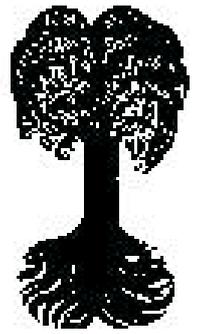




EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung: P. Grathwohl, G. Teutsch

Michael Finkel

**Quantitative Beschreibung des
Transports von polyzyklischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen
(PAK) und Tensiden in porösen
Medien**

TGA, C47, 1999

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)

| | | | | |
|-----|---------|--------|------------------------------------|-----------------------|
| TGA | Reihe C | Nr. 47 | 98 S., 74 Abbildungen, 22 Tabellen | Tübingen, Januar 1999 |
|-----|---------|--------|------------------------------------|-----------------------|

Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien

von Michael Finkel ¹

Kurzfassung: Die Qualität des Grundwassers, der wichtigsten Trinkwasserressource in West-Deutschland, wird insbesondere im näheren Umfeld sogenannter Altlasten durch den Eintrag von Schadstoffen belastet. Unter diesen Schadstoffen sind viele Verbindungen der Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zu finden. Einige dieser Verbindungen wirken nachgewiesenermaßen krebserregend und sind daher von großer umweltpolitischer Bedeutung. Aufgrund der großen Anzahl beeinträchtigter Flächen und der vielfach tief in den Aquifer eingedrungenen Schadstoffquelle besteht ein dringender Bedarf an wirksamen und kostengünstigen In-situ-Technologien zur Sanierung der Altlast-Standorte. Hierbei ist in der jüngeren Vergangenheit die Verwendung von Tensiden zur Transportvermittlung, aber auch zur Immobilisierung im Grundwasser gelöster PAK in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Um das Potential und die mögliche Effizienz von Tensiden bei der Sanierung von PAK-Kontaminationen zuverlässig abschätzen zu können, muß ein möglichst abgesichertes Bild der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden relevanten Prozesse und Wechselwirkungen entworfen und in geeigneter Form in ein mathematisches Prognosemodell umgesetzt werden. Da auf phänomenologischen bzw. empirischen Ansätzen beruhende Modelle hierbei nur von begrenztem Nutzen sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Entwicklung des Simulationsmodelles SMART (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport) ein anderer Weg beschritten. Durch ein auf die experimentellen Untersuchungen von DANZER (1998) abgestimmtes Vorgehen wurde ein reines Prognosemodell (Vorwärtsmodell) entwickelt, das nur diejenigen Prozesse berücksichtigt, die im Rahmen von Laborexperimenten identifiziert und quantifiziert werden konnten und das ausschließlich meßbare Parameter verwendet. Dabei wird die Heterogenität des porösen Mediums in Bezug auf seine prozeßrelevanten physiko-chemischen Eigenschaften explizit berücksichtigt, indem der lithologischen Zusammensetzung und Korngrößenverteilung des Aquifermaterials durch eine Matrix homogener Einzelfraktionen entsprochen wird. Auf diese Weise können die Bodenparameter als feste Größen behandelt und auf heterogen zusammengesetzte natürliche Aquifermaterialien übertragen werden. Zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports wurde der *Lagrange'sche* Ansatz von DAGAN & CVETKOVIC (1996) adaptiert und erweitert. Das Verfahren erlaubt eine separate Behandlung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen und ist sowohl für die Simulation kleinskaliger Laborexperimente als auch für Berechnungen im Feldmaßstab geeignet. Zur Beschreibung des konservativen Transports kann auf bestehende Modelle bzw. Programme zurückgegriffen werden. Der reaktive Transport wird in Form einer sogenannten Reaktionsfunktion beschrieben, die über eine eindimensionale Betrachtung einzelner Stromröhren bestimmt werden kann. Durch Modellsimulationen verschiedener Laborexperimente (DANZER, 1998) mit Phenanthren und dem nicht-ionischen Tensid Terrasurf G50 wurde das konzeptionelle Modell der für den Transport von PAK und Tensiden relevanten Prozesse überprüft und erweitert. Die Ergebnisse zeigen, daß die Beschreibung des Transports von PAK und Tensiden in heterogenem Aquifermaterial auf der Basis unabhängig bestimmter lithokomponentenspezifischer Parameter möglich ist. Sie deuten weiter darauf hin, daß sowohl die Tensid-Sorption als auch die PAK-Sorption in die admizelläre Tensidphase als kinetische (diffusionslimitierte) Prozesse aufzufassen sind. Im Hinblick auf die Feldanwendung wird der PAK-Transport in Anwesenheit von Tensiden im Abstrom eines Schadensherdes an zwei Fallbeispielen diskutiert.

¹Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
Anschrift des Verfassers: Michael Finkel, Adolf-Kolping-Str. 1, 72070 Tübingen

**Quantitative description
of the transport of polycyclic
aromatic hydrocarbons (PAH)
and surfactants in porous media**

Abstract: The quality of the groundwater, the main drinking water resource in West-Germany, is endangered by the release of various contaminants especially in the vicinity of hazardous-waste sites and former manufactured gas plants. Among these contaminants polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are of great concern due to their toxic and carcinogenic potential. In view of the large number of sites with contamination sources which often has been deeply penetrated into the aquifer there is a urgent need for efficient and economical in-situ remediation technologies. In this context, the use of surfactants either to immobilize or solubilize PAH dissolved in groundwater became a point of interest. In order to estimate the potential of surfactants to enhance an in-situ remediation one has to gain further insight in the processes and interactions associated with the coupled transport of PAH and surfactants and to develop an appropriate transport model capable of predicting the transport of PAH and surfactants. To this end, the simulation tool SMART (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport) has been developed. Based on a close co-operation with laboratory investigations (DANZER, 1998) during model development only those processes that could be identified within the lab experiments have been implemented in the model. Furthermore process-oriented descriptions were used in order to guarantee that only measurable parameters are needed as input. The physico-chemical heterogeneity of the porous media is addressed by a matrix of homogeneous soil fractions. In this way soil parameters can be treated as fixed quantities and may be transferred to any natural aquifer material. The transport model is based on a *Lagrangian* approach of DAGAN & CVETKOVIC (1996), which has been adapted and expanded. The method allows for a separate treatment of conservative transport and reactive processes. It can be applied to problems at laboratory-scale as well as at field-scale. For the description of conservative transport existing models may be used. Reactive transport is described by a so-called reaction function which can be determined by simulating onedimensional advective-reactive transport along single streamtubes. In order to evaluate the conceptual model of processes relevant to the transport of PAH and surfactants, simulations of several laboratory experiments (DANZER, 1998) has been conducted. It is shown that the transport of PAH and surfactants in heterogeneous aquifer material can be modelled by using independently determined lithocomponent-specific parameters. Furthermore, the results indicate that both the sorption of surfactants and the sorption of PAH into the admicellar phase should be conceived as kinetic (diffusion-limited) processes. Field-scale transport of PAH and surfactants is discussed with two case-studies.

*Wenn man ein Bär von sehr wenig
Verstand ist und sich Sachen ausdenkt, findet
man plötzlich, daß eine Sache, die in einem selbst
noch stark wie eine Sache ausgesehen hatte,
ganz anders ist, wenn sie herauskommt und
von anderen betrachtet wird.*

(aus: Pu der Bär oder wie man das Leben meistert von A. A. Milne)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) geförderten Projekts "Ermittlung und Reduzierung der Schadstoffemission bei teer- und teerölkontaminierten Böden" (Projekt Wasser-Abfall-Boden, PD 94160). Dem BMFT sei an dieser Stelle für die Unterstützung gedankt.

Für die Überlassung des Themas, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und seine Anregungen in zahlreichen Diskussionen danke ich Prof. Dr. Georg Teutsch, dessen "Lockruf der Wissenschaft" mich nach Tübingen geführt und mir letztendlich zu akademischen Ehren verholfen hat.

Herrn Prof. Dr. Peter Grathwohl danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und für die Übernahme des Ko-Referats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Rudolf Liedl, der mich mit seinen Ratschlägen und Anregungen und nicht zuletzt mit seiner jederzeit optimistischen Grundhaltung wirklich vorbildlich unterstützt und wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein spezieller Dank geht an meinen Kollegen und Leidensgenossen Jörg "Parametrisierer" Danzer. Ohne die Zusammenarbeit mit ihm, seine Hilfe und nicht zuletzt seine exzellenten Daten hätte das Ganze nur halb so viel Spaß gemacht.

Auch Sybille Kleineidam und Hermann Rügner haben mir ihre mühevoll gewonnenen Daten dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt und mir durch zahlreiche Diskussionen sehr geholfen.

Allen übrigen Kollegen danke ich für alle großen und kleinen Hilfen, das gute Arbeitsklima und jedes aufmunternde Wort.

Für ihre Geduld, ihr Verständnis für manch "schlechten Tag" und ihre pausenlose Unterstützung danke ich meiner Frau. Ein herzliches Extra-Danke gebührt auch meinen Kindern für ihre ganz spezielle, ebenso hemmungs- wie mitleidslose Art mir zur Seite zu stehen.

Schließlich möchte ich meiner Mutter danken, die bei ihren zahllosen "Einsätzen" als Kindersitter wirklich große Dienste geleistet hat und mir mit ihrem Engagement für meine Dissertation häufig Vorbild war.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Problemstellung | 1 |
| 1.1.1 | Gefährdung des Grundwassers durch Schadstoffe | 1 |
| 1.1.2 | Altlastenproblematik | 1 |
| 1.1.3 | Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers | 2 |
| 1.1.4 | In-situ-Sanierung von PAK-Grundwasserkontaminationen | 4 |
| 1.1.5 | Einsatz von Tensiden | 4 |
| 1.2 | Zielsetzung und Arbeitsansatz | 6 |
| 1.2.1 | Abgrenzung des Themas | 6 |
| 1.2.1.1 | Charakterisierung der betrachteten Stoffe | 6 |
| 1.2.1.2 | Klassifizierung des Transportmediums | 7 |
| 1.2.2 | Zielsetzung | 8 |
| 1.3 | Gliederung der Arbeit | 9 |
| 2 | PAK in der Umwelt | 10 |
| 2.1 | Vorkommen und Entstehung | 10 |
| 2.2 | Ausbreitung | 10 |
| 2.2.1 | Transport im Untergrund | 10 |
| 2.2.1.1 | Ausbreitung als organische Mischphasen | 10 |
| 2.2.1.2 | Freisetzung und Transport gelöster PAK | 12 |
| 2.2.2 | Ausbreitung in der Atmosphäre | 12 |
| 2.3 | Schadstoffbelastung | 13 |
| 2.3.1 | Belastung der Luft | 13 |
| 2.3.2 | Belastung des Bodens | 13 |
| 2.3.3 | Belastung der Gewässer | 13 |
| 2.4 | Toxische Wirkung | 13 |
| 3 | Transport gelöster organischer Stoffe in porösen Aquiferen | 14 |
| 3.1 | Transportrelevante Prozesse | 14 |
| 3.1.1 | Hydrodynamische Prozesse | 14 |
| 3.1.1.1 | Advektion | 15 |
| 3.1.1.2 | Molekulare Diffusion | 15 |
| 3.1.1.3 | Dispersion | 15 |
| 3.1.2 | Sorption | 17 |
| 3.1.2.1 | “Hydrophobe” Sorption | 17 |
| 3.1.2.2 | Gleichgewichtssorption | 17 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1.2.3 | Sorptionskinetik | 18 |
| 3.1.3 | Mikrobieller Abbau | 20 |
| 3.1.4 | Interaktion mit organischen Kosolventen/Kolloiden | 21 |
| 3.2 | Deterministische Beschreibung des Transports | 22 |
| 3.2.1 | Konservativer Transport | 22 |
| 3.2.2 | Reaktiver Transport | 23 |
| 3.2.2.1 | Gleichgewichtsmodelle | 23 |
| 3.2.2.2 | Kinetische Prozesse | 23 |
| 3.3 | Stochastische Beschreibung des reaktiven Transports in natürlichen heterogenen Aquiferen | 24 |
| 3.3.1 | Vorbemerkungen | 24 |
| 3.3.2 | Grundlagen | 24 |
| 3.3.2.1 | Zufallsvariablen und -funktionen | 24 |
| 3.3.2.2 | Stationarität und Ergodizität | 26 |
| 3.3.3 | Lagrange'scher Ansatz nach DAGAN & CVETKOVIC | 26 |
| 4 | Gekoppelter Transport im Grundwasser gelöster PAK und Tenside | 29 |
| 4.1 | Konzeptionelles Modell der Prozesse und Wechselwirkungen | 29 |
| 4.1.1 | Beschreibung des Konzepts | 29 |
| 4.1.2 | Begründung der gewählten Ansätze | 30 |
| 4.2 | Prozeßrelevante Eigenschaften | 30 |
| 4.2.1 | PAK | 30 |
| 4.2.2 | Tenside | 31 |
| 4.2.3 | Aquifermaterial | 31 |
| 4.2.3.1 | Lithologische Zusammensetzung | 32 |
| 4.2.3.2 | Korngrößenverteilung | 32 |
| 4.3 | Modelltechnische Umsetzung des Konzepts | 33 |
| 4.3.1 | Definition von Porositäten und Dichten | 33 |
| 4.3.2 | Stoff-Fractionen und Prozeßparameter | 34 |
| 4.3.3 | Mathematische Beschreibung der Prozesse | 34 |
| 4.3.3.1 | Bildung von Tensidmizellen | 34 |
| 4.3.3.2 | Tensid-Sorption | 34 |
| 4.3.3.3 | Lösung von PAK in Tensidadmizellen und -mizellen | 34 |
| 4.3.3.4 | PAK-Gleichgewichtssorption | 36 |
| 4.3.3.5 | Intrapartikel-Porendiffusion | 36 |
| 5 | Simulationsmodell SMART | 39 |
| 5.1 | Zielsetzung und Strategie der Modellentwicklung | 39 |
| 5.2 | Modellkonzeption | 39 |
| 5.3 | 1D-Modell des advektiv-reaktiven Transports | 40 |
| 5.3.1 | Reaktiver Berechnungsschritt | 41 |
| 5.3.2 | Vorüberlegungen zur Kopplung von Advektion und Gleichgewichtsprozessen | 42 |
| 5.3.3 | Methode des 'parcel tracking' | 44 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3.4 | Berechnung eines Transportschritts | 46 |
| 5.4 | Beschreibung des konservativen Transports | 46 |
| 5.5 | Berechnung der Durchbruchkurve reaktiver Tracer: Kopplung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen | 47 |
| 5.5.1 | Annahme einer repräsentativen Stromröhre | 47 |
| 5.5.2 | Separate Behandlung einzelner Stromröhren | 48 |
| 6 | Modellverifizierung | 49 |
| 6.1 | Sorptionskinetik in einem Batchsystem | 49 |
| 6.1.1 | Vergleich mit der analytischen Lösung für das "geschlossene" Batchsystem | 49 |
| 6.1.2 | Vergleich mit einem numerischen Modell | 50 |
| 6.2 | 1D-Transport | 51 |
| 6.2.1 | Lineare Retardation | 51 |
| 6.2.2 | Nichtlineare Retardation | 52 |
| 6.2.3 | Transport unter Ungleichgewichtsbedingungen | 53 |
| 7 | Validierung des Modellkonzepts für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden | 55 |
| 7.1 | Vorbemerkungen | 55 |
| 7.2 | Batch-Experimente zur Sorption organischer Schadstoffe | 55 |
| 7.2.1 | Sorption von Phenanthren an lithologisch homogene Einzelfractionen | 55 |
| 7.2.2 | Sorption von Tetrachlorbenzen und Pentachlorbenzen an natürliches Aquifermaterial | 58 |
| 7.3 | Transport von Phenanthren und Terrasurf G50 in Laborsäulen | 59 |
| 7.3.1 | Ermittlung der transportrelevanten Bodenparameter | 59 |
| 7.3.2 | PAK-Transport | 60 |
| 7.3.2.1 | Transport in lithologischen Einzelfractionen | 60 |
| 7.3.2.2 | Transport in lithologisch heterogenem Material | 62 |
| 7.3.3 | Tensidtransport | 64 |
| 7.3.4 | Transport von Phenanthren in Anwesenheit von Terrasurf G50 | 67 |
| 7.4 | Schlußfolgerungen | 68 |
| 8 | PAK-Transport im Abstrom eines Schadensherdes (Fallbeispiele) | 70 |
| 8.1 | Fallbeispiel 1: "LEA, Makroheterogenitäten" | 70 |
| 8.1.1 | Beschreibung des Szenarios | 70 |
| 8.1.2 | Vorgehensweise bei der Berechnung | 71 |
| 8.1.3 | Ermittlung der Eingabeparameter | 72 |
| 8.1.4 | Ergebnisse | 73 |
| 8.1.4.1 | Transport von Phenanthren | 73 |
| 8.1.4.2 | Gekoppelter Transport von Phenanthren und Terrasurf G50 | 73 |
| 8.1.4.3 | Zusammenfassung | 74 |
| 8.2 | Fallbeispiel 2: "Intrapartikeldiffusion" | 74 |
| 8.2.1 | Beschreibung des Szenarios | 74 |
| 8.2.2 | Ergebnisse | 75 |

| | |
|--|-----------|
| 9 Weiterentwicklungen von SMART | 78 |
| 9.1 Behandlung nichtlinearer Sorptionsisothermen | 78 |
| 9.1.1 Problematik | 78 |
| 9.1.2 Die 'Jump-displacement'-Methode | 79 |
| 9.1.3 Approximation nichtlinearer Isothermen durch stückweise lineare Isothermen | 81 |
| 9.1.4 Beschreibung des Tensid-Transports mit der 'Jump-displacement'-Methode | 81 |
| 9.2 Räumlich und zeitlich veränderliche effektive Isothermen | 82 |
| 9.2.1 Problematik | 82 |
| 9.2.2 Phänomene und Lösungsansätze | 83 |
| 10 Schlußbetrachtungen | 86 |
| 10.1 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen | 86 |
| 10.2 Perspektiven | 87 |
| 11 Literatur | 89 |

Abkürzungen und Formelzeichen

HINWEISE:

Zunächst einige wichtige Anmerkungen zur Benutzung der Liste der Abkürzungen und Formelzeichen:

- Zahlreiche in dieser Arbeit verwendete Größen beziehen sich auf einzelne Komponenten (gelöste Stoffe und/oder Einzelfractionen der Festphase) oder Kombinationen aus diesen. Zur Definition dieser Größen werden daher folgende Indizes eingeführt:

| Index | Beschreibung |
|-------|--|
| i | Schadstoffkomponente |
| j | Lithologische Komponente der Festphase |
| k | Korngrößenklasse der Festphase |
| m | Tensid |

Die Indizes sind den Größen jeweils in Klammern als Liste angefügt. Beispielsweise ist $s_{ad(m,j,k)}$ als Konzentration der an die Einzelfraktion (Lithokomponente j , Korngrößenklasse k) der Festphase sorbierten Ad- und Hemimizellen des Tensids m zu verstehen. In der untenstehenden Liste der Abkürzungen und Formelzeichen wird der Übersichtlichkeit halber eine kürzere Schreibweise eingeführt:

$s_{ad(m,j,k)}$ Konzentration des Tensids m , sorbiert an Festphase (j, k)

Wird eine Größe mit einer unvollständigen Liste der Indizes verwendet, ist sie als über die fehlenden Indizes gemittelter Wert zu verstehen. $s_{ad(m)}$ bedeutet also die mittlere Ad- bzw. Hemimizellenkonzentration des Tensids m . In allgemeineren Beziehungen werden die Größen auch ohne die entsprechenden Indizes verwendet.

- Die in der Spalte 'Dimension' zur Unterscheidung der Massen verwendeten Indizes erklären sich wie folgt:

| Dimension | Beschreibung |
|-----------|--|
| M_c | Masse einer Schadstoffkomponente ('contaminant') |
| M_t | Masse einer Tensidverbindung |
| M_s | Masse eines Feststoffs ('solid') |
| M_l | Masse einer Flüssigkeit ('liquid') |

- Sämtliche Variablen und Parameter werden im Text mit ihrer vollständigen Bezeichnung eingeführt. Auf die Angabe der Dimension wird angesichts der Vielzahl an Formelzeichen und zu Gunsten der Lesbarkeit verzichtet.

| Abkürzung | Dimension | Bezeichnung |
|-------------------|-------------|--|
| A_q | $[L^2]$ | Querschnittsfläche |
| $A_s(j)$ | $[L^2/M_s]$ | Spezifische Gesamt-Kornoberfläche der Lithokomponente j |
| $A_{ext}(j)$ | $[L^2/M_s]$ | Spezifische äußere Kornoberfläche der Lithokomponente j |
| a | $[-]$ | Empirische Konstante |
| b | $[-]$ | Empirische Konstante |
| C_f | $[-]$ | Formfaktor des porösen Mediums |
| $CMC_{(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Kritische Mizellenkonzentration des Tensids m |
| $CMC_{e(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Effektive kritische Mizellenkonzentration des Tensids m |
| $c_{ad(i,m)}^*$ | $[M_c/M_t]$ | Schadstoff-Konzentration i in Admizellen des Tensids m |
| $c_{ad(i,m,j,k)}$ | $[M_c/M_s]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i in Admizellen des Tensids m , bezogen auf die Feststoffmasse (j, k) |

| | | |
|-------------------------|---------------|---|
| $c_{d(i)}$ | $[M_c/M_s]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i , diffundiert in Festphase |
| $c_{int(i,j,k)}$ | $[M_c/M_s]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i in Intrapartikelporen der Festphase (j, k) |
| \bar{c}_{int} | $[M_c/M_s]$ | Mittlere Konzentration der Schadstoffkomponente i in Intrapartikelporen der Festphase (j, k) |
| $c_{mi}^*(i,m)$ | $[M_c/M_t]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i in Mizellen des Tensids m |
| $c_{mi}(i,m)$ | $[M_c/L^3]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i in Mizellen des Tensids m , bezogen auf das Lösungsvolumen |
| $c_s(i,j,k)$ | $[M_c/M_s]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i , sorbiert an Festphase (j, k) |
| $c_w(i)$ | $[M_c/L^3]$ | Konzentration der Schadstoffkomponente i in der wäßrigen Phase |
| $c_w(i), mikro$ | $[M_c/L^3]$ | Lokale Konzentration der Schadstoffkomponente i in der wäßrigen Phase |
| $c_{w,0}$ | $[M_c/t/L^3]$ | Stoffkonzentration im Zugabewasser |
| $c_{w,in}$ | $[M_c/t/L^3]$ | Ausgangs- bzw. anfängliche Konzentration eines Stoffes in Lösung |
| $\mathbf{D}(i)$ | $[L^2/T]$ | Hydrodynamischer Dispersionstensor einer Substanz i |
| $D_a(i,j)$ | $[L^2/T]$ | Scheinbarer Diffusionskoeffizient des Schadstoffs i in Partikel der Festphase j |
| $D_{aq}(i)$ | $[L^2/T]$ | Diffusionskoeffizient einer Substanz i in freier Lösung (Wasser) |
| $D_e(i)$ | $[L^2/T]$ | Effektiver Diffusionskoeffizient des Schadstoffs i |
| \mathbf{D}_k | $[L^2/T]$ | Tensor der korngerüstbedingten Dispersion der Substanz i |
| D_L | $[L^2/T]$ | Längsdispersionskoeffizient |
| $D_p(i)$ | $[L^2/T]$ | Porendiffusionskoeffizient des Schadstoffs i |
| d_K | $[L]$ | Korndurchmesser |
| \bar{d}_K | $[L]$ | Mittlerer Korndurchmesser |
| d_w | $[L]$ | Wirksamer Korndurchmesser |
| $F(\mathbf{x}; z)$ | $[-]$ | Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion der Zufallsvariable $Z(\mathbf{x})$ |
| $f(\mathbf{x}; z)$ | $[-]$ | Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Zufallsvariable $Z(\mathbf{x})$ |
| $f_{eq}(j,k)$ | $[-]$ | Fraktion direkt zugänglicher Sorptionsplätze an der Festphase (j, k) |
| $f_m(j,k)$ | $[-]$ | Massenanteil der Feststoff-Einzelfraktion (j, k) |
| f_{oc} | $[-]$ | Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff |
| f_{om} | $[-]$ | Gehalt des Bodens an organischem Material |
| $f_v(j)$ | $[-]$ | Volumenanteil der Lithokomponente j |
| g | $[1/T]$ | Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Verweilzeit eines konservativen Tracerpartikels |
| g_e | $[L^2/T]$ | Erdbeschleunigung |
| h | $[L]$ | Potentialhöhe |
| I | $[M_c/M_s]$ | Sorptionsisotherme |
| I_h | $[M_c/M_s]$ | <i>Henry</i> -Sorptionsisotherme |
| I_{fr} | $[M_c/M_s]$ | <i>Freundlich</i> -Sorptionsisotherme |
| $I_{e,c}(i)$ | $[M_c/M_s]$ | Effektive Isotherme zur Berücksichtigung der für den Schadstoff i relevanten Gleichgewichtsprozesse |
| $I_{e,t}(m)$ | $[M_c/M_s]$ | Effektive Isotherme zur Berücksichtigung der für das Tensid m relevanten Gleichgewichtsprozesse |
| \vec{J} | $[M/L^2T]$ | Gesamt-Massenfluß des Schadstoffs i |
| $\vec{J}_{A(i)}$ | $[M/L^2T]$ | Makroskopischer advektiver Massenfluß des Schadstoffs i |
| $\vec{J}_{A(i), mikro}$ | $[M/L^2T]$ | Mikroskopischer advektiver Massenfluß des Schadstoffs i |
| $\vec{J}_{D(i)}$ | $[M/L^2T]$ | Dispersiv-diffusiver Massenfluß |
| \vec{J}_{kD} | $[M/L^2T]$ | Korngerüstbedingter dispersiver Massenfluß |
| $\vec{J}_{mD(i)}$ | $[M/L^2T]$ | Diffusiver Massenfluß des Schadstoffs i |
| $K_{ad}^*(i,m)$ | $[L^3/M_t]$ | Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Admizellen-Phase des tensids m und wäßriger Phase |

| | | |
|-------------------|-------------|--|
| $K_{ad(i,m,j,k)}$ | $[L^3/M_s]$ | Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Admizellen-Phase des Tensids m und wäßriger Phase, bezogen auf die Feststoffmasse (j, k) |
| $K_{d(i,j)}$ | $[L^3/M_s]$ | Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Lithokomponente j und wäßriger Phase |
| $K'_{d(i,j)}$ | $[L^3/M_s]$ | Ersatz-Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Lithokomponente j und wäßriger Phase |
| $K^*_{d(i,j)}$ | $[L^3/M_s]$ | Makroskopischer Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Gesteinspartikeln der Lithokomponente j und der die Partikel umgebenden wäßrigen Phase |
| $K_{d,om}$ | $[L^3/M]$ | Schadstoff-Verteilungskoeffizient zwischen DOM und wäßriger Phase |
| $K_{ds(m,j,k)}$ | $[L^3/M_t]$ | Verteilungskoeffizient des Tensids m zwischen Festphase (j, k) und wäßriger Phase |
| \mathbf{K}_f | $[L/T]$ | Durchlässigkeitstensor |
| $K^*_{mi(i,m)}$ | $[L^3/M_t]$ | Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Mizellen-Phase des Tensids m und wäßriger Phase |
| $K_{mi(i,m)}$ | $[-]$ | Verteilungskoeffizient des Schadstoffs i zwischen Mizellen-Phase des Tensids m und wäßriger Phase, bezogen auf das Volumen der wäßrigen Phase |
| K_{oc} | $[L^3/M_s]$ | Schadstoff-Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser |
| K_{om} | $[L^3/M_s]$ | Schadstoff-Verteilungskoeffizient zwischen organischem Material und Wasser |
| K_{ow} | $[L^3/M_s]$ | Schadstoff-Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser |
| k_0 | $[L^2]$ | Spezifische Permeabilität |
| k_f | $[M/T]$ | Durchlässigkeitsbeiwert |
| l | $[L]$ | Länge der Laborsäule |
| l_1 | $[L]$ | Ortskoordinate des Anfangspunktes eines 'parcels' |
| l_2 | $[L]$ | Ortskoordinate des Endpunktes eines 'parcels' |
| l_c | $[L]$ | Charakteristische Transportlänge |
| l_d | $[L]$ | “Direkte” Wegstrecke eines Wasserpartikels |
| l_e | $[L]$ | Effektive Wegstrecke eines Wasserpartikels |
| M_c | $[M_c]$ | Schadstoffmasse |
| M_t | $[M_t]$ | Tensidmasse |
| $M_{c,eq(i)}$ | $[M_c]$ | Gesamtmasse des Schadstoffs i innerhalb der Gleichgewichtsphasen |
| $M_{c,d(i)}$ | $[M_c]$ | Diffusiv immobilisierte Gesamtmasse des Schadstoffs i |
| $M^e_{(i,j,k)}$ | $[M_c]$ | Schadstoffmasse in einem Feststoffpartikel (j, k) |
| M_{imm} | $[M_c/t]$ | Immobilisierte Stoffmasse |
| M_{mob} | $[M_c/t]$ | Mobile Stoffmasse |
| M_s | $[M_s]$ | Gesamt-Feststoffmasse |
| $M_{s(j)}$ | $[M_s]$ | Gesamt-Feststoffmasse der Lithokomponente j |
| $M_{t,eq(m)}$ | $[M_t]$ | Gesamtmasse des Tensids m innerhalb der Gleichgewichtsphasen in einer Modellzelle |
| $m(j)$ | $[-]$ | Empirischer Tortuositätsexponent |
| n | $[-]$ | Gesamtporosität des porösen Mediums |
| n_e | $[-]$ | Effektive Porosität des porösen Mediums |
| $n_{e,D}$ | $[-]$ | Effektive diffusionswirksame Porosität des porösen Mediums |
| n_{ext} | $[-]$ | 'Externe' Porosität des porösen Mediums ($= n - n_{ip}$) |
| n_{fr} | $[-]$ | <i>Freundlich</i> -Exponent |
| $n_{ip(j)}$ | $[-]$ | Intrapartikelporosität der Lithokomponente j |
| $n_{p(j,k)}$ | $[1/L^3]$ | Spezifische Anzahl der Feststoffpartikel (j, k) |
| Q | $[L^3/T]$ | Volumenstrom |
| R | $[-]$ | Retardationsfaktor |
| R' | $[-]$ | Infolge Transportvermittlung modifizierter Retardationsfaktor |

| | | |
|----------------------------------|--------------|--|
| R^* | $[-]$ | Infolge geminderter Transportvermittlung modifizierter Retardationsfaktor |
| $R_K(k)$ | $[L]$ | Kornradius der Korngrößenklasse k |
| r | $[L]$ | Radialkoordinate |
| $r_{s,w}$ | $[M/L^3]$ | Feststoff-Lösungs-Verhältnis ('solid-to-solution ratio') |
| $s_{ad(m,j,k)}$ | $[M_t/L^3]$ | Konzentration des Tensids m , sorbiert an Festphase (j, k) |
| $s_{ad(m,j,k)}^{max}$ | $[M_t/L^3]$ | Maximalkonzentration des Tensids m , sorbiert an Festphase (j, k) |
| $s_{crit(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Kritische Gesamtkonzentration des Tensids m , wenn $s_{mo(m)} = CMC_{e(m)}$ |
| $s_{mi(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Konzentration des Tensids m in wäßriger Phase als Mizellen |
| $s_{mo(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Konzentration des Tensids m in wäßriger Phase als Monomere |
| $s_{tot(m)}$ | $[M_t/L^3]$ | Gesamtkonzentration des Tensids m |
| T_{mA} | $[T]$ | Charakteristischer Zeitmaßstab des advektiven Transports |
| T_{mD} | $[T]$ | Charakteristischer Zeitmaßstab des dispersiv-diffusiven Transports |
| T_{mR} | $[T]$ | Charakteristischer Zeitmaßstab der reaktiven Prozesse |
| t | $[T]$ | Zeit |
| V_E | $[L^3]$ | Einheitsvolumen |
| $V_{m(i)}$ | $[L^3/mol]$ | Molares Volumen der Substanz i |
| V_p | $[L^3]$ | Volumen der Gesteinspartikel |
| V_s | $[L^3]$ | Feststoffvolumen |
| V_w | $[L^3]$ | Volumen der wäßrigen Phase (Lösungsvolumen) |
| \vec{v}_a | $[M/T]$ | Mittlere Abstandsgeschwindigkeit |
| $\vec{v}_{a,micro}$ | $[M/T]$ | Lokale Abstandsgeschwindigkeit |
| \vec{v}_f | $[M/T]$ | Filtergeschwindigkeit |
| $v_{ret}[i]$ | $[M/T]$ | Retardierte Transportgeschwindigkeit in der i -ten Modellzelle |
| $x[i]$ | $[L]$ | Ortskoordinate der Grenze zwischen den Modellzellen i und $i-1$ |
| $Z(\mathbf{x})$ | $[-]$ | Zufallsvariable |
| $\alpha_{(i,j)}$ | $[-]$ | Sorptionskapazitätsfaktor |
| α_L | $[L]$ | Längsdispersivität |
| β | $[-]$ | Massenverhältnis einer Substanz zwischen immobil und mobiler Phase bei Gleichgewicht |
| γ | $[-]$ | Massenverhältnis einer Substanz zwischen wäßriger Phase und Festphase |
| $\delta c_w(i)$ | $[M_c/L^3]$ | Lokale Fluktuation von $c_w(i)$ |
| δ_f | $[-]$ | Konstruktivitätsfaktor |
| $\delta(x)$ | $[-]$ | Dirac-Delta-Funktion |
| Γ | $[-]$ | Reaktionsfunktion |
| $\mu(l)$ | $[M_t/LT]$ | Dynamische Zähigkeit |
| μ_x | $[-]$ | Mittelwert der Zufallsvariable $Z(\mathbf{x})$ |
| ρ_b | $[M_s/L^3]$ | Trockenlagerungsdichte des Aquifermaterials |
| $\rho(l)$ | $[M_t/L^3]$ | Dichte der Flüssigkeit l |
| $\rho_p(j)$ | $[M_s/L^3]$ | Partikeldichte (Mineraldichte) des Lithokomponente j |
| $\rho_s(j)$ | $[M/L^3]$ | Feststoffdichte der Lithokomponente j |
| $\rho_t(m)$ | $[M_t/L^3]$ | Dichte des Tensids m |
| $\sigma_{(i)}, \sigma, \sigma^*$ | $[M_c/L^3T]$ | Quell-/Senkenterme der Massenbilanzgleichung |
| σ_x^2 | | Varianz der Zufallsvariable $Z(\mathbf{x})$ |
| τ | $[T]$ | Verweilzeit eines konservativen Tracerpartikels |
| $\tau_f(j)$ | $[-]$ | Tortuositätsfaktor der Intrapartikelporen der Lithokomponente j |
| Δ | | Differenzenoperator |
| $\vec{\nabla}$ | | Nabla-Operator (Gradient eines Skalarfeldes) |
| Σ | | Summe |

