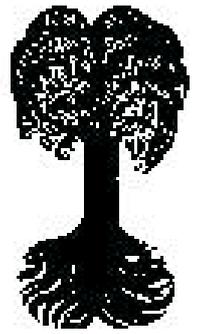




EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung: P. Grathwohl, G. Teutsch

Hermann Rügner

**Einfluss der Aquiferlithologie
des Neckartals auf die Sorption
und Sorptionskinetik organischer
Schadstoffe**

TGA, C39, 1998

**Einfluss der Aquiferlithologie des Neckartals
auf die Sorption und Sorptionskinetik
organischer Schadstoffe**

Hermann Rügner

Zentrum für Angewandte Geowissenschaftlichen
Institut für Geologie und Paläontologie
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Sigwartstraße 10
72076 Tübingen
Germany

Herausgeber: Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen

Schriftleitung der Reihe C: Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)
Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Prof. Dr. Peter Grathwohl & Prof. Dr. Georg Teutsch

Redaktion: Dipl.-Geol. Björn Sack-Kühner

ISSN 0935-4948 (Print)
ISSN 1610-4706 (Internet)

Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe

Hermann Rügner*

Kurzfassung: Eine Vielzahl der heute bekannten Untergrundverunreinigungen in SW-Deutschland befindet sich in den Lockersedimenten der Talaquifere. Diese sind durch die bevorzugte Nutzung der Flußtäler für urbane und industrielle Ansiedlungen in besonderem Maße einem Eintrag von Schadstoffen ausgesetzt. Zur Beurteilung möglicher Sanierungsmethoden oder zur Gefahrenbeurteilung z.B. für das Grundwasser kommt einer möglichst genauen Kenntnis der Transportvorgänge hier eine große Bedeutung zu. Der Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser unterliegt in großem Ausmaß den Wechselwirkungen mit den verschiedenen Bestandteilen des heterogenen Aquifermaterials. Ziel dieser Arbeit war es, die Sorption und Sorptionskinetik hydrophober organischer Verbindungen (PHE und TCE) innerhalb der petrographisch unterschiedlichen Komponenten (Lithokomponenten) der heterogenen Aquifersedimente des Neckartals und von Festgesteinen aus deren Liefergebiet zu untersuchen. Neben verschiedenen sedimentpetrographischen Methoden kamen dabei vor allem Laborversuche zur Gleichgewichtssorption und zur Sorptionskinetik zum Einsatz. Die Sorption im Gleichgewicht läßt sich für alle untersuchten Komponenten mittels dem nichtlinearen Freundlich-Sorptionsmodell beschreiben. Innerhalb der Aquifersedimente des Neckartals wird die Sorption eindeutig durch die Muschelkalke und Jurakalke dominiert, wobei die Verteilungskoeffizienten v.a. eine Funktion des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff und darüber hinaus des Inkohlungsgrades (Reife) des organischen Materials sind. Eine Abschätzung der Verteilungskoeffizienten aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff ist unter Verwendung kohlenpetrographischer Methoden möglich. Die Sorptionskinetik der untersuchten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente ist diffusionslimitiert und läßt sich sehr gut durch eine numerische Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes beschreiben. Die Jurakalke und v.a. die Muschelkalke zeigten aufgrund hoher Verteilungskoeffizienten und niedriger Intrapartikelporositäten eine sehr langsame Kinetik. Eine schnellere Kinetik aufgrund niedrigerer Verteilungskoeffizienten und hoher Porositäten zeigten die Sandsteine. I.d.R. folgte die Sorptionskinetik dem Modell der Intrapartikelporendiffusion, womit eine Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten aus der Intrapartikelporosität nach Archie's Law möglich ist. Für sehr kleine Korngrößen oder hochporöse Sandsteine, die grobes organisches Material enthalten, ist die Diffusion in das partikuläre organische Material (POM) der die Kinetik limitierende Prozeß. Für das POM, das innerhalb des Korngefüges der Sedimentgesteine lokalisiert ist, wurden Partikelgrößen von bis zu 50 µm beobachtet. Gereiftes organisches Material verfügt darüber hinaus über deutliche Anteile an Mikroporosität (Poren < 2 nm). Für hochporöse Sandsteine, die über eine gering poröse Matrix verfügen (z.B. als Zement), kann u.U. die Diffusion in diese Matrix der die Kinetik limitierende Prozeß sein. Verwitterung und Transport der Komponenten haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Sorptionskinetik. Sorption und Desorption scheinen zumindest für die in dieser Arbeit untersuchten Komponenten reversibel zu sein. Eine Vorhersage der Sorptions-/Desorptionskinetik in den heterogenen Aquifersedimenten des Neckartals auf der Basis der physikalischen Parameter und der Sorptionskapazität der verschiedenen Komponenten ist unter Verwendung des Lithokomponentenansatzes und der numerischen Lösung für die Intrapartikelporendiffusion möglich. Auf der Basis dieser Ergebnisse läßt sich der reaktive Stofftransport im Grundwasser auch unter Ungleichgewichtsbedingungen berechnen.

* Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
Anschrift des Verfassers: Hermann Rügner, Mozartstraße 1, 72127 Kusterdingen

Impact of the River Neckar valley sediments on sorption and sorption kinetics of organic contaminants

Abstract: Subsurface contaminations with hydrophobic organic contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) or chlorinated solvents are frequently found in shallow Aquifer systems like the River Neckar valley in SW-Germany. Possible risks that arise for the groundwater quality or the choice of remediation techniques depend on the transport behavior of the contaminants. The transport velocity is mainly determined by sorptive interactions between the dissolved pollutants and the heterogeneous aquifer material. Objective of this work was to investigate sorption and sorption kinetics of phenanthrene and trichloroethylene in different lithocomponents of the heterogeneous River Neckar valley sediments and of fresh rocks of the respective source areas. In addition to petrography methods mainly laboratory batch experiments were performed. Sorption was nonlinear for all samples investigated. In the River Neckar aquifer sediments sorption was governed by triassic and jurassic carbonates. Distribution coefficients are mainly a function of organic carbon content and organic carbon quality. An estimation of sorption capacity based on the organic carbon content and coal petrography methods is possible but gets more difficult due the heterogeneity of the organic matter. Sorption kinetics is diffusion limited and can be modeled using a numerical solution of Fick's 2nd law. Due to their high sorption capacities and low intraparticle porosities the jurassic and especially the triassic carbonates showed very slow sorption kinetics. Faster sorption kinetics was observed for the sandstones due to their low sorption capacities and high intraparticle porosities. In most cases sorption kinetics was governed by intraparticle pore diffusion and predictions of effective diffusion coefficients were possible based on the intraparticle porosity and Archie's Law. For small grains or highly porous sandstones containing coarse particulate organic matter (POM) diffusion into the organic matter (intrasorbent pore diffusion) is the limiting process in sorptive uptake. Particle sizes of up to 50 μm were observed for POM, furthermore mature organic matter may contain significant amounts of microporosity (pores < 2 nm). For highly porous sandstones containing a low porosity matrix (e.g. as cementation), the diffusion into this matrix may be the limiting process in sorptive uptake. Weathering and transport of the components had no significant impact on sorption and sorption kinetics. Sorption and desorption seems to be reversible at least for the components investigated in this work. Predictions of sorption/desorption kinetics in the heterogeneous River Neckar aquifer sediments is possible based on physical properties and sorption capacities of the different lithocomponents using the numerical modeling for a multicomponent system. Based on the results of this work the reactive transport under nonequilibrium conditions in the River Neckar aquifer sediments can be modeled.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt: Gr 971/5-1u.2) unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Grathwohl sowohl für die Überlassung des Themas als auch für die vielen wichtigen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch Bernice Nisch, Anne Hartmann-Renz, Renate Riehle und Renate Seelig im Labor für Hydrogeochemie für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Laborexperimente.

Mein spezieller Dank für das hervorragende Arbeitsklima und den produktiven Meinungs austausch gilt jedoch allen Kollegen und Kolleginnen der Arbeitsgruppe Hydrogeochemie am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen allen voran Sybille Kleineidam, Diana Loyek, Annegret Walz, Hansjörg Weiß, Rainer Klein, Jörg Danzer, Daniela Zamfirescu, Christina Eberhard, Dr. P. Merkel, Dr. T. Schiedek und Dr. Ch. Schüth.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.1.1	Altlastenproblematik	1
1.1.2	Hydrophobe organische Schadstoffe	1
1.1.3	Eintrag von Schadstoffen in das Grundwasser	2
1.1.4	Talaquifere	3
1.2	Zielsetzung	4
2	Grundlagen	5
2.1	Sorption organischer Verbindungen	5
2.2	Sorption im Gleichgewicht	6
2.2.1	Sorption hydrophober organischer Verbindungen	6
2.2.2	Sorptionsisothermen	7
2.2.3	Sorptionsqualität des organischen Materials	7
2.2.4	Sorption in heterogenen Materialien	9
2.3	Sorptionskinetik	10
2.3.1	Ungleichgewichtstransport durch molekulare Diffusion	10
2.3.2	Diffusive Prozesse	11
2.3.3	Diffusion in porösen Lithofragmenten	11
2.3.4	Sorptionskinetik in heterogenen Mischungen	13
2.3.5	Desorptionskinetik und Thermodynamik	14
2.4	Grundlagen der Porosimetrie	16
2.4.1	Gasadsorption: Spez. Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung	16
2.4.2	Gasadsorption: Bestimmung der Mikroporosität	18
2.4.3	Quecksilberintrusion: Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung	19
3	Materialien und Methoden	20
3.1	Materialien	20
3.1.1	Fluviatile Sedimente und Lithokomponenten	20
3.1.2	Festgesteine aus den Liefergebieten	20
3.1.3	Stoffauswahl	22
3.2	Petrographische Methoden	22
3.2.1	Mineraldichte, Kalkgehalt, Gehalt an org. gebundenem Kohlenstoff	22
3.2.2	Spezifische Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung	23
3.2.3	Kerogenisolate	24
3.3	Versuchsdurchführung der Sorptionsgleichgewichts- und Sorptionskinetikexperimente	24
3.3.1	Batchversuche (PHE)	24
3.3.2	Batchversuche (TCE)	25
3.3.3	Desorptionsversuche	26
3.3.4	Versuchsauswertung	27
3.3.5	Massenbilanzen	27
3.4	Analytik	28

4	Ergebnisse	30
4.1	Charakterisierung der verwendeten Materialien.....	30
4.1.1	Heterogene fluviatile Sedimente (Kiese)	30
4.1.1.1	Petrographische Zusammensetzung	30
4.1.1.2	Karbonatgehalt, Gehalt an org. Kohlenstoff, Mineraleichte	31
4.1.2	Homogene Lithokomponenten und sedimentäre Festgesteine	32
4.1.2.1	Karbonatgehalt, Gehalt an org. Kohlenstoff, Mineraleichte	32
4.1.2.2	Art und Qualität des org. Materials	33
4.1.3	Intrapartikelporosität, Porenraumverteilung und spezifische Oberfläche	33
4.1.3.1	Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung	33
4.1.3.2	Spezifische Oberfläche.....	36
4.1.3.3	Korngrößenabhängigkeit der Intrapartikelporosität und der spez. Oberfläche	36
4.1.3.4	Abschätzung der Mikroporosität	37
4.1.4	Zusammenfassung und Diskussion	38
4.2	Ergebnisse der Gleichgewichtssorptionsversuche.....	40
4.2.1	Bestimmung der Gleichgewichtssorption (Verteilungskoeffizienten)	40
4.2.1.1	Isothermen der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente (PHE).....	40
4.2.1.2	Isothermen der Festgesteinsfragmente (TCE)	41
4.2.1.3	Isothermen der Korngrößenfraktionen (PHE).....	42
4.2.2	Sorptionsqualität des organischen Materials: K_{oc} -Bestimmung.....	43
4.2.3	Zusammenfassung und Diskussion	45
4.3	Ergebnisse der Sorptionskinetikversuche	48
4.3.1	Bestimmung der Sorptionskinetik (Diffusionsratenkonstanten)	48
4.3.1.1	Sorptionskinetik der Lithokomponenten (PHE).....	48
4.3.1.2	Sorptionskinetik der Festgesteinsfragmente (PHE)	49
4.3.1.3	Sorptionskinetik der Festgesteinsfragmente (TCE)	51
4.3.2	Massenbilanzen	52
4.3.3	Desorptionskinetik und Thermodynamik	53
4.3.4	Zusammenfassung	54
4.4	Diskussion der Sorptionskinetikversuche.....	55
4.4.1	Abhängigkeit der Sorptionskinetik von der Korngröße	55
4.4.2	Abhängigkeit der Sorptionskinetik von der Intrapartikelporosität.....	59
4.4.3	Zusammenfassung	61
4.5	Sorptionskinetik in heterogenen Aquifermaterialien.....	62
5	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	65
6	Literatur	67
	ANHANG.....	74

Liste der im Text verwendeten Abkürzungen:

CKW	chlorierte (aliphatische) Kohlenwasserstoffe
DNAPL	dense non aqueous phase liquids
FLU	Fluoren
HPLC	Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie
NAP	Naphthalin
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PHE	Phenanthren
POM	partikuläres organisches Material
TCE	Trichlorethen
WR	Wiederfindungsrate bei der Extraktion

Liste der im Text verwendeten Symbole:

Abkürzungen in Klammern: L: Länge; L²: Fläche; L³: Volumen; M: Masse; t: Zeit.

a	Kornradius [L]
a_{POM}	Partikelradius des POM [L]
A	präexponentieller Faktor [t^{-1}]
C	Konzentration in der wäßrigen- oder Gasphase [$M L^{-3}$]
C_{dot}	Startkonzentration im Referenzglas [$M L^{-3}$]
C_{ref}	Konzentration im Referenzglas [$M L^{-3}$]
C_s	Konzentration im Feststoff [$M M^{-1}$]
$C_{s,des}$	desorbierte Masse Schadstoff pro Masse Feststoff [$M M^{-1}$]
C_w	Konzentration im Wasser [$M L^{-3}$]
$C_{w,sat}$	Sättigungskonzentration im Wasser [$M L^{-3}$]
$C_{w,sat,sc}$	Sättigungskonzentration einer unterkühlten Flüssigkeit [$M L^{-3}$]
D	Diffusionskoeffizient [$L^2 t^{-1}$]
D'	Diffusivität [-]
D_a	apparenter (scheinbarer) Diffusionskoeffizient [$L^2 t^{-1}$]
$D_{a,POM}$	apparenter (scheinbarer) Diffusionskoeffizient im POM [$L^2 t^{-1}$]
D_a/a^2	Diffusionsratenkonstante [t^{-1}]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient im Wasser [$L^2 t^{-1}$]
dc	density conversion factor [-]
D_e	effektiver Diffusionskoeffizient [$L^2 t^{-1}$]
$D_{e,POM}$	effektiver Diffusionskoeffizient im POM [$L^2 t^{-1}$]
D_e/a^2	effektive Diffusionsratenkonstante [t^{-1}]
d_s	Mineraldichte [$M L^{-3}$]
E_A^{aq}	Aktivierungsenergie der Diffusion in wassererfüllten Poren [$kJ mol^{-1}$]
E_A^{des}	Aktivierungsenergie der Desorption [$kJ mol^{-1}$]
F	diffusiver Massenfluß [$M L^{-2} t^{-1}$]
F_{des}	desorbierender Massenfluß (Fracht) [$M M^{-1} t^{-1}$]
f_{oc}	Fraktion an organischem Kohlenstoff [-]
H	Henry-Konstante [-]
ΔH	Sorptionsenthalpie [$kJ mol^{-1}$]
K_d	Verteilungskoeffizient [$L^3 M^{-1}$]
$K_{d,app}$	apparenter (scheinbarer) Verteilungskoeffizient [$L^3 M^{-1}$]
$K_{d,eq}$	Verteilungskoeffizient im Gleichgewicht [$L^3 M^{-1}$]
K_{Fr}	Freundlich Sorptionskoeffizient [$L^3 M^{-1}$]

K_{oc}	normierter Verteilungskoeffizient [$L^3 M^{-1}$]
K_{ow}	Oktan/Wasser Verteilungskoeffizient [-]
k_{sys}	Faktor für die Systemkorrektur [L^3]
k	Ratenkonstante (e-Funktion) [t^{-1}]
m	Archie's Law Exponent [-]
M_s	Masse des Feststoffes [M]
n	Anzahl Mol adsorbiert [$mol M^{-1}$]
n_m	Monolagenkapazität [$mol M^{-1}$]
$1/n$	Freundlich Exponent [-]
p/p_0	relativer Druck [-]
Δp	Intrusionsdruck [MPa]
PV	Porenvolumen [$L^3 M^{-1}$]
R	allgemeine Gaskonstante [$J mol^{-1} K^{-1}$]
r	radialer Abstand zum Kornmittelpunkt [L]
r_m	mittlerer Krümmungsradius eines Flüssigkeitsmeniskus [L]
r_M	mittlerer Porenradius [L]
r_p	Porenradius [L]
SA	Spezifische Oberfläche [$L^2 M^{-1}$]
T	Temperatur [K oder °C]
t	Zeit [t]; statistische Dicke eines adsorbierten Films [Å]
Δt	Zeitintervall [t]
V'	molares Volumen [$L^3 mol^{-1}$]
V_0	Volumen eines Mikroporensystems [$L^3 M^{-1}$]
V_g	Gasvolumen [L^3]
Vol_{ads}	adsorbiertes Gasvolumen [$L^3 M^{-1}$]
Vol_{intr}	intrudiertes (Hg) Volumen [$L^3 M^{-1}$]
V_{ref}	Volumen des Wassers im Referenzglas [L^3]
V_w	Volumen der wäßrigen Phase [L^3]
x	Strecke [L]
X_{dot}	dotierte Schadstoffmasse [M]

Griechische Symbole:

ε	Intrapartikelporosität [-]
τ_f	Tortuositätsfaktor [-]
ρ	Trockenraumdichte [$M L^{-3}$]
α	Kapazitätsfaktor [-]
δ	Konstruktivitätsfaktor [-]
λ_p	Verhältnis des Durchmessers des diffundierenden Moleküls zum Porendurchmesser [-]
η	dynamische Viskosität [centipoise]
γ	Oberflächenspannung [$dyn L^{-2}$]
θ	Benetzungswinkel [$^\circ$]

Anmerkung:

Der **Kornradius** (a) als diffusionswirksame Strecke wird in dieser Arbeit im Zusammenhang mit der **Intrapartikelporendiffusion** verwendet. Der **Partikelradius** (a_{POM}) hingegen ist immer in Verbindung mit der **Intrasorbentdiffusion** zu sehen.

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

1.1.1. Altlastenproblematik

Die mit dem zunehmenden Umweltbewußtsein der Gesellschaft in den industrialisierten Ländern einhergehenden Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß eine Vielzahl von Flächen existieren, die durch verschiedenste Schadstoffe aus Jahren und Jahrzehnten andauernden Produktionsprozessen und deren Rückständen kontaminiert sind. Das Schadstoffinventar dieser sogenannten Altstandorte oder Altlasten kann anorganischer (z.B. Schwermetalle, Salze) oder organischer Natur (z.B. Lösemittel, Kraftstoffe, PAK, Dioxine) sein. Den weitaus größten Anteil daran haben aufgrund der hohen anfallenden Mengen die organischen Schadstoffe. Diese sind insbesondere auch deshalb problematisch, weil sie wegen ihrer z.T. hohen Mobilität aus Standorten ausgetragen werden können und somit z.B. das Schutzgut Grundwasser nachhaltig und großflächig verunreinigen können.

Wichtig für die Beurteilung von Altlasten ist die Abschätzung ihres Gefahrenpotentials. Dies beinhaltet zum einen die Kenntnis der Toxizität der Schadstoffe, zum anderen aber auch das Wissen, inwieweit und über welche Pfade sie aus einem Standort emittiert werden können und somit Menschen und Umwelt gefährden. Hinzu kommt, daß durch die hohen finanziellen Kosten, die für die Erkundung und Sanierung von Altlasten aufzubringen sind, die Dringlichkeit von Maßnahmen an verschiedenen Standorten gegeneinander abgewogen werden müssen, um Altlasten mit hoher Priorität vorrangig anzugehen.

Für die Mehrzahl der Altlasten entsteht ein Sanierungsbedarf dadurch, daß Schadstoffe aus kontaminierten Bodenbereichen im Schadenszentrum in das Grundwasser gelangen und dort transportiert werden. In welcher Zeit ein Schadstoff eine bestimmte Strecke zurücklegt und somit weitere Bereiche

kontaminiert, hängt von verschiedenen Prozessen ab. Die wichtigsten sind Advektion, Dispersion, Sorption sowie biotischer und abiotischer Abbau (MACKAY et al., 1985). Sorption und Abbau finden entweder unter Gleichgewichtsbedingungen statt oder werden von einer im Vergleich zur Advektion langsameren Kinetik gesteuert. Auch für die Beurteilung von Sanierungskonzepten wie z.B. der klassischen 'pump and treat'-Methode oder modernen Methoden wie reaktive oder sorptive Wände (TEUTSCH et al., 1996) und 'natural attenuation' ist die Kenntnis dieser Prozesse von Bedeutung. Sorbierte Verbindungen sind desweiteren nur beschränkt bioverfügbar, womit sich auch ihre Toxizität deutlich vermindert (ALEXANDER, 1995).

1.1.2. Hydrophobe organische Schadstoffe

In der vorliegenden Arbeit kam als Schadstoff bei den Laborversuchen vor allem Phenanthren (PHE) zum Einsatz. Einige Versuche wurden mit Trichlorethen (TCE) durchgeführt. Beide werden zu den hydrophoben, unpolaren Schadstoffen gezählt. Damit wird das Konzept der 'chemical probe' verfolgt. Dieses Konzept geht davon aus, daß sich die wesentlichen Prozesse exemplarisch unter Verwendung eines Schadstoffes klären lassen und desweiteren die gewonnenen Ergebnisse, wenn auch mit Einschränkungen, auf Schadstoffe ähnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften (v.a. ähnlicher Polarität) übertragen werden können.

Phenanthren gehört zur Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und kommt hauptsächlich zusammen mit weiteren Vertretern dieser Gruppe als ein Hauptbestandteil in komplex zusammengesetzten Teeren und Teerölen vor. Diese fielen in großen Mengen als Rückstände bei der Gas- und Kokserzeugung an. Auch auf natürlichem Wege können bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material PAK entstehen, so z.B. bei

Tab. 1-1: Physikalisch-chemische Eigenschaften einiger häufig vorkommender Umweltchemikalien.

Verbindung	log K_{ow} [-]	$C_{w,sat}$ ($C_{w,sat,sc}$) (a) [mg l ⁻¹] bei 25° C
PAK		
Naphthalin	3,37 (b)	31,5 (112)
Fluoren	4,18	3,47 (13,8)
Phenanthren	4,46 (b)	1,29 (6,18)
Fluoranthren	5,33 (b)	0,24 (1,68)
Benzo(a)anthracen	5,91	0,011 (0,25)
CKW		
Trichlorethen	2,42	1200
Perchlorethen	2,88	150
Insektizide/Herbizide PCB/ Phthalate		
Lindan	3,70 (c)	7,5 (56,7)
p,p'-DDT	6,36 (c)	0,005 (0,035)
Biphenyl	4,09	20,3
4,4' PCB	5,33	0,066 (1,14)
Di-n-butylphthalat	4,57	9,4

Daten nach SCHWARZENBACH et al. (1993); (a) 'subcooled liquid solubility'; (b) SIMS und OVERCASH (1983); (c) VERSCHUEREN (1983).

Waldbränden (FREEMAN und CATTELL, 1990). Diese Mengen sind aber bezüglich ihres Anteils nur von geringer Bedeutung (SIMS und OVERCASH, 1983) und führen aufgrund ihres Entstehungsprozesses zu einer ubiquitären Verteilung im Gegensatz zu den lokal begrenzten Schadensfällen mit extrem hohen Konzentrationen. Die höheren PAK sind v.a. auch wegen ihrer kanzerogenen Wirkung problematisch.

Trichlorethen gehört wie viele andere Lösemittel zur Gruppe der chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (CKW). Sie wurden vornehmlich zur Entfettung in metallverarbeitenden Betrieben und in chemischen Reinigungen eingesetzt.

Tab. 1-1 zeigt einen Vergleich der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) und Wasserlöslichkeiten ($C_{w,sat}$) der verwendeten Schadstoffe und einiger anderer problematischer Umweltchemikalien, wie z.B. weitere PAK und CKW, Insektizide und

Herbizide, polychlorierte Biphenyle (PCB) und Phthalate, um nur einige zu nennen.

Neben der allgemeinen Toxizität ist für viele Schadstoffe in der Zwischenzeit oftmals auch eine karzinogene (SIMS und OVERCASH, 1983), mutagene (MCCANN und AMES, 1975) oder hormonähnliche Wirkung nachgewiesen.

1.1.3. Eintrag von Schadstoffen in das Grundwasser

Teere und Lösemittel wie TCE zählen aufgrund ihrer Dichte, die größer ist als die des Wassers, zu den DNAPL ('dense non aqueous phase liquids'). Dies hat einen wesentlichen Einfluß auf mögliche Eintragspfade und daraus entstehende Schadensszenarien. Die Rückstände aus der Gas- und Koksproduktion wurden früher nicht weiterverarbeitet sondern in oftmals unbefestigten Gruben und Mulden auf dem Betriebsgelände deponiert oder in den Boden verpreßt. Bei Lösemitteln führte meist eine unsachgemäße Lagerung und Verluste bei Produktionsabläufen zum Eintrag der Schadstoffe in den Untergrund. Sind die Eintragsmengen groß genug, können DNAPL aufgrund ihrer Dichte und einer geringen Viskosität die Kapillarkräfte im Kapillarsaum überwinden und gravitativ als Schadstoff in Phase durch die ungesättigte und die gesättigte Zone bis zur Basis des Aquifers absinken. In der ungesättigten und der gesättigten Zone verbleiben dabei Bereiche mit residualer Sättigung des Porenraums an Schadstoffphase. An der Basis des Aquifers bilden sich sogenannte 'pools' aus, da ein weiteres Absinken im Porenraum der niedrig permeablen Schichten nicht mehr möglich ist und die Schadstoffphase sich in die Breite verteilt. Auf diese Weise entsteht ein Schadensszenario, wie es für langanhaltende, punktuelle Einträge von DNAPL typisch ist (Abb. 1-1). Das Grundwasser ist in solchen Fällen massiv gefährdet. In der ungesättigten Zone kommt es durch einsickerndes Niederschlagswasser zur Lösung aus der residualen Phase und zum Transport der Schadstoffe ins Grundwasser. Für

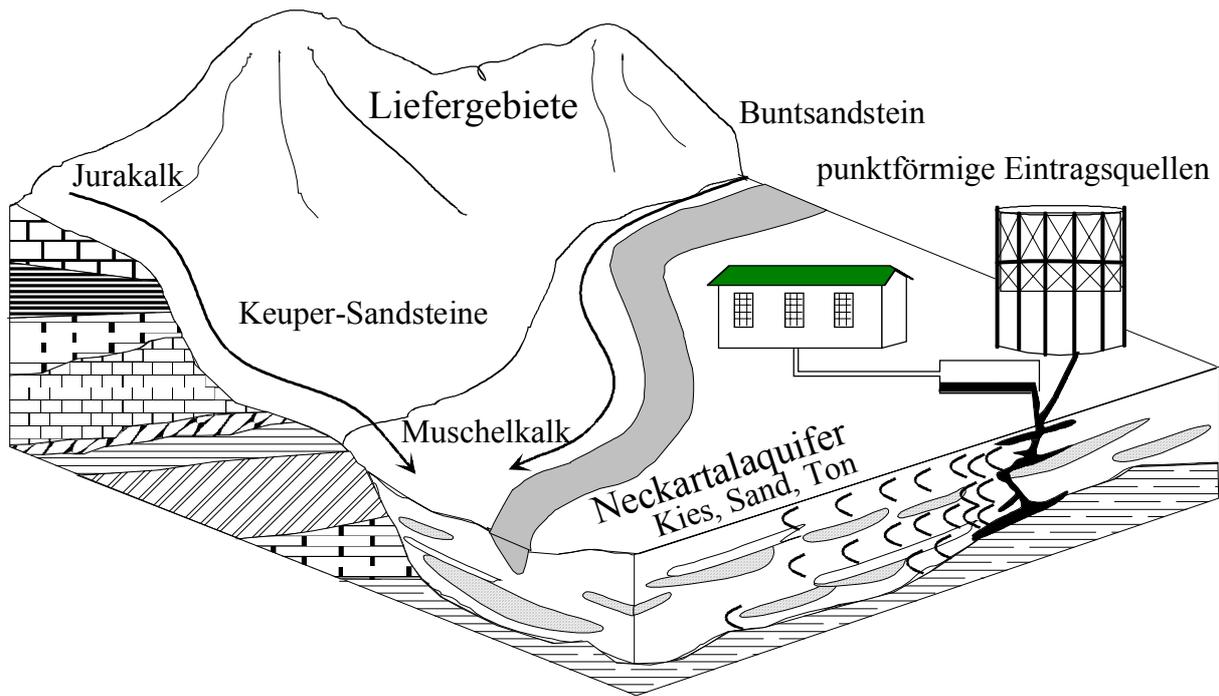


Abb. 1-1: Schematische Darstellung des Neckartal-Aquifersystems und einem typischen Schadensszenario an Altstandorten. Punktförmige Einträge von Schadstoffen führen zur Ausbildung von kontaminierten Bereichen im Grundwasserabstrom. Der Transport der Schadstoffe wird u.a. durch die Sorption am Aquifermaterial gesteuert.

leichter flüchtige Stoffe ist zusätzlich ein Transport über die Bodenluft ins Grundwasser möglich. In der gesättigten Zone erfolgt eine Kontamination durch Lösung der Schadstoffe im vorbeifließenden Grundwasser. Beides führt über lange Zeiträume zu Kontaminationsfahnen gelöster Schadstoffe im Abstrombereich des Schadensherdes.

1.1.4. Talaquifere

Talaquifere sind aufgrund ihrer gut durchlässigen Sedimente und ihres niedrigen Flurabstandes bevorzugte Stellen für die Trinkwassergewinnung. Andererseits sind sie in besonderem Maße einer Gefährdung durch anthropogene Verunreinigungen ausgesetzt, da die Flußtäler aufgrund ihrer guten landwirtschaftlichen Nutzbarkeit und ihres Wasserreichtums schon seit langem bevorzugte Stellen für urbane und industrielle Ansiedlungen waren. Einer möglichst genauen Kenntnis der Transportvorgänge kommt hier also eine große Bedeutung zu.

Der Transport gelöster organischer Schadstoffe in petrographisch heterogen aufgebauten Grundwasserleitern wird in großem Umfang durch die Sorption der Schadstoffe am Aquifermaterial gesteuert, da sie zu einer Retardation der Transportgeschwindigkeit der Schadstoffe im Vergleich zur Grundwasserfließgeschwindigkeit führt. Die Sorptionskapazität ist dabei in den meisten Fällen nicht homogen verteilt, sondern kann für die verschiedenen Korngrößenfraktionen (BALL und ROBERTS, 1991a) oder für verschiedene petrographische Komponenten (BARBER et al., 1992; WEBER et al., 1992; GRATHWOHL und KLEINEIDAM, 1995) unterschiedlich sein.

Hinzu kommt, daß für das Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes oftmals sehr lange Zeiträume notwendig sind. Die Sorptionskinetik ist diffusionslimitiert und läßt sich auf der Basis der retardierten Porendiffusion im Intrapartikelporenraum der Komponenten mathematisch beschreiben (WU und GSCHWEND, 1986; BALL und ROBERTS, 1991b; GRATHWOHL und REINHARD, 1993). Der Schadstofftransport im Grundwasser verläuft infolge dessen oftmals unter Ungleich-

gewichtsbedingungen, womit die Retardation von der Zeit bzw. von der Transportstrecke abhängig ist. Wird dies nicht berücksichtigt, können die Transportgeschwindigkeiten gelöster organischer Schadstoffe deutlich unterschätzt werden.

Die Lithologie der Grundwasserleiter, d.h. die Art und das Auftreten der verschiedenen Komponenten in den fluviatilen Sedimenten, hängt von der Petrographie in den Liefergebieten und von verschiedenen Prozessen wie Verwitterung, Transport und Ablagerung ab (Abb. 1-1). Sorption und Sorptionskinetik sind eine Funktion des betrachteten Schadstoffes und der Lithologie der Grundwasserleiter. Sie sind abhängig von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komponenten in den Lockergesteinen und werden durch das Zusammenwirken der verschiedenen Komponenten und der Korngrößenfraktionen, in denen sie auftreten, bestimmt (KLEINEIDAM et al., 1998a).

1.2. Zielsetzung

Ziel der Arbeit war es, an dem exemplarisch ausgewählten Aquifersystem des Neckartals in SW-Deutschland (Abb. 1-1) den Einfluß der Aquiferlithologie auf die Sorption und die Sorptionskinetik hydrophober organischer Schadstoffe zu untersuchen. Neben sedimentpetrographischen und analytischen Untersuchungen kamen vor allem Laborexperimente zur Gleichgewichtssorption und zur Langzeit-Sorptionskinetik von PHE und TCE zum Einsatz. Die Auswertung der Kinetikexperimente erfolgte über eine numerische Modellierung. Folgende Fragestellungen standen im Vordergrund:

1. Die Identifizierung und Charakterisierung der die Sorption steuernden Komponenten in einem heterogenen Korngemisch, wie es die fluviatilen Sedimente des Neckartals darstellen.

2. Die Ermittlung der wesentlichen Parameter, die das Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe beeinflussen und die Abschätzung dieser Parameter (Verteilungskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten) auf Basis der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Art und Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff und Intrapartikelporosität) der Komponenten in den fluviatilen Sedimenten oder der Festgesteine in ihren Liefergebieten.
3. Die Klärung der Frage, ob Prozesse wie Verwitterung, Transport und Ablagerung einen wesentlichen Einfluß auf das Sorptionsverhalten der Komponenten in den fluviatilen Sedimenten im Vergleich zu dem Sorptionsverhalten der Festgesteine in den Liefergebieten haben.
4. Desweiteren die Prüfung, inwieweit das Modell der retardierten Intrapartikel-porendiffusion gültig ist, bzw. wie weit die Sorptionskinetik von Prozessen wie Diffusion in Mikroporen oder partikulärem organischem Material (Intrasorbent-diffusion) abhängig ist.
5. Die Verifizierung des Modellansatzes durch die numerische Simulation der Sorptionskinetik in heterogen zusammengesetzten Korngemischen (natürliche Sande und Kiese).

Gesamtziel ist eine möglichst genaue Vorhersage des Sorptionsverhaltens von Schadstoffen in heterogen zusammengesetzten Grundwasserleitern auf der Basis folgender, relativ einfach bestimmbarer bzw. erfahrungsgemäß bekannter Eigenschaften der Sedimente:

- Korngrößenzusammensetzung
- petrographische und lithologische Zusammensetzung
- Intrapartikelporosität
- Art und Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff

2. Grundlagen

Der Transport gelöster Schadstoffe in porösen Medien wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Hydrodynamische Prozesse wie Advektion und Dispersion sind abhängig von den Eigenschaften des porösen Mediums (effektive Porosität, Durchlässigkeit) und bestimmen bei einem gegebenen hydraulischen Gradienten die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers (Gesetz von Darcy). Andere Prozesse wie Sorption, Desorption, biotischer und abiotischer Abbau beinhalten Wechselwirkungen zwischen dem Aquifermaterial und den gelösten Schadstoffen, wobei es von Bedeutung ist, ob es sich um Gleichgewichts- oder Ungleichgewichtsprozesse im Vergleich zur Grundwasserfließgeschwindigkeit handelt. Dies führt zu einer dem Grundwasserfließen überlagerten Transportgeschwindigkeit der reaktiven Wasserinhaltsstoffe. Da die Wechselwirkungen immer eine Verringerung der Konzentrationen der Schadstoffe zur Folge haben, ist ihr Transport gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit verlangsamt (Retardation).

Unter den natürlichen Bedingungen im Feld treten all diese Prozesse gleichzeitig auf und können zu ähnlichen Beobachtungen (Ausbreitung einer Schadstofffahne und Abnahme der Konzentrationen abstromig von einem Schadensherd) führen. Nur unter den definierten Bedingungen speziell konzipierter Laborversuche ist es möglich, die Prozesse isoliert zu betrachten. So können z.B. durch die Wahl von statischen Versuchsaufbauten Advektion und Dispersion und durch Sterilisation der verwendeten Materialien und der Zugabe eines Zellgiftes zur wässrigen Phase biologische Prozesse ausgeschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit kamen ausschließlich Laborversuche zur Sorption und Sorptionskinetik bzw. Desorptionskinetik hydrophober organischer Schadstoffe (PHE und TCE) sowie einige petrographische Methoden zum Einsatz. Im folgenden werden die Grundlagen dazu kurz dargestellt.

2.1. Sorption organischer Verbindungen

Die Sorption bezeichnet den Prozeß, bei dem eine Verbindung aus einer mobilen Phase (Sorbiv, in diesem Fall der in einer wässrigen Phase gelöste Schadstoff) aufgrund verschiedener physikalischer oder chemischer Wechselwirkungen der Verbindung mit der immobilen Phase (Sorbent, in diesem Fall die Feststoffphase in Form der Sedimentpartikel) an diese an- oder in diese eingelagert wird. Sie beinhaltet demnach sowohl die Adsorption an Oberflächen oder Grenzflächen der beteiligten Phasen als auch die Absorption in einer Feststoffphase mit lösungsähnlichem Charakter. Die sorbierte Verbindung wird als Sorbat bezeichnet.

Die an der Sorption beteiligten Wechselwirkungen können verschiedener Natur sein. Chemische Wechselwirkungen sind z.B. kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Elektrostatische Anziehungskräfte führen zu Ionen-Ionen- oder Ionen-Dipol-Wechselwirkungen.

Bei der Sorption unpolarer, hydrophober organischer Schadstoffe kommt es nur zu relativ schwachen physikalischen Wechselwirkungen z.B. zwischen Dipol-Dipol, Dipol-induzierter Dipol und temporärer Dipol-induzierter Dipol durch van der Waals- und London-Kräfte. Die treibende Kraft bei der Sorption hydrophober Schadstoffe ist allerdings ein entropiegesteuerter Prozeß: Die Lösung unpolarer, hydrophober Stoffe beruht auf einer Umgebung des Moleküls durch eine Hülle aus strukturierten Wassermolekülen ('iceberg-effect', FRANK und EVANS, 1945). Dies bedeutet einen Zustand verringerter Entropie. Mit der Auflösung der strukturierten Wasserhülle bei der hydrophoben Sorption ist folglich ein Entropiegewinn verbunden. Dieser nimmt mit der Größe der Moleküle zu, da für ihre Lösung mehr strukturiertes Wasser benötigt wird, weshalb größere Moleküle verstärkt zur hydrophoben Sorption neigen.

Da die involvierten physikalischen Kräfte zwischen Sorbat und Sorbent nur schwach sind, sollten Sorptionsprozesse an sich einerseits relativ schnell (PIGNATELLO, 1989), andererseits reversibel sein und keine Hystereseffekte zwischen Sorption und Desorption auftreten (KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH et al., 1993; CHIOU et al., 1983).

2.2. Sorption im Gleichgewicht

2.2.1. Sorption hydrophober organischer Verbindungen

Die Sorption hydrophober organischer Verbindungen kann durch den Verteilungskoeffizienten K_d [$L^3 M^{-1}$] quantifiziert werden. Er beschreibt das Verhältnis der Konzentration einer Verbindung sorbiert an der Trockenmasse der Boden- oder Sedimentpartikel C_s [$M M^{-1}$] zur Konzentration der Verbindung in der wäßrigen Phase C_w [$M L^{-3}$] unter Gleichgewichtsbedingungen.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Schon in den 60' er Jahren wurde erkannt, daß die Sorption solcher Schadstoffe vor allem vom Gehalt an organischer Substanz der Boden- und Sedimentpartikel abhängt (LAMBERT et al., 1965; LAMBERT, 1966; BRIGGS, 1969). Der Verteilungskoeffizient kann somit auch auf den Gehalt des Sedimentes an organischer Substanz f_{oc} [-] bezogen werden (K_{oc} [$L^3 M^{-1}$]).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Das K_{oc} -Konzept beruht auf der Vorstellung, daß die Sorption unpolarer organischer Verbindungen im organischen Material der Boden- und Sedimentpartikel einer Verteilung zwischen den zwei Phasen gleichkommt. Das im Gegensatz zur wäßrigen Phase unpolare organische Material wird als Lösemittel für die unpolaren organischen Verbindungen

angesehen ('partitioning'). Dieser Zusammenhang wurde in vielen Untersuchungen bestätigt (CHIOU et al., 1979 u. 1983; KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH und WESTALL, 1981; KARICKHOFF, 1981). Der K_{oc} kann demnach analog zu anderen Lösemittel/Wasser Verteilungskoeffizienten gesehen werden und läßt sich somit z.B. aus dem Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten K_{ow} [-] berechnen. Dieser gilt als Maß für die Hydrophobizität einer Verbindung und ist für viele Verbindungen tabelliert. Zwischen den zwei Lösemittel/Wasser Systemen existiert die einfache Beziehung (COLLANDER, 1951):

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad \text{Gl. 2-3}$$

Eine weit verbreitete Korrelation für die Sorption hydrophober Verbindungen in Böden geht zurück auf KARICKHOFF (1979). Als Werte für die empirischen Konstanten ergaben sich dabei $a = 1,00$ und $b = -0,21$.

