRADBURY, M.H. & HEMINGWAY, S.J. (1985): The effect of dead-end porosity on rock-matrix diffusion.- *J. Hydrol.* **80**: 45 - 76.
- LI, Y-H. & GREGORY, S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments.- *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**: 703 - 714.
- LOMIZE, G.M. (1951): *Filtratsiia v treshchinovatykh porodakh.*- Gosenergoizdat.
- LOUIS, C. (1967): *Strömungsvorgänge in klüftigen Medien und ihre Wirkung auf die Standsicherheit von Bauwerken und Böschungen im Fels.*- Diss. Univ. Karlsruhe: 121 S.; Karlsruhe.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F. & ROSENBLATT, D.H. (1990): *Handbook of chemical property estimation methods.*- Washington, DC (American Chemical Society).

- MADER, B.T, UWE-GOSS, K. & EISENREICH, S.J. (1997): Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces.- *Environ. Sci. Technol.* **31**: 1079 - 1086.
- MAHRO, B. & KÄSTNER, M. (1993): Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände.- *BioEngineering* **1/93**: 50 - 57.
- MALOSZWEWSKI, P. (1994): Mathematical Modelling of Tracer Experiments in Fissured Rocks.- *Freiburger Schriften zur Hydrologie* **2**: 107 S.; Freiburg i. Breisgau.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1984): Interpretation of artificial and environmental tracers in fissured rocks with a porous matrix.- *IAEA-SM-270/22*: 635 - 651; Wien.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1985): On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix.- *J. Hydrol.* **79**: 333 - 358.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1990): Mathematical modelling of tracer behavior in short-term experiments in fissured rocks.- *Water Resour. Res.* **26 (7)**: 1517 - 1528.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1991): Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate aquifers.- *Water Resour. Res.* **27 (8)**: 1937 - 1945.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1993): Tracer experiments in fractured rock: matrix diffusion and the validity of models.- *Water Resour. Res.* **29 (8)**: 2723 - 2735.
- MARSAL, D. (1989): *Finite Differenzen und Elemente*.- 300 S.; Berlin, New York, London (Springer).
- MARSILY, GHISLAIN DE (1986): *Quantitative hydrogeology: groundwater hydrology for engineers*.- 440 S.; Orlando (Academic Pr.).
- MCCARTY, P.L., REINHARD, M. & RITTMANN, B.E. (1981): Trace Organics in Groundwater.- *Environ. Sci. Technol.* **15 (1)**: 40 - 51.
- MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSET, J.J. & BANWART, B.L. (1980): Sorption of polynuclear hydrocarbons by sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.* **21 (11)**: 1524 - 1528.
- METZ (1980): *Geologische Landeskunde des Hotzenwaldes*.- 1116 S., Lehr.

- MILLER, M.M., WASIK, S.P., HUANG, G.-L., SHIU, W.-Y. & MACKAY, D. (1985): Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility.- *Environ. Sci. Technol.* **19** (6): 522 - 529.
- MOENCH, A. F. (1995): Convergent radial dispersion in a double-porosity aquifer with fracture skin: Analytical solution and application to a field experiment in fractured chalk.- *Water Resour. Res.* **31** (8): 1823 - 1835.
- MORENO, L. & NERETNIEKS, I. (1993): Flow and Nuclide Transport in Fractured Media: The Importance of the Flow-Wetted Surface for Radionuclide Migration.- *J. of Contam. Hydrol.* **13**: 49 - 71.
- MORENO, L., NERETNIEKS, I. & ERIKSEN, T. (1985): Analysis of Some Laboratory Tracer Runs in Natural Fissures.- *Water Resour. Res.* **21** (7): 951 - 958.
- MORIDIS, G.J. (1999): Semianalytical Solutions for Parameter Estimation in Diffusion Cell Experiments.- *Water Resour. Res.* **35** (6): 1729 - 1740.
- NATIV, R., ADAR, E., DAHAN, O. & GEYH, M. (1995): Water recharge and solute transport through the vadose zone of fractured chalk under desert conditions.- *Water Resour. Res.* **31** (2): 253 - 261.
- NATIV, R. & NISSIM, I. (1992): Characterization of desert aquitard - Hydrologic and hydrochemical considerations.- *Ground Water* **30** (4): 598 - 606.
- NERETNIEKS, I. (1980): Diffusion in the Rock Matrix: An Important Factor in Radionuclide Retardation? - *J. of Geophysical Research* **85** (B8): 4379 - 4397.
- NERETNIEKS, I. (1985): Transport in Fractured Rocks.- *Proceed. 17<sup>th</sup> IAH Congress*: 301 - 318; Tucson, Arizona.
- NERETNIEKS, I. (1993): Solute Transport in Fractured Rock - Applications to Radionuclide Waste Repositories.- in: BEAR, J., TSANG, C.-F. & DE MARSILY, G. (Eds.) (1993): *Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock*: 39 - 127; New York (Academic Press Inc.).
- NEUZIL, C. E. & TRACY, J. V. (1981): Flow Through Fractures.- *Water Resour. Res.* **17**: 191 - 199.
- NYS, G.G. & REKKER, R.G. (1974): The concept of hydrophobic fragmental constants (f-values): 2. Extension of its applicability to