| | |
|---------------------------|---|
| $\partial h / \partial x$ | Partielle Ableitung von h nach x |
| $\mathcal{L}()$ | Operator für den Advektions- und Dispersionsterm sowie die Quell- und Senkenterme der Massenbilanzgleichung |
| $E[]$ | Erwartungswert |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Funnel-and-gate-Systems. | 3 |
| 1.2 | Prinzipielle Wirkungsweise von Tensiden auf den Transport von organischen Schadstoffen (hier: PAK). | 5 |
| 1.3 | Schematische Darstellung der Möglichkeiten eines Tensideinsatzes im Rahmen einer 'Pump-and-treat'-Sanierung. | 6 |
| 1.4 | Struktur des nicht-ionischen Tensids Terrasurf G50 (TG50). | 7 |
| 1.5 | Beispiel für den schematischen Aufbau eines Porengrundwasserleiters (oben) und eines Kluftgrundwasserleiters (unten), nach LEGE et al. (1996). | 8 |
| 1.6 | Schema der Koordination von experimentellen Untersuchungen und Modellentwicklung. | 9 |
| 2.1 | Ausbreitung von PAK im Untergrund: Schematische Darstellung der beim Transport zu beobachtenden Phänomene (Erklärungen zu den Ziffern im Text). | 11 |
| 2.2 | Schematische Darstellung des Vierphasensystems 'Bodenwasser–Bodenluft–organische Flüssigphase–Boden' in der ungesättigten Bodenzone. | 11 |
| 2.3 | PAK Benz(a)anthracen mit 'Bay'-Region. | 13 |
| 3.1 | Schematische Darstellung der Ursachen für die hydrodynamische Dispersion, nach BEAR (1979) und BEDIENT et al. (1994). | 16 |
| 3.2 | Schematische Darstellung des diffusiven Massentransfers von in der mobilen wäßrigen Phase gelösten hydrophoben organischen Substanzen zu den Sorptionsplätzen (organisches Material) im Innern der Gesteinspartikel (Erklärungen zu den Ziffern im Text). | 19 |
| 3.3 | Generelles Schema des Stromröhren-Ansatzes nach DAGAN & CVETKOVIC (1996): Betrachtung einer Stromröhre zwischen parallelen, senkrecht zur mittleren Strömungsrichtung orientierten Ebenen. | 27 |
| 3.4 | Beispiel einer 'probability density function' (pdf) g mit τ_{max} als maximaler Verweilzeit eines inerten Tracerpartikels zwischen Eingabe- und Kontrollebene (hier: $\tau_{max} \approx 400$ s). | 27 |
| 3.5 | Reaktionsfunktion Γ als unendliche Schar (für alle Zeitpunkte t) normierter Konzentrationsprofile über τ : Beispiel für $\tau_{max} \approx 400$ s. | 27 |
| 3.6 | Durchbruchskurve der reaktiven Substanz im Vergleich zur Durchbruchskurve eines inerten Tracers (beispielhaft). | 28 |
| 4.1 | Schematische Darstellung der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden als relevant erachteten reaktiven Prozesse und Wechselwirkungen. | 29 |
| 4.2 | Aufteilung einer heterogenen Gesamtprobe durch Siebung und Sortierung in homogene Einzelfraktionen. | 31 |
| 4.3 | Schematische Darstellung der Porositäten. | 34 |
| 4.4 | Schematische Darstellung der für den Fall des gekoppelten Transports von PAK und Tensiden zu berücksichtigenden Stoff-Fraktionen (Konzentrationen) und deren gegenseitige Abhängigkeiten. | 35 |
| 4.5 | Tensidkonzentrationen innerhalb der einzelnen Tensidphasen in Abhängigkeit von der effektiven "kritischen Mizellenkonzentration" CMC_e | 36 |
| 4.6 | Approximation der zeitlich varianten Konzentration $c_{w(t)}$ in der wäßrigen Phase durch eine Stufenfunktion mit konstanter Konzentration innerhalb eines Zeitschritts. | 37 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.1 | Schematische Darstellung der Erweiterung des Stromröhren-Ansatzes nach DAGAN & CVETKOVIC (1996): Einführung von Eingabe- und Kontrollflächen und Berücksichtigung von komplexen Systemen reaktiver Prozesse. | 40 |
| 5.2 | Beispiele für die Definition von Eingabe- und Kontrollflächen für Feldanwendungen von SMART: (a) Brunnen-Doublette, (b) Sanierungsbrunnen, (c) 'Funnel-and-gate'-System. | 40 |
| 5.3 | Schematische Darstellung der Teilschritte bei der Berechnung eines Reaktionsschritts. | 41 |
| 5.4 | Zusammenfassung einzelner Gleichgewichtsbeziehungen durch effektive Isothermen. | 42 |
| 5.5 | Schematische Darstellung der Beschreibung des Transports eines linear retardierten Tracers durch Advektion der mobilen Masse (Alternative I). | 43 |
| 5.6 | Schematische Darstellung der Beschreibung des Transports eines linear retardierten Tracers durch retardierte Advektion der Gesamtmasse (Alternative II). | 44 |
| 5.7 | Schematische Darstellung der Verschiebung eines 'parcel'. | 44 |
| 5.8 | Veranschaulichung der Methode des 'parcel tracking' anhand des vereinfachten Beispiels einer Säule der dimensionslosen Länge 16, diskretisiert durch vier äquidistante Modellzellen. Ausgehend von einer anfänglichen, durch 4 'parcels' (abwechselnd hell und dunkel schattiert) repräsentierten Konzentrationsverteilung (a), ist der Transport ('tracking') der 'parcel' und das sich daraus ergebende Konzentrationsprofil für 3 aufeinanderfolgende Zeitschritte der dimensionslosen Länge 1 dargestellt (b, d und f). Die Abbildungen c und e zeigen jeweils Zwischenschritte, in denen das Einsetzen eines neuen 'parcel' zur Erfüllung der Randbedingung (konstanter Zustrom) vorgenommen wird und 'parcel partitions' innerhalb einer Modellzelle zusammengefaßt werden. Zur Verdeutlichung der Änderung von Länge und Konzentration der 'parcels' wird in jedem Zeitschritt eine andere, willkürlich gewählte Verteilung von v_{ret} angenommen. | 45 |
| 5.9 | Schematische Darstellung des Programmablaufs bei der Berechnung eines Transportschritts. | 46 |
| 5.10 | Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Berechnung der Durchbruchkurve eines reaktiven Tracers aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung (pdf: 'probability density function') der Verweilzeiten g und der Reaktionsfunktion Γ | 48 |
| 5.11 | Berechnung des reaktiven Transports für eine Stromröhre: zeitlich heterogene Modelldiskretisierung in Abhängigkeit der Verweilzeiten $\tau_{C,i}$ eines konservativen Tracers in den einzelnen Teilzonen i | 48 |
| 6.1 | Vergleich des Ergebnisse des analytischen Modells für die Intrapartikeldiffusion mit der analytischen Lösung nach CRANK (1975): Zeitlicher Verlauf der Schadstoffaufnahme in Feststoffpartikel für den Sonderfall eines geschlossenen Batchsystems ('finite bath'). | 50 |
| 6.2 | Vergleich des Ergebnisse des analytischen Modells für die Intrapartikeldiffusion mit dem numerischen Modell von WU & GSCHWEND (1988): Zeitlicher Verlauf der Schadstoffaufnahme in die Feststoffpartikel in einem geschlossenen Batchsystem (oben) für zwei unterschiedliche, durch je 4 Klassen repräsentierte Korngrößenverteilungen (unten). | 51 |
| 6.3 | Dispersionsfreier Transport einer linear retardierten Tracers: Vergleich der berechneten Durchbruchkurven für eine bzgl. der Durchlässigkeit heterogene Säule und eine effektive homogene (mittlere Durchlässigkeit) Säule. | 51 |
| 6.4 | Berechnete Verteilungen der Verweilzeiten in der Laborsäule. | 51 |
| 6.5 | Separate Berechnung des konservativen Transports und des Einflusses reaktiver Prozesse: Verifizierung des Verfahrens am Beispiel eines linear retardierten Tracers in einer Laborsäule. Dargestellt sind mit SMART berechnete Durchbruchkurven (BTC) für verschiedene Dispersivitäten α (oben) und Retardationsfaktoren R (unten) im Vergleich zu den analytisch berechneten BTC nach OGATA & BANKS (1961). | 52 |
| 6.6 | Transport eines nichtlinear (Freundlich-Koeffizient $n_{fr} > 1$) retardierten Tracers: Mit SMART bei unterschiedlichen Modelldiskretisierungen berechnete Durchbruchkurven im Vergleich zum analytischen Modell LEM (CRITTENDEN et al., 1986). | 52 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.7 | Transport eines nichtlinear (Freundlich-Koeffizient $n_{fr} < 1$) retardierten Tracers: Mit SMART bei unterschiedlichen Modelldiskretisierungen berechnete Durchbruchskurven im Vergleich zum analytischen Modell LEM. | 53 |
| 6.8 | Transport von Phenanthren in einer lithologisch heterogen gefüllten Laborsäule: Vergleich des SMART-Transportmoduls mit dem Modell von LIEDL (1997b). | 53 |
| 6.9 | Bedeutung von effektiver Porosität n_e und Gesamtporosität n für die Berechnung des Transports von Phenanthren in einer Laborsäule. | 53 |
| 7.1 | Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Sorption von PHE an verschiedene lithologische Einzelkomponenten des Neckarkieses mit dem analytischen Sorptionsmodell SOSSE: (a) helle Kalke - feine Fraktion, (b) helle Kalke - grobe Fraktion, (c) dunkle Kalke - feine Fraktion, (d) dunkle Kalke - grobe Fraktion, (e) Stubensandstein, (f) Quarz. Dargestellt ist die Abnahme der Konzentration $c_{w(phe)}$ in der Batchlösung. Den Berechnungsergebnissen sind die Meßwerte sowie die mit dem numerischen Modell BESSY berechneten Konzentrationsabnahmen gegenübergestellt. | 57 |
| 7.2 | Simulation der Batch-Sorptionsexperimente von WU & GSCHWEND (1986) mit dem Intrapartikel-diffusionsmodell: (a) PCBen an IS, (b) PCBen an NRS, (c) TeCB an IS, (d) TeCB an NRS. Dargestellt ist die relative Abnahme der Schadstoffkonzentration in Lösung (durchgezogene Linien) sowie der Verlauf der relativen Schadstoffaufnahme in die Bodenpartikel der einzelnen Korngrößenfraktionen (gepunktete Linien). | 58 |
| 7.3 | Berechnete PHE-Durchbruchskurven (BTCs) bei Annahme einer homogenen, aus jeweils einer lithologischen Einzelkomponente bestehenden Säulenfüllung: Einfluß der variierenden Eingangsparameter. Oben links: BTCs in Quarz für die gemäß den Batch-Experimenten (Kap. 7.2.1) in Frage kommenden Alternativen "Qz ohne Gl.gew." und "Qz mit Gl.gew.". Oben rechts: BTCs in dunklen Kalken für verschiedene Sorptionsisothermen (Tab. 7.5). Unten links: BTCs in hellen Kalken für verschiedene Sorptionsisothermen (Tab. 7.5). Unten rechts: BTC in Keupersandstein. | 61 |
| 7.4 | Einfluß des Rauigkeitsbeiwerts κ auf die PHE-Durchbruchskurven in dunklen Kalksteinen (oben) und Keupersandstein (unten). | 62 |
| 7.5 | Einfluß des Sorptionsverteilungskoeffizienten $K_{d(phe,Qz)}$ auf den PHE-Transport in Quarz. | 62 |
| 7.6 | PHE-Transport in einer mit Neckarsand gefüllten Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchskurven für den Originalparametersatz (val_01). | 62 |
| 7.7 | PHE-Transport in einer mit Neckarsand gefüllten Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchskurven für modifizierte Eingangsparameter (mod_01 bis mod_03). | 63 |
| 7.8 | Zeitlicher Verlauf des diffusiven Massentransfers in die Festphase in einem äquivalenten "offenen" Batch-System ($c_{w(phe)}(t) = c_{0(phe)} = \text{const.}$). | 63 |
| 7.9 | Berücksichtigung der Unsicherheit des c_0 -Werts im Säulenexperiment bei der Interpretation der Meßwerte: Vergleich der Berechnung mod_03 mit den "100%-Werten" (Annahme von Gleichgewicht zum Ende des Experiments) und skalierten Meßwerten (Annahme, daß c_0 zum Ende des Experiments 98% des "wahren" Wertes entspricht). | 64 |
| 7.10 | Mit dem äquivalenten Batchsystem bestimmte Schadstoffaufnahmerate ($t - T_R$) im Vergleich zur konstanten Schadstoffzugaberate des Säulenexperiments. | 64 |
| 7.11 | TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei einer TG50-Eingabekonzentration von $0.1 \cdot CMC_e$: Vergleich der berechneten Durchbruchskurven (BTC) mit der Messung: (a) berechnete BTC bei Annahme von Sorptionsgleichgewicht; (b) berechnete BTC bei Anwendung des "Two-region"-Modells für verschiedene Korndurchmesser d_K | 65 |
| 7.12 | TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei zeitlich wechselnder TG50-Eingabekonzentration ("Stufen"-Versuch): Vergleich der unter Annahme von TG50-Gleichgewichtssorption berechneten Durchbruchskurven (BTC) mit der Messung. | 66 |
| 7.13 | TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei einer TG50-Eingabekonzentration von $1250 \text{ mg/l} (>> CMC_e) - 1$. Phase des "Stufen"-Experiments: Vergleich der berechneten Durchbruchskurven (BTC) mit der Messung. | 66 |

| | | |
|------|--|----|
| 7.14 | PHE-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule, die vor der PHE-Zugabe mit TG50 equilibriert wurde: berechnete PHE-Durchbruchskurven, wenn die PHE-Sorption in die admizelläre TG50-Phase durch eine Gleichgewichtsbeziehung beschrieben wird. | 67 |
| 7.15 | PHE-Transport in einer mit TG50 vor-equilibrierten Neckarsand-Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchskurven, wenn die PHE-Sorption in die admizelläre TG50-Phase innerhalb des "Two-region"-Modells durch Modifikation der $K_{d(phe,j)}$ -Werte berücksichtigt wird. Oben: gleicher $K_{d,mod(phe,Qz)}$ -Wert in "schneller" und "langsamer" Fraktion. Unten: unterschiedliche $K_{d,mod(phe,Qz)}$ -Werte in "schneller" und "langsamer" Fraktion. | 68 |
| 7.16 | Schematische Darstellung des aufgrund der Validierungsberechnungen überarbeiteten konzeptionellen Modelles der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden relevanten reaktiven Prozesse und Wechselwirkungen. | 69 |
| 8.1 | Vereinfachtes Sanierungsszenario des Fallbeispiels 1 mit makroskaligen Aquiferheterogenitäten. Die dargestellten Strom- und Potentiallinien gelten für den homogenen Aquifer. Breite der Injektionsfläche ist 10 m, der Entnahmebrunnen ist 25 m von der Eingabefläche entfernt. | 70 |
| 8.2 | Berechnungsergebnisse des Fallbeispiels 1: Durchbruchskurven (BTCs) von PHE an der Kontrollfläche (Rand des Entnahmebrunnens). Reihe 1 (Abb. 8.2.1a – 8.2.1c) zeigt BTCs für den reinen PHE-Transport. In Reihe 2 sind die BTCs dargestellt für den Fall, daß die Terrasurf G50-Konzentrationen im Aquifer gleich der CMC_e sind. Reihe 3 zeigt die BTCs für den Fall, daß hohe Tensidkonzentrationen ($s_{mi(tg50)} = 10CMC_{e(tg50)}$) herrschen. In Spalte a (Abb. 8.2.1a – 8.2.3a) ist der Einfluß der hydraulischen Aquiferheterogenität zu sehen. Spalte b zeigt den Einfluß einer heterogenen Verteilung der physiko-chemischen Parameter. Spalte c zeigt die Auswirkungen, wenn sowohl die hydraulischen als auch die physiko-chemischen Parameter heterogen verteilt sind. Horizontale Achsen bezeichnen die Zeit t in Jahren, die vertikalen Achsen die relative PHE-Konzentration c/c_0 | 73 |
| 8.3 | Wirkung des Einsatzes von Terrasurf G50 auf den Transport von PHE: Vergleich der jeweils für den homogenen Fall berechneten Durchbruchskurven. | 74 |
| 8.4 | Sanierungsszenario des Fallbeispiels 2: Entnahmebrunnen in Grundströmung. | 74 |
| 8.5 | Häufigkeitsverteilung der Verweilzeiten des konservativen Tracers zwischen Eingabe- und Kontrollfläche. | 75 |
| 8.6 | Berechnungsergebnisse des Fallbeispiels 2: Durchbruchskurven (BTCs) von PHE am Entnahmebrunnen: (a) BTCs in den lithologischen Einzelkomponenten im Vergleich zur BTC im physiko-chemisch heterogenen Aquifermaterial, (b) Einfluß der Korngröße auf die PHE-BTCs, (c) Einfluß unterschiedlicher Aquiferzusammensetzungen auf den PHE-Durchbruch, (d) Beeinflussung des PHE-Transports durch TG50. | 76 |
| 9.1 | Schematische Darstellung der Auflösung scharfer Konzentrationsfronten nichtlinear retardierter reaktiver Tracer: (a) <i>Freundlich</i> -Sorptionisotherme mit $n_{fr} < 1$, (b) <i>Freundlich</i> -Sorptionisotherme mit $n_{fr} > 1$ und (c) "Knick"-Isotherme (Tensid-Transport). | 78 |
| 9.2 | Veranschaulichung der Auflösung scharfer Konzentrationsfronten: (a) konvexe Sorptionsisotherme ($n_{fr} < 1$), (b) Geschwindigkeitslinien der betrachteten Punkte 1 bis 4, (c) Auflösung der Konzentrationsfront. | 78 |
| 9.3 | Sukzessive Reduzierung einer Konzentrationsfront (negativer Konzentrationssprung) durch schneller propagierende positive Teilsprünge: (a) Profil der Konzentration c_w in Lösung, (b) Profil der Gesamtkonzentration c_{tot} | 79 |
| 9.4 | Retardierter Transport zweier zeitversetzt initiiert Fronten für den Fall einer nichtlinearen <i>Freundlich</i> - Sorptionsisotherme. Die Transportgeschwindigkeiten $v_{0,1}$ und $v_{1,2}$ der Fronten sind von der Steigung der zugehörigen Sekante an die Sorptionsisotherme abhängig. Bei nichtlinearen Sorptionsisothermen ist daher $v_{0,1} \neq v_{1,2}$, während bei linearen Sorptionsisothermen gilt: $v_{0,1} = v_{1,2}$. Die diskreten Volumina ('parcels') des 'Parcel-tracking'-Verfahrens (schraffierte Fläche) werden innerhalb einer Modellzelle mit einer (konzentrationsgewichteten) mittleren Geschwindigkeit $v_{0,2}$ transportiert. | 79 |
| 9.5 | Schematische Darstellung der 'Jump-displacement'-Methode. | 80 |

| | | |
|------|---|----|
| 9.6 | Änderung des Konzentrationsprofils (rückwärtige 'Front') eines nichtlinear retardierten Tracers mit der Zeit (Berechnungsparameter siehe Legende): Vergleich zwischen analytischer Lösung und Näherung mit dem 'Jump-displacement'-Verfahren bei hoher Auflösung (1000 Intervalle). | 81 |
| 9.7 | Übereinstimmung zwischen Näherungslösung und exakter Lösung in Abhängigkeit von der gewählten Anzahl linearer Teilabschnitte (Intervalle): Vergleich der Konzentrationsprofile (Berechnungsparameter: siehe Legende). | 81 |
| 9.8 | Anwendung des 'Jump-displacement'-Verfahrens auf den Transport von Tensiden ("Knick"-Sorptionisotherme): (a) Unterscheidung der Sprung-Typen: Typ 1 – alle Sprünge unter s_{crit} ; Typ 2 – alle Sprünge über s_{crit} ; Typ 3 & 4 – alle Sprünge mit einem oberen Konzentrationswert größer s_{crit} und einem unteren Konzentrationswert kleiner s_{crit} (Typ 3: negativer Sprung; Typ 4: positiver Sprung. (b) Zu berücksichtigende Fälle bei der Änderung von Konzentrationsprüngen (gestrichelte Linie: Zwischenzustand). | 82 |
| 9.9 | Beispiel für den Tensidtransport bei Annahme einer "Knick"-Isotherme: Veränderung des Profils der Gesamtkonzentration ($CMC_e = 100mg/l$, $\rho_b = 2.0kg/L$, $n_e = 0.25$, $s_{crit} = 900mg/l$, $v_f = 2.5 \cdot 10^{-5}m/s$). | 83 |
| 9.10 | Veränderung des PAK-Konzentrationsprofils in einer Laborsäule infolge einer gering konzentrierten ($< CMC_e$) Tensidzugabe (Adsolubilisierung). | 84 |
| 9.11 | Veränderung des PAK-Konzentrationsprofils in einer Laborsäule infolge einer hochkonzentrierten ($>> CMC_e$) Tensidzugabe (Solubilisierung). Fall 1 (oben): $v_{PAK} < v_{PAK(+Tensid)} < v_{Tensid}$ Fall 2 (unten): $v_{PAK} < v_{Tensid} < v_{PAK(+Tensid)}$ | 84 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Alternativen bei der Behandlung von Untergrundkontaminationen zum Schutz des Grundwassers. | 2 |
| 1.2 | Passive Abstromsanierung als Weiterentwicklung von Sicherungs- und 'Pump-and-treat'-Sanierungsmaßnahmen. | 3 |
| 1.3 | Sanierungsrichtwerte für einige ausgewählte PAK aus der "Holländischen Liste". | 4 |
| 1.4 | Physiko-chemische Parameter ausgewählter PAK. Angaben aus: a) VERSCHUEREN (1983), b) MACKAY & SHIU (1977), c) und d) YALKOWSKY & VALVANI (1979), e) MILLER et al. (1985) und f) SIMS & OVERCASH (1983) sowie g) WALTERS & LUTHY (1984). | 7 |
| 4.1 | Übersicht der Prozeßparameter und deren spezifische Abhängigkeiten. | 35 |
| 6.1 | Verwendete Parameter für die Berechnungen zur Verifizierung des analytischen Modells für die Intrapartikel-Diffusion für den Fall eines geschlossenen Batch-Systems. | 50 |
| 6.2 | Eingabeparameter der Modellverifizierung für den Transport bei Ungleichgewichtsbedingungen. | 53 |
| 7.1 | Physiko-chemische Parameter der lithologischen Sub-Komponenten der Horkheimer Probe; fein = feine Fraktion, 2–2.5 mm; grob = grobe Fraktion, 2.5–3.15 mm, Korngröße von Quarz und Stubensandstein ist 2–4 mm). | 55 |
| 7.2 | Spezifische Daten der Batch-Experimente und berechnete Ersatz-Verteilungskoeffizienten bei Einstellung des Gleichgewichts. | 56 |
| 7.3 | Gewichtsanteile der verschiedenen Korngrößenfraktionen (angegeben in μm) nach WU & GSCHWEND (1986) sowie in den Berechnungen verwendete mittlere Kornradien R_K (μm). | 58 |
| 7.4 | Physiko-chemische Parameter und Gewichtsanteile der Lithokomponenten der Tübinger Probe. | 59 |
| 7.5 | <i>Freundlich</i> -Isothermen-Parameter der Sorption von PHE an die lithologischen Einzelkomponenten der Tübinger Probe. | 59 |
| 7.6 | Berechnete Gleichgewichtsfractionen $f_{eq(j)}$ (in %) der lithologischen Einzelkomponenten für verschiedene Rauigkeitsfaktoren κ bei einem Korndurchmesser $\bar{d}_K=0.5$ mm. | 60 |
| 7.7 | Hydraulische Parameter der Säulenexperimente. | 61 |
| 7.8 | Modelleingabeparameter für die Berechnung des reinen TG50-Transports. | 65 |
| 8.1 | Mittlere lithologische Zusammensetzung des Aquifermaterials (Gewichtsanteile $\overline{f_{m(j)}}$ der Einzelkomponenten) und innerhalb der homogenen Teilzonen (Makroheterogenitäten) je nach Heterogenitätsgrad ("schwach" oder "stark") angenommene Abweichungen (in %) von der mittleren Zusammensetzung. | 71 |
| 8.2 | Hydraulische Durchlässigkeitsbeiwerte der Makro-Heterogenitäten. | 71 |
| 8.3 | In den Berechnungen des Fallbeispiels 1 verwendete <i>Freundlich</i> -Sorptionsisothermenparameter. | 71 |
| 8.4 | Berechnete Retardationsfaktoren für die homogenen Teilzonen des Modellaquifers für den Fall des reinen PHE-Transports ($R_d[i]$), die Adsorbilisation von PHE ($R_{ad}[i]$) und die Solubilisation von PHE durch TG50 ($R_{sol}[i]$). | 72 |
| 8.5 | Gewichtsanteile der homogenen Einzelfractionen des Neckarkieses (nach GRATHWOHL & RÜGNER, 1996). | 75 |
| 8.6 | Lithokomponentenspezifische Sorptionsparameter. | 75 |

8.7 In den Parameterstudien des Fallbeispiels 2 angenommene lithologische Zusammensetzungen und mittlere Korngrößen des Aquifermaterials. 76

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

1.1.1 Gefährdung des Grundwassers durch Schadstoffe

Das Grundwasser ist die wichtigste Trinkwasserressource in West-Deutschland. Etwa 70% der öffentlichen Trinkwasserversorgung wird durch Grundwasserentnahmen gewährleistet (MATTHESS & UBELL, 1983). Die zur Verfügung stehenden Grundwassermengen übertreffen den Bedarf bei weitem (WORLD RESOURCES INSTITUTE, 1995), so daß die Versorgung in quantitativer Hinsicht langfristig gesichert ist. Die Qualität des Grundwassers wird jedoch, spätestens seit Beginn der Industrialisierung, durch den Einfluß des Menschen zunehmend gefährdet. Die Ablagerung und Auswaschung von durch Verbrennung oder Vergasung in die Luft freigesetzten Schadstoffen, aber auch Rückstände industrieller Produktion, Abwässer, Deponierung von Hausmüll und anderen Abfällen, landwirtschaftliche Bodennutzung, usw. verursachen (und verursachen noch) Bodenkontaminationen, aus denen Schadstoffe freigesetzt werden und über Sickerwässer oder auch direkt ins Grundwasser gelangen (Kap. 2.2). Die Vielfalt der Belastungen führt zu Kontaminationen unterschiedlichster Zusammensetzung und dementsprechend zu einem breiten Spektrum in das Grundwasser eingetragener Schadstoffe (siehe z. B. FETTER, 1993, Tab. 1.2). Unter diesen Schadstoffen sind viele Verbindungen der Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Einige dieser Verbindungen wirken nachgewiesenermaßen krebserregend (Kap. 2.4) und sind daher von großer umweltpolitischer Bedeutung. Einige PAK wurden in die von der Europäischen Gemeinschaft geführten Liste I ("schwarze Liste") der Verordnung über gefährliche Substanzen (*European Economic Community*, 1976) aufgenommen. In einer von der amerikanischen Umweltschutzbehörde (EPA) geführten Liste gefährdender Umweltgifte ('List of environmental priority pollutants') sind ebenfalls 16 PAK zu finden.

1.1.2 Altlastenproblematik

Das Problem der Grundwasserverschmutzung und die Notwendigkeit von Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers wurde erst in den 70'er Jahren erkannt. Die ganze Tragweite des recht sorglosen Um-

gangs mit den genannten Abfallprodukten zeigte sich in den Jahren danach, nachdem durch zahlreiche Untersuchungen und eine systematische Erfassung von Verdachtsflächen das Ausmaß der Grundwasserverschmutzung und des Gefährdungspotentials durch sogenannte Altlasten abgeschätzt werden konnte. Heute wird von ca. 240000 Standorten in Deutschland ausgegangen, für die sich aus ihrer Nutzung der Verdacht einer Kontamination begründet, rd. 35000 davon in Baden-Württemberg (KOBUS, 1996). Zu diesen kontaminierten Altlast-Standorten gehören auch nahezu alle Betriebsgelände ehemaliger Kokereien und Gaswerke (nach GUTSCHE & HEIKE (1990) ca. 1000 in den alten Bundesländern), auf welchen die bisher höchsten Altlast-PAK-Konzentrationen gemessen wurden (Kap. 2.3.2).

Die Kosten für eine Sanierung aller Altlast-Standorte wären aus heutiger Sicht nahezu unermesslich. Die hierzu in verschiedenen Quellen genannten Schätzungen (z. B. in KOBUS (1996): 100 bis 300 Billionen DM für die Sanierung aller Standorte oder GUTSCHE & HEIKE (1990): 10 Billionen DM für die Sanierung aller Gaswerkstandorte) sind zwar sicherlich nur bedingt zuverlässig, da ausreichende Beurteilungsgrundlagen nur für einen Teil der Standorte zur Verfügung stehen, sie zeigen jedoch deutlich, daß an eine Sanierung aller Standorte nicht zu denken ist. Es ist daher zwingend notwendig, Kriterien festzulegen, nach denen eine Klassifizierung der Standorte hinsichtlich Notwendigkeit und Dringlichkeit einer Sanierung vorgenommen werden kann. Erste Ansätze hierzu bestehen in einigen neueren, auf Bundesländerebene gültigen Richtlinien zur Erkundung von Verdachtsflächen (z. B. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1996).

Um die tatsächliche Gefahr für Mensch und Tier realistisch abschätzen zu können und zu sinnvollen, möglichst problemgerechten Kriterien wie auch Sanierungskonzepten zu gelangen, muß ein umfassendes Verständnis über das Verhalten der Schadstoffe im Untergrund, insbesondere über deren Mobilität und mögliche Abbauewege erarbeitet werden. Des Weiteren ist der Frage nachzugehen, durch welche Maßnahmen die vorhandenen natürlichen Rahmenbedingungen im Sinne einer Gefährdungsminderung beeinflusst bzw. verändert werden können.

1.1.3 Maßnahmen zum Schutz des Grundwassers

Bei der Behandlung bzw. Sanierung von Untergrundkontaminationen lassen sich generell vier Alternativen unterscheiden (Tab. 1.1).

Eine **Sicherungsmaßnahme** zielt darauf ab, einen vom umgebenden Grundwasser hydraulisch isolierten Bereich zu erzeugen. In der Regel wird dies mit einer Umschließung der kontaminierten Flächen durch den Einbau von Dichtwänden (Spund-, Bohrpfahl- oder Schlitzwände, ggfs. auch Geotextilien) erreicht. Alternativ, insbesondere in klüftigen Medien, kann eine hydraulische Barriere auch durch Verdichtung bzw. Verfestigung des Untergrunds erreicht werden, indem geeignete Suspensionen (Silikat, Zement, Bentonit) injiziert bzw. verpresst werden. Eine Umschließungsmaßnahme wird meist ergänzt durch eine Versiegelung oder oberflächennahe Dränierung der belasteten Flächen, um so die Lösung von Schadstoff in versickerndes Niederschlagswasser zu verhindern. Hauptproblem aller Sicherungen ist, daß die Dichtigkeit auch bei sorgfältiger Ausführung der Baumaßnahme nie gewährleistet werden kann und regelmäßig kontrolliert werden muß. Bei Injektionsmaßnahmen muß sichergestellt werden, daß die eingebrachten Suspensionen ihrerseits keine Gefahr für das Grundwasser darstellen.

Eine andere Möglichkeit der Sicherung besteht in einer gezielten Veränderung der Grundwasserströmungsverhältnisse im Umfeld der Untergrundverunreinigung. Durch den Betrieb von Entnahme- und Zugabebrunnen kann im Bereich des Schadensherds (und evtl. auch der Schadstoffahne) eine Depression im Potentialfeld, d. h. zum Schaden hin gerichtete Gradienten erzeugt und so ein Abströmen kontaminierten Grundwassers in unbelastete Bereiche verhindert werden. Zur Gewährleistung einer dauerhaft wirksamen Sicherung ist jedoch während des Betriebes der Brun-

nen ein großer Aufwand an Instandhaltung und Überwachung notwendig. Desweiteren muß damit gerechnet werden, daß in den Entnahmebrunnen kontaminiertes Wasser gepumpt und aufbereitet werden muß.

Die Möglichkeit eines **Bodenaushubs** ist a priori von der Nutzung des Standorts (z. B. Bebauung) und der Verteilung der Kontamination im Untergrund abhängig. Aus finanziellen Gesichtspunkten kommt ein Aushub nur bei kleinräumig und oberflächennah verteilten Kontaminationen in Betracht. Das Abtragen des kontaminierten Bodens ist, vorausgesetzt, daß alle kontaminierten Bereiche abgetragen werden, sicherlich die "sauberste" Lösung für das zu sanierende Gebiet. Für die Kosten der Maßnahme entscheidend und, global gesehen, auch für den Sanierungserfolg insgesamt, ist die Entsorgung des ausgehobenen Materials. Die Abfuhr des kontaminierten Bodens auf eine geeignete Deponie stellt diesbezüglich lediglich eine Verlagerung der Kontamination und eine zudem teure "Entsorgung" dar. Es wurden daher verschiedene Dekontaminationsverfahren (z. B. FÖRSTNER, 1987) und Methoden zur Immobilisierung von Schadstoffen (z. B. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1994) entwickelt, die einen späteren Wiedereinbau des Aushubmaterials ermöglichen. Die Dekontaminationsverfahren beruhen im wesentlichen auf den in der industriellen Abfallbeseitigung gewonnenen Erfahrungen. Hierbei werden mikrobiologische, thermische und chemische Verfahren unterschieden. Ziel ist es, einen möglichst großen Anteil des Aushubs durch Reinigung für einen Wiedereinbau zu gewinnen bzw. den endzulagernden Massenanteil zu minimieren. Im Unterschied dazu, werden bei der Immobilisierung keine Schadstoffe entfernt, sondern es wird durch Zugabe von Bindemitteln oder anderen Zuschlagsstoffen ihre Mobilität und Mobilisierbarkeit drastisch herabgesetzt. In Abhängigkeit davon, ob die Behandlung vor Ort oder an zentraler Stelle vorgenommen wird, spricht man von 'On-site'- oder 'Off-site'-Verfahren.

Bei **aktiven In-situ-Maßnahmen** werden die natürlichen Strömungsverhältnisse im Grundwasser, im Bodenwasser oder in der Bodenluft durch gezielte Wasser- bzw. Luftentnahmen und -zugaben verändert, so daß eine Entfernung der Schadstoffe über die Wasser- oder Gasphase erfolgen kann. Ein Überblick über die zur Verfügung stehenden Verfahren ist z. B. in DOMENICO & SCHWARTZ (1990), FETTER (1993), BEDIENT et al. (1994) und LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1995) zu finden.

Diese rein hydraulischen und pneumatischen Maßnahmen werden in der Regel durch andere Sanierungstechnologien unterstützt. Dabei werden dem infiltrierten Wasser Substanzen zugegeben, die einen zur In-situ-Dekontamination erwünschten Prozeß fördern

Tab. 1.1: Alternativen bei der Behandlung von Untergrundkontaminationen zum Schutz des Grundwassers.

| Nr. | Alternative | Beschreibung |
|-----|--------------------------|--|
| 1 | Sicherung | Der belastete Bereich (Schadensherd) wird durch hydraulische Barrieren eingefaßt. |
| 2 | Bodenaushub | Das belastete Aquifermaterial wird entfernt und anschließend entsorgt oder behandelt. |
| 3 | Aktive In-situ-Maßnahmen | Die Kontamination wird innerhalb eines hydraulischen Kreislaufs zwischen Zugabe- und Entnahmebrunnen im Untergrund ('insitu') behandelt. |
| 4 | Passive Abstromsanierung | In den Untergrund eingebrachte Feststoffe bilden eine 'geochemische Barriere' und entkontaminieren insitu das Grundwasser im Abstrom eines Schadensherds |

Tab. 1.2: Passive Abstromsanierung als Weiterentwicklung von Sicherungs- und 'Pump-and-treat'-Sanierungsmaßnahmen.

| Abkapselung (A) bzw. 'Pump-and-treat'-Maßnahme (P) | Alternative: Passive Abstromsanierung |
|--|--|
| A: Große Dichtwandlänge für eine vollständige Umschließung führt zu hohen Sanierungskosten A: Lokalisierung der einzufangenden Fläche(n) ist schwierig und erfordert in der Regel einen großen Erkundungsaufwand | Keine bzw. bei 'Funnel-and-gate'-Systemen nur für die Abstromseite eine hydraulische Barriere ('funnel') erforderlich Kontaminierter Bereich des Grundwasserabstroms ist vergleichsweise leicht, z. B. durch Langzeit-Pumpversuche zu bestimmen (Ausnahme: stark wechselnde Grundwasserströmungsrichtungen) |
| A: Isolation des Schadensherdes als reine Sicherungsmaßnahme. Keine Reduzierung der Schadstoffmasse. P: In-situ-Sanierung erfordert dauerhaften Betrieb von Zugabe- und Entnahmehrunden. Kontaminiertes Entnahmewasser muß aufbereitet werden. Hohe Betriebskosten. | Primär ein Schutzsystem, dennoch wird die Verunreinigung langfristig saniert. Passives System. Betriebskosten abhängig von Leistungsfähigkeit und Kapazität des Reaktors ('gate'). |
| P: Freisetzung von in Phase vorliegenden oder diffusiv gebundenen Schadstoffen ist limitierend. Bei schwerlöslichen Schadstoffen geringe Effizienz der Maßnahme. | Sanierung bezieht sich auf bereits im Grundwasser gelöste Schadstoffe. Effizienterer Einsatz der Mittel. |

bzw. beschleunigen. Neben der in dieser Arbeit behandelten Zugabe von Tensiden (Kap. 1.1.5), gibt es noch einige weitere Möglichkeiten. Beispielsweise kann durch Zugabe molekularen Sauerstoffs, z. B. in Form von Nitrat, das Wachstum von Bakterien und damit der mikrobielle Schadstoffabbau gefördert werden (SCHÄFER, 1992).

Unter **passiver Abstromsanierung** wird im wesentlichen die Sanierung des verunreinigten Grundwassers im Abstrom eines Schadensherdes mittels in den Untergrund eingebrachter, sogenannter "reaktiver Wände" verstanden (Abb. 1.1). Die reaktiven Wände bestehen aus reaktiven Materialien, in welchen durch biologische, chemische oder physikalische Prozesse der Schadstofffluß im durchströmenden Grundwasser drastisch reduziert wird ("geochemische Barriere").

Unter bestimmten Bedingungen kann auch allein die natürliche Selbstreinigungskraft des Bodens ('intrinsic remediation' bzw. 'natural attenuation') eine weiträumige Ausbreitung der Schadstoffe verhindern (z. B. BARKER et al., 1987; KLECKA et al., 1990; AC-TON & BARKER, 1992).

Die Entwicklung von Technologien zur passiven Abstromsanierung folgte im wesentlichen aus den Erfah-

rungen und Problemen bei herkömmlichen, aktiven In-situ-Sanierungen mittels 'Pump-and-treat'-Verfahren sowie bei der reinen Abkapselung des Schadensherdes (Tab. 1.2). Reaktive Wände werden meist in Verbindung mit hydraulischen Barrieren in Form von sogenannten 'Funnel-and-gate'-Systemen konzipiert (STARR & CHERRY, 1994; TEUTSCH et al., 1996). Sie bestehen zum einen aus Dichtwandsegmenten ('funnel'), die als hydraulische Barriere wirken und die Grundwasserströmung so verändern, daß das verunreinigte Grundwasser den Reaktorsegmenten ('gate') zugeführt wird. In den Reaktorsegmenten werden die gelösten Schadstoffe immobilisiert bzw. dem Grundwasser entzogen, so daß sauberes Grundwasser abströmt.