Bei der Berechnung des K_{oc} aus Literaturwerten (KARICKHOFF et al., 1979; 1981; SONTHEIMER et al., 1983; CHIOU et al., 1983) können sich Differenzen von bis zu einer Größenordnung ergeben, womit die Methode nur eine Abschätzung der im Gleichgewicht zu erwartenden Verteilungskoeffizienten zuläßt. Weitere Beschränkungen des Konzeptes sind:

- Die Sorption findet ausschließlich am organischen Material statt. Die Sorption an mineralischen Phasen wird vernachlässigt.
- Die Sorption entspricht dem Vorgang des 'partitioning'. Dies setzt lineare Sorptionsisothermen voraus (siehe Kap. 2.2.2).
- Das organische Material der verschiedenen Sorbenten verhält sich bezüglich der Sorption gleich. D.h. es gibt keine Unterschiede in der Qualität des organischen Materials bezüglich der Sorption (vgl.Kap.2.2.3).

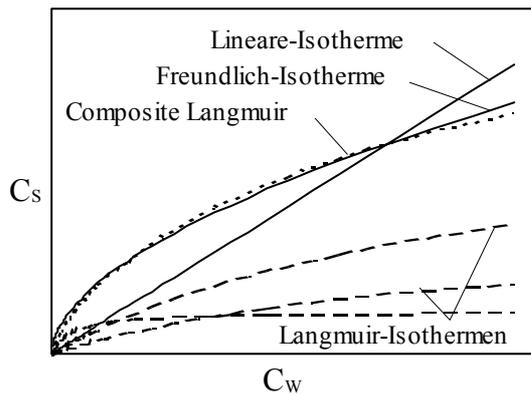


Abb. 2-1: Verschiedene Sorptionsisothermen. Composite Langmuir bezeichnet die aus den drei Langmuir-Isothermen zusammengesetzte Isotherme.

2.2.2. Sorptionsisothermen

Aus der Betrachtung der Gleichgewichtsverteilung zwischen Sorptiv und Sorbat bei unterschiedlichen Konzentrationen und bei konstanter Temperatur ergeben sich Sorptionsisothermen (Abb. 2-1). Diese sind im einfachsten Falle linear, womit die Feststoffkonzentration proportional zur Konzentration in der wässrigen Phase ist. Der Verteilungskoeffizient ergibt sich aus der Steigung der Sorptionsisotherme.

$$C_S = K_d C_W \quad \text{Gl. 2-4}$$

Dieses Modell wurde häufig angewandt, um die Sorption unpolare organischer Verbindungen in Böden zu beschreiben (CHIOU et al., 1979; KARICKHOFF et al., 1979; STAUFFER et al., 1989). Die Verteilung ('partitioning') des Schadstoffes zwischen der wässrigen Phase und dem organischen Material der Boden- und Sedimentpartikel führt dabei zu linearen Sorptionsisothermen. Häufig folgt die Sorption aber nicht dem linearen Modell, sondern führt zu konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten (GRATHWOHL, 1990; BALL und ROBERTS, 1991a; BARBER et al., 1992; WEBER et al., 1991; MC GINLEY et al., 1993).

Dem wird bei der Sorption in Böden und Sedimentpartikeln meist durch Verwendung des

Freundlich-Sorptionsmodelles (Abb. 2-1) begegnet (FREUNDLICH, 1909).

$$C_S = K_{Fr} C_W^{1/n} \quad \text{Gl. 2-5}$$

K_{Fr} bezeichnet den Freundlich Sorptionskoeffizienten [$L^3 M^{-1}$], $1/n$ den Freundlich Exponenten [-], ein Maß für die Nichtlinearität der Isotherme.

Die Freundlich-Isotherme kann für einen begrenzten Konzentrationsbereich auch aus der Überlagerung mehrerer Langmuir-Isothermen (Abb. 2-1) abgeleitet werden. Langmuir-Isothermen ergeben sich aus einer begrenzten Anzahl zur Verfügung stehender Sorptionsplätze, woraus eine maximal mögliche Konzentration resultiert. Dies ist z.B. bei der Sorption von Tensiden an mineralische Oberflächen der Fall (DANZER, 1998). Auch bei der Gasadsorption in mikroporösen Systemen kommen Langmuir-ähnliche (Typ-I) Isothermen häufig zur Anwendung. Die Freundlich-Isotherme ist somit besser geeignet zur Beschreibung der Gleichgewichtssorption beim Vorhandensein verschiedenwertiger Sorptionsplätze. Eine weitere nichtlineare Isotherme ist die Toth-Isotherme. Diese ermöglicht zwar eine flexible Beschreibung von Daten zur Gleichgewichtssorption (PEDIT und MILLER, 1994), entbehrt allerdings einer über die empirische Betrachtungsweise hinausgehenden Modellvorstellung.

2.2.3. Sorptionsqualität des organischen Materials

Eine der Voraussetzungen für die Abschätzung der Sorptionskapazität von Böden und Sedimenten auf der Basis ihres Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff (K_{oc} -Konzept) ist eine einheitliche Qualität des organischen Materials bezüglich der Sorption von Schadstoffen. Weiterführende Untersuchungen haben aber gezeigt, daß auch Zusammensetzung und Struktur der organischen Materie einen Einfluß auf die Sorption haben. So wurde eine Zunahme des

K_{oc} mit zunehmendem Gehalt an aromatischen Gruppen in wasserlöslichen organischen Substanzen (GAUTHIER et al., 1987) und abnehmendem Gehalt an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (z.B. Carboxyl- und Hydroxylgruppen) in fester organischer Substanz in Böden (GARBARINI und LION, 1986) und Sedimenten (GRATHWOHL, 1990) beobachtet. Besonders Sedimentgesteine wie z.B. bituminöse Schiefertone und Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad zeigten gegenüber organischen Substanzen in Böden (Humin-, Fulvosäuren und Humine) stark erhöhte K_{oc} -Werte (GRATHWOHL, 1990, Abb. 2-2).

Die Erhöhung der K_{oc} -Werte in Sedimentgesteinen beruht dabei auf der strukturellen Veränderung des organischen Materials bei der Diagenese dieser Gesteine. Durch die veränderten Temperatur- und Druckbedingungen kommt es zu einer Reifung des organischen Materials ähnlich den aus der Erdöl- oder Kohlenpetrographie bekannten Inkohlungsreihen (TISSOT und WELTE, 1994; VAN KREVELEN, 1993). Eine Charakterisierung des organischen Materials wird gewöhnlich mittels der H/O- und O/C- Elementverhältnisse vorgenommen (z.B. durch Van Krevelen-Diagramme). Eine Zunahme der H/O-Verhältnisse und eine Abnahme der O/C-Verhältnisse bedingt eine niedrige Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen

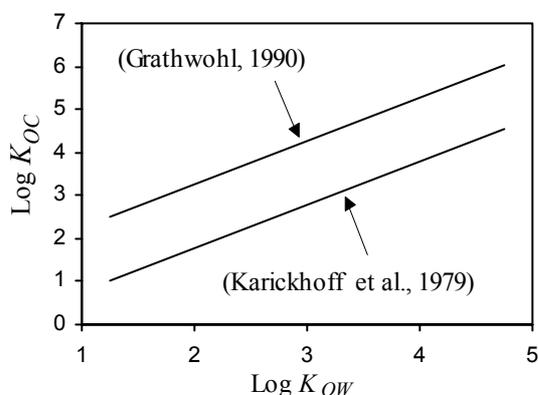


Abb. 2-2: Empirische Korrelationen zur Abschätzung des K_{oc} aus dem K_{ow} für Böden (KARICKHOFF et al., 1979) und für Sedimentgesteine mit diagenetisch gereiftem organischen Material (GRATHWOHL, 1990).

verbunden mit einer geringen Polarität (GRATHWOHL, 1990; RUTHERFORD et al., 1992) bzw. einer Erhöhung des Gehalts an aromatischen Gruppen im organischen Material (CHIOU et al., 1998) und somit einer hohen Affinität zur Sorption hydrophober Schadstoffe.

Auch die Nichtlinearität der Sorption nimmt mit abnehmenden O/C-Verhältnissen bzw. höheren Gehalten an aromatischen Gruppen zu (HUANG und WEBER, 1997; CHIOU und KILE, 1998).

Der Inkohlungsprozeß entspricht also gleichzeitig einem Aktivierungsprozeß des organischen Materials in den Sedimentgesteinen bezüglich seines Sorptionsvermögens organischer Schadstoffe.

Die Art und das Auftreten des organischen Materials in den Sedimentgesteinen kann sehr unterschiedlich sein und ist vor allem vom Eintrag und den Bedingungen bei der Sedimentation abhängig (TISSOT und WELTE, 1994; VAN KREVELEN, 1993). Der Eintrag kann terrestrischer Natur sein (Pollen, Sporen oder Holzreste), wie es häufig bei fluviatilen Sedimenten der Fall ist. Marines organisches Material (z.B. Algen) findet sich häufig in marinen Karbonaten, aber auch in marinen Sedimenten ist ein terrestrischer Eintrag meist von Bedeutung. Da alles organische Material während der Sedimentation der Oxidation ausgesetzt ist, spielen die Sedimentationsbedingungen und die frühdiagenetischen Prozesse eine große Rolle. Eine hohe Produktionsrate bzw. eine schnelle Sedimentation tragen wesentlich zum Erhalt des organischen Materials bei. Ferner können relativ resistente organische Bestandteile wie z.B. Algen oder terrestrische Einträge (Pollen, Sporen und Hölzer) unter Beibehaltung ihres natürlichen Aussehens und ihrer ursprünglichen Größe selbst in vollständig diagenetisch veränderten Sedimentgesteinen erhalten bleiben (palynomorphes organisches Material). Eine unvollständige Degradation durch Bakterien aufgrund einer verminderten Verfügbarkeit von Sauerstoff führt zur Erhaltung von amorphem organischem Material, welches dispers verteilt

und mit i.d.R. sehr geringen Partikelgrößen im Sedimentgestein vorliegt.

Vor allem durch terrestrische Einträge kann auch allochthones organisches Material in den Sedimentationszyklus gelangen. Damit ist nicht mehr gewährleistet, daß in einem Sedimentgestein ein einheitlicher Reifegrad des organischen Materials existiert, der darüber hinaus sogar noch den Grad der Inkohlung bei der Diagenese repräsentiert. Allochthones organisches Material können z.B. auch Abtragungsprodukte hoch inkohlter Sedimente oder Kohlen (Vitrinite) oder Reste durch Waldbrände inkohlter Hölzer (Faserkohlen; Pyrofusinite) sein, welche über einen deutlich höheren Reifegrad verfügen, als von den autochthonen Anteilen im Sedimentgestein bei seiner Diagenese erreicht wird.

Durch die Abtragung der Sedimentgesteine, dem Transport und der erneuten Sedimentation gelangen die verschiedenen petrographischen Komponenten mit ihren organischen Bestandteilen in die Lockergesteine der Aquifersedimente. Eine einheitliche Sorptionsqualität des organischen Kohlenstoffes bezüglich der Sorption eines definierten organischen Schadstoffes (gleicher K_{oc}) ist demnach nicht zu erwarten.

2.2.4. Sorption in heterogenen Materialien

Verschiedenwertige Sorptionsplätze werden zum einen mit dem parallelen Auftreten unterschiedlicher Sorptionsprozesse oder zum anderen mit der Heterogenität der Materialien bezüglich der Sorption in Verbindung gebracht. So können z.B. zusätzlich zur Sorption im organischen Material ('partitioning') andere Prozesse wie die Sorption an mineralischen Oberflächen (BALL und ROBERTS, 1991a) oder in Mikroporen (FARRELL und REINHARD, 1994a; AROCHA et al., 1996) auftreten. WERTH und REINHARD (1997a) schließen aus Messungen der Sorptionsenthalpien bei Versuchen mit Silicagelen und anderen Materialien auf die Existenz von

Sorptionsplätzen in den hydrophoben Bereichen von Mikroporen. Die Sorption entspricht dort wahrscheinlich einem Mechanismus der Porenfüllung (WERTH, 1996) ähnlich der aus der Polanyi-Adsorptionstheorie entwickelten und in der Gasadsorption (siehe Kap. 2.4.2) verwendeten Theorie von DUBININ und RADUSHKEVICH (1947). Ein solcher Prozeß würde zu einem ausgeprägt nichtlinearem Sorptionsverhalten führen. Auch im organischen Material innerhalb der Sedimente können Sorptionsplätze verschiedener Wertigkeit existieren, wobei nach WEBER und HUANG (1996) expandierte ('rubbery') und kondensierte ('glassy') Zustände oder Bereiche unterschieden werden. Erstere sollten zu linearem Sorptionsverhalten führen, letztere zu nichtlinearem, da im kondensierten Zustand die organische Materie ähnlich einem mikroporösen Medium ist (LEBOEUF und WEBER, 1997). Auch CHIOU und KILE (1998) fanden Hinweise auf eine begrenzte Anzahl von Sorptionsplätzen hoher Energie, die mit einem ausgeprägt nichtlinearem Sorptionsverhalten einhergehen.

Ebenfalls von großer Bedeutung ist die Variabilität der Sorptionsplätze in heterogenen Materialien. Da Aquifermaterial oft als Gemisch aus Komponenten bzw. Körnern unterschiedlicher Größe, Petrographie und Herkunft vorliegt, ist eine homogene Verteilung des für die Sorption ausschlaggebenden organischen Kohlenstoffes und damit eine homogene Verteilung der Sorptionsplätze nicht zu erwarten. Bekannt ist z.B., daß die Schadstoffsorption von der Korngröße abhängig ist und in Sedimenten oft mit Zunahme des Feinkornanteils zunimmt (KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH und WESTALL, 1981). Aber auch die Zunahme der Sorption organischer Verbindungen mit zunehmender Korngröße wurde schon beobachtet, was auf einen bei größeren Korngrößen zunehmenden Anteil mikritischer Kalke mit hoher Sorptionskapazität zurückgeführt wurde (BALL, 1989). Die Sorption ist ebenfalls abhängig von den verschiedenen Einzelkomponenten in einem

heterogenen Gemisch. WEBER et al. (1992) berichten, daß sich die Sorption von 1,2,4-Trichlorbenzol im wesentlichen auf die Tonstein- bzw. Schieferntonfraktion einer untersuchten Bodenprobe beschränkte. Die Sorptionskapazität dieser reaktiven Fraktion erreichte dabei nahezu das 100-fache der Sorptionskapazität der Gesamtprobe. Nach Untersuchungen von BARBER (1994) zeigte die magnetische Fraktion eines Sandes, die nur 5-15 % des Gesamtgemisches ausmachte, eine um das dreifache erhöhte Sorption von Chlorbenzol im Gegensatz zur nicht magnetischen Fraktion. Diese 'reaktive' Fraktion wies einen um das 5-fache erhöhten Gehalt an organischem Kohlenstoff auf.

Auch für die verschiedenen petrographischen Komponenten eines aus Sanden und Kiesen bestehenden heterogenen Aquifersediments wurden in Versuchen mit Phenanthren deutlich unterschiedliche Sorptionskapazitäten bestimmt (GRATHWOHL und KLEINEIDAM, 1995). Die unterschiedlichen petrographischen Komponenten spiegeln dabei bezüglich ihres Sorptionsverhaltens die Charakteristika ihrer sedimentären Festgesteine im Einzugsgebiet des Aquifers wider (RÜGNER et al., 1997).

2.3. Sorptionskinetik

2.3.1. Ungleichgewichtstransport durch molekulare Diffusion

Der Transport gelöster reaktiver Schadstoffe im Grundwasser verläuft oftmals nicht unter Gleichgewichtsbedingungen, da für die Wechselwirkungen der Schadstoffe mit dem Feststoffmaterial des Aquifers nur begrenzte Kontaktzeiten zur Verfügung stehen. Im Besonderen gilt dies auch für Sorptionsprozesse, wo der relativ schnellen advektiven Transportgeschwindigkeit des Grundwassers sehr langsame, diffusionskontrollierte Transportprozesse der Schadstoffe zu den Sorptionsplätzen gegenüber stehen (WU und GSCHWEND, 1986; BALL, 1989; BALL und

ROBERTS, 1991b; GRATHWOHL und REINHARD, 1993).

So wurde in Felduntersuchungen zum Transport organischer Schadstoffe in Borden/Ontario festgestellt, daß die über einen Zeitraum von zwei Jahren gemessenen Retardationsfaktoren mit der Zeit bzw. mit der Transportstrecke zunahm, was in Laborexperimenten wiederum auf eine langsame, diffusionslimitierte Sorptionskinetik zurückgeführt werden konnte (ROBERTS et al., 1986; CURTIS et al., 1986). Auch an verschiedenen Aquifersanden aus SW-Deutschland wurde festgestellt, daß für stark sorbierende Verbindungen (PAK) die Gleichgewichtseinstellung Jahrzehnte bis Jahrhunderte in Anspruch nehmen kann (SCHÜTH und GRATHWOHL, 1994, GRATHWOHL et al., 1994). Selbst in quarzdominierten Aquifersanden, die nur einen geringen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff aufwiesen, erfolgte die Gleichgewichtseinstellung für Fluoranthren erst nach mehr als einem Monat (SCHÜTH, 1994).

Experimente zum Verhalten von Pestiziden in Oberböden zeigten, daß selbst Verbindungen, die unter Laborbedingungen in Böden Halbwertszeiten von wenigen Tagen aufweisen (z.B. Dibromethan, ein relativ leichtflüchtiges Insektizid), noch Jahre nach der letzten Anwendung in Oberböden und im Grundwasser nachzuweisen waren (PIGNATELLO, 1986; STEINBERG et al., 1987; PIGNATELLO et al., 1990). Diese außerordentliche Persistenz wurde auf die sehr langsame Desorptionskinetik zurückgeführt, die von der molekularen Diffusion der Schadstoffe in Mikro- und Mesoporen von Aggregaten (Intrapartikeldiffusion) bzw. im natürlichen organischen Material (Intrasorbentdiffusion; BRUSSEAU et al., 1991) kontrolliert wird.

Die langsam desorbierende Schadstofffraktion wurde als resistent sorbiert bezeichnet (PIGNATELLO, 1989), d.h. die Desorption ist zwar möglich, benötigt aber sehr lange Zeiträume (PIGNATELLO et al., 1993). Durch die geringen Desorptionsraten sind solche

resistent sorbierten Verbindungen nicht bioverfügbar und können daher auch nicht biologisch abgebaut werden, was ebenfalls zur Persistenz dieser Schadstoffe in Böden beiträgt. Andererseits wird durch die resistente Sorption auch die Toxizität der Schadstoffe vermindert (ALEXANDER, 1995). Eine Zusammenfassung über langsame Sorption organischer Schadstoffe in natürlichen Materialien findet sich bei PIGNATELLO und XING (1996) und LUTHY et al. (1997).

2.3.2. Diffusive Prozesse

Die Diffusion beschreibt den Massentransport, der auf der zufälligen thermischen Bewegung (Brown'sche Molekularbewegung) von Molekülen beruht. Diese führt zu einem Massenfluß F [$M L^{-2} t^{-1}$] entlang eines Konzentrationsgefälles, welcher sich mathematisch durch das 1. Fick'sche Gesetz beschreiben läßt:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Unter instationären Bedingungen (zeitabhängige Konzentrationsgradienten) gilt das 2. Fick'sche Gesetz: Die Konzentration in einer wäßrigen Phase C [$M L^{-3}$] ist dabei von der Zeit t [t] und der Wegstrecke x [L] abhängig. D [$L^2 t^{-1}$] bezeichnet den Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2-7}$$

Die Diffusionskoeffizienten hängen von der diffundierenden Substanz, der Temperatur und dem Medium, in dem die Diffusion stattfindet, ab. Der Diffusionskoeffizient in Wasser (D_{aq}) läßt sich für organische Moleküle in einer verdünnten Lösung z.B. nach HAYDUK und LAUDIE (1974) berechnen.

$$D_{aq} = \frac{13,26 E - 5}{\eta^{1,14} V'^{0,589}} \text{ in } [cm^2 s^{-1}] \quad \text{Gl. 2-8}$$

η bezeichnet die dynamische Viskosität des Wassers [in centipoise], die zusammen mit ihrem empirischen Exponenten in Gl. 2-8 auch die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur berücksichtigt. V' ist das molare Volumen [$L^3 mol^{-1}$] der diffundierenden Substanz.

2.3.3. Diffusion in porösen Lithofragmenten

Aufgrund der nur geringen oder vernachlässigbaren Aktivierungsenergien bei der Sorption unpolarer organischer Verbindungen ist der Sorptionsprozeß an sich wahrscheinlich relativ schnell (PIGNATELLO, 1989; PIGNATELLO und XING, 1996). BRUSSEAU und RAO (1989) und BRUSSEAU et al. (1991) wiesen nach, daß die auf molekularer Ebene stattfindenden Prozesse zwischen Sorbat und Sorbent nicht der limitierende Faktor bei der Gleichgewichtseinstellung sind. Folglich ist der Massentransfer zu den Sorptionsplätzen (organische Substanz) der die Kinetik steuernde Prozeß. Innerhalb sehr gering permeabler Bereiche und vor allem innerhalb poröser Lithofragmente (Aquifermaterialien) kommt der Advektion keine Bedeutung zu, womit als Transportprozesse nur diffusive Prozesse in Frage kommen. Dies sind die Filmdiffusion, die Intrapartikelporendiffusion und die Intrasorbentdiffusion.

Die **Filmdiffusion** bestimmt den Transport von Schadstoffen durch eine nicht der Advektion zugängliche, stagnierende Schicht aus Wassermolekülen an der Grenzschicht zwischen Feststoff und Wasser. Sie läßt sich durch das 1. Fick'sche Gesetz (Gl. 2-6) mathematisch beschreiben. Unter vereinfachenden Annahmen gilt dabei der Diffusionskoeffizient in Wasser (D_{aq}). Aufgrund der nur geringen Dicke des Films (BRUSSEAU und RAO, 1989; KÄRGER und RUTHVEN, 1992) ergibt sich daraus allerdings nur ein untergeordneter Einfluß im Vergleich zur Diffusion in den Poren der Gesteinspartikel.

Die **Intrapartikelporendiffusion** (Abb. 2-3) beschreibt den diffusiven Transport im Intrapartikelporenraum der porösen Lithofragmente (WU und GSCHWEND, 1986; BALL und ROBERTS, 1991b). Dieser hängt von der Diffusionsstrecke (Kornradius) und der Porengeometrie ab und kann unter der vereinfachenden Annahme einer sphärischen Geometrie der Körner und einer homogenen Verteilung der Sorptionsplätze innerhalb des Kornes durch das 2. Fick'sche Gesetz (Gl. 2-7) in Radialkoordinaten beschrieben werden (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad \text{Gl. 2-9}$$

C steht für die Konzentration im Porenwasser [M L^{-3}]. D_a ist der scheinbare Diffusionskoeffizient [$\text{L}^2 \text{t}^{-1}$]. r und t bezeichnen den radialen Abstand zum Kornmittelpunkt [L] und die Zeit [t].

Der diffusive Fluß eines Schadstoffes im porösen Medium ist gegenüber der Diffusion in freiem Wasser vermindert. Dies ist auf die reduzierte diffusionswirksame Fläche (Intrapartikelporosität, ϵ) und die durch die Porengeometrie verlängerte Diffusionsstrecke (Tortuosität, τ_f) zurückzuführen. Zusätzlich wird durch die Sorption des Schadstoffes im organischen Material über lange Zeiträume das Ausgleichen des Konzentrationsgradienten in der Porenlösung verzögert (retardierte Porendiffusion).

D_a [$\text{L}^2 \text{t}^{-1}$] kann bei linearer Sorption ausgehend vom Diffusionskoeffizienten in Wasser D_{aq} [$\text{L}^2 \text{t}^{-1}$], der Intrapartikelporosität ϵ [-], der Trockenraumdichte ρ [M L^{-3}], dem Tortuositätsfaktor τ_f [-] und dem Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser K_d [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$] abgeschätzt werden:

$$D_a = \frac{D_{aq} \epsilon}{(\epsilon + K_d \rho) \tau_f} = \frac{D_e}{\alpha} \quad \text{Gl. 2-10}$$

$(\epsilon + K_d \rho)$ entspricht dabei einem Gesteins-Kapazitätsfaktor (α), womit sich aus dem

Produkt $D_a \cdot \alpha$ der effektive Diffusionskoeffizient D_e ergibt ($D_e = D_{aq} \epsilon / \tau_f$), der unter stationären Bedingungen gilt. D_a / a^2 ist die Diffusionsratenkonstante [t^{-1}]. Analog zur elektrischen Leitfähigkeit in porösen Medien (KLINKENBERG, 1951) kann τ_f in erster Näherung aus der Intrapartikelporosität abgeschätzt werden (Archie's Law; ARCHIE, 1942):

$$\tau_f = \epsilon^{1-m} \quad \text{Gl. 2-11}$$

Bei nichtlinearer Sorption ist der K_d -Wert konzentrationsabhängig und kann für bestimmte Konzentrationen aus der Freundlich-Isotherme berechnet werden:

$$K_d = K_{Fr} C_w^{(1/n-1)} \quad \text{Gl. 2-12}$$

Eine zusätzliche Limitierung der Diffusion entsteht durch das Vorhandensein sehr kleiner Poren (**Mikroporen**, Radius < 2 nm) oder Porenhäse, deren Durchmesser im Bereich weniger Moleküldurchmesser der diffundierenden Schadstoffe liegen. Dadurch wird die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle verkürzt ('steric hinderance') und die Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten in größeren Poren verringert. WERTH und REINHARD (1997b) gehen davon aus, daß es vor allem die Sorptionskräfte in den hydrophoben Mikroporen sind, die den Massentransfer kontrollieren. Der Diffusion in Mikroporen kann somit eine wichtige Bedeutung bei der langsamen Sorption von Schadstoffen zukommen (FARRELL und REINHARD, 1994b; HARMON und ROBERTS, 1994; AROCHA et al., 1996).

Dem Effekt der sterischen Behinderung der Diffusion kann näherungsweise durch die Einführung eines Konstriktivitätsfaktors δ [-] im Zähler von Gl. 2-10 begegnet werden. δ kann nach CHANTONG und MASSOTH (1983) wie folgt berechnet werden:

$$\delta = 1,03 \exp(-4,5 \lambda_p) \quad \text{Gl. 2-13}$$

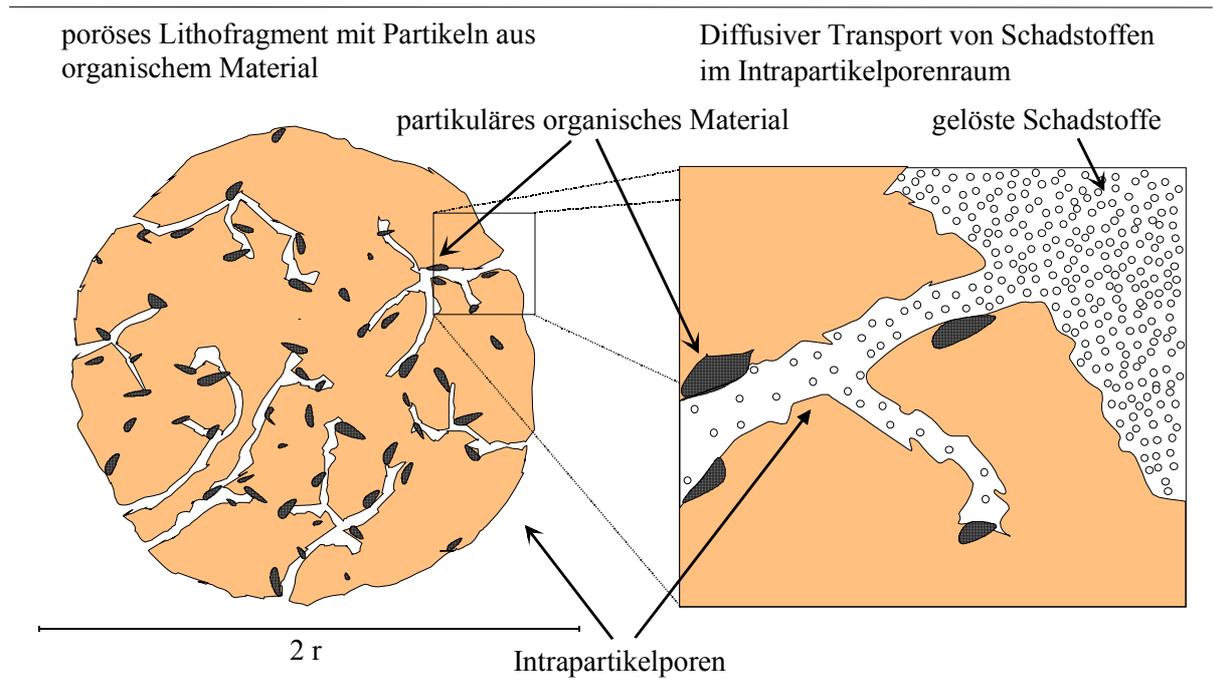


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des diffusiven Schadstofftransports im Intrapartikelporenraum poröser Lithofragmente (Intrapartikelporendiffusion)

$\lambda_p (\leq 1)$ ist das Verhältnis des Durchmessers des diffundierenden Moleküls zum Porendurchmesser. Der Moleküldurchmesser von Phenanthren beträgt ca. 5 Å (aus MERKEL, 1996), der von TCE ca. 6,8 Å (PRASHER und MA, 1977). Unter der Annahme eines mittleren Porendurchmessers $r_M [L]$ von 10 nm ergibt sich für δ 0,82 (PHE) bzw. 0,76 (TCE).

Die **Intrasorbentdiffusion** bezeichnet die Diffusion der Schadstoffe in das organische Material der Boden- oder Sedimentpartikel hinein. Die Annahme dabei ist, daß das organische Material eine dreidimensionale, polymerähnliche Struktur aufweist, in die eine Diffusion möglich ist. Diese Vorstellung ist konsistent mit dem 'partitioning'-Modell, also einer Verteilung der organischen Schadstoffe zwischen einer wäßrigen Phase und dem organischen Material. Es kann dabei auch zu einer Quellung des organischen Materials (Relaxation) und anomaler ('non Fickian') Diffusion kommen. Auch diese Prozesse können limitierend für die Sorption oder Desorption organischer Schadstoffe sein (NKEDI-KIZZA et al., 1989; BRUSSEAU et al., 1990; 1991). Nach WEBER und HUANG (1996)

existieren im organischen Material dagegen vielfach 'kondensierte' ('glassy') Bereiche, die wiederum ähnlicher einem festen, mikroporösen Aggregat sind (LEBOEUF und WEBER, 1997) und somit nur eine stark verlangsamte Diffusion zulassen.

Da die Sorptionsplätze im organischen Material i.d.R. nur über die Intrapartikelporosität zu erreichen sind, ist es meist nicht möglich, zwischen Intrapartikelporendiffusion und Intrasorbentdiffusion zu unterscheiden. Unter Umständen treten beide Prozesse parallel auf und überlagern sich in ihren Auswirkungen.

2.3.4. Sorptionskinetik in heterogenen Mischungen

Aquifersedimente stellen eine Mischung aus Körnern verschiedener petrographischer Zusammensetzung in verschiedenen Korngrößenfraktionen dar. Somit stehen kleinen oder schnell sorbierenden Komponenten größere oder langsam sorbierende Komponenten gegenüber. Die Sorption wird also zu unterschiedlichen Zeitpunkten von

unterschiedlichen Komponenten gesteuert (Abb. 2-4).

So wird in Korngemischen oftmals beobachtet, daß einer anfangs raschen Sorption eine lange Periode mit langsamer Schadstoffaufnahme folgt. Um dies zu beschreiben, muß ein ausreichendes Spektrum von verschiedenen Ratenkonstanten (D_a/a^2) eingesetzt werden (PIGNATELLO et al., 1993; CONNAUGHTON et al., 1993; GRATHWOHL und REINHARD, 1993; HARMON und ROBERTS, 1994; FARRELL und REINHARD, 1994b).

Auch durch die Verwendung stochastischer Modelle (z.B. log normal verteilte 'first order' Massentransferkoeffizienten bzw. Ratenkonstanten) kann die Sorptionskinetik in heterogenen Mischungen beschrieben werden (PEDIT und MILLER, 1994; CHEN und WAGENET, 1995; HAGGERTY und GORELICK, 1995; WERTH et al., 1997).

Eine Beschreibung der Sorptionskinetik in heterogenem Aquifermaterial unter Berücksichtigung der verschiedenen Lithokomponenten und der Korngrößen, in denen sie auftreten, geht zurück auf GRATHWOHL und KLEINEIDAM (1995). Die Sorptionskinetik der Gesamtprobe ergibt sich dabei aus der Addition der Massenbeiträge der bezüglich der Sorption reaktiven Komponenten in den verschiedenen Korngrößen (KLEINEIDAM et al., 1998a).

2.3.5. Desorptionskinetik und Thermodynamik

Die bei der Sorption hydrophober organischer Schadstoffe involvierten physikalischen Kräfte sind relativ schwach, womit die Sorption an sich reversibel sein sollte (KARICKHOFF et al., 1979; CHIOU et al., 1983). Auch ist die Diffusion symmetrisch in Bezug auf Sorption und Desorption, womit keine echten Hysteresephänomene zwischen den beiden Prozessen auftreten sollten (PIGNATELLO und XING, 1996).

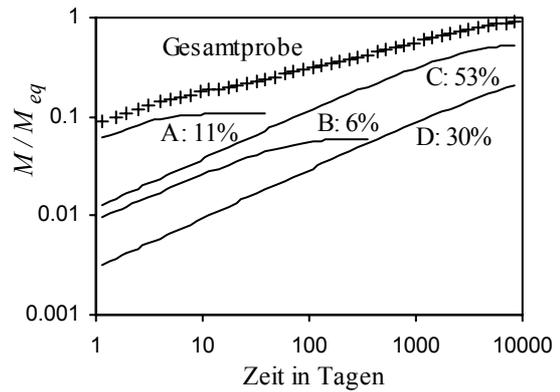


Abb. 2-4: Sorptionskinetik (exemplarisch, linearer Fall, infinites Bad) einer heterogenen Mischung aus 4 verschiedenen Komponenten (2-4 mm) und der Massenbeitrag der Einzelkomponenten über die Zeit. Diffusionsratenkonstanten (D_a/a^2): A (z.B. quarzitischer Sandstein): $4,6 \cdot 10^{-07}$; B (z.B. karbonatischer Sandstein): $2,6 \cdot 10^{-08}$; C (z.B. heller Kalkstein): $5,1 \cdot 10^{-10}$; D (z.B. dunkler Kalkstein): $1,2 \cdot 10^{-10}$.

Bei der Desorption von Schadstoffen aus nicht vollständig equilibrierten Systemen kann allerdings eine Pseudohysterese auftreten, die dadurch entsteht, daß trotz der veränderten Randbedingungen ein Konzentrationsgefälle in Richtung zum Kornmittelpunkt bestehen bleibt (Abb. 2-5). Ein Teil der Schadstoffmasse wird also trotz am Rand einsetzender Desorption weiter in das Korn hinein diffundieren. Eine Pseudohysterese kann auch durch experimentelle Artefakte oder Degradation der

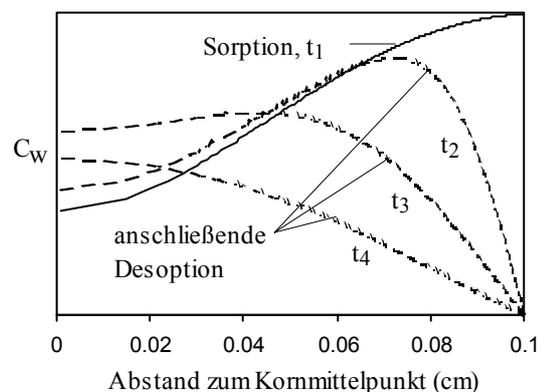


Abb. 2-5: Berechnete Konzentrationsprofile in einem Korn (1 mm) nach der Sorption (t_1 , finites Bad) und anschließender Desorption ($t_2 < t_3 < t_4$; infinites Bad).

Zielsubstanz verursacht sein (PIGNATELLO und XING, 1996).

In neueren Arbeiten wird aber auch eine echte Hysterese zwischen Sorption und Desorption diskutiert (MILLER und PEDIT, 1992). KAN et al. (1997) schließen aus Adsorptions-Desorptionsexperimenten mit Naphthalin an natürlichen Sedimenten auf einen irreversibel sorbierten Anteil von Schadstoffen. HARMON und ROBERTS (1994) fanden in Desorptionsexperimenten 2- bis 4-fach kleinere effektive Diffusionskoeffizienten für PCE als für die Sorption. In Versuchen von FARRELL und REINHARD (1994b) war der Anteil der langsam desorbierenden Schadstofffraktion in einem Maße von der initialen Konzentration abhängig, das nicht allein auf die Nichtlinearität der Isotherme zurückgeführt werden kann. Beides wurde auf die Existenz von Adsorptionsplätzen hoher Adsorptionsenergie zurückgeführt. HUANG und WEBER (1997) konnten die in Sorptions- und Desorptionsexperimenten mit PHE bestimmte Hysterese mit dem Reifegrad des organischen Materials der untersuchten Sedimente korrelieren und schlossen ebenfalls auf Sorptionsplätze hoher Energie innerhalb des gereiften organischen Materials.

Aktivierungsenergien E_A^{des} [kJ mol⁻¹] lassen sich z.B. analog einer Arrhenius-Beziehung aus der Temperaturabhängigkeit der Desorptionskinetik berechnen:

$$D_a / a^2 = A \cdot e^{-E_A^{des} / RT} \quad \text{Gl. 2-14}$$

D_a/a^2 [t⁻¹], A [t⁻¹], R [J mol⁻¹ K⁻¹] und T [K] bezeichnen die Diffusionsratenkonstante, einen präexponentiellen Faktor, die allgemeine Gaskonstante und die Temperatur.

REISINGER (1995) fand in Desorptionsexperimenten (TCE) mit einem bituminösen Tonstein Aktivierungsenergien, die deutlich über der Aktivierungsenergie für Diffusion in wassererfüllten Poren (E_A^{aq}) und den für den Prozeß des 'partitioning' erwarteten Sorptionsenthalpien (ΔH) lag. Nach WERTH (1996) läßt sich aus hohen Aktivierungsenergien der Sorption in Mikroporen auf einen Prozeß der Porenfüllung durch Kondensation (nach der Polanyi-Adsorptionstheorie) ähnlich der aus der Gasadsorption (siehe Kap. 2.4.2) bekannten Vorstellung von DUBININ und RADUSHKEVICH (1947) schließen.

Für die Desorption von organischen Schadstoffen aus mikroporösen Aktivkohlen (z.B. Regeneration von Wasserreinigungsfiltren) werden i.d.R. erhöhte Temperaturen, Wasserdampf oder spezielle Extraktionsverfahren benötigt. D.h. eine vollständige Desorption ist nicht ohne weiteres möglich (SONTHEIMER et al., 1985).

2.4. Grundlagen der Porosimetrie

Durch ihre Genese besitzen sedimentäre Gesteine, wenn auch in geringem Ausmaß, eine innere Porosität (Intrapartikelporosität) und eine innere Oberfläche. Für die Diffusion und Sorption ist v.a. die Gesamtporosität von Bedeutung, aber auch die Porenform und besonders die Porenraumverteilung können eine Rolle spielen. Eine Einteilung der Porengrößen wird im allgemeinen nach den Richtlinien der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972) vorgenommen (Tab. 2-1). Die spezifische Oberfläche SA [$L^2 M^{-1}$] bezeichnet die gesamte, also die innere und äußere Oberfläche.

Tab. 2-1: Porengrößenklassifikation nach IUPAC (1972).

Bezeichnung	Porendurchmesser	
Mikroporen	< 20 Å	(< 2 nm)
Mesoporen	20-500 Å	(2-50 nm)
Makroporen	> 500 Å	(> 50 nm)

2.4.1. Gasadsorption: Spezifische Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung

Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Intrapartikelporosität im Mesoporenbereich ist die N_2 -Adsorption. Bei einer konstanten Temperatur von $-196^\circ C$ (der Temperatur von flüssigem Stickstoff) wird, ausgehend vom Vakuum, das Adsorptiv (N_2) unter zunehmenden Drücken zur Adsorption an der Probe gebracht, bis der Sättigungsdampfdruck annähernd erreicht ist. Anschließend wird durch Druckerniedrigung die Desorption gemessen. Aus der adsorbierten Stickstoffmenge pro Masse Adsorbens Vol_{ads} [$L^3 M^{-1}$] unter Standarddruck- und Temperaturbedingungen in Abhängigkeit des relativen Druckes p/p_0 [-] resultieren Sorptions-Desorptionsisothermen. Aufgrund ihrer charakteristischen Form lassen sich mehrere Typen von Isothermen nach der BDDT-

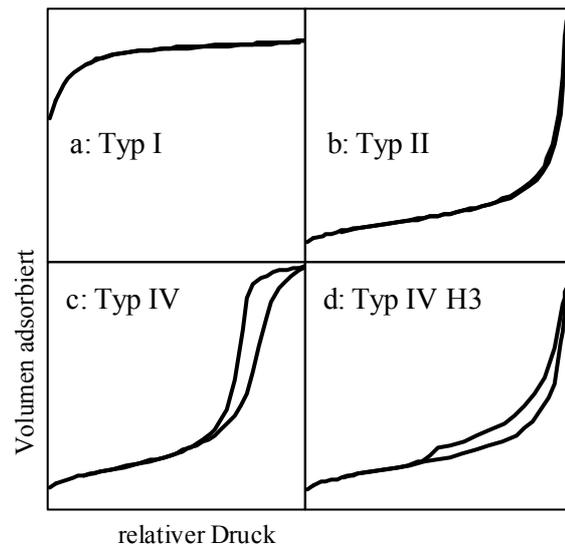


Abb. 2-6: Verschiedene Sorptionsisothermentypen identifiziert nach der BDDT-Klassifikation (1940) bzw. IUPAC (1985). Eigene Messungen: a: Aktivkohle; b: Glaspulver; c: Silica-Alumina; d: Malm- β Kalk.