the calculation of lipophilicities of aromatic and heteroaromatic structures.- *European J. of Med. Chem.-Chem. Ther.* **9** (4): 361 - 375.

- O'CONNOR, D. J. & CONNOLLY, J. P. (1980): The effect of the concentration of adsorbing solids on the partition coefficient.- *Water Research* **14**: 1517 - 1523.
- OHLENBUSCH, G., KUMKE, M. & FRIMMEL, F.H. (2000): Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction.- *Sci. Tot. Environ.* **253**: 63 - 74.
- OLSSON, O. & GALE, J.E. (1995): Site assessment and characterization for high-level nuclear waste disposals: Results from the Stripa Project, Sweden.- *Quart. J. of Eng. Geol.* **28** (1), Supplement: 17 S.
- PARK, C.-K., VANDERGRAAF, T.T., DREW, D.D. & HAHN, P.-S. (1997): Analysis of the Migration of Nonsorbing Tracers in a Natural Fracture in Granite Using a Variable Aperture Channel Model.- *J. of Cont. Hydrol.* **26**: 97 - 108.
- PARKER, L.V. & RANNEY, T.A. (1994): Effect of concentration on sorption of dissolved organics by PVC, PTFE, and stainless steel wells casings.- *GWMR*: 139 - 140.
- POLAK, A., NATIV, R. & WALLACH, R. (2000): Diffusion coefficient of chalk and its correlation to porosity.- *Groundwater* [eingereicht].
- POTTER, D.W. & PAWLISZYN, J. (1994): Rapid determination of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS.- *Environ. Sci. Technol.* **28**: 298 - 305.
- RASMUSON, A. & NERETNIEKS, I. (1981): Migration of Radionuclides in Fissured Rock: The Influence of Micropore Diffusion and Longitudinal Dispersion.- *J. of Geophysical Research* **86** (B5): 3749 - 3758.
- RASMUSON, A. & NERETNIEKS, I. (1986): Radionuclide Transport in Fast Channels in Crystalline Rock.- *Water Resour. Res.* **22** (8): 1247 - 1256.
- RAVEN, K.G., NOVAKOWSKI, K.S. & LAPCEVIC, P.A. (1988): Interpretation of Field Tracer Tests of a Single Fracture Using a Transient Solute Storage Model.- *Water Resour. Res.* **24** (12): 2019 - 2032.

- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. & SHERWOOD, T.K. (1977): The properties of gases and liquids.- 3. Aufl., 688 S.; New York (McGraw-Hill Book Company).
- REICHERT, B. (1991): Anwendung natürlicher und künstlicher Tracer zur Abschätzung des Gefährdungspotentials bei der Wassergewinnung durch Uferfiltration.- Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **13**: 226 S.; Karlsruhe.
- RENK, A. (1981): Zum Mineralinhalt des Hermanngangs (Sürschwarzwald).- 61 S.; Freiburg [unveröff. Bericht].
- RENSHAW, C.E. (1996): Influence of Subcritical Fracture Growth on the Connectivity of Fracture Networks.- Water Resour. Res. **32** (6): 1519 - 1530.
- REEVES, M.J. (1979): Recharge and pollution of the English Chalk: Some possible mechanisms- Engineering Geology **14**: 231 - 240.
- RIEBER, M. (2000): Analytische und numerische Modellierung von Tracerversuchen in geklüfteten Festgesteinen.-113 S.; Dipl. Arb. Universität Karlsruhe, Karlsruhe [unveröff.].
- RIPPEN, G. (1996): Handbuch Umwelt-Chemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren und Vorschriften.- 2. Aufl., Landsberg (Lech) [Losebl.-Ausg.].
- RITTER, J. (1994): Genese der Mineralisation Hermanngang im Albtalgranit (SE-Schwarzwald) und Wechselwirkungen mit dem Nebengestein.- Diss. Univ. Karlsruhe: 117 S.; Karlsruhe.
- ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. (1959): Electrolyte solution.- 2. Aufl., 571 S.; Butterworth.
- ROBINSON, N.I., SHARP, J.M. & KREISEL, I. (1998): Contaminant Transport in Sets of Parallel Finite Fractures with Fracture Skins.- J. of Cont. Hydrol. **31**: 83 - 109.
- ROY, W.R. & GRIFFIN, R.A. (1985): Mobility of organic solvents in water-saturated soil materials.- Environ. Geol. Water Sci. **7** (4): 241 - 247.
- SCHÄFER, W.) (1999): Modellierung des reaktiven Transportes organischer Schadstoffe im Grundwasser.- Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **55**: 214 S.; Karlsruhe.
- SCHLEICHER, H. (1978): Petrologie der Granitporphyre des Schwarzwaldes.- N. Jb. Miner. Abh. **132** (2): 153 - 181.

- SCHALTEGGER, U. (2000): U-Pb geochronology of the Southern Black Forest Batholith (Central Variscan Belt): timing of exhumation and granite emplacement.- *Int. J. Earth Sciences* **88**: 814 - 828.
- SCHWARZENBACH, R.P. & WESTALL, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to ground water- Laboratory sorption studies.- *Environ. Sci. Technol.* **15** (11): 1360 - 1367.
- SCHWARZENBACH, R.P. & GIGER, W. (1985): Behavior and fate of halogenated hydrocarbons in ground water- in: WARD, C.H., GIGER, W. & MCCARTY, P.L. (Eds.): *Ground Water Quality*: 446 - 471; New York (John Wiley & Sons ).
- SCHWARZENBACH, R.P., GIGER, W., HÖHN, E. & SCHNEIDER, J.K. (1983): Behaviour of organic compounds during infiltration of river water to groundwater- Field studies.- *Environ. Sci. Technol.* **17** (8): 472 - 479.
- SITARI-KAUPPI, M., LINDBERG, A., HELLMUTH, K.H., TIMONEN, J., VÄÄTÄINEN, K., HARTIKAINEN, J. & HARTIKAINEN, K. (1997): The Effect of Microscale Pore Structure on Matrix Diffusion - a Site-Specific Study on Tonalite.- *J. of Cont. Hydrol.* **26**: 147 - 158.
- SIMMONS, G. BILINSKY, D., DAVISON, C., GRAY, M., KJARTANSON, B., MARTIN, C. & PETERWS, D. (1992): Program of Experiments for the Operating Phase of the Underground Research Laboratory.- AECL Report **10554**; Pinawa, Manitoba (Atomic Energy of Canada Ltd.).
- SKAGIUS, K. & NERETNIEKS, I. (1988): Measurement of caesium and strontium diffusion in biotite gneiss.- *Water Resour. Res.* **24** (1): 75 - 84.
- SKAGIUS, K. & NERETNIEKS, I. (1986): Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks.- *Water Resour. Res.* **22** (3): 389 - 398.
- SKJERNAA, L. (1998): Holtug quarry and road log Holtug quarry-Højerslev.- in: FREDERICIA, J. & SKJERNAA, L. (Eds.) (1988): *Mass transport in fractured aquifers and aquitards, excursion guide*: 53 - 56; Copenhagen (Geological Institute, University of Copenhagen).
- SÖREN, T. (1997): PAK in belasteten Böden.- *Bonner bodenkundliche Abh.* **22**: 318 S.; Bonn.
- STEGEGER, H. (1998). *Vergleichende Untersuchungen zum Diffusionsverhalten konservativer und kationischer Tracer in unterschiedlichen*