In Abhängigkeit davon, welche Prozesse die Grundwasserreinigung herbeiführen, werden nach STARR & CHERRY (1994) fünf Wand-Typen unterschieden: (i) sorptions-reaktive Wände, (ii) pH-redox-reaktive Wände, (iii) fällungs-reaktive Wände, (iv) physikalisch-reaktive Wände und (v) nährstoff-freisetzende Wände. Die Wahl des einzusetzenden Wand-Typs richtet sich in erster Linie nach den jeweils vorhandenen Schadstoffen und den hydrogeochemischen Bedingungen am Standort. Da Schadstoffahnen im allgemeinen aus zahlreichen Substanzen unterschiedlicher Eigenschaften zusammengesetzt sind, eignet sich häufig nur eine Kombination der Verfahren (Hintereinanderschaltung mehrerer Reaktoren).

Die Konzeption des Systems insgesamt muß sicherstellen, daß (i) die regionalen Grundwasserströmungsverhältnisse weitgehend unbeeinflusst bleiben, (ii) die Schadstoffahne langfristig, auch bei wechselnden hydrologischen Verhältnissen, erfaßt wird, (iii) die Aufenthaltszeit des Grundwassers im Reaktor für eine Reinigung ausreicht und daß (iv) die Kapazität bzw. Funktionalität des Reaktors möglichst lange Standzeiten erlaubt (TOLKSDORFF, 1997).

Welche Sanierungsstrategie die günstigste bzw. erfolversprechendste ist, hängt immer vom Einzelfall

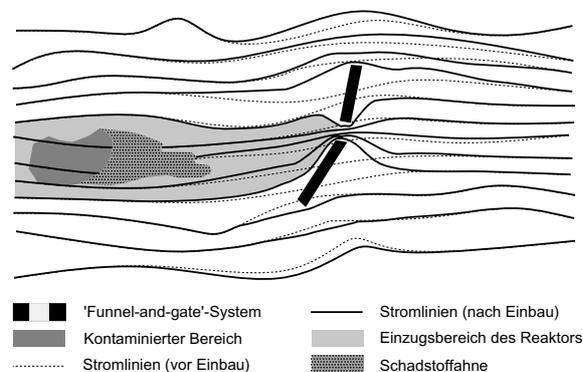


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise eines Funnel-and-gate-Systems.

ab. Bei der Wahl sind zahlreiche bekannte, teilweise auch schwer abzuschätzende Faktoren zu berücksichtigen. Gegebenenfalls ist auch ein kombiniertes Verfahren in Betracht zu ziehen, insbesondere bei Kontaminationen, die ein breites Spektrum an Schadstoffen unterschiedlicher Eigenschaften aufweisen, relativ großräumig verteilt oder in sehr heterogenem Untergrund gelegen sind.

1.1.4 In-situ-Sanierung von PAK-Grundwasserkontaminationen

Nachdem die verschiedenen Verfahren zur Sanierung von Untergrundverunreinigungen im Überblick vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel auf die besonderen Probleme beim Einsatz von In-situ-Verfahren zur Sanierung von PAK-Kontaminationen eingegangen.

Im Falle von PAK-Kontaminationen des Untergrunds scheiden 'Off-site'- bzw. 'On-site'-Behandlungen oder eine Umschließung des Schadensherds bei der Mehrzahl der Standorte als Sanierungsverfahren aus. Aufgrund der Größe der beeinträchtigten Flächen und der vielfach tief in den Aquifer eingedrungenen organischen Mischphase (Kap. 2.2.1.1) würden diese Verfahren zu praktisch nicht finanzierbaren Sanierungskosten führen. Es besteht daher ein dringender Bedarf an wirksamen und kostengünstigen In-situ-Technologien. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von PAK (Kap. 1.2.1.1) und der damit verbundenen geringen Bioverfügbarkeit (Kap. 3.1.3) sowie des Vorhandenseins einer dauerhaften Schadstoffquelle in Form der organischen Mischphase stellt die PAK-Sanierung besondere Anforderungen an die Entwicklung wirksamer In-situ-Sanierungsverfahren. Wie die Erfahrungen in Praxis und Forschung zeigen, ist mittels herkömmlicher hydraulischer ('Pump-and-treat') Verfahren, auch in Kombination mit mikrobiologischen Abbauverfahren, eine erfolgreiche Sanierung (Erreichen von Trinkwasserstandards) häufig nicht möglich (MACKAY & CHERRY, 1989; TRAVIS & DOTY, 1990; MACDONALD & KAVANAUGH, 1994). Der Grund hierfür liegt

in der limitierten Freisetzung der Schadstoffe aus der Bodenmatrix bzw. aus der Schadstoffphase, welche die bis zur (nahezu) vollständigen Abreinigung erforderliche Sanierungszeit bestimmt (GRATHWOHL, 1992a & b). Für konventionelle 'Pump-and-treat'-Verfahren lassen sich Sanierungszeiten von bis zu mehreren Hundert Jahren abschätzen (GRATHWOHL, 1994). Eine erfolgreiche aktive In-situ-Sanierung muß daher insbesondere eine Steigerung der Lösungsraten erreichen, beispielsweise durch den Einsatz von Tensiden (Kap. 1.1.5). Solche neuen Sanierungstechnologien befinden sich jedoch noch in der Entwicklungsphase und sind vor einem Einsatz in der Praxis noch zu erproben. Für eine praktische Anwendung kommen daher derzeit insbesondere passive Sanierungssysteme in Betracht.

Welches Verfahren für die Sanierung einer PAK-Kontamination einzusetzen ist bzw. ob überhaupt Sanierungsbedarf besteht, hängt nicht zuletzt auch vom Sanierungsziel ab, d. h. von den zu erfüllenden Richtwerten für die Schadstoffkonzentration in Boden und Grundwasser oder auch hinsichtlich der Schadstoffaustragsrate aus den Kontaminationsherden. Mindestsanierungsziele wurden lange Zeit aus der sogenannten Holländischen Liste abgeleitet (Tab. 1.3). Diese Werte wurden jedoch unabhängig von der Nutzung des Geländes und den gegebenen Untergrundeigenschaften festgelegt. In Baden-Württemberg gilt seit 1993 eine Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen (UMWELTMINISTERIUM DES LANDES BADEN-WÜRTEMBERG, 1993), in welcher durch Einführung verschiedener Prüfwerte die Nutzung des Geländes bzw. das betroffene Schutzgut mitberücksichtigt wird. Danach gilt als Sanierungsziel für die in der EPA-Liste aufgeführten PAK (ohne Naphthalin) ein Prüfwert von $0.15 \mu\text{g/l}$. Die Belastung im Boden darf auf Kinderspielflächen 5 mg/kg , auf Siedlungsflächen 25 mg/kg und auf Gewerbeflächen 100 mg/kg nicht überschreiten (zulässige Werte für Benz(a)pyren jeweils $1/10$). Auch hinsichtlich der Schadstoffemission aus dem Schadensherd wurden Grenzwerte festgelegt. Für die 16 EPA-PAK (ohne Naphthalin) ist der zulässige Maximalwert der Schadstoffaustragsrate 0.32 g/d .

Tab. 1.3: Sanierungsrichtwerte für einige ausgewählte PAK aus der "Holländischen Liste".

| PAK Verbindung | Grenzwerte | |
|-------------------|------------------|------------------------------------|
| | Boden [mg/kg] | Grundwasser [$\mu\text{g/l}$] |
| Naphthalin | 50 | 30 |
| Anthracen | 100 | 10 |
| Phenanthren | 100 | 10 |
| Fluoranthren | 100 | 5 |
| Pyren | 100 | 5 |
| Benz(a)pyren | 10 | 1 |
| PAK gesamt | 200 | 40 |

1.1.5 Einsatz von Tensiden

Im Rahmen der Forschung nach effizienteren Technologien bei der In-situ-Sanierung von organischen Schadstoffkontaminationen ist in der jüngeren Vergangenheit die Verwendung von Tensiden mehr und mehr in den Blickpunkt des Interesses gerückt (z. B. WEST & HARWELL, 1992). Aufgrund ihrer besonderen physiko-chemischen Eigenschaften (Kap. 1.2.1.1) sind Tenside (Englisch: surfactants - surface active

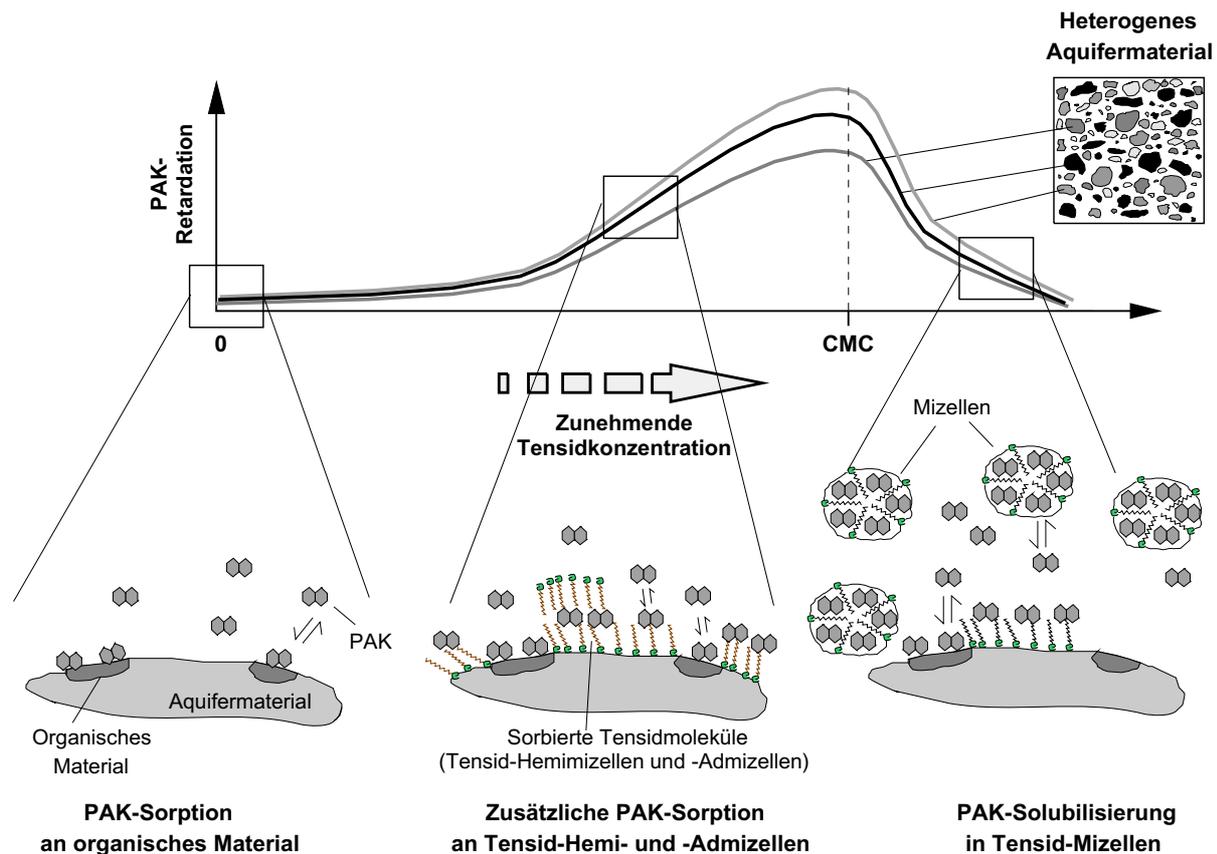


Abb. 1.2: Prinzipielle Wirkungsweise von Tensiden auf den Transport von organischen Schadstoffen (hier: PAK).

agents, grenz- und oberflächenaktive Stoffe) in der Lage, das Verhalten von organischen Schadstoffen im Untergrund zu verändern. Man erhofft sich daher, daß mit neuen, auf den Einsatz von Tensiden basierenden Verfahren u. a. auch die Sanierung von PAK-Kontaminationen sehr viel effektiver und damit kostengünstiger möglich ist. Dabei lassen sich generell vier Effekte unterscheiden, die im Rahmen einer Sanierung ausgenutzt werden können:

- ▷ die Mobilisierung von Schadstoffen in Phase,
- ▷ die Erhöhung der scheinbaren Wasserlöslichkeit von Schadstoffen (Transportvermittlung bzw. Solubilisierung),
- ▷ die Immobilisierung im Grundwasser gelöster Schadstoffe (Adsolubilisierung) sowie
- ▷ die Steigerung des mikrobiellen Abbaus organischer Verbindungen.

Tenside neigen dazu, sich an Grenz- und Oberflächen anzulagern, wodurch Grenzflächenspannungen herabgesetzt und als Folge davon organischen Mischphasen (Kap. 2.2.1.1) im Untergrund mobilisiert werden können (z. B. HAYES & DEMOND, 1993; DEMOND et al., 1994; PENELL et al., 1994; OKUDA et al.,

1996; BAI et al., 1997). Im Rahmen von kleinräumigen Demonstrationsprojekten wurde gezeigt, daß die Mobilisierung zu einer äußerst effizienten und schnellen Abreinigung von organischen Schadstoffen führen kann (z. B. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1995). Ein Einsatz in der Praxis ist jedoch problematisch, da sich eine solche Mobilisierung aufgrund der Heterogenität natürlicher Aquifere kaum vollständig kontrollieren läßt und insbesondere bei Mischphasen mit einer höheren Dichte als Wasser die Gefahr besteht, daß es zu einer unerwünschten Verlagerung der residualen Schadstoffphase in unter Umständen unbelastete Bereiche des Aquifers kommt.

Neben der Mobilisierung von Schadstoffen in Phase können Tenside auch dazu eingesetzt werden, das Verhalten im Grundwasser gelöster PAK und anderer organischer Verbindungen zu beeinflussen (Abb. 1.2 und z. B. EDWARDS et al., 1994c; DANZER & GRATHWOHL, 1997). Dabei macht man sich zunutze, daß sich organische Verbindungen in organischen Tensidphasen "lösen". Werden Tenside in geringen Konzentrationen unter der sogenannten kritischen Mizellenkonzentration ('critical micelle concentration', CMC) eingesetzt, führt die an das Aquifermaterial angelagerte (sorbierbare) Tensidphase (sogenannte Admizellen bzw. Hemimizellen), quasi als zusätzliche Sorptionsphase, zu einer verstärkten Retardation des Transports (Ad-

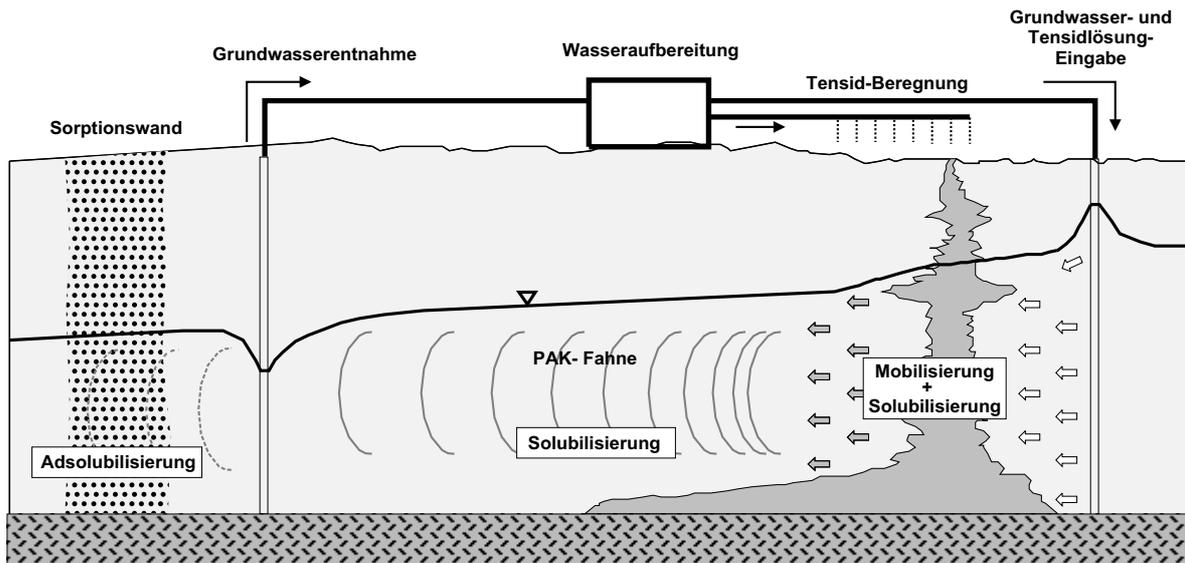


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Möglichkeiten eines Tensideinsatzes im Rahmen einer 'Pump-and-treat'-Sanierung.

solubilisierung) organischer Substanzen (z. B. BURRIS & ANTORTH, 1992; WAGNER et al., 1994). Bei höheren Tensidkonzentrationen über der CMC formieren sich die Tensidmoleküle (Monomere) in der wäßrigen (mobilen) Phase zu sogenannten Mizellen, die als zusätzliche Lösungsphase für die organischen Schadstoffe aufgefaßt werden können. Die sich daraus ergebende Erhöhung der scheinbaren Löslichkeit organischer Verbindungen (Solubilisierung) führt zu erhöhten Lösungsraten aus der residualen Phase sowie zu einem beschleunigten Schadstofftransport (z. B. KILE & CHIOU, 1989; KAN & TOMSON, 1990; EDWARDS et al., 1991; PENNELL et al., 1993; EDWARDS et al., 1994c; GRIMBERG et al., 1995; ROUSE et al., 1995; YEOM et al., 1995; LOYEK & GRATHWOHL, 1997).

Ein weiterer Effekt, der bei einer tensidgestützten Sanierung zu einer weiteren Effizienzsteigerung führen kann, ist die Steigerung des mikrobiellen Schadstoffabbaus durch die mit der Zunahme der scheinbaren Wasserlöslichkeit verbundenen Erhöhung der Bioverfügbarkeit (z. B. CROCKER et al., 1995; GUHA & JAFFÉ, 1996a und b).

Die Solubilisierung von PAK kann beispielsweise zur Beschleunigung des PAK-Transports zwischen Schadensherd und Sanierungsbrunnen eingesetzt, die Adsolubilisierung innerhalb einer permeablen Tensid-Sorptionsbarriere genutzt werden (Abb. 1.3).

Selbstverständliche Voraussetzung für den Einsatz eines Tensids oder einer Tensidmischung im Rahmen einer In-situ-Sanierung ist deren ökotoxikologische Unbedenklichkeit. Bei der Entwicklung und Beurteilung eines Tensids sind daher, neben der Wirksamkeit des Tensids in Bezug auf die gewünschte Beeinflussung des PAK-Transports, insbesondere auch die Bioabbau-

barkeit und Toxizität zu berücksichtigen (SMITH et al., 1996). Folglich ist die Auswahl der für einen Einsatz in Frage kommenden Tenside von vornherein eingeschränkt.

1.2 Zielsetzung und Arbeitsansatz

1.2.1 Abgrenzung des Themas

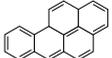
1.2.1.1 Charakterisierung der betrachteten Stoffe

PAK

Als PAK bezeichnet man chemische Verbindungen, deren Grundgerüst aus zwei oder mehreren kondensierten (anellierten) Benzolringen besteht. Je höher die PAK kondensiert sind, desto höher ist ihr Molekulargewicht und ihre Molekülgröße. Die für den PAK-Transport im Grundwasser wichtigsten physikochemischen Eigenschaften sind die Wasserlöslichkeit und der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} , ein Maß für die Sorptionsneigung (-affinität) eines PAK. Mit zunehmender Anzahl der Benzolringe nimmt die Wasserlöslichkeit der PAK ab und der K_{ow} zu (Tab. 1.4), wobei die Änderung durch einen zusätzlichen Benzolring bis zu einer Größenordnung betragen kann. Die Unterschiede zwischen Isomeren (gleiche Ringzahl, unterschiedliche Struktur) sind vergleichsweise gering.

Der Eintrag von PAK in den Untergrund erfolgt zu meist als eine mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigphase (Kap. 2.2.1.1). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch nicht die Migration dieser Flüssigphasen, sondern vielmehr der Transport der aus

Tab. 1.4: Physiko-chemische Parameter ausgewählter PAK. Angaben aus: a) VERSCHUEREN (1983), b) MACKAY & SHIU (1977), c) und d) YALKOWSKY & VALVANI (1979), e) MILLER et al. (1985) und f) SIMS & OVERCASH (1983) sowie g) WALTERS & LUTHY (1984).

| Substanz | Struktur | Molgewicht [g/mol] | Dampfdruck [torr bei 20°C] | Wasserlöslichkeit [bei 25°C] | | log K _{ow} | | |
|--|---|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------|---------------------|------|------|
| | | | | b) | c) | d) | e) | f) |
| Naphthalin C ₁₀ H ₈ |  | 128 | 4.92 · 10 ⁻² | 30.0 | 30.59 | 3.35 | 3.35 | 3.37 |
| Acenaphthylen C ₁₂ H ₈ |  | 154 | 2.90 · 10 ⁻² | 16.1 g) | | | | 4.07 |
| Acenaphthen C ₁₂ H ₁₀ |  | 154 | 2.00 · 10 ⁻² | 3.47 | 3.93 | 4.03 | 3.92 | 4.33 |
| Phenanthren (PHE) C ₁₄ H ₁₀ |  | 178 | 6.80 · 10 ⁻⁴ | 1.29 | 1.18 | 4.63 | 4.57 | 4.46 |
| Benz(a)pyren C ₂₀ H ₁₂ |  | 252 | 5.00 · 10 ⁻⁷ | 0.0038 | 0.0038 | 6.50 | 5.98 | 6.04 |

solchen Flüssigphasen ins Grundwasser freigesetzten, und dort in gelöster Form vorliegenden PAK betrachtet, wobei Phenanthren (PHE) als Vertreter der PAK ausgewählt wird (Tab. 1.4).

Tenside

Tenside sind ebenfalls organische Substanzen, üblicherweise langkettige Moleküle, die aus einer hydrophilen (wasseranziehenden) polaren Gruppe ("Kopf") und einer hydrophoben (wasserabstoßenden) unpolaren Kohlenstoff-Kette ("Schwanz") bestehen (Abb. 1.4). Sie werden in Abhängigkeit von der Ladung der "Kopf"-Gruppe eingeteilt in anionische, kationische, zwitter-ionische und nicht-ionische Tenside (WEST & HARWELL, 1992). Generell kann davon ausgegangen werden, daß sich Tenside mit gleicher Ladung im Grundwasser relativ ähnlich und unterschiedlich geladene Tenside sich sehr verschieden verhalten. Beispielsweise ist die Sorptionsneigung kationischer Tenside sehr viel größer als von anionischen oder nicht-ionischen Tensiden, weshalb kationische Tenside primär zur Adsorbierung und anionische oder nicht-ionische Tenside eher zur Solubilisierung geeignet sind.

Tenside werden ebenfalls als im Grundwasser gelöste Stoffe betrachtet, wobei von einer absichtlichen Einbringung umweltverträglicher Tenside ins Grundwasser im Rahmen einer Sanierung ausgegangen wird. In der vorliegenden Arbeit wird das nicht-ionische Tensid Terrasurf G50, ein ethoxylierter Fettalkohol, betrachtet (Abb. 1.4), das gemäß den Richtlinien der Europäischen Gemeinschaft als ungefährlich für die Umwelt eingestuft ist.

1.2.1.2 Klassifizierung des Transportmediums

Im allgemeinen lassen sich zwei Arten von Grundwasserleitern (Aquiferen) unterscheiden: in den Lockergesteinen (Porengrundwasserleiter) bewegt sich das Grundwasser gleichmäßig durch das gesamte Gesteinsvolumen (Filterströmung), während in den Festgesteinen (Kluft- und Karstgrundwasserleiter) die Grundwasserbewegung zu einem großen Anteil auf dominanten Fließwegen (Kluftströmung) erfolgt (Abb. 1.5). Daraus ergeben sich im Hinblick auf die mathematische Beschreibung von Strömungs- und Transportvorgängen im Grundwasser sehr unterschiedliche Bedingungen und Möglichkeiten. Ein Porengrundwasserleiter läßt sich aufgrund der relativ gleichmäßigen Verteilung von Hohlräumen (Poren) und Aquifermaterial durch ein heterogenes Kontinuum beschreiben und sowohl Strömungs- als auch Transportvorgänge können, sofern der heterogene Aufbau des Aquifers ausreichend erfaßt ist, vergleichsweise gut reproduziert bzw. vorhergesagt werden.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Simulationsmodell, wie auch die Mehrzahl der existierenden mathematischen Modelle zur Berechnung des Stofftransports im Grundwasser, behandelt daher Porengrundwasserleiter, bzw. ist nur auf poröse Aquifere anwendbar.

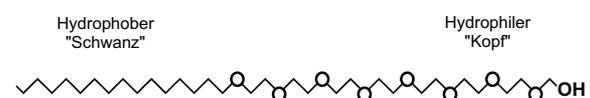


Abb. 1.4: Struktur des nicht-ionischen Tensids Terrasurf G50 (TG50).

Die Beschreibung von Kluftgrundwasserleitern und insbesondere von Karstgrundwasserleitern ist ungleich schwieriger. Die Anwendung von Kontinuum- oder Doppelkontinuum-Modellen beschränkt sich hier auf die Beschreibung der Grundwasserströmung im regionalen Maßstab (z. B. TEUTSCH, 1988). Transportmodelle aber auch kleinräumige Strömungsmodelle erfordern die Einbeziehung der vorhandenen Kluftgeometrie und geeignete mathematische Ansätze zur Beschreibung der Strömung in den Klüften (HUYAKORN & PINDER, 1983). Die Beschreibung der Geometrie von Kluftgrundwasserleitern ist selbst in außerordentlich gut untersuchten Testfeldern nur integrativ oder durch Ersatzsysteme möglich (CACAS et al., 1987; ABELIN et al., 1991; HADERMANN & HEER, 1996). Die Anwendung solcher Modelle in der Praxis ist daher, insbesondere bei lokalen Problemstellungen, problematisch bzw. kaum erfolgversprechend.

Für die Trinkwasserversorgung in Deutschland sind Porengrundwasserleiter hinsichtlich der geförderten Mengen von größerer Bedeutung als Kluftgrundwasserleiter (NÖRING, 1986).

Bei der Beschreibung des Transports gelöster Stoffe in porösen Aquiferen ist es im allgemeinen üblich, die wasserungesättigte und die wassergesättigte Zone getrennt zu betrachten. Im ungesättigten Bereich, auch vadose Zone genannt, wird die Sickerwasserströmung zusätzlich durch die zwischen Wasser- und Bodenluft-

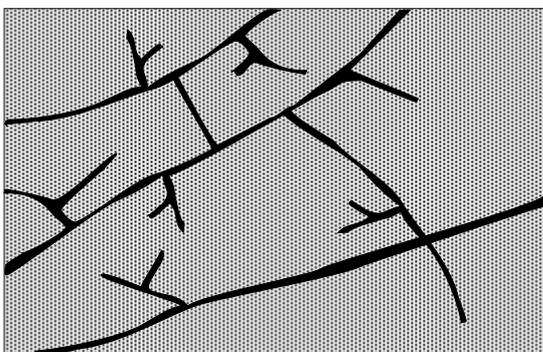
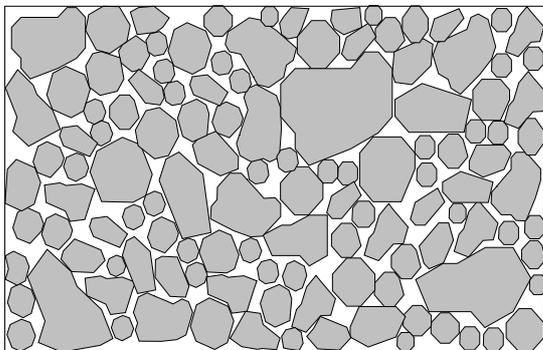


Abb. 1.5: Beispiel für den schematischen Aufbau eines Porengrundwasserleiters (oben) und eines Kluftgrundwasserleiters (unten), nach LEGE et al. (1996).

phase wirkenden Grenzflächenkräfte bestimmt. Diese sind wiederum abhängig vom Bodenwassergehalt. Die hydraulische Durchlässigkeit wird hier in der Regel als Funktion des Wassergehalts beschrieben (BEAR, 1979), wobei die Durchlässigkeit mit steigendem Wassergehalt zunimmt. Der Transport von belasteten Sickerwässern in der vadosen Zone verläuft im wesentlichen in vertikaler Richtung und führt in der Regel zu einer relativ kleinräumigen Ausbreitung der Schadstoffe (Ausnahme: mächtige und geklüftete vadose Zone). Die vorliegende Arbeit behandelt den Transport der gelösten Schadstoffe im wassergesättigten Bereich. Hier sind weitaus größere Transportdistanzen in kleineren Zeiträumen möglich.

1.2.2 Zielsetzung

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines mathematischen Modelles für die Simulation des Transports gelöster PAK und Tenside in porösen Aquiferen. Dabei sollen zunächst die für den gemeinsamen (gekoppelten) Transport von PAK und Tensiden relevanten Prozesse identifiziert und mittels geeigneter mathematischer Modellansätze beschrieben werden. Durch ein koordiniertes Vorgehen mittels experimenteller Untersuchungen einerseits (DANZER, 1998) und Modellentwicklung und -berechnungen andererseits sollen dabei prozeßspezifische, ausschließlich auf meßbaren Parametern basierende Formulierungen gefunden werden (Abb. 1.6). Die Notwendigkeit einer solchen Kooperation wurde bereits 1994 von der Senatskommission für Wasserforschung (DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, 1994) festgehalten:

... wird deutlich, daß die Entwicklung von numerischen Modellen zur adäquaten quantitativen Erfassung von Strömungs- und Transportvorgängen für natürliche Grundwassersysteme gleichermaßen Anforderungen stellt an die Gewinnung geeigneter Labor- und Felddaten und an deren Umsetzung in Aquiferparameter und hieraus die Ableitung geeigneter Modellparameter. Eine erfolgversprechende Entwicklung setzt daher sich gegenseitig ergänzende Forschungsbemühungen voraus, die in geeigneter Form zusammengeführt und integriert werden müssen.

Mit diesen prozeßorientierten Untersuchungen sollen die Grundlagen geschaffen werden für (i) das Design großskalige Experimente und (ii) eine Prognose, inwieweit mit dem Einsatz von Tensiden ein technisch wie finanziell tragbares, erfolgreiches Verfahren zur Sanierung von PAK-Kontaminationen im Abstrom eines Schadensherdes möglich ist. Das zu entwickelnde Simulationsmodell soll ein besseres Verständnis der Prozesse und Wechselwirkungen ermöglichen und

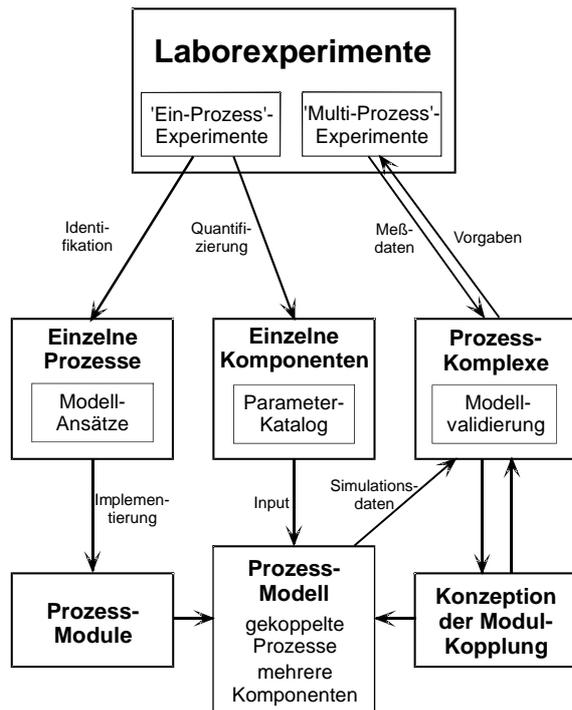


Abb. 1.6: Schema der Koordination von experimentellen Untersuchungen und Modellentwicklung.

als Prognose- und Planungsinstrument für In-situ-Sanierungen dienen.

1.3 Gliederung der Arbeit

PAK in der Umwelt Dieses Kapitel widmet sich der Entstehung und Verbreitung von PAK in der Umwelt, unter besonderer Berücksichtigung des für das Grundwasser gegebenen Gefährdungspotentials.

Transport gelöster organischer Stoffe in porösen Aquiferen In diesem Kapitel wird die theoretische Basis dieser Arbeit behandelt. Es wird der Stand der Wissenschaft auf dem Gebiet des organischen Stofftransports vorgestellt sowie ein Überblick gegeben über bestehende mathematische Modelle bzw. Modell-

ansätze zum Transports reaktiver gelöster Substanzen in porösen Aquiferen. Schließlich wird - insoweit es für das Verständnis der Arbeit erforderlich ist - auf die Methoden der Geostatistik bzw. der stochastischen Simulation eingegangen.

Gekoppelter Transport im Grundwasser gelöster PAK und Tenside Dieser Abschnitt behandelt die für den gemeinsamen Transport gelöster PAK und Tenside im Grundwasser als relevant erachteten Prozesse und stellt das hierzu erarbeitete konzeptionelle Modell und dessen modelltechnische Umsetzung vor.

Simulationsmodell SMART Dieses Kapitel beschreibt die Konzeption und den Aufbau des Simulationsmodelles SMART und dessen Einzelkomponenten. Desweiteren werden Möglichkeiten und Vorgehensweise der Modellanwendung skizziert.

Modellverifizierung Hier sind die zur Überprüfung des Berechnungsverfahrens und der Programmtechnik des Simulationsmodelles durchgeführten Vergleiche mit analytischen und numerischen Modellen dargestellt.

Validierung des Modellkonzepts für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden In diesem Kapitel sind die Validierungsberechnungen verschiedener Laborexperimente beschrieben, die zur Überprüfung des dem Simulationsmodell zugrunde liegenden Modellkonzepts durchgeführt wurden.

PAK-Transport im Abstrom eines Schadensherdes (Fallbeispiele) Dieses Kapitel beschreibt die Berechnungen zum PAK-Transport auf der Feldskala in Anwesenheit von Tensiden anhand exemplarischer Fallbeispiele.

Weiterentwicklungen von SMART Hier werden die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Überlegungen und Konzepte für die Weiterentwicklung von SMART behandelt.

Schlußbetrachtungen Neben einer zusammenfassenden Betrachtung der vorliegenden Arbeit wird hier auch auf die Perspektiven sowohl hinsichtlich möglicher Erweiterungen des Simulationsmodells SMART als auch im Hinblick auf den Einsatz von Tensiden im Rahmen von In-Situ-Sanierungen eingegangen.

2 PAK in der Umwelt

2.1 Vorkommen und Entstehung

PAK sind ubiquitär verbreitet. Sie sind sogar, wie astrophysikalische Beobachtungen vermuten lassen, die organische Stoffklasse mit der größten Verbreitung im Universum überhaupt (LEGER et al., 1987). PAK sind in geringer Konzentration als Minorkomponenten in fossilen Brennstoffen wie Mineralöl enthalten. Sie entstehen bei der Pyrolyse, der thermischen Zersetzung von kohlenwasserstoffhaltigem Material unter Sauerstoffmangel, im Temperaturbereich von 400–2000°C bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material, z. B. Holz, Tabak oder auch PVC (BLUME, 1983). Als bestimmender Faktor für die entstehenden PAK-Profile werden sowohl die Pyrolysebedingungen (BJORSETH, 1986) als auch die pyrolysierten Materialien (FREEMAN & CATTELL, 1990) diskutiert. Diese "Neubildung" von PAK wird in kleinem Umfang durch natürliche Prozesse wie Waldbrände, vulkanische Aktivitäten oder Biosynthesen verursacht, in größerem Umfang jedoch durch anthropogene Aktivitäten. Hierzu gehört der Betrieb konventioneller Heizkraftwerke, die Kohlevergasung und -verflüssigung, die Abfallverbrennung und der Kraftverkehr (GRIMMER, 1985).

Insbesondere bei der Koks- und Gaserzeugung wurden enorme Mengen PAK als Bestandteil des Abfallprodukts Teer produziert. So fielen beispielsweise allein in Gaswerken der Stadt Karlsruhe zwischen 1844 und 1965 rd. 160000 t Teer an (MAIER et al., 1990). Je nach Herkunft der verwendeten Kohle, beträgt der PAK-Anteil in Teer etwa 20–30% (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, IARC, 1985).

2.2 Ausbreitung

Der Zielsetzung entsprechend, behandelt die vorliegende Arbeit den Transport von im Grundwasser gelösten PAK (Kap. 1.2.2). Wie und in welchem Ausmaß PAK-Einträge in die Umwelt das Grundwasser gefährden können, ist von ihrem Eintragsort und -falls das Grundwasser nicht unmittelbar von der PAK-Kontamination betroffen ist - von ihrem Transportweg zum Grundwasser abhängig.