Klassifikation (BRUNAUER et al., 1940) unterscheiden (Abb. 2.6).

Charakteristisch für mikroporöse Materialien (Aktivkohlen, Zeolithe) ist die einer Langmuir-Isotherme ähnliche Typ I-Isotherme (Abb. 2.6a). Auf die Belegung der Oberflächen durch eine oder mehrere Lagen des Adsorptivs folgt keine weitere Adsorption mehr, da die Mikroporen allein durch diesen Prozeß schon gefüllt sind.

Kennzeichnend für nicht poröse oder ausschließlich makroporöse Materialien ist die Typ II-Isotherme (Abb. 2.6b). Hier erfolgt die Bildung immer weiterer Lagen des Adsorptivs. Bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks ($p/p_0=1$) kondensiert der Stickstoff auf der Oberfläche zu einer Flüssigkeit, d.h. die Anzahl der Lagen ist unendlich.

Charakteristisch für mesoporöse Materialien sind die Isothermen des Typs IV (Abb. 2.6c,d), die durch eine Hystereseschleife gekennzeichnet sind. In den unteren Druckbereichen der Adsorption (bis $p/p_0 \approx 0,42$) findet die Bildung von Mono- und Multilagen auf der gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche in den Poren statt. Bei weiter steigenden Drücken setzt die

Kapillarkondensation als Füllmechanismus in den Poren ein und füllt bei steigenden Drücken immer größere Poren. Sind die Poren in ihrer Größe nach oben begrenzt, erfolgt keine weitere Adsorption mehr, da der gesamte Porenraum gefüllt ist. Existiert keine Begrenzung, geht der Füllmechanismus weiter (Abb. 2.6d; Typ IV H3-Isotherme). Die Hysterese zwischen Adsorption und Desorption bei der Füllung von Mesoporen beruht auf dem Unterschied der zwei dafür verantwortlichen Mechanismen. Kondensation benötigt bei Drücken unterhalb des Sättigungsdampfdrucks eine Keimbildung auf Oberflächen, wogegen Evaporation spontan ist. Dies führt dazu, daß für Porengeometrien, die von der des einseitig geschlossenen Zylinders abweichen, die Füllung und Entleerung gleicher Poren bei unterschiedlichen relativen Drücken p/p_0 stattfindet. Solche Porengeometrien sind z.B. beidseitig offene Zylinder, parallelwandige Schlitze oder Flaschenhalsporen (GREGG und SING, 1982). Erreicht die Desorption den Druckpunkt $p/p_0 \approx 0,42$, erfolgt die spontane Evaporation der verbliebenen Flüssigkeitsmenge, da die Oberflächenspannung des Stickstoffs nicht mehr ausreicht, eine gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche aufrecht zu erhalten.

Aus der charakteristischen Form der Isotherme und dem adsorbierten Gasvolumen lassen sich die gesuchten Größen ermitteln.

Die Bestimmung der Porenradienverteilung im Mesoporenbereich ist eng verknüpft mit dem Konzept der Kapillarkondensation und somit der Typ IV-Isotherme. Die Kapillarkondensation beruht auf der Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes über einer konkav gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche. Aus diesem thermodynamischen Ansatz resultierte die Kelvin-Gleichung (THOMSON, 1871):

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V'}{RT} \cdot \frac{1}{r_m} \quad \text{Gl. 2-15}$$

γ ist die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, V' das molare Volumen, r_m [L] der mittlere Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus. R

bezeichnet die allg. Gaskonstante, T die Temperatur.

Mit ihr läßt sich der relative Dampfdruck im Gleichgewicht mit einem Flüssigkeitsmeniskus mit dem Radius r_m berechnen. Wird zusätzlich noch berücksichtigt, daß während der Kondensation schon ein Film aus adsorbierten Stickstoffmolekülen an den Porenwänden vorhanden ist, läßt sich einem relativen Druck und somit einem Porenradius r_p [L] ein bestimmtes adsorbiertes Volumen (Vol_{ads}) zuordnen. Umgerechnet in ein Flüssigkeitsvolumen (über den 'density conversion factor': dc) ergibt sich das zugehörige Porenvolumen PV [$L^3 M^{-1}$] ($PV = dc Vol_{ads}$).

I.d.R. wird bei der Berechnung von einem Äquivalentradius unter der Annahme zylindrischer Poren ausgegangen. Der Gültigkeitsbereich der Kelvin-Gleichung beschränkt sich auf Porenradien von 2 nm ($p/p_0 \approx 0,42$) bis ca. 50 nm ($p/p_0 \approx 0,98$). Die untere Grenze ist durch das Einsetzen bzw. das Zusammenbrechen der Kapillarkondensation begründet, die obere durch die Steilheit der Isotherme im Bereich des Sättigungsdampfdrucks beim Vorhandensein von Makroporen, womit geringe Druckunterschiede zu großen Veränderungen im adsorbierten Volumen führen.

Durch die Hysterese der Typ IV-Isothermen lassen sich Porenraumverteilungen für die Adsorption und die Desorption berechnen. Oft wird die Desorptionsisotherme verwendet, da die Evaporation der einfachere physikalische Prozeß ist. Bei komplex vernetzten Porensystemen kann aber die Verwendung der Adsorptionsisotherme von Vorteil sein (GREGG und SING, 1982).

Die Intrapartikelporosität ε [-] berechnet sich aus dem Porenvolumen PV [$L^3 M^{-1}$], das bei einem bestimmten Druckpunkt auf der Adsorptionsseite (z.B. nahe dem Sättigungsdampfdruck bei $p/p_0 \approx 0,99$) durch Kondensation gefüllt wird und der Mineraleichte d_s [$M L^{-3}$] des Materials:

$$\varepsilon = \frac{PV}{1/d_s + PV} \quad \text{Gl. 2-16}$$

Da das auf diese Weise ermittelte Porenvolumen durch einen oberer Porenradius begrenzt ist, beinhaltet es nicht die Porosität, die evtl. noch in größeren Poren vorhanden ist. Zeigt die Isotherme das Vorhandensein größerer Poren an, muß dies mit der Quecksilber-Intrusionsmethode (Kap. 2.4.3) überprüft werden.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche geht zurück auf den thermodynamischen Ansatz von LANGMUIR (1916), der das Gleichgewicht zwischen Kondensation (Adsorption) und Verdampfung (Desorption) bei der Formation einer Monolage aus adsorbierten Molekülen beschreibt. Unter bestimmten Vereinfachungen läßt sich dieses Modell auf die Bildung von Multilagenausdehnungen ausdehnen. Dies wird durch die BET-Gleichung von BRUNAUER et al. (1938) beschrieben.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1-p/p_0)(1+(C-1)p/p_0)} \quad \text{Gl. 2-17}$$

n ist die Anzahl Mol adsorbiert [mol M^{-1}] bei einem bestimmten Druck p/p_0 , n_m [mol M^{-1}] ist die Monolagenkapazität und C eine Konstante.

Durch die Anwendung der linearisierten Form dieser Gleichung auf die unteren Druckbereiche der Adsorption (z.B. $0,06 < p/p_0 < 0,2$), läßt sich die Monolagenkapazität und die C -Konstante berechnen. Sie ergeben sich aus Steigung und Interzept in einem 'BET-plot' ($(p/p_0)/(Vol_{ads}(1-p/p_0))$ gegen p/p_0 . Unter Verwendung der pro Stickstoffmolekül in Anspruch genommenen Fläche von $0,162 \text{ nm}^2$ ergibt sich daraus die spezifische Oberfläche des Adsorbens.

Aus der spezifischen Oberfläche (SA) und dem Porenvolumen (PV) läßt sich näherungsweise der mittlere Porenradius r_M [L] berechnen:

$$r_M = \frac{2PV}{SA} \quad \text{Gl. 2-18}$$

2.4.2. Gasadsorption: Bestimmung der Mikroporosität

Mit der Stickstoffporosimetrie ist eine quantitative Bestimmung der Mikroporosität der untersuchten Materialien nicht möglich, es sei denn, es handelt sich um ein rein mikroporöses Adsorbens und es liegt eine Typ I-Isotherme vor. Dann liefert das adsorbierte Volumen (z.B. bei $p/p_0 \approx 0,99$), umgerechnet in ein Flüssigkeitsvolumen, die Mikroporosität der Probe. Ein Hinweis ist allerdings gegeben, wenn der untere Schließungspunkt der Hysterese nahe bei $p/p_0 \approx 0,42$ liegt. Dies bedeutet, daß Poren im Bereich von 2 nm Radius oder darunter vorhanden sind. Auch eine hohe C -Konstante (> 200) der BET-Gleichung deutet auf Mikroporosität hin (IUPAC, 1985).

Eine weitere Möglichkeit ist die 't-plot'-Methode. Dabei wird das adsorbierte Volumen der unteren Druckpunkte der Adsorptionsseite über der statistischen Dicke des Films aus Stickstoffmolekülen t aufgetragen und die Abweichung zur Filmdicke eines nicht porösen Materials (oder Isotherme) ermittelt. Sind Mikroporen vorhanden, liefert eine Regression der Datenpunkte im 't-plot' einen deutlich positiven y-Achsenabschnitt, der dann in ein Mikroporenvolumen V_0 [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$] umgerechnet werden kann. Die Dicke des Films t [Å] läßt sich z.B. nach HARKINS und JURA (1943) wie folgt berechnen:

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 2-19}$$

Ein anderer Ansatz zur Abschätzung des Mikroporenvolumens aus dem unteren und mittleren Druckbereich einer Adsorptionsisotherme geht zurück auf DUBININ und RADUSHKEVICH (1947). Aufbauend auf der Polanyi-Adsorptionstheorie entwickelten sie die Vorstellung, wonach der verantwortliche Prozeß bei der Adsorption in Mikroporen eher ein Füllen des Volumens als eine schicht-für-schichtweise Adsorption an den Porenwänden ist. Der Füllungsgrad ist dabei eine Funktion

der differentiellen molaren Arbeit der Adsorption, die wiederum eine Funktion des relativen Drucks ist. Daraus resultiert die Dubinin-Radushkevich-Gleichung .

$$\log V_{ads} = \log V_0 - \frac{B \cdot T^2}{\beta} \log^2(p_0/p) \quad \text{Gl. 2-20}$$

Vol_{ads} [$L^3 M^{-1}$] ist das bei einem bestimmten Druck p/p_0 adsorbierte Volumen, V_0 [$L^3 M^{-1}$] (umgerechnet in ein Flüssigkeitsvolumen) das Volumen des Mikroporensystems. B ist eine Konstante, T die Temperatur und β ein Affinitäts-Koeffizient (hier 1). Die Regression der Datenpunkte in einem 'DR-Plot' $\log V$ gegen $\log^2(p_0/p)$ ergibt als Interzept V_0 .

Da bei der DR-Methode nur die unteren Druckbereiche von Interesse sind, kann auch CO_2 (hoher Sättigungsdampfdruck) als Adsorptiv verwendet werden. CO_2 hat den Vorteil, daß durch die höhere Temperatur von $0^\circ C$ keine kinetischen Effekte bei der Diffusion in sehr kleinen Poren zu erwarten sind. Auch scheint es für die Bestimmung von Poren in organischen Polymeren besser als N_2 geeignet zu sein (DE JONGE et al., 1996).

2.4.3. Quecksilberintrusion: Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung

Die Quecksilberintrusion ist die Methode zur Bestimmung der Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung im Makroporen- und oberen Mesoporenbereich. Dabei wird, ausgehend vom Vakuum, bei zunehmenden Drücken Quecksilber in die Poren der Probe gepreßt. Da der Benetzungswinkel zwischen Quecksilber und der Oberfläche der Poren größer 90° (ca. 130°) ist, ist für die Intrusion ein Überdruck (Δp) notwendig. Mittels der Gleichung von WASHBURN (1921) läßt sich ähnlich wie bei der Kapillarkondensation (Kelvin-Gleichung; vgl. Gl. 2-15) für einen

definierten Druck (Δp) unter der Annahme zylindrischer Poren ein Porenradius r_p [L] berechnen.

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad \text{Gl. 2-21}$$

Δp ist der Überdruck [MPa], γ bezeichnet die Oberflächenspannung (485 dyn cm^{-2}) und θ den Benetzungswinkel (130°).

Aus dem intrudierten Volumen ($Vol_{intr} = PV$) und den dazugehörenden Porenradien berechnet sich die Porenraumverteilung. Aus dem bei maximalen Drücken intrudierten Volumen und der Mineraleichte des Materials ergibt sich die Porosität (GL. 2-16). Der Meßbereich reicht von wenigen nm im Radius (bei 420 MPa) bis ca. $180 \mu m$ (im Unterdruckmodus). Damit ergibt sich ein breiter Überlappungsbereich mit der Stickstoffporosimetrie.

Werden die beiden Methoden in diesem Bereich verglichen, ergibt sich oftmals eine gute Übereinstimmung für die Porenradienverteilung, nicht aber für die absoluten Volumina (GREGG und SING, 1982). Eine Erklärung für zu hohe oder zu niedrige Quecksilberporositäten sind elastische oder permanente Veränderungen der Porenstruktur durch die hohen Intrusionsdrücke. Ist das Material nicht ausreichend rigide, kann diese kompaktiert oder aufgeweitet werden.

Zur exakten Bestimmung der Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung im gesamten Meso- und Makroporenbereich kann also eine Kombination beider Methoden (N_2 -Adsorption und Hg-Intrusion) notwendig sein. Intrapartikelporosität und mittlerer Porenradius errechnen sich dann aus Gl. 2-16 bzw. Gl. 2-18 unter Berücksichtigung des Gesamtporenvolumens PV . Die Porenverteilung ergibt sich im Mesoporenbereich aus der N_2 -Adsorption, im Makroporenbereich aus der Hg-Intrusion.

3. Materialien und Methoden

3.1. Materialien

Am Beispiel des Neckartal-Aquifersystems in SW-Deutschland sollte der Einfluß der Aquiferlithologie auf die Sorption und Sorptionskinetik hydrophober organischer Schadstoffe untersucht werden. Es wurden fluviatile, quartäre Ablagerungen des Neckartals an zwei Lokalitäten untersucht. Als Vergleich dazu und für weitere Untersuchungen, die eine besondere Homogenität des Materials erforderten, wurden zusätzlich Proben einiger Festgesteine im Einzugsgebiet des Neckartals gewonnen.

3.1.1. Fluviale Sedimente und Lithokomponenten

Die fluvialen Sedimente stammen aus einem Kiesabbau bei Hirschau nahe Tübingen und vom Naturmeßfeld Horkheimer Insel bei Heilbronn. Letztere wurden von TERTON (1994) und KLEINEIDAM (1998) untersucht. Bei beiden Proben handelt es sich um petrographisch heterogen zusammengesetzte Kiese mit verschiedenen Sand- und Schluffanteilen. Innerhalb fluvialer Sedimente kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Lithofaziestypen (Rollkiese, matrixgestützte Kiese, usw.), die sich bezüglich ihrer Korngrößenverteilung deutlich unterscheiden (JUSSEL et al., 1992). Da bei den Beprobungen jeweils eine Mischprobe aus mehreren Horizonten (bzw. Lithofaziestypen) entnommen wurde, sind die Korngrößenzusammensetzungen nicht repräsentativ.

Die Sedimente wurden durch Trocken- und z.T. durch Naß-Siebung nach Korngrößen getrennt und innerhalb der größeren Korngrößenfraktionen (> 1 mm) die lithologische und petrographische Zusammensetzung bestimmt. Für die Aufnahme der Sorptionskinetik wurden aus enggestuften Korngrößenfraktionen (z.B. 2-3,25 mm oder 4-5 mm ein jeweils repräsentativer und homogener Anteil der petrographisch

unterschiedlichen Komponenten gewonnen. Die Separation beruhte dabei auf visuellen Unterschieden. Von allen Proben (Korngrößenfraktionen und petrographische Komponenten) wurde durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Laborette; ZrO₂) zusätzlich ein pulverisiertes Aliquot zur Bestimmung des Gehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff, des Karbonatgehaltes und der Sorptionsisothermen hergestellt. Die für die verschiedenen Versuche verwendeten Korngrößenfraktionen, petrographischen Komponenten und eine heterogene Probe (Neckarkies, 0,063-8 mm) sind in Tab. 3-1 zusammengestellt.

3.1.2. Festgesteine aus den Liefergebieten

Vergleichend dazu wurden Lithofragmente homogener sedimentärer Festgesteine aus den Liefergebieten des Neckartal-Aquifersystems untersucht, die keine Einflüsse durch Verwitterung, Transport usw. erfahren haben. Es handelt sich um Rhätsandstein (ko, Tübingen-Pfrondorf; quarzitisches Sandsteine), Malmkalke (mß, Genkingen; helle mikritische Kalke), Muschelkalke (mo, Frommenhausen; dunkle mikritische Kalke) und Lias-Tonsteine (lß, Geislingen; Posidonienschiefer). Diese Gesteine wurden aus Steinbrüchen in der Umgebung von Tübingen gewonnen. Die verwendeten Proben sind in Tab. 3-1 zusammengestellt. An diesen homogenen Proben sollte u.a. auch die Korngrößenabhängigkeit der Sorptionskinetik untersucht werden. Dazu wurden vier Aliquots in verschiedenen Korngrößenfraktionen und ein Aliquot pulverisierten Materials benötigt. Die Proben wurden gebrochen und eine definierte Korngröße (8-12 mm) ausgesiebt. Von dieser Korngröße wurde ausreichend viel Material hergestellt, so daß daraus auch die nächst kleinere Korngröße (4-6 mm) gewonnen werden konnte. Diese Vorgehensweise wurde auch für die weiteren (kleineren) Korngrößen

Tab. 3-1: Proben aus den fluviatilen Sedimenten des Neckartals und von sedimentären Festgesteinen aus dessen Liefergebiet und deren Verwendungszweck für die verschiedenen Experimente: Gg: Gleichgewichtssorption; Kin: Sorptionskinetik; Des: Desorptionskinetik; WR: Massenbilanz am Versuchsende.

Probe	Name	Korngröße [mm]	Lokalität Rechts/Hoch	Sorptionsversuche mit PHE mit TCE						
				Gg	Kin	Des	WR	Gg	Kin	WR
Fluviatile Sedimente aus Tübingen			3498500/5370200							
Korngrößenfraktionen		0 bis >16		xx						
sandiger Kies	<i>NKT</i>	0,063-8		x ^(c)	xx					
dunkle Kalke (v.a. Muschelkalke; <i>MsK</i>)	<i>MsKg(T)</i>	4-5		xxx	xxx		x			
	<i>MsKf(T)</i>	2-3,25			xxx		x			
helle Kalke (v.a. Jurakalke; <i>JK</i>)	<i>JKg(T)</i>	4-5		xxx	xxx					
	<i>JKf(T)</i>	2-3,25			xxx		x			
Keupersandstein	<i>KSS(T)</i>	4-8		xxx	xxx	x	xx			
Fluviatile Sedimente aus Horkheim ^(a)			3510100/5450100							
Korngrößenfraktionen		0,063 bis >16		xxx						
dunkle Kalke (v.a. Muschelkalke; <i>MsK</i>)	<i>MsKg(H)</i>	2,5-3,25		xxx	xxx		xx			
	<i>MsKf(H)</i>	2-2,5			xxx		xx			
helle Kalke (v.a. Jurakalke; <i>JK</i>)	<i>JKg(H)</i>	2,5-3,25		xxx	xxx		xx			
	<i>JKf(H)</i>	2-2,5			xxx		x			
Stubensandstein	<i>SS(H)</i>	2-4		xxx	xxx		xx			
Buntsandstein	<i>BS(H)</i>	2-4		xxx	xxx					
Quarz	<i>Qz(H)</i>	2-4		xxx						
Festgesteine aus den Liefergebieten										
ob. Muschelkalk (<i>OM</i>)	<i>OMa</i>	8-12,5	3490800/5376500		xxx					
(dunkler Kalk)	<i>OMb</i>	4-6,3			xxx	x	xxx		xxx	x
	<i>OMc</i>	1-2			xxx		xx		xxx	
	<i>OMd</i>	0,125-0,25			xxx					
	<i>OMp</i>	0,0024		xxx	xxx		xx	xxx		
Malm-β (<i>MB</i>)	<i>MBa</i>	8-12,5	3513800/5362500		xxx					
(heller Kalk)	<i>MBb</i>	4-6,3			xxx	x	xxx		xxx	
	<i>MBc</i>	1-2			xxx		xx			
	<i>MBd</i>	0,125-0,25			xxx					
	<i>MBp</i>	0,0032		xxx	xxx		x	xxx		
Rhätsandstein (<i>RH</i>)	<i>RHb</i>	4-6,3	3506000/5378100		xxx					
(quarz. Sandstein)	<i>RHc</i>	1-2			xxx					
	<i>RHd</i>	0,125-0,25			xxx					
	<i>RHp</i>	0,0038		xxx						
Lias-ε (<i>LE</i>)	<i>LEb</i>	4-6,3	3484590/5342760		xxx		xx		xxx	xx
(bituminöser Tonstein)	<i>LEc</i>	1-2			xxx		xx		xxx	xx
	<i>LEd</i>	0,125-0,25			xxx				xxx	xx
	<i>LEp</i>	0,0046		xxx	xxx		x	xxx	xxx	
Festgesteine bearbeitet von Ruess ^(b)										
Malm-ζ (heller Kalk)	<i>UK</i>	1-2	3516800/53564	xxx	xxx					
Muschelkalk dunkel	<i>MKc</i>	1-2	3473500/53581	xxx	xxx					
Muschelkalk hell	<i>MKa</i>	1-2	3473600/53580	xxx	xxx					
Buntsandstein	<i>B</i>	1-2	3454000/53731	xxx	xxx					
Rhätsandstein	<i>R</i>	1-2	3506000/53781	xxx	xxx					

(a) Proben aus Horkheim; bearbeitet von TERTON (1994) und KLEINEIDAM (1998); (b) Proben bearbeitet von RUESS (1994), diese Proben wurden von GRATHWOHL (1998) in stationären Diffusionsexperimenten verwendet; (c) Isothermen wurden aus den Isothermen der Korngrößenfraktionen < 1 mm und der Lithokomponenten > 1 mm und deren Anteilen berechnet. Die Kreuze geben die Anzahl der Versuche pro Versuchsreihe an.

(1-2 mm, 0,125-0,25 mm und das pulverisierte Material) beibehalten. Damit wurde erreicht, daß die Homogenität innerhalb der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen einer lithologischen Einheit gewährleistet war. Die Kornverteilung der Pulver wurde über die Absinkgeschwindigkeit (Stoke'sches Gesetz) in einem Atterbergzylinder bestimmt.

An diesen Festgesteinsproben wurden zum Vergleich auch die Gleichgewichts- und Kinetikversuche mit TCE durchgeführt.

Unter verschiedenen Gesichtspunkten neu (numerisch) ausgewertet und in die Betrachtungen mit einbezogen wurden Sorptionsversuche von RUESS (1994). Das Material für diese Untersuchungen beinhaltet Lithofragmente (1-2 mm) und pulverisiertes Material verschiedener Festgesteinsaufschlüsse in der Umgebung von Tübingen. Es handelt sich um Ulmensiskalk (Mz., Erpfinden), heller und dunkler Muschelkalk (mo, Sulz), Buntsandstein (bs, Baiersbronn) und Rhätsandstein (ko, Pfrondorf). Auch diese Proben sind in Tab. 3-1 zusammengestellt.

3.1.3. Stoffauswahl

Als Modellsubstanz wurde in den meisten Versuchen Phenanthren (Aldrich, 98 %) verwendet ('chemical probe'-Konzept). PHE besitzt eine relativ hohe Sorptionsneigung und ist deshalb besonders gut für Batchversuche geeignet, weil dabei der Anteil des sorbierten Schadstoffes über die Abnahme der Konzentration in der wäßrigen Phase berechnet werden muß. Desweiteren ist es in geringen Konzentrationen und kleinen zur Beprobung zur Verfügung stehenden Mengen analytisch gut nachweisbar. Eine relativ langsame Sorptionskinetik führt allerdings dazu, daß innerhalb des Versuchszeitraumes das Sorptionsgleichgewicht oftmals nicht erreicht wird. Deshalb wurden im Vergleich dazu auch Versuche mit TCE durchgeführt. Aufgrund seiner geringeren Sorptionsneigung und damit verbundenen schnelleren Sorptionskinetik wird in Kinetikversuchen mit TCE das

Tab. 3-2: Physikalisch chemische Eigenschaften von PHE und TCE bei 20°C.

	PHE	TCE
Chem. Formel	C ₁₄ H ₁₀	C ₂ Cl ₃ H
Molmasse [g mol ⁻¹]	178	131,4
<i>D</i> _{aq} [cm ² s ⁻¹] (a)	5,9·10 ⁻⁰⁶	8,4·10 ⁻⁰⁶
Sättigungsdampfdruck [kPa]	9,86 (b)	1,2 E-04 (c)
Wasserlöslichkeit [mg l ⁻¹]	1,12 (d)	1200 (e)
log <i>K</i> _{ow}	4,46 (b)	2,42 (e)

(a) HAYDUK und LAUDIE (1974); (b) SIMS und OVERCASH (1983); (c) DILLING et al. (1975); (d) VERSCHUEREN (1983); (e) SCHWARZENBACH et al. (1993).

Gleichgewicht innerhalb kürzerer Zeit erreicht. Damit kann unter anderem untersucht werden, ob sich für die Sorptionskinetik- und Gleichgewichtsexperimente die gleichen Verteilungskoeffizienten ergeben oder ob durch Prozesse der Kornzerkleinerung vorher nicht zugängliche Sorptionsplätze erschlossen werden. Tab. 3-2 listet einige physikalisch-chemische Eigenschaften von PHE und TCE auf.

3.2. Petrographische Methoden

Für die Klassifizierung der verwendeten Materialien und für die mechanistische Beschreibung der Sorptionsprozesse ist die Kenntnis verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften des Probenmaterials notwendig. Im Besonderen sind dies der Kalkgehalt, der Gehalt und die Art des organisch gebundenem Kohlenstoffs, die Mineraldichte, die spezifische Oberfläche, die Intrapartikelporosität und die Porenraumverteilung.

3.2.1. Mineraldichte, Kalkgehalt, Gehalt an org. gebundenem Kohlenstoff

Die Mineraldichte wurde mit einem Helium-Pyknometer (Micromeritics Accu-Pyc 1330) gemessen.

Der Karbonatgehalt wurde an pulverisiertem Material durch Lösung mit 1N Salzsäure und

Tab. 3-3: Geräteparameter und Analysenbedingungen für die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffes.

Methode	Katalytische Verbrennung
Ofen	Rosemount/Dohrmann, Modell 183, Boat Sampling Modul
Detektor	Infrarotdetektor Horiba PIR-2000, NDIR in Dohrmann DC-90
Temperatur	800°C-1000°C
Katalysator	Kobaltoxid, granulares Kupfer
Temperatur	800°C-1000°C
Reinigungsfolie	Silberwolle
Meßbereich	0,5-160 µg C

Rücktitration der nicht verbrauchten Säuremenge mit 0,5N Natronlauge ermittelt. Indikator war Phenolphthalein.

Der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff wurde über eine katalytische Verbrennung von pulverisiertem Material und Bestimmung der freigesetzten Menge an CO₂ mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Der anorganische Kohlenstoff (Karbonate) wurde vor der Verbrennung durch Lösung mit Salzsäure entfernt. Die Geräteparameter sind in Tab. 3-3 zusammengestellt.

3.2.2. Spez. Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung

Die spezifische Oberfläche und die Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung im Mesoporenbereich wurden mittels der Stickstoffadsorption bei der Temperatur von

Tab. 3-4: Geräteparameter und Meßmethoden der Gasadsorption.

Gerät	ASAP 2010 (Micromeritics)	
Methode	N ₂ -Adsorption- Desorption	CO ₂ - Adsorption
Temperatur	-196°C	0°C
Sättigungsdruck p_0	ca. 735 mm Hg	26142 mm Hg
Druckbereich (p/p_0)	0,06 -0,99 -0,14	0,001 -0,0325
dc -factor	0,001547	0,001831
Equil. Intervall	10-50 sec	45 sec
Porengrößen	2-50 nm	< 2 nm

-196°C (Kap. 2.4.1) mit einem ASAP 2010 von Micromeritics gemessen. Die adsorbierten oder desorbierten Massen des Adsorptivs werden dabei manometrisch bestimmt. Die Messung erfolgt computergesteuert und vollautomatisch. Die gesuchten Parameter (Spezifische Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung) werden über eine integrierte Software analog zu den in Kap. 2.4.1 vorgestellten Modellen ermittelt. Vor der Messung wurden die Proben bei 150°C in einer Stickstoff-Unterdruckatmosphäre entgast, um adsorptiv gebundene Fremdstoffe (v.a. Wasser) zu entfernen.

Zur Abschätzung der Mikroporosität diente die 't-plot'-Methode aus der Stickstoffporosimetrie. Zusätzlich wurden an einigen Proben CO₂-Adsorptionsisothermen bei der Temperatur von 0°C aufgenommen. Aufgrund des hohen Sättigungsdampfdruckes des CO₂ (26142 mm Hg bei 0°C) ist dies nur bis zu relativen Drücken von $p/p_0 = 0,0325$ möglich. Die Auswertung nach der Dubinin-Radushkevich-Methode (Kap. 2.4.2) erfolgte auf einem Arbeitsblatt in einem Tabellenkalkulationsprogramm. Die Geräteparameter und Meßmethoden der Gasadsorption sind in Tab. 3-4 zusammengestellt.

Die Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung im Makroporen- und oberen Mesoporenbereich wurde mittels der Quecksilberintrusion mit einem Autopore 9220 von Micromeritics gemessen (Kap. 2.4.3). Das Gerät besitzt je zwei Stationen für die

Tab. 3-5: Geräteparameter und Meßmethodik bei der Quecksilberintrusion.

Gerät	Autopore 9220 (Micromeritics)
Methode	Hg-Intrusion
Druckbereich	0,035 -420 MPa
Equil. Intervall	10-20 sec
Benetzungswinkel (θ)	130°
Oberflächenspannung (γ)	485 dyn cm ⁻²
Dichte	13,5335 g cm ⁻³
Porengrößen	0,002 -180 µm

Niedrigdruckmessung (Vakuum bis Atmosphärendruck) und für die Hochdruckmessung (Atmosphärendruck bis 420 MPa), so daß zwei Proben parallel gemessen werden können. Die Menge des intrudierten Quecksilbers wird über die Veränderung der Kapazität (Kondensatorprinzip) an einer Meßkapillare ('stem volume') gemessen. Die Messung erfolgt mit Ausnahme des Stationenwechsels vollautomatisch und computergesteuert. Die zu ermittelnden Parameter (Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung) werden über eine integrierte Software analog zu den in Kap. 2.4.3 vorgestellten Rechenmodellen bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurde das Material bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Tab. 3-5 zeigt die Geräteparameter und Meßmethode der Hg-Intrusion.

3.2.3. Kerogenisolate

Zur Visualisierung und Bestimmung des partikulären organischen Materials (POM) in den verschiedenen petrographischen Komponenten und Festgesteinsfragmenten wurden Kerogenisolate hergestellt. Dazu wurde eine Menge von ca. 200 g Probe in einem 1 Liter PU-Becher mittels 31 %iger Salzsäure dekarbonatisiert und anschließend wieder bis zur Neutralität mit destilliertem Wasser gespült. Daraufhin erfolgte die Auflösung der Silikate durch die Zugabe von Flußsäure. Nach mehrmaligem Auffüllen mit destilliertem Wasser und Abdekantieren wird Kaliumhydroxid und nochmals 31 %ige HCl zugegeben und erhitzt. Zuletzt wird die Probe mit destilliertem Wasser gefiltert und auf einem Objektträger mit einem geeigneten Einbettungsmittel (z.B. Glyceringelatine) fixiert.

Die mikroskopische Auswertung dieser Präparate erfolgte an einem Leica DMRX Photometer Mikroskop. Neben der Beobachtung im Durchlicht-Modus ist ebenfalls die Beobachtung der Fluoreszenz im Blaulicht-Auflicht-Modus und der Vitrit-Reflexion im Weißlicht-Auflicht-Modus möglich. Letztere liefern Informationen über den Reifegrad

(Inkohlungsgrad) der organischen Materie in den Sedimenten analog zu den in der Erdöl- oder Kohlenpetrographie verwendeten Klassifikationen.

3.3. Versuchsdurchführung der Sorptionsgleichgewichts- und Sorptionskinetikexperimente

Anhand von definierten Sorptionsgleichgewichts- (Isothermen) und Sorptionskinetikversuchen sollte zum einen geklärt werden, welches die bezüglich der Sorption reaktiven Fraktionen oder Komponenten innerhalb eines heterogenen Gemisches sind und welche Schadstoffmengen in welcher Zeit durch die verschiedenen Komponenten sorbiert werden. Zum anderen war das Ziel, die wichtigsten sorptionsrelevanten Parameter über empirische Korrelationen aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proben abzuschätzen, um somit a priori Vorhersagen über das Sorptionsverhalten hydrophober organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial treffen zu können.

3.3.1. Batchversuche (PHE)

Sowohl die Gleichgewichts- (Isothermen) als auch die Kinetikversuche (PHE) wurden als Batchversuche (finites Bad) in Rollrandgläsern oder Schott-Flaschen mit teflonbeschichteten Septen und Deckeln analog zu SCHÜTH (1994) ausgeführt (Abb. 3-1). Die Gläser wurden mit Probenmaterial befüllt und die bereits dotierte Schadstofflösung hinzugegeben. Für die Lösung wurde filtersterilisiertes, deionisiertes Wasser verwendet. Die Herstellung der Schadstofflösung erfolgte durch Zugabe des PHE in einer konzentrierten Stammlösung aus Methanol. Die Methanolkonzentration war dabei < 0,5 % womit sich nach NKEDI-KIZZA et al. (1987) kein meßbarer Effekt auf die Sorption ergibt. Um ein Entweichen des Schadstoffes in die Gasphase überhalb der Probenlösung vernachlässigen zu können, wurde diese so gering wie möglich gehalten. Das Wachstum von Bakterien, die zu einem

biotischen Abbau des PHE innerhalb des Versuchszeitraumes führen könnten, wurde durch Zugabe eines Zellgiftes (Natriumazid) verhindert. Die Proben wurden im Dunkeln bei 20°C gelagert. Alle Versuche wurden in dreifacher Ausführung durchgeführt. Anhand von Referenzproben, die kein Probenmaterial enthielten, konnte die Konzentration über die Zeit in der wässrigen Phase überwacht und wenn nötig korrigiert werden. Aus der Abnahme der Konzentration in der wässrigen Phase läßt sich der sorbierte Anteil des Schadstoffes C_S [M L⁻¹] im Gleichgewicht (Isothermen) oder zu einem bestimmten Zeitpunkt (Kinetikexperimente) berechnen:

$$C_S = \frac{(C_{dot} - C_W)V_W - C_W k_{sys}}{M_S} \quad \text{Gl. 3-1}$$

C_{dot} [M L⁻³] ist die ursprüngliche Startkonzentration (gemessen im Referenzglas zu Beginn des Versuchs), C_W [M L⁻³] die Konzentration in der wässrigen Phase, V_W [L³] ist das Volumen der wässrigen Phase und M_S [M] die Masse des Feststoffes. k_{sys} [L³], der Faktor für die Systemkorrektur berechnet sich wie folgt:

$$k_{sys} = \left(\left(\frac{C_{dot}}{C_{ref}(\text{gemessen})} \right) - 1 \right) V_{ref} \quad \text{Gl. 3-2}$$

$C_{ref}(\text{gemessen})$ [M L⁻³] ist die Konzentration gemessen im Referenzglas während des Versuchs, V_{ref} [L³] das Volumen der wässrigen Lösung im Referenzglas.

Für die Aufnahme der Gleichgewichtssorptionsisothermen wurde pulverisiertes Material (zur Verkürzung der diffusiven Wegstrecken und zur Beschleunigung der Equilibrierung) mit Schadstofflösungen in 5 unterschiedlichen PHE-Konzentrationen (ca. 3-50 % der Wasserlöslichkeit) in 10 ml oder 20 ml Gläsern in Kontakt gebracht. Die Probengefäße wurden täglich geschüttelt. Das Sorptionsgleichgewicht stellt sich somit innerhalb weniger Tage ein. Die Beprobung

erfolgte einmalig am Ende des Versuchs nach 7-10 Tagen.

Für die Kinetikexperimente wurden die definierten Korngrößenfraktionen (z.B. 2-3,25 oder 4-5 mm) der Komponenten aus den fluviatilen Sedimenten und die verschiedenen Korngrößenfraktionen der Festgesteinsfragmente verwendet. Das Probenmaterial wurde vor Versuchsbeginn in einem Unterdruck-Exsikkator wassergesättigt (Vermeidung von Luft-Wasser-Grenzflächen). Die Startkonzentration betrug in etwa 40 % der Wasserlöslichkeit von PHE. Die Proben wurden von Zeit zu Zeit geschüttelt und nach Ablauf definierter Zeitabstände (1, 3, 7, 14, 28, 55, 105, 250, 500, 750 Tage) beprobt.

Zur Beprobung wurden die Proben zentrifugiert und ein kleines Aliquot der wässrigen Phase (250-1000 µl) aus dem Probengefäß entnommen. Damit sich dabei das Wasser/Feststoff-Verhältnis nicht merklich verändert (< 10 %), wurden die Versuche in 100 ml oder 50 ml Gläsern ausgeführt. Die entnommene Wassermenge wurde mit Cyclohexan flüssig-flüssig extrahiert und das Extrakt an der HPLC (Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie) analysiert. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte über die Zugabe eines internen Standards (Naphthalin).

3.3.2. Batchversuche (TCE)

Die Sorptionsversuche mit TCE konnten aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Verbindung nicht als Batchversuche in Rollrandgläsern mit Teflonsepten und Deckeln durchgeführt werden, da hierbei Verluste der Zielsubstanz bis zu 35 % auftreten können (GRATHWOHL, 1989). Es wurden 'flame sealed' Ampullen verwendet. Die 20 ml Ampullen wurden mit dem Probenmaterial befüllt und das deionisierte Wasser hinzugegeben. Im Unterdruck-Exsikkator wurden die Proben wassergesättigt. Erst dann erfolgte die Zugabe des TCE aus einer konzentrierten Methanol-Lösung mit einer Mikroliterspritze. Sofort anschließend wurden die Glasampullen mit

einem Erdgas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen und bei 20°C im Dunkeln bis zur Beprobung gelagert. Anhand von Ampullen, die kein Probenmaterial enthalten, wurde die Konzentration in der wäßrigen Phase überwacht.

Für die Aufnahme des Sorptionsgleichgewichts wurde wiederum pulverisiertes Probenmaterial und 4 verschiedene TCE-Konzentrationen verwendet. Für die Kinetikversuche mit den verschiedenen Korngrößen der Festgesteinsfragmente betrug der Versuchszeitraum 20-100 Tage. Allerdings mußten für jede Beprobung (1, 3, 7, 15, 30, 60, 100 Tage) 3 Ampullen vorgesehen werden, da diese sich nicht wieder verschließen lassen.

Zur Beprobung wurden die Proben zentrifugiert und ein Aliquot der wäßrigen Phase aus dem Probengefäß entnommen. Dieses wird mit Toluol flüssig-flüssig extrahiert und das Extrakt am GC (Gas-Chromatographie) analysiert. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte über eine externe Eichkurve mit Standardlösungen definierter Konzentrationen. Aus der Abnahme der Masse des Schadstoffes in der wäßrigen Phase gegenüber der ursprünglich dotierten Masse X_{dot} [M] läßt sich der sorbierte Anteil des Schadstoffes C_s [M M⁻¹] berechnen. Die TCE Masse in der Gasphase überhalb der Probenlösung wird über die Henry-Konstante H [-] bei 20°C und das zur Verfügung stehende Gasvolumen V_g [L³] ermittelt und bei der Berechnung berücksichtigt:

$$C_s = \frac{(X_{dot} - C_w V_w - C_w H V_g) V_w - C_w k_{sys}}{M_s} \quad \text{Gl. 3-3}$$

C_w [M L⁻³] ist die Konzentration der wäßrigen Phase, V_w [L³] ist das Volumen der wäßrigen Phase, M_s [M] die Masse des Feststoffes und k_{sys} [L³] der Faktor für die Systemkorrektur (berechnet nach Gl. 3-2).

3.3.3. Desorptionsversuche

Einige Proben aus den Sorptionskinetikexperimenten mit PHE wurden nach Ablauf des

Versuchszeitraumes (500-750 Tage) wieder desorbiert. Damit sollte ermittelt werden, inwieweit Sorptionsprozesse reversibel sind oder ob Faktoren wie eine resistent sorbierte Fraktion eine Rolle spielen.