Festgesteinen.- 106 S.; Dipl. Arb. Univ. Karlsruhe, Karlsruhe [unveröff.].

- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996): Aquatic chemistry.- 3. Aufl., 1022 S.; New York (John Wiley & Sons).
- SUDICKY, E.A. & FRIND, E.O. (1981): Carbon 14 dating of groundwater in confined aquifers: Implications of aquitard diffusion.- *Water Resour. Res.* **17** (4): 1060 - 1064.
- SUDICKY, E.A. & FRIND, E.O. (1982): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a system of parallel fractures.- *Water Resour. Res.* **18** (6): 1634 - 1642.
- SUDICKY, E.A. & FRIND, E.O. (1984): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a two-member decay chain in a single-fracture.- *Water Resour. Res.* **20** (7): 1021 - 1029.
- TANG, D.H., FRIND, E.O. & SUDICKY, E.A. (1981): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a single fracture.- *Water Resour. Res.* **17** (3): 555 - 564.
- TAYLOR, G. F.R.S. (1953): Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube.- *Proc. Royal Society London, Series A* **219**: 186 - 203.
- TERRIEN, R. & SUDICKY, E.A. (1996): Three-Dimensional Analysis of Variable-Saturated Flow and Solute Transport in Discretely-Fractured Porous Media.- *J. of Cont. Hydrol.* **23**: 1 - 44.
- THOMPSON, A.H., KATZ, A.J. & KROHN, C.E. (1987): The microgeometry and transport properties of sedimentary rocks.- *Advances in Physics* **36** (5): 625 - 694.
- THOMPSON, M.E. (1991): Numerical Simulation of Solute Transport in Rough Fractures.- *Water Resour. Res.* **96** (B3): 4157 - 4166.
- TSANG, Y.W. (1995): Study of alternative tracer tests in characterizing transport in fractured rocks.- *Geophysical Research Letters* **22** (11): 1421 - 1424.
- TSANG, Y.W. & WITHERSPOON, P.A. (1981): Hydromechanical Behavior of a Deformable Rock Fracture Subject to Normal Stress.- *J. of Geophysical Research* **86** (B10): 9287 - 9298.
- TSANG, Y.W. (1984): The Effect of Tortuosity on Fluid Flow Through a Single Fracture.- *Water Resour. Res.* **20** (9): 1209 - 1215.