2.2.1 Transport im Untergrund

2.2.1.1 Ausbreitung als organische Mischphasen

Bei PAK-Kontaminationen des Untergrunds als Teil von organischen Mischphasen (Teeröle, Teerschlämme und Schlacken) im Bereich von Altlaststandorten handelt es sich um räumlich begrenzte ("punktförmige") Einträge hoher Konzentration (Abb. 2.1). Im allgemeinen ist dabei zunächst nur der ungesättigte Bereich (vadose Zone) betroffen. Mit Ausnahme von Ausgasungseffekten in die Bodenluft, die für PAK aufgrund ihres niedrigen Sättigungsdampfdruckes jedoch keine nennenswerte Rolle spielen, ist die Ausbreitung der PAK an das Verhalten der organischen Mischphase geknüpft. Diese sich mit Wasser nicht mischende Flüssigphase ('Non-Aqueous Phase Liquid' - NAPL) versickert, angetrieben durch die Schwerkraft, vertikal in Richtung Grundwasserspiegel. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist abhängig von der Dichte und Viskosität der Mischphase sowie von der Porenstruktur und relativen Wassersättigung der vadosen Zone. Generell wird das Verhalten verschiedener Flüssigphasen in einem Mehrphasensystem durch die zwischen den Phasen wirkenden Grenzflächenspannungen bestimmt, wobei insbesondere die Benetzbarkeit der einzelnen Phasen von Interesse ist. Im Vierphasensystem "Bodenwasser–Bodenluft–organische Flüssigphase–Boden" ist bei im allgemeinen feuchten Böden das Bodenwasser die benetzende Flüssigkeit in Bezug auf das Bodenmaterial und bildet einen Wasserfilm um die Bodenpartikel (Abb. 2.2). Die eingetragene organische Flüssigphase ist benetzend in Bezug auf die Bodenluft, jedoch nicht benetzend in Bezug auf den Wasserfilm (WILSON & CONRAD, 1984). Die Bodenluft wirkt dementsprechend als Zwischenschicht. Bei der Bewegung der organischen Flüssigphase wird nur Bodenluft, jedoch kein Bodenwasser verdrängt. Nach Ende des Schadstoffeintrags wird infolge der zwischen Phase und Wasser wirkenden Grenzflächenkräfte ein Teil der Mischphase nach und nach in den Poren in Form einzelner Tröpfchen ('blobs') oder Ganglien zurückgehalten (Abb. 2.2), es bildet sich ein Schadstoffsaum mit Residualsättigung aus (Abb. 2.1 – ①). Das bedeutet, daß generell nur ein Teil des ursprünglichen Eintrags den Grundwasserspiegel als mobile Phase erreichen kann. Bei kleinen Eintragsmengen ist u. U. eine komplette

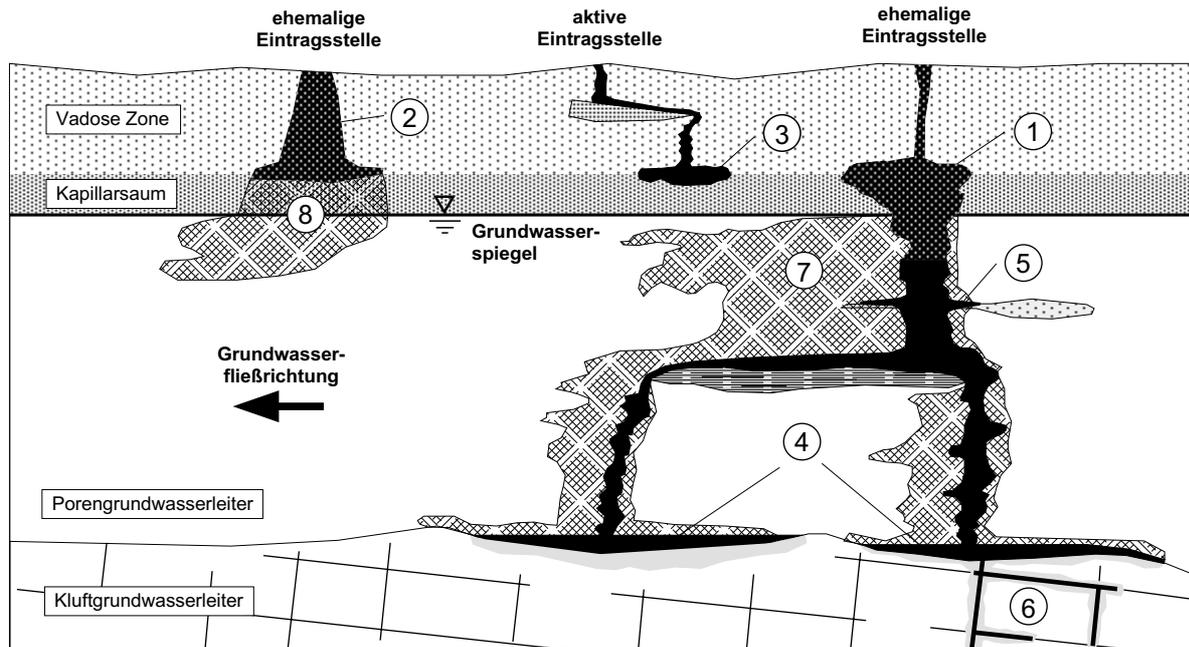


Abb. 2.1: Ausbreitung von PAK im Untergrund: Schematische Darstellung der beim Transport zu beobachtenden Phänomene (Erklärungen zu den Ziffern im Text).

Immobilisierung als residuale Phase vor Erreichen des Grundwassers möglich (Abb. 2.1 – ②). Die Residualsättigung ist abhängig von der Zähigkeit der Flüssigphase und vom hydrostatischen Druck bzw. vom herrschenden Potentialgradienten: je höher der Druck und je geringer die Zähigkeit, desto kleinere Poren werden dräniert. Die Residualsättigung ist in der grundwassererfüllten (wassergesättigten) Zone höher als in der ungesättigten Zone. Sie nimmt ferner – insbesondere in der ungesättigten Zone – mit abnehmender Permeabilität des porösen Untergrunds sowie abnehmender Korngröße zu (WILSON & CONRAD, 1984 und MERCER & COHEN, 1990).

Erreicht die Teerphase den Kapillarsaum, ändern sich die Bedingungen für ein weiteres Absinken. Ein Großteil der Poren ist hier wassergesättigt. Zur Überwindung des Kapillarsaums ist zusätzlich der Kapillardruck des Wassers zu überwinden, d. h. es muß Wasser aus den Poren verdrängt werden. Es erfolgt ein Aufstau der organischen Phase bis ein ausreichender Eintrittsdruck erreicht ist (SCHWILLE, 1984). Mit dem Aufstau verbunden ist eine laterale Ausbreitung im oberen Bereich des Kapillarsaums (Abb. 2.1 – ③). Das Ausmaß der Ausbreitung ist abhängig von den spezifischen Eigenschaften der Teerphase (Viskosität, Dichte) und des Aquifers (Korngröße, Permeabilität) aber auch von der Menge und Geschwindigkeit des Schadstoffeintrags (FARMER, 1983).

Im wassergesättigten Bereich des Kapillarsaums und im Grundwasser verlangsamt das Absinken sich generell, da nur noch der Dichteunterschied zwischen organischer Flüssigphase und Wasser als treibende Kraft

wirkt. Man unterscheidet daher NAPLs mit höherer Dichte als Wasser ('Dense NAPL' - DNAPL) und solche die leichter sind als Wasser ('Light NAPL' - LNAPL). LNAPL "schwimmen" im Bereich des Kapillarsaums auf (VAN DAM, 1967) und bewegen sich in Richtung des hydraulischen Gradienten. LNAPL-Kontaminationen reichen daher nur bis an die un-

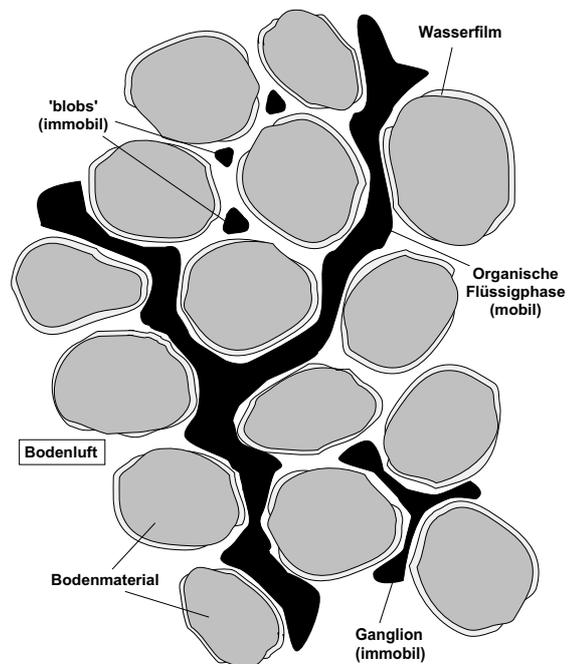


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Vierphasensystems 'Bodenwasser–Bodenluft–organische Flüssigphase–Boden' in der ungesättigten Bodenzone.

tere Grenze des Grundwasserspiegelschwankungsbereichs. Teer zählt mit Dichten zwischen 1,07 kg/L und 1,33 kg/L (MACKAY et al., 1985) zu den DNAPLs. Somit ist, wenn die eingetragene Menge genügend groß ist, ein Absinken der Teerphase bis an die Aquiferbasis möglich. Dort und über anderen, im Vergleich zum Grundwasserleiter gering durchlässigen Bereichen bilden sich Phasenlachen, sogenannte 'pools' (Abb. 2.1 – ④) aus. Diese 'pools' bewegen sich in Richtung des natürlichen Gefälles der geringleitenden Schicht. Dies gilt für die wassergesättigte als auch für die vadose Zone. Auch geringfügige Permeabilitätsunterschiede führen zu einer lateralen Verteilung der mobilen Phase (Abb. 2.1 – ⑤). In Kluftaquiferen findet der Transport von DNAPLs im wesentlichen in den Kluftöffnungen statt, freigesetzte (gelöste) PAK gelangen durch Diffusion jedoch auch in die Gesteinsmatrix (Abb. 2.1 – ⑥). Da Kluftaquifere nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, sei hier für weitere Ausführungen auf SCHWILLE (1984), MACKAY & CHERRY (1989) und KUEPER et al. (1993) verwiesen.

2.2.1.2 Freisetzung und Transport gelöster PAK

Die Teerphase, die sich auf den beschriebenen Wegen im Untergrund als residuale Phase oder 'pool' verteilt hat, ist Ausgangspunkt bzw. Quelle einer von DOMENICO & SCHWARZ (1990) auch als 'secondary contamination' bezeichneten Gefährdung des Grundwassers. Durch die ständige Umspülung der Teerphase werden PAK und andere Teerinhaltstoffe ins Grundwasser freigesetzt und mit dem Grundwasser als gelöste Substanzen in abstromige Bereiche transportiert (Abb. 2.1 – ⑦). Im ungesättigten Bereich können Schadstoffe durch versickerndes Niederschlagswasser gelöst und ins Grundwasser gelangen (Abb. 2.1 – ⑧). Die Freisetzung bzw. Lösung der PAK aus organischen Mischphasen wie Teer wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Prinzipiell ist zu unterscheiden zwischen der Lösung aus einseitig umströmten 'pools' mit einem relativ geringen Oberflächen-Volumen-Verhältnis und der Schadstofffreisetzung aus 'blobs' bzw. Ganglien. Wesentlich ist, daß der Lösungsprozeß diffusionslimitiert ist (z. B. GELLER & HUNT, 1993; PYKA, 1994; POWERS et al., 1994; MERKEL, 1996, GRATHWOHL, 1998) und damit von sehr langen Zeiträumen (mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte) ausgegangen werden muß, in denen PAK ins Grundwasser freigesetzt werden. Zur Beschreibung des Lösungsprozesses wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt und anhand von Labordaten validiert (z. B. MILLER et al., 1990; BRUSSEAU, 1992a; HATFIELD et al., 1993; GELLER & HUNT, 1993). Die Umsetzung auf reale Verhältnisse ist jedoch problematisch, da die Verteilung der residualen Phase, die für den Lösungsprozeß von großer Bedeutung ist (CONRAD et

al., 1992; POWERS et al., 1992; POWERS et al., 1994), sehr heterogen (CHATZIS et al., 1983; SCHWILLE, 1984) und in einem natürlichen Aquifer unbekannt bzw. kaum zu bestimmen ist.

Der Transport gelöster PAK wird im wesentlichen von den herrschenden Grundwasserströmungsverhältnissen und von der Sorption an das poröse Aquifermaterial bestimmt (Kap. 3.1.2). Bei entsprechenden Umgebungsbedingungen ist auch ein Abbau der PAK durch Mikroorganismen möglich (Kap. 3.1.3). Die Sorption führt in Abhängigkeit von den Eigenschaften der PAK (Kap. 4.2.1) und des Aquifermaterials (Kap. 4.2.3) zu einer Retardation (Verzögerung) des PAK-Transports im Vergleich zu "konservativen", d. h. nicht-reaktiven Wasserinhaltsstoffen. Aufgrund der sowohl hydraulisch (Permeabilität, Porosität) als auch hinsichtlich seiner physiko-chemischen Eigenschaften heterogenen Natur des Aquifermaterials entwickeln sich unregelmäßig verteilte Schadstoffahnen (Abb. 2.1 – ⑦).

2.2.2 Ausbreitung in der Atmosphäre

Die in den Luftraum freigesetzten PAK bilden kleinste Schwebeteilchen oder binden sich auf Grund ihrer hydrophoben Natur leicht an Trägerpartikel anderer Herkunft. Die Größe dieser sogenannten Aerosole ist von ihrer stofflichen Zusammensetzung, aber auch von den Bildungsbedingungen (Art der Schadstoffquelle, Lufttemperatur) abhängig. Der überwiegende Anteil dieser Partikel weist Korngrößen von $< 5\mu\text{m}$ auf, mit einem kontinuierlichen Übergang in die Gasphase (PROSPERO et al., 1983). Aerosole dieser Größenordnung können in Folge von Luftzirkulation über große Entfernungen transportiert werden. SCHROEDER & LANE (1988) wiesen PAK in Gebieten nach, die Tausende von Kilometern von den nächsten bekannten Quellen entfernt liegen. Thermische Ausfällung, Auswaschung durch Niederschlag (BRUN et al., 1991) und gravitative Ablagerung führen zur Deposition der Aerosole (ROEDEL, 1994). Durch den Transport in der Atmosphäre tritt dabei generell ein Verdünnungseffekt ein (z. B. WEXLER et al., 1994), so daß die atmogene Deposition eine relativ gleichmäßige PAK-Belastung von Böden und Gewässern bewirkt. Einige flüchtigere PAK sind darüber hinaus auch Gegenstand des weltweiten (globalen) Stoffkreislaufs. Sie verdunsten in den wärmeren tropischen und sub-tropischen Regionen in die Atmosphäre und kondensieren in den kälteren polaren Regionen. Man spricht hierbei von einer globalen Fraktionierung von Schadstoffen (WANIA & MACKAY, 1996).

Die Gesamtemission an PAK wurde allein für die BRD im Jahre 1989 auf ca. 500–1000 t/Jahr geschätzt, die für Benz(a)pyren auf 10 t/Jahr (SCHACHTSCHABEL

et al., 1989). Nimmt man eine gleichmäßige Verteilung dieser Mengen auf die Fläche der Bundesrepublik an, ergeben sich daraus mittlere PAK-Einträge von 20–40 g/ha und Jahr, von denen 0.8 g auf Benzo(a)pyren entfallen. Diese diffuse bzw. großflächige atmogene Disposition von PAK stellt jedoch keine massive Gefahr für das Grundwasser dar. Der vergleichsweise hohe Gehalt an organischem Material im Oberboden begünstigt die ohnehin starke Sorption der PAK, so daß diese sich im wesentlichen in dieser Zone anreichern bzw. der vertikale Transport durch die waserungesättigte Bodenzone sehr stark retardiert wird.

2.3 Schadstoffbelastung

2.3.1 Belastung der Luft

In "Reinluftgebieten", wie dem Hunsrück, dem Bayerischen Wald und dem Schwarzwald wurden im Jahresmittel Benz(a)pyren-Gehalte in der Luft von 0.4–1.5 ng/m³ festgestellt (UMWELTBUNDESAMT, 1979). Im Ruhrgebiet wurden Maximalwerte (Monatsmittel) von 275 ng/m³ nachgewiesen (THOMAS & HERRMANN, 1980).

2.3.2 Belastung des Bodens

In ackerbaulich genutzten Böden ländlicher Gebiete wurden in Mitteleuropa PAK-Gehalte von meist weniger als 0.5 mg/kg gemessen. Nach JONES et al. (1989) ist jedoch eine steigende Tendenz zu beobachten. Die Konzentrationen variieren hier mit dem Angebot an Humusstoffen, an welche die PAK adsorptiv gebunden sind. So wurde in einem Waldboden 0.6–1.7 mg pro kg Boden, in den darunter anstehenden mineralischen Horizonten jedoch nur 0.007–0.05 mg/kg nachgewiesen (MATZNER et al., 1981). In stadtnahen Gebieten beträgt der PAK-Gehalt der Böden meist 1–5 mg/kg Boden. In der Nähe vielbefahrener Straßen wurden bis zu 10 mg PAK pro kg Boden gemessen (SCHACHTSCHABEL et al., 1989). Extrem hohe PAK-Belastungen wurden im Bereich von Raffinerien und Teer-Destillationsanlagen sowie insbesondere an ehemaligen Kokerei- und Gaswerkstandorten gefunden. In solchen Böden werden häufig Konzentrationen von mehreren Gramm PAK pro kg Boden gefunden (KÄSTNER et al., 1993).

2.3.3 Belastung der Gewässer

Über den Niederschlag gelangen PAK auch in Oberflächengewässer. Die Konzentrationen schwanken mit der allgemeinen Schadstoffbelastung bzw. mit

der Lage der Meßstellen. HELLMAN (1974) konnte im Rhein bei Koblenz 10–60 ng/L Benz(a)pyren bzw. 500–3000 ng/L Gesamtkonzentration an PAK nachweisen. In Kew, einem Stadtteil von London, wurden in der Themse 130 ng/L Benz(a)pyren gefunden (IARC, 1983). Im Ohio River bei Huntington, West Virginia (USA), wurden dagegen nur 5,6 ng/L Benz(a)pyren bzw. 58 ng/L PAK-Gesamtkonzentration festgestellt (BASU & SAXENA, 1978).

2.4 Toxische Wirkung

PAK werden hauptsächlich über die Atmung (belasteter Schwebstaub, Zigarettenrauch, Abgase) und durch den Verzehr PAK-belasteter Nahrungsmittel (einschließlich Wasser) aufgenommen. Auch ein intensiver Hautkontakt mit Teer, Ruß, Ölprodukten oder belastetem Boden ist für eine Aufnahme (Hautresorption) ausreichend. Bei der biologischen Wirkung auf den Menschen ist zwischen einer akut toxischen und einer potentiell kanzerogenen Wirkung zu unterscheiden. Von allen bisher in dieser Hinsicht untersuchten PAK entfaltet vor allem Naphthalin aufgrund seines vergleichsweise hohen Dampfdrucks (Tab. 1.4) eine direkt toxische Wirkung durch Inhalation (KÄSTNER et al., 1993). Von größerer Bedeutung für die toxikologische Beurteilung ist jedoch der potentiell kanzerogene Charakter vieler PAK. Ein zentrales Ergebnis der in dieser Hinsicht geführten Untersuchungen mit einer Vielzahl von PAK ist, daß PAK ihr für Mensch und Tier mutagenes bzw. kanzerogenes Potential erst nach einer metabolischen Aktivierung der Empfängerzellen selbst entfalten (IARC, 1983; HARVEY, 1985; WISLOCKI & LU, 1988). Ob eine PAK-Spezies tatsächlich kanzerogene Wirkung entfaltet, hängt dabei in großem Maße von der Chemie der Verbindung aber auch von der Empfängerzelle ab. Im allgemeinen gilt, daß mit zunehmender Ringzahl das kanzerogene Potential des PAK ansteigt und das PAK-Konfigurationen mit einer 'Bay-Region' (Abb. 2.3) eher dazu tendieren kanzerogen zu werden. Substitutionen am PAK-Grundgerüst können ebenfalls von Bedeutung sein. Beispielsweise gilt Acenaphtylen als wenig mutagen, während das methylierte Derivat Acenaphten durchaus zu den potentiell kanzerogenen PAK zu zählen ist (LA VOIE & RICE, 1988).

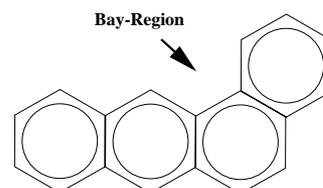


Abb. 2.3: PAK Benz(a)anthracen mit 'Bay'-Region.

3 Transport gelöster organischer Stoffe in porösen Aquiferen

3.1 Transportrelevante Prozesse

Der Transport im Grundwasser gelöster Substanzen wird von verschiedenen Prozessen bestimmt, wobei zwischen hydrodynamischen und reaktiven Prozessen unterschieden werden kann. Die hydrodynamischen Prozesse bestimmen die Strömung des Grundwassers und folglich auch den Transport aller darin gelösten Stoffe. Während sogenannte inerte Verbindungen (konservative bzw. nicht-reaktive Tracer) idealerweise nur hydrodynamischen Prozessen unterworfen sind, wird der Transport reaktiver Grundwasserinhaltsstoffe durch weitere Prozesse beeinflusst. Für den Transport organischer Verbindungen relevante Prozesse sind: (i) die Sorption an die Bodenmatrix, (ii) mikrobielle Abbau- bzw. Umbauprozesse und (iii) die Bindung an andere gelöste Substanzen (Kosolventen). Welche Bedeutung die einzelnen Prozesse für das Verhalten einer organischen Verbindung haben, hängt sowohl von den Eigenschaften der Verbindung als auch von den physiko-chemischen Eigenschaften des Aquifers ab.

3.1.1 Hydrodynamische Prozesse

Die mathematische Beschreibung von Fließvorgängen in porösen Medien beruht auf dem Gesetz von DARCY (1856), der in Säulenexperimenten nachweisen konnte, daß der gemessene Volumenstrom Q , bezogen auf die Querschnittsfläche A , proportional zum Druckhöhenunterschied zwischen Säuleneinlauf bzw. -auslauf bezogen auf die Säulenlänge l ist:

$$\frac{Q}{A} = -k_f \cdot \frac{h_1 - h_2}{l} = \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Die Proportionalitätskonstante k_f wird als hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert bezeichnet. h_1 und h_2 sind die Druckhöhen am Säuleneinlauf bzw. -auslauf. Das Minuszeichen ist eine Konvention, die eingeführt wurde, weil die Strömung in Richtung abnehmender Druckhöhen erfolgt.

Der Volumenstrom pro Flächeneinheit wird auch als Filtergeschwindigkeit v_f bezeichnet

$$v_f = \frac{Q}{A} = -k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (3.2)$$

Das anhand eindimensionaler Betrachtungen gefundene Gesetz von DARCY (Gl. 3.1) läßt sich auf mehrdimensionale Systeme übertragen. Für die Filtergeschwindigkeit in einem porösen Aquifer ergeben sich für die drei Koordinatenhauptachsen im kartesisches Koordinatensystem die Beziehungen

$$v_{f,x} = -k_{f,x} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (3.3a)$$

$$v_{f,y} = -k_{f,y} \frac{\partial h}{\partial y} \quad (3.3b)$$

$$v_{f,z} = -k_{f,z} \frac{\partial h}{\partial z} \quad (3.3c)$$

mit $\Delta h/\Delta x = \partial h/\partial x$ für $\Delta x \rightarrow 0$ und unter der Voraussetzung, daß die Anisotropie-Hauptachsen parallel zur x-, y- bzw. z-Achse sind ($\partial k_{f,x}/\partial y = \partial k_{f,x}/\partial z = 0$, $\partial k_{f,y}/\partial x = \partial k_{f,y}/\partial z = 0$, $\partial k_{f,z}/\partial x = \partial k_{f,z}/\partial y = 0$). Die z-Achse ist i. a. in Schwerkrafttrichtung, die x-Achse in Hauptströmungsrichtung definiert. Die "horizontalen" Durchlässigkeitsbeiwerte $k_{f,x}$ und $k_{f,y}$ natürlicher Aquifere sind näherungsweise gleich, die vertikale Durchlässigkeit $k_{f,z}$ ist aufgrund der durch Sedimentation hervorgerufenen Schichtung meist um ein bis zwei Größenordnungen kleiner. Allgemein gilt für das Gesamtsystem

$$\vec{v}_f = -\mathbf{K}_f \vec{\nabla} h \quad (3.4)$$

mit $h = h(x, y, z, t)$ als Potentialhöhe am Ort $\vec{x} = (x, y, z)$ zum Zeitpunkt t , \mathbf{K}_f als Durchlässigkeitstensor und $\vec{\nabla} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$. In "künstlichen" porösen Medien, beispielsweise in Versuchständen im Labor, können häufig isotrope Verhältnisse angenommen werden. Es gilt dann $k_{f,x} = k_{f,y} = k_{f,z} = k_f$ und für das Gesamtsystem:

$$\vec{v}_f = -k_f \vec{\nabla} h \quad (3.5)$$

mit k_f als skalare Größe. Der Zahlenwert von k_f hängt sowohl von der Beschaffenheit des porösen Mediums als auch von den Eigenschaften der strömenden Flüssigkeit ab. Die genauere physikalische Bedeutung erklärt sich durch einen Vergleich mit dem Gesetz von

HAGEN-POISEUILLE (HAGEN, 1870) für das lamina-re Fließen in zylindrischen Röhren und führt zu

$$k_f = k_0 \cdot \frac{\rho_{(l)} g_e}{\mu_{(l)}} \quad (3.6)$$

mit g_e als Erdbeschleunigung, k_0 als spezifische Permeabilität sowie $\rho_{(l)}$ und $\mu_{(l)}$ als Dichte und dynamische Zähigkeit der Flüssigkeit. Dabei ist k_0 allein von den Eigenschaften des porösen Materials abhängig und läßt sich weiter differenzieren mit

$$k_0 = C_f \cdot d_w^2 \quad (3.7)$$

wobei C_f ein Formfaktor ist, der die Anordnung, Verteilung und Form der Gesteinskörner beschreibt. d_w wird als wirksamer Korndurchmesser bezeichnet. In empirischen Gleichungen zur Bestimmung des k_f -Wertes findet man obige Beziehungen (Gln. 3.6 und 3.7) wieder (HAZEN, 1892; KOZENY, 1927). Die räumliche Verteilung des Durchlässigkeitsbeiwerts in natürlichen Aquiferen wird in der Regel durch Pumpversuche oder andere bohrloch-physikalische Tests bestimmt (z. B. KRUSEMANN & DE RIDDER, 1990).

3.1.1.1 Advektion

Unter Advektion, häufig auch als Konvektion bezeichnet, versteht man die Bewegung von Wasser bzw. Wasserinhaltsstoffen in Grundwasserströmungsrichtung. Der advective Massenfluß $\vec{J}_{A(i)}$ einer Substanz i wird bei makroskopischen Betrachtungen durch die Filtergeschwindigkeit \vec{v}_f und die Konzentration der Substanz in Lösung $c_{w(i)}$ bestimmt (z. B. HÄFNER et al., 1992):

$$\vec{J}_{A(i)} = \vec{v}_f \cdot c_{w(i)} \quad (3.8)$$

Da die Grundwasserbewegung nur in den Poren stattfindet, ist die tatsächliche Fließgeschwindigkeit des Wassers und der Wasserinhaltsstoffe größer als die auf den Gesamtquerschnitt bezogene Filtergeschwindigkeit \vec{v}_f (Gl. 3.4). Es wird daher eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit definiert:

$$\vec{v}_a = \frac{\vec{v}_f}{n_e} \quad (3.9)$$

wobei n_e als effektive Porosität bezeichnet wird. Sie gibt den prozentualen Anteil der durchflußwirksamen Querschnittsfläche an der Gesamtquerschnittsfläche an. n_e ist generell kleiner als die Gesamtporosität n des porösen Mediums, da in einem Teil der Poren (eingeschlossene und sogenannte 'Dead-end'-Poren) keine Fließbewegung stattfindet. Mit Gl. (3.8) und Gl. (3.9) gilt für den advectiven Massenfluß:

$$\vec{J}_{A(i)} = n_e \cdot \vec{v}_a \cdot c_{w(i)} \quad (3.10)$$

Bei gleichförmiger Strömung wird eine Konzentrationsfront durch Advektion ohne Veränderung ihrer Form mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit \vec{v}_a fortbewegt.

3.1.1.2 Molekulare Diffusion

Mit molekularer Diffusion wird der Transport von Stoffpartikeln infolge der Brownschen Molekularbewegung bezeichnet. Die Partikel diffundieren dabei von Orten höherer Konzentration zu Orten niedrigerer Konzentration, um einen Konzentrationsausgleich innerhalb der Flüssigphase herbeizuführen. Der diffusive Massenfluß $\vec{J}_{mD(i)}$ des Wasserinhaltsstoffes i im Porenwasser wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben (z. B. CRANK, 1975):

$$\vec{J}_{mD(i)} = -D_{e(i)} \cdot \vec{\nabla} c_{w(i)} \quad (3.11)$$

$D_{e(i)}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient der Substanz i im Porenwasser und ist von der Struktur des porösen Mediums und von den Substanzeigenschaften abhängig. $D_{e(i)}$ ist generell kleiner als der molekulare Diffusionskoeffizient $D_{aq(i)}$ in freier Lösung. Zur Berechnung von $D_{e(i)}$ aus $D_{aq(i)}$ existieren verschiedene Gleichungen. Üblicherweise wird die Beziehung von GREENKORN & KESSLER (1972) verwendet:

$$D_{e(i)} = \frac{n_{e,D}}{\tau_f} \cdot D_{aq(i)} \quad (3.12)$$

Mit der effektiven diffusionswirksamen Porosität $n_{e,D}$ geht dabei die im porösen Medium gegenüber der freien Lösung verringerte Querschnittsfläche ein. Der Tortuositätsfaktor $\tau_f = (l_e/l_d)^2$ berücksichtigt die gewundenen (tortuosen) Fließpfade der Stoffpartikel, die zu einer gegenüber der direkten Wegstrecke l_d längeren effektiven Wegstrecke l_e führen (Abb. 3.1b).

$D_{aq(i)}$ ist abhängig von der dynamischen Zähigkeit des Wassers und der Molekülgröße der diffundierenden Komponente i . $D_{aq(i)}$ kann nach der empirischen Formel von HAYDUK & LAUDIE (1974) berechnet werden:

$$D_{aq(i)} = \frac{13.26 \cdot 10^{-5}}{\mu_{(w)}^{1.14} \cdot V_{m(i)}^{0.589}} \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (3.13)$$

mit $\mu_{(w)}$ [centiPoise] als dynamische Zähigkeit des Wassers und $V_{m(i)}$ [ml/mol] als molares Volumen der Komponente i am Siedepunkt.

3.1.1.3 Dispersion

Durch Variation von Fließgeschwindigkeit und -richtung im Porenmaßstab (Abb. 3.1a und c) wird ein

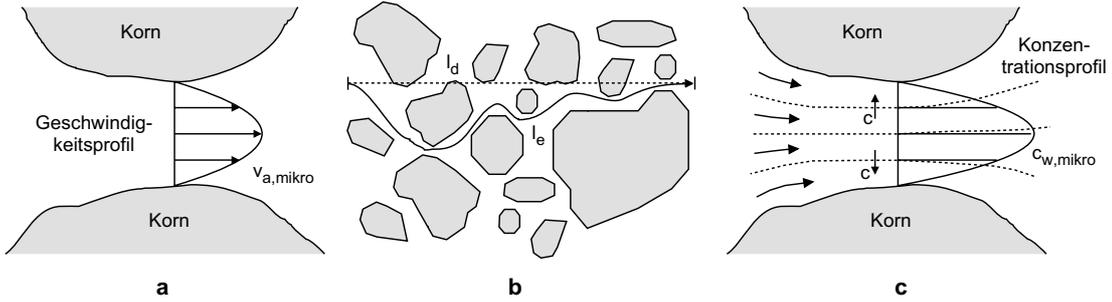


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Ursachen für die hydrodynamische Dispersion, nach BEAR (1979) und BEDIENT et al. (1994).

weiterer Transporteffekt, die korngerüstbedingte bzw. mechanische Dispersion hervorgerufen. Definiert man Abstandsgeschwindigkeit und Konzentration in Lösung als Summe aus Mittelwert und lokaler Abweichung

$$\vec{v}_{a,mikro} = \vec{v}_a + \delta\vec{v}_a; \quad \overline{\delta\vec{v}_a} = 0 \quad (3.14)$$

$$c_{w(i),mikro} = c_{w(i)} + \delta c_{w(i)}; \quad \overline{\delta c_{w(i)}} = 0 \quad (3.15)$$

ergibt sich aus Gl. (3.10):

$$\vec{J}_{A(i),mikro} = n_e \cdot \vec{v}_{a,mikro} \cdot c_{w(i),mikro} \quad (3.16)$$

Berechnet man den makroskopischen Massenfluß (räumliches Mittel), so ist zu sehen, daß neben dem advektiven Massenfluß ein zusätzlicher Transportterm, der dispersive Stofffluß \vec{J}_{kD} zu berücksichtigen ist:

$$\begin{aligned} \overline{\vec{J}_{A(i),mikro}} &= n_e \overline{\vec{v}_{a,mikro} c_{w(i),mikro}} \\ &= n_e \vec{v}_a c_{w(i)} + n_e \overline{\delta\vec{v}_a \delta c_{w(i)}} \\ &= \vec{J}_{A(i)} + \vec{J}_{kD(i)} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Nach SCHEIDEGGER (1961) wird auch \vec{J}_{kD} in Analogie zum 1. Fickschen Gesetz beschrieben:

$$\vec{J}_{kD(i)} = -n_e \cdot \mathbf{D}_k \cdot \vec{\nabla} c_{w(i)} \quad (3.18)$$

mit \mathbf{D}_k als Dispersionstensor 2. Ordnung (BEAR, 1979). Die Dispersion ist unabhängig von der dispergierenden Substanz i und in Strömungsrichtung immer größer als quer zur Strömungsrichtung. Nach BEAR (1972) können bei einem ausreichend großen Betrachtungsmaßstab (ab etwa dem 50-fachen des mittleren Korndurchmessers) räumlich konstante korngerüstbedingte Dispersionskoeffizienten angenommen werden.

Molekulare Diffusion und korngerüstbedingte Dispersion werden häufig als hydrodynamische Dispersion

zusammengefaßt, indem ein hydrodynamischer Dispersionstensor $\mathbf{D}_{(i)}$ eingeführt wird:

$$\mathbf{D}_{(i)} = \mathbf{D}_k + \mathbf{1} \cdot D_{p(i)} \quad (3.19)$$

mit $D_{p(i)}$ ($= D_{e(i)}/n_{e,D}$) als sogenannter Porendiffusionskoeffizient. Der diffusive Anteil ist im allgemeinen klein gegenüber dem dispersiven Anteil und kann in der Regel vernachlässigt werden. Man erhält dann einen von der betrachteten Substanz i unabhängigen Dispersionstensor \mathbf{D} ($=\mathbf{D}_k$) und für den dispersiv-diffusiven Massenfluß der Substanz i :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{D(i)} &= \vec{J}_{mD(i)} + \vec{J}_{kD(i)} \\ &= -n_e \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{\nabla} c_{w(i)} \end{aligned} \quad (3.20)$$

In einer räumlichen Dimension wird aus \mathbf{D} eine skalare Größe, der Längsdispersionskoeffizient D_L . Für den dispersiv-diffusiven Massenfluß gilt dann:

$$J_{kD(i)} = -n_e \cdot D_L \cdot \frac{\partial c_{w(i)}}{\partial x} \quad (3.21)$$

Zwischen der Längsdispersion und der mittleren Abstandsgeschwindigkeit besteht dabei in Lockergesteinen ein näherungsweise linearer Zusammenhang (z. B. KLOTZ, 1973; BERTSCH, 1978). Für D_L gilt dementsprechend:

$$D_L = \alpha_L \cdot v_a \quad (3.22)$$

mit α_L als Längsdispersivität, deren Größe allein von den Eigenschaften des porösen Mediums (Kornform, Porosität, Korngrößenverteilung) abhängt.

Prinzipiell können auch makroskopische Dispersions-effekte infolge großskaliger Inhomogenitäten, wie Tonlinsen oder natürliche Schichtenstrukturen, durch Gl. (3.18) beschrieben werden. In diesen Fällen beschreibt die Längsdispersivität jedoch nicht mehr kleinskalige Eigenschaften des Korngerüsts sondern vielmehr die makroskopischen hydraulischen Variabilitäten des Aquifers. Sie verliert dadurch ihre Eigenschaft eines konstanten (meßbaren) Parameters und

wird zu einer Art Eichparameter, der nur für die jeweilige zeitliche und räumliche Skala der Beobachtung bzw. Berechnung Gültigkeit hat. Mit zunehmendem Fließweg beeinflussen neue und größere Inhomogenitäten den Stofftransport, so daß die makroskopische Längsdispersivität (Makrodispersivität) mit zunehmenden Fließweg ebenfalls zunimmt (GELHAR et al., 1985). Es wird davon ausgegangen, daß die Makrodispersivität einer "asymptotischen Dispersivität" zustrebt, welche die Gesamtheit der vorhandenen hydraulischen Aquiferheterogenitäten wiedergibt (z. B. GELHAR et al., 1979; DAGAN, 1988). Daraus folgt, daß sowohl für den kleinskaligen Bereich als auch makroskopisch ein geeignetes Mittelungsvolumen (repräsentatives Elementarvolumen – REV) existiert, in dem konstante Dispersivitäten angesetzt werden können. Im mittleren bzw. präasymptotischen Skalenbereich, dem die Mehrzahl der Problemstellungen in der Praxis, wie auch die in dieser Arbeit behandelten Sanierungsszenarien zuzuordnen sind, ist der Fick'sche Ansatz (Gl. 3.18) zur Beschreibung der Dispersion ungeeignet bzw. nur mit den vorgenannten Einschränkungen (Transportstrecke \gg Heterogenitätsskala) anwendbar.