Das Material aus den Sorptionsversuchen wurde dazu in Edelstahlsäulen eingebaut und mit deionisiertem Wasser gespült. Die Temperatur wurde über ein Wasserbad konstant gehalten, das Wasser mit Natriumazid vergiftet. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zeigt Abb. 3-1. Der Wasserfluß war so gewählt, daß die Konzentration in den Säulen trotz der jetzt einsetzenden Desorption des PHE sehr nahe Null blieb (infinite Bad). Die Aufkonzentration des Phenanthrens geschah in einer mit internem Standard (FLU) versetzten Cyclohexanphase in 1 Liter oder 2,5 Liter Flaschen. Diese wurden nach Ablauf definierter Zeitabstände (0,3, 1, 3, 7, 14, usw. Tage) getauscht und die Cyclohexanphase abgezogen. Da die Konzentrationen im Cyclohexan sehr gering waren, mußte dieses eingeeengt und in einer kleinen Menge Methanol wieder aufgenommen werden. Dadurch verbessert sich die Nachweisgrenze bei der Messung deutlich. Die Methanolphase wurde an der HPLC (Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie) analysiert, wobei der interne Standard direkt auf die Einwaage des Feststoffes in den Säulen bezogen wurde. Daraus ergibt sich die desorbierte Masse Schadstoff pro Masse

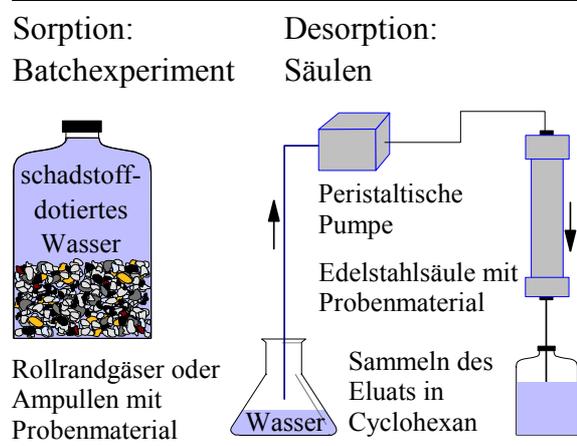


Abb. 3.1: Versuchsdurchführung der Sorptions- und Desorptionsexperimente.

Feststoff in den Säulen $C_{s,des}$ [M M⁻¹] innerhalb des Beprobungsintervalles Δt [t] und somit der desorbierende Massenfluß F_{des} [M M⁻¹ t⁻¹].

$$F_{des} = \frac{C_{s,des}}{\Delta t} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Da beim Sammeln des Phenanthrens mittels einer Lösemittelphase über längere Zeiträume und durch die notwendige Probennachbereitung sehr schnell eine Hintergrundkontamination auftreten kann, wurde parallel zu den Versuchen eine Säule mit unkontaminiertem Quarzmaterial gefahren. Bei gleicher Probenbehandlung läßt sich damit ein 'blank'-Wert bestimmen, der von den übrigen Messungen abgezogen werden kann.

Zur Bestimmung der Sorptionsenthalpien wurde die Temperatur des Wasserbades nach ca. 90 Tagen stufenweise von 20°C auf 70°C erhöht (90 d: 20°C → 30°C; 100 d: 30°C → 40°C; 140 d: 40°C → 50°C und 163 d: 50°C → 70°C). Nach jeder Temperaturerhöhung wurde wieder in engeren Zeitabständen beprobt.

3.3.4. Versuchsauswertung

Die Auswertung der **Sorptionsisothermen** erfolgte über eine potentielle Regression der experimentell gewonnenen Daten (C_s versus C_w). Steigung und Interzept liefern die Parameter der zugehörigen Freundlich-Isotherme (siehe Gl. 2-5).

Die Auswertung der **Sorptionskinetik-experimente** erfolgte mittels einer numerischen Lösung (JÄGER, 1997) des 2. Fick'schen Gesetzes in Radialkoordinaten (Gl. 2-9). Dieses Modell basiert auf der Methode der finiten Differenzen und verwendet einen Crank Nicholson Ansatz (implizit/explicit). Eingabeparameter sind neben der Startkonzentration und dem Feststoff/Wasser-Verhältnis der Diffusionskoeffizient in Wasser (D_{aq}), der Kornradius (a), die Intrapartikelporosität (ϵ), die Mineraleichte (d_s) und die Isothermenparameter (K_{Fr} , $1/n$). Die konzentrationsabhängige Sorption des

Schadstoffes in der Porenlösung (Nichtlinearität der Isothermen) wird somit berücksichtigt (siehe Gl. 2-5). Über den Tortuositätsfaktor (τ_f) als Fittingparameter (die einzige nicht unabhängig bestimmbare Größe) wird das Modell an die experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten ($K_{d,app}$) oder die Verhältnisse des scheinbaren Verteilungskoeffizienten zum Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht ($K_{d,app}/K_{d,eq}$) angepaßt. Daraus ergibt sich auch die Diffusionsratenkonstante (D_d/a^2).

Die Berechnung der **Desorptionskinetik** beruht auf der numerischen Lösung der Sorptionskinetik unter Berücksichtigung der ab einem bestimmten Zeitpunkt veränderten Randbedingungen ($C_w = 0$, infinites Bad). Das Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes ist dabei keine Voraussetzung. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte durch einen Vergleich der gemessenen und berechneten desorbierenden Massenflüsse pro Masse Feststoff über die Zeit.

Die **Sorptionsenthalpien** ΔH [kJ mol⁻¹] wurden über die desorbierenden Massenflüsse F_{des} [M M⁻¹ t⁻¹] bei unterschiedlicher Temperatur T [K] berechnet:

$$E_A^{des} = R \left[\frac{\ln(F_{des,T_2}/F_{des,T_1}) + \ln(T_1/T_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \right] \\ = \Delta H + E_A^{aq} \quad \text{Gl. 3-5}$$

E_A^{des} ist die Aktivierungsenergie der Desorption, E_A^{aq} [-18,5 kJ mol⁻¹] ist die Aktivierungsenergie für Diffusion im Wasser (PHE), R die allgemeine Gaskonstante [8,31 J mol⁻¹ K⁻¹].

3.3.5. Massenbilanzen

Die oben beschriebenen Sorptionsversuche entbehren einer direkten Messung der sorbierten Feststoffkonzentrationen, da der sorbierte Anteil des Schadstoffes aus der Abnahme der Konzentration in der wäßrigen

Phase berechnet wird. Trotz einer nur geringfügigen Abnahme der Konzentrationen in den Referenzproben für Zeiten > 100 d und der Berücksichtigung eines Korrekturfaktors für die Systemsorption sollte dieser Modellansatz über eine Feststoffphasen-Extraktion überprüft werden. Die Extraktion mittels SFE ('supercritical fluid extraction') führte für Phthalate unter Verwendung von nicht pulverisiertem Material z.T. zu geringen Wiederfindungsraten (SCHIEDEK, 1996). Deshalb wurde die Extraktion mit heißem Methanol vorgezogen (BALL et al., 1997). Der Vorteil dieser Methode beruht auf der Mischbarkeit des Methanols mit Wasser. Bei erhöhter Temperatur dringt das Methanol relativ schnell in die Intrapartikelporen der Feststoffmatrix ein und kann dort die sorbierten Schadstoffe von den Sorptionsplätzen verdrängen.

Von den zu extrahierenden Proben aus den PHE- oder TCE-Versuchen wurde ein Aliquot in 50 ml Rollrandgläser eingewogen, 2 ml Methanol hinzugegeben und die Gläser sofort mit teflonbeschichteten Septen und Deckeln verschlossen. Die Extraktion erfolgte dann über 3 Tage bei 60°C in einem Ofen oder auf einem heizbaren Sandbad. Nach dem Abkühlen der Proben konnte das Methanol/ Wasser-Gemisch direkt an der HPLC gemessen werden. Die quantitative Auswertung erfolgte über eine externe Eichgerade aus Standardlösungen. Um präzise Meßergebnisse zu erhalten, war es nötig, sowohl die Menge Methanol V_{meth} [L³] als auch die Menge des bei der Einwaage verbliebenen Wassers $V_{w,rest}$ [L³] gravimetrisch zu bestimmen. Die Wiederfindungsrate WR [in %] berechnet sich wie folgt:

$$WR = \frac{(C_{W,extr}(V_{W,rest} + V_{meth}) - C_W V_{W,rest})}{C_S M_{S,extr}} \cdot 100$$

Gl. 3-6

$C_{w,extr}$ [M L⁻³] bezeichnet die gemessene Konzentration des Methanol/Wasser-Gemisches, C_S [M M⁻¹] und C_W [M L⁻³] sind die im Sorptionsversuch vor der Extraktion bestimmte Feststoffkonzentration und

Konzentration der wäßrigen Phase und $M_{s,extr}$ [M] ist die Masse des extrahierten Feststoffes.

Ein zweiter Ansatz beruhte auf der zusätzlichen Zugabe von 2 ml Cyclohexan und einem internen Standard (NAP). Nach der Extraktion unter erhöhter Temperatur wurden die Gläser mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, wieder verschlossen und nach 2 Tagen die überstehende Cyclohexanphase abgezogen. Im Gegensatz zum stark verdünnten Methanol/Wasser-Gemisch stellt das Cyclohexan die weit attraktivere Phase für das PHE dar. Die Messung erfolgte am HPLC, die Quantifizierung über den internen Standard, womit sich direkt die Konzentration auf dem Feststoff bei der Extraktion $C_{s,extr}$ [M M⁻¹] ergibt und sich GL. 3-6 vereinfacht zu:

$$WR = \frac{(C_{S,extr} M_{S,extr} - C_W V_{W,rest})}{C_S M_{S,extr}} \cdot 100$$

Gl. 3-7

3.4. Analytik

Die Analytik des Phenanthrens erfolgte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Die Methode beruht auf der Separation der verschiedenen Verbindungen in einer Mischung aufgrund der unterschiedlichen Retardation der Stoffe an einer stationären Phase (C-18 beschichtetes Silica-Gel) im Vergleich zu einer mobilen Phase (Lösemittel/Wasser-Gemisch) und der damit verbundenen zeitlich versetzten Detektion der Einzelsubstanzen mit einem Fluoreszenz- oder UV-Detektor. Die Quantifizierung erfolgt über die Intergration der Flächensignale und dem Vergleich mit einem internen Standard oder einer Eichgerade aus Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen (externe Eichung).

Die Eingabe der Schadstoffextrakte erfolgt i.d.R. über die Injektion einer mit dem Lösemittel/Wasser-Gemisch vollständig mischbaren Phase. Bei der Verwendung von NAP als internem Standard (Gleichgewichtssorptions- und Sorptionskinetikversuche, siehe Kap. 3.3.1) wäre allerdings bei der Einengung

Tab. 3-6: Geräteparameter und Analysenbedingungen für die Messungen an der HPLC.

Pumpen	Waters 501 HPLC Pumpen	
Probenventil	Rheodyne Six-Port, 20 µl Probenschleife	
Detektoren	Perkin Elmer LS3B Fluoreszenzdetektor, Waters 484 UV-Detektor	
Trennsäule	Grom PAH 5 µm, 125mm x 4mm (NAP-PHE) 250mm x 3mm (FLU-PHE)	
A/D Wandler	Waters System Interface Modul (SIM)	
Software	Waters 'Maxima'	
Flußmittel	Acetonitril/Wasser,	
Wellenlänge n	Extinktion [nm]:	Emission [nm]
NAP	278	324
PHE	249	345
FLU/PHE	275	350
Wellenlänge UV-Detektor [nm]	254	

der Cyclohexanphase und dem Wiederaufnehmen des getrockneten Extrakts mit Methanol mit Verlusten des leichter flüchtigen Naphthalins zu rechnen. Die Proben wurden deshalb direkt in der Cyclohexanphase injiziert, was allerdings das Injektionsvolumen auf 5 µl beschränkte (SCHÜTH, 1994). Da die Proben ausreichend hoch konzentriert waren, kam es dabei nicht zu Einschränkungen bei den Messungen.

Bei der Analyse der Desorptionsversuche wurde Fluoren (FLU) als interner Standard verwendet (siehe Kap. 3.3.3). Aufgrund der sehr ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von PHE und FLU sollte der

Tab. 3-7: Geräteparameter und Analysenbedingungen bei der Gaschromatographie.

Gerät	Carlo Erba HRGC Mega 5160
Trennsäule	'fused silica', 1µm OV1 (SE 30) 50m x 0.32mm
Trärgas	Stickstoff 5.0
Injektor	180°C
Ofen	120°C (isotherm)
Trärgasvordruck	170 kPa
Make Up	140 kPa
Software	Waters 'Maxima'
ECD	240°C, 0,8 nA, 20-30 V
FID	H ₂ 70 kPa, synth. Luft 140 kPa

Einengungsprozeß zu keiner Veränderung des Verhältnisses der Zielsubstanz zum internen Standard führen. Diese Proben wurden in einer aufkonzentrierten Methanolphase injiziert. Die Parameter der Meßmethoden sind in Tab. 3-6 aufgelistet.

Zur Analyse des TCE (siehe Kap. 3.3.2) wurde die Gaschromatographie eingesetzt. Hier stellt eine beschichtete Glaskapillare die stationäre und hochreines Stickstoffgas die mobile Phase dar. Pro Analyse wurden 2µl Toluol injiziert. Die Detektion der Substanzen erfolgt für hoch konzentrierte Proben über einen Flammenionisationsdetektor (FID), für niedrig konzentrierte Proben über einen Elektroneneinfangdetektor (ECD). Die Quantifizierung erfolgte über die Auswertung der Flächensignale und dem Vergleich mit einer externen Eichung. Die Parameter der Methode sind in Tab. 3-7 zusammengestellt.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der verwendeten Materialien

Die Sorption und Sorptionskinetik in heterogenen Mischungen (natürliche Sande und Kiese) wird durch das Zusammenwirken der verschiedenen lithologischen Komponenten (Lithokomponenten) und der Korngrößenfraktionen, in denen sie auftreten, gesteuert. Das Verständnis der die Sorption und Sorptionskinetik steuernden Prozesse ergibt sich hingegen aus Sorptionsgleichgewichts- und Kinetikexperimenten mit homogenen Proben aus diesen heterogenen Mischungen und von homogenen Festgesteinen aus deren Liefergebieten. Dabei sollte erreicht werden, die wichtigsten sorptionsrelevanten Parameter (Verteilungskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten) aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Proben abzuschätzen. Folglich sind neben der Korngrößenverteilung die lithologische Zusammensetzung der verschiedenen Korngrößenfraktionen der heterogenen Sedimente von Bedeutung. Ebenfalls von Bedeutung sind die physikalisch-chemischen Parameter wie Gehalt (f_{oc}) und Art des organischen Kohlenstoffes, Intrapartikelporosität (ϵ) und Porenraumverteilung (siehe Kap. 4.1.3) der Lithokomponenten und der Festgesteine in den Liefergebieten. Weitere wichtige, auch zur

Charakterisierung notwendige Kenngrößen sind der Karbonatgehalt ($CaCO_3$), die Mineraldichte (d_s) und die spezifische Oberfläche (SA).

4.1.1 Heterogene fluviatile Sedimente (Kiese)

Bei den quartären Sedimenten des Neckartals aus Tübingen oder Horkheim handelt es sich um petrographisch heterogen zusammengesetzte Kiese mit verschiedenen Sand- und Schluffanteilen. Die Probe *NKT* ist die Korngrößenfraktion 0,063-8,0 mm der Probe aus Tübingen.

4.1.1.1 Petrographische Zusammensetzung

Innerhalb der größeren Korngrößenfraktionen (> 1 mm) wurde eine Auftrennung in die visuell zu unterscheidenden petrographischen Komponenten vorgenommen:

Als Bestandteile wurden dunkle Kalksteine (v.a. Muschelkalke), helle Kalksteine (v.a. Jurakalke), Sandsteine (Keupersandstein und Buntsandstein) und Quarz separiert (Abb. 4-1, Anhang I). Dabei dominieren eindeutig die in geringer Entfernung zur Abtragung anstehenden Karbonate. In Tübingen sind die Muschelkalke und in Horkheim mit Ausnahme der Korngröße > 16 mm die Jurakalke häufiger.

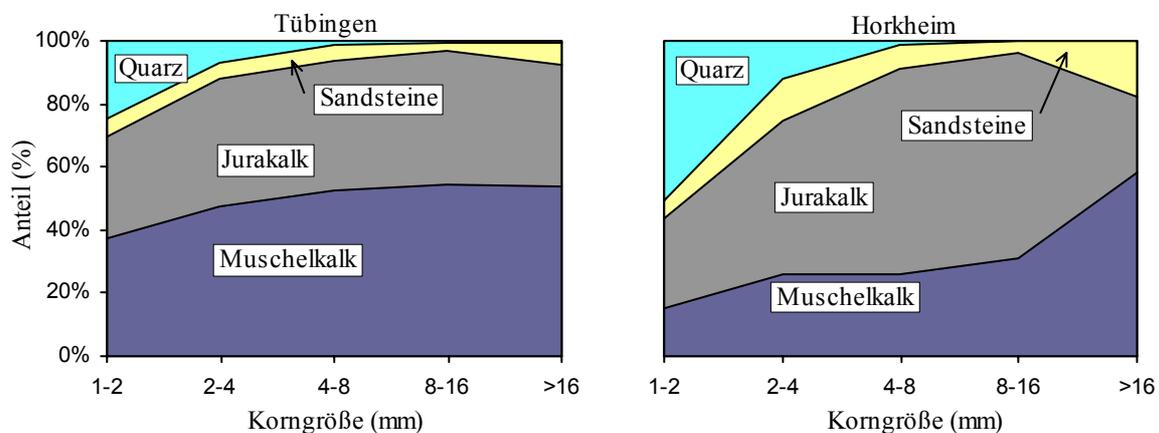


Abb. 4-1: Lithokomponentenverteilung der Korngrößenfraktionen > 1 mm für die Sedimente aus Tübingen (links) und Horkheim (TERTON, 1994; KLEINEIDAM, 1998; rechts).

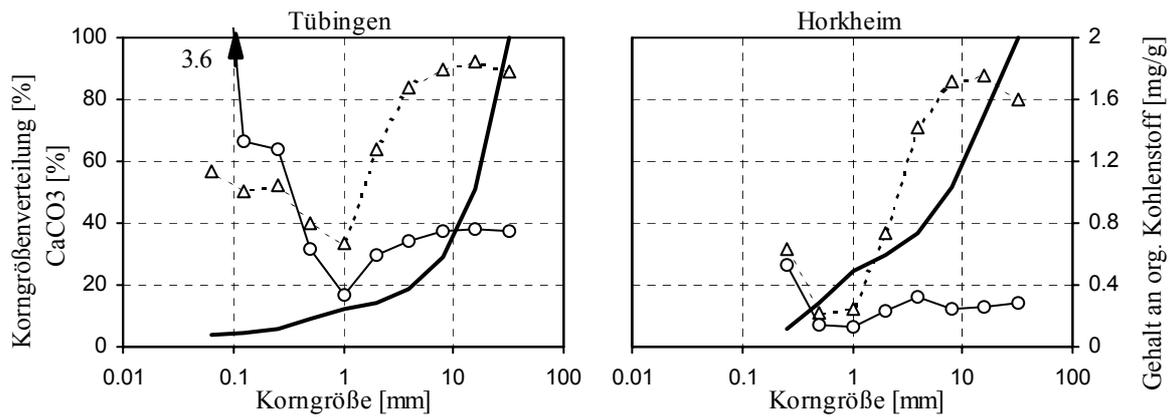


Abb. 4-2: Korngrößenverteilung, $CaCO_3$ -Gehalt und Gehalt an org. Kohlenstoff der Korngrößenfraktionen der fluviatilen Sedimente aus Tübingen (links) und Horkheim (TERTON, 1994; KLEINEIDAM, 1998; rechts). Dicke Linien: Kornsummenkurve; Dreiecke: Karbonatgehalt; Kreise: Gehalt an org. Kohlenstoff.

Sandsteine sind in beiden Fällen eine untergeordnete Komponente, die nur in Korngrößenfraktionen >1 mm vertreten ist. Der Quarzanteil nimmt generell zu kleineren Korngrößen hin zu (Zerfall der Sandsteine). Wenig verwitterungsbeständige Gesteine, wie z.B. in der näheren Umgebung anstehende Tonsteine oder Mergel, wurden innerhalb der Korngrößenfraktionen >1 mm nicht gefunden.

4.1.1.2 Karbonatgehalt, Gehalt an org. Kohlenstoff, Mineraleichte

Als Vergleich dazu und zur Charakterisierung der Korngrößenfraktionen <1 mm wurden der $CaCO_3$ -Gehalt und der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (f_{oc}) ermittelt. Abb. 4-2 zeigt die Ergebnisse. Die Werte der Lithokomponenten- und der Korngrößenverteilung sowie f_{oc} , $CaCO_3$ und Mineraleichten der Korngrößenfraktionen sind im Anhang I tabelliert.

Wie aus den Lithokomponentenverteilungen zu erwarten war, sind die Korngrößenfraktionen >2 mm durch einen hohen $CaCO_3$ -Gehalt charakterisiert. Die Zunahme des Quarzanteils in der Korngrößenfraktion 1-2 mm wird durch eine Abnahme der $CaCO_3$ -Gehalte ebenfalls bestätigt. Deren Minimum in der Korngrößenfraktion 0,5-1 mm impliziert, daß auch der Quarzanteil hier am höchsten ist. Mit abnehmenden Korngrößen nimmt der Karbonatgehalt wiederum zu.

Die f_{oc} -Werte zeigen ebenfalls eine Variation in Abhängigkeit der Korngröße. Für die durch die Karbonate dominierten Korngrößen (>2 mm) ergeben sich für beide Standorte vergleichsweise mittelhohe f_{oc} -Werte. Ein Minimum in der Korngrößenfraktion 0,5-1 mm ist bedingt durch den erhöhten Quarzanteil. Daraufhin nehmen die f_{oc} -Werte mit abnehmender Korngröße wieder zu und sind im Schluff- und Feinsandbereich am höchsten. Diese hohen f_{oc} -Werte, die deutlich über denen der Karbonate liegen, können nur durch eine f_{oc} -reiche Komponente erklärt werden, die innerhalb der größeren Korngrößenfraktionen (>1 mm) nicht vorhanden ist. Dabei könnte es sich zum einen um organisches Material aus der Bodenbildung handeln, zum anderen kämen auch Rückstände aus der Verwitterung f_{oc} -reicher Komponenten in Frage. Da angenommen wird, daß partikuläres organisches Material (POM) zusammen mit Silt- und Tonpartikeln sedimentiert, kommt es zu einer Anreicherung in den feinkörnigen Fraktionen (EINSELE, 1992). Die Sedimente aus Tübingen weisen allgemein etwas höhere f_{oc} -Werte auf als die Sedimente aus Horkheim.

Die Bestimmung der Mineraleichten ergab für die durch die Karbonate dominierten Korngrößenfraktionen $2,72 \text{ g cm}^{-3}$, für die Fraktion mit dem höchsten Quarzanteil (0,5-1 mm) $2,67 \text{ g cm}^{-3}$ und für die Schluff- und Feinsandfraktionen $2,71 \text{ g cm}^{-3}$.

4.1.2 Homogene Lithokomponenten und sedimentäre Festgesteine

4.1.2.1 Karbonatgehalt, Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff, Mineraldichte

An den homogenen Lithokomponenten und den Lithofragmenten sedimentärer Festgesteine aus den Liefergebieten wurden ebenfalls die Parameter $CaCO_3$ -Gehalt, f_{oc} und d_s ermittelt. Tab. 4-1 zeigt die Ergebnisse.

Die Karbonate (Lithokomponenten und Festgesteine) haben allesamt $CaCO_3$ -Gehalte um 90-95 %. Die quarzitisches gebundenen Rhätsandsteine und Buntsandsteine sind annähernd karbonatfrei (0-3 %). Die Keupersandsteine (KSS, SS) aus den fluviatilen Sedimenten zeigen $CaCO_3$ -Werte um 30 % infolge ihres karbonatischen Bindemittels.

Die f_{oc} -Werte sind für alle Proben mit Ausnahme des Lias-ε (bituminöser Tonstein: ca. 150 mg g⁻¹) als gering einzustufen. Die Karbonate und die karbonatisch gebundenen Sandsteine besitzen f_{oc} -Werte um 0,2-1 mg g⁻¹, wobei zum einen die hellen Karbonate (Jurakalke) mit Ausnahme des Malm-β etwas geringere Gehalte aufweisen als die dunklen Karbonate (Muschelkalke) und zum anderen die Komponenten aus Horkheim wiederum ebenfalls niedrigere Werte aufweisen als die Komponenten aus Tübingen. Die beobachteten Differenzen der f_{oc} -Werte innerhalb einer bestimmten Gruppe von Lithokomponenten (z.B. Muschelkalke) sind auf Schwankungen der f_{oc} -Werte ihrer Ausgangsgesteine zurückzuführen.

Die Mineraldichten der Karbonate ergaben 2,71-2,74 g cm⁻³, die der Sandsteine um 2,65

Tab. 4-1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verschiedenen Lithokomponenten (incl. NKT) und Lithofragmente.

Probe	Name	$CaCO_3$ [%]	f_{oc} [mg g ⁻¹]	d_s [g cm ⁻³]	SA [m ² g ⁻¹]	ϵ [%]
Tübingen						
sandiger Kies (c)	NKT	71	0,70	2,70	n.b.	1,5
dunkle Kalke	MsKg/f(T)	95	0,80	2,72	1,0	0,57/0,51 (d)
helle Kalke	JKg/f(T)	94	0,73	2,72	2,6	1,6/1,8 (d)
Keupersandstein	KSS(T)	29	0,59	2,66	4,6	8,0 (e)
Horkheim (a)						
dunkle Kalke	MsKg/f(H)	92	0,34	2,73	1,4	0,70 (d)
helle Kalke	JKg/f(H)	92	0,22	2,73	1,9	1,2 (d)
Stubensandstein	SS(H)	34	0,30	2,65	3,9	n.d.
Buntsandstein	BS(H)	3	0,04	2,64	4,7	10 (e)
Quarz	Qz(H)	0	0,03	2,65	0,2	0,13 (d)
Festgesteine aus Liefergebiet						
ob. Muschelkalk	OMa/b/c/d/p	92	0,78	2,74	1,4	0,94 (d)
Malmkalk	MBa/b/c/d/p	95	0,99	2,71	2,6	1,9 (d)
Rhätsandstein	RHb/c	0	0,04	2,65	1,0	11/11/9,6 (e)
	RHd/p					0,6 (d)
Lias-ε	LEb/c/d/p	16	152	2,38	16,6	5,0 (d)
Festgesteine bearbeitet v. Ruess (b)						
Ulmensiskalk	UK	84	0,14	2,70	n.b.	0,62 (b)
Muschelkalk dunkel	MKc	95	0,46	2,73	n.b.	0,71 (b)
Muschelkalk hell	MKa	95	0,23	2,88	n.b.	1,2 (b)
Buntsandstein	B	0,4	0,06	2,65	n.b.	11 (b)
Rhätsandstein	R	1,8	0,05	2,65	n.b.	10 (b)

(a) Proben aus Horkheim; bearbeitet von TERTON (1994) und KLEINEIDAM (1998); (b) Proben bearbeitet von RUESS (1994), Intrapartikelporosität (ϵ) bestimmt aus Wasserspannungskurven; (c) Werte wurden aus den Werten der Korngrößenfraktionen (< 1 mm) und den Lithokomponenten (> 1 mm) und deren Anteilen berechnet; Intrapartikelporosität (ϵ) bestimmt aus (d) N₂-Adsorption oder (e) Kombination N₂-Adsorption/Hg-Intrusion.

g cm^{-3} . Die Dichte des Lias- ϵ ist mit $2,38 \text{ g cm}^{-3}$ für einen Tonstein ungewöhnlich niedrig, was aber durch seinem hohen Gehalt an organischem Material erklärt werden kann.

4.1.2.2 Art und Qualität des org. Materials

Von drei der sedimentären Festgesteine (Malm- β , ob. Muschelkalk und Lias- ϵ) wurden zur Visualisierung und Charakterisierung des partikulären organischen Materials (POM) in diesen Sedimenten Kerogenisolate hergestellt und mikroskopisch untersucht. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede:

In den hellen Malm- β Kalken (*MB*) dominiert figuriertes POM, das vor allem marinen Ursprungs ist (Algen). Aber auch terrestrische Einträge (inkohlte Holzreste, Pollen und Sporen) sind vorhanden. Der Inkohlungsgrad der inkohnten Hölzer reicht vom Glanzbraunkohle- bis zum Beginn des Steinkohlestadiums (opak, keine Fluoreszenz) und liegt damit über dem der autochthon im Sediment vorkommenden Algen (grün-gelbe Fluoreszenz). Letztere sind allerdings um ein Vielfaches häufiger. Die maximalen Partikelgrößen betragen für die inkohnten Hölzer $15 \times 60 \mu\text{m}$, für die Algen $10\text{-}20 \mu\text{m}$.

Im oberen Muschelkalk (*OM*) hingegen dominiert von Algen abstammende, amorphe organische Substanz. Nur wenige inkohlte Holzreste, Algen und schlecht erhaltene Pollen und Sporen sind als figuriertes Material zu erkennen. Die Fluoreszenz reicht von grün-gelb (Algen) bis schwach bräunlich (amorphes Material). Der Inkohlungsgrad entspricht dem Glanzbraunkohle-Stadium. Sehr selten sind Faserkohlestücke (keine Fluoreszenz mehr, Inkohlungsgrad entspricht dem beginnenden Steinkohlestadium). Die Partikelgrößen erreichen maximal $10\text{-}15 \mu\text{m}$.

Im Lias- ϵ (*LE*) dominiert ebenfalls von Algen abstammende, amorphe organische Substanz. Das wenige figurierte Material besteht ebenfalls v.a. aus Algen. Auch inkohlte, gagatartige Holzreste kommen vor. Der Inkohlungsgrad entspricht dem Glanzbraunkohlestadium. Die

Partikelgrößen liegen im Bereich von wenigen μm .

4.1.3 Intrapartikelporosität, Porenraumverteilung und spez. Oberfläche

An den Lithokomponenten und den Festgesteinsfragmenten wurden ebenfalls die Intrapartikelporosität (ϵ), die Porenraumverteilung und die spezifische Oberfläche (*SA*) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4-1 aufgelistet.

4.1.3.1 Intrapartikelporosität und Porenraumverteilung

Die Porenraumverteilung und die Intrapartikelporosität im Mesoporenbereich ($2\text{-}50 \text{ nm}$ Äquivalent-Porenradius) wurde mittels der N_2 -Adsorption bei -196°C ermittelt. Abb. 4-3 zeigt eine typische Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsisotherme, wie sie für die

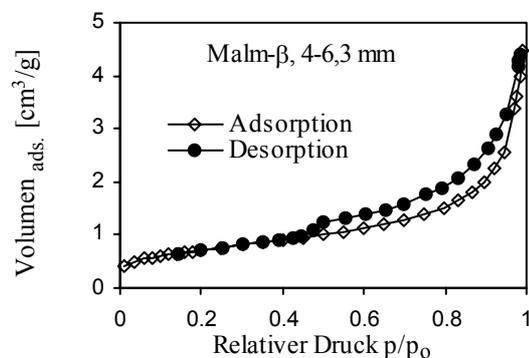


Abb. 4-3: Stickstoff-Adsorptions-Desorptionsisotherme (Malm- β , 4-6,3 mm).

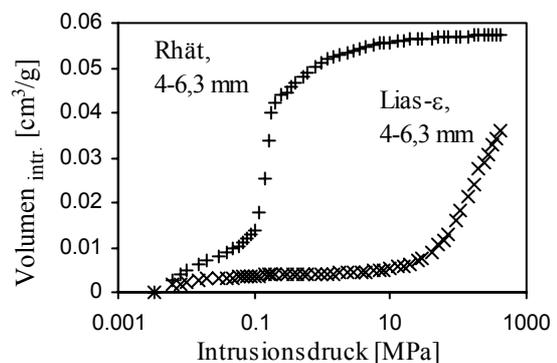


Abb. 4-4: Quecksilber-Druck-Intrusionskurven (Rhät-sandstein und Lias- ϵ , jeweils 4-6,3 mm)

untersuchten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente (hier am Bsp. Malm- β , 4-6,3 mm) gemessen wurde. Es handelt sich um eine Typ IV H3-Isotherme (IUPAC, 1985), gekennzeichnet durch die für mesoporöse Materialien typische Adsorptions-Desorptions-Hysterese. Der steile Anstieg im adsorbierten Volumen nahe $p/p_0 = 1$ (Sättigungsdampfdruck) und der untere Schließungspunkt der Hysterese bei $p/p_0 \approx 0,42$ deuten zum einen auf schlitzförmige Poren hin, zum anderen darauf, daß zusätzlich Makro- und Mikroporen vorhanden sind. Diese lassen sich quantitativ nicht über die Stickstoffporosimetrie bestimmen.

Die Porenverteilung und die Intrapartikelporosität im oberen Meso- und Makroporenbereich (> 50 nm) wurde mittels der Hg-Intrusionsmethode bestimmt, deren Meßbereich Poren mit Radien von wenigen nm bis zu mehreren μm umfaßt. Abb. 4-4 zeigt zwei Druck-Intrusionskurven, die die jeweiligen Extreme der verwendeten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente repräsentieren. Im Falle des Rhätsandsteins intrudiert der größte Teil des Quecksilbers bereits bei sehr niedrigen Drücken (0,1-0,2 MPa) und somit in entsprechend große Poren (1-10 μm), wogegen beim Lias- ϵ eine merkliche Intrusion erst bei Drücken über 40 MPa und somit in Poren deutlich unter 50 nm stattfindet.

Im Überlappungsbereich beider Methoden ergab sich i.d.R. eine Übereinstimmung für die Porenraumverteilung, nicht aber für die bestimmten Porenvolumina (Abb. 4-5).

Da keine der beiden Methoden eine genaue Bestimmung der Porenraumverteilung und der Intrapartikelporosität im gesamten Meso- und Makroporenbereich zuläßt, wurde eine Kombination beider Methoden herangezogen, die im Mesoporenbereich die N_2 -Adsorption und im Makroporenbereich die Hg-Intrusion verwendet. Abb. 4-5 zeigt einige Beispiele:

Die mikritischen Karbonate *MBb*, *OMb*, *JKg(T)* und *MsKg(T)* und der bituminöse Tonstein *LEb* besitzen vor allem Mesoporen, weshalb sich die Intrapartikelporositäten mit ausreichender

Genauigkeit aus der Stickstoff-Adsorption bei $p/p_0 = 0,99$ bestimmen lassen. Die kombinierte Methode ergibt hier i.d.R. die gleichen Werte innerhalb eines Fehlers von 5 % (*JKg(T)*: +12 %). Die Auswertung der Hg-Intrusionsmethode auch im Mesoporenbereich würde hier zu großen Fehlern führen, da zur Intrusion kleiner Poren sehr hohe Drücke notwendig sind, welche die Porenstruktur verändern (aufweiten) können. Wahrscheinlich bedingt eine Kompression des weniger rigiden POM eine Aufweitung der Porenstruktur. Dies ist besonders deutlich beim hellen Kalk *MBb*, dessen vorwiegend figuriertes POM v.a. aus Algen besteht. Bei der Bestimmung der vergleichbaren Kalksteine *MsKg(H)* und *JKg(H)* und von *Qz* wurde nur die N_2 -Adsorptionsmethode verwendet. Die Intrapartikelporositäten der Karbonate sind prinzipiell als gering einzustufen und liegen für die hellen Kalksteine bei 1-2 %, für die dunklen Kalksteine um 0,5-1 %. Für Quarz ergeben sich 0,1 % und für den Tonstein 5 %.

Die quarzitischen Sandsteine *RHb* und *BS(H)* besitzen vor allem Makroporen, weshalb die Stickstoffporosimetrie nur einen geringen Teil der Intrapartikelporosität erfaßt. Die Hg-Porosimetrie und die kombinierte Methode ergeben gleiche Werte (Fehler innerhalb 3 %) für ϵ (*RHb*: 11 %; *BS(H)*: 10 %), was bedeutet, daß hier Verformungen der Porenstruktur durch die hohen Intrusionsdrucke vernachlässigbar bleiben. Der karbonatisch gebundene Sandstein *KSS(T)* besitzt ebenfalls v.a. Makroporen, wobei sich hier bei der Bestimmung der Intrapartikelporosität mittels der Hg-Methode ein etwa 10 % höherer Meßwert (8,8 %) als mit der kombinierten (N_2 -Hg-) Methode (8,0 %) ergibt, Verformungen der Porenstruktur aufgrund der hohen Drücke also nicht mehr zu vernachlässigen sind. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung der Intrapartikelporosität der Sandsteine (Tab. 4-1) prinzipiell die kombinierte Methode verwendet. Die Intrapartikelporositäten sind deutlich höher als die der Karbonate.

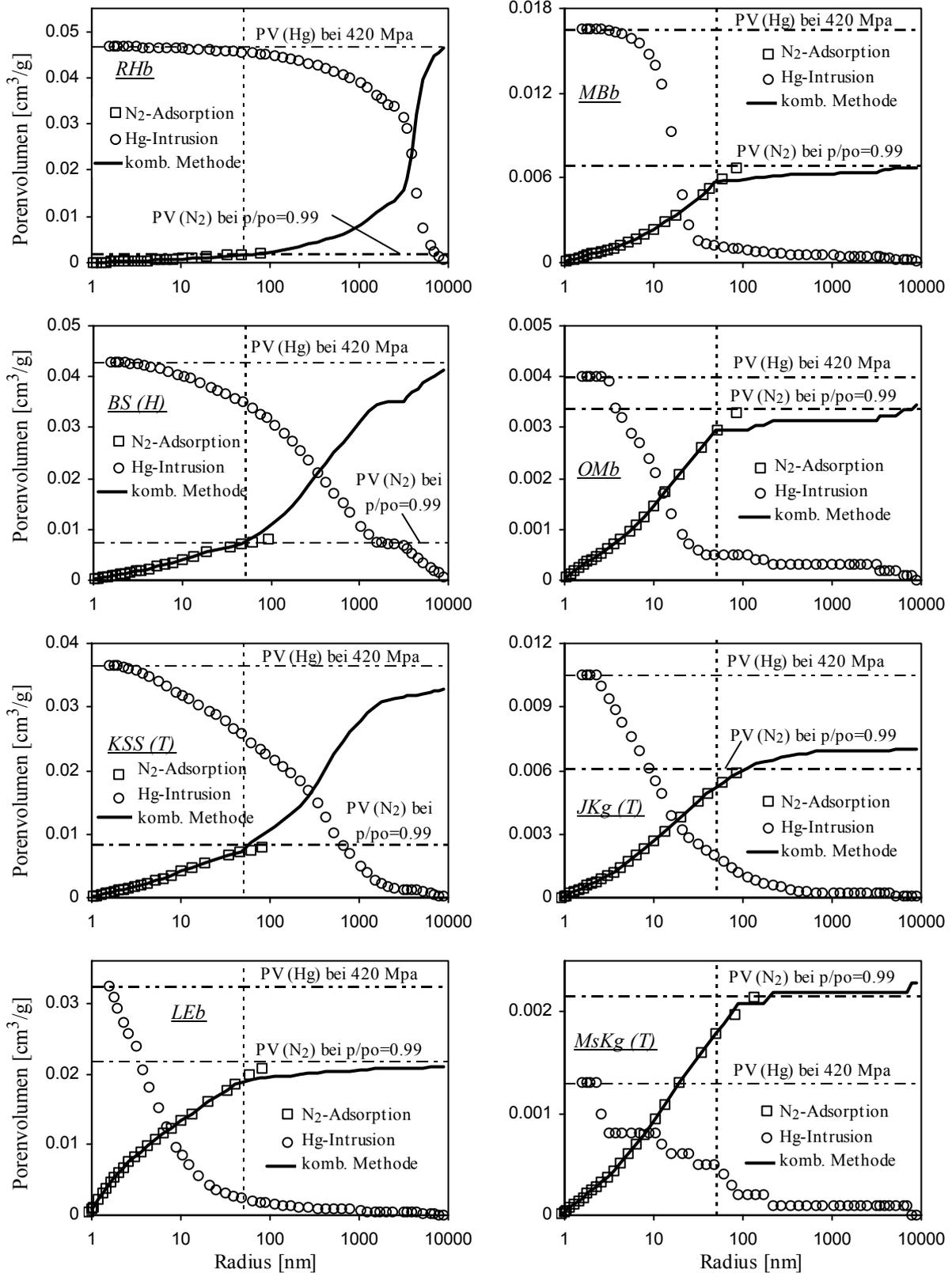


Abb. 4-5: Kombinierte (N₂-Hg-) Porenraumverteilung einiger Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente (Linien). Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den Übergang zwischen Meso- (N₂-Adsorption; 2-50 nm Äquivalentporenradius) und Makroporen (Hg-Intrusion; > 50 nm Äquivalentporenradius). Die horizontalen Linien zeigen die Porenvolumina, die mit den zwei verschiedenen Methoden bestimmt wurden.

4.1.3.2 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (SA) erfolgte über die Stickstoff-Adsorption ($0,06 < p/p_0 < 0,2$) unter Verwendung der BET-Gleichung. Diese Methode verfügt selbst für Proben, die nur geringe Oberflächen aufweisen, über eine hohe Präzision und Reproduzierbarkeit. Tab. 4-1 zeigt die Ergebnisse.

Eine hohe spez. Oberfläche ($16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ergibt sich für den Lias-Tonstein, nur geringe Oberflächen ergeben sich für die dunklen (ca. $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und hellen Kalksteine ($2-2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Trotz höherer Intrapartikelporosität aber wegen großer Poren, die relativ wenig zur spezifischen Oberfläche beitragen, zeigen auch die Sandsteine nur Werte zwischen $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $4-5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Es handelt sich fast ausschließlich um innere Oberflächen (innerhalb des Intrapartikelporenraums). Selbst Quarz (separierte Lithokomponente) verfügt noch über eine Oberfläche von ca. $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und damit ca. 1000 mal mehr als die theoretische (äußere) Oberfläche nicht poröser Kugeln mit einem Durchmesser von 1-2 mm.

4.1.3.3 Korngrößenabhängigkeit der Intrapartikelporosität und der spez. Oberfläche

Zur Bestimmung der Porenraumverteilung und der Intrapartikelporosität mittels der kombinierten Methode wurden i.d.R. nur die Korngrößen 2-3,25 mm, 4-5 mm oder 4-8 mm (Lithokomponenten) und 4-6,3 mm (Festgesteinsfragmente) herangezogen (Abb. 4-5). Der Grund dafür ist, daß es bei kleineren Körnern mit der Hg-Intrusion zu erhöhten Meßwerten durch die externe (Schüttungs-) Porosität kommt. Dies kann für wenig poröse Materialien bereits für Korngrößen im Bereich von 1 mm (Durchmesser) der Fall sein. Die Verwendung der im Falle der Festgesteinsfragmente größten Korngröße 8-12,5 mm war gerätetechnisch nicht möglich.