- TSANG C.-F. (1993): Tracer Transport in Fractured Systems.- in: BEAR, J., TSANG, C.-F. & DE MARSILY, G. (Eds.) (1993): Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock: 237 - 266; New York (Academic Press Inc.).
- TSANG, Y.W. & TSANG, C.F. (1989): Flow Channeling in a Single Fracture as a Two-Dimensional Strongly Heterogeneous Permeable Medium.- *Water Resour. Res.* **25 (9)**: 2077 - 2080.
- ULLMAN, W.J. & ALLER, R.C. (1982): Diffusion coefficients in near-shore marine sediments.- *Limnology & Oceanography* **27 (3)**: 552 - 556.
- VAN BRAKEL, J. & HEERTJES, P.M. (1974): Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constructivity factor.- *Heat Mass Transfer* **17**: 1093 - 1103.
- VAN BRAKEL, J., MODRÝ, S. & SVATÁ, M. (1981): Mercury Porosimetry: State of the Art.- *Powder Technology* **29**: 1 - 12.
- VANDERGRAAF, T.T., GRONDIN, D.M., VILKS, P. & DREW, D.J. (1988): Radionuclide migration studies in the laboratory.- *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Radioactive Waste Management*. Canadian Nuclear Soc.: 142 - 150.
- VEULLIET, E.J. (1994): Simulation von Schadstoffmigration im geklüfteten Grundgebirge.- *Schr. Angewandte Geol. Karlsruhe* **28**: 192 S.; Karlsruhe.
- WALLACH, R. & PARLANGE, J.-Y. (1998): Modeling Transport in a Single Crack by the Dual-Porosity Concept with a Boundary Layer at the Interface.- *J. of Cont. Hydrol.* **34**: 121 - 138.
- WEFER-ROEHL, A., GRABER, E.R., BORISOVER, M.D., ADAR, E., NATIV, R. & RONEN, Z. (1999): Adsorption of organic contaminants in a fractured chalk formation.- *Environ. Sci. Technol.* [eingereicht].
- WEISBROD, N., NATIV, R., ADAR, E.M. & RONEN, D. (1999): Impact of Intermittent Rainwater and Wastewater Flow on Coated and Uncoated Fractures in Chalk.- *Water Resour. Res.* **35 (11)**: 3211 - 3222.
- WELS, C. & SMITH, L. (1994): Retardation of sorbing solutes in fractured media.- *Water Resour. Res.* **30 (9)**: 2547 - 2563.
- WELS, C., SMITH, L. & VANDERGRAAF, T.T. (1996): Influence of Specific Surface Area on Transport of Sorbing Solutes in Fractures: An

- Experimental Analysis.- Water Resour. Res. **32** (7): 1943 - 1954.
- WELS, C., SMITH, L. & BECKIE, R. (1997): The influence of surface sorption on dispersion in parallel plate fractures.- J. of Cont. Hydrol. **28**: 95 - 114.
- WENDLAND, E. C. (1996): Numerische Simulation von Strömung und hochadvectiven Stofftransport in geklüfteten, porösen Medien.- Technisch-wissenschaftliche Mitteilungen Ruhr-Universität Bochum, Institut für konstruktiven Ingenieurbau **96-6**: 148 S.; Bochum.
- WHITHERSPOON, P. A., WANG, J. S. Y., IWAI, K. & GALE, J. E. (1980): Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture.- Water Resour. Res. **16** (6): 1016-1024.
- WILLIAMS, G.M. & BOLAND, M.P. (1997): Effect of old landfills on groundwater quality: Thriplow Landfill: Preliminary assessment of field data - May/June 1997. British Geological Survey Technical Report **WE/97/28C**; Keyworth, Nottinghamshire (British Geological Survey).
- WILLIAMS, G. M., BOLAND, M. P., HIGGO, J. J. W., OGLIVY, R. D., KLINCK, B. A., WEALTHALL, G. P., DAVIES, J. R. & NOY, D. J. (1997): Effect of old landfills on groundwater quality. Thriplow Landfill: Field investigations.- British Geological Survey Report **WE/97/4C**; Keyworth, Nottinghamshire.
- WITTKE, W. (1990): Rock Mechanics, Theory and Applications with Case Histories.- 1075 S.; Berlin (Springer).
- WOOD, W. W., KRAMER, T. P. & HEM, P. P. (1990): Intergranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers.- Science **247**: 1569 - 1572.
- XU, S. & WÖRMAN, A. (1999): Implications of Sorption Kinetics to Radionuclide Migration in Fractured Rock.- Water Resour. Res. **35** (11): 3429 - 3440.
- YALKOWOSKY, S.H. & VALVANI, S.C. (1979): Solubilities and partitioning: 2. Relationships between aqueous solubilities, partitioning coefficients, and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons.- J. Chem. Eng. Data **24** (2): 127 - 129.
- YOUNGER, P.L. & ELLIOT, T. (1995): Chalk fracture system characteristics: implications for flow and solute transport.- Quart. J. Eng. Geol. **28**: S39 - S50.

- ZHANG, Z. & PAWLISZYN, J. (1993): Headspace solid-phase microextraction.- *Analytical Chemistry* **65**: 1843 - 1852.
- ZUBER, A. (1974): Theoretical possibilities of the two well pulse method.- In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*: 277 - 294; Wien (IAEA).