Die Skalenproblematik der Dispersion war in den letzten zwei Jahrzehnten (und ist immer noch) eines der am intensivsten untersuchten Phänomene des Stofftransports im Grundwasser. Der Bedarf an allgemeingültigeren bzw. skalenunabhängigen Konzepten führte zur Entwicklung verschiedener neuer Berechnungsmethoden. Hierzu zählen u. a. stochastische Modellansätze (siehe auch Kap. 3.3), fließwegabhängige (z. B. MATHERON & DE MARSILY, 1980; PICKENS & GRISAK, 1981) und zeitabhängige Dispersionsansätze (BASHIA & EL-HABEL, 1993) sowie Mehrschichtenkonzepte (z. B. GÜVEN et al., 1984).

3.1.2 Sorption

Im Grundwasser gelöste organische Substanzen neigen dazu, sich an das Aquifermaterial anzulagern. Dieser als Sorption bezeichnete Prozeß ist als Wechselwirkung zwischen der mobilen wäßrigen Phase und der immobilisierten Festphase zu verstehen und bestimmt dementsprechend die Massenverteilung der organischen Substanzen innerhalb beider Phasen. Die Sorption bestimmt dadurch einerseits die Retardation des Stofftransports im Grundwasser und steuert andererseits weitere, von der Konzentration in der wäßrigen Phase abhängige Prozesse (z. B. Bioabbau und Lösung in Tensid-Mizellen).

Mit dem Oberbegriff Sorption werden verschiedene Prozesse und Bindungsformen zusammengefaßt. Für Art und Stärke der Bindungskräfte ist entscheidend, ob eine polare oder unpolare Verbindung betrachtet

wird. Während bei polaren Verbindungen die Sorption in der Regel durch chemische Prozesse (Chemosorption oder spezifische Adsorption) zu starken, teilweise irreversiblen Bindungen zwischen Sorbat und Sorbent führt (z. B. SCHACHTSCHABEL et al., 1989), resultiert die Sorption unpolarer oder schwach polarer organischer Verbindungen aus schwachen elektrostatischen zwischenmolekularen Kräften (z. B. VOICE & WEBER, 1983; WEBER et al., 1991). Diese Art der Sorption wird als Physisorption oder auch als unspezifische Sorption bezeichnet.

3.1.2.1 "Hydrophobe" Sorption

Im Falle stark hydrophober (wasserunlöslicher) Verbindungen wie den PAK ist die Sorption jedoch weniger den zwischenmolekularen Kräften als vielmehr der "Vertreibung" der Moleküle aus der Lösung zuzuschreiben ("hydrophobe" Sorption). Dies ist in der besonderen Art der Lösung der hydrophoben Moleküle begründet, die nur durch Einschluß in eine Hülle aus strukturierten Wassermolekülen ('iceberg formation') in Lösung gehalten werden (FRANK & EVANS, 1945). Die Sorption der hydrophoben Moleküle führt zur Auflösung dieser Hüllen und zu einer Erhöhung der Systementropie (z. B. HASSETT & BANWART, 1989). Die Physisorption bzw. "hydrophobe" Sorption ist nachgewiesenermaßen reversibel (z. B. KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH & WESTALL, 1981; MERKEL, 1996) und ist bei Reaktionszeiten im Sekundenbereich (WEBER et al., 1991) als "schneller" Prozeß (Kap. 3.2.2) aufzufassen. Die von einigen Autoren beobachteten irreversiblen Effekte (z. B. DITORO & HORZEMPA, 1982) sind vermutlich Artefakte bzw. Fehlinterpretationen infolge nicht berücksichtigter Sorptionsplätze in Form von gelösten Schwebstoffpartikeln (GSCHWEND AND WU, 1985).

3.1.2.2 Gleichgewichtssorption

Zur Beschreibung des Gleichgewichts zwischen der Konzentration einer Verbindung in der wäßrigen Phase c_w und der Konzentration der an der Kornmatrix sorbierten Fraktion c_s wurden verschiedene Beziehungen aufgestellt, die auf empirische Betrachtungen oder theoretische Überlegungen basieren. Im einfachsten Fall kann ein Verteilungskoeffizient K_d herangezogen werden (Gl. 3.23). Da in diesem Fall c_s von c_w linear abhängig ist, spricht man auch von einer linearen bzw. Henry-Sorptionsisotherme I_h .

$$c_s = I_h(c_w) = K_d c_w \quad (3.23)$$

Der Retardationsfaktor für den Transport einer linear retardierten Substanz im Grundwasser ergibt sich dann

zu

$$R = \frac{n_{ext} + \rho_b K_d}{n_e} \quad (3.24)$$

mit n_{ext} als Interpartikel- bzw. äußere Porosität und ρ_b als Trockenlagerungsdichte.

Die Sorption im Grundwasser gelöster hydrophober organischer Verbindungen wird im wesentlichen vom Gehalt des Aquifermaterials an organischem Material f_{om} bestimmt. Das natürliche organische Material gilt als Lösemittel für die ebenfalls unpolaren organischen Verbindungen, während die polaren mineralischen Oberflächen eine wenig attraktive Phase darstellen (KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH & WESTALL, 1981; CHIOU et al., 1983; KARICKHOFF, 1984). Entsprechend kann mit

$$K_{om} = \frac{K_d}{f_{om}} \quad (3.25)$$

ein Verteilungskoeffizient bestimmt werden, der idealerweise unabhängig vom Sorbenten bzw. ein sorbat-spezifischer Parameter ist. Häufig wird auch der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff f_{oc} als Bezugsgröße herangezogen. Analog Gl. (3.25) ergibt sich:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3.26)$$

Damit ist für die hydrophobe Sorption organischer Verbindungen eine Art Lösemittel-Wasser-Verteilungskoeffizient definiert. Dieser kann aus dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} , der üblicherweise zur Charakterisierung der Hydrophobizität organischer Verbindungen verwendet wird und tabellarisch vorliegt, über eine lineare Beziehung ('linear free-energy relationship') berechnet werden (z. B. KARICKHOFF, 1981; CHIOU et al., 1983):

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad (3.27)$$

mit a und b als empirische Konstanten. Der Vorteil dieser, häufig auch als " K_{oc} -Konzept" bezeichneten Vorgehensweise ist, daß nur der Gehalt des Bodens an organisch gebundenem Kohlenstoff bestimmt werden muß, um das Sorptionsverhalten einer organischen Verbindung zu charakterisieren. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die dem Konzept zugrundeliegenden Annahmen (lineare Sorptionsisotherme, Sorption nur am organischen Material, Eigenschaften des organischen Materials unabhängig von Herkunft und geologischer Geschichte) in den meisten Fällen nur bedingt gültig sind (KARICKHOFF et al., 1979; GRATHWOHL, 1990; RUTHERFORD et al., 1992; KILE et al., 1995),

weshalb die in verschiedenen Untersuchungen (KARICKHOFF et al., 1979; KARICKHOFF, 1981; CHIOU et al., 1983; SONTHEIMER et al., 1983) bestimmten Werte für a und b zum Teil erheblich differieren. Aufgrund der Einfachheit des Verfahrens, wird das " K_{oc} -Konzept" dennoch häufig für eine Abschätzung des Verhaltens unpolarer organischer Substanzen im Grundwasser verwendet.

Eine lineare Sorptionsisotherme (Gl. 3.23) impliziert, daß die Verteilung eines Stoffes zwischen wäßriger Phase und Festphase konzentrationsunabhängig ist. Es ist offensichtlich, daß dieses Modell nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich gültig sein kann, da zumindest im Bereich der Löslichkeit eines Stoffes ein vom linearen Modell abweichendes Verhalten zu erwarten ist. Wie die Untersuchungen von BALL & ROBERTS (1991a) zur Sorption von Tetrachlorethen und Tetrachlorbenzol an Sandproben aus Borden (Ontario, Kanada) zeigten, ist bereits bei sehr viel geringeren Lösungskonzentrationen ($c_w \approx 1\%$ der Wasserlöslichkeit) ein nichtlineares (konzentrationsabhängiges) Sorptionsverhalten zu beobachten. In zahlreichen weiteren Untersuchungen wurden ebenfalls konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten beobachtet (z. B. WEBER & MILLER, 1988; HERBERT, 1992; SCHÜTH, 1994).

Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit wurden zahlreiche nichtlineare Isothermenmodelle vorgeschlagen. Für eine ausführliche Übersicht sei auf die Arbeit von WEBER et al. (1991) verwiesen. Die Frage der Wahl der geeignetsten Isotherme zur Beschreibung experimentell bestimmter Verteilungsdaten wird in KINNIBURGH (1986) diskutiert, die Bedeutung der gewählten Isotherme im Hinblick auf die mathematische Beschreibung des Stofftransports wurde von HINZ et al. (1994) untersucht.

Die wahrscheinlich am häufigsten verwendete Sorptionsisotherme ist die *Freundlich*-Isotherme I_{fr} :

$$c_s = I_{fr}(c_w) = K_{fr} c_w^{n_{fr}} \quad (3.28)$$

Hierbei ist K_{fr} der sogenannte *Freundlich*-Sorptionkoeffizient und n_{fr} der *Freundlich*-Exponent. Für $n_{fr}=1$ ist die *Freundlich*-Isotherme linear (vgl. Gl. 3.23). Einen Überblick zu weiteren, häufig angewendeten Isothermenmodellen gibt HERBERT (1992).

3.1.2.3 Sorptionskinetik

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Sorption bzw. die Verteilung einer Substanz zwischen wäßriger Phase und Festphase unter Gleichgewichtsbedingungen betrachtet. Entscheidend im Hinblick auf den Transport eines im Grundwasser gelösten Stoffes ist je-

doch, inwieweit die unter den gegebenen Rahmenbedingungen (Grundwasserfließgeschwindigkeit, Eigenschaften des Aquifermaterials) gültige "charakteristische" Zeitskala des advektiv-dispersiven Transports der betrachteten Substanz für eine Einstellung des Sorptionsgleichgewichts ausreichend ist (BAHR & RUBIN, 1987). Für hydrophobe organische Substanzen kann davon ausgegangen werden, daß in der Regel bei Laborexperimenten keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt und die Sorption als zeitabhängiger (kinetischer) Prozeß zu beschreiben ist.

Ein ausführlicher Überblick über beobachtete Phänomene bei der Sorption von organischen Chemikalien an natürliches Aquifermaterial und zu den für die Sorptionskinetik verantwortlichen Mechanismen wurde jüngst von PIGNATELLO & XING (1996) veröffentlicht. Danach ist im wesentlichen der diffusive Massentransfer von der mobilen wäßrigen Phase zu den Sorptionsplätzen im Innern der Gesteinspartikel (Körner) für das zeitabhängige Sorptionsverhalten hydrophober organischer Schadstoffe verantwortlich (Abb. 3.2). Dies wird belegt durch die Resultate zahlreicher experimenteller Untersuchungen (z. B. COONEY et al., 1983; HUTZLER et al., 1986; GOLTZ & ROBERTS, 1986; ROBERTS et al., 1986; MILLER & PEDIT, 1992; GRATHWOHL et al., 1994; HARMON AND ROBERTS, 1994; PEDIT & MILLER, 1994; SCHÜTH & GRATHWOHL, 1994; GRATHWOHL & KLEINEIDAM, 1995). Umgekehrt würde eine Limitierung durch den Sorptionsprozeß selbst den theoretischen Überlegungen zur Sorption hydrophober organischer Substanzen widersprechen (Kap. 3.1.2.1). Einen umfassenden Überblick zur Bedeutung der Diffusion bei der Sorption organischer Schadstoffe gibt GRATHWOHL (1998).

Im wesentlichen sind drei Prozesse am diffusiven Massentransfer beteiligt (Abb. 3.2): ① – die Diffusion durch einen die Körner umgebenden Wasserfilm ('stagnant layer'), ② – die Intrapartikelporendiffusion und ③ – die Diffusion ("Quasi-Lösung") in das organische Material, üblicherweise als Intrasorbentdiffusion bezeichnet. Nach BRUSSEAU et al. (1991) kann die Filmdiffusion jedoch als unbedeutend im Vergleich zu den anderen Prozessen angesehen werden. Welcher der beiden anderen Prozesse, ob Intrapartikelporendiffusion oder Intrasorbentdiffusion den diffusiven Massentransfer limitiert, läßt sich aufgrund der nur mit einer gewissen Unsicherheit bestimmbaren Einflußgrößen (z. B. Intrapartikelporosität n_{ip} und Tortuositätsfaktor τ_f der Intrapartikelporen) und der zwangsläufig zu treffenden vereinfachten Modellannahmen nicht grundsätzlich klären. In der überwiegenden Mehrzahl der Untersuchungen zur mathematisch-physikalischen Beschreibung des Problems konnte die Sorptionskinetik mit einem "reinen" Intrapartikeldiffusionsmodell beschrieben werden

(z. B. WU & GSCHWEND, 1986 und 1988; BALL & ROBERTS, 1991b). Ein weiterer Ansatz, das sogenannte 'dual resistance'-Modell (Filmdiffusion + Intrapartikelporendiffusion) wurde von (MILLER & WEBER, 1986) vorgeschlagen. YIACOUMI & TIEN (1994) und YIACOUMI & RAO (1997) berücksichtigen alle drei Prozesse und fanden, daß die Intrasorbentdiffusion mit zunehmender Hydrophobizität der organischen Verbindung an Bedeutung gewinnt. Dies wird bestätigt durch die Arbeit von BRUSSEAU et al. (1991), nach der die Intrasorbentdiffusion als dominierender Prozeß anzusehen ist.

Nach RÜGNER (1998) und KLEINEIDAM (1998) ist jedoch aufgrund der geringen Größe der organischen Partikel ($\phi \approx 5 \mu\text{m}$) mit einer relativ schnellen Intrasorbentdiffusion zu rechnen, während der diffusive Transport zu diesen Sorbentpartikeln (Intrapartikeldiffusion) über sehr viel längere Strecken erfolgt und daher

Die Beschreibung des diffusiven Massentransfers durch ein "reines" Intrapartikeldiffusionsmodell basiert auf dem 2. Fick'schen Gesetz (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial c_{int}}{\partial t} = D_a \nabla^2 c_{int} \quad (3.29)$$

mit c_{int} als Stoffkonzentration in der immobilen wäßrigen Phase (Intrapartikelporen) und dem Laplace-Operator $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Üblicherweise werden kugelförmige Körner und ein radial-symmetrischer Transport angenommen und Gl. (3.29)

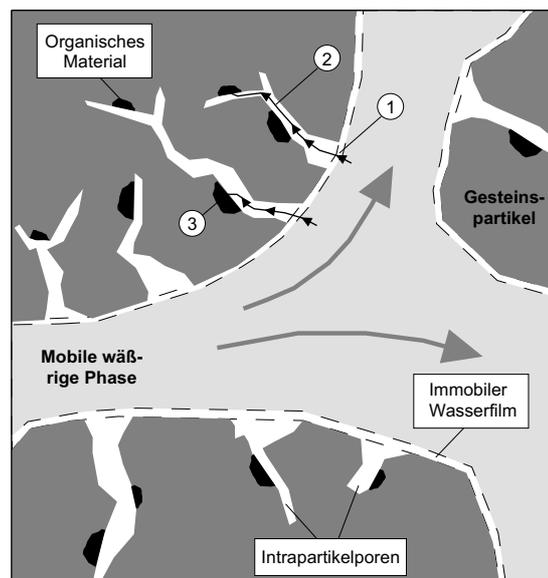


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des diffusiven Massentransfers von in der mobilen wäßrigen Phase gelösten hydrophoben organischen Substanzen zu den Sorptionsplätzen (organisches Material) im Innern der Gesteinspartikel (Erklärungen zu den Ziffern im Text).

dementsprechend in Radialkoordinaten geschrieben:

$$\frac{\partial c_{int}}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{int}}{\partial r} \right) \quad (3.30)$$

D_a ist der scheinbare Porendiffusionskoeffizient und ist definiert durch

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (3.31)$$

Für den Kapazitätsfaktor α gilt hierbei:

$$\alpha = n_{ip} + K_d \rho_p \quad (3.32)$$

mit n_{ip} und ρ_p als Intrapartikelporosität und Partikeldichte der immobilen Phase.

Zur Definition von D_e wird hier, im Unterschied zur Diffusion in der mobilen wäßrigen Phase (Gl. 3.12), eine weitere Größe eingeführt, der sogenannte Konstriktivitätsfaktor δ_f :

$$D_e = \frac{n_{ip} \cdot \delta_f}{\tau_f} \cdot D_{aq} \quad (3.33)$$

Durch δ_f wird die Behinderung der Diffusion in Intrapartikel-Mikroporen berücksichtigt, deren Durchmesser sich in der Größenordnung der Moleküle der diffundierenden Substanz bewegt. Anstelle von $n_{e,D}$ wird in diesem Fall die Intrapartikelporosität n_{ip} verwendet.

Für Gl. (3.30) gelten folgende Randbedingungen:

$$\frac{\partial c_{int}}{\partial r} = 0 \quad \text{für } r = 0 \quad (3.34a)$$

$$c_{int} = c_w \quad \text{für } r = R_K \quad (3.34b)$$

D. h., daß kein Transport durch das Kugelzentrum stattfindet (Gl. 3.34a) und die Konzentration c_{int} in den Intrapartikelporen an der Kornoberfläche der Konzentration c_w in der die Gesteinspartikel umgebenden wäßrigen Phase entspricht (Gl. 3.34b).

Mit der nach Gl. (3.30) bestimmten Konzentrationsverteilung in der immobilen wäßrigen Phase und der resultierenden mittleren Konzentration

$$\bar{c}_{int} = \frac{3}{R_K^3} \int_0^{R_K} r^2 c_{int} dr \quad (3.35)$$

ergibt sich für den Massentransfer zwischen mobiler und immobilter Phase:

$$-\frac{\partial c_w}{\partial t} = \beta \frac{\partial \bar{c}_{int}}{\partial t} \quad (3.36)$$

wobei β das Verhältnis zwischen der Stoffmasse in der immobilen Phase (Intrapartikelporen und Festphase) und der mobilen Phase (Interpartikelporen: wäßrige Phase außerhalb der Gesteinspartikel) bei Gleichgewicht ist. Für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme gilt für β :

$$\beta = \frac{n_{ip}(1 - n_{ext}) + \rho_b K_d}{n_{e,xt}} \quad (3.37)$$

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der einzelnen, am diffusiven Massentransfer zwischen mobiler und immobilter Phase beteiligten Prozesse, wird die Sorptionskinetik sehr häufig auch durch einen empirischen und mathematisch vergleichsweise einfachen Ansatz, den sogenannten Raten-Ansatz 1. Ordnung beschrieben (z. B. COATS & SMITH, 1964); VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1976; NKEDI-KIZZA et al., 1984; BRUSSEAU et al., 1989 und 1992b). Dieser Ansatz beschreibt den Massentransfer nach folgender Beziehung (z. B. HAGGERTY & GORELICK, 1995):

$$-\frac{\partial c_w}{\partial t} = \beta \frac{\partial \bar{c}_{int}}{\partial t} = \beta \omega_a (c_w - \bar{c}_{int}) \quad (3.38)$$

wobei c_w und \bar{c}_{int} die Stoffkonzentrationen in der mobilen bzw. immobilen wäßrigen Phase sind und ω_a der scheinbare Massentransferkoeffizient ist.

Für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Transportmodell wird das Intrapartikeldiffusionsmodell verwendet (Gln. 3.30 bis 3.37), wobei die oben dargestellten Beziehungen erweitert werden, um die physikochemische Heterogenität des Aquifermaterials berücksichtigen zu können (Kap. 4.3.3.5).

3.1.3 Mikrobieller Abbau

Der mikrobielle bzw. mikrobiologische Abbau oder Umbau organischer Substanzen ist insbesondere im Hinblick auf deren Persistenz und die Gesamtbilanz der im Untergrund bzw. Grundwasser vorhandenen Stoffmassen von Bedeutung. Infolge der durch den mikrobiellen Abbau bewirkten Konzentrationsänderungen können auch andere, konzentrationsabhängige Prozesse beeinflusst werden, so daß indirekt auch ein Einfluß auf das Transportverhalten organischer Stoffe möglich ist.

Bei der in dieser Arbeit angestrebten Quantifizierung des Transports von PAK oder Tensiden bleiben mikrobielle Umsetzungen jedoch noch unberücksichtigt. Wie im folgenden erläutert wird, ist hier ein äußerst komplexes System aus Umbauzwischenritten und zahlreichen Einflußgrößen zu berücksichtigen. Für eine Behandlung dieser Prozesse durch einen im Sinne der Zielsetzung "mechanistischen", auf meßbaren

Parametern basierenden Ansatz fehlen derzeit die notwendigen Voraussetzungen. Hierzu müssen noch umfassende Laborexperimente durchgeführt und konzeptionelle Modelle entwickelt werden (siehe auch Kap. 10.2). Zur Verdeutlichung der angesprochenen Problematik und aufgrund der Bedeutung der mikrobiologischen Prozesse für die Gesamthematik dieser Arbeit soll im folgenden ein kurzer Überblick gegeben werden.

Die mikrobieller Reinigung des Grundwassers beruht auf der Fähigkeit von Mikroorganismen (Pilze, Bakterien), PAK zu oxidieren, d. h. als Nährstoff- und Energiequelle zu nutzen. Mikrobielle Aktivität führt jedoch nicht grundsätzlich zu einer Reduzierung der Grundwasserbelastung insgesamt. Unvollständiger Abbau kann unter Umständen zu Zwischenprodukten (Metaboliten) führen, die ökotoxikologisch bedenklicher sind als die Ausgangssubstanzen. Wie ein PAK ab- bzw. umgebaut wird, ist deshalb von großer Bedeutung. Nach KÄSTNER et al. (1993) können 3 Typen des PAK-Abbaus unterschieden werden:

- ▷ **Vollständige Mineralisierung:** Der PAK wird vollständig umgesetzt. Theoretisch bleibt nur CO₂ als Veratmungsprodukt.
- ▷ **Kometabolischer Abbau:** Der PAK wird nur teilweise oxidiert. Es entstehen Umbauprodukte.
- ▷ **Unspezifische radikalische Oxidation (durch Weißfäulepilze):** Dieser Abbau-Typ ist prinzipiell bei allen PAK auch bei hohen Konzentrationen und in ungelöster Form möglich. Der Mineralisierungsgrad ist jedoch meist gering (< 20%), Metabolite lassen sich kaum vorhersagen.

Generell gelten nur im Grundwasser gelöste Stoffe als mikrobiell abbaubar (bioverfügbar). Aufgrund der hohen Sorptionsneigung bzw. geringen Wasserlöslichkeit der PAK und der daraus folgenden äußerst geringen Bioverfügbarkeit ist die biologische Umsetzung von PAK im Grundwasser a priori streng limitiert. Mineralisierungsgrad und Abbauraten sind von den vorhandenen Bakterien- und Pilz-Spezies, der Existenz anderer Kohlenstoffquellen sowie den natürlichen Umweltbedingungen abhängig (z. B. Temperatur, Sauerstoff- und Wassergehalt sowie pH-Wert). Allgemein läßt sich sagen, daß der Mineralisierungsgrad mit zunehmendem Molekulargewicht bzw. der Anzahl der aromatischen Ringe abnimmt, wobei jedoch auch die gegenseitige Anordnung der aromatischen Ringe von Bedeutung ist (KÄSTNER et al., 1993).

Der genaue Verlauf der vollständigen Abbauewege ist bisher nur für einige niedermolekulare PAK bekannt, z. B. für Naphthalin (GIBSON & SUBRAMANIAN, 1984), Anthracen und Phenanthren (CERNIGLIA &

HEITKAMP, 1989). Die Abbauewege folgen dabei im wesentlichen dem gleichen Grundmuster: 1. Einbau eines Sauerstoffmoleküls in einen aromatischen Ring, 2. Dehydrierung des entstandenen Derivats, 3. Spaltung des Rings und 4. Elimination des Ringrestes. Die Fähigkeit, PAK mit zwei oder drei Ringen abzubauen, ist für eine große Anzahl von Mikroorganismen nachgewiesen. Eine vollständige Mineralisierung ist für einzelne PAK normalerweise leichter zu erreichen als für Gemische. Der Abbau von PAK-Gemischen, aber auch von einzelnen höher kondensierten Verbindungen, erfordert Mischkulturen von Mikroorganismen (ALEF, 1994).

Für einen Überblick zur mathematischen Beschreibung von mikrobiellen Ab- und Umbauprozessen sei auf die Arbeiten von KINZELBACH (1992) und SCHÄFER (1992) verwiesen.

3.1.4 Interaktion mit organischen Kosolventen/Kolloiden

Ein weiterer Prozeß, der den Transport gelöster organischer Verbindungen beeinflusst, ist die Interaktion mit anderen, im Grundwasser vorhandenen organischen Stoffen. Diese im Grundwasser gelösten, sogenannten organischen Kolloide ('dissolved organic matter', DOM) bzw. Makromoleküle stellen mobile Sorbenten (organische Pseudophasen) dar und können durch ihre Anwesenheit die Löslichkeit organischer Schadstoffe scheinbar erhöhen (ENFIELD et al., 1989; MCCARTHY & ZACHARA, 1989; CHIOU, 1989; CHIN & WEBER, 1989; CHIN et al., 1990; PYKA, 1994).

Zu diesen Makromolekülen sind auch die in dieser Arbeit behandelten Tenside bzw. die Tensidmizellen zu zählen, wenngleich sie aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften (siehe auch Kap. 1.1.5 und 1.2.1.1) eine gewisse Sonderstellung einnehmen. Hinsichtlich der theoretischen Modellvorstellung (siehe unten) besteht jedoch kein Unterschied.

Ebenfalls lösungsvermittelnd sind mit Wasser mischbare organische Lösemittel, sogenannte Kosolventen (z. B. NKEDI-KIZZA et al., 1987; LEE et al., 1993; BRUSSEAU et al., 1994; NZENGUNG et al., 1996). Ein merklicher transportvermittelnder Effekt tritt jedoch in der Regel erst bei hohen Kosolventkonzentrationen (> 10 Volumen-%) auf (SCHWARZENBACH et al., 1993). Aus diesem Grund kann auch die gegenseitige Beeinflussung hydrophober, in geringer Konzentration vorliegender organischer Schadstoffe ausgeschlossen werden.

Die Wechselwirkungen zwischen unpolaren organischen Schadstoffen und organischen Kosolventen und Kolloiden werden meist durch Gleichgewichtsbeziehungen (lineare Verteilungskoeffizienten) beschrieben

(CHIN & WEBER, 1989; MAGEE et al., 1989; ENFIELD et al., 1989; BRUSSEAU et al., 1994; EDWARDS et al., 1994b und c; YEOM et al., 1995). Beispielsweise kann die DOM-Transportvermittlung durch einen modifizierten Retardationsfaktor R' (Gl. ??) beschrieben werden (MAGEE et al., 1989):

$$R' = 1 + \frac{K_d \rho_b / n_e}{1 + K_{d,om} c_w(DOM)} \quad (3.39)$$

wobei K_d und $K_{d,om}$ die Verteilungskoeffizienten zwischen der Festphase bzw. der mobilen organischen Phase (DOM) und der wäßrigen Phase sind. $c_w(DOM)$ ist die DOM-Konzentration in der wäßrigen Phase.

Zu beachten ist, daß organische Kosolventen/Kolloide ebenfalls der Sorption an die Festphase (Bodenmatrix) unterliegen, wodurch ihr transportvermittelnder Effekt gemindert wird (z. B. DUNNIVANT et al., 1992). Wird also zusätzlich die Sorption von DOM an die Festphase berücksichtigt, ergibt sich ein im Vergleich zu R' größerer Retardationsfaktor R^* :

$$R^* = \frac{1 + K_{d,om} c_w(DOM) + K_d \rho_b / n_e}{1 + \frac{K_{d,om} c_w(DOM)}{1 + K_d^{DOM} \rho_b / n_e}} \quad (3.40)$$

mit K_d^{DOM} als DOM-Sorptionsverteilungskoeffizient.

Modelle, welche die Kinetik der Wechselwirkungen von organischen Schadstoffen und Kosolventen/Kolloiden berücksichtigen, wurden u. a. von KNABNER et al. (1996) und LÜHR & TIX (1998) vorgestellt.

3.2 Deterministische Beschreibung des Transports

3.2.1 Konservativer Transport

Der Transport eines konservativen, d. h. idealen nicht-reaktiven Tracers wird in der klassischen, sogenannten Euler'schen Betrachtungsweise durch Gl. (3.41) beschrieben. Sie läßt sich aus der Bilanzierung des Massenflusses für ein beliebiges Kontrollvolumen herleiten (BEAR, 1972). Danach müssen sich (i) die Speicherung einer im Grundwasser gelösten Substanz, (ii) deren Stoffflüsse über die Volumengrenzen und (iii) die Entnahmen (z. B. durch einen Brunnen) bzw. Zugaben (z. B. Grundwasserneubildung) innerhalb des Volumens gegenseitig ausgleichen:

$$n \frac{\partial c_w}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} - \sigma \quad (3.41)$$

mit

$$\vec{J} = \vec{J}_A + \vec{J}_D \quad (3.42)$$

und σ als Entnahmen (σ positiv) oder Zugaben (σ negativ).

Setzt man Gl. (3.10) und Gl. (3.20) in Gl. (3.42) und diese in Gl. (3.41) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} n \frac{\partial c_w}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot (n_e \mathbf{D} \vec{\nabla} c_w) - \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_a n_e c_w) - \sigma \\ &= \mathcal{L}(c_w) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Der besseren Lesbarkeit halber wird die rechte Seite von Gl. (3.43) für die weiteren Betrachtungen durch den Operator $\mathcal{L}(c_w)$ ersetzt.

In einer räumlichen Dimension (semi-infinite Säule) kann Gl. (3.43) für $\sigma=0$ und homogene Verhältnisse ($v_a(x)=v_a$, $D_L(x)=D_L$) sowie $c_w(0, t)=c_o=const.$ und $c_w(x, 0)=0$ nach OGATA & BANKS (1961) analytisch gelöst werden:

$$\begin{aligned} c_w(x, t) &= \frac{c_o}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_a t}{2 \sqrt{D_L t}} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{\frac{v_a x}{D_L}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v_a t}{2 \sqrt{D_L t}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.44)$$

Eine weitere analytische Lösung, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden wird, ist der Transport einer punktuell und instantan eingegebenen Stoffmasse M in einer infiniten (unendlich ausgedehnten) Säule mit der Querschnittsfläche A (Voraussetzungen wie oben). Mit den Randbedingungen

$$c_w(x, 0) = \frac{M/A}{n_e} \delta(x); \quad (3.45a)$$

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \lim_{m \rightarrow 0} \delta_m(x) \\ &= \begin{cases} 1/m & \text{falls } -m/2 < x < m/2, m > 0 \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.45b)$$

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} c_w(x, t) = 0, \quad (3.46)$$

gilt dann nach CRANK (1975) für die Konzentration $c_w(x, t)$ am Ort x zum Zeitpunkt t :

$$c_w(x, t) = \frac{M/(A \cdot n_e)}{\sqrt{4\pi D_L t}} \cdot e^{-\frac{(x - v_a t)^2}{4 D_L t}} \quad (3.47)$$

Auch für mehrdimensionale Probleme wurden für bestimmte Sonderfälle analytische Lösungen entwickelt (z. B. WILSON & MILLER, 1978; BEAR, 1979; SAUTY, 1980; DOMENICO & PALCIAUSKAS, 1982; KINZELBACH, 1992). Für allgemeinere Problemstellungen ist Gl. (3.43) numerisch zu lösen (siehe z. B. BEAR & VERRUIJT, 1987).

3.2.2 Reaktiver Transport

Bei der mathematischen Beschreibung des Transports reaktiver Wasserinhaltsstoffe müssen in der Bilanzierung des Massenflusses (Gl. 3.43) für jeden Prozeß P : $c_w \rightleftharpoons c_p$ zwischen der wäßrigen Phase (w) und einer zweiten an P beteiligten Phase (p) zusätzliche Terme der Form $B_p \cdot \partial c_p / \partial t$ zur Beschreibung der Massenänderung in Phase p berücksichtigt werden. Durch den Parameter B_p wird die Konzentration c_p in Phase p mit dem Gesamtvolumen (Einheitsvolumen) in Beziehung gesetzt. Je nach Einheit von c_p ($[M_c/L^3]$ oder $[M_c/M]$) ist B_p dimensionslos ("Volumen der Phase p pro Einheitsvolumen") oder eine Dichte $[M/L^3]$ ("Masse der Phase p pro Einheitsvolumen").

Generell können die Modellkonzepte danach unterschieden werden, welcher Art die zu berücksichtigenden Prozesse bzw. Reaktionen sind. Nach RUBIN (1983) ist insbesondere zu unterscheiden, ob eine Reaktion "langsam" oder "schnell" abläuft. Des weiteren ist zu beachten, ob eine Reaktion bzw. ein Prozeß reversibel ist oder nicht. Im folgenden wird von reversiblen Prozessen ausgegangen.

Eine Reaktion gilt dann als "langsam", wenn der Zeitmaßstab des advektiven Transports $T_{m,A}$ und des dispersiven Transports $T_{m,D}$ kleiner als der charakteristische Zeitmaßstab $T_{m,R}$ der Reaktion ist. In diesem Fall sind die Aufenthaltszeiten der gelösten Stoffe innerhalb eines bestimmten Kontroll- bzw. Mittelungsvolumens für einen vollständigen Ablauf der Reaktion nicht ausreichend (siehe auch Kap. 3.1.2.3). Mit l_c als charakteristische Transportlänge, beispielsweise die Laufstrecke eines Partikels in einer Modellzelle, gilt im eindimensionalen Fall: $T_{m,A} = l_c/v_a$ sowie $T_{m,D} = l_c^2/D_L$.

Umgekehrt gilt ein Prozeß als "schnell", wenn die Reaktionszeit ausreichend klein ist, damit sich ein Reaktionsgleichgewicht einstellen kann ('local equilibrium assumption – LEA').

3.2.2.1 Gleichgewichtsmodelle

Die Berücksichtigung von Gleichgewichtsprozessen soll im folgenden am Beispiel der Gleichgewichtssorption erläutert werden. Durch den Sorptionsprozeß ist als zweite Phase, in der sich die betrachtete reaktive Komponente aufhalten kann, die sorbierte Konzentration c_s zu berücksichtigen. Mit deren zeitlicher Änderung (durch den Faktor ρ_b bezogen auf das Einheitsvolumen) ergibt sich aus Gl. (3.43) für die Massenbilanzgleichung der reaktiven Substanz:

$$n_e \frac{\partial c_w}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial c_s}{\partial t} = \mathcal{L}(c_w) \quad (3.48)$$

Ersetzt man weiter c_s durch die gültige Sorptionsisotherme, z. B. durch $K_d c_w$ (Gl. 3.23), dann ergibt sich:

$$(n_e + \rho_b K_d) \frac{\partial c_w}{\partial t} = \mathcal{L}(c_w) \quad (3.49a)$$

bzw. mit Gl. (3.24)

$$R n_e \frac{\partial c_w}{\partial t} = \mathcal{L}(c_w) \quad (3.49b)$$

Zur Lösung von Gl. (3.49b) können die gleichen analytischen Modelle wie für den konservativen Transport angewendet werden (Gln. 3.44 und 3.47), indem die Abstandsgeschwindigkeit v_a durch die retardierte Transportgeschwindigkeit $v_{ret} = v_a/R$ ersetzt wird.

Sollen mehrere Prozesse berücksichtigt werden, werden dementsprechend weitere Terme der linken Seite von Gl. (3.48) hinzugefügt.

3.2.2.2 Kinetische Prozesse

Bei der Berücksichtigung kinetischer Prozesse besteht formal kein Unterschied zu der zuvor beschriebenen Vorgehensweise für Gleichgewichtsprozesse, wenngleich die resultierenden Transportgleichungen ungleich schwerer zu lösen sind. Als Beispiel soll hier der zeitabhängige Sorptionsprozeß, der für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung ist (Kap. 3.1.2.3), behandelt werden. Für den eindimensionalen Transport unter Berücksichtigung der Sorption als "rein" kinetischer Prozeß existieren verschiedene analytische Modelle, die sich durch die Beschreibung der Sorptionskinetik (Intrapartikeldiffusion oder Ratenansatz) und die Annahmen hinsichtlich des physikalischen Transports (reine Advektion oder Advektion und Dispersion) unterscheiden: ROSEN, (1952 und 1954) → Intrapartikeldiffusion + Advektion, PELLET (1966) und RASMUSON & NERETNIEKS (1980) → Intrapartikeldiffusion + Advektion und Dispersion, LINDSTROEM & NARASIMHAN (1973) und VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1976) → Ratenansatz + Advektion und Dispersion.