Ein ähnlicher Effekt tritt z.T. auch bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Intrapartikelporosität mittels der N_2 -

Adsorption auf, hier bedingt durch eine starke Zunahme der äußeren Oberflächen durch die Zerkleinerung der Körner. Diese Zunahme ist zum einen abhängig vom Kornradius, zum anderen von der Beschaffenheit der Poren und der Oberflächen. Für die pulverisierten Aliquote der v.a. mesoporösen Malmkalke und Muschelkalke beträgt die Zunahme 75 % und 110 % (Tab. 4-2). Das auf diesen äußeren Oberflächen adsorbierte N_2 -Volumen führt so auch zu erhöhten Werten für die Intrapartikelporosität der kleineren Korngrößen der Karbonate (80 % und 135 %). Um dies zu korrigieren, wird das zusätzlich adsorbierte Volumen aus der zusätzlich entstandenen (äußeren) Oberfläche (im Vergleich zur Korngröße 4-6,3 mm) und der Dicke des adsorbierten Films (t) bei $p/p_0 = 0,99$ berechnet (z.B. nach Gl. 2-19; Kap. 2.4.2) und vom gemessenen Porenvolumen abgezogen (Tab. 4-2).

Aufgrund der Korrektur ergeben sich für die Karbonate relativ konstante Werte für die

Tab. 4-2: Spezifische Oberfläche (SA) und gemessene und korrigierte Intrapartikelporosität (ϵ) aus der N_2 -Adsorption oder der kombinierten Methode in Abhängigkeit der Korngröße der Festgesteinsfragmente.

Korngröße [mm]	SA [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	ϵ (gem.) [-]	ϵ (korr.) [-] ^(a)	ϵ (korr.) [-] ^(b)
Malmkalk				
8-12,5	n.b.	n.b.		
4-6,3	2,6	0,019		
1-2	2,6	0,020	0,019	0,019
0,125-0,25	3,4	0,025	0,021	0,019
0,032	4,5	0,036	0,027	0,022
Ob. Muschelkalk				
8-12,5	n.b.	n.b.		
4-6,3	1,4	0,0094		
1-2	1,8	0,011	0,0091	0,0082
0,125-0,25	2,1	0,013	0,010	0,0084
0,024	3,0	0,025	0,017	0,013
Rhätsandstein				
4-6,3	1,0	0,11 ^(c)		
1-2	0,9	0,096 ^(c)		
0,125-0,25	1,0	0,0061	0,0060	0,0060
0,046	1,1	0,0080	0,0074	0,0071

^(a) t nach HARKINS und JURA (1943); ^(b) t nach HALSEY (1948); ^(c) ϵ aus kombinierter Methode.

Intrapartikelporosität der Korngrößen $\geq 0,125$ mm, nur die Pulver zeigen etwas erhöhte Werte.

Für den v.a. mesoporösen Lias- ϵ nimmt die spezifische Oberfläche und die Intrapartikelporosität durch die Kornzerkleinerung nicht zu, da die eigentliche Partikelgröße (Tonminerale) im wesentlichen erhalten bleibt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die Festgesteinsfragmente des Malmkalkes, des oberen Muschelkalkes und des Lias-Tonsteines für alle Korngrößen die Intrapartikelporosität der Korngröße 4-6,3 mm verwendet (Tab. 4-1), welche den korrigierten ϵ -Werten (Tab. 4-2) gut vergleichbar sind.

Anders verhält es sich bei dem makroporösen Rhätsandstein, dessen Intrapartikelporosität für die größeren Korngrößen nur über die kombinierte (N_2 -Hg-) Methode bestimmt werden kann. Trotz nahezu gleichbleibender spezifischer Oberflächen (N_2 -Adsorption) muß davon ausgegangen werden, daß die Intrapartikelporosität durch Prozesse der Kornzerkleinerung abnimmt, da Porenraum in den großen Poren verloren geht. So wurde z.B. eine Intrapartikelporosität von 11 % in der Korngröße 4-6,3 mm und von 9,6 % in der Korngröße 1-2 mm gemessen (Tab. 4-2). Die weitere Kornzerkleinerung führt aller Wahrscheinlichkeit nach zum vollständigen Verlust der Makroporosität, da zum einen beim Rhätsandstein große Poren (1 - 10 μm) dominant sind (Abb. 4-5) und zum anderen die Korngrößenfraktionen 0,125-0,25 mm und 0,046 mm (eine Messung dieser Korngrößenfraktionen ist mittels der Hg-Intrusion nicht möglich) bereits der Korngröße der Quarzminerale innerhalb des Sandsteins entsprechen. Somit gilt hier die korrigierte Intrapartikelporosität aus der N_2 -Adsorption (0,6 %).

4.1.3.4 Abschätzung der Mikroporosität

Die N_2 -Adsorptions-Desorptionsisothermen aller untersuchten Proben weisen durch ihre Hysterese bei $p/p_0 \approx 0,42$ auf das Vorhandensein von Mikroporen hin (< 2 nm

Äquivalent-Porenradius). Eine Abschätzung dieser Mikroporosität erfolgte zum einen über die t -plot-Methode aus der N_2 -Adsorption. Hierbei wird die Abweichung des adsorbierten Volumens in Abhängigkeit der statistischen Filmdicke t [\AA] zwischen der Probe und der Isotherme einer nichtporösen Oberfläche bestimmt. Die Regression der Datenpunkte (hier $3,5 \text{ \AA} < t < 5 \text{ \AA}$) liefert als y-Achsenabschnitt (umgerechnet in ein Flüssigkeitsvolumen) das Mikroporenvolumen.

Wie die Beispiele in Abb. 4-6 zeigen, läßt sich aus dieser Methode nicht auf einen deutlichen Anteil an Mikroporen schließen. Der Anteil des Mikroporenvolumens am Gesamtporenvolumen der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente aus dem Neckartal-Aquifersystem liegt $\leq 1,1$ % (Tab. 4-3). Zum Vergleich zeigt Tab. 4-3 die Ergebnisse der Mikroporenbestimmung verschiedener Lithokomponenten aus dem Alpenvorland, die in Sorptionsexperimenten von KLEINEIDAM (1998) verwendet wurden. Das organische Material dieser Proben war durch relativ hohe Anteile an Inertiniten (Kohlen bzw. Faserkohlen) charakterisiert. Die deutlich höheren Anteile an Mikroporosität dieser Lithokomponenten lassen vermuten, daß diese Mikroporen innerhalb der hoch inkohlten Anteile des POM lokalisiert sind (RÜGNER et al., 1998). Unter dieser Annahme (und einer geschätzten Trockenraumdichte des organischen Materials von 1 g cm^{-3}) ergäbe sich

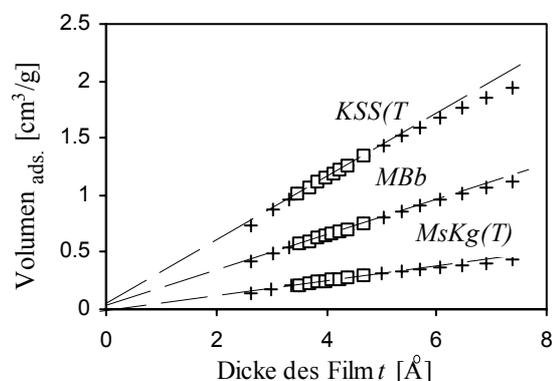


Abb. 4-6: t -plots (N_2) von Keupersandstein (4-8 mm), Malmkalk (4-6,3 mm) und dunklen Kalken (4-5 mm). Lineare Regression der adsorbierten Volumina für $3,5 \text{ \AA} < t < 5 \text{ \AA}$.

Tab. 4-3: Anteil der Mikroporosität (*t*-plot-Methode) an der Gesamtporosität einiger Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente.

Probe	ε [%]	Anteil Mikroporen an ε [%]
dunkle Kalke:		
<i>MsKg(T/H)</i>	0,57 / 0,7	0 / 0
<i>OMb</i>	0,94	0 / 0
helle Kalke:		
<i>JKg(T/H)</i>	1,6	0,3 / 0
<i>MBb/c</i>	1,9	0,7 / 1,1
Sandsteine / Tonstein		
<i>KSS(T) / SS(H)</i>	8,0	0,3 / 0,37
<i>BS(H)</i>	10,0	0,49
<i>RHb/c</i>	11,0 / 9,6	0,16 / 0,11
<i>LEb</i>	5,0	0
Lithokomponenten aus dem Alpenvorland ^(a)		
<i>DK_S / DK_H</i>	0,34 / 0,35	3,1 / 2,1
<i>DS_S / DS_H</i>	1,6 / 1,5	3,0 / 3,1
<i>HK_S / HK_H</i>	0,85 / 1,1	1,4 / 1,2
<i>HS_H</i>	4,6	1,7

^(a) Proben verwendet von KLEINEIDAM (1998): *DK_S/DK_H*: dunkle Kalke; *DS_S/DS_H*: dunkle Sandsteine; *HK_S/HK_H*: helle Kalke; *HS_H*: heller Sandstein.

z.B. für das organische Material der dunklen Sandsteine (*DS_S*, *DS_H*), welches v.a. von Faserkohlen dominiert wird, eine Mikroporosität von 10-14 %, ein Wert, der näherungsweise mit der Mikroporosität von Aktivkohlen vergleichbar ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Mikroporosität liefert die Auswertung der CO₂-Adsorption bei 0°C nach der Methode von Dubinin und Radushkevich (DR-plots). Hierbei wird der Füllungsgrad eines Mikroporensystems in Abhängigkeit des relativen Drucks p/p_0 gemessen und auf das komplett gefüllte System extrapoliert. Streng genommen gilt diese Methode nur für rein mikroporöse Systeme, für meso- und makroporöse Materialien ist nur eine qualitative Abschätzung möglich.

Wie Abb. 4-7 zeigt, sind die mit dieser Methode bestimmten Volumina i.d.R. nur gering ('density conversion factor' CO₂ = 0,001831). Darüber hinaus sind sie auch abhängig von der spezifischen Oberfläche. Dies deutet darauf hin,

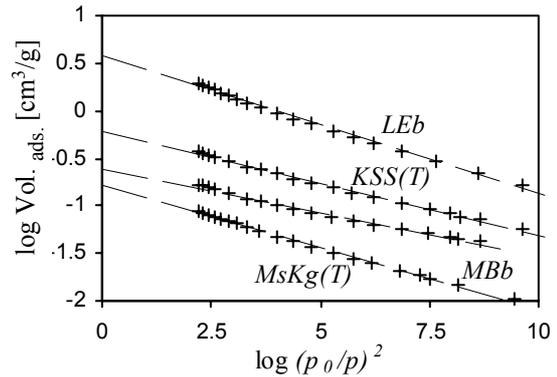


Abb. 4-7: DR-plots (CO₂) von Lias-Tonstein (4-6,3 mm), Keupersandstein (4-8 mm), Malmkalk (4-6,3 mm) und dunklen Kalken (4-5 mm).

daß die CO₂-Adsorption vor allem auf den Oberflächen der Mesoporen stattfindet. Ein etwas höheres, von der spezifischen Oberfläche unabhängiges adsorbiertes CO₂-Volumen ergibt sich nur für den Lias-Tonstein. Über die *t*-plot-Methode (N₂) ließen sich beim Lias- ε allerdings keine Mikroporen nachweisen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß innerhalb des organischen Materials mikroporöse Strukturen bestehen, die nur dem CO₂ bei der Temperatur von 0°C zugänglich sind (DE JONGE ET AL., 1996). Eine Erklärung wäre auch eine teilweise Absorption (oder Lösung) des CO₂-Gases innerhalb des organischen Materials des bituminösen Lias-Tonsteins. Dies würde sich aufgrund der hohen f_{oc} -Werte in einem hohen adsorbierten CO₂-Volumen äußern.

4.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die petrographische Zusammensetzung fluviatiler Sedimente hängt vor allem von den zur Abtragung anstehenden Gesteinen im Einzugsgebiet des Aquifersystems ab. Einen weiteren Einfluß hat die Transportstrecke der fluviatilen Sedimente, da es durch verschiedene Verwitterungsbeständigkeit der Sand- und Kieskomponenten zur An- oder Abreicherung einzelner Komponenten kommt. Innerhalb des Neckartal-Aquifersystems dominieren eindeutig die Muschelkalk- und Jurakalk-Komponenten. KLEINERT (1976) fand für die Kiese aus Tübingen eine weitgehend übereinstimmende

petrographische Zusammensetzung. Der im Vergleich zu den Tübinger Sedimenten höhere Quarzanteil in Horkheim ist auf die größere Entfernung vom Liefergebiet der Horkheimer Sedimente zurückzuführen. Die höheren f_{oc} -Werte der Tübinger Sedimente könnten Ausdruck eines wärmeren Klimas und verstärkter Bodenbildung während der Ablagerung sein (voraussichtlich Holozän; BIBUS, pers. Mitteilung). Aber auch ein höherer Eintrag f_{oc} -reicher Verwitterungsprodukte aus dem Umland (z.B. Lias-Tone) könnte dafür verantwortlich sein.

Die ermittelten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lithokomponenten in den fluviatilen Sedimenten und der untersuchten Festgesteine in den Liefergebieten (f_{oc} , ϵ) sind für verschiedene Lithokomponentengruppen (z.B. dunkle Kalke, helle Kalke, Sandsteine) unterschiedlich, aber auch innerhalb einer Gruppe ergeben sich Variabilitäten. Mit Ausnahme des bituminösen Lias-Tonsteins ergaben sich f_{oc} -Werte $< 1 \text{ mg g}^{-1}$.

Das organische Material in den verschiedenen Sedimenten ist bezüglich seiner Ausbildung und seiner Partikelgrößen deutlich unterschiedlich. Auch innerhalb einer homogenen Probe (Festgesteinsfragmente) kann zwischen allochthonem und autochthonem Material und zwischen verschiedenen Inkohlungsgraden unterschieden werden. Die Partikelgrößen des POM, die aus den

mikroskopischen Untersuchungen ermittelt wurden, lagen mit 5-50 μm ca. drei Größenordnungen über den gemessenen mittleren Porenradien (Lias-Tonstein und Karbonate: 3-7 nm; Sandsteine: 16-75 nm). Dies spricht dafür, daß die organische Substanz vornehmlich nicht innerhalb der Poren der Sedimente lokalisiert ist (BALL, 1989; SCHÜTH, 1994), sondern vielmehr als diskrete Partikel im Korngefüge oder in der Matrix vorliegt.

Zur genauen Bestimmung der Intrapartikelporositäten war es notwendig, eine kombinierte Methode aus Stickstoff-Adsorption und Hg-Intrusion zu verwenden. Die Intrapartikelporositäten der Kalksteine lagen zwischen 0,5 % und 1,9 %, die des Lias-Tonsteins um 5 %. In beiden Fällen verteilen sie sich fast ausschließlich auf den Mesoporenbereich und sind innerhalb des untersuchten Bereichs unabhängig von der Korngröße. Die Sandsteine ergaben Werte um 10 %, verteilt auf den Mesoporen- und vor allem den Makroporenbereich. Kleinere Korngrößen ergaben hier deutlich verringerte Intrapartikelporositäten. Mikroporen waren bei den untersuchten Materialien aus dem Neckartal-Aquifersystem nicht oder nur in geringem Ausmaß vorhanden. Wenn höhere Anteile an Mikroporen auftreten, sind diese aller Voraussicht nach innerhalb des organischen Materials lokalisiert.

4.2 Ergebnisse der Gleichgewichts-sorptionsversuche

Die Bestimmung der Gleichgewichtssorption (Sorptionsisothermen) der verschiedenen Lithokomponenten und Korngrößenfraktionen der Aquifersedimente des Neckartals sowie der Festgesteinsfragmente aus deren Liefergebiet ist die Voraussetzung zur Identifizierung der reaktiven Bestandteile in diesem Aquifersystem. Die Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht (K_{Fr}) und $1/n$ -Werte werden desweiteren zur Bestimmung der Sorptionsqualität des organischen Materials und als Eingabeparameter für die numerische Berechnung der Sorptionskinetik benötigt.

Für alle Gleichgewichtsexperimente wurde PHE und für ausgewählte Festgesteinsfragmente auch TCE als Sorptiv verwendet. Die Sorption findet dabei fast ausschließlich am organischen Material statt, wie Schüth (1994) mit Sorptionsversuchen (PHE) an geblühten Proben (550°C) zeigen konnte. Durch die Entfernung des organischen Materials reduzierten sich die Verteilungskoeffizienten auf < 5 % der des Ausgangsmaterials (Kleineidam, 1998).

Die Experimente wurden als Batchversuche mit pulverisiertem Material durchgeführt (Verkürzung der diffusiven Wegstrecken), wobei die mittleren Korndurchmesser (d) der Pulver deutlich unter 63 μm lagen. Das Sorptionsgleichgewicht wird somit selbst für

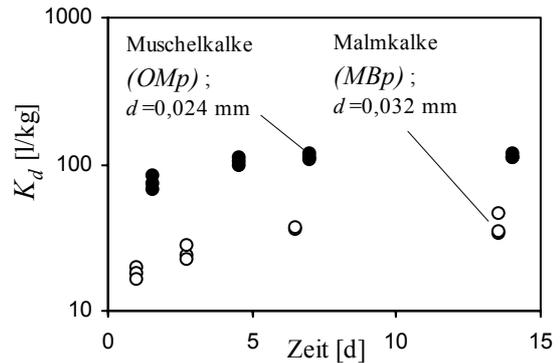


Abb. 4-8: Zeitlicher Verlauf der Verteilungskoeffizienten in Batchversuchen (PHE) mit pulverisiertem Material (Isothermen) der Malmkalke und der Muschelkalke. d : mittlerer Korndurchmesser.

PHE innerhalb weniger Tage erreicht (Abb. 4-8). Eine potentielle Regression der experimentell gewonnenen Daten C_s vs. C_w liefert die Sorptionsisothermen. Alle mit PHE und TCE gemessenen Isothermen lassen sich sehr gut durch das nichtlineare Freundlich-Sorptionsmodell beschreiben, d.h. die K_d -Werte sind abhängig von der Konzentration des Schadstoffes in der wässrigen Phase.

4.2.1 Bestimmung der Gleichgewichtssorption (Verteilungskoeffizienten)

4.2.1.1 Isothermen der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente (PHE)

Die Sorptionsisothermen der verschiedenen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente aus deren Liefergebiet zeigen deutliche

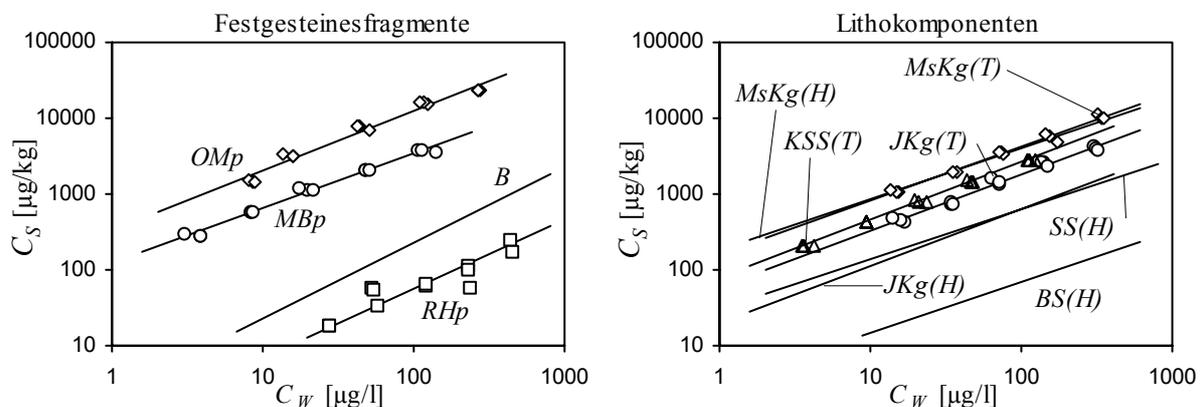


Abb. 4-9: Sorptionsisothermen (PHE) verschiedener Festgesteinsfragmente (links; B : Daten von RUESS, 1994) und Lithokomponenten (rechts) aus Tübingen (T) und Horkheim (H) (TERTON, 1994).

Unterschiede bezüglich der PHE-Sorption (Tab. 4-4). In Abb. 4-9 sind einige Beispiele dargestellt. Die wesentlichen Ergebnisse sind nachfolgend erläutert:

- Vergleichsweise hohe K_{Fr} -Werte ergeben sich für die dunkeln Karbonate $MsKg(T)$, $MsKg(H)$, OMp und MKc .
- Etwas niedrigere K_{Fr} -Werte ergeben sich für die hellen Karbonate $JKg(T)$, $JKg(H)$, MBp , MKa und UK und die karbonatisch gebundenen Sandsteine $KSS(T)$ und $SS(H)$.
- Quarz und die quarzitischen Sandsteine BS , RHp , R und B zeigen nur eine geringe Sorption.
- Aufgrund seiner sehr hohen f_{oc} -Werte ergibt sich für den bituminösen Lias-Tonstein auch ein sehr hoher K_{Fr} -Wert (Tab. 4-4).
- Eine deutliche Nichtlinearität der Isothermen

mit Freundlich-Exponenten ($1/n$) zwischen 0,66 und 0,79 zeigen die Karbonate, die karbonatisch gebundenen Sandsteine (Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente mit Ausnahme der Festgesteinsfragmente von Ruess, 1994) und der Lias-Tonstein.

- Nahezu lineares Verhalten ($1/n$ zwischen 0,92 und 1) ergibt sich dagegen für Qz und die meisten der quarzitischen Sandsteine.

4.2.1.2 Sorptionsisothermen der Festgesteinsfragmente (TCE)

Für die Festgesteinsfragmente OMp , MBp und LEp wurden ebenfalls Sorptionsisothermen mit TCE aufgenommen (Abb. 4-10; Tab. 4-5). Für TCE ($\log K_{ow} = 2,29$) ist die Sorption deutlich geringer als für PHE ($\log K_{ow} = 4,46$).

Tab. 4-4: Ergebnisse der Gleichgewichts-Sorptionsexperimente (PHE) der verschiedenen Lithokomponenten (incl. NKT) und Festgesteinsfragmente.

Probe	f_{oc} [mg g ⁻¹]	K_{Fr} [l kg ⁻¹]	$1/n$ [-]	r^2 [-]	$\log K_{oc}$ (d) [l kg ⁻¹]
Tübingen					
NKT (c)	0,70	95,4	0,72	-	5,14
$MsKg/f(T)$	0,80	156±1,1	0,72±0,02	0,99	5,29
$JKg/f(T)$	0,73	58,0±1,1	0,75±0,03	0,98	4,90
$KSS(T)$	0,59	78,9±1,0	0,76±0,01	1,0	5,12
Horkheim (a)					
$MsKg/f(H)$	0,34	182±1,2	0,67±0,04	0,95	5,73
$JKg/f(H)$	0,22	20,2±1,2	0,75±0,03	0,99	4,96
$SS(H)$	0,30	30,4±1,2	0,66±0,04	0,96	5,01
$BS(H)$	0,04	3,2±2,4	0,67±0,17	0,6	4,90
$Qz(H)$	0,03	1,4±1,3	1,0±0,61		4,59
Festgesteine aus Liefergebiet					
OMp	0,78	334±1,2	0,79±0,03	0,97	5,63
MBp	0,99	121±1,1	0,73±0,02	0,99	5,09
RHp	0,04	0,8±2,0	0,92±0,15	0,77	4,34
LEp	152	94800±1,1	0,74±0,02	0,99	5,80
Festgesteine bearbeitet v. Ruess (b)					
UK	0,14	37,2±1,2	0,88±0,05	-	5,43
MKc	0,46	219±1,3	0,89±0,08	-	5,68
MKa	0,23	6,2±1,4	1,0±0,07	-	4,43
B	0,06	2,3±1,5	1,0±0,09	-	4,61
R	0,05	3,4±1,5	0,94±0,09	-	4,86

(a) Proben aus Horkheim, bearbeitet von TERTON (1994); (b) Proben bearbeitet von RUESS (1994); (c) Werte wurden aus den Werten der Korngrößenfraktionen (< 1 mm) und den Lithokomponenten (> 1 mm) und deren Anteilen berechnet; (d) Einheiten in (μg kg⁻¹)/(μg l⁻¹); (e) $\log K_{oc}$ bei $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$.

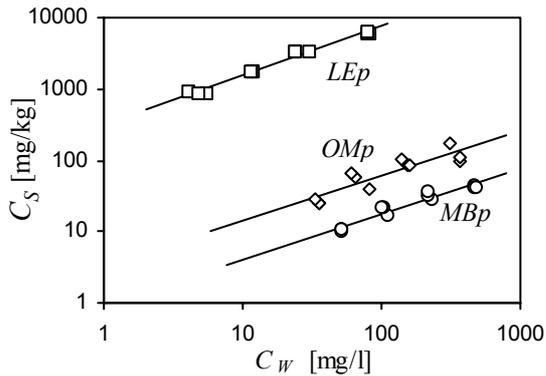


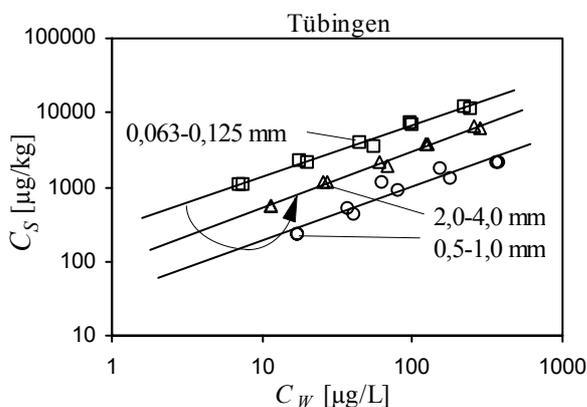
Abb. 4-10: Sorptionsisothermen (TCE) verschiedener Festgesteinsfragmente

Wie im Falle der Isothermen mit PHE zeigt auch hier der Lias-Tonstein (*LEp*) eine extrem hohe Sorption aufgrund seines hohen f_{oc} -Wertes. Der dunkle Kalk (*OMp*) sorbiert deutlich mehr als der helle Kalk (*MBp*).

Bei jeweils gleichem Sorbenten ergibt sich für die Sorption von TCE eine geringfügig höhere Nichtlinearität ($1/n$ von 0,64-0,68) als für PHE.

4.2.1.3 Sorptionsisothermen der Korngrößenfraktionen (PHE)

Auch unter den verschiedenen Korngrößenfraktionen der heterogenen Sedimente aus Tübingen und Horkheim (TERTON, 1994) zeigen sich deutliche Unterschiede bezüglich der Sorption von PHE (Tab. 4-6). In Abb. 4-11 sind einige Beispiele dargestellt, die nachfolgend erläutert werden:



Tab. 4-5: Ergebnisse der Gleichgewichts-Sorptionsexperimente (TCE) der verschiedenen Festgesteinsfragmente.

Probe	$K_{Fr}^{(a)}$ [l kg ⁻¹]	$1/n$ [-]	r^2 [-]	$\log K_{oc}^{(b)}$ [-]
<i>LEp</i>	324±1,1	0,69±0,03	0,98	3,33
<i>OMp</i>	3,2±1,6	0,64±0,09	0,82	3,61
<i>MBp</i>	1,0±1,3	0,64±0,06	0,93	2,98

(a) Einheiten in (mg kg⁻¹)/(mg l⁻¹); (b) $\log K_{oc}$ bei $C_w = 1$ mg l⁻¹.

- Die durch die Karbonate dominierten Kies Korngrößen (> 2 mm) zeigen mittelhohe Werte, die deutlich die aus den zwei dominanten karbonatischen Lithokomponenten geprägte Zusammensetzung widerspiegeln.
- Mit abnehmender Korngröße nehmen die K_{Fr} -Werte ab bis in der Korngrößenfraktion mit dem höchsten Quarzanteil (0,5-1 mm) ein Minimum erreicht wird.
- Vergleichsweise hohe K_{Fr} -Werte ergeben sich für die Schluff- und Feinsandfraktionen. Hier wurden auch die höchsten f_{oc} -Werte gemessen.
- Allgemein ergibt sich für die Tübinger Proben eine etwas höhere Sorption als für die Proben aus Horkheim, was auf die höheren f_{oc} -Werte zurückgeführt wird.
- Die Freundlich-Exponenten der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen reichen von 0,64 bis 0,76 (Tübingen) bzw. 0,59 bis 0,87 (Horkheim).

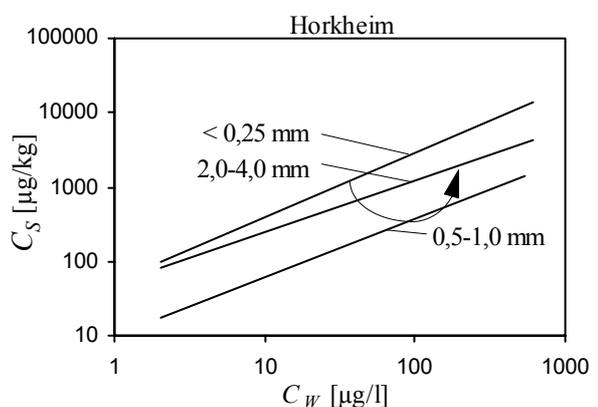


Abb. 4-11: Sorptionsisothermen (PHE) verschiedener Korngrößenfraktionen der heterogenen Sedimente aus Tübingen (links) und Horkheim (TERTON, 1994; rechts).

Tab. 4-6: Ergebnisse der Gleichgewichts-Sorptionsexperimente (PHE) der verschiedenen Korngrößenfraktionen der heterogenen Sedimente aus Tübingen und Horkheim.

Korngrößenfraktion [mm]	f_{oc} [mg g ⁻¹]	$K_{Fr}^{(d)}$ [l kg ⁻¹]	$1/n$ [-]	r^2 [-]	$\log K_{oc}^{(e)}$ [-]
Tübingen: gesamt ^(b)	0,86	128	0,72	-	5,16
< 0,063	3,6	655±1	0,69±0,03	0,98	5,26
0,063-0,125	1,3	282±1	0,69±0,03	0,99	5,33
0,125-0,25	1,3	137±1	0,69±0,03	0,99	5,03
0,25-0,5	0,63	57,3±1,5	0,64±0,09	0,87	4,96
0,5-1,0	0,33	35,2±1,4	0,73±0,08	0,92	5,03
1,0-2,0	0,59	80,0±1,1	0,69±0,02	0,99	5,14
2,0-4,0	0,69	90,2±1,1	0,77±0,02	0,99	5,12
4,0-8,0 ^(c)	0,75	109	0,73	-	5,16
8,0-16,0 ^(c)	0,76	110	0,73	-	5,16
>16,0 ^(c)	0,75	112	0,73	-	5,17
Horkheim: ^(a) gesamt ^(b)	0,26	61,9	0,71	-	5,43
0,063-0,25	0,53	53,1±1,2	0,87±0,05	-	5,00
0,25-0,5	0,14	27,8±1,3	0,59±0,06	-	5,30
0,5-1,0	0,13	10,0±1,4	0,79±0,08	-	4,89
1,0-2,0	0,23	24,7±1,2	0,78±0,05	-	5,03
2,0-4,0	0,32	50,4±1,3	0,69±0,05	-	5,20
4,0-8,0 ^(c)	0,25	59,7	0,70	-	5,38
8,0-16,0 ^(c)	0,26	69,2	0,69	-	5,43
>16,0 ^(c)	0,28	108	0,69	-	5,59

^(a) Proben aus Horkheim; bearbeitet von TERTON (1994) und GRATHWOHL und KLEINEIDAM (1995); ^(b) Werte berechnet aus den Werten der Korngrößenfraktionen und deren Anteilen; ^(c) Werte berechnet aus den Werten der Lithokomponenten und deren Anteilen; ^(d) Einheiten in (µg kg⁻¹)/(µg l⁻¹); ^(e) log K_{oc} bei $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$.

4.2.2 Sorptionsqualität des organischen Materials: K_{oc} -Bestimmung

Unterschiedlich hohe K_{Fr} -Werte sind zum einen durch unterschiedliche f_{oc} -Werte bedingt. Zum anderen kommt der Sorptionsqualität des organischen Materials ebenfalls eine entscheidende Bedeutung zu (GAUTHIER et al., 1987; GARBARINI und LION, 1986; GRATHWOHL, 1990). Ein Maß für die Sorptionsqualität des organischen Materials sind die f_{oc} -normierten Verteilungskoeffizienten (K_{oc}). Dieser wurde bei ca. 1 ‰ der Wasserlöslichkeit ($C_{w,sat}$) berechnet, was ungefähr dem relevanten Konzentrationsbereich im Falle typischer Grundwasser-Verunreinigungen (verdünnte Abstromfahnen) entspricht. Der K_{oc} -Wert ermöglicht einen Vergleich der Schadstoffsorption bei unterschiedlichen f_{oc} -Werten (Abb. 4-12).

Die log K_{oc} -Werte der Festgesteinsfragmente und Lithokomponenten für PHE (bei $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$) variieren deutlich (Tab. 4-4). Für die dunklen Karbonate und den Lias-ε ergeben sich Werte zwischen 5,3 und 5,8. Für die hellen Karbonate und die karbonatisch gebundenen Sandsteine ergeben sich Werte zwischen 4,9 und 5,4. Die niedrigsten log K_{oc} -Werte (4,3-4,9) zeigen Qz und die quarzitischen Sandsteine.

Bei der Abschätzung der Sorptionskapazität der untersuchten Proben in Abhängigkeit ihrer f_{oc} -Werte auf der Basis einer von KARICKHOFF et al. (1979) für Böden (Humus) entwickelten empirischen Korrelation (Abb. 4-12) zeigt sich, daß die PHE-Sorption der verschiedenen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente deutlich unterschätzt würde. GRATHWOHL (1990) dagegen fand für Sedimente, die fossiles organisches Material beinhalten (z.B. Ölschiefer) eine Abhängigkeit der Sorption

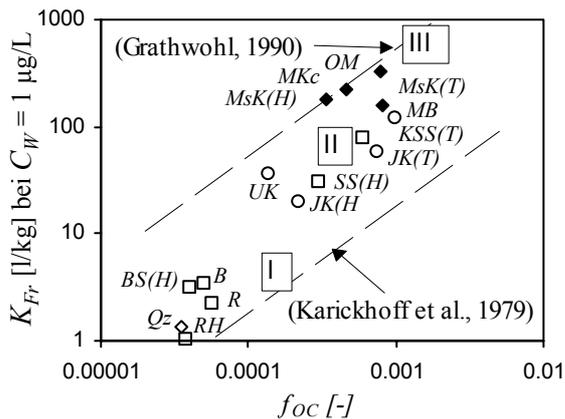


Abb. 4-12: K_{Fr} (PHE: bei $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$) vs. f_{oc} der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente.

vom f_{oc} , die sehr gut mit den Daten der dunklen Kalke (Muschelkalke) und des Lias- ϵ (nicht dargestellt in Abb. 4-12) übereinstimmt.

Die $\log K_{oc}$ -Werte für TCE (bei $C_w = 1 \text{ mg l}^{-1}$) sind erwartungsgemäß deutlich geringer als für PHE (Tab. 4-5). Ein Vergleich ist möglich, da der K_{oc} jeweils für ca. 1‰ der Wasserlöslichkeit bestimmt wurde (Abb. 4-13). Der Unterschied entspricht für die Karbonate in etwa dem Unterschied im $\log K_{ow}$ der zwei Substanzen (PHE: 4,46; TCE: 2,29). Der Lias-Tonstein zeigt hingegen für TCE eine vergleichsweise niedrigere Sorption.

Die verschiedenen Korngrößenfraktionen aus Tübingen und Horkheim (Tab. 4-6) zeigen geringere Unterschiede der $\log K_{oc}$ -Werte für PHE (5,0-5,3 bzw. 4,9-5,6), da sie jeweils eine Mischung verschiedener Lithokomponenten repräsentieren. Relativ hohe K_{oc} -Werte in den Schluff- und Feinsandfraktionen lassen vermuten, daß es sich dabei weniger um junges organisches Material aus der Bodenbildung handelt als vielmehr um Verwitterungsprodukte von Komponenten oder Sedimenten, die fossiles organisches Material enthielten. In Frage kämen dafür z.B. die bituminösen Tonsteine des Lias- ϵ oder kohlige Lagen in den triassischen Sedimenten.

Auf der Basis der f_{oc} -normierten Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$) und den mikroskopischen Untersuchungen der Kerogenisolate kann eine Einteilung der

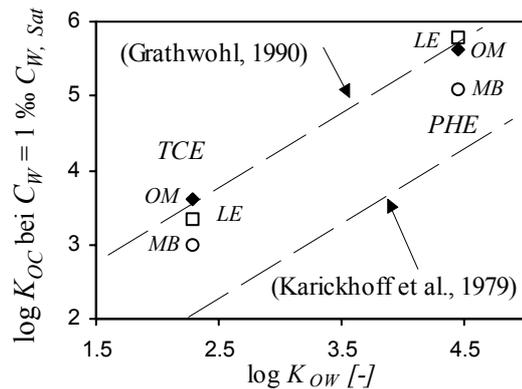


Abb. 4-13: $\log K_{oc}$ vs. $\log K_{ow}$ (PHE und TCE) für verschiedene Festgesteinsfragmente ($C_{w,sat}$: Wasserlöslichkeit).

Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente bezüglich der Sorptionsqualität ihres organischen Materials in drei Gruppen (Fazies) erfolgen (Tab. 4-7):

I: Quarz und quarzitisches Sandsteine: Das organische Material ist nur geringfügig diagenetisch verändert.

II: Helle Karbonate (Jurakalke): Die Sedimente enthalten fossiles organisches Material. Aus der mikroskopischen Bestimmung der Kerogenisolate des Malm- β ist bekannt, daß es sich im Falle der hellen Kalke v.a. um Algen und wenige Reste von inkohlten Hölzern handelt. Der Inkohlungsgrad entspricht dem des Glanzbraunkohlestadiums. Mit in dieser Gruppe sind die karbonatisch gebundenen Sandsteine (Tab. 4-7; keine Kerogenisolate). Diese können aufgrund ihrer terrestrischen Sedimentationsbedingungen über geringe Anteile höher inkohlter Holzreste oder kohligere Partikel verfügen, womit sich die beobachteten K_{oc} -Werte erklären ließen.

III: Dunkle Kalke (Muschelkalke) und Lias- ϵ . Die Sedimente enthalten amorphes, vorwiegend von Algen abstammendes, fossiles organisches Material. Der Inkohlungsgrad entspricht ebenfalls dem des Glanzbraunkohlestadiums.

Aus Untersuchungen zum Sorptionsverhalten quartärer Ablagerungen des Alpenvorlandes (KLEINEIDAM, 1998) ist eine weitere Gruppe (**IV**) von Lithokomponenten bekannt, deren organisches Material von stark inkohlten

Tab. 4-7: Einteilung der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente bezüglich der Sorptionsqualität ihres organischen Materials für PHE (modifiziert nach KLEINEIDAM et al., 1998b).

Gruppe (Fazies)	Proben	Art des organischen Materials
I $\log K_{oc}^{(a)} < 4,9$	<i>Qz, RH, R, B, BS(H)</i>	junges, von Böden abstammendes organisches Material (Huminstoffe, Humin- und Fulvosäuren) oft adsorbiert an Kornoberflächen. Intensive, gelbe Fluoreszenz.
II $\log K_{oc} 4,9-5,4$	<i>JK(H), JK(T), MB, UK,</i> mit in dieser Gruppe: <i>KSS(T), SS(H)</i>	fossiles organisches Material, im marinen Ablagerungsmilieu v.a. Algen. Allochthone bzw. terrestrische Einträge: Holzreste, Sporen, Pollen. Fluoreszenz: Gelbgrün (Algen) bis bräunlich. POM ist innerhalb des Korngefüges oder der Matrix lokalisiert.
III $\log K_{oc} 5,3-5,8$	<i>MsK(H), MsK(T), MKc,</i> <i>OM, LE</i>	amorphes, v.a. von Algen abstammendes fossiles organisches Material. Desweiteren: Algen. Allochthone bzw. terrestrische Einträge: Holzreste, Sporen, Pollen. Fluoreszenz: orange bis bräunlich (amorphes POM), z.T. gelbgrün (Algen). POM ist innerhalb des Korngefüges oder der Matrix lokalisiert.
IV $\log K_{oc} 6,3-6,7$	(keine)	fossiles organisches Material; allochthone bzw. terrestrische Einträge: hoch inkohlte Holzreste, Kohlen, Faserkohlen. Opak, keine Fluoreszenz aber Vitrit-Reflexion im Auflicht-Modus. POM ist innerhalb des Korngefüges oder der Matrix lokalisiert.

^(a) $\log K_{oc}$ (PHE) bei $C_w = 1 \mu\text{g l}^{-1}$; K_{Fr} in $(\mu\text{g kg}^{-1})/(\mu\text{g l}^{-1})$.

Holzresten (Steinkohlestadium), Kohlen (Vitrinite) und Faserkohlen (Fusinite) dominiert wird. Die K_{oc} -Werte dieser Sandsteine und Karbonate sind z.T. deutlich höher ($\log K_{oc}$ bis 6,7). Derartige Komponenten (Fazies IV nach Kleineidam et al., 1998b) wurden im Aquifersystem des Neckartals aber nicht gefunden.