Die Sorptionskinetik wird jedoch üblicherweise nicht als Ersatz für das Gleichgewichtsmodell verwendet, sondern zusätzlich eingeführt. D. h. man geht davon aus, daß der Sorptionsprozeß durch zwei parallele Prozesse, einer "schnellen" Gleichgewichtssorption an leicht zugängliche Sorptionsplätze und einer "langsamen" (kinetischen) Sorption an schwer zugängliche Sorptionsplätze, am ehesten der Realität entsprechend beschrieben werden kann. Dieses, gemeinhin als 'Two-region'-Ansatz bezeichnete Modell geht auf die Arbeit von VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1976) zurück und wurde von zahlreichen Autoren

verwendet (siehe Kap. 3.1.2.3). Neben den analytischen Lösungen für den eindimensionalen Fall (siehe oben) wurden auch Lösungen für mehrdimensionale Sonderfälle entwickelt, z. B. für den Fall der horizontal ebenen Radialströmung (GOLTZ & OXLEY, 1991).

Zur Unterscheidung zwischen "schnellen" und "langsamen" Sorptionsplätzen wird die Festphase in zwei Fraktionen (Phasen) unterteilt:

$$\rho_{b,s} = f_{eq} \cdot \rho_b \quad (3.50a)$$

$$\rho_{b,l} = (1 - f_{eq}) \cdot \rho_b \quad (3.50b)$$

mit $\rho_{b,s}$ und $\rho_{b,l}$ als Trockenlagerungsdichten der beiden Festphasen (s : "schnell", l : "langsam") sowie f_{eq} als Gewichtsanteil der "schnellen" Phase (Gleichgewichtsphase). Die Massenbilanzgleichung für den 'Two-region'-Ansatz unter Verwendung des Ratenansatzes 1. Ordnung (Gl. 3.38) lautet dann:

$$\begin{aligned} & (n_e + \rho_{b,s} K_d) \frac{\partial c_w}{\partial t} \\ & + (n_{ip} + \rho_{b,l} K_d) \omega_a (c_w - c_{int}) = \mathcal{L}(c_w) \quad (3.51) \end{aligned}$$

Weitere, neben der Sorption für den Transport organischer Verbindungen relevante Prozesse, die durch einen kinetischen Ansatz beschrieben werden, sind beispielsweise mikrobielle Umbau- und Abbauprozesse, die näherungsweise mit einem Ratenansatz 1. Ordnung, aber auch mit Hilfe sogenannter *Monod*-Terme quantifiziert werden können (SCHÄFER, 1992).

3.3 Stochastische Beschreibung des reaktiven Transports in natürlichen heterogenen Aquiferen

3.3.1 Vorbemerkungen

Hintergrund und Anlaß für die Verwendung statistischer Ansätze ist die unzureichende Kenntnis über die Prozesse und deren Wechselwirkungen, die der Verteilung einer Variable bzw. eines Parameters zugrundeliegen. Dies trifft nahezu auf alle im Bereich der Geowissenschaften relevanten Variablen zu. Sie sind das Resultat vieler mehr oder weniger unbekannter, in jedem Fall nicht genau quantifizierbarer Einzelprozesse, so daß eine deterministische Beschreibung der räumlichen Verteilung der Variablen/Parameter nicht möglich ist. Sozusagen als Ausweg aus diesem Dilemma wird angenommen, daß die räumliche Verteilung einer Variablen bzw. eines Parameters die Folge eines zufallsabhängigen (stochastischen) Prozesses ist

und daher gewissen statistischen Gesetzmäßigkeiten folgt. Da der Wert eines Parameters nur an den Erkundungsmeßstellen, also nur an einigen wenigen Stellen innerhalb des Untersuchungsraums \mathbf{U} exakt bestimmt (gemessen) werden kann, besteht für den Untersuchungsraum insgesamt eine Parameterunsicherheit. Diese Unsicherheit wird berücksichtigt, indem der Wert eines Parameters für jeden Ort $\mathbf{x} \in \mathbf{U}$ durch eine Zufallsvariable ('random variable', *RV*) $Z(\mathbf{x})$ beschrieben wird. Die Gesamtheit aller *RV* wird als Zufallsfunktion ('random function', *RF*) $\{Z(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in \mathbf{U}\}$ oder kurz $Z(\mathbf{x})$ bezeichnet.

Die Methoden der Geostatistik basieren auf der Theorie der regionalisierten Variablen (*ReV*), die auf MATHERON (1963, 1971) zurückgeht. Ziel ist die Beschreibung der Abhängigkeitsstruktur bzw. der räumlichen Verteilung von Variablen oder Parametern, wie z. B. Permeabilität, Potentialhöhe, Fließgeschwindigkeit oder Niederschlagsmenge. D. h., es gilt ein Modell zu definieren, welches auf der Basis weniger lokaler Meßwerte eine Beschreibung bzw. Abschätzung der untersuchten Variable bzw. Parameters zwischen den Meßpunkten liefert. Erste Anwendungen und umfangreiche Untersuchungen zur Theorie der *ReV* wurden im Bereich der Lagerstättenerkundung durchgeführt (JOURNAL & HUIJBREGTS, 1978). Es zeigte sich, daß die räumliche Verteilung der untersuchten Größen (Variablen) in der Regel einem Trend ('drift') folgt, um welchen die Einzeldaten unregelmäßig schwanken. Der Trend repräsentiert dabei die generellen bzw. strukturellen Gegebenheiten des Aquifers (hydraulische Randbedingungen, Art des Aquifersystems, Liefergebiet, etc.) in Bezug auf die untersuchte Variable und kann im allgemeinen durch deterministische Ansätze beschrieben werden. Die beobachteten Fluktuationen sind Folge lokaler Variationen, beispielsweise der Aquiferlithologie, von denen angenommen wird, daß sie in Form einer Zufallsgröße (-variable) wahrscheinlichkeitstheoretisch (probabilistisch) beschrieben werden können. Im folgenden Abschnitt soll auf einige Grundlagen eingegangen werden, die für das Verständnis des darauffolgenden Kapitels 3.3.3 von Bedeutung sind. Für eine ausführliche Beschreibung und Diskussion geostatistischer Methoden sei an dieser Stelle auf die zahlreich vorhandenen Publikationen zu diesem Thema verwiesen (z. B. JOURNAL & HUIJBREGTS, 1978; DAGAN, 1989; ISAACS & SRIVASTAVA, 1989; DEUTSCH & JOURNAL, 1992).

3.3.2 Grundlagen

3.3.2.1 Zufallsvariablen und -funktionen

Der Wert z einer *RV* $Z(\mathbf{x})$ bzw. die Wahrscheinlichkeit ('probability', *Prob*), daß der Wert z von $Z(\mathbf{x})$ in

einem bestimmten Wertebereich (Intervall) liegt, wird von der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion ('probability or cumulative distribution function', *cdf*) $F(\mathbf{x}; z)$ bestimmt:

$$F(\mathbf{x}; z) = \text{Prob}(Z(\mathbf{x}) \leq z) \quad (3.52a)$$

bzw.

$$F(\mathbf{x}; z) = \int_{-\infty}^z f(\mathbf{x}, z') dz' \quad (3.52b)$$

mit $f(\mathbf{x}; z)$ als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion ('probability density function', *pdf*) der RV $Z(\mathbf{x})$. Dabei gilt:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} F(\mathbf{x}; z) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{z \rightarrow \infty} F(\mathbf{x}; z) = 1 \quad (3.53)$$

und für die *pdf*:

$$f(\mathbf{x}; z) = \frac{dF(\mathbf{x}; z)}{dz} \quad (3.54)$$

mit $f(\mathbf{x}; z) dz$ als Wahrscheinlichkeit, daß $Z(\mathbf{x})$ im Intervall $[z : z + dz]$ liegt.

Um eine RV $Z(\mathbf{x})$ beschreiben zu können, werden üblicherweise statistische Parameter der zugehörigen *cdf* bzw. *pdf* bestimmt, die eine unmittelbare Aussage erlauben, welcher Wert z im Mittel zu erwarten ist und wie stark die Einzelwerte um diesen Mittelwert schwanken. Ganz allgemein gilt für den Erwartungswert einer Funktion $g(Z(\mathbf{x}))$:

$$E[g(Z(\mathbf{x}))] = \int_{-\infty}^{\infty} g(z) f(\mathbf{x}; z) dz \quad (3.55)$$

Für $g(Z(\mathbf{x})) = Z(\mathbf{x})$ erhält man den Mittel- bzw. Erwartungswert $\mu_{\mathbf{x}} = E[Z(\mathbf{x})]$ der RV (gleichbedeutend mit dem ersten Moment von $Z(\mathbf{x})$):

$$\mu_{\mathbf{x}} = E[Z(\mathbf{x})] = \int_{-\infty}^{\infty} z f(\mathbf{x}; z) dz \quad (3.56)$$

Die Varianz $\sigma_{\mathbf{x}}^2$ als Maß der Fluktuation um $\mu_{\mathbf{x}}$ erhält man für $g(Z(\mathbf{x})) = (Z(\mathbf{x}) - \mu_{\mathbf{x}})^2$ als zweites zentrales Moment von $Z(\mathbf{x})$

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathbf{x}}^2 &= \text{VAR}[Z(\mathbf{x})] = \int_{-\infty}^{\infty} (z - \mu_{\mathbf{x}})^2 f(\mathbf{x}; z) dz \\ &= E[(Z(\mathbf{x}) - \mu_{\mathbf{x}})^2] \end{aligned} \quad (3.57)$$

Eine häufig verwendete *cdf* ist die *Gauss'sche* Normalverteilungsfunktion:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}; z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\mathbf{x}}}} \int_{-\infty}^z \exp\left(-\frac{(z' - \mu_{\mathbf{x}})^2}{2\sigma_{\mathbf{x}}^2}\right) dz' \\ &= \frac{1}{2} \left(1 + \text{erf}\left(\frac{z - \mu_{\mathbf{x}}}{\sqrt{2}\sigma_{\mathbf{x}}}\right)\right) \end{aligned} \quad (3.58)$$

Mit Gl. (3.54) ergibt sich für die *pdf*:

$$f(\mathbf{x}, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\mathbf{x}}}} \exp\left(-\frac{(z - \mu_{\mathbf{x}})^2}{2\sigma_{\mathbf{x}}^2}\right) \quad (3.59)$$

Ersetzt man z durch $\ln(z^*)$ in Gl. (3.58), ergibt sich direkt die *cdf* einer log-normal verteilten RV $Z^*(\mathbf{x})$.

Während eine RV durch jeweils eine *cdf* (Gl. 3.52a) charakterisiert wird, wird eine RF durch eine *cdf*-Schar bestimmt. Diese wird auch als gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung ('joint probability function') bezeichnet, daß heißt, es wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung mehrerer RV an beliebigen Orten $\mathbf{x} \in \mathbf{U}$ gemeinsam betrachtet. Dadurch läßt sich die statistische Abhängigkeit der RV und damit die räumliche Verteilung der zugehörigen RF charakterisieren. In der Regel werden dabei jeweils nur zwei RV betrachtet:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; z_1, z_2) \\ = \text{Prob}(Z(\mathbf{x}_1) \leq z_1, Z(\mathbf{x}_2) \leq z_2) \end{aligned} \quad (3.60)$$

Die statistische Abhängigkeit (Korrelation) zweier RV $Z(\mathbf{x})$ und $Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})$ an unterschiedlichen Orten kann, mit \mathbf{h} als Abstandsvektor, durch die Autokovarianz formuliert werden:

$$\begin{aligned} \text{COV}[Z(\mathbf{x}), Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})] &= \text{COV}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{h}) = \\ &E\left[\left(Z(\mathbf{x}) - \mu_{\mathbf{x}}\right) \cdot \left(Z(\mathbf{x} + \mathbf{h}) - \mu_{\mathbf{x} + \mathbf{h}}\right)\right] = \\ &E\left[Z(\mathbf{x}) \cdot Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})\right] - \mu_{\mathbf{x}} \cdot \mu_{\mathbf{x} + \mathbf{h}} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Anstelle der Autokovarianz wird häufig auch der Korrelationskoeffizient $\rho(\mathbf{x} + \mathbf{h})$ verwendet.

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{h}) = \frac{\text{COV}(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{h})}{\sqrt{\text{VAR}[Z(\mathbf{x})] \cdot \text{VAR}[Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})]}} \quad (3.62)$$

Im Gegensatz zur Autokovarianz ist der Korrelationskoeffizient unabhängig von der Größenordnung der

Variablenwerte und damit von den verwendeten Einheiten. Es gilt: $-1 \leq \rho \leq +1$, wobei für $\rho=0$ die beiden betrachteten RV nicht korreliert bzw. unabhängig sind. Für $\rho < 0$ spricht man von einer negativen Korrelation beider RV (kleine Werte der einen RV fallen mit großen Werten der anderen RV zusammen und umgekehrt). Dieser Fall ergibt sich in der Regel nur dann, wenn die Abhängigkeit zweier RV unterschiedlicher Parameter (z. B. Permeabilität und Sorptionskapazität) untersucht wird. Für $\rho > 0$ sind die RV positiv korreliert (kleine Werte der einen RV fallen mit kleinen Werten der anderen RV, große Werte mit großen Werten zusammen).

3.3.2.2 Stationarität und Ergodizität

Um die statistischen Parameter Mittelwert und Varianz einer Zufallsvariablen $Z(\mathbf{x})$ bestimmen zu können, ist es, der vorgestellten Theorie folgend, erforderlich, die Größe der Variablen mehrfach durch unabhängige Messungen zu bestimmen, um auf ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung schließen zu können. In der Realität ist jedoch in der Regel je Meßstelle nur jeweils ein Meßwert $z(\mathbf{x})$ verfügbar. Es wird daher angenommen, daß die cdf einer RV auch aus an verschiedenen Orten \mathbf{x}_i gemessenen Werten $z(\mathbf{x}_i)$ ermittelt werden kann. Diese Annahme impliziert, daß alle RV einer RF durch ein und dieselbe cdf definiert sind (Gl. 3.63), diese also unveränderlich im Untersuchungsraum \mathbf{U} ist. Die RV wird dementsprechend als stationär bezeichnet.

$$F(\mathbf{x}; z) = F(z), \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbf{U} \quad (3.63)$$

Die statistischen Parameter Mittelwert und Varianz (vgl. Gl. 3.56 und 3.57) sind dann ebenfalls konstante Größen im Untersuchungsraum \mathbf{U} :

$$\mu_{\mathbf{x}} = E[Z(\mathbf{x})] = \mu \quad (3.64)$$

$$\sigma_{\mathbf{x}}^2 = E[(Z(\mathbf{x}) - \mu_{\mathbf{x}})^2] = \sigma^2 \quad (3.65)$$

Entsprechend Gl. (3.63) gilt für die 'joint probability function':

$$F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; z_1, z_2) = F(\mathbf{x}_1 + \mathbf{h}, \mathbf{x}_2 + \mathbf{h}; z_1, z_2), \\ \forall \text{ Verschiebungsvektoren } \mathbf{h} \quad (3.66)$$

Die Autokovarianz (vgl. Gl. 3.61) ist damit nur noch vom Abstandsvektor \mathbf{h} abhängig:

$$COV(\mathbf{x}, \mathbf{x} + \mathbf{h}) = \\ E[Z(\mathbf{x}) \cdot Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})] - \mu^2 = C(\mathbf{h}) \quad (3.67)$$

Da eine pdf meist nur über ihre ersten beiden Momente (Mittelwert und Varianz) definiert wird, wird in der Regel nur deren Stationarität gefordert. Man spricht dann von einer Stationarität zweiter Ordnung bzw. von einer sogenannten "schwachen Stationarität".

Eine weitere, für die Anwendung des Konzepts der Zufallsfunktionen notwendige, fundamentale Hypothese ist die Forderung nach Ergodizität. Durch die Annahme ergodischer Verhältnisse wird sichergestellt, daß die räumliche Verteilung der Variable, die durch die RF beschrieben werden soll, die gleichen statistischen Eigenschaften (Parameter) aufweist, wie die RF selbst. D. h. insbesondere, daß das Ensemble-Mittel aller möglichen Realisationen der RF dem räumlichen Mittel einer einzigen Realisation entspricht, also auch der tatsächlichen (realen) Verteilung der zu beschreibenden Variable.

3.3.3 Lagrange'scher Ansatz nach DAGAN & CVETKOVIC

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsmodell basiert auf dem von CVETKOVIC & DAGAN (1994) bzw. DAGAN & CVETKOVIC (1996) vorgestellten Lagrange'schen Ansatz zur Beschreibung des Transports reaktiver Grundwasserinhaltsstoffe in heterogenen porösen Aquiferen (siehe Kap. 5.2). Im folgenden soll daher auf die Grundgedanken sowie auf die Anwendungsbedingungen dieses Ansatzes eingegangen werden.

Der Ansatz beruht auf der Lagrange'schen Betrachtungsweise von Transportvorgängen in heterogenen Medien bei zeitunabhängiger Strömung und stellt eine Weiterentwicklung früherer Arbeiten zur Berechnung des Transports konservativer Tracer dar (DAGAN, 1984; DAGAN et al., 1992). Im Unterschied zum Euler'schen Ansatz (Kap. 3.2.1) wird bei dem Lagrange'schen Konzept die Bewegung einzelner Wasserteilchen bzw. Partikel eines konservativen Wasserinhaltsstoffes im Euler'schen Fließfeld betrachtet. Jeder Teilchenpfad im Aquifer kann als Stromröhre ('stream tube') mit infinitesimalen Querschnitt aufgefaßt werden (Abb. 3.3). Die zeitabhängigen Partikelkoordinaten erhält man als Lösungen der Bewegungsgleichungen ($d\mathbf{x}/dt = v_a(\mathbf{x})$). Der Verlauf der Teilchenpfade (Fließwege) hängt zum einen von den Randbedingungen, zum anderen von der Heterogenität des Aquifers in Bezug auf die hydraulische Durchlässigkeit ab. Die eindimensionalen Stromröhren werden dabei nicht mittels einer Ortskoordinate entlang der Stromröhre, sondern mittels Laufzeiten parametrisiert. Die Behandlung des konservativen Transports führt schlußendlich zu einer pdf $g(\tau, x_1)$ der Lauf- bzw. Verweilzeiten τ zwischen einer Eingabe- und einer Kontrollebene (Abb. 3.4).

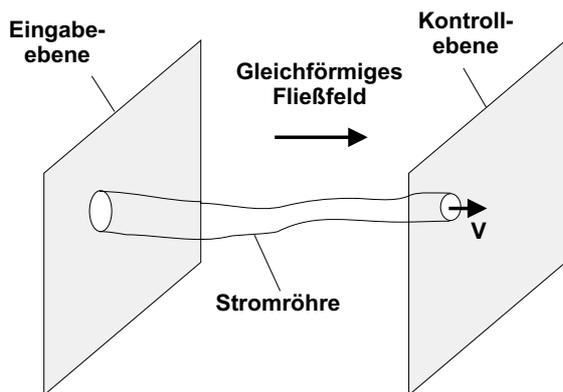


Abb. 3.3: Generelles Schema des Stromröhren-Ansatzes nach DAGAN & CVETKOVIC (1996): Betrachtung einer Stromröhre zwischen parallelen, senkrecht zur mittleren Strömungsrichtung orientierten Ebenen.

Dabei wird vorausgesetzt, daß folgende Annahmen erfüllt bzw. zutreffend sind:

- Die Aquiferdurchlässigkeit kann als stationäre Zufallsfunktion RF aufgefaßt werden, deren statistische Momente bekannt sind (Kap. 3.3.2.1).
- Das Fließfeld, d. h. die Lage der Fließpfade ist zeitunabhängig.
- Die hydraulische Heterogenität des Aquifers kann durch die Variabilität der Fließgeschwindigkeit und diese als schwach (zweiter Ordnung) stationäre Zufallsfunktion beschrieben werden (Kap. 3.3.2.2).
- Es liegen in Bezug auf den Stofftransport ergodische Verhältnisse vor, d. h. die Korrelationslängen sind klein gegenüber der lateralen Ausdehnung des Schadherdes bzw. der Schadstoffahne (Kap. 3.3.2.2).
- Dispersionseffekte infolge makroskopischer Variationen des Geschwindigkeitsfelds dominieren gegenüber der molekularen Diffusion und korngestüt-

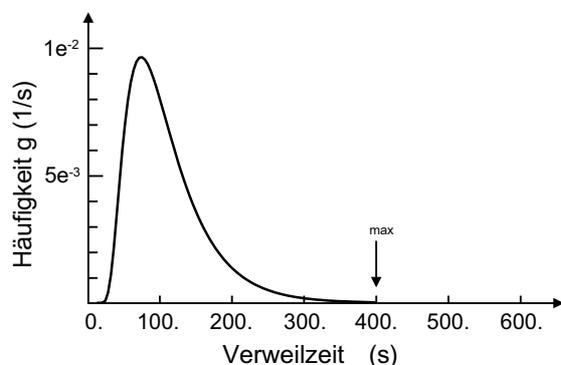


Abb. 3.4: Beispiel einer 'probability density function' (pdf) g mit τ_{max} als maximaler Verweilzeit eines inerten Tracerpartikels zwischen Eingabe- und Kontrollebene (hier: $\tau_{max} \approx 400$ s).

tingter Dispersion, so daß letztere vernachlässigt werden können. Daraus ergibt sich, daß die einzelnen Stromröhren unabhängig betrachtet werden können bzw. kein Massenaustausch zwischen benachbarten Stromröhren stattfindet.

Der Einfluß der reaktiven Prozesse wird in Form einer Reaktionsfunktion $\Gamma(\tau, t)$ berücksichtigt, welche, wenngleich dies von den Autoren nicht erwähnt wird, mit der von JURY & ROTH (1990) bzw. ROTH & JURY (1993) vorgestellten Transferfunktion vergleichbar ist. Die Funktion $\Gamma(\tau, t)$ wird durch Lösung der Massenbilanzgleichung entlang einer Stromlinie bestimmt:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} + \frac{\partial c_w}{\partial \tau} = \sigma(c_w, c_s), \quad \frac{\partial c_s}{\partial t} = \sigma^*(c_w, c_s) \quad (3.68)$$

wobei σ und σ^* Quellterme für c_w bzw. c_s sind. Bei der Berechnung des reaktiven Transports werden bei DAGAN & CVETKOVIC (1996) nur solche Prozesse berücksichtigt, die zu einer analytisch lösbaren Massenbilanzierung gemäß Gl. (3.68) führen, weshalb sich die Anwendung des Verfahrens bisher auf die Berücksichtigung einzelner Prozesse (z. B. nichtlineare Sorption und ratenlimitierter Massentransfer) beschränkt (CVETKOVIC & DAGAN, 1996).

Γ repräsentiert für jeden Zeitpunkt t ein normiertes Konzentrationsprofil des reaktiven Wasserinhaltsstoffs über die Verweilzeit τ eines inerten Tracers (Abb. 3.5).

Die Verwendung einer einzigen Reaktionsfunktion entspricht der Annahme, daß alle Stoffpartikel zwischen Eingabe- und Kontrollebene den gleichen Prozessen (in Art und Ausmaß) unterworfen sind und damit jedes Partikel in Bezug auf die reaktiven Prozesse repräsentativ für die Gesamtheit aller Partikel ist ("Prinzip der repräsentativen Stromröhre").

Bei der Behandlung der reaktiven Prozesse wird also vorausgesetzt, daß die Prozeßparameter im deter-

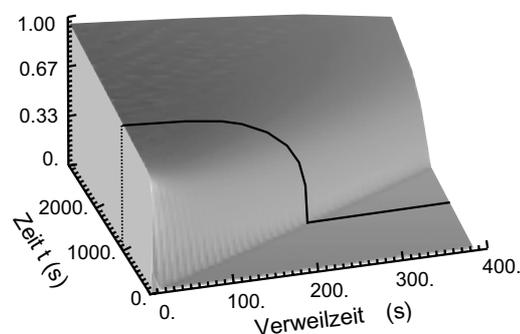


Abb. 3.5: Reaktionsfunktion Γ als unendliche Schar (für alle Zeitpunkte t) normierter Konzentrationsprofile über τ : Beispiel für $\tau_{max} \approx 400$ s.

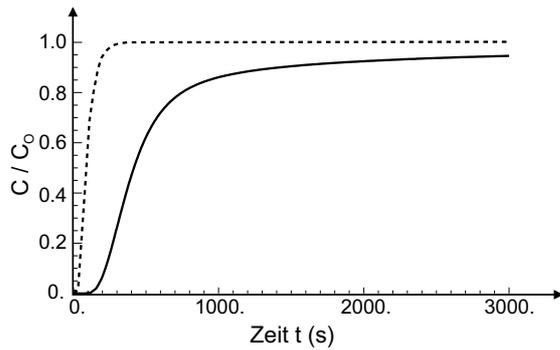


Abb. 3.6: Durchbruchskurve der reaktiven Substanz im Vergleich zur Durchbruchskurve eines inerten Tracers (beispielhaft).

ministischen Sinn aufgefaßt werden können. Das bedeutet, daß der betrachtete Aquifer entweder homogen ist in Bezug auf seine physiko-chemischen Eigenschaften oder effektive Parameter angenommen werden können. Dies ist dann möglich, wenn die Heterogenitätsskala bezüglich der physiko-chemischen Para-

meter wesentlich kleiner ist als die Länge der Transportwege, d. h. die Korrelationslängen der reaktiven Parameter klein gegenüber der Längenskala des Untersuchungsraums sind (Kap. 3.3.2.2).

Sind g und Γ bekannt, kann die normierte Durchbruchskurve der reaktiven Substanz (Abb. 3.6) berechnet werden durch

$$c(x, t) = \int_0^{\infty} g(\tau, x) \Gamma(\tau, t) d\tau \quad (3.69)$$

Ein numerisches Modell, das in ähnlicher Weise auf Laufzeit-parametrisierte Stromlinien oder -röhren zur Beschreibung des advektiven Transports in heterogenen Medien zurückgreift, und zur Simulation des nicht-reaktiven Mehrphasentransports im Bereich der Erkundung und Nutzbarmachung von Erdöl-Lagerstätten entwickelt wird, wurde jüngst von BATTYCKY et al. (1997) vorgestellt.

4 Gekoppelter Transport im Grundwasser gelöster PAK und Tenside

In diesem Abschnitt wird auf die reaktiven Prozesse und Wechselwirkungen eingegangen, die den gemeinsamen Transport von PAK und Tensiden im Grundwasser bestimmen. Neben den Prozessen selbst sind hierbei insbesondere die auf diese Prozesse einflussnehmenden spezifischen PAK-, Tensid- und Aquifer-materialeigenschaften von Interesse. Vorgestellt wird die hierzu erarbeitete Modellvorstellung, welche auf der Grundlage der Erkenntnisse experimenteller Untersuchungen, insbesondere von DANZER (1998), KLEINEIDAM (1998) und RÜGNER (1998a) erarbeitet wurde, sowie deren modelltechnische Umsetzung.

4.1 Konzeptionelles Modell der Prozesse und Wechselwirkungen

4.1.1 Beschreibung des Konzepts

Die für die reaktiven Prozesse von im Grundwasser gelösten PAK und Tensiden maßgebende Situation veranschaulicht Abb. 4.1.

Tenside können in Lösung (wässrige Phase) als einzelne Moleküle (Monomere) oder als Konglomerate vieler Monomere (Mizellen) vorliegen. Die im Grundwasser gelösten Tensidmonomere unterliegen der Sorption an die mineralische Oberfläche des Aquifermaterials. Sorbierte Monomere bilden bei zunehmender Konzentration zunächst eine Tensid-Monolage aus, die als Hemimizelle bezeichnet wird (WEST & HARWELL, 1992). Auf dieser Monolage können sich weitere Tensidmoleküle anlagern und es bildet sich ein mizellenähnliches Monomer-Konglomerat in Form einer Monomer-Doppellage, sogenannte Admizellen, aus (NAYYAR et al., 1994).

Für die PAK ergeben sich in Anwesenheit von Tensiden insgesamt vier mögliche "Aufenthaltsphasen": die wässrige Phase, die mizelläre Phase, die admizelläre Phase und die Festphase. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phasen werden insgesamt 6 Prozesse eingeführt (Abb. 4.1):

- i. die Bildung bzw. Formierung von Tensidmizellen aus einzelnen Monomeren, falls die Tensidkonzentration in Lösung die effektive CMC_e im betrachteten System überschreitet,

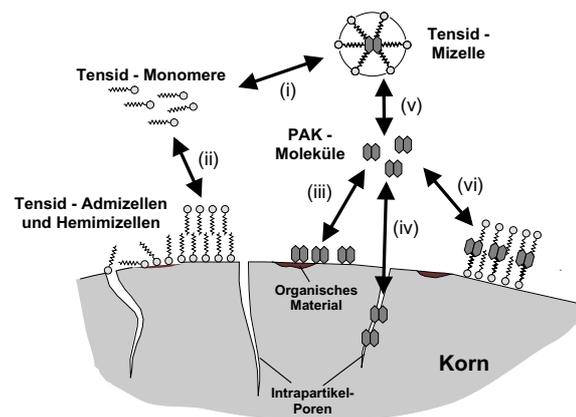


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden als relevant erachteten reaktiven Prozesse und Wechselwirkungen.

- ii. die lineare Gleichgewichtssorption von Tensidmonomeren an die Kornmatrix bzw. Festphase,
- iii. die nichtlineare Gleichgewichtssorption von PAK-Molekülen an die Kornmatrix bzw. Festphase,
- iv. die PAK-Intrapartikel-porendiffusion in die Gesteinspartikel (Körner),
- v. die PAK-Lösung in die Tensidmizellen in der wässrigen Phase, wobei ein "schnell" ablaufender und von der PAK-Konzentration unabhängiger (linearer) Prozeß angenommen wird, sowie
- vi. die (ebenfalls "schnelle" und lineare) PAK-Lösung (-Sorption) in an der Festphase sorbierte Tensidadmizellen und -hemimizellen, wobei zwischen Ad- und Hemimizellen nicht unterschieden wird.

Mit Ausnahme der Intrapartikel-porendiffusion (iv) werden alle Wechselwirkungen als "schnelle" Prozesse aufgefaßt.

Neben den eingangs erwähnten Arbeiten stützt sich diese Modellvorstellung auf weitere Forschungsergebnisse, u. a. von KILE & CHIOU (1989), KAN & TOMSON (1990), EDWARDS et al. (1991), BURRIS & ANT-WORTH (1992), WAGNER et al. (1994), EDWARDS et al. (1994c) und GRIMBERG et al. (1995).

In den von EDWARDS et al. (1994a) und ADEEL et al. (1995) vorgestellten Transportmodellen wird ein im wesentlichen mit dem hier vorgestellten übereinstimmendes Modellkonzept verwendet. Unterschiede bestehen in der Beschreibung der PAK- und Tensid-Sorption. Während EDWARDS et al. (1994a) und ADEEL et al. (1995) jeweils einen 'Two-region'-Ansatz in Verbindung mit einem Ratenansatz zur Beschreibung der Kinetik verwenden, wird hier auf die Berücksichtigung der Tensid-Sorptionskinetik verzichtet und für die "langsame" PAK-Sorption ein Diffusionsansatz verwendet. Auch die für den durch organische Kosolventen bzw. Kolloide beeinflussten Transport entwickelten numerischen Modelle verwenden ähnliche Ansätze (KNABNER ET AL., 1996; siehe auch Kap. 3.1.4).

4.1.2 Begründung der gewählten Ansätze

Die Annahme, daß die **Bildung von Mizellen** dann erfolgt, wenn die Tensidkonzentration die CMC_e überschreitet, bzw. daß die CMC_e mit der maximal möglichen Monomerkonzentration in Lösung gleichzusetzen ist entspricht dem Stand der Wissenschaft (z. B. KILE & CHIOU, 1989; WEST & HARWELL, 1992; GRIMBERG et al., 1995).

Die Beschreibung der **Tensid-Sorption** durch einen Gleichgewichtsansatz bzw. der Verzicht auf einen kinetischen Ansatz begründet sich wie folgt:

- Das entscheidende Kriterium bei der Wahl bzw. der Entwicklung der Formulierungen zur Beschreibung der einzelnen Prozesse ist im Sinne der Zielsetzung die ausschließliche Verwendung meßbarer Parameter (siehe Kap. 1.2.2 und 5.1). Tensid-Sorptionskinetik wurde zwar beobachtet (z. B. ADEEL & LUTHY, 1995), über die zugrundeliegenden Mechanismen liegen jedoch keine genauen Erkenntnisse vor. Vermutet wird, daß die Anordnung der sorbierten Monomere zu einer vollständige Mono- bzw. Doppellage limitierend wirkt (CHEN et al., 1992). Eine Quantifizierung des Phänomens durch meßbare Parameter erscheint in jedem Fall bislang nicht möglich.
- Die beobachteten Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung sind relativ kurz ($\approx 1h$, siehe z. B. VALORAS et al., 1969), so daß insbesondere im Hinblick auf die Beschreibung des Tensidtransports auf der Feldskala von Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen werden kann.

Die Annahme eines linearen Verteilungskoeffizienten K_{ds} für die Tensid-Sorption basiert auf von DANZER (1998) durchgeführten Batch-Sorptionsexperimenten,

in welchen sich nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit zeigte. Die in anderen Untersuchungen gefundenen *Freundlich*-Beziehungen sind möglicherweise auf die relativ hohen f_{oc} -Werte der verwendeten Böden zurückzuführen (URANO et al., 1984; LIU et al., 1992; EDWARDS et al., 1992).

Die Gesetzmäßigkeiten der **Sorption von PAK** bzw. hydrophober organischer Schadstoffe im allgemeinen wurde bereits in Kap. 3.1.2 ausführlich behandelt, so daß der gewählte "Two-region"-Ansatz (Gleichgewichtssorption + Intrapartikeldiffusion) an dieser Stelle nicht weiter zu erörtern ist.

Ein "schneller" Ablauf der **PAK-Lösung in die mizelläre Tensid-Phase** gilt als nachgewiesen (z. B. GRIMBERG et al., 1995; ROUSE et al., 1996). Die Annahme einer "schnellen" Lösung der PAK-Moleküle in die admizelläre Phase erfolgt sinngemäß und in Entsprechung der Annahme einer schnellen Tensid-Sorption und demzufolge leicht zugänglichen Tensidadmizellen bzw. -Hemimizellen. Daß die PAK-Lösung in die (ad-)mizelläre Tensidphase durch einen von der PAK-Konzentration unabhängigen Verteilungskoeffizienten (K_{mi}^* bzw. K_{ad}^*) beschrieben werden kann, zeigten SUN & BOYD (1993) und DANZER (1998). Die Solubilisierung von PAK durch eine Wechselwirkung mit in der wäßrigen Phase gelösten Monomeren wird vernachlässigt, da hier von einem um Größenordnungen geringeren Effekt ausgegangen werden kann (KILE & CHIOU, 1989).

4.2 Prozeßrelevante Eigenschaften

4.2.1 PAK

Die spezifischen physiko-chemischen Eigenschaften der PAK beeinflussen grundsätzlich alle für den PAK-Transport relevanten Prozesse, die Wechselwirkungen mit den Tensiden eingeschlossen.

Mit den direkt meßbaren Eigenschaften Wasserlöslichkeit und K_{ow} lassen sich die Prozesse jedoch nur abschätzungsweise quantifizieren (z. B. HERBERT, 1992; SCHÜTH, 1994; DANZER, 1998). Beispielsweise muß zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts von PAK an natürliches Aquifermaterial über größere Konzentrationsbereiche generell die Nichtlinearität der Sorptionsisothermen berücksichtigt werden (Kap. 3.1.2.2). Zudem sind die Isothermen nicht allein vom betrachteten PAK, sondern auch von den Eigenschaften des Aquifermaterials abhängig (Kap. 4.2.3). Auch die Wechselwirkungen mit den Tensidphasen werden durch Parameter (Verteilungskoeffizienten) bestimmt, die nicht allein von den Eigenschaften des PAK abhängen. Der einzige rein

PAK-spezifische Parameter, der auf einen für die PAK relevanten Prozeß (Intrapartikeldiffusion) direkt Einfluß nimmt, ist der molekulare Diffusionskoeffizient D_{aq} , der nach Gl. (3.13) in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden kann. Für PHE (molares Volumen $V_m \approx 230 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ergeben sich Werte für D_{aq} zwischen $3.3 \cdot 10^{-6}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) und $7.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Das bedeutet, daß zur Beschreibung aller Prozesse, an denen PAK beteiligt sind, entweder PAK- und Aquifermaterial- oder PAK- und tensidspezifische Parameter im Experiment bestimmt werden müssen.