4.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Auswertung der Gleichgewichtssorptionsversuche (Isothermen) ergab deutliche Unterschiede im Sorptionsvermögen der unterschiedlichen Korngrößenfraktionen und Lithokomponenten. Eine relativ hohe Sorption zeigten die kleineren Korngrößen und innerhalb der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente die dunklen Karbonate (Muschelkalke). Extrem stark sorbierende Komponenten wie z.B. der Lias-Tonstein kommen nicht als Komponenten > 1 mm in den fluviatilen Sedimenten des Neckartals vor. Als untergeordnete Bestandteile könnten sie aber die relative hohe Sorption in der Schluff- und

Feinsandfraktion erklären. Als reaktive Fraktionen müssen somit vor allem die dunklen Karbonate (Muschelkalke) und aufgrund ihrer Häufigkeit auch die hellen Karbonate (Jurakalke) genannt werden.

Die Einteilung der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente bezüglich der Sorptionsqualität ihres organischen Materials in drei bzw. vier Gruppen ermöglicht eine Parallelisierung der Gleichgewichtssorptionsversuche mit gut etablierten sedimentgeologischen und kohlenpetrographischen Methoden (KLEINEIDAM et al., 1998b). Mittels diesem Ansatz lassen sich Böden und Sedimente bezüglich der Sorptionsqualität ihrer organischen Bestandteile weit besser charakterisieren als z.B. mit der von YOUNG und WEBER (1995), XING und PIGNATELLO (1996) bzw. WEBER und HUANG (1996) vorgeschlagenen, v.a. auf dem Sorptionsverhalten basierenden und somit operationellen Einteilung in 'amorphous' ('rubbery') und 'condensed' ('glassy') organische Materie.

Innerhalb der untersuchten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente zeigte v.a. das organische Material des Lias-ε und der

Muschelkalke eine hohe Sorptionsqualität bzw. hohe K_{oc} -Werte.

Wie die Ergebnisse ebenfalls zeigten, ist das organische Material selbst innerhalb homogener Komponenten sehr heterogen. Eine direkte Korrelation des K_{oc} mit einer POM-Fazies ist somit nur möglich, wenn diese innerhalb des Sediments dominant ist.

Auch die höheren K_{oc} -Werte der Sedimente aus Gruppe III (dunkle Karbonate und Lias-ε) gegenüber der aus Gruppe II lassen sich nicht ohne weiteres aus der Bestimmung der Kerogenisolate erklären, da für beide ungefähr das gleiche Inkohlungsstadium ermittelt wurde. Unter Umständen führt die Umsetzung des organischen Materials durch Bakterien zu einer Fraktionierung und Abreicherung weniger reaktiver organischer Substanzen und somit zu einer höheren Sorptionsqualität in amorpher organischer Substanz (Gruppe III). Die vergleichsweise niedrigeren K_{oc} -Werte des Lias-ε in den Versuchen mit TCE könnten auf eine bevorzugte Sorption von PAK (PHE) im Vergleich zu anderen hydrophoben organischen Verbindungen zurückgeführt werden (CHIOU et al., 1998). Im Falle der Karbonate entsprachen allerdings die Unterschiede im K_{oc} (PHE und TCE) den unterschiedlichen K_{ow} .

Das Ausmaß der Nichtlinearität der PHE-Sorptionsisothermen läßt sich ebenfalls mit der Fazies des POM erklären (Abb. 4-14 oben). $1/n$ -Werte zwischen 0,67 und 0,79 ergaben sich für die Komponenten der Gruppen II und III (mit Ausnahme der Festgesteinsfragmente von Ruess, 1994). Die Komponenten der Gruppe I waren annähernd linear. KLEINEIDAM (1998) fand für die vier Gruppen des POM eine Abhängigkeit der Nichtlinearität vom K_{oc} . Besonders nichtlinear ($1/n$ ca. 0,4-0,6) waren dabei die Lithokomponenten der Gruppe IV, die durch einen hohen Anteil an Pyrofusiniten oder Vitriniten charakterisiert sind (Abb. 4-14 oben). Das Ausmaß der Nichtlinearität läßt sich ferner (für die nicht oder nur geringfügig makroporösen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente) mit dem Anteil der Mikroporosität an der Gesamtporosität (Abb. 4-

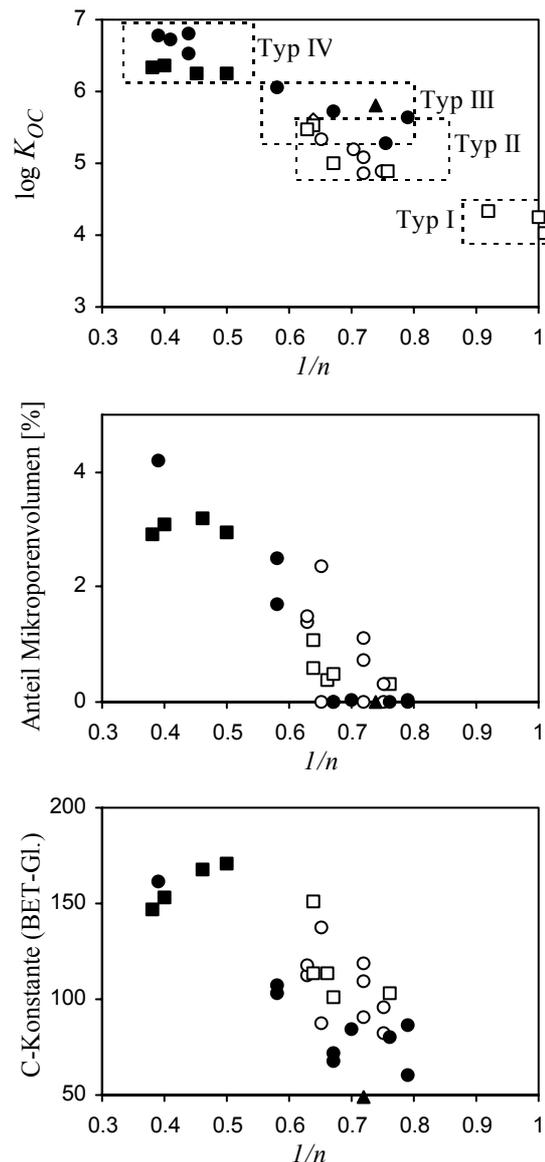


Abb. 4-14: Korrelation der Nichtlinearität ($1/n$) der Sorptionsisothermen (PHE) mit dem $\log K_{oc}$ (oben; modifiziert nach KLEINEIDAM et al., 1998b), dem Anteil des Mikroporenvolumens am Gesamtporenvolumen (Mitte) und der C-Konstante aus der BET-Gleichung (unten). Daten z.T. aus KLEINEIDAM (1998). Geschlossene Quadrate: dunkle Sandsteine; offene Quadrate: helle Sandsteine; geschlossene Kreise: dunkle Kalke; offene Kreise: helle Kalke; Dreieck: Lias-ε.

14 Mitte) und der C-Konstante der BET-Gleichung (Abb. 4-14 unten), ein Maß für die Sorptionsenthalpie bei der N_2 -Adsorption, korrelieren. Beide nehmen ebenfalls mit steigendem K_{oc} zu. Dies legt den Schluß nahe, daß Sorptionsplätze hoher Energie innerhalb der hoch inkohlten Bestandteile des POM lokalisiert sind und diese Bereiche über einen gewissen Anteil an Mikroporosität verfügen

(RÜGNER et al., 1998). Auch ein Beitrag zur Sorption durch eine Schadstoffkondensation in sehr kleinen Poren nach der Polanyi-Adsorptionstheorie könnte die starke Nichtlinearität der Proben des Typs IV erklären (Werth, 1996).

Das Ausmaß der Nichtlinearität sollte zusätzlich eine Abhängigkeit von der relativen Konzentration in der wäßrigen Phase ($C_w/C_{w, sat}$) zeigen (HUANG et al., 1997; WERTH und REINHARD, 1997a; CHIOU und KILE, 1998), da Sorptionsplätze höherer Energie bevorzugt und somit bei niedrigen Konzentrationen belegt werden. Unter der Annahme, daß diese Sorptionsplätze in den höher inkohlten Anteilen des POM lokalisiert sind, ist auch dies konsistent mit der Einteilung des POM aus dieser Arbeit und nach KLEINEIDAM et al. (1998b).

Die in dieser Arbeit gemessenen TCE-Isothermen ergaben etwas niedrigere $1/n$ als im Falle des PHE, obwohl beide Versuchsreihen in einem Bereich von ca. 1-50 % der Wasserlöslichkeit durchgeführt wurden. Dies könnte durch die geringfügig höhere Polarität des TCE erklärt werden. Nach CHIOU und KILE (1998) zeigen polare Verbindungen eine höhere Affinität zu Sorptionsplätzen hoher Energie (und höherer Nichtlinearität). Unter der

Annahme, daß die Schadstoffkondensation (nach der Polanyi-Adsorptionstheorie) zur Sorption beiträgt, könnte die höhere Nichtlinearität auch durch die bessere Porenfüllung und somit einen höheren nichtlinearen Anteil bei der Sorption des TCE (flüssig) im Vergleich zum PHE (Feststoff bei 20 °C) erklärt werden. Ansonsten bestätigen die TCE-Versuche im wesentlichen die aus den PHE-Versuchen gewonnenen Ergebnisse.

Ein Vergleich der Lithokomponenten und der Festgesteinsfragmente aus dem Liefergebiet ergab keine deutlichen Unterschiede bezüglich des Sorptionsvermögens (K_{Fr}) und der Sorptionsqualität (K_{oc}).

Eine a priori Vorhersage der Sorptionskapazität der Lithokomponenten in quartären Sedimenten auf der Basis ihrer f_{oc} -Werte und der Sorptionsqualität des POM setzt somit weitgehende sedimentgeologische und petrographische Kenntnisse der Lithokomponenten oder der Festgesteine in deren Liefergebiet voraus. Im Falle des Neckartal-Aquifersystems und seinem v.a. von triassischen und jurassischen Karbonaten geprägtem Einzugsgebiet sind diese Informationen ausreichend bekannt. Für andere Aquifersysteme müßten diese Informationen durch Untersuchungen bereitgestellt werden.

4.3 Ergebnisse der Sorptionskinetikversuche

Die Prozesse, die zu einer Kinetik bei der Sorption hydrophober organischer Schadstoffe führen, sind noch nicht in allen Einzelheiten bekannt. Es existieren daher verschiedene Erklärungsansätze, die aus der Betrachtung spezieller Systeme oder Untersuchungsansätze resultieren. Die Bestimmung der Sorptionskinetik homogener Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente und die Korrelation der daraus ableitbaren Parameter (Diffusionskoeffizienten) mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Sorbenten (Korngröße, Intrapartikelporosität) trägt daher zum einen zum Prozeßverständnis der Sorptionskinetik in Aquifermaterialien bei. Zum anderen gibt sie Aufschluß darüber, welche Schadstoffmengen in welcher Zeit durch die verschiedenen Komponenten in einem heterogenen System sorbiert werden.

Für alle Kinetikexperimente wurde PHE und für ausgewählte Festgesteinsfragmente auch TCE als Sorptiv verwendet. Die Experimente wurden als Batchversuche mit den homogenen Komponenten in enggestuften Korngrößenfraktionen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Anpassung einer numerischen Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes in radialen Koordinaten (retardierte Porendiffusion) an die experimentell gewonnenen Daten ($K_{d,app}$ oder $K_{d,app}/K_{d,eq}$ über die Zeit t). Die Sorptionskinetik läßt sich in fast allen Fällen

sehr gut mittels diesem Modell beschreiben. Für die Versuche, die das Sorptionsgleichgewicht erreichen, ergeben sich die gleichen $K_{d,eq}$ -Werte (i.d.R. innerhalb eines Fehlers von 10 %), wie sie auch aus der Isotherme bestimmt wurden. Dies bedeutet, daß bei der Kornzerkleinerung keine zusätzlichen Sorptionsplätze geschaffen oder zugänglich gemacht wurden.

4.3.1 Bestimmung der Sorptionskinetik (Diffusionsratenkonstanten)

4.3.1.1 Sorptionskinetik der Lithokomponenten (PHE)

Die Sorptionskinetik verschiedener Lithokomponenten aus Tübingen und Horkheim zeigt Abb. 4-15. Dargestellt sind nur die jeweils größeren Korngrößen (kleine Korngrößen: siehe Anhang II). Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse findet sich in Tab. 4-8.

- Die dunklen Kalke $MsKg/MsKf(T)$ und $MsKg/MsKf(H)$ zeigen aufgrund ihrer niedrigen Intrapartikelporositäten (ϵ) und hoher Verteilungskoeffizienten (K_d) eine sehr langsame Sorptionskinetik und sind somit selbst am Ende des Beobachtungszeitraumes noch weit vom Gleichgewicht entfernt (Tübingen: 550 d; $K_{d,app}/K_{d,eq} = 0,11-0,17$; Horkheim: 1000 d; $K_{d,app}/K_{d,eq} = 0,32-0,41$).
- Eine etwas schnellere Kinetik ergibt sich aufgrund etwas höherer Intrapartikelporositäten und etwas niedrigerer K_d -Werte für die hellen Kalke $JKg/JKf(T)$ und $JKg/JKf(H)$, aber auch

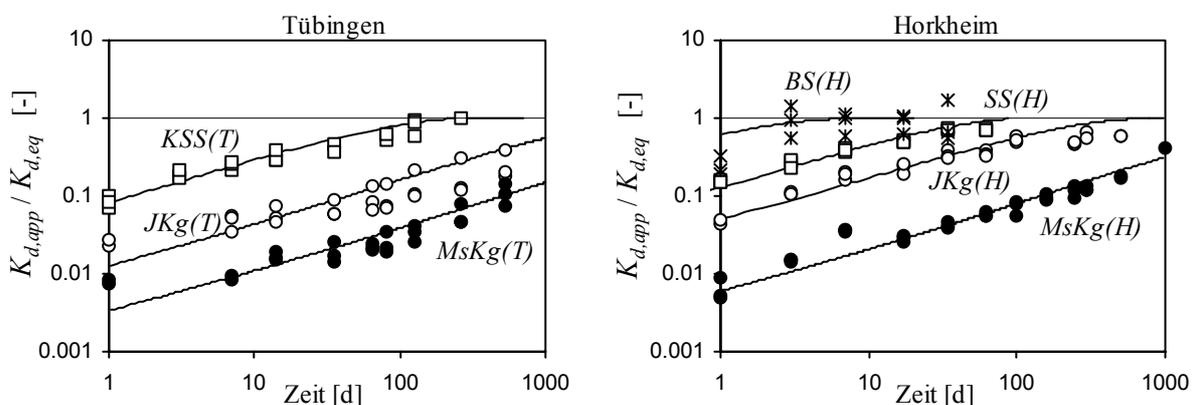


Abb. 4-15: Sorptionskinetik (PHE) verschiedener Lithokomponenten aus Tübingen (links; Radien: $JKg(T)$ und $MsKg(T)$: 0,224 cm, $KSS(T)$: 0,283 cm) und Horkheim (KLEINEIDAM, 1998; rechts; Radius = 0,141 cm).

hier wird das Gleichgewicht innerhalb des Beobachtungszeitraumes nur für Korngrößen < 0,141 cm (Radius) erreicht.

- Hohe ε -Werte führen für die karbonatisch gebundenen Sandsteine $KSS(T)$ und $SS(H)$ und vor allem für den nur gering sorbierenden quarzitären Sandstein $BS(H)$ zu einer schnellen Sorptionskinetik.
- Die Sorptionskinetik von Qz ist sehr schnell und kann daher nicht über das Porendiffusionsmodell ausgewertet werden.

4.3.1.2 Sorptionskinetik der Festgesteinsfragmente (PHE)

Die Bestimmung der Sorptionskinetik verschiedener Festgesteinsfragmente aus dem Liefergebiet diente in erster Linie der Ermittlung der Korngrößenabhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten (siehe Kap. 4.4.1), wofür die Versuche mit den Festgesteinsfragmenten OM , MB , LE und RH in unterschiedlichen Korngrößen durchgeführt wurden. Desweiteren ermöglicht sie einen Vergleich mit der Sorptionskinetik der Lithokomponenten aus den fluviatilen Sedimenten. An dieser Stelle wurden auch Daten von RUESS (1994) neu (numerisch) ausgewertet (Anhang II) und in die Betrachtungen mit einbezogen. In Tab. 4-8 sind die Ergebnisse aufgelistet. Für alle Festgesteinsfragmente sind die Kornradien gegenüber dem geometrischen Mittel aus den Siebkorngrößen um den Faktor 1,41 nach unten korrigiert. Dies geht zurück auf die unterschiedlichen Kornverteilungskurven von gebrochenem gegenüber gerundetem (z.B. Sande und Kiese) Material (ROSIN und RAMMLER, 1934; KITTLEMAN, 1964).

Die Festgesteinsfragmente zeigen dieselbe Abhängigkeit der Sorptionskinetik von der Lithologie wie die Lithokomponenten.

- Eine vergleichsweise langsame Sorptionskinetik zeigen die dunklen Kalke (OM , MKc).
- Eine etwas schnellere Kinetik zeigen die hellen Kalke MB , UK und MKa .

- Eine sehr schnelle Sorptionskinetik ergibt sich für die gering sorbierenden quarzitären Sandsteine mit hoher Porosität (RH , R und B). Allerdings ergeben sich aufgrund der geringen Sorption hier höhere experimentelle Fehler.

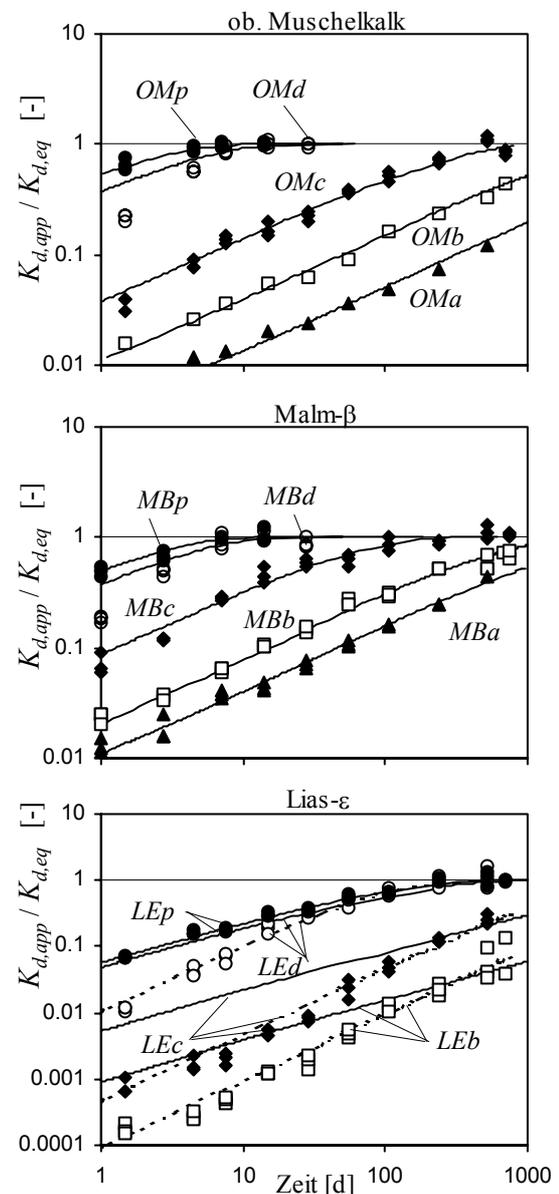


Abb. 4-16: Sorptionskinetik (PHE) verschiedener Korngrößen der Festgesteinsfragmente OM (oben), MB (Mitte) und LE (unten). Radien: OMa/MBa : 0,354 cm; $OMb/MBb/LEb$: 0,178 cm; $OMc/MBc/LEc$: 0,050 cm; $OMd/MBd/LEd$: 0,0063 cm; OMp : 0,0012 cm, MBp : 0,0016 cm; LEp : 0,0023 cm. Für die Versuchsreihen OMa und OMb sind die Mittelwerte aus drei Versuchsreihen dargestellt. Die Anpassung der numerischen Lösung berücksichtigt im Falle von LEd nur Daten > 10 d und für LEb und LEc > 200 d. Die gestrichelten Linien stellen Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Ratenkonstanten (k) dar.

Tab. 4-8: Ergebnisse der Sorptionskinetikexperimente (PHE) der verschiedenen Lithokomponenten aus Horkheim und Tübingen und von Festgesteinsfragmenten aus der Umgebung von Tübingen.

Probe:	Radius a [cm]	ε [-]	$D_a/a^2 / (k)$ [s ⁻¹]	τ_f [-]	m [-]	D_e [cm ² s ⁻¹]	D' [-]	$K_{d,eq}$ [l kg ⁻¹]
Tübingen								
<i>MsKg (T)</i>	0,224	0,0057	$2,3 \cdot 10^{-11}$	167	2,0	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-05}$	64
<i>MsKf (T)</i>	0,128	0,0051	$5,0 \cdot 10^{-11}$	221	2,1	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-05}$	61
<i>JKg (T)</i>	0,224	0,016	$2,7 \cdot 10^{-10}$	109	2,2	$8,7 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-04}$	24
<i>JKf (T)</i>	0,128	0,016	$3,0 \cdot 10^{-10}$	289	2,4	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-05}$	26
<i>KSS (T)</i>	0,282	0,080	$8,9 \cdot 10^{-09}$	17	2,1	$2,7 \cdot 10^{-08}$	$4,7 \cdot 10^{-03}$	17
Horkheim (a)								
<i>MsKg (H)</i>	0,141	0,0070	$8,5 \cdot 10^{-11}$	127	2,0	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-05}$	72
<i>MsKf (H)</i>	0,112	0,0070	$1,5 \cdot 10^{-10}$	135	2,0	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-05}$	60
<i>JKg (H)</i>	0,141	0,012	$3,6 \cdot 10^{-11}$	60	1,9	$1,2 \cdot 10^{-09}$	$2,0 \cdot 10^{-04}$	6,2
<i>JKf (H)</i>	0,112	0,012	$7,6 \cdot 10^{-10}$	48	1,9	$1,5 \cdot 10^{-09}$	$2,6 \cdot 10^{-04}$	5,9
<i>SS (H)</i>	0,141	0,080	$2,3 \cdot 10^{-08}$	60	2,6	$7,7 \cdot 10^{-09}$	$1,3 \cdot 10^{-03}$	6,7
<i>BS (H)</i>	0,141	0,10	$3,6 \cdot 10^{-07}$	14	2,1	$4,1 \cdot 10^{-08}$	$7,3 \cdot 10^{-03}$	1,9
Festgesteine aus Liefergebiet (c)								
<i>OMa</i>	0,354	0,0094	$3,0 \cdot 10^{-11}$	26	1,7	$2,1 \cdot 10^{-09}$	$3,6 \cdot 10^{-04}$	203
<i>OMb</i>	0,178	0,0094	$2,1 \cdot 10^{-10}$	17	1,6	$3,3 \cdot 10^{-09}$	$5,7 \cdot 10^{-04}$	184
<i>OMc</i>	0,050	0,0094	$2,0 \cdot 10^{-09}$	24	1,7	$2,2 \cdot 10^{-09}$	$3,9 \cdot 10^{-04}$	166
<i>OMd</i>	0,0063	0,0094	$1,5 \cdot 10^{-07}$	38	1,8	$1,4 \cdot 10^{-09}$	$2,5 \cdot 10^{-04}$	93
<i>OMp</i>	0,0012	0,0094	$3,5 \cdot 10^{-07}$	334	2,2	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-05}$	114
<i>MBa</i>	0,354	0,019	$2,3 \cdot 10^{-10}$	23	1,8	$4,7 \cdot 10^{-09}$	$8,1 \cdot 10^{-04}$	61
<i>MBb</i>	0,178	0,019	$7,9 \cdot 10^{-10}$	30	1,8	$3,6 \cdot 10^{-09}$	$6,2 \cdot 10^{-04}$	55
<i>MBc</i>	0,050	0,019	$9,8 \cdot 10^{-09}$	40	1,9	$2,7 \cdot 10^{-09}$	$4,6 \cdot 10^{-04}$	41
<i>MBd</i>	0,0063	0,019	$1,6 \cdot 10^{-07}$	224	2,4	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-05}$	30
<i>MBp</i>	0,0016	0,019	$2,9 \cdot 10^{-07}$	1516	2,8	$7,1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-05}$	37
<i>RHb</i>	0,178	0,11	$2,7 \cdot 10^{-07}$	71	2,9	$8,8 \cdot 10^{-09}$	$1,5 \cdot 10^{-03}$	0,39
<i>RHc</i>	0,050	0,096	$5,2 \cdot 10^{-07}$	613	3,7	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-04}$	0,25
<i>RHd</i>	0,0063	0,0060	$8,0 \cdot 10^{-07}$	974	2,3	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-06}$	0,43
<i>LEb</i>	0,178	0,05	$2,7 \cdot 10^{-12}$ ($1,1 \cdot 10^{-09}$)	6,2	1,6	$4,8 \cdot 10^{-08}$	$8,2 \cdot 10^{-03}$	425000
<i>LEc</i>	0,050	0,05	$5,7 \cdot 10^{-11}$ ($5,5 \cdot 10^{-09}$)	5,5	1,6	$5,3 \cdot 10^{-08}$	$9,2 \cdot 10^{-03}$	237000
<i>LEd</i>	0,0063	0,05	$2,7 \cdot 10^{-09}$ ($1,3 \cdot 10^{-07}$)	13	1,9	$2,3 \cdot 10^{-08}$	$4,0 \cdot 10^{-03}$	115200
<i>LEp</i>	0,0023	0,05	$4,5 \cdot 10^{-09}$ ($1,5 \cdot 10^{-07}$)	79	2,5	$3,7 \cdot 10^{-09}$	$6,5 \cdot 10^{-04}$	65410
Festgesteine bearbeitet v. Ruess (b,c)								
<i>UK</i>	0,050	0,0062	$2,3 \cdot 10^{-09}$	110	1,9	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-05}$	22
<i>MKc</i>	0,050	0,0071	$1,1 \cdot 10^{-09}$	40	1,7	$1,0 \cdot 10^{-09}$	$1,8 \cdot 10^{-04}$	145
<i>MKa</i>	0,050	0,012	$5,2 \cdot 10^{-09}$	308	2,3	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-05}$	6,2
<i>B</i>	0,050	0,11	$2,7 \cdot 10^{-07}$	172	3,3	$3,7 \cdot 10^{-09}$	$6,4 \cdot 10^{-04}$	2,3
<i>R</i>	0,050	0,10	$1,4 \cdot 10^{-07}$	486	3,7	$1,2 \cdot 10^{-09}$	$2,1 \cdot 10^{-04}$	1,4

(a) Proben aus Horkheim, bearbeitet von KLEINEIDAM (1998); (b) Proben bearbeitet von RUESS (1994), Daten z.T. in Grathwohl (1998); (c) Radien der Festgesteinsfragmente sind gemäß ihrer Rosin-Kornverteilungskurve (ROSIN und RAMMLER, 1934; KITTLEMAN, 1964) um den Faktor 1,41 gegenüber dem geometrischen Mittel aus den Siebkorngrößen nach unten korrigiert.

- Der extrem stark sorbierende Lias- ε verfügt über eine extrem langsame Sorptionskinetik.

Für die karbonatischen Festgesteinsfragmente *OM* und *MB* war die Bestimmung der

Sorptionskinetik und somit der Korngrößenabhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten in allen zur Verfügung stehenden Korngrößen (*a-b-c-d-p*) möglich (Abb. 4-16 oben/Mitte).

Die Auswertung der Sorptionskinetik des Rhätsandsteins (dargestellt im Anhang II) war aufgrund der schnellen Kinetik und der niedrigen Sorption für die kleinste Korngröße (*RHp*) nicht möglich, da das Gleichgewicht schon im Zeitraum der ersten Beprobungen (1-3 d) erreicht wurde.

Die Sorptionskinetik des Lias-ε (Abb. 4-16 unten) folgt nur für die kleinste (*LEp*) und für spätere Zeiten (> 10 Tage) für die zweitkleinste (*LEd*) Korngröße (Radius: 0,0023 cm und 0,0063 cm) dem Porendiffusionsmodell. Die Kinetik der größeren Körner läßt sich nicht durch das Porendiffusionsmodell beschreiben, sondern folgt Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Ratenkonstanten *k* (Tab. 4-8). Die sehr starke Sorption führt hier wahrscheinlich trotz regelmäßigem aber nicht kontinuierlichem Schütteln der Probengefäße zur Ausbildung einer Schicht (Film) mit erniedrigter Konzentration unmittelbar an der Grenze des Kornes zur wäßrigen Phase. Diese Schicht kann vor allem zu frühen Zeiten (fern des Gleichgewichts) diffusionslimitierend (Filmdiffusion) wirken und führt somit für die größeren Körner zumindest anfangs zu einer verminderten Schadstoffaufnahme im Vergleich zur retardierten Porendiffusion. Zur Auswertung der zwei größeren Korngrößen (*LEb* und *LEc*) wurden deshalb nur die Daten der letzten 2 bis 3 Beprobungen (> 200 d) herangezogen.

4.3.1.3 Sorptionskinetik der Festgesteinsfragmente (TCE)

Die Sorptionskinetikversuche mit TCE ermöglichen zum einen den Vergleich mit der Sorptionskinetik von PHE. Desweiteren sollte mittels der schnelleren Sorptionskinetik von TCE geklärt werden, ob sich auch für die größeren Korngrößen bei Erreichen des Sorptionsgleichgewichts annähernd die gleichen $K_{d,eq}$ -Werte ergeben, wie sie auch aus der Isotherme bestimmt wurden, oder ob durch die Kornzerkleinerung vorher nicht zugängliche Sorptionsplätze erschlossen werden. Die Versuche wurden an drei der

Festgesteinsfragmente (*OM*, *MB*, *LE*) z.T. ebenfalls in verschiedenen Korngrößen durchgeführt. Abb. 4-17 (oben) zeigt die Ergebnisse der Sorptionskinetik der karbonatischen Festgesteinsfragmente *OMb/c* und *MBb* (Korngröße 4-6,3 bzw. 1-2 mm; die Verwendung der Korngröße 8-12,5 mm war in 'flame sealed' Ampullen nicht möglich). In Tab. 4-9 sind die Ergebnisse aufgelistet.

Aufgrund der geringeren Sorptionsneigung des TCE und der damit verbundenen schnelleren Kinetik erreichen die Karbonate das Sorptionsgleichgewicht innerhalb des Versuchszeitraums (28 d).

Trotz des bei geringerer Sorption höheren experimentellen Fehlers ist deutlich, daß das Sorptionsgleichgewicht auch für die größeren Korngrößen bei denselben $K_{d,eq}$ -Werten erreicht wird, wie sie aus der Isotherme bestimmt wurden. Somit werden durch die Kornzerkleinerung keine in den größeren Körnern womöglich nicht zugängliche Sorptionsplätze erschlossen.

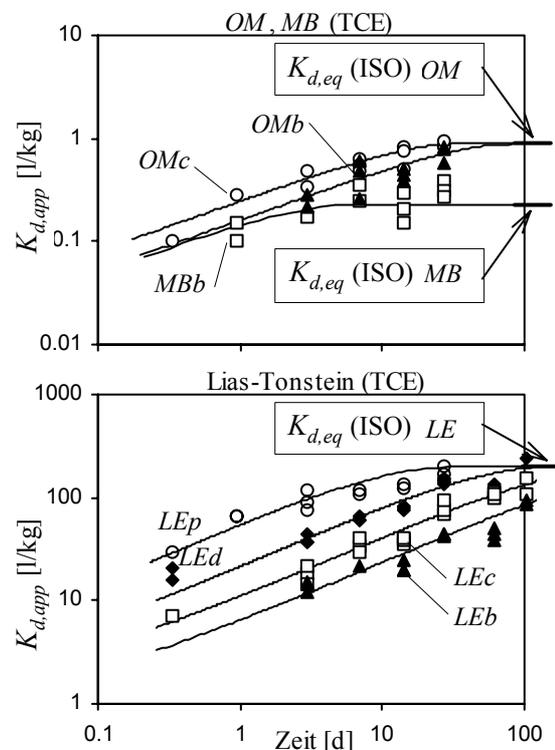


Abb. 4-17: Sorptionskinetik (TCE) der karbonatischen Festgesteinsfragmente (oben) und des Lias-ε (unten). Radien: *OMb/MBb/LEb*: 0,178 cm; *OMc/LEc*: 0,050 cm; *LEd*: 0,0063 cm; *LEp*: 0,0023 cm.

Tab. 4-9: Ergebnisse der Sorptionskinetikexperimente (TCE) der verschiedener Festgesteinsfragmente.

Probe	Radius a [cm]	ϵ [-]	D_a/a^2 [s ⁻¹]	τ_f [-]	m [-]	D_e [cm ² s ⁻¹]	D' [-]	$K_{d,eq}^{(b)}$ [l kg ⁻¹]
Festgesteine aus Liefergebiet ^(a)								
<i>OMb</i>	0,178	0,0094	$3,7 \cdot 10^{-08}$	28	1,7	$2,8 \cdot 10^{-09}$	$3,3 \cdot 10^{-04}$	0,90
<i>OMc</i>	0,050	0,0094	$8,2 \cdot 10^{-08}$	155	2,1	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{-05}$	0,90
<i>MBb</i>	0,178	0,019	$6,0 \cdot 10^{-07}$	14	1,7	$1,2 \cdot 10^{-08}$	$1,4 \cdot 10^{-03}$	0,22
<i>LEb</i>	0,178	0,05	$1,7 \cdot 10^{-09}$	(17)	(2,0)	$(2,5 \cdot 10^{-08})$	$(2,9 \cdot 10^{-03})$	203
<i>LEc</i>	0,050	0,05	$4,4 \cdot 10^{-09}$	(84)	(2,5)	$(5,1 \cdot 10^{-09})$	$(6,0 \cdot 10^{-04})$	203
<i>LEd</i>	0,0063	0,05	$1,4 \cdot 10^{-08}$	(1675)	(3,5)	$(2,5 \cdot 10^{-10})$	$(3,0 \cdot 10^{-05})$	203
<i>LEp</i>	0,0023	0,05	$7,3 \cdot 10^{-08}$	(2336)	(3,6)	$(1,8 \cdot 10^{-10})$	$(2,2 \cdot 10^{-05})$	203

(a) Radien der Festgesteinsfragmente sind gemäß ihrer Rosin-Kornverteilungskurve (ROSIN und RAMMLER, 1934; KITTLEMAN, 1964) um den Faktor 1,41 gegenüber dem geometrischen Mittel aus den Siebkorngrößen nach unten korrigiert.

(b) Die $K_{d,eq}$ -Werte einer lithologischen Gruppe sind aufgrund identischer Wasser/Einwaage-Verhältnisse gleich.

Die TCE-Sorptionskinetik des Lias-Tonsteins (Abb. 4-17 unten) läßt sich im Gegensatz zur Sorptionskinetik mit PHE in allen Korngrößen sehr gut mittels der numerischen Lösung der retardierten Intrapartikelporendiffusion beschreiben. Aufgrund der wesentlich geringeren Sorption tritt keine Limitierung der Sorptionskinetik durch die Filmdiffusion auf. Trotz der schnelleren Sorptionskinetik des TCE erreicht nur die kleinste Korngröße das Sorptionsgleichgewicht innerhalb des Versuchszeitraumes von 104 d.

4.3.2 Massenbilanzen

Die Berechnung der sorbierten Massen in den verwendeten Batchversuchen beruhte auf der Abnahme der Konzentration in der wäßrigen Phase. Erst die Extraktion der Feststoffphase mit heißem Methanol (BALL et al., 1997) nach Versuchsende ermöglicht eine Massenbilanzierung. Damit wird sichergestellt, daß neben der Sorption des Schadstoffes an der Feststoffphase keine weiteren Prozesse wie z.B. biotischer oder abiotischer Abbau der Zielsubstanz beteiligt sind.

Die gemessenen Wiederfindungsraten (PHE) der hellen Kalke und der Sandsteine lagen zwischen 94 % und 116 %, die der dunklen Kalke und des Lias- ϵ zwischen 58 % und 118 % (Abb. 4-18). Die etwas niedrigeren Werte (Tab. 4-10) ergaben sich dabei für die größeren

Korngrößen der stark sorbierenden Komponenten ($D_a/a^2 < 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$), was aller Voraussicht nach auf eine zu geringe Extraktionsdauer (3 d) zurückzuführen ist.

Die Wiederfindungsraten (TCE) des Lias- ϵ (Tab. 4-10) betragen 72 -90 %, die des dunklen

Tab. 4-10: Massenbilanzen der Sorptionskinetikversuche mit PHE und TCE.

Probe	a [cm]	WR [%]	Probe	a [cm]	WR [%]
mit PHE					
dunkle Kalke			helle Kalke		
<i>MsKg(T)</i>	0,224	72	<i>JKf(T)</i>	0,128	116
<i>MsKf(T)</i>	0,128	58	<i>JKg(H)</i>	0,141	106/117
<i>MsKg(H)</i>	0,141	87/115	<i>JKf(H)</i>	0,112	95
<i>MsKf(H)</i>	0,112	98/104	<i>MBb</i>	0,178	97/117
<i>OMb</i>	0,178	70/71	<i>MBb</i> (des)	0,178	93
<i>OMb</i> ^(des)	0,178	97	<i>MBc</i>	0,05	93/99
<i>OMc</i>	0,05	88/104	<i>MBp</i>	p	98
<i>OMP</i>	p	112/123			
Lias-Tonstein			Sandsteine		
<i>LEb</i>	0,178	64/92	<i>KSS(T)</i>	0,282	102
<i>LEc</i>	0,05	89/105	<i>KSS</i> ^(des)	0,282	101
<i>LEp</i>	p	111	<i>SS(H)</i>	0,141	92/97
mit TCE					
<i>LEb</i>	0,178	85/89	<i>LEd</i>	0,0063	87/90
<i>LEc</i>	0,05	72/79	<i>OMb</i>	0,178	58

WR: Wiederfindungsrate; ^(des) aus Desorptionsversuchen mit anschließender Extraktion; p: pulverisiertes Material; (H): KLEINEIDAM (1998).

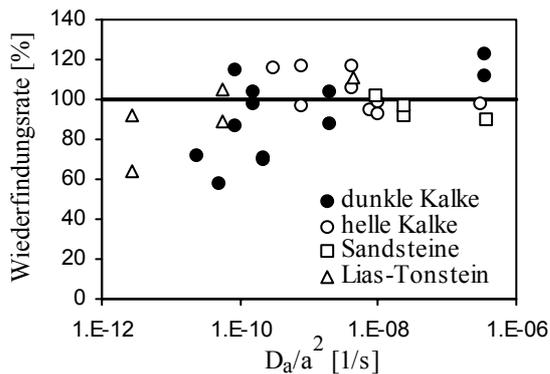


Abb. 4-18: Wiederfindungsraten (PHE) aus der Feststoffphasen-Extraktion der Proben aus den Kinetikversuchen aufgetragen gegen D_a/a^2 .

Kalks (*OMb*) 58 %. Die hohe Flüchtigkeit des TCE bedingt hier wahrscheinlich schon beim Probenausbau Verluste der Zielsubstanz, womit die gemessenen Werte auch für die größeren Korngrößen eine vollständige Extraktion darstellen.

4.3.3 Desorptionskinetik und Thermodynamik

Anhand der Desorption der Proben *OMb*, *MBb* und *KSS(T)*, an denen zuvor unter definierten Bedingungen im Batchversuch die Sorptionskinetik mit PHE bestimmt wurde (Tab. 4-11), sollte ermittelt werden, inwieweit Sorptionsprozesse reversibel sind oder ob es zumindest teilweise zu einer resistenten Sorption von Schadstoffen kommen kann wie z.B. von KAN et al. (1997) oder WERTH und REINHARD (1997) beschrieben wurde.

Die Auswertung erfolgte über den Vergleich der im Experiment gemessenen Frachten (F_{des}) mit der aus dem numerischen Modell berechneten Vorhersage. Die numerische Berechnung beruht auf der Anpassung des numerischen Modells auf die Sorptionskinetikexperimente unter Berücksichtigung der ab Einsetzen der Desorption veränderten Randbedingungen. Die vorherige Einstellung des Sorptionsgleichgewichts ist dabei keine Voraussetzung, da das Modell neben der Nichtlinearität der Sorption auch die

Konzentrationsprofile innerhalb des Korns berücksichtigt. Die Desorptionsdauer bei der Temperatur von 20°C betrug 90 d. Zur Bestimmung der Sorptionsenthalpien (ΔH) wurde daraufhin die Temperatur stufenweise von 20°C bis 70°C erhöht. Abb. 4-19 zeigt die Ergebnisse.

Die gemessenen Frachten (F_{des}) innerhalb der ersten 90 d (20°C) des hellen Kalksteins *MBb* und des Sandsteins *KSS(T)* stimmen sehr gut mit der numerisch berechneten Vorhersage überein. Für den dunklen Kalk *OMb* ergeben sich im Experiment geringfügig höhere F_{des} als über das numerische Modell vorhergesagt wurden. Eine resistent sorbierte Schadstofffraktion müßte jedoch zu einer verringerten Fracht führen. Die Sorption der untersuchten Proben scheint somit innerhalb

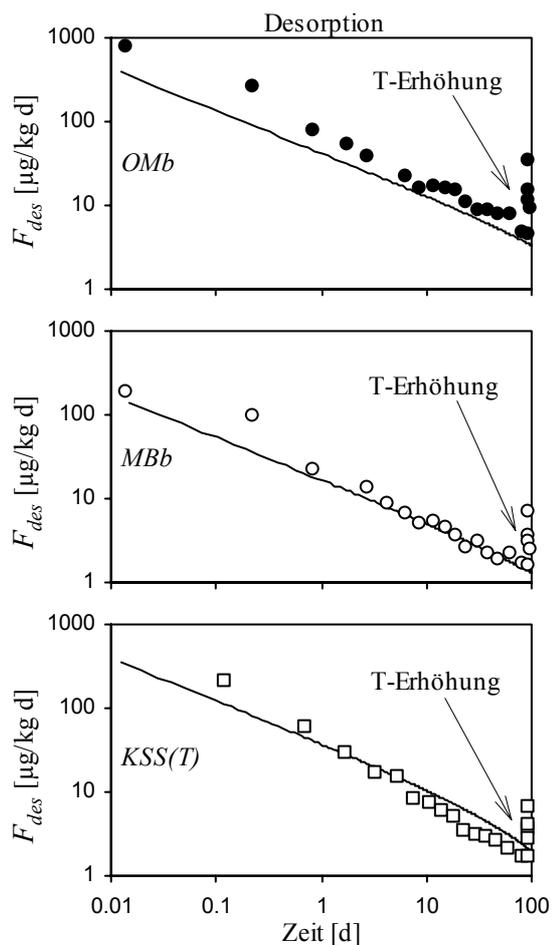


Abb. 4-19: Desorptionskinetik (PHE) der Proben aus den Sorptionskinetikexperimenten: *OMb* (oben), *MBb* (Mitte) und *KSS(T)* (unten). Der steile Anstieg der experimentell bestimmten Frachten bei ca. 90 d ist auf den ersten Temperaturanstieg von 20°C auf 30°C zurückzuführen.

Tab. 4-11: Desorptionsversuche (PHE): Sorptionsenthalpien und sorbierte Schadstoffmassen im Korn zu definierten Zeitpunkten.

Probe	OMb	MBb	KSS
Sorption: (20°C)			
Dauer [d]	631	681	480
$K_{d,app}/K_{d,eq}$ [-]	0,56	0,72	1,0
M/M_{eq} [-]	0,94	0,97	1,0
Desorption: 20°C (0-90 d), nach 90 d 30°C			
$M/M_{eq(90d)}$ [-]	0,53	0,61	0,40
$\Delta H_{(20/30)}$ [kJ mol ⁻¹]	-45	-30	-48
Desorption: 30°C (90-100 d), nach 100 d 40°C			
$M/M_{eq(100d)}$ [-]	0,48	0,57	0,33
$\Delta H_{(30/40)}$ [kJ mol ⁻¹]	-49	-42	-46
Desorption: 40°C (100-140 d), nach 140 d 50°C			
$M/M_{eq(140d)}$ [-]	0,31	0,41	0,17
$\Delta H_{(40/50)}$ [kJ mol ⁻¹]	-37	-49	-41
Desorption: 50°C (140-163 d), nach 163 d 70°C			
$M/M_{eq(163d)}$ [-]	0,24	0,34	0,13
$\Delta H_{(50/70)}$ [kJ mol ⁻¹]	-46	n.b.	n.b.
Desorption: 70°C (163-180 d)			
$M/M_{eq-180d}$ [-]	0,11	0,19	0,05

Zur Berechnung von ΔH siehe Kap. 3.3.4. Die Wiederfindungsraten (WR) aus der Methanolextraktion nach Versuchsende sind in Tab. 4-10 aufgelistet.

des untersuchten Zeitabschnittes von 90 d bzw. für eine bestimmte Fraktion der sorbierten Masse vollständig reversibel zu sein. Ob die nach 90 d noch verbliebene sorbierte Schadstoffmasse (im Durchschnitt 50 %; Tab. 4-11) vollständig reversibel desorbiert, kann aus den Versuchen nicht ermittelt werden.

Aus den stufenweisen Temperaturerhöhungen (20 - 70°C) während des Desorptionsprozesses und den daraus resultierenden Änderungen der F_{des} wurden (analog einer Arrhenius-Beziehung) die Sorptionsenthalpien (ΔH) ermittelt (Tab. 4-11). Eine Voraussetzung dieser Berechnungen ist allerdings eine quasi konstante Schadstoffkonzentration innerhalb des Systems während der Temperaturerhöhung, was bei den vorliegenden Desorptionsversuchen nicht gegeben war. Deshalb sind die bestimmten Sorptionsenthalpien nur als eine erste Näherung zu sehen.

Die ΔH -Werte der untersuchten Proben liegen im Bereich von -40 kJ mol⁻¹ und somit deutlich über Werten, die für den Prozeß des 'partitioning' (-18,2 kJ mol⁻¹) zu erwarten wären (SCHWARZENBACH et al., 1993). REISINGER (1995) und MERKEL (1996) fanden Sorptionsenthalpien von ca. -30 kJ mol⁻¹ für Lias-ε (TCE) bzw. einen f_{oc} -reichen (anthropogenen) Sand (PHE).

Bei niedrigen Feststoffkonzentrationen wären vor allem bei deutlich nichtlinearer Sorption höhere Sorptionsenthalpien als für höhere Konzentrationen zu erwarten. Dies ist aber nach den vorliegenden Werten (Tab. 4-11) nicht der Fall.

Aus Desorptionsversuchen mit dunklen Kalken und Sandsteinen (Lithokomponenten aus dem Einzugsgebiet der Alpen) errechneten sich Sorptionsenthalpien von -70 bis -80 kJ mol⁻¹ (KLEINEIDAM, 1998). Diese Lithokomponenten waren durch einen hohen Anteil an Inertiniten (Kohlen und Faserkohlen) charakterisiert, die für die hohen Sorptionsenthalpien verantwortlich sein könnten. Ein im Vergleich mit der numerischen Vorhersage zu frühes Einbrechen der desorbierenden Massenflüsse dieser Proben könnte auf eine resistent bzw. irreversibel sorbierte Fraktion hindeuten.

Durch die Temperaturerhöhung (bis 70°C) und den daraus resultierenden Steigerungen der desorbierenden Massenflüsse können die Proben innerhalb des Versuchszeitraums (100 d) annähernd vollständig (80-95 %) desorbiert werden (Tab. 4-11). Vollständige Massenbilanzen ergaben sich aus der Extraktion mit heißem Methanol nach Versuchsende. Die Wiederfindungsraten betragen um 100 %.

4.3.4 Zusammenfassung

Die Sorptionskinetik (PHE und TCE) fast aller untersuchten Proben läßt sich sehr gut mit der numerischen Lösung der retardierten Porendiffusion beschreiben. Deutliche Unterschiede ergaben sich im Verhalten der unterschiedlichen Lithokomponenten und

Festgesteinsfragmente. Eine relativ langsame Kinetik aufgrund geringer Intrapartikelporositäten und hoher Sorptionsneigung zeigen die dunklen Karbonate (Muschelkalke). Eine etwas schnellere Kinetik ergibt sich aufgrund etwas höherer Intrapartikelporositäten und etwas niedrigerer K_d -Werte für die hellen Karbonate (Jurakalke). Hohe Intrapartikelporositäten und relativ niedrige K_d -Werte führen zu einer schnellen Kinetik der Sandsteine. Die karbonatischen Festgesteinsfragmente ergaben etwas niedrigere Tortuositätsfaktoren und somit eine etwas schnellere Kinetik als die Lithokomponenten aus den fluviatilen Sedimenten. Dies wurde auf die etwas höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisse der gebrochenen Materialien im Vergleich zu gerundeten Körnern zurückgeführt. Weitere deutliche, z.B. verwitterungsbedingte Unterschiede ergaben sich nicht.

Die in den Kinetik- und Gleichgewichtsversuchen erreichten $K_{d,eq}$ -Werte waren innerhalb eines geringen Fehlers gleich. Mittels der Kinetikversuche mit TCE, das über eine deutlich schnellere Sorptionskinetik verfügt, konnte dies auch für die größeren Korngrößen bestätigt werden. Eine Zunahme der Sorption durch die Kornverkleinerung kann dadurch ausgeschlossen werden.

Die Elution der untersuchten Proben folgt der aus den Sorptionsexperimenten berechneten Desorptionskinetik (Vorhersage). Sorption und Desorption scheinen somit für die in dieser Arbeit betrachteten Massenanteile (ca. 50 %) vollständig umkehrbar. Die Sorptionsenthalpien sind mit ca. 40 kJ mol⁻¹ relativ hoch und könnten auf die Existenz von Sorptionsplätzen höherer Energie innerhalb des gereiften organischen Materials (OM-Fazies II-IV) hindeuten.

Massenbilanzen nach Versuchsende ergaben sowohl für die Sorptions- als auch für die darauffolgenden Desorptionsversuche Wiederfindungsraten um 100 % als Indiz für die Wahl sehr gut geeigneter Versuchsaufbauten.

4.4 Diskussion der Sorptionskinetikversuche

4.4.1 Abhängigkeit der Sorptionskinetik von der Korngröße

Das Porendiffusionsmodell sagt für homogene Sorbenten unterschiedlicher Korngröße gleiche Diffusionskoeffizienten (D_a) bzw. eine quadratische Abhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten (D_a/a^2) vom Kornradius voraus (WU und GSCHWEND, 1986; BALL und ROBERTS, 1991b). Dies wurde anhand der Sorptionskinetikversuche mit den sehr homogenen Festgesteinsfragmenten in unterschiedlichen Korngrößen untersucht (vgl. Kap. 4.3.1.2). Da D_a/a^2 im Batchversuch bei nichtlinearer Sorption von der Konzentration in der wäßrigen Phase abhängt, lassen sich die Werte für die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen nicht unmittelbar vergleichen. Vergleichen lassen sich für ein einheitliches Sorptiv (z.B. PHE) die von der Konzentration in der wäßrigen Phase unabhängigen effektiven Diffusionsratenkonstanten (D_e/a^2 ; mit $D_e = D_a \alpha$; siehe Tab. 4-4). Abb. 4-20 veranschaulicht die Ergebnisse.

Im Falle der Karbonate ist eine quadratische Abhängigkeit der effektiven Diffusionsratenkonstanten (D_e/a^2) vom Kornradius (a) für Kornradien $> 0,0063$ cm (OM) bzw. $> 0,05$ cm (MB) gegeben. Die Schadstoffaufnahme der kleineren Korngrößen wird durch einen im Vergleich zur retardierten Porendiffusion um 1 bis 2 Größenordnungen langsameren Prozeß limitiert, wodurch auch unrealistisch hohe Tortuositätsfaktoren resultieren.

Bei diesem Prozeß handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um die Diffusion in das partikuläre organische Material (POM), das innerhalb der Festgesteinsfragmente vorliegt (Intrasorbentdiffusion). Da die 'Porengrößen' innerhalb des POM voraussichtlich im Bereich der Moleküldurchmesser der diffundierenden Substanzen liegen, nimmt BRUSSEAU (1991) an, daß die Intrasorbentdiffusion gegenüber der Intrapartikel-porendiffusion deutlich

verlangsamt ist. Auch WEBER und HUANG (1996) und HUANG und WEBER (1997) nehmen für die Diffusion in 'kondensierter organischer Materie' verlangsamte Diffusionskoeffizienten an. Daß die Intrasorbentdiffusion die Schadstoffaufnahme bei der Sorptionskinetik der kleineren Korngrößen limitiert, wird durch die mikroskopische Auswertung der Kerogenisolate gestützt:

Die an Präparaten der Korngröße 4-6,3 mm bestimmten Partikelgrößen des organischen Materials lagen im Bereich von mehreren μm bis mehreren Zehner μm und waren somit nur eine Größenordnung kleiner oder in der gleichen Größenordnung wie die Korngrößen der kleinsten Festgesteinsfragmente (vgl. Kap. 4.1.2.2). Dies entspricht den typischen Korngrößen kohlenstoffhaltiger Partikel (im Bereich von 10-100 μm) aus der anthropogenen Verbrennung von Holz, wie aus Untersuchungen von Sedimenten des Michigan-Sees bekannt ist (KARLS und CHRISTENSEN, 1998). Zwar muß davon ausgegangen werden, daß durch die Kornzerkleinerung ($< 0,0063 \text{ cm}$) die organischen Partikel z.T. ebenfalls zerkleinert werden, die verbleibenden Partikelgrößen des organischen Materials aber ausreichen können, um in Verbindung mit den langsameren Diffusionskoeffizienten innerhalb des POM ($D_{a,POM}$) die Schadstoffaufnahme ins Korn zu limitieren.

In diesem Fall sind die effektiven Diffusionsratenkonstanten nicht das Ergebnis der Intrapartikelporendiffusion sondern der Intrasorbentdiffusion (Abb. 4-21) und somit von den jeweiligen Partikelgrößen (a_{POM}) des organischen Materials abhängig.

Der Unterschied zwischen den zwei Karbonaten, deren quadratische Abhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten von der Korngröße für Kornradien $> 0,0063 \text{ cm}$ (*OM*) bzw. $> 0,05 \text{ cm}$ (*MB*) gegeben ist, kann durch die verschiedene Ausbildung des organischen Materials in diesen Sedimenten erklärt werden. In den Muschelkalken (*OM*) dominiert amorphes POM, das sehr fein verteilt vorliegt (maximale Partikelgrößen im Kerogenisolat

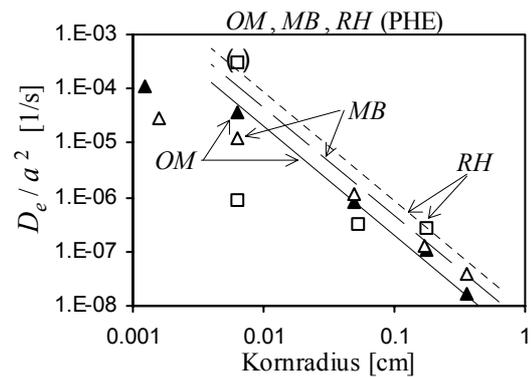


Abb. 4-20: Abhängigkeit der Sorptionskinetik (PHE) der Festgesteinsfragmente *OM*, *MB* und *RH* vom Kornradius (D_e/a^2 vs. a). Die Linien repräsentieren berechnete Werte auf der Basis des D_e der größten Korngröße. Wert in Klammern: D_e/a^2 der Probe *RHd* berechnet auf der Basis gleicher Porosität wie die größeren Körner.

liegen bei 10-15 μm). In den Malmkalken (*MB*) herrscht allochthones und autochthones palynomorphes POM (Algen, inkohlte Holzreste) mit maximalen Partikelgrößen von 15 x 60 μm vor.

Der Rhätsandstein (*RH*) zeigt keine quadratische Abhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten vom Kornradius (Abb. 4-20) sondern ist nahezu unabhängig davon ($a^{0,4}$). Ein niedriger f_{oc} (0,04 mg g^{-1}) und $\log K_{oc}$ (4,43) sprechen dagegen, daß die Sorptionskinetik durch Diffusion in das organische Material limitiert wird. Andererseits ist der Rhätsandstein makroskopisch durch eine intensive, durch Eisenhydroxidausfällungen verursachte Bänderung charakterisiert. Diese ist wahrscheinlich das Resultat einer früheren Bakterienaktivität und deshalb oft mit einer Akkumulation organischen Materials assoziiert (LOVLEY, 1991), welches somit vor allem in der niedrig porösen Matrix (Zement) lokalisiert sein dürfte (die Herstellung eines Kerogenisolates war aufgrund des niedrigen f_{oc} -Wertes nicht möglich).

Eine Erklärung der nicht quadratischen Abhängigkeit der effektiven Ratenkonstanten vom Kornradius ist die Limitierung der Sorptionskinetik durch die Diffusion in die niedrig poröse Matrix der hochporösen Sandsteine (Abb. 4-21). Diese Interpretation wird durch folgende Überlegungen gestützt:

Intrapartikel-Porendiffusion:

Mikritische Karbonate (kleine Korngrößen):
+ Diffusion in partikuläres organisches
Material (Intrasorbent-Porendiffusion)

Hochporöse Sandsteine:
+ Diffusion in niedrig poröse Bereiche der
Feststoffmatrix (mit evtl. akkumuliertem
organischem Material)

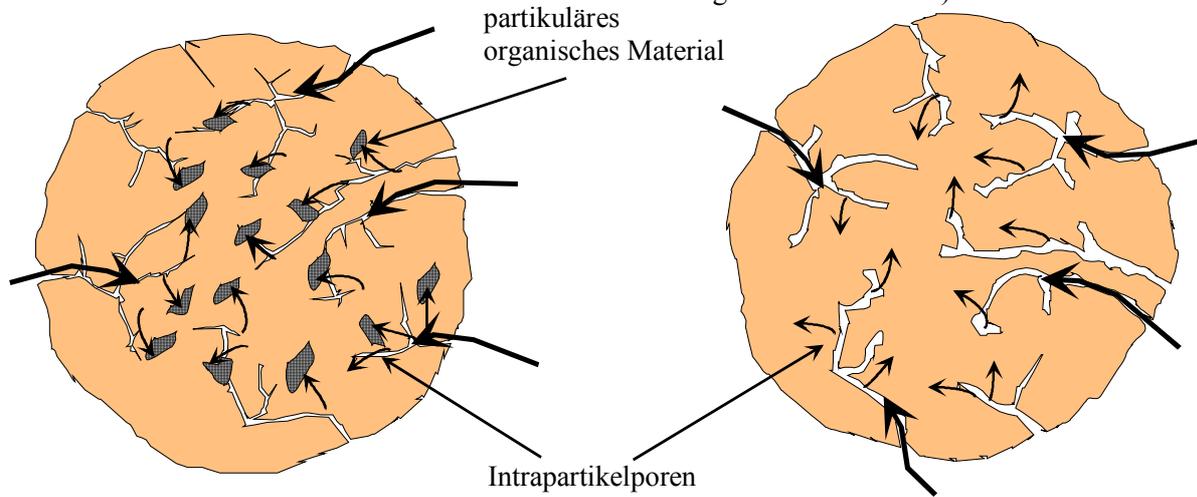


Abb. 4-21: Schematische Darstellung des diffusiven Schadstofftransports im Intrapartikelporenraum poröser Lithofragmente. Ob der die Sorptionskinetik limitierende Prozeß die Intrapartikelporendiffusion oder ein untergeordneter Prozeß (Diffusion in partikuläres organisches Material oder niedrig poröse Bereiche der Feststoffmatrix) ist, hängt vom Verhältnis der Diffusionsratenkonstanten und somit vor allem von der Korngröße der Lithokomponenten oder Festgesteinsfragmente ab.

Die Herstellung der kleinsten untersuchten Korngröße (*RHd*) führte zu einem vollständigen Verlust der Makroporosität. In diesem Fall ist eine quadratische Abhängigkeit der Ratenkonstanten vom Kornradius nicht zu erwarten. Für einen auf der Basis der Intrapartikelporosität der größeren Körner korrigierten Wert (Abb. 4-20: Wert in Klammern) ergibt sich dagegen wieder eine quadratische Abhängigkeit der Ratenkonstanten vom Kornradius.

Ob die Sorptionskinetik durch die Diffusion in die niedrig porösen Bereiche limitiert wird, ist für die Sandsteine ebenfalls eine Frage der Korngröße der untersuchten Proben. Für deutlich größere Körner des Rhätsandsteins sollte sich eine quadratische Abhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten von der Korngröße ergeben.

Der Lias- ϵ (*LE*, Abb. 4-22) zeigt für TCE als Sorptiv ebenfalls keine quadratische Abhängigkeit der Sorptionskinetik vom Kornradius ($a^{0,8}$). Für PHE als Sorptiv ist die scheinbare quadratische Abhängigkeit der effektiven Diffusionsratenkonstanten vom

Kornradius eventuell das Produkt zu niedrig bestimmter Diffusionsratenkonstanten der zwei größeren Korngrößen (*LEb* und *LEc*), deren Sorptionskinetik nicht dem Porendiffusionsmodell folgte, sondern voraussichtlich durch Filmdiffusion limitiert wurde (vgl. Kap. 4.3.1.2). Eine quadratische Abhängigkeit der effektiven Diffusionsratenkonstanten vom Kornradius scheint somit nicht gegeben. Auch REISINGER (1995) fand für Lias- ϵ in Desorptionsexperimenten (TCE) nur eine geringe Abhängigkeit der Ratenkonstanten vom Kornradius.

Die mikroskopische Auswertung des Kerogenisolates ergab, daß das POM des Lias- ϵ vorwiegend amorph ausgebildet ist und aus vergleichsweise kleinen Partikeln besteht. Unter der Annahme, daß ca. 50 % des organischen Materials aus Kohlenstoff besteht, (SCHWARZENBACH et al., 1993) ergeben sich bei einem f_{oc} von 0,15 für den Lias- ϵ in etwa gleiche Volumenanteile mineralischer Feststoffe und organischer Materie. Die verbleibende Intrapartikelporosität (5 %) ist für

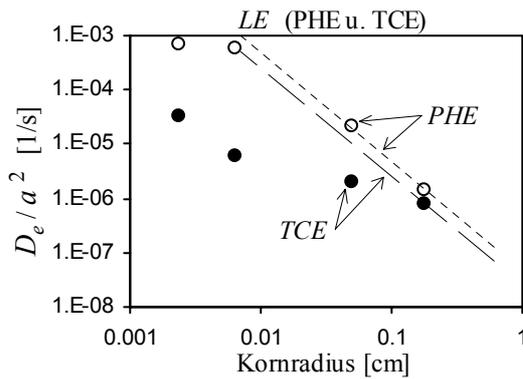


Abb. 4-22: Abhängigkeit der Sorptionskinetik (PHE und TCE) des Lias-ε vom Kornradius. Linien repräsentieren berechnete Werte auf der Basis des D_e der größten Korngröße. D_{aq} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]: PHE: $5,9 \cdot 10^{-06}$; TCE $8,4 \cdot 10^{-06}$.

einen Tonstein ungewöhnlich niedrig. Im Vergleich dazu verfügen z.B. der Opalinuston (Dogger-β) oder ein Tonstein aus dem mittleren Keuper (Bunte Mergel; km 3) über Gesteins- bzw. Intrapartikelporositäten von 17 % bzw. 15 % (N_2 -Adsorption). Das organische Material des Lias-ε wird somit mehr oder weniger als Bindemittel (in Form von Agglomeraten) innerhalb des Mineralverbands aus Ton- und Karbonatmineralen bzw. als Porenfüllung vorliegen.

Diese Annahmen und der hohe $\log K_{oc}$ -Wert (5,80) sprechen folglich dafür, daß die Sorptionskinetik in allen untersuchten Korngrößen durch Diffusion in Bereiche mit agglomeriertem organischem Material limitiert wird (dies entspräche in etwa einer Kombination der zwei in Abb. 4-21 vorgeschlagenen Prozesse). Daß sich trotzdem eine (wenn auch nicht quadratische) Abhängigkeit der D_e/a^2 vom Kornradius ergibt, könnte auf eine unterschiedliche Korngröße der Agglomerate (a_{POM}) in den unterschiedlichen Korngrößenfraktionen des Lias-ε zurückgeführt werden. Diese letztendlich diffusionswirksame Strecke wird wahrscheinlich bei der Kornzerkleinerung deutlich verringert.

Ausgehend von den aus der mikroskopischen Bestimmung ermittelten Partikelgrößen des organischen Materials und den gemessenen D_e/a^2 lassen sich für die kleinsten Korngrößen (Pulver) der Karbonate (MBp , OMP) und des

Lias-ε (LEp), deren Sorptionskinetik von der Diffusion in das POM limitiert wurde, die scheinbaren Diffusionskoeffizienten ($D_{a,POM}$) im organischen Material berechnen.

$$D_{a,POM} = \frac{D_a}{a^2} a_{POM}^2 \quad \text{Gl. 4-1}$$

Der Partikelradius des POM (a_{POM}) ist für das pulverisierte Material nicht genau bekannt. Im Falle der Karbonate wurde der auf der Basis der mikroskopischen Untersuchungen (an der Korngrößenfraktion 4 - 6,3 mm) ermittelte Partikelradius des POM (1/4 des geometrischen Mittels der maximalen Partikelgrößen) nochmals um den Faktor zwei reduziert, um der Zerkleinerung beim Pulverisieren Rechnung zu tragen. Für den Lias-ε wurde aufgrund der oben genannten Überlegungen (organisches Material als Bindemittel bzw. Porenfüllung) für a_{POM} der 1/2 Kornradius als diffusionswirksame Strecke eingesetzt.

Die $D_{a,POM}$ (PHE) sind für die Karbonate ca. 2 - 3 Größenordnungen kleiner als die D_a aus der Porendiffusion der Korngrößen > 1 mm (Tab. 4-12). Für den Lias-ε hingegen sind sie nur eine Größenordnungen kleiner oder in der selben Größenordnung (hier wird die Sorptionskinetik in allen Korngrößen durch die Diffusion in das POM limitiert).

Die im Vergleich zu den Malmkalken kleineren Werte für $D_{a,POM}$ des Muschelkalks und des Lias-ε lassen sich durch deren höhere Sorptionskapazität ($\epsilon + K_d \rho$) erklären. Unter der Annahme, daß die Porosität des POM hier vernachlässigt werden kann und dessen Trockenraumdichte ungefähr 1 g cm^{-3} beträgt, ergibt sich als Sorptionskapazität näherungsweise $K_{oc}/2$. Aus dieser Überlegung berechnen sich für die drei Proben (nach Gl. 4-2) relativ einheitliche effektive Diffusionskoeffizienten ($D_{e,POM}$) innerhalb des POM ($1,7 - 2,5 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, siehe Tab. 4-12).

$$D_{e,POM} = D_{a,POM} K_{OC} / 2 \quad \text{Gl. 4-2}$$

Diese auf einer groben Abschätzung beruhenden Werte für $D_{e,POM}$ sind relativ groß,

Tab. 4-12: Mittlere Partikelradien (a_{POM}) und Diffusionskoeffizienten ($D_{a,POM}$ bzw. $D_{e,POM}$) des partikulären organischen Materials (POM) der Festgesteinsfragmente *OM*, *MB* und *LE*.

Probe	a [cm]	a_{POM} [cm]	D_a/a^2 [s ⁻¹]	log K_{oc} [-]	$D_{a,POM}$ [cm ² s ⁻¹]	$D_{e,POM}$ [cm ² s ⁻¹]	t_{90} [d]
<i>MBp</i> (PHE)	0,0016	0,00038	$2,9 \cdot 10^{-07}$	5,09	$4,1 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-09}$	5
<i>OMp</i> (PHE)	0,0012	0,00015	$3,5 \cdot 10^{-07}$	5,63	$8,1 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-09}$	4,5
<i>LEp</i> (PHE)	0,0023	0,0012	$4,5 \cdot 10^{-09}$	5,80	$6,1 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-09}$	290
<i>LEp</i> (TCE)	0,0023	0,0012	$7,6 \cdot 10^{-08}$	3,33	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	15

Die mittleren Partikelradien (a_{POM}) der Karbonate berechnen sich aus 1/4 des geometrischen Mittels der maximalen Partikelgrößen aus der mikroskopischen Bestimmung nochmals reduziert um den Faktor zwei um der Zerkleinerung beim Pulverisieren Rechnung zu tragen. Für den Lias-ε wurde als a_{POM} der 1/2 Kornradius eingesetzt (Agglomerate). t_{90} ist die Zeit bis zur 90 %igen Einstellung des Sorptionsgleichgewichts im Batchversuch.

so daß angenommen werden kann, daß ähnlich wie im Falle der untersuchten Festgesteinsfragmente auch für Proben mit etwas größeren a_{POM} und höheren K_{oc} - Werten (z.B. die dunklen Sandsteine und Karbonate aus dem Einzugsgebiet der Alpen; siehe Kleineidam, 1998) die Diffusion in das POM relativ schnell ist und sie somit beim Transport von Schadstoffen im Grundwasser keine entscheidende Bedeutung spielt. t_{90} , die Zeit bis zur 90 %igen Einstellung des Sorptionsgleichgewichts im Batchversuch (siehe Tab. 4-12) beträgt z.B. bei den untersuchten Proben mit Ausnahme des Lias-ε (PHE) nur wenige Tage.

Für TCE als Sorptiv ergibt sich für den Lias-ε unter den gleichen Annahmen ein deutlich kleinerer Wert für $D_{e,POM}$ (Tab. 4-12). Der Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Sorptiva läßt sich möglicherweise durch den größeren Moleküldurchmesser (6,8 Å) des TCE erklären. Diffusionskoeffizienten innerhalb des organischen Materials sind nach BRUSSEAU et al. (1991) stärker als Diffusionskoeffizienten im Wasser (Intrapartikelporosendiffusion) von den Eigenschaften des Sorptivs abhängig.

4.4.2 Abhängigkeit der Sorptionskinetik von der Intrapartikelporosität

Aus der Intrapartikelporosität (ϵ) und den über die numerische Modellierung der Sorptionskinetik bestimmten Tortuositätsfaktor (τ_f) läßt sich die Diffusivität ($D' = \epsilon/\tau_f$)

berechnen. D' hängt nur von den Eigenschaften des porösen Mediums (Lithokomponenten, Festgesteinsfragmente) ab und ist demnach unabhängig von der Wahl des Sorptivs. Für verschiedene Sorptiva lassen sich effektive Diffusionskoeffizienten (D_e) auf der Basis der Diffusionskoeffizienten im Wasser (D_{aq}) berechnen ($D_e = D' D_{aq}$). Da die Diffusion in Wasser analog zur elektrischen Leitfähigkeit in porösen Medien zu sehen ist (KLINKENBERG, 1951), kann D' in erster Näherung aus der Intrapartikelporosität abgeschätzt werden (Archie's Law, ARCHIE, 1942). In verschiedenen Arbeiten wurde annähernd eine quadratische Abhängigkeit ($m = 2$) von der Intrapartikelporosität bestimmt (ENGELHARDT, 1960; WAKAO und SMITH, 1962; GRATHWOHL, 1998; KLEINEIDAM, 1998). Abb. 4-23 zeigt die Ergebnisse für die verschiedenen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente aus den PHE und TCE- Versuchen.

Die bestimmten Diffusivitäten bzw. Tortuositätsfaktoren (siehe Tab. 4-8) der karbonatischen Lithokomponenten $MsKg/f(T)$, $MsKg/f(H)$, $JKg/f(T)$ und $JKg/f(H)$ und Festgesteinsfragmente $OMa/b/c/d$, MKc , MKa , $MBa/b/c$, UK zeigen für PHE als Sorptiv größtenteils eine sehr gute Übereinstimmung mit Archie's Law. Die Diffusivitäten der karbonatischen Festgesteinsfragmente sind im Durchschnitt geringfügig höher als die der Lithokomponenten. Dies kann evtl. auf das höhere Oberflächen/Volumen-Verhältnis von gebrochenem Material gegenüber gerundeten Körnern zurückgeführt werden.

Die Porenradienverteilung im Meso- und Makroporenbereich scheint für die Diffusion nicht von Bedeutung zu sein. Ein Einfluß durch sterische Effekte ('steric hinderance') durch die z.T. in geringem Ausmaß vorhandenen Mikroporen ergibt sich ebenfalls nicht.

Die Korngrößen $\leq 0,0063$ cm (*OMP*) bzw. $\leq 0,05$ cm (*MBd/p*) ergeben zu niedrige D' , da hier die Sorptionskinetik durch Intrasorbentdiffusion (Abb. 4-20 u. 4-21) limitiert ist und somit die Gültigkeit von Archie's Law nicht zu erwarten ist (vgl. Kap. 4.4.1).

Die Sandsteine (Lithokomponenten: *KSS(T)*, *SS(H)*; *BS(H)*) und Festgesteinsfragmente: *RHb/c*, *R*, *B*) zeigen für PHE größtenteils keine gute Übereinstimmung mit Archie's Law. Die bestimmten Diffusivitäten sind meist zu niedrig bzw. die Tortuositätsfaktoren zu hoch. Eine Erklärung könnte die Limitierung der Sorptionskinetik durch die Diffusion in die niedrig poröse Matrix der hoch porösen Sandsteine (Abb. 4-21 u. 4-22) und die Lokalisierung des POM in diesen Bereichen sein (vgl. Kap. 4.4.1). Dafür spricht folgende Überlegung:

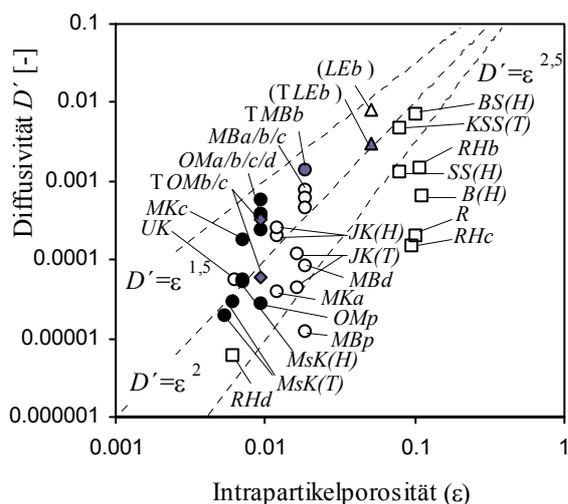


Abb. 4-23: Abhängigkeit der Diffusivität (D') von der Intrapartikelporosität (ϵ) der Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente (Archie's Law). PHE-Versuche: schwarze Kreise = dunkle Kalke (Muschelkalke); weiße Kreise = helle Kalke (Jurakalke); Quadrate = Sandsteine; Dreiecke = Lias- ϵ . TCE-Versuche (T): Graue Signaturen.

Die Kornzerkleinerung führt bei der Probe *RHd* zum vollständigen Verlust der Makroporosität. Unter Berücksichtigung der verbleibenden (Matrix-) Porosität und des Kornradius als diffusionswirksame Strecke ergibt sich wiederum eine gute Übereinstimmung mit Archie's Law ($m = 2,3$).

Aus Untersuchungen quartärer Ablagerungen des Alpenvorlandes ist bekannt, daß im Falle hochporöser Sandsteine auch die Intrasorbentdiffusion (auch für Korngrößen > 1 mm) der die Sorptionskinetik steuernde Prozeß sein kann (KLEINEIDAM, 1998). Diese Sandsteine enthielten hohe Anteile an groben Fusiniten (Faserkohlen).

Die hier für TCE bestimmten Diffusivitäten und Tortuositätsfaktoren (Tab. 4-9) ergaben für die größeren karbonatischen Festgesteinsfragmente (*OMB*, *MBb*) in etwa gleiche Werte wie für PHE und sind somit ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Archie's Law (Abb. 4-23). Die Gültigkeit des Porendiffusionsmodells vorausgesetzt, ist ein solches Verhalten zu erwarten, da beide Parameter (D' und τ_f) nur von den Eigenschaften des porösen Mediums und nicht von der Wahl des Sorptivs abhängen.

Zum Vergleich sind in Abb. 4-23 auch die D' (PHE und TCE) von *LEb* dargestellt. Hier wurde vermutet, daß die Schadstoffaufnahme wahrscheinlich durch Intrasorbentdiffusion in agglomeriertem organischem Material und für PHE zusätzlich zu frühen Zeiten durch die Filmdiffusion limitiert wurde. Trotz dieser Limitierungen zeigt sich, daß die Werte für D' (PHE) des Lias- ϵ verhältnismäßig groß sind, obwohl die Intrasorbentdiffusion der im Verhältnis zur Porendiffusion langsamere Prozeß sein sollte. Eine mögliche Interpretation ist, daß sich durch den hohen Volumenanteil des organischen Materials, in dem voraussichtlich die Diffusion stattfindet (Intrasorbentdiffusion), eine deutlich höhere effektive Porosität ergibt, als sie durch die N_2 -Adsorption und die Hg-Intrusion (5 %) bestimmt wurde. Ähnliche Beobachtungen ergaben sich auch bei der Bestimmung der Sorptionskinetik tertiärer Braunkohlen

(KLEINEIDAM, 1998). Der im Falle des TCE niedrigere Wert für D' ließe sich mit den im Vergleich zu PHE kleineren Diffusionskoeffizienten innerhalb des POM erklären.

Möglich wäre auch, daß die größte Korngröße des Lias- ϵ (4-6,3 mm) im Vergleich zur diffusionswirksamen Strecke innerhalb des POM bereits ausreichend groß ist und somit die Intrapartikelporendiffusion der limitierende Prozeß bei der Sorptionskinetik ist. Dafür spricht, daß die Werte für D' (PHE und TCE) ähnlich sind.

4.4.3 Zusammenfassung

Die für Intrapartikel-Porendiffusion erwartete quadratische Abhängigkeit der Diffusionsratenkonstanten (D_e/a^2) von der Korngröße existiert im Falle der untersuchten karbonatischen Festgesteinsfragmente über weite Bereiche des Korngrößenspektrums. Für sehr kleine Korngrößen und für den f_{oc} -reichen Lias- ϵ ist die Intrasorbentdiffusion der die Sorptionskinetik limitierende Prozeß.

Effektive Diffusionskoeffizienten (D_e) lassen sich für die untersuchten karbonatischen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente über Archie's Law aus der Intrapartikelporosität (ϵ) ableiten. Für die Sandsteine gilt dies nur bedingt. Hier ist in vielen Fällen die Diffusion in die niedrig poröse Matrix der hoch porösen Sandsteine (Doppel-Porositäts-Modell; Abb. 4-21) der die Sorptionskinetik limitierende Prozeß.

Als Ergebnis aus den vorliegenden Sorptionskinetikexperimenten kann festgehalten werden, daß in den meisten Fällen poröser Aquifermaterialien oder Festgesteinsfragmente die Sorptionskinetik hydrophober organischer Verbindungen mittels der retardierten Intrapartikelporendiffusion erklärt und prognostiziert werden kann. Eine Sorptionskinetik, die langsamer ist, als es aus der Intrapartikeldiffusion und Archie's Law zu erwarten wäre, ist entweder das Produkt der Intrasorbentdiffusion oder der Diffusion in

niedrig poröse Bereiche hoch poröser Sandsteine (RÜGNER et al., 1998). Die in verschiedenen Arbeiten geäußerte Annahme, daß die Diffusion in Mikroporen die sehr langsame Sorptionskinetik in Böden oder Sedimenten erklären kann (FARRELL und REINHARD, 1994b; HARMON und ROBERTS, 1994, AROCHA et al., 1996; WERTH und REINHARD, 1997b) konnte nicht bestätigt werden, da die untersuchten Materialien nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß mikroporös waren. Andererseits wird vermutet, daß das organische Material an sich einem mikroporösen Medium in vieler Hinsicht sehr ähnlich ist, v.a. wenn es sich dabei um Vitrinite oder Pyrofusinite (Kohlen oder hoch inkohlte Holzreste) handelt (RÜGNER et al., 1998; KLEINEIDAM, 1998). Auch WEBER und HUANG (1996) und LEBOEUF und WEBER (1997) halten es für wahrscheinlich, daß 'kondensierte organische Materie' über eine mikroporöse Struktur verfügt. Allerdings ließen sich diese mikroporösen Strukturen nicht quantitativ über die N_2 -Adsorption bestimmen (DE JONGE et al., 1996; CHIOU und KILE, 1998). Als Synthese dieser Überlegungen wäre eine Limitierung der Sorptionskinetik durch die verlangsamte Diffusion in mikroporöse Bereiche innerhalb des POM in vielen Fällen denkbar, v.a. wenn es sich um Sorbenten mit hohen f_{oc} -Werten oder großem, hoch inkohlem POM (Inertinite) handelt. Innerhalb der Aquifersedimente des Neckartals, deren Lithokomponenten nur wenig oder keine Inertinite enthalten, dürfte dieser Prozeß aber nicht von entscheidender Bedeutung sein.

4.5 Sorptionskinetik in heterogenen Aquifermaterialien

Die numerische Modellierung der Sorptionskinetik in homogenen Lithokomponenten oder Festgesteinsfragmenten und die daraus ableitbaren empirischen Korrelationen führten zu einer Erweiterung des Verständnisses der die Sorptionskinetik steuernden Prozesse. Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann die Sorptionskinetik in heterogenen Aquifermaterialien, wie sie die quartären Sedimente (v.a. Sande und Kiese) des Neckartals darstellen, numerisch simuliert und somit der Lithokomponentenansatz verifiziert werden.

Eine Modellierung der Sorptionskinetik organischer Verbindungen in heterogenen Mischungen gelang nach neueren Untersuchungen auch über die Annahme von log normal oder gamma verteilten Diffusionsratenkonstanten (Pedit und Miller, 1994; Chen und Wagenet, 1995; Haggerty und Gorelick, 1995; Werth et al., 1997). Dieser Ansatz ergab zwar eine gute Übereinstimmung mit Daten zur Schadstoffaufnahme in heterogenen Sedimenten, erlaubt aber keine Vorhersage der Ratenkonstantenverteilung, da er einer mechanistischen Betrachtungsweise entbehrt.

Der Lithokomponentenansatz hingegen basiert auf der Annahme, daß sich die Sorptionskinetik in heterogenen Aquifermaterialien aus einer Superposition der Schadstoffaufnahme der unterschiedlichen Lithokomponenten und ihrem Beitrag zur Gesamtsorption ergibt (GRATHWOHL und KLEINEIDAM, 1995; KLEINEIDAM et al., 1998a). Die Sorptionskinetik läßt sich dabei aus den physikalischen Parametern (Korngröße, Intrapartikelporosität, Tortuosität) und der Sorptionskapazität (Isothermenparameter) der verschiedenen Lithokomponenten und ihrem Beitrag zur Gesamtsorption berechnen (Vorhersage).

Abb. 4-24 zeigt die Schadstoffaufnahme (PHE) in dem heterogenen sandigen Kies *NKT*

(Korngrößenfraktion 0,063-8,0 mm der Probe aus dem Neckartal bei Tübingen).