4.2.2 Tenside

Die einzige tensidspezifische Einflußgröße, die explizit in der Beschreibung der Prozesse mit Tensidbeteiligung berücksichtigt werden kann, ist die CMC_e . Sie steuert die Mizellenbildung und nimmt dadurch auch indirekt Einfluß auf die PAK-Tensid-Wechselwirkungen. Die CMC_e ist abhängig von Ionenstärke der Lösung, Temperatur und Anwesenheit anderer organischer Stoffe bzw. Materialien (ROSEN, 1989), so daß die effektive kritische Mizellenkonzentration CMC_e im Labor-Experiment, aber auch in natürlichen Aquifersystemen meist niedriger ist als die CMC in deionisiertem Wasser. Für das in dieser Arbeit betrachtete Tensid Terrasurf G50 (TG50) wurde für die verwendeten Laborsäulensysteme von DANZER (1998) ein CMC_e -Wert von $\approx 100 \text{ mg/l}$ experimentell bestimmt ($CMC_{(tg50)} \approx 500 \text{ mg/l}$). Als Alternative zur experimentellen Bestimmung der CMC_e wurden auch semi-empirische Modelle vorgeschlagen (z. B. DI TORO et al., 1990).

Eine weitere charakteristische Tensid-Eigenschaft, die vor allem für die Effizienz der Tensidadmizellen und -mizellen in ihrer Eigenschaft als Lösemittel für die PAK von Bedeutung ist, ist die 'hydrophilic lipophilic balance' (HLB), ein Maß für das Verhältnis von hydrophiler zu hydrophober Gruppe eines Tensids. Generell kann von einer mit abnehmendem HLB-Wert steigenden Effizienz ausgegangen werden (z. B. SUN & JAFFE, 1996). Der Einfluß des HLB-Werts läßt sich jedoch nicht in Form einer allgemein gültigen Beziehung quantifizieren, so daß die Verteilungskoeffizienten $K_{mi(i,m)}^*$ und $K_{ad(i,m)}^*$ des PAK i zwischen mizellärer bzw. admizellärer Phase des Tensids m und der wäßrigen Phase experimentell bestimmt werden müssen.

4.2.3 Aquifermaterial

Die physiko-chemischen Eigenschaften des natürlichen Aquifermaterials beeinflussen sowohl die Sorption der PAK (z. B. SCHÜTH, 1994; GRATHWOHL &

KLEINEIDAM, 1995; KLEINEIDAM, 1998) als auch der Tenside (z. B. DI TORO et al., 1990; DANZER, 1998).

Natürliches Aquifermaterial ist generell als heterogenes Medium aufzufassen, das aus Gesteinspartikeln unterschiedlicher Größe und lithologischer Herkunft zusammengesetzt ist (BALL et al., 1990; KLEINEIDAM, 1998; RÜGNER, 1998a). Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, daß jedes Gesteinspartikel in Bezug auf die Sorption von PAK und Tensiden unterschiedliche physiko-chemische Eigenschaften besitzt. Da die Berücksichtigung einzelner Partikel bei der quantitativen Beschreibung der Sorptionsprozesse aus verständlichen Gründen nicht möglich ist, wird versucht, "ähnliche" Gesteinspartikel zu größeren Fraktionen zusammenzufassen, die in guter Näherung als homogen bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften angesehen werden können. Für diese quasi-homogenen Einzelfraktionen bestimmte Parameter (z. B. Sorptionsisothermen-Parameter, Intrapartikelporosität, usw.) sollten dann von allgemeiner

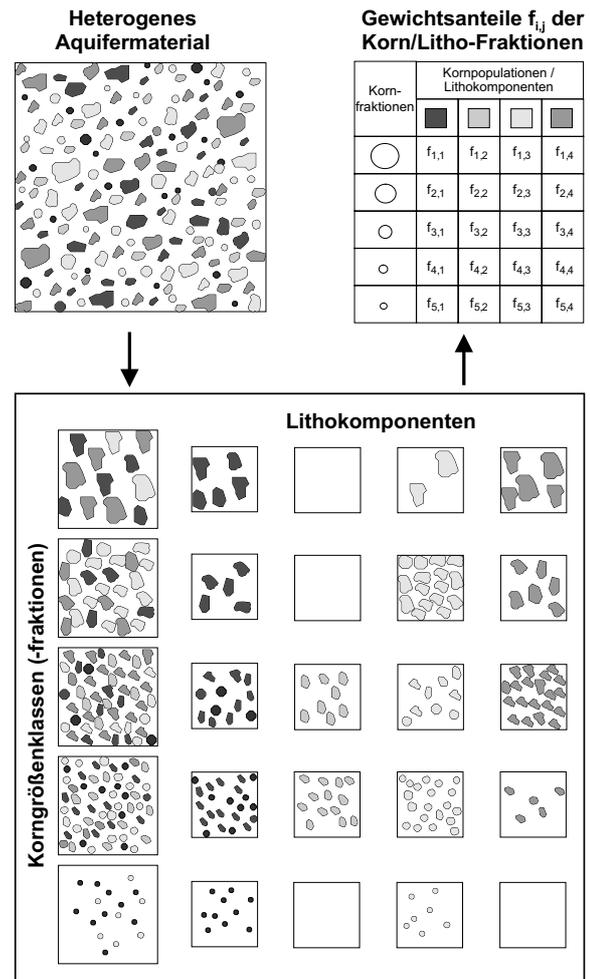


Abb. 4.2: Aufteilung einer heterogenen Gesamtprobe durch Siebung und Sortierung in homogene Einzelfraktionen.

Gültigkeit, d. h. auf alle aus diesen Einzelfractionen zusammengesetzte Aquifere bzw. Aquifermaterialien übertragbar sein. Als Kriterien für die Aufteilung des Aquifermaterials in homogene Einzelkomponenten kommen dabei aus methodischen Gründen nur sichtbare Merkmale in Betracht: die Größe der einzelnen Gesteinspartikel (Korngrößenverteilung) und deren makroskopische Merkmale (z. B. Färbung), welche eine lithologische Einordnung der Partikel und damit die Bestimmung der lithologischen (bzw. sedimentpetrographischen) Zusammensetzung der heterogenen Gesamtprobe des Aquifermaterials erlauben. Das Aquifermaterial wird dementsprechend in verschiedene Korngrößenklassen (Kornfraktionen) und lithologische Subkomponenten (kurz: Lithokomponenten) unterteilt (Abb. 4.2).

4.2.3.1 Lithologische Zusammensetzung

Der Einfluß der lithologischen Herkunft der Gesteinspartikel auf die Sorption von Phenanthren wurde in den Arbeiten von KLEINEIDAM (1998) und RÜGNER (1998a) anhand von Neckarkiesproben aus Tübingen (Kieswerk Hirschau) und aus dem Naturmeßfeld Horkheimer Insel (siehe z. B. KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE, 1991) experimentell untersucht. Mit dem gleichen Aquifermaterial führte DANZER (1998) Batch-Sorptionsexperimente zur Sorption von Terrasurf G50 an einzelne Lithokomponenten durch. Die Ergebnisse der erwähnten Arbeiten werden im folgenden, soweit sie für die vorliegende Arbeit relevant sind, zusammengefaßt:

- Bei der Trennung der heterogenen Neckarkiesproben zeigte sich, daß eine Unterscheidung von insgesamt vier lithologischen Subkomponenten für die Beschreibung der lithologischen Zusammensetzung des Aquifermaterials ausreichend ist. Unterschieden wird zwischen Quarz (q), helle Kalke (hK), dunkle Kalke (dK) und Sandstein (Tübinger Proben: Keupersandstein (Ks), Horkheimer Proben: Stubensandstein (Ss)). Andere Komponenten waren nur in untergeordneten Gewichtsanteilen in den Proben enthalten.
- Die Lithokomponenten können durch vier Parameter charakterisiert werden: durch (i) die Feststoffdichte ρ_s , (ii) die Intrapartikelporosität n_{ip} , (iii) den Tortuositätsfaktor τ_f der Intrapartikelporen und durch (iv) die spezifische Gesamtoberfläche A_s . Alle Parameter, mit Ausnahme von ρ_s , weisen für die einzelnen Lithokomponenten sehr unterschiedliche Werte auf (siehe auch Tab. 7.1 und 7.4).
- Die lithologische Zusammensetzung der Tübinger und Horkheimer Proben ist unterschiedlich. Zudem variiert sie zwischen den untersuchten Korngrößenfraktionen. Beispielsweise ist Quarz in nennenswerten

Anteilen nur in den Korngrößen $d_K < 4$ mm vertreten (siehe auch Tab. 8.5).

- Quarz bildet innerhalb der betrachteten lithologischen Einzelfractionen aufgrund seiner Bildungsbedingungen eine Ausnahme. Er liegt kristallin vor und ist in reiner Form frei von organischem Kohlenstoff ($C_{org}=0$) und besitzt keine Intrapartikelporen, so daß keine nennenswerte Sorption organischer Schadstoffe wie PHE zu beobachten sein sollte. Infolge von Fehlstellen im Kristallgitter oder Mikro-Rissen sowie der Ablagerung von organischen Substanzen (z. B. Huminstoffe) ist Quarz dennoch als relevanter Sorbent zu betrachten. Die Sorptionsparameter können dabei jedoch nur bedingt als quarzspezifische übertragbare Größen angesehen werden. Weiter kann davon ausgegangen werden, daß die durch Mikro-Risse und Trennflächen gebildeten Intrapartikel-"Poren" von Quarz eine relativ geringe Tortuosität aufweisen (RÜGNER, 1998c).
- Die Sorption von PHE unter Gleichgewichtsbedingungen läßt sich für alle Lithokomponenten durch *Freundlich*-Isothermen mit Werten für K_{fr} zwischen ca. 1 L/kg (q) und 150 L/kg (dK) und für n_{fr} um ca. 0.7 (mit Ausnahme von q: $n_{fr} \approx 1$) beschreiben. Mehrfachversuche zeigen, daß die Isothermenparameter dabei von Probe zu Probe moderat variieren (siehe auch Tab. 7.5).
- Langzeit-Batchexperimente zeigen, daß der zeitliche Verlauf der PHE-Aufnahme für die einzelnen Lithokomponenten sehr unterschiedlich ist und im wesentlichen von n_{ip} und den Sorptionsisothermenparametern gesteuert wird. Die Lithokomponenten können wie folgt eingeordnet werden: $q > Ss > Ks > hK > dK$ ($>$: "Sorptionsskinetik schneller als").
- Die TG50-Sorption ist ebenfalls abhängig von der lithologischen Herkunft des betrachteten Sorbenten. Für die Lithokomponenten einer Tübinger Neckarkiesprobe (Korngröße: $2 \text{ mm} < d_K < 4 \text{ mm}$) wurden maximale Belegungskonzentrationen s_{ad}^{max} von rd. 200 mg/kg (q) bis 900 mg/kg (Ks) gemessen.

4.2.3.2 Korngrößenverteilung

Der Einfluß der Größe der Gesteinspartikel (Kornradien bzw. -durchmesser) auf die Sorptionskinetik organischer Schadstoffe ist bekannt (z. B. WU & GSCHWEND, 1986 und 1988, BALL & ROBERTS, 1991b; GRATHWOHL, 1998) und wird mit dem Intrapartikeldiffusionsmodell durch den Kornradius R_K explizit berücksichtigt (Kap. 4.3.3.5).

Die Gleichgewichtssorption von PAK ist dagegen weitgehend unabhängig von der Korngröße, d. h. die Sorptionsisothermenparameter sind für unterschiedliche Kornfraktionen einer Lithokomponente annähernd

gleich (KLEINEIDAM, 1998). Die in verschiedenen Untersuchungen (z. B. BALL & ROBERTS, 1991a) beobachtete Korngrößenabhängigkeit der Sorption organischer Schadstoffe ist darauf zurückzuführen, daß die Trennung des Probenmaterials nur in Bezug auf die Korngröße erfolgte und die unterschiedliche lithologische Zusammensetzung der einzelnen Kornfraktionen unberücksichtigt blieb.

Da die Korngröße das Verhältnis von äußerer Kornoberfläche zur Masse der betrachteten Gesteinspartikel bestimmt (für kugelförmige Partikel: $6/(d_K \rho_s)$) ist es denkbar, daß der Anteil der leicht zugänglichen Sorptionsplätze f_{eq} für nicht oder gering poröse Partikel ein von der Korngröße abhängiger Parameter ist (siehe auch Kap. 7.3.1).

Wie die Untersuchungen von DANZER (1998) zeigen, beeinflußt die Korngröße auch die Tensid-Sorption. Die für die verschiedenen Lithokomponenten für TG50 ermittelten s_{ad}^{max} -Werte nehmen mit abnehmender Korngröße zu. Eine plausible Erklärung hierfür ist, daß die zur Verfügung stehende spezifische Kornoberfläche (pro Volumen bzw. Masse) mit abnehmender Korngröße ebenfalls zunimmt (siehe oben). Für die einzelnen Lithokomponenten wurden jedoch sehr unterschiedliche Korngrößenabhängigkeiten beobachtet, so daß hier noch weitere Faktoren von Bedeutung sein müssen. Die Korngröße wird deshalb zur Beschreibung der Tensid-Sorption nicht explizit als Parameter, sondern durch Verwendung gemessener korngrößen-spezifischer s_{ad}^{max} -Werte berücksichtigt (Kap. 4.3.2).

4.3 Modelltechnische Umsetzung des Konzepts

4.3.1 Definition von Porositäten und Dichten

Durch die beschriebene Aufteilung des natürlichen Aquifermaterials in homogene Einzelfractionen sowie durch die Einbeziehung der Intrapartikelporosität müssen verschiedene Definitionen für Dichten und Porositäten, welche die Umrechnung von Konzentrationen in ein einheitliches Bezugssystem ermöglichen, erweitert werden. Die hierzu entwickelten Beziehungen sollen im folgenden vorgestellt werden.

Ausgehend von einem Einheitsvolumen V eines heterogenen Aquifers mit einer Gesamtfeststoffmasse M_s , sowie den an einer entsprechenden Bodenprobe bestimmten Massen $M_{s(j)}$ der einzelnen Lithokomponenten ist der Massenanteil $f_{m(j)}$ der Lithokomponente j ist definiert durch

$$f_{m(j)} = \frac{M_{s(j)}}{M_s} \quad (4.1)$$

Das von der Lithokomponente j eingenommene Volumen $V_{(j)}$ ist gegeben durch

$$V_{(j)} = \frac{M_{s(j)}}{\rho_{s(j)}} = \frac{f_{m(j)} \cdot M_s}{\rho_{s(j)}} \quad (4.2)$$

mit $\rho_{s(j)}$ als Feststoffdichte der Lithokomponente j . Entsprechend Gl. (4.2) bestimmt sich der Volumenanteil $f_{v(j)}$ der Lithokomponente j nach folgender Beziehung

$$f_{v(j)} = \frac{V_{(j)}}{V} = \frac{f_{m(j)} \cdot M_s}{\rho_{s(j)} \cdot V} = \frac{f_{m(j)}}{\rho_{s(j)}} \cdot \rho_b \quad (4.3)$$

Für die Gesamtheit aller Lithokomponenten gilt dann:

$$\sum_j f_{v(j)} = \rho_b \cdot \sum_j \frac{f_{m(j)}}{\rho_{s(j)}} = 1 - n \quad (4.4)$$

Aus Gl. (4.4) folgt damit für die Trockenlagerungsdichte:

$$\rho_b = \frac{1 - n}{\sum_j \frac{f_{m(j)}}{\rho_{s(j)}}} \quad (4.5)$$

Die Partikeldichte $\rho_{p(j)}$ (Gewicht eines Partikels pro Partikelvolumen) der Lithokomponente j kann über die Feststoffdichte berechnet werden mit

$$\rho_{p(j)} = (1 - n_{ip(j)}) \cdot \rho_{s(j)} \quad (4.6)$$

Mit Gl. (4.6) und

$$n = n_{ext} + \rho_b \sum_j n_{ip(j)} \frac{f_{m(j)}}{\rho_{p(j)}} \quad (4.7)$$

wobei n_{ext} die "externe" Porosität ist (siehe Abb. 4.3), läßt sich die Lagerungsdichte auch wie folgt ausdrücken:

$$\rho_b = \frac{1 - n_{ext}}{\sum_j \frac{f_{m(j)}}{\rho_{p(j)}}} \quad (4.8)$$

Bei den zur Verifizierung und Validierung des Sorptionsmodells betrachteten Batch-Experimenten (Kap. 6.1 und 7.2.1) entspricht das Einheitsvolumen V dem von dem heterogenen Bodengemisch und der Lösung eingenommenen Volumen. Jedes Experiment ist durch die jeweils verwendete Feststoff-Einwaage M_s und das Lösungsvolumen V_w bzw. durch das Feststoff-Lösungs-Verhältnis ('solid-to-solution ratio') $r_{s,w}$ charakterisiert:

$$r_{s,w} = \frac{M_s}{V_w} = \frac{\rho_b}{n_{ext}} \quad (4.9)$$

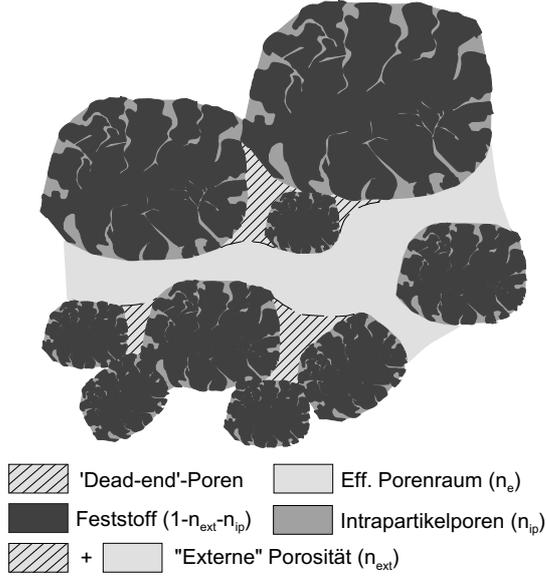


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Porositäten.

Mit Gl. (4.9) sowie den Gln. (4.5) und (4.8) erhält man für die Gesamtporosität n im betrachteten Einheitsvolumen:

$$n = 1 - \frac{r_{s,w} \cdot \sum_j \frac{f_{m(j)}}{\rho_{s(j)}}}{1 + r_{s,w} \cdot \sum_j \frac{f_{m(j)}}{\rho_{p(j)}}} \quad (4.10)$$

4.3.2 Stoff-Fractionen und Prozessparameter

Durch die Aufteilung der heterogenen Festphase in verschiedene Lithokomponenten j und Korngrößenklassen k sowie die Möglichkeit, den Transport mehrerer PAK und Tenside gleichzeitig zu betrachten, ist bei der mathematischen Beschreibung der reaktiven Prozesse ein komplexes System von Stoff-Fractionen (Konzentrationen) zu berücksichtigen. Die Verteilung der Stoff-Fractionen und deren Abhängigkeiten veranschaulicht Abb. 4.4 anhand eines Beispiels für jeweils zwei PAK, Tenside, Lithokomponenten und Korngrößenklassen.

Des Weiteren sind die meisten Prozessparameter stoff- und/oder phasenspezifische Größen, d. h. sie beziehen sich auf eine oder mehrere der beteiligten Komponenten (PAK i , Tensid m , Lithokomponente j , Korngrößenklasse k). In Tab. 4.1 werden alle verwendeten Parameter im Überblick zusammengefaßt.

4.3.3 Mathematische Beschreibung der Prozesse

4.3.3.1 Bildung von Tensidmizellen

Die Bildung von Tensidmizellen wird durch die vorhandene Tensid-Gesamtkonzentration $s_{tot(m)}$, bezogen auf das Porenvolumen, und die im betrachteten System gültige $CMC_{e(m)}$ gesteuert (Abb. 4.5). Mizellen formieren sich, wenn die Tensidmasse bezogen auf das Volumen der wäßrigen Phase den Konzentrations-schwellenwert $s_{crit(m)}$ übersteigt. Mit

$$s_{crit(m)} = CMC_{e(m)} + \frac{\rho_b}{n} \sum_{j,k} s_{ad(m,j,k)}^{max} \quad (4.11)$$

gilt für die Mizellenkonzentration

$$s_{mi(m)} = \begin{cases} 0 & \text{falls } s_{tot(m)} \leq s_{crit(m)} \\ s_{tot(m)} - s_{crit(m)} & \text{falls } s_{tot(m)} > s_{crit(m)} \end{cases} \quad (4.12)$$

4.3.3.2 Tensid-Sorption

Die Sorption von Tensidmonomeren an die mineralische Oberfläche der Bodenpartikel in Form von Tensidadmizellen und -hemimizellen wird als Gleichgewichtsbeziehung durch eine lineare Isotherme beschrieben. Die Konzentration $s_{ad(m,j,k)}$ eines an Feststoffpartikeln der Lithokomponente j und der Korngrößenklasse k sorbierten Tensids vom Typ m wird berechnet durch

$$s_{ad(m,j,k)} = K_{ds(m,j,k)} \cdot s_{mo(m)} \quad (4.13)$$

mit $K_{ds(m,j,k)}$ als Sorptionsverteilungskoeffizient und $s_{mo(m)}$ als Konzentration der Tensidmonomere in der wäßrigen Phase. Da $s_{mo(m)} \leq CMC_{e(m)}$ (Abb. 4.5), gilt:

$$s_{ad(m,j,k)} \leq s_{ad(m,j,k)}^{max} \quad (4.14)$$

mit

$$s_{ad(m,j,k)}^{max} = K_{ds(m,j,k)} \cdot CMC_{e(m)} \quad (4.15)$$

4.3.3.3 Lösung von PAK in Tensidadmizellen und -mizellen

Die Lösung von PAK-Molekülen in Tensidmizellen und -admizellen wird durch eine lineare Gleichgewichtsbeziehung beschrieben. Für die PAK-Lösung in Tensidadmizellen gilt:

$$c_{ad(i,m)}^* = c_{w(i)} K_{ad(i,m)}^* \quad (4.16)$$

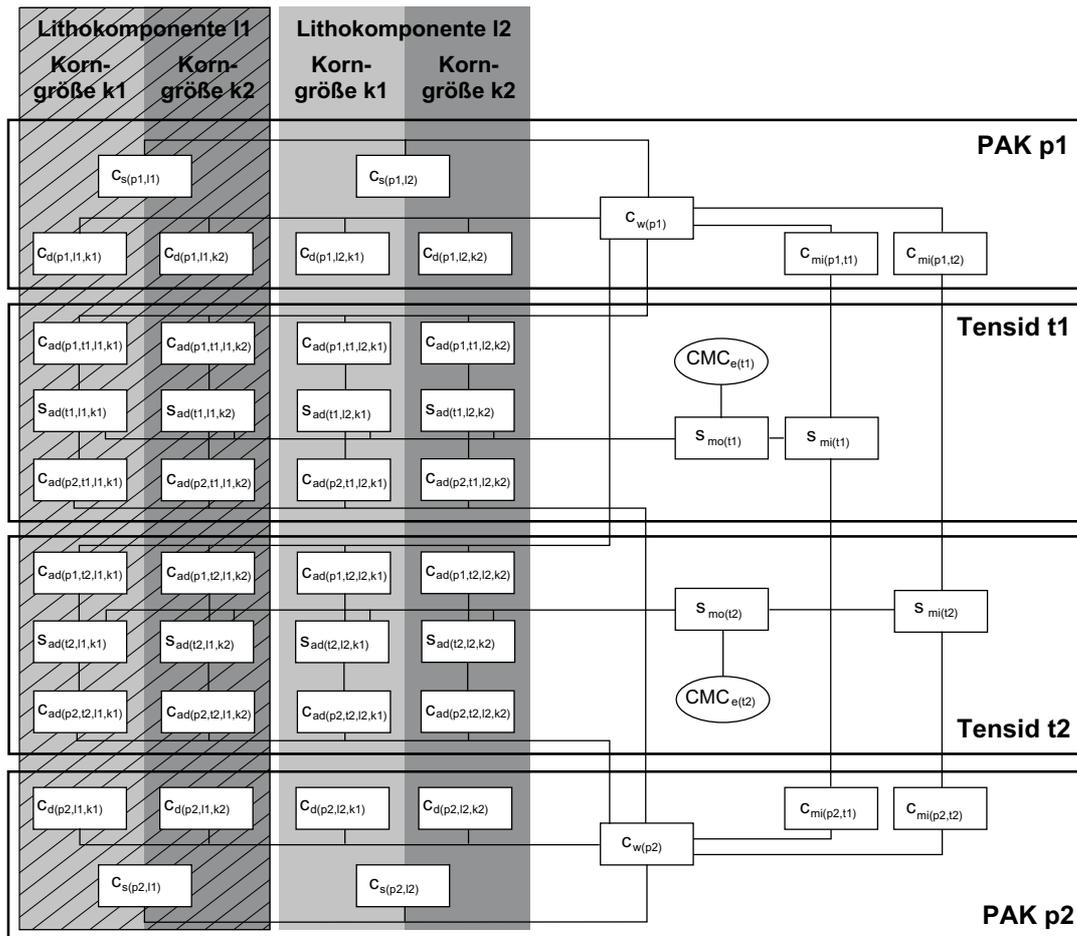


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der für den Fall des gekoppelten Transports von PAK und Tensiden zu berücksichtigenden Stoff-Fractionen (Konzentrationen) und deren gegenseitige Abhängigkeiten.

Tab. 4.1: Übersicht der Prozeßparameter und deren spezifische Abhängigkeiten.

| Bezeichnung des Parameters | Formelzeichen | spezifisch bezüglich | | | |
|---|---------------|----------------------|------------|--------------------|---------------|
| | | PAK i | Tensid m | Lithkomponente j | Korngröße k |
| Mizellenbildung | | | | | |
| Effektive krit. Mizellenkonzentration | CMC_e | | × | | |
| Tensid-Sorption | | | | | |
| Tensid-Sorptionsverteilungskoeffizient | K_{ds} | | × | × | × |
| PAK-Lösung in Tensidmizellen bzw. -admizellen | | | | | |
| PAK-Verteilungskoeffizient zwischen wäßriger und mizellärer Tensidphase | K_{mi}^* | × | × | | |
| PAK-Verteilungskoeffizient zwischen wäßriger und admizellärer Tensidphase | K_{ad}^* | × | × | | |
| PAK-Gleichgewichtssorption | | | | | |
| Gleichgewichtsfraction | f_{eq} | | | × | × |
| PAK-Sorptionsisothermenparameter, z. B. | K_{fr} | × | | × | |
| | n_{fr} | × | | × | |
| Feststoffdichte | ρ_s | | | × | |
| PAK-Intrapartikeldiffusion (zusätzlich) | | | | | |
| Intrapartikelporosität | n_{ip} | | | × | |
| Kornradius | R | | | | × |
| Tortuositätsfaktor | τ_f | | | × | |
| PAK-Diffusionskoeffizient | D_{aq} | × | | | |

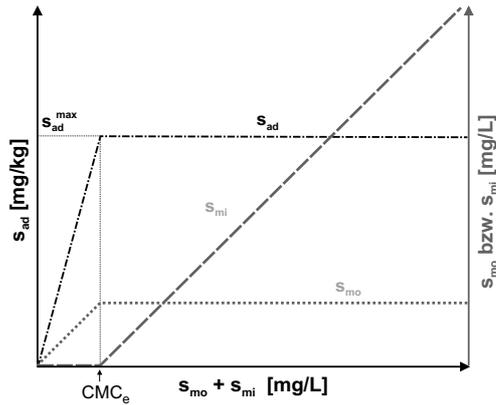


Abb. 4.5: Tensidkonzentrationen innerhalb der einzelnen Tensidphasen in Abhängigkeit von der effektiven "kritischen Mizellenkonzentration" CMC_e .

mit $c_{ad(i,m)}^*$ als Konzentration der in Admizellen des Tensids m gelösten Moleküle des PAK i , bezogen auf die Admizellenmasse sowie $K_{ad(i,m)}^*$ als PAK-Verteilungskoeffizienten zwischen der admizellären und der wäßrigen Phase. Als Konzentration $c_{ad(i,m,j,k)}$ der in Admizellen sorbierten PAK-Moleküle bezogen auf die Feststoffmasse der Einzelfraktion (j,k) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} c_{ad(i,m,j,k)} &= c_{ad(i,m)}^* s_{ad(m,j,k)} \\ &= c_{w(i)} K_{ad(i,m)}^* s_{ad(m,j,k)} \\ &= c_{w(i)} K_{ad(i,m,j,k)} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Zu beachten ist, daß der PAK-Verteilungskoeffizient $K_{ad(i,m,j,k)}$ zwischen der Festphase und der wäßrigen Phase abhängig ist von der Konzentration $s_{ad(m,k)}$ der sorbierten Tensidadmizellen.

In Entsprechung zu Gl. (4.16) gilt für die PAK-Lösung in Tensidmizellen:

$$c_{mi(i,m)}^* = c_{w(i)} K_{mi(i,m)}^* \quad (4.18)$$

mit $c_{mi(i,m,k)}^*$ als Konzentration der in Mizellen des Tensids m gelösten PAK-Moleküle des Typs i , bezogen auf die Mizellenmasse sowie $K_{mi(i,m)}^*$ als PAK-Verteilungskoeffizienten zwischen der mizellären und der wäßrigen Phase. Als Konzentration $c_{mi(i,m)}$ der in Mizellen gelösten PAK-Moleküle bezogen auf das Volumen der wäßrigen Phase ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_{mi(i,m)} &= c_{mi(i,m)}^* s_{mi(m)} \\ &= c_{w(i)} K_{mi(i,m)}^* s_{mi(m)} \\ &= c_{w(i)} K_{mi(i,m)} \end{aligned} \quad (4.19)$$

mit $K_{mi(i,m)}$ als dimensionslosem Verteilungskoeffizienten zwischen in Mizellen und frei gelösten PAK-Molekülen. $K_{mi(i,m)}$ ist eine Funktion von $s_{mi(m)}$.

4.3.3.4 PAK-Gleichgewichtssorption

Die PAK-Sorption an (in) die Festphase wird durch einen 'Two-region'-Ansatz beschrieben (siehe auch Kap. 3.2.2.2). Für die schnelle PAK-Sorption an die Fraktion der leicht bzw. direkt zugänglichen Sorptionsplätze wird dementsprechend ein Gleichgewichtsansatz herangezogen. Es gilt:

$$c_{s(i,j,k)} = f_{eq(j,k)} I_{(i,j)}(c_{w(i)}) \quad (4.20)$$

mit $c_{s(i,j,k)}$ als Konzentration der sorbierten Moleküle des PAK i bezogen auf die Feststoffmasse der Einzelfraktion (j,k) , $f_{eq,j}$ als Gleichgewichtsfraction der Einzelfraktion (j,k) und $I_{(i,j)}(c_{w(i)})$ als Sorptionsisotherme.

4.3.3.5 Intrapartikel-Porendiffusion

Die Berücksichtigung der PAK-Diffusion in das Innere der Gesteinsfragmente (Körner) innerhalb des advektiv-reaktiven Transportmodells erfordert ein Diffusionsmodell für instationäre Randbedingungen, da die Konzentrationen im Porenwasser infolge des advektiven Transports zeitlich variieren. Die bisher publizierten analytischen Lösungen für die Intrapartikel-diffusion gelten für Sonderfälle im Zusammenhang mit realen Batchsystemen (z. B. CRANK, 1975) und sind hier nicht anwendbar. Die Verwendung eines numerischen Modells wurde von vornherein ausgeschlossen. Für eine numerische Berechnung hätte für jede homogene Einzelfraktion der Gesteinsfragmente eine räumliche (radiale) Diskretisierung eingeführt werden müssen, so daß mit einem numerischen Modell ein extremer Rechenaufwand zu erwarten ist.

Von LIEDL (1997a) wurde daher bereits im Vorfeld dieser Arbeit ein neues analytisches Modellkonzept entwickelt, das die genannten Anforderungen erfüllt. Das Modell basiert auf dem 2. Fick'schen Gesetz für den diffusiven Stofftransport bei zeitlich varianten Konzentrationen (Gl. 3.30) und legt folgende Annahmen zugrunde:

- Die Gesteinsfragmente (Körner) können näherungsweise als kugelförmig betrachtet werden.
- Die Sorptionsplätze sind innerhalb des Kornes gleichmäßig verteilt.
- Der Sorptionsvorgang selbst, zwischen wäßriger Phase (Intrapartikelporen) und Festphase im Innern der Körner, ist "schnell" (Kap. 3.2.2) und kann als Gleichgewichtsprozeß aufgefaßt werden.
- Das Sorptionsgleichgewicht kann durch einen räumlich und zeitlich konstanten effektiven Verteilungskoeffizienten beschrieben werden.

- Der Sorptionsprozeß ist vollständig reversibel.

Die Beschreibung der natürlichen Gesteinspartikel durch hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften homogene Kugeln ist eine gängige Annahme bei der mathematischen Beschreibung der massentransferlimitierten Sorption (z. B. MILLER & WEBER, 1986; WU & GSCHWEND, 1986 UND 1988; PEDIT & MILLER, 1995).

Die Reversibilität der Sorption hydrophober organischer Schadstoffe an natürliches Aquifermaterial gilt in den meisten Fällen als gegeben (Kap. 3.1.2.1).

Die physiko-chemische Heterogenität des Aquifermaterials erfordert eine separate Berücksichtigung aller homogenen Einzelfractionen. Aus der allgemein formulierten Gl. (3.30) ergibt sich für den diffusiven Massenfluß einer gelösten Substanz i in ein Korn der Einzelfraction (j, k) folgende Beziehung:

$$\frac{\partial c_{int(i,j,k)}}{\partial t} = \frac{D_{a(i,j)}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_{int(i,j,k)}}{\partial r} \right) \quad (4.21)$$

wobei $c_{int(i,j,k)}$ die gelöste Konzentration in den Intrapartikelporen, r die Radialkoordinate und $D_{a(i,j)}$ der scheinbare Diffusionskoeffizient ist. $D_{a(i,j)}$ kann aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{e(i,j)}$ und dem Kapazitätsfaktor $\alpha_{(i,j)}$ berechnet werden durch (vgl. mit Gl. 3.31):

$$D_{a(i,j)} = \frac{D_{e(i,j)}}{\alpha_{(i,j)}} \quad (4.22)$$

wobei $D_{e(i,j)}$ (vgl. mit Gl. 3.33) mit $n_{ip(j)}$ als diffusionswirksame Porosität in den Intrapartikelporen der Lithokomponente j zu einer auch von der Lithokomponente abhängigen Größe wird:

$$\begin{aligned} D_{e(i,j)} &= \frac{n_{ip(j)} \cdot \delta_{f(i,j)}}{\tau_{f(j)}} \cdot D_{aq(i)} \\ &= \frac{n_{ip(j)}}{\tau_{f(j)}} \cdot D_{aq(i)} \end{aligned} \quad (4.23)$$

wobei $\tau_{(j)}$ die Tortuosität der Intrapartikelporen ist. Der Konstriktivitätsfaktor $\delta_{f(i,j)}$ liegt nach GRATHWOHL & RÜGNER (1996) nahe bei 1 und wird deshalb vernachlässigt.

Der Quotient $n_{ip(j)}/\tau_{f(j)}$ wird auch als Diffusivität $D'_{(j)}$ bezeichnet. Nach RÜGNER et al. (1997) ist $D'_{(j)}$, in Analogie zu den Untersuchungen von ARCHIE (1942) zur elektrischen Leitfähigkeit in porösen Medien, näherungsweise quadratisch abhängig von $n_{ip(j)}$, so daß $D_{e(i,j)}$ abgeschätzt werden kann durch

$$D_{e(i,j)} = n_{ip(j)}^{m(j)} \cdot D_{aq(i)} \quad \text{mit } m(j) \approx 2 \quad (4.24)$$

wobei m eine empirische Hochzahl ist, die im weiteren auch als Tortuositätsexponent bezeichnet wird.

Für $\alpha_{(i,j)}$ (vgl. mit 3.32) gilt:

$$\begin{aligned} \alpha_{(i,j)} &= n_{ip(j)} \\ &+ (1 - f_{eq(i,j)}) K'_{d(i,j)} \rho_{p(j)} \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei $\rho_{p(j)}$ die Aggregats- oder Partikeldichte der Lithokomponente j ist (Gl. 4.6). Der Ersatz-Sorptionsverteilungskoeffizient $K'_{d(i,j)}$ beschreibt die Sorption der Substanz i an den Feststoff j . Kann die Sorption durch eine lineare Isotherme beschrieben werden, dann gilt: $K'_{d(i,j)} = K_{d(i,j)}$. Folgt die Sorption einer nichtlinearen Isotherme, wie es generell für die Sorption von PHE der Fall ist (Kap. 4.2.3.1), muß die Isotherme näherungsweise linearisiert werden (Kap. 7.2.1). Die Annahme eines Ersatz-Verteilungskoeffizienten ist notwendig, da die analytische Lösung nur für konzentrationsunabhängige scheinbare Diffusionskoeffizienten gültig ist (zur Bedeutung dieser Einschränkung siehe Kap. 7.2.1).

Die instationäre Randbedingung der Konzentration an der Kornoberfläche (radiale Koordinate $r = R_{(k)}$) wird durch eine Stufenfunktion angenähert:

$$\begin{aligned} c_{int(i,j,k)}(R_{K(k)}, t) &= c_{w(i)l} \\ &\text{falls } t_{l-1} < t \leq t_l \end{aligned} \quad (4.26)$$

wobei $R_{K(k)}$ der Kornradius der Korngrößenklasse k und $c_{w(i)l}$ die Konzentration in der das Korn umgebenden wäßrigen Phase ist (Abb. 4.6).