Eingabeparameter des Multikomponentenmodells sind neben der Startkonzentration und dem Wasser/Feststoff-Verhältnis der Kornradius (a), die Mineraldichte (d_s), die Intrapartikelporosität (ϵ) und der Tortuositätsfaktor (τ_f) der unterschiedlichen Komponenten (Tab. 4-1 und Anhang I). Letzterer wurde nach Archie's Law (ARCHIE, 1942) als reziproker Wert der Intrapartikelporosität berechnet. Für die Sandsteine (3,4 Gewichts-%) und die kleinste Korngrößenfraktion (2,8 Gewichts-%) wird τ_f dadurch wahrscheinlich unterschätzt, was sich aber aufgrund der geringen Massenanteile wenig auswirkt. Die Sorptionskapazität wird über die Eingabe der Isothermen-

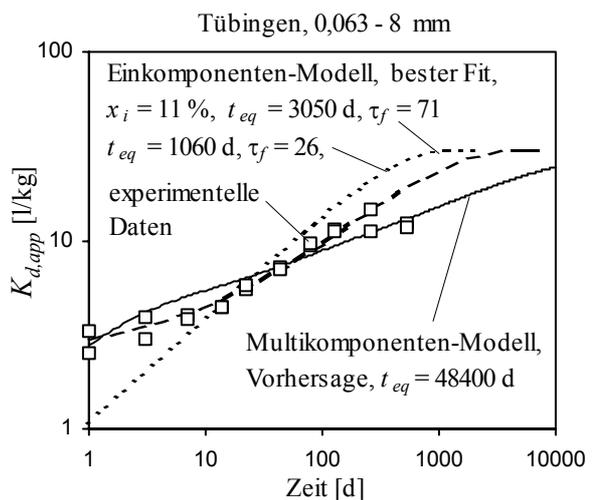


Abb. 4-24: Sorptionskinetik (PHE) des heterogenen sandigen Kieses *NKT* im Batchversuch.

Die numerische Simulation (Vorwärtsmodellierung) der Sorptionskinetik mittels des Multikomponentenmodells beruht auf 16 verschiedenen Komponenten, wobei die Korngrößenklassen 0,063-0,125, 0,125-0,25, 0,25-0,5 und 0,5-1 mm jeweils eine Komponente darstellen. Für die Korngrößenklassen 1-2, 2-4 und 4-8 mm, die insgesamt 67 % der Gesamtprobe ausmachen, wurde zusätzlich eine Einteilung in die vier dominanten Lithokomponentenklassen (*MsK*, *JK*, *KSS*, *Qz*) vorgenommen (Anhang IIIa).

Die gestrichelten Linien repräsentieren die besten Anpassungen der numerischen Lösung eines Einkomponentenmodells auf die experimentellen Daten ohne/mit Berücksichtigung einer spontan sorbierenden Fraktion (x_i).

t_{eq} ist die Zeit bis zur 99%igen Einstellung des Sorptionsgleichgewichts.

parameter (K_{Fr} und l/n) der unterschiedlichen Komponenten (Tab. 4-4 und Tab. 4-6) berechnet.

Die numerische Anpassung im Falle des Einkomponentenmodells basiert auf gemittelten Werten der physikalischen Parameter (Tab. 4-1) und der Isothermenparameter (Tab. 4-4) unter Verwendung des Tortuositätsfaktors als Fittingparameter. Die verwendeten Parameter sind zur besseren Übersicht im Anhang IIIa zusammengestellt. Als Ergebnis kann folgendes festgehalten werden:

- Die Numerische Simulation (Vorhersage) der Sorptionskinetik mittels einem Multi-komponentenmodell stimmt gut mit den experimentellen Daten überein.
- Wird die Heterogenität der Probe nicht berücksichtigt (Einkomponentenmodell), kann eine sinnvolle Übereinstimmung des numerischen Modells mit den experimentellen Daten nur für ein bestimmtes Zeitintervall (z.B. 10-100 d) erreicht werden. Eine bessere Übereinstimmung (bis ca. 250 d) ergibt sich durch die Einführung einer spontan sorbierenden Fraktion (x_i). Die Zeit bis zur 99 %igen Gleichgewichtseinstellung der Sorption bzw. Desorption würde aber in beiden Fällen bei weitem unterschätzt, da ein Einkomponentenmodell das Langzeitverhalten der Sorption (Komponenten mit großer Korngröße, kleiner Intrapartikelporosität und hoher Sorptionskapazität) nicht berücksichtigen kann.

Auch im Falle einer enggestuften Korngrößenfraktion kann es zu Artefakten bei der Bestimmung der Sorptionskinetik kommen, wenn die Heterogenität des Sediments nicht ausreichend berücksichtigt wird.

Abb. 4-25 zeigt berechnete Schadstoff-aufnahmen (PHE) der Korngrößenfraktion 2-4 mm aus Horkheim.

Das Multikomponentenmodell berücksichtigt wiederum die physikalischen Parameter (a , d_s , ε und τ_f) und die Isothermenparameter (K_{Fr} und l/n) der fünf petrographisch unterschiedlichen Komponenten (Tab. 4-1 und Tab. 4-4). τ_f wird

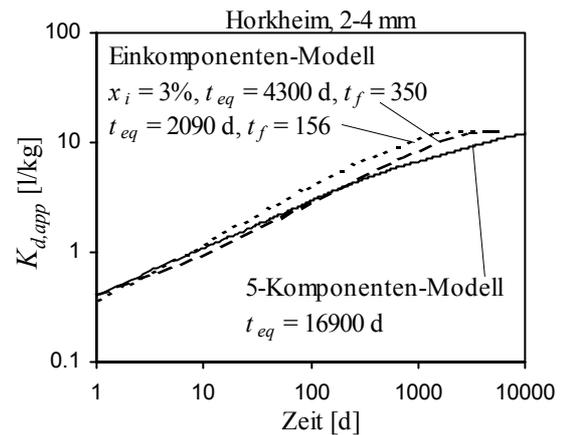


Abb. 4-25: Simulation der Sorptionskinetik (PHE) im Batchversuch der Korngrößenfraktion 2-4 mm aus Horkheim.

Die Simulation (Vorhersage) beruht auf 5 petrographisch unterschiedlichen Komponenten (Lithokomponentenklassen: MsK , JK , BS , SS , Qz ; Anhang IIIb).

Die gestrichelten Linien repräsentieren die besten Anpassungen der numerischen Lösung eines Einkomponentenmodells auf die berechneten Daten zwischen 1 und 10 d ohne Berücksichtigung einer spontan sorbierenden Fraktion (x_i) bzw. zwischen 50 und 500 d mit Berücksichtigung von x_i .

t_{eq} ist die Zeit bis zur 99 %igen Einstellung des Sorptionsgleichgewichts.

nach Archie's Law als reziproker Wert der Intrapartikelporosität berechnet. Die numerischen Anpassungen des Einkomponentenmodells basieren auf gemittelten Werten der physikalischen Parameter und der Isothermenparameter unter Verwendung des Tortuositätsfaktors als Fittingparameter. Die verwendeten Parameter sind im Anhang IIIb zusammengestellt. Als Ergebnis kann folgendes festgehalten werden:

- Durch die Anpassung des Einkomponentenmodells an die berechneten Daten zu frühen Zeiten (zwischen 1 und 10 d) kann das Langzeitverhalten der Sorptions- bzw. Desorptionskinetik nicht beschrieben werden. Die Anpassung zu späteren Zeiten (50 bis 500 d) und der Berücksichtigung früher Daten durch Einführung von x_i führt zwar zu einer guten Beschreibung der berechneten Daten, die Zeit bis zur 99 %igen Gleichgewichtseinstellung der Sorption bzw. Desorption würde aber immer noch deutlich unterschätzt. Die bestimmten Tortuositätsfaktoren sind in beiden Fällen höher

als aus der gemittelten Porosität (2,0 %) zu erwarten wäre und nehmen mit der Zeit zu.

Fazit: Die Vorhersage der Sorptionskinetik in heterogenen Aquifersedimenten aus dem Neckartal auf der Basis der physikalischen Parameter (Archie's Law) und der Sorptionskapazität der verschiedenen Komponenten ist unter Verwendung des Lithokomponentenansatzes und der numerischen Lösung für die Intrapartikel-porendiffusion möglich. Im Falle nicht zu

vernachlässigender Anteile an Komponenten, deren Sorptionskinetik durch Diffusion in POM oder eine niedrig poröse Matrix limitiert wird, muß dies bei der Berechnung der Tortuositätsfaktoren berücksichtigt werden. Ein- oder Zweikomponentenmodelle können zwar u.U. die Sorptionskinetik innerhalb bestimmter Zeitabschnitte nicht aber das Langzeitverhalten der Sorptionskinetik beschreiben.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Anhand von definierten Laborversuchen wurde die Sorption und die Sorptionskinetik von PHE und TCE in homogenen Lithokomponenten und Festgesteinsfragmenten aus dem Neckartal-Aquifersystem untersucht. Im Vordergrund stand dabei zum einen die Erweiterung des Verständnisses der die Sorption und Sorptionskinetik steuernden Prozesse und zum anderen die Abschätzung des Sorptionsverhaltens auf der Basis der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponenten innerhalb des heterogenen Aquifermaterials. Darauf aufbauend sollte das Langzeitsorptionsverhalten von organischen Schadstoffen in heterogenen Sanden und Kiesen mathematisch beschreiben werden. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die **Sorption im Gleichgewicht** der untersuchten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente folgte dem nichtlinearen Freundlich Sorptionsmodell.
- Die Verteilungskoeffizienten sind v.a. eine Funktion des Gehalts an organischem Kohlenstoff und darüber hinaus des Inkohlungsgrades (Reife) des organischen Materials.
- Eine Abschätzung der Verteilungskoeffizienten aus dem Gehalt an organischem Kohlenstoff ist unter Verwendung kohlenpetrographischer Methoden möglich, wird aber durch deutlich unterschiedliche Sorptionsqualitäten des organischen Materials selbst innerhalb petrographisch scheinbar homogener Komponenten erschwert.
- Innerhalb der Aquifersedimente des Neckartals wird die Sorption eindeutig durch die Muschelkalke und Jurakalke dominiert. Sandsteine sind von untergeordneter Bedeutung. Stark sorbierende Komponenten (z.B. Abtragungsprodukte kohligter Sedimente) könnten zwar selbst bei geringen Gehalten wesentlich zur Sorption beitragen, wurden aber innerhalb der Aquifersedimente des Neckartals nicht gefunden. Verwitterung und Transport

der Komponenten scheinen keinen wesentlichen Einfluß auf die Sorption zu haben.

- Die **Sorptionskinetik** der untersuchten Lithokomponenten und Festgesteinsfragmente ist diffusionslimitiert und läßt sich sehr gut durch eine numerische Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes mathematisch beschreiben.
- Die Sandsteine (niedrige Sorption, hohe Porosität) verfügen über eine schnelle Sorptionskinetik. Die Jurakalke und v.a. die Muschelkalke (hohe Sorption, niedrige Porosität) zeigen eine langsamere Kinetik. Verwitterung und Transport der Komponenten haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Sorptionskinetik.
- Welche diffusiven Prozesse die Sorptionskinetik steuern, ist eine Funktion der Korngröße der Komponenten und der Partikelgröße des organischen Materials in diesen Komponenten:
 - Im Falle der Sand- und Kieskorngrößen der Karbonate folgt die Kinetik dem Modell der Intrapartikelporendiffusion.
 - Für kleinere Korngrößen oder hochporöse Sandsteine, die grobes organisches Material enthalten, ist die Diffusion in das organische Material (Intrasorbentporendiffusion) der die Kinetik limitierende Prozeß.
 - Für hochporöse Sandsteine, die über eine gering poröse Matrix verfügen, kann u.U. die Diffusion in die Matrix der die Kinetik limitierende Prozeß sein.
- Eine Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten aus der Intrapartikelporosität nach Archie's Law ist für die meisten Komponenten aus den Aquifersedimenten des Neckartals möglich. Die Porengrößen sind dabei nicht von Bedeutung, zumindest solange keine wesentlichen Anteile an Mikroporen vorhanden sind.

- Die Desorptionskinetik der untersuchten Komponenten folgte der aus der Sorption berechneten Vorhersage und scheint somit zumindest für die untersuchten Massenanteile vollständig reversibel zu sein.

- Die Vorhersage der **Sorptionskinetik in heterogenen Aquifersedimenten** aus dem Neckartal auf der Basis der physikalischen Parameter und der Sorptionskapazität der verschiedenen Komponenten ist unter Verwendung des Lithokomponentenansatzes und der numerischen Lösung für die Intrapartikelporendiffusion möglich.

- **‘Chemical probe’ -Konzept:** Versuche mit Phenanthren und Trichlorethen ergaben im wesentlichen eine gute Übereinstimmung womit sich die Ergebnisse auf viele weitere hydrophobe (unpolare) organische Schadstoffe übertragen lassen sollten.

Auf der Basis solcher Vorhersagen können von der Zeit- oder der Transportstrecke abhängige effektive Retardationsfaktoren für den reaktiven Stofftransport im Grundwasser berechnet werden. Dies ermöglicht die Modellierung des Schadstofftransports auch unter Ungleichgewichtsbedingungen.

6 Literatur

- ALEXANDER, M. (1995):** How toxic are chemicals in soil.- *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2713-2717.
- ARCHIE, G.E. (1942):** The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.- *Trans. A.I.M.E.*, **146**, 54-61.
- AROCHA, M.A., JACKMAN, A.P., MCCOY, B.J. (1996):** Adsorption kinetics of toluene on soil agglomerates: Soil as a biporous sorbent.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1500-1507.
- BALL, W.P. (1989):** Equilibrium sorption and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material. Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, Ca.
- BALL, W.P., ROBERTS, P.V. (1991a):** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium.- *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1223-1236.
- BALL, W.P., ROBERTS, P.V. (1991b):** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion.- *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1237-1249.
- BALL, W.P., XIA, G., DURFEE, D.P., WILSON, R.D., BROWN, M.J., MACKAY, D.M. (1997):** Hot methanol extraction for the analysis of volatile organic chemicals on subsurface core samples from Dover Air Force Base, Delaware.- *WINTER GWMR*, 104-121.
- BARBER, L.B. (1994):** Sorption of chlorobenzenes to Cape Cod aquifer sediments.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 890-897.
- BARBER, L.B., THURMAN, E.M., RUNNELS, D.D. (1992):** Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes.- *J. Cont. Hydrology*, **9**, 35-54.
- BRIGGS, G.G. (1969):** A simple relationship between soil sorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients.- *Proc. 7th Bri. Insecticide Fungicide Conf.*, 11: 475-478.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H., TELLER, E. (1938):** Adsorption of gases in multimolecular layers.- *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S., TELLER, E. (1940):** *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723.
- Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1990):** Sorption kinetics of organic chemicals: Evaluation of gas-purge and miscible-displacement techniques.- *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 727-735.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1991):** Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate limiting processes.- *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 134-142.
- BRUSSEAU, M.L., RAO, P.S.C. (1989):** Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media.- *CRC-Crit. Rev. Environ. Control*, **19**, 33-99.
- CHANTONG, A., MASSOTH, F.E. (1983):** Restrictive diffusion in aluminas.- *AIChE Journal*, **29**, 725-731.
- CHEN, W., WAGENET, R.J. (1995):** Solute transport in porous media with sorption-site heterogeneity.- *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2725-2734.
- CHIOU, C.T., KILE, D.E. (1998):** Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 338-343.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. (1979):** A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds.- *Science*, **206**, 831-832.

- CHIOU, C.T., PORTER, P.E., SCHMEDDING, D.W. (1983):** Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.- *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-231.
- CHIOU, C.T. MCGRODDY, S. E., KILE, D.E. (1998):** Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264-269.
- COLLANDER, R. (1951):** The partition of organic compounds between higher alcohols and water.- *Acta Chem. Scand.*, **5**, 774-780.
- CONNAUGHTON, D.F., STEDINGER, J.R., LION, L.W., SHULER, M.L. (1993):** Description of time-varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2397-2404.
- CRANK, J. (1975):** The mathematics of diffusion. 2nd. ed. University Press, Oxford, UK.
- CURTIS, G.P., ROBERTS, P.V., REINHARD, M. (1986):** A natural gradient experiment on solute transport in a sandy aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility.- *Wat. Res. Research*, **22**, 2059-2065.
- DANZER, J. (1998):** Surfactant transport and coupled transport of PAH and surfactants in natural aquifer materials. Dissertation, Geowiss. Fakultät, Universität Tübingen.
- DE JONGE, H., MITTELMAYER-HAZELEGER, M.C. (1996):** Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 408-413.
- DILLING, W.L., TEFERTILLER, N.B., KALLIOS, G.J. (1975):** Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and other chlorinated compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 833-838.
- DUBININ, M.M., RADUSHKEVICH, L.V. (1947):** Proc. Acad. Sci. 56, 331. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- EINSELE, G. (1992):** Sedimentary basins. Springer Verlag, Berlin, FRG.
- ENGELHARDT, W.V. (1960):** Der Porenraum der Sedimente. 2. Band. Springer Verlag, Berlin, FRG.
- FARRELL, J., REINHARD, M. (1994a):** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 52-62.
- FARRELL, J., REINHARD, M. (1994b):** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 63-72.
- FRANK, H., EVANS, M. (1945):** Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids.- *J. Chem. Phys.*, **13**, 507-532.
- FREEMAN, D.J., CATTELL, F.C.R. (1990):** Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1581-1585.
- FREUNDLICH, H. (1909):** Kapillarchemie. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.
- GARBARINI, D.R., LION, L.W. (1986):** Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene.- *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1263-1269.
- GAUTHIER, T.H., SEITZ, W. R., GRANT, C. L. (1987):** Effects of structural and compositional variation of dissolved humic materials and Pyrene K_{oc} values.- *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 243-248.
- GRATHWOHL, P. (1989):** Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe - Modellversuche. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr.1.

- GRATHWOHL, P. (1990):** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations.- Environ. Sci. Technol., **24**, 1687-1693.
- GRATHWOHL, P. (1998):** Diffusion in natural porous media. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- GRATHWOHL, P., REINHARD, M. (1993):** Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale.- Environ. Sci. Technol., **27**, 2360-2366.
- GRATHWOHL, P., KLEINEIDAM, S. (1995):** Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants. In: Kovar, K. und Krasný, J. (eds.). Groundwater Quality: Remediation and Protection IAHS Publ. No.225, 79-86.
- GRATHWOHL, P., PYKA, W., MERKEL, P. (1994):** Desorption of organic pollutants (PAH) from contaminated aquifer material. In: Dracos, T.H., Stauffer, F. (eds.). Transport and Reactive Processes in Aquifers. Proceedings of the IAHR/AIRH Symposium, April 11-15, 1994, Zürich, Switzerland. Balkema, Rotterdam, 469-474.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W. (1982):** Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- HAGGERTY, R., GORELICK, S.M. (1995):** Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity.- Wat. Res. Res. **31**, 2383-2400.
- HALSEY, G.D. (1948):** J. Chem. Phys., **16**, 931. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- HARKINS, W.D., JURA, G. (1943):** J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1362. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- HARMON, T.C., ROBERTS, P.V. (1994):** Comparison of intraparticle sorption and desorption rates for a halogenated alkene in a sandy aquifer material.- Environ. Sci. Technol., **28**, 1650-1660.
- HAYDUK, W., LAUDIE, H. (1974):** Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- AIChE Journal, **20**, 611-615.
- HUANG, W., WEBER, W.J. JR. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains.- Environ. Sci. Technol., **31**, 2562-2569.
- HUANG, W., YOUNG, T.M., SCHLAUTMAN, M.A., HONG YU, WEBER, W.J.JR. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model.- Environ. Sci. Technol., **31**, 1703-1710.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1972):** Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure & Appl. Chem., **31**, 578.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1985):** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity- Pure & Appl. Chem., **57**, 603-619.
- JÄGER, R. (1997):** Modellierung nichtlinearer Intrapartikel-Diffusion in heterogenem Aquifermaterial. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Ang. Geologie, Universität Tübingen.
- JUSSEL, P. (1992):** Die Modellierung des Transports gelöster Stoffe in inhomogenen Grundwasserleitern. Dissertation, Inst. f. Hydrodynamik u. Wasserwirtschaft, ETH Zürich.
- KAN, A.T., GONGMIN FU, HUNTER, M.A., TOMSON, M.B. (1997):** Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments.- Environ. Sci. Technol., **31**, 2176-2185.

- KÄRGER, J., RUTHVEN, D.M. (1992):** Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- KARICKHOFF, S.W. (1981):** Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.- *Chemosphere*, **10**, 833-846.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979):** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Water Research*, **13**, 241-248.
- KARLS, J.F., CHRISTENSEN, E.R. (1998):** Carbon particles in dated sediments from Lake Michigan, Green Bay, and Tributaries.- *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 225-231.
- KITTLEMAN, L.R. JR. (1964):** Application of Rosin's distribution in size frequency analysis of clastic rocks.- *J. sedim. Petrol.*, **34**, 483-502.
- KLEINEIDAM, S. (1998):** Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport organischer Schadstoffe im Grundwasser. - Laborversuche. Dissertation, Geowiss. Fakultät, Universität Tübingen.
- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., GRATHWOHL, P. (1998a):** Slow sorption kinetics in heterogeneous aquifer materials. Submitted to *Environ. Tox. Chem.*
- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., GRATHWOHL, P. (1998b):** Sorption of phenanthrene in sediments and sedimentary rocks. 1. Equilibrium Sorption and Organic Matter Origin. Submitted to *Environ. Sci. Technol.*
- KLEINERT, K. (1976):** Das Grundwasser im Kiesaquifer des oberen Neckartals zwischen Tübingen und Rottenburg. Dissertation, Geowiss. Fakultät, Universität Tübingen.
- KLINKENBERG, I.J. (1951):** Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks.- *Geol. Soc. Am. Bull.*, **62**, 559-563.
- LAMBERT, S.M. (1966):** Functional relationship between sorption in soil and chemical structure.- *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 572-576.
- LAMBERT, S.M., PORTER, P.E., SCHIEFERSTEIN, H. (1965):** Movement and sorption of chemicals applied to the soil.- *Weeds*, **13**, 185-190.
- LANGMUIR, I. (1916):** *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 2221. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- LEBOEUF, E.J., WEBER, W.J. JR. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1697-1702.
- LOVLEY, D.R. (1991):** Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction.- *Microbiological Reviews*, **55**, 259-287.
- LUTHY, R.G., AIKEN, G.R., BRUSSEAU, M.L., CUNNINGHAM, S.D., GSCHWEND, P.M., PIGNATELLO, J.J., REINHARD, M., TRAINA, S.J. WEBER, W.J. JR., WESTALL, J.C. (1997):** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3341-3347.
- MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V., CHERRY, J.A. (1985):** Transport of organic contaminants in groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 384-392.
- MCCANN, J., AMES, B.N., (1975):** A simple method for detecting environmental carcinogens as mutagens.- *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **271**, 5.
- MCGINLEY, P.M., KATZ, L.E., WEBER, W.J. JR. (1993):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1524-1531.

- MERKEL, P. (1996):** Desorption and release of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from contaminated aquifer materials. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, Nr.32.
- MILLER, C.T., PEDIT, J.A. (1992):** Use of a reactive surface diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material.- *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1417-1427.
- NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. (1987):** Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils.- *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1107-1111.
- NKEDI-KIZZA, BRUSSEAU, M.L., P. RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G. (1989):** Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ⁴⁵Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents.- *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 814-820.
- PEDIT, J.A., MILLER, C.T. (1994):** Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 1. Model formulations and applications.- *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2094-2104.
- PIGANTELLO, J.J. (1986):** Ethylene dibromide mineralization in soils under aerobic conditions.- *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**, 588-592.
- PIGANTELLO, J.J. (1989):** Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: Sawhney, B.L. Brown, K. (eds.). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. SSSA Special Publication Number 22, Madison Wisconsin, USA, 45-80.
- PIGANTELLO, J.J., XING, B. (1996):** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1-11.
- PIGANTELLO, J.J., FRINK, C.R., MARIN, P.A., DROSTE, E.X. (1990):** Field-observed ethylene dibromide in an aquifer after two decades.- *J. Contam. Hydrol.*, **5**, 195-214.
- PIGANTELLO, J.J., FERRANDINO, F.J., HUANG, L.Q. (1993):** Elution of aged and freshly added herbicides from a soil.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 156-1571.
- PRASHER, B.D., MA, Y.H. (1977):** Liquid diffusion in microporous alumina pellets. *AIChE Journal*, **23**, 303-311.
- REISINGER, C. (1995):** Vergleichende Untersuchungen zur diffusionskontrollierten Desorption von Trichlorethen aus Böden, Tonsteinen und Aquifermaterial. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Ang. Geologie, Universität Tübingen.
- ROBERTS, P.V., GOLTZ, M.N., MACKAY, D.M. (1986):** A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes.- *Water Resour. Res.*, **22**, 2047-2058.
- ROSIN, P., RAMMLER, E. (1934):** Die Kornzusammensetzung des Mahlguts im Lichte der Wahrscheinlichkeitslehre.- *Kolloid Zeitschrift*, **67**, 16-26.
- RUSS, M. (1994):** Sorption und Sorptionskinetik von Phenanthren in Karbonaten und Sandsteinen. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Ang. Geologie, Universität Tübingen.
- RÜGNER, H., KLEINEIDAM, S., GRATHWOHL, P. (1997):** Sorption organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial. *Grundwasser*, **3**, 133-138.
- RÜGNER, H., KLEINEIDAM, S., GRATHWOHL, P. (1998):** Sorption of phenanthrene in sediments and sedimentary rocks. 2. Sorption kinetics and intraparticle pore diffusion. Submitted to *Environ. Sci. Technol.*
- RUTHERFORD, D.W., CHIOU, C.T., KILE, D.E. (1992):** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 336-340.
- SCHIEDEK, T. (1996):** Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, Nr.33.

- SCHÜTH, CH. (1994):** Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr.19.
- SCHÜTH, CH., GRATHWOHL, P. (1994):** Nonequilibrium transport of PAH: A comparison of column and batch experiments. In: Dracos, T.H., Stauffer, F. (eds.). Transport and Reactive Processes in Aquifers. Proceedings of the IAHR/AIRH Symposium, April 11-15, 1994, Zürich, Switzerland. Balkema, Rotterdam, 143-148
- SCHWARZENBACH, R.P., WESTALL, J. (1981):** Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies.- Environ. Sci. Technol., **15**, 1360-1367.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. (1993):** Environmental Organic Chemistry.- John Wiley & Sons, Inc., New York, 681 S.
- SIMS, R.C., OVERCASH, M.R. (1983):** Fate of polynuclear aromatic compounds (PNA) in soil-plant systems. Residue Reviews, Vol. 88, Springer Verlag Inc., New York, 1-68.
- SONTHEIMER, H., CORNEL, P., SEYM, M. (1983):** Untersuchungen zur Sorption von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen durch Böden aus Grundwasserleitern. Veröffent. des Ber. und Lehrstuhls für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle am Engler Bunte Institut, Karlsruhe, **21**, 1-46.
- SONTHEIMER, H., FRICK, B., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C., ZIMMER, G. (1985):** Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler Bunte Institut, Karlsruhe.
- STAUFFER, T.B., MCINTRY, W.G., BURRIS, D.C. (1989):** Sorption of nonpolar organic chemicals on low-carbon-content aquifer materials.- Environ. Toxicol. Chem., **8**, 845-852.
- STEINBERG, S.M., PIGNATELLO, J.J., SAWHNEY, B.L. (1987):** Persistence of 1,2-Dibromethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores.- Environ. Sci. Technol., **21**, 1201-1208.
- TERTON, H. (1994):** Auswirkungen der lithologischen Zusammensetzung des Horkheimer Aquifermaterials auf die Sorption von Phenanthren. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Ang. Geologie, Universität Tübingen.
- TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P., SCHAD, H., WERNER, P. (1996):** In-situ-Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. Grundwasser, **1**, 12-20.
- THOMSON, W.T. (1871):** Phil. Mag., **42**, 448. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H. (1984):** Petroleum formation and occurrence. 2nd. ed., Springer Verlag, Berlin.
- VAN KREVELEN, D.W. (1993):** Coal. 3rd ed., Elsevier, Amsterdam.
- VERSCHUEREN, K. (1983):** Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd.ed. Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York.
- WAKAO, N., SMITH, J.M. (1962):** Diffusion in catalyst pellets.- Chem. Eng. Sci., **17**, 825-834.
- WASHBURN, E.W. (1921):** Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **7**, 115. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. 2nd. ed. Academic Press Inc., London, UK.
- WEBER, W.J., JR, MC GINLEY, P.M., KATZ, L.E. (1991):** Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transport.- Water Resour. Res., **25**, 499-528.

- WEBER, W.J. JR., MCGINLEY, P.M., KATZ, L.E. (1992):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments.- *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1955-1962.
- WEBER, W.J. JR., HUANG, W. (1996):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under nonequilibrium conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 881-888.
- WERTH, C.J. (1996):** Analysis of trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments using column studies , numerical modeling, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, Ca.
- WERTH, C.J., REINHARD, M. (1997a):** Analysis of trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 1. Effects of temperature on desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 689-696 .
- WERTH, C.J., REINHARD, M. (1997b):** Analysis of trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Effects of temperature on desorption kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 697-703.
- WERTH, C.J., CUNNINGHAM, J.A., ROBERTS, P.V., REINHARD, M. (1997):** Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments. 2. Column results. *Wat. Resour. Res.*, **33**, 2727-2740.
- WU, S., GSCHWEND, P.M. (1986):** Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 717-725.
- XING, B., PIGNATELLO, J.J. (1997):** Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy poly (vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 792-799.
- YOUNG, T.M., WEBER, W.J.JR. (1995):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics.- *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 92-97.

ANHANG

- Anhang I: Korngrößen- und Lithokomponentenverteilung
- Anhang II: Sorptionskinetik
- Anhang III: numerische Modellierung heterogener Proben
 - a: Probe *NKT*: Korngrößenfraktion 0,063 -8 mm (Tübingen)
 - b: Korngrößenfraktion 2 -4 mm (Horkheim)

Anhang I: Korngrößen- und Lithokomponentenverteilung

Tab. I-1: Korngrößen- und Lithokomponentenverteilung und physikalisch-chemische Eigenschaften der verschiedenen Korngrößenfraktionen der heterogenen Sedimente aus Tübingen und Horkheim.

Korngröße [mm]	Kornsumme [%]	MsK [%]	JK [%]	SS [%]	Qz [%]	f_{oc} [mg g ⁻¹]	CaCO ₃ [%]	d_s [g cm ⁻³]
Tübingen								
< 0,063	4,1		n.b.			3,6	57	2,71
0,063-0,125	4,7		n.b.			1,3	50	2,71
0,125-0,25	5,8		n.b.			1,3	52	2,70
0,25-0,5	9,0		n.b.			0,63	40	2,69
0,5-1,0	12,1		n.b.			0,33	33	2,67
1,0-2,0	14,4	37,6	32,1	5,7	24,7	0,59	64	2,72
2,0-4,0	18,9	47,6	40,2	5,0	7,1	0,69	84	2,72
4,0-8,0 (c)	28,7	52,4	41,5	4,8	1,3	0,75	90	2,72
8,0-16,0 (c)	51,0	54,6	42,1	2,6	0,67	0,76	92	n.b.
> 16,0 (c)	100	53,9	38,4	6,9	0,82	0,75	89	n.b.
gesamt (b)						0,86	84	
Horkheim (a)								
0,063-0,25	5,6		n.b.			0,53	32	n.b.
0,25-0,5	14,2		n.b.			0,14	11	n.b.
0,5-1,0	24,3		n.b.			0,13	12	n.b.
1,0-2,0	29,6	14,9	28,0	5,7	49,6	0,23	37	n.b.
2,0-4,0	36,7	24,1	46,0	12,1	11,3	0,32	71	n.b.
4,0-8,0	51,7	25,5	64,2	7,6	0,98	0,25	86	n.b.
8,0-16,0 (c)	74,8	31,0	64,8	3,5	0,29	0,26	88	n.b.
> 16,0 (c)	100	56,5	23,6	16,6	0,00	0,28	80	n.b.
gesamt (b)						0,26	64	

(a) Proben aus Horkheim bearbeitet von TERTON (1994) und KLEINEIDAM (1998); (b) Werte berechnet aus den Werten der Korngrößenfraktionen und deren Anteilen; (c) Werte berechnet aus den Werten der Lithokomponenten und deren Anteilen.

Anhang II: Sorptionskinetik

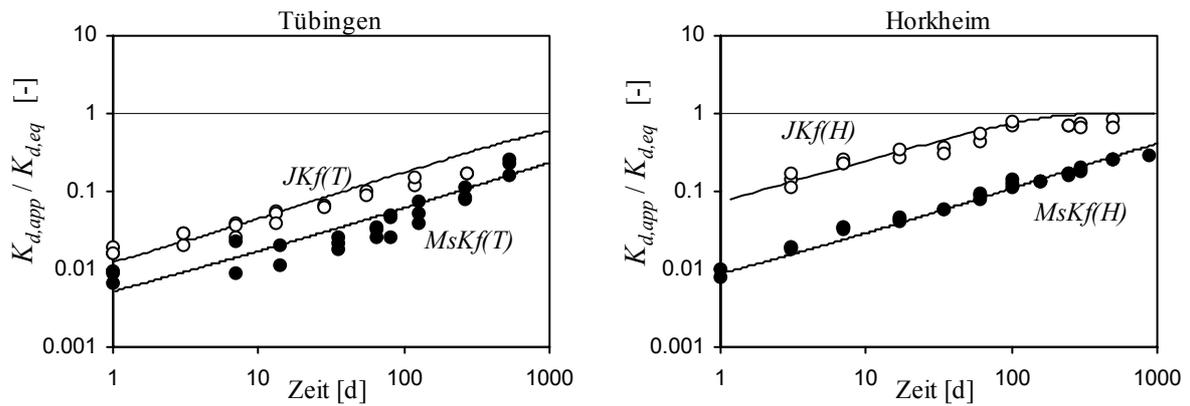


Abb. II-1: Sorptionskinetik (PHE) verschiedener Lithokomponenten aus Tübingen (links; Radius: 0,128 cm) und Horkheim (rechts; Radius: 0,112 cm; KLEINEIDAM, 1998).

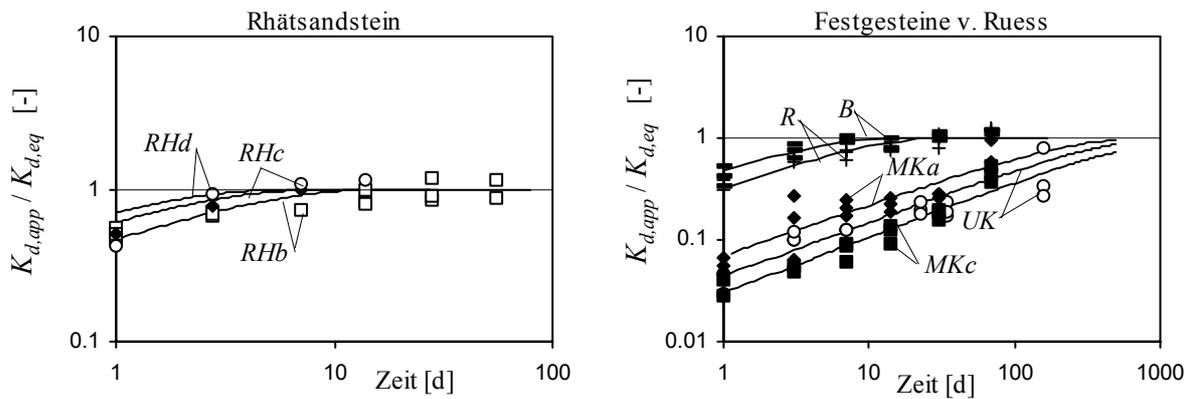


Abb. II-2: Sorptionskinetik (PHE) des Rhätsandsteins (links; Radien: *RHd*: 0,0063 cm; *RHc*: 0,05 cm; jeweils Mittelwerte; *RHb*: 0,178 cm) und verschiedener Festgesteinsfragmente bearbeitet von RUESS (1994; rechts; Radien: 0,178 cm).

Anhang III: numerische Modellierung heterogener Proben.**a: Probe NKT: Korngrößenfraktion 0,063 -8 mm, Tübingen; siehe Abb. 4-24.**

Multikomponentenmodell

Anzahl der Korngrößenklassen	7
Anzahl der Komponenten	8
Feststoffmasse [mg]	250600.0
Flüssigkeitsmenge [ml]	999.7
Diffusionskoeffizient in Wasser [cm ² s ⁻¹]	5.8e-6
Konzentration zu Beginn [mg ml ⁻¹]	529.0e-6

Komponenten

Nr.	Name	ε [-]	d_s [mg ml ⁻¹]	τ_f [-]	K_{Fr} [ml mg ⁻¹]	l/n [-]
1	63-125	0.020	2.713e+3	54.5	3.958e-3	0.6912
2	125-250	0.0193	2.704e+3	52.0	1.769e-3	0.6854
3	250-500	0.0162	2.685e+3	61.7	0.413e-3	0.6429
4	500-1	0.00934	2.673e+3	107.1	0.79e-3	0.7252
5	MsK	0.00574	2.714e+3	174.3	3.093e-3	0.7163
6	JK	0.0175	2.723e+3	57.03	5.877e-3	0.8295
7	KSS	0.08	2.660e+3	11.3	2.755e-3	0.7572
8	Qz	0.0013	2.650e+3	6.00	0.43e-3	0.92

Korngrößenklassen

Nr.	Radius [cm]	Massenanteile [%] Korngrößenklasse								
			1	2	3	4	5	6	7	
1	0.00444	Litho1	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.00884	Litho2	0.0	4.12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.01768	Litho3	0.0	0.0	13.17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.03536	Litho4	0.0	0.0	0.0	12.52	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.07071	Litho5	0.0	0.0	0.0	0.0	3.50	8.70	20.87	
6	0.1414	Litho6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.99	7.36	16.52	
7	0.2828	Litho7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.53	0.92	1.92	
		Litho8	0.0	0.	0.0	0.0	2.30	1.30	0.53	

Numerikdatei

(10000 d)	
Stützstellenzahl (Anzahl der Schalen)	50
maximale Iterationszahl	100
kleinste Zeitschrittlänge [s]	100
groesste Zeitschrittlänge [s]	2.5e+6
Proportionalitätsfaktor zw. Randgradient und Zeitschrittlänge	0.5e+3
Wichtungsfaktor explizit/implizit (0 = voll implizit; 1 = explizit)	0.49
Toleranz bei Iteration	1.0e-9
Limit, ab dem zwei REAL-Zahlen als gleich angesehen werden	1.0e-6
Minimalkonzentration bei Freundlich-Isothermen	1.0e-16

Einkomponentenmodell

Anzahl der Korngrößenklassen	1
Anzahl der Komponenten	1
Feststoffmasse [mg]	250600.0
Flüssigkeitsmenge [ml]	999.7
Diffusionskoeffizient in Wasser [cm ² s ⁻¹]	5.8e-6
Konzentration zu Beginn [mg ml ⁻¹]	529.0e-6

Komponenten

Nr.	Name	ε [-]	d_s [mg ml ⁻¹]	τ_f [-]	K_{Fr} [ml mg ⁻¹]	l/n [-]
1	NKT	0.01477	2.703e+3	fitted	2.061e-3	0.7224

Korngrößenklassen

Nr.	Radius [cm]	Massenanteile [%] Korngrößenklasse	
			1
1	0.145	Litho1	100

Anhang III: numerische Modellierung heterogener Proben.
b: Korngrößenfraktion 2-4 mm, Horkheim; siehe Abb. 4-25.

Multikomponentenmodell

Anzahl der Korngrößenklassen	1
Anzahl der Komponenten	5
Feststoffmasse [mg]	25000.0
Flüssigkeitsmenge [ml]	100.0
Diffusionskoeffizient in Wasser [cm ² s ⁻¹]	5.8e-6
Konzentration zu Beginn [mg ml ⁻¹]	529.0e-6

Komponenten

Nr.	Name	ε [-]	d_s [mg ml ⁻¹]	τ_f [-]	K_{Fr} [ml mg ⁻¹]	$1/n$ [-]
1	JK	0.0123	2.73e+3	81.3	0.632e-3	0.75
2	MsK	0.0070	2.73e+3	142.9	1.910e-3	0.67
3	BS	0.1	2.64e+3	10.0	0.034e-3	0.67
4	SS	0.088	2.663e+3	11.4	0.277e-3	0.66
5	Qz	0.0014	2.56e+3	6.0	3.138e-3	1.06

Korngrößenklassen

Nr.	Radius [cm]
1	0.141

Numerikdatei

(10000 d)	
Stützstellenzahl (Anzahl der Schalen)	60
maximale Iterationszahl	100
kleinste Zeitschrittlänge [s]	500
groesste Zeitschrittlänge [s]	2.5e+6
Proportionalitätsfaktor zw. Randgradient und Zeitschrittlänge	1e+3
Wichtungsfaktor explizit/implizit (0 = voll implizit; 1 = explizit)	0.49
Toleranz bei Iteration	1.0e-9
Limit, ab dem zwei REAL-Zahlen als gleich angesehen werden	1.0e-6
Minimalkonzentration bei Freundlich-Isothermen	1.0e-16

Massenanteile [%]

Korngrößenklasse	1
Litho1	49.0
Litho2	25.5
Litho3	7.10
Litho4	5.80
Litho5	12.6

Einkomponentenmodell

Anzahl der Korngrößenklassen	1
Anzahl der Komponenten	1
Feststoffmasse [mg]	25000.0
Flüssigkeitsmenge [ml]	100.0
Diffusionskoeffizient in Wasser [cm ² s ⁻¹]	5.8e-6
Konzentration zu Beginn [mg ml ⁻¹]	529.0e-6

Komponenten

Nr.	Name	ε [-]	d_s [mg ml ⁻¹]	τ_f [-]	K_{Fr} [ml mg ⁻¹]	$1/n$ [-]
1	(H) 2-4 mm	0.0202	2.70e+3	fitted	0.827e-3	0.6933

Korngrößenklassen

Nr.	Radius [cm]
1	0.141

Massenanteile [%]

Korngrößenklasse	1
Litho1	100