Mit den Gln. (4.21) und (4.26) sowie der Annahme einer anfänglich gleichförmigen Konzentrationsverteilung $c_{int(i,j,k)}(r, t=0) = c_{w,0(i)}$ erhält man unter Verwendung der expliziten Lösung für das sogenannte "offene" System bei konstanter Randkonzentration (CARSLAW & JAEGER, 1959; CRANK, 1975) für die Masse $M_{(i,j,k)}^e$ einer Substanz i in einem Korn des Typs (j, k) als Funktion der Zeit:

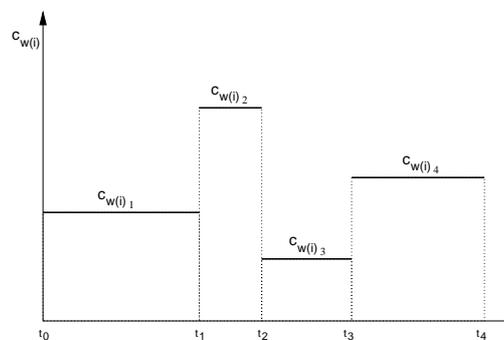


Abb. 4.6: Approximation der zeitlich varianten Konzentration $c_{w(i)}$ in der wäßrigen Phase durch eine Stufenfunktion mit konstanter Konzentration innerhalb eines Zeitschritts.

$$\begin{aligned}
M_{(i,j,k)}^e(t) &= \frac{4R_{K(k)}^3}{\pi} \alpha_{(i,j)} \cdot \left[c_{w(i) \ t} \right. & (4.27) \\
&\quad - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{m=1}^l (c_{w(i) \ m} - c_{w(i) \ m-1}) \\
&\quad \cdot \left. \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D_{a(i,j)}^e n^2 \pi^2 (t-t_{m-1})/R_{(k)}^2} \right] \\
&\quad \text{für } t_{l-1} < t \leq t_l
\end{aligned}$$

Mit Gl. (4.27) wird die Intrapartikeldiffusion durch eine lineare Superposition der vorausgegangenen Zeitschritte beschrieben.

Mit $M_{e(i,j,k)}$ und der spezifischen Partikelanzahl $n_{p(j,k)}$ (Anzahl der Gesteinspartikel pro Volumen)

$$n_{p(j,k)} = \frac{f_{m(j,k)} \rho_b}{4/3 \pi R_{K(k)}^3 \rho_{p(j)}} \quad (4.28)$$

kann die diffusiv gebundene Masse einer Substanz i als Konzentration $c_{d(i)}$, bezogen auf die Gesamtfeststoffmasse, berechnet werden:

$$c_{d(i)} = \sum_{j,k} \frac{n_{p(j,k)} M_{e(i,j,k)}(t)}{\rho_b} \quad (4.29)$$

5 Simulationsmodell SMART

5.1 Zielsetzung und Strategie der Modellentwicklung

Die meisten der existierenden Modelle zur Simulation des Schadstofftransports im Grundwasser verwenden relativ einfache Ansätze zur Beschreibung der Reaktionen, denen die betrachteten Grundwasserinhaltsstoffe unterliegen. Häufig werden dabei mehrere Prozesse zusammengefaßt und/oder mathematische Formulierungen gewählt, die zwar den quantitativen Charakter der zu beschreibenden Reaktion, nicht jedoch die zugrundeliegenden physikalischen oder chemischen Prozesse wiedergeben. Als Beispiel hierzu sei der häufig verwendete Ratenansatz für die Beschreibung der Sorptionskinetik (Kap. 3.1.2.3) erwähnt, bei dem kein direkter Bezug zwischen gewählter Ratenkonstante und den physiko-chemischen Eigenschaften von Grundwasserinhaltsstoff oder Boden hergestellt werden kann (WU & GSCHWEND, 1986; GAMERDINGER et al., 1994; GABER et al., 1995; GRIFFIOEN et al., 1998).

Auch die Verwendung von makroskopischen Näherungen für die in der Realität auf sehr viel kleineren Skalen ablaufenden Prozesse, beispielsweise die Annahme von Gleichgewichtsbedingungen ('local equilibrium assumption', LEA) oder die Beschreibung der Dispersion durch eine skalenabhängige Dispersivität (Kap. 3.1.1.3) kann zu Modellparametern führen, die nicht oder nur schwer aus den zur Verfügung stehenden Informationen (Schadstoff- und Bodenparameter, hydraulische Randbedingungen, usw.) abgeleitet werden können. Dementsprechend müssen diese Parameter für jeden Anwendungsfall neu ermittelt bzw. angepaßt (geeicht) werden.

Eine verlässliche Eichung (Kalibrierung) solcher Modelle - unabdingbare Voraussetzung für spätere Prognoserechnungen - ist zumeist nur in außerordentlich gut erkundeten und meßtechnisch kontrollierten Forschungstestfeldern möglich. Um zu einem in der Praxis anwendbaren Prognosemodell zu gelangen, wurde deshalb ein anderer Weg der Modellentwicklung beschritten. Ziel war es, ein sogenanntes Vorwärtsmodell, d. h. ein reines Prognosemodell zu entwickeln, das nicht geeicht werden muß und das

a) alle Reaktionen auf deren "eigener", prozeßspezifischer Größenskala und nach Möglichkeit den tatsächlich ablaufenden physikalischen Prozessen ent-

sprechend beschreibt und des weiteren

b) ausschließlich meßbare Parameter als Eingangsgrößen benötigt.

Auf der Grundlage einer engen Kooperation zwischen Labor- und Entwicklungsgruppe am Lehrstuhl im Verlauf der Arbeit (siehe Kap. 4) sollten dabei

a) nur diejenigen Prozesse in das Modell implementiert werden, die im Rahmen von Laborexperimenten identifiziert und quantifiziert werden konnten und

b) Prozeßbeschreibungen entwickelt werden, die allgemein verwendbar, d. h. für unterschiedliche gelöste Wasserinhaltsstoffe und Aquifermaterialien gültig sind.

Aus der Zielsetzung ergeben sich insbesondere zwei Forderungen an das Simulationsprogramm: zum einen sollte es durch eine möglichst "offene" bzw. modulare Struktur leicht modifizier- und erweiterbar sein, um Prozesse bzw. Prozeßbeschreibungen ändern oder hinzufügen zu können und zum anderen auf allen Größenskalen anwendbar sein. D. h., die Konzeption des Modelles sollte sowohl die Simulation kleinskaliger Laborexperimente (Modellvalidierung) als auch Berechnungen im Feldmaßstab (Prognoserechnungen) erlauben. Für die Feldanwendung war daher ein geeigneter Ansatz für die Beschreibung sowohl der hydraulischen als auch der physiko-chemischen Heterogenität natürlicher Aquifere zu finden.

5.2 Modellkonzeption

Die Grundlage für die Konzeption des numerischen Transportmodells SMART ('Streamtube Model for Advective and Reactive Transport') liefert der von DAGAN & CVETKOVIC (1996) vorgestellte *Lagrange'sche* Ansatz zur Berechnung des reaktiven Schadstofftransports im Grundwasser (Kap. 3.3.3). Durch die Möglichkeit der separaten Behandlung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen kann den im vorherigen Abschnitt genannten Anforderungen in idealer Weise entsprochen werden:

a) Es besteht bei der Berechnung des konservativen Transports hinsichtlich des anzuwendenden Verfahrens (Modells) Wahlfreiheit. D. h., je nach Art und Größenskala der Problemstellung, kann unter den zur Verfügung stehenden Verfahren auf das jeweils passendste Verfahren bzw. Modell zur Berechnung

der Grundwasserströmung und des Tracer-Transports zurückgegriffen werden (Kap. 5.4). Daher muß nur die nachfolgende Kopplung mit der Reaktionsfunktion programmtechnisch realisiert werden (Kap. 5.5).

b) Zur Bestimmung der Reaktionsfunktion ist nur eine eindimensionale Betrachtung des advektiv-reaktiven Transports erforderlich (Kap. 5.3), da der dispersive Transport in der Berechnung des konservativen Transports berücksichtigt wird. Daraus ergeben sich zum einen wesentliche Vereinfachungen im Hinblick auf die Entwicklung eines, im Sinne der Zielsetzung, für Weiterentwicklungen "offenen" und leicht handhabbaren Programmsystems. Zum anderen stellt sich bei der Beschreibung des reaktiven Transports nicht das Problem der numerischen Dispersion (HUYAKORN & PINDER, 1983), da auf die Anwendung der üblichen numerischen Verfahren (Finite Differenzen oder Finite Elemente) und die Lösung komplexer Differentialgleichungssysteme verzichtet werden kann (Kap. 5.3.3).

Während sich analytische Lösungen auf der Grundlage der Methode nach DAGAN & CVETKOVIC (1996) bisher auf den reaktiven Transport bei einfachen Grundwasserströmungssituationen (BERGLUND & CVETKOVIC, 1995; DAGAN & CVETKOVIC, 1996; CVETKOVIC & DAGAN, 1996) beschränken, lassen sich mit einem numerischen Modell auch komplexere Strömungsverhältnisse und physiko-chemische Pro-

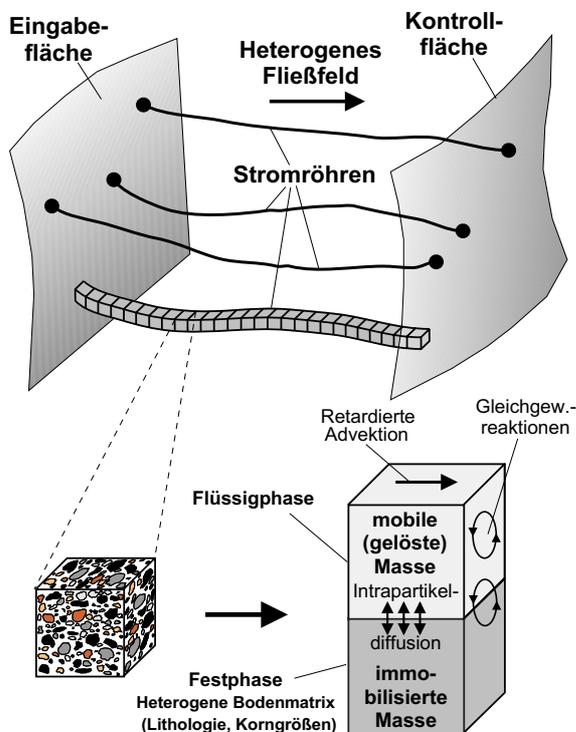


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Erweiterung des Stromröhren-Ansatzes nach DAGAN & CVETKOVIC (1996): Einführung von Eingabe- und Kontrollflächen und Berücksichtigung von komplexen Systemen reaktiver Prozesse.

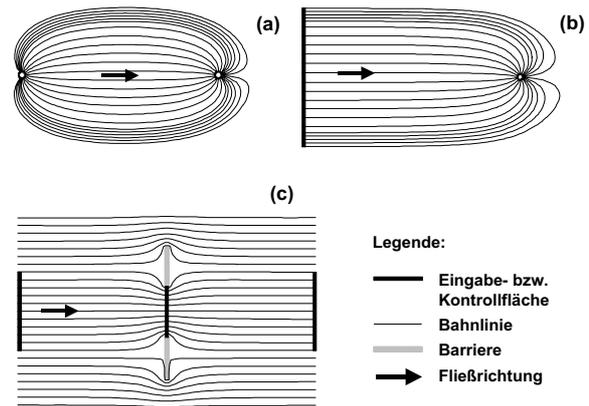


Abb. 5.2: Beispiele für die Definition von Eingabe- und Kontrollflächen für Feldanwendungen von SMART: (a) Brunnen-Doublette, (b) Sanierungsbrunnen, (c) 'Funnel-and-gate'-System.

zesse behandeln (Abb. 5.1). Für die Berechnung der reaktiven Prozesse werden die Stromröhren durch Modellzellen diskretisiert. Des weiteren können durch die Einführung gekrümmter Eingabe- bzw. Kontrollflächen (EF bzw. KF) senkrecht zur mittleren Strömungsrichtung (anstatt der von DAGAN & CVETKOVIC (1996) verwendeten Ebenen) auch ungleichförmige Strömungsfelder berücksichtigt werden. Abbildung 5.2 zeigt hierzu einige Beispiele. Für Zugabe- bzw. Entnahmebrunnen wird beispielsweise der Brunnenrand als EF bzw. KF definiert. Wesentlich ist, daß alle durch die EF erfaßten Stromlinien bzw. -röhren auch durch die KF erfaßt werden und umgekehrt. Falls erforderlich, ist auch eine Zonierung des Modellgebiets möglich, indem mehrere EF - KF -Bereiche "hintereinandergeschaltet" werden (Abb. 5.2c).

5.3 1D-Modell des advektiv-reaktiven Transports

Die Entwicklung des advektiv-reaktiven 1D-Transportmodells erfolgte anhand des konkreten Problems des gekoppelten Transports im Grundwasser gelöster PAK und Tenside und der für diesen konkreten Fall zu berücksichtigenden Prozesse (Kap. 4). Der Anschaulichkeit halber orientiert sich die folgende Beschreibung des Transportmoduls von SMART an diesem Beispiel. Da einerseits sowohl nichtlineare Gleichgewichtsprozesse als auch zeitabhängige Prozesse zu berücksichtigen sind und andererseits sowohl Wechselwirkungen zwischen wäßriger Phase und Festphase als auch innerhalb einer Phase, wird nahezu das gesamte Spektrum möglicher Prozesse behandelt.

Grundsätzlich können auch andere Prozesse in das Modell implementiert und damit ebenso andere Fragestellungen behandelt werden. Hinsichtlich der Sorptionsisothermen $I_{(i,j)}$ ist das Modell bereits allgemein formuliert. Neben der linearen *Henry*-Isotherme sind die nichtlineare *Freundlich*-, die *Langmuir*- und die *BET*-Isotherme (siehe HERBERT, 1992) implementiert. Um Sorptionsisothermen berücksichtigen zu können, die keinem der genannten Isothermen-Modelle folgen, besteht zusätzlich die Möglichkeit eine "zusammengesetzte", stückweise lineare Isotherme in Form einer Wertetabelle zu definieren. D. h., es können verschiedene Konzentrationsbereiche für $c_{w(i)}$ mit jeweils unterschiedlichen Sorptionsverteilungskoeffizienten $K_{d(i,j)}$ definiert werden.

5.3.1 Reaktiver Berechnungsschritt

Bei der Berechnung der reaktiven Prozesse werden die Modellzellen als voneinander unabhängige Reaktoren aufgefaßt. Ausgangspunkt für den reaktiven Berechnungsschritt ist die nach dem vorangegangenen Transportschritt in der Modellzelle enthaltene Gesamtmasse der PAK $M_{c(i)}$ bzw. der Tenside $M_{t(m)}$. Im Fall der Tenside, für die ausschließlich Gleichgewichtsprozesse definiert sind, entspricht $M_{t(m)}$ der Masse $M_{t,eq(m)}$ in den Gleichgewichtsphasen (siehe auch Kap. 5.3.4). Für die PAK ergibt sich $M_{c(i)}$ als Summe von $M_{c,eq(i)}$ und der in der Modellzelle "gespeicherten", durch Intrapartikel-diffusion dauerhaft in der Festphase immo-

bilisierten Masse $M_{c,d(i)}$.

Der reaktive Berechnungsschritt erfolgt in drei Teilschritten (Abb. 5.3):

1. Zunächst werden die Konzentrationen der Tenside in den einzelnen Tensidphasen "Monomere" ($s_{mo(m)}$), "Admizellen" ($s_{ad(m,j,k)}$) und "Mizellen" ($s_{mi(m)}$) berechnet. Mit $s_{tot(m)} = M_{t,eq(m)}/V_w$ als auf das Volumen der wäßrigen Phase V_w bezogene Tensid-Gesamtmasse gilt:

$$\begin{aligned} s_{tot(m)} &= s_{mo(m)} + s_{mi(m)} + \frac{\rho_b}{n} s_{ad(m)} \\ &= s_{mo(m)} + s_{mi(m)} \\ &\quad + \frac{\rho_b}{n} \sum_{j,k} f_{m(j,k)} s_{ad(m,j,k)} \end{aligned} \quad (5.1)$$

wobei $f_{m(j,k)}$ der Massenanteil der homogenen Einzelfraktion (j, k) ist. $s_{mi(m)}$ wird nach Gl. (4.12) berechnet. Für $s_{mo(m)}$ ergibt sich dann durch Umstellung von Gl. (5.1) und unter Verwendung von Gl. (4.13) folgende Beziehung:

$$s_{mo(m)} = \begin{cases} \frac{s_{tot(m)}}{1 + \frac{\rho_b}{n} \sum_{j,k} f_{m(j,k)} K_{ds(m,j,k)}} & \text{falls } s_{tot(m)} < s_{crit(m)} \\ CMC_e(m) & \text{falls } s_{tot(m)} \geq s_{crit(m)} \end{cases} \quad (5.2)$$

2. Mit den berechneten Tensidkonzentrationen $s_{mi(m)}$ und $s_{ad(m,j,k)}$ kann anschließend die PAK-Verteilung in den Gleichgewichtsphasen "wäßrige Phase" ($c_{w(i)}$), "schnelle Sorptionsplätze" ($c_{s(i,j,k)}$), "Mizellen" ($c_{mi(i,m)}$) und "Admizellen" ($c_{ad(i,m,j,k)}$) berechnet werden. Mit $c_{tot(i)} = M_{c,eq(i)}/V_w$ als PAK-Gesamtkonzentration der Gleichgewichtsphasen gilt:

$$\begin{aligned} c_{tot(i)} &= c_{w(i)} + \sum_m c_{mi(i,m)} \\ &\quad + \frac{\rho_b}{n} \left(c_{s(i)} + \sum_m c_{ad(i,m)} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Mit den Gln. (4.17), (4.19) und (4.20) sind alle Terme der rechten Seite von Gl. (5.3) Funktionen von $c_{w(i)}$, so daß sie zu einer Funktion $F(c_{w(i)})$ zusammengefaßt werden können. Zur Berechnung von $c_{w(i)}$ ist damit folgende Gleichung zu lösen:

$$F(c_{w(i)}) - c_{tot(i)} = 0 \quad (5.4)$$

Die Funktion F ist infolge der nichtlinearen PAK-Sorptionsisothermen ebenfalls nichtlinear. Zur Lösung von Gl. (5.4) wird daher ein iteratives Verfahren, eine

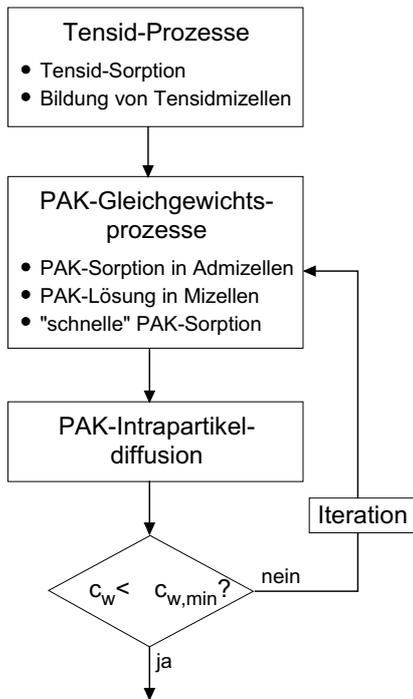


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Teilschritte bei der Berechnung eines Reaktionsschritts.

Kombination der Bisektionsmethode und des Newton-Raphson-Verfahrens verwendet (PRESS et al., 1989).

Die Bisektionsmethode führt in jedem Fall zur Lösung, konvergiert jedoch relativ langsam (linear). Das Newton-Raphson-Verfahren konvergiert wesentlich schneller (quadratisch), kann jedoch zu Problemen führen, wenn lokale Extrema innerhalb der vorgegebenen Grenzen liegen oder sich ein nicht weiter konvergierender Kreislauf einstellt (“Hin-und-Herspringen” um die gesuchte Lösung). Innerhalb des hier eingesetzten hybriden Algorithmus wird generell das Newton-Raphson-Verfahren angewendet. Treten während der Iteration die genannten Konvergenzprobleme auf, wird für ein oder - falls erforderlich - auch mehrere Iterationsschritte zur Bisektionsmethode umgeschaltet. Das Newton-Raphson-Verfahren verwendet die Ableitung von F , setzt also die Differenzierbarkeit dieser Funktion voraus. Im Falle einer “stückweise” linearen Isotherme wird an den “Knicken” die mittlere Steigung der zugehörigen linearen Äste als Ableitung angesetzt.

Ist $c_{w(i)}$ berechnet, können die Konzentrationen in den übrigen Gleichgewichtsphasen durch Einsetzen in die Gleichungen (4.17), (4.19) und (4.20) berechnet werden.

3. Nach der Berechnung der Gleichgewichtsprozesse wird die PAK-Massenänderung in der wässrigen Phase infolge der Diffusion in die Intrapartikelporen der Kornmatrix bestimmt. Ausgehend von der zuvor berechneten Konzentration $c_{w(i)}$ wird mit dem in Kap. 4.3.3.5 beschriebenen Intrapartikeldiffusionsmodell die Konzentration $c_{d(i)}$ bestimmt (Gl. 4.29). Da das Modell auf der analytischen Lösung für ein “offenes” Batchsystem beruht bzw. $c_{w(i)}$ innerhalb eines Zeitschritts konstant ist (Gl. 4.26 und Abb. 4.6), wird die aus dem diffusiven Massentransfer in die Festphase resultierende Massenänderung in der mobilen wässrigen Phase nicht automatisch durch eine entsprechende Änderung von $c_{w(i)}$ berücksichtigt, sondern muß anschließend ausgeglichen werden. Mit

$$\begin{aligned} \Delta M_{c,d(i)} &= M_{c,d(i);neu} - M_{c,d(i)} \\ &= c_{d(i)} \cdot V_w \cdot \rho_b / n - M_{c,d(i)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

als Massenänderung ergibt sich für die korrigierte Konzentration $c_{w(i);neu}$ in der wässrigen Phase:

$$c_{w(i);neu} = c_{w(i)} - \frac{\Delta M_{c,d(i)}}{V_w} \quad (5.6)$$

Da die Änderung von $c_{w(i)}$ wiederum eine Änderung der übrigen Gleichgewichtskonzentrationen zur Folge hat (\rightarrow Teilschritt 2), wird zwischen den Teilschritten 2 und 3 iteriert, bis die relative Änderung von $c_{w(i)}$

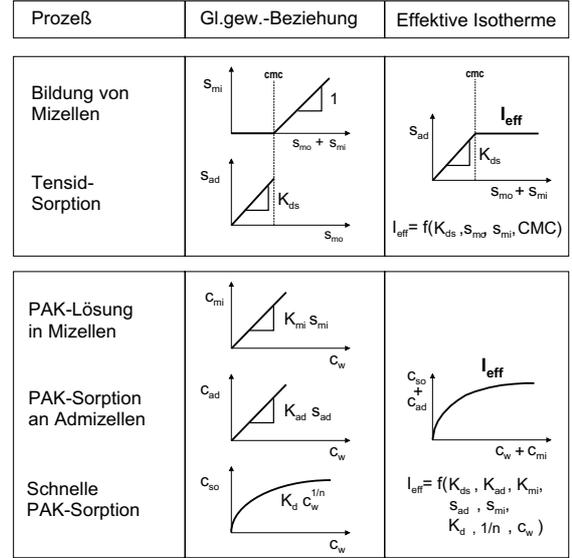


Abb. 5.4: Zusammenfassung einzelner Gleichgewichtsbeziehungen durch effektive Isothermen.

eine bestimmte Schranke $\Delta c_{w,min}$ (Programmeingabeparameter) unterschreitet (Abb. 5.3).

Abschließend werden für jede Modellzelle aus den berechneten Konzentrationen der Gleichgewichtsphasen die Retardationsfaktoren R zur Berechnung der Transportgeschwindigkeit v_{ret} aller betrachteten Stoffe im nächsten Transportschritt bestimmt (siehe auch Kap. 5.3.4). R ergibt sich aus der Verteilung der Stoffmasse zwischen Festphase und wässriger Phase. Da hierbei alle für die PAK- bzw. Tensid-Verteilung relevanten Prozesse zusammengefaßt werden, kann man auch von effektiven Isothermen $I_{e,c(i)}$ bzw. $I_{e,t(m)}$ der PAK i bzw. Tenside m sprechen (Abb. 5.4). Es gelten folgende Beziehungen:

$$I_{e,t(m)} = \frac{\sum_{jk} s_{ad(m,j,k)}}{s_{mo(m)} + s_{mi(m)}} \quad (5.7a)$$

$$I_{e,c(i)} = \frac{\sum_{jk} \left(c_{s(i,j,k)} + \sum_m c_{ad(i,m,j,k)} \right)}{c_{w(i)} + \sum_m c_{mi(i,m)}} \quad (5.7b)$$

und für die effektiven Retardationsfaktoren $R_{e,c}$ und $R_{e,t}$:

$$R_{e,c} = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} \cdot I_{e,c}; \quad R_{e,t} = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} \cdot I_{e,t} \quad (5.8)$$

5.3.2 Vorüberlegungen zur Kopplung von Advektion und Gleichgewichtsprozessen

Zur Beschreibung der Wirkung schneller Prozesse auf den Transport reaktiver Substanzen im Grundwasser

liegen zwei alternative Modellvorstellungen vor, deren Unterschiede und Konsequenzen für ein entsprechendes mathematisches Modell am Beispiel der schnellen linearen (Gleichgewichts-)Sorption an die Festphase (Korngerüst) für den eindimensionalen Fall erläutert werden soll:

Alternative I: Die Stoffmassen in der immobilen (sorbierten) und mobilen (gelösten) Phase werden getrennt behandelt. D. h., die entsprechend dem Sorptionsverteilungskoeffizienten K_d sorbierte bzw. immobile Masse M_{imm} der Gesamtmasse M innerhalb eines Einheitsvolumens V_E wird nicht mit dem Grundwasser transportiert, während die gelöste bzw. mobile Masse M_{mob} ohne Retardation, also wie ein inerter Tracer, mit der Abstandsgeschwindigkeit v_a transportiert wird. Die Retardation ergibt sich also allein aus der Trennung zwischen mobiler und immobilter Masse. Dies entspricht der Vorstellung einer langfristigen sorptiven Festlegung von Molekülen, welche die Sorption weiterer Moleküle ver- bzw. behindert, so daß ein bestimmter Anteil der Moleküle des reaktiven Tracers immer von der Sorption unbeeinflusst bleibt.

Alternative II: Hier wird die gesamte Stoffmasse M in der immobilen und mobilen Phase retardiert transportiert, wobei die Retardation durch den Sorptionsverteilungskoeffizienten K_d bestimmt wird. Die Sorption wird hier als dynamisches Gleichgewicht betrachtet. Das bedeutet, daß alle Moleküle in gleicher Weise der Sorption unterliegen und sich innerhalb eines Zeitraums Δt im ständigen Wechsel sowohl in der wäßrigen Phase als auch in der Festphase aufhalten.

Das Gesagte läßt sich auf andere Gleichgewichtsprozesse bzw. auf die aus allen berücksichtigten Gleichgewichtsprozessen resultierenden effektive Isothermen I_e übertragen.

Im Hinblick auf die Modellierung von Gleichgewichtsprozessen bzw. deren Einbeziehung in Transportmodelle führt Alternative I zu wesentlich einfacheren Algorithmen. Insbesondere Multikomponentensysteme lassen sich bequemer behandeln, da auch bei mehreren unterschiedlich reaktiven Substanzen nur eine Transportgeschwindigkeit (die Abstandsgeschwindigkeit v_a) zu beachten ist. Folgt man Alternative II, muß für jede Substanz eine retardierte Transportgeschwindigkeit v_{ret} berechnet werden.

Die modelltechnische Umsetzung von Alternative I veranschaulicht Abb. 5.5. Das Beispiel zeigt den Transport eines linear retardierten Tracers ($R=3$). Für Abstandsgeschwindigkeit v_a , Zeitschrittlänge Δt und Zellenlänge ΔL gilt: $\Delta L = v_a \cdot \Delta t$. Der Retardationsfaktor R bestimmt die Aufteilung der in jeder Modellzelle enthaltenen Gesamtmasse zwischen mobiler und immobilter Phase: $M_{mob} = M/R$; $M_{imm} = M - M/R$. Im advektiven Schritt wird der Tracer als konservativ betrachtet und M_{mob} in die nächste Zelle transportiert.

Zur Berechnung von M_{mob} wurde für den Fall der linearen Sorption eine analytisch Lösung entwickelt (Gl. 5.9). Für $M_{mob}[i, j]$ als mobile Masse in Zelle i nach j Zeitschritten gilt:

$$M_{mob}[i, j] = M_0 \cdot \left[\frac{1}{R^i} + \sum_{k=1}^{j-i} \binom{i-1+k}{i-1} \cdot \frac{(R-1)^k}{R^{i+k}} \right] \quad (5.9)$$

mit $\binom{i-1+k}{i-1} = \frac{(i-1+k)!}{(i-1)! \cdot k!}$

mit $M_0 = c_{w,0} \cdot V_w$ als die in jeder Zelle enthaltene Masse nach Erreichen stationärer Verhältnisse, wobei $c_{w,0}$ die konstante Zugabekonzentration und V_w das Porenvolumen innerhalb einer Modellzelle ist.

Es ist offensichtlich, daß dieses Verfahren zu einer sowohl von der räumlichen Modelldiskretisierung als auch von R abhängigen numerischen Dispersion der Tracerfront führt, da immer ein gewisser Massenanteil "konservativ" weiter transportiert wird ($M_{mob}[i, j] \neq 0 \forall i \leq j$). Derartige Probleme sind typisch für solche "diskreten" Modelle, die u. a. als 'mixing cell models' bekannt sind (z. B. SCHWEICH & SARDIN, 1981; VAN OMMEN, 1985; APPELO & WILLEMSSEN, 1987). Den "Fehler" des Modells macht man sich normalerweise zu Nutze, indem mit der durch das Ver-

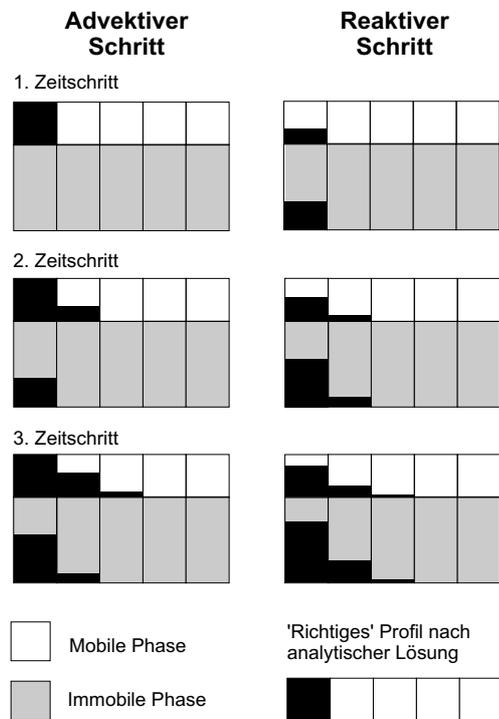


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Beschreibung des Transports eines linear retardierten Tracers durch Advektion der mobilen Masse (Alternative I).

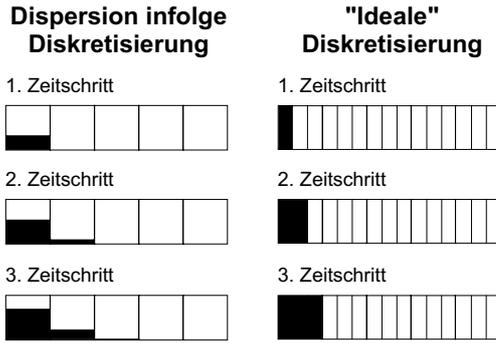


Abb. 5.6: Schematische Darstellung der Beschreibung des Transports eines linear retardierten Tracers durch retardierte Advektion der Gesamtmasse (Alternative II).

fahren induzierten Dispersion die tatsächlich vorhandene hydrodynamische Dispersion beschrieben wird, wobei die Anpassung durch Wahl eines geeigneten Δx -Werts erfolgt (SARDIN et al., 1991; BAJRACHARYA & BARRY, 1994). Für das 1D-Transportmodul von SMART zur Beschreibung des rein advektiven Transports in den Stromröhren ist dies nicht möglich, weshalb bei der Entwicklung des Transportmodells ein Ansatz gemäß Alternative I nicht geeignet erscheint.

Wie Abb. 5.6 zeigt, kann Alternative II ebenfalls zu numerischen Dispersionseffekten führen. Im Unterschied zu Alternative I ist jedoch auch eine exakte Beschreibung des Transports eines linear retardierten Tracers möglich, wenn die Modelldiskretisierung entsprechend gewählt ist ($\Delta L = \Delta t v_a / R$; Courant-Zahl = 1). Werden mehrere, sich unterschiedlich verhaltende Komponenten ($R_{komp1} \neq R_{komp2}$) betrachtet, läßt sich jedoch keine "ideale" räumliche Diskretisierung mehr finden. Unabhängig von der gewählten Modellvorstellung führt also die Beschreibung des Transports anhand einer festen räumlichen Diskretisierung des Modell zu numerischen Fehlern. Daher wurde für die Beschreibung des reaktiv-advektiven Transports eine neue, von der räumlichen Modelldiskretisierung unabhängige Methode, die Methode des 'parcel tracking' (siehe folgendes Kapitel) entwickelt. Für die Einbeziehung der Gleichgewichtsprozesse wurde die gemäß den Vorüberlegungen zu bevorzugende Modellvorstellung "Alternative II" gewählt.

5.3.3 Methode des 'parcel tracking'

Die Methode des 'parcel tracking' beruht auf der Beschreibung von im porösen Medium verteilten Stoffmassen durch diskrete Volumina bzw. 'parcels'. Ihre räumliche Abgrenzung ist durch den Umfang der betrachteten Stromröhre sowie eine bestimmte Länge $\Delta l[k] = l_2[k] - l_1[k]$ gegeben (Index k für die lfd. Nummer des 'parcel'). Die Verteilung der Stoffmasse innerhalb der Stromröhre wird für jede der betrachte-

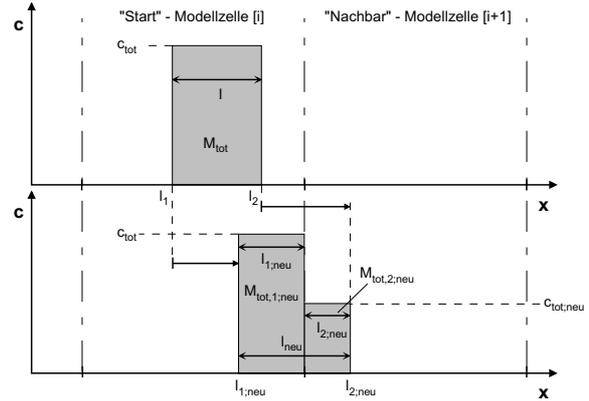


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der Verschiebung eines 'parcel'.

ten Substanzen durch eine kontinuierliche Kette aufeinanderfolgender 'parcels' beschrieben. Die in den 'parcels' enthaltene Masse entspricht dabei der gesamten Stoffmasse innerhalb der im System der Gleichgewichtsbeziehungen berücksichtigten Phasen. Die Beschreibung des Transports erfolgt durch Verschiebung der einzelnen 'parcels' entsprechend der für den aktuellen Zeitschritt gültigen räumlichen Verteilung der stoffspezifischen retardierten Transportgeschwindigkeit v_{ret} . Diese ist jeweils innerhalb einer der zur Berechnung der reaktiven Prozesse definierten Modellzellen konstant und wird im Rahmen des reaktiven Berechnungsschritts nach jedem Zeitschritt neu bestimmt (Kap. 5.3.4). Die Verschiebung der 'parcels' erfolgt durch die Verschiebung der Anfangs- und Endpunkte: $l_1 \rightarrow l_{1,neu}$ und $l_2 \rightarrow l_{2,neu}$ (Abb. 5.7). Wird ein 'parcel' von einer "Start"-Modellzelle $[i]$ ganz oder teilweise in die "Nachbar"-Modellzelle $[i+1]$ verschoben und gilt $v_{ret}[i] \neq v_{ret}[i+1]$, dann verändert sich die Länge des 'parcel' und die Gesamtkonzentration c_{tot} innerhalb des 'parcel'. Die Vorgehensweise im einzelnen:

1. Verschiebung von $l_1[k]$ und $l_2[k]$ für alle 'parcels' k : Zunächst werden die Transportzeiten $t_1[i]$ und $t_2[i]$ in der "Start"-Zelle $[i]$ bestimmt. Mit $x[i+1]$ als Ortskoordinate der Grenze zur "Nachbar"-Zelle gilt:

$$t_1[i] = \frac{x[i+1] - l_1}{v_{ret}[i]} ; t_2[i] = \frac{x[i+1] - l_2}{v_{ret}[i]} \quad (5.10)$$

Die neue Längenkoordinate $l_{1,neu}$ kann dann berechnet werden durch (Berechnung von $l_{2,neu}$ sinngemäß):

$$l_{1,neu} = \begin{cases} l_1 + v_{ret}[i] \cdot \Delta t & \text{falls } t_1[i] \geq \Delta t \\ l_1 + v_{ret}[i] \cdot t_1[i] + v_{ret}[i+1] \cdot (\Delta t - t_1[i]) & \text{falls } t_1[i] < \Delta t \end{cases} \quad (5.11)$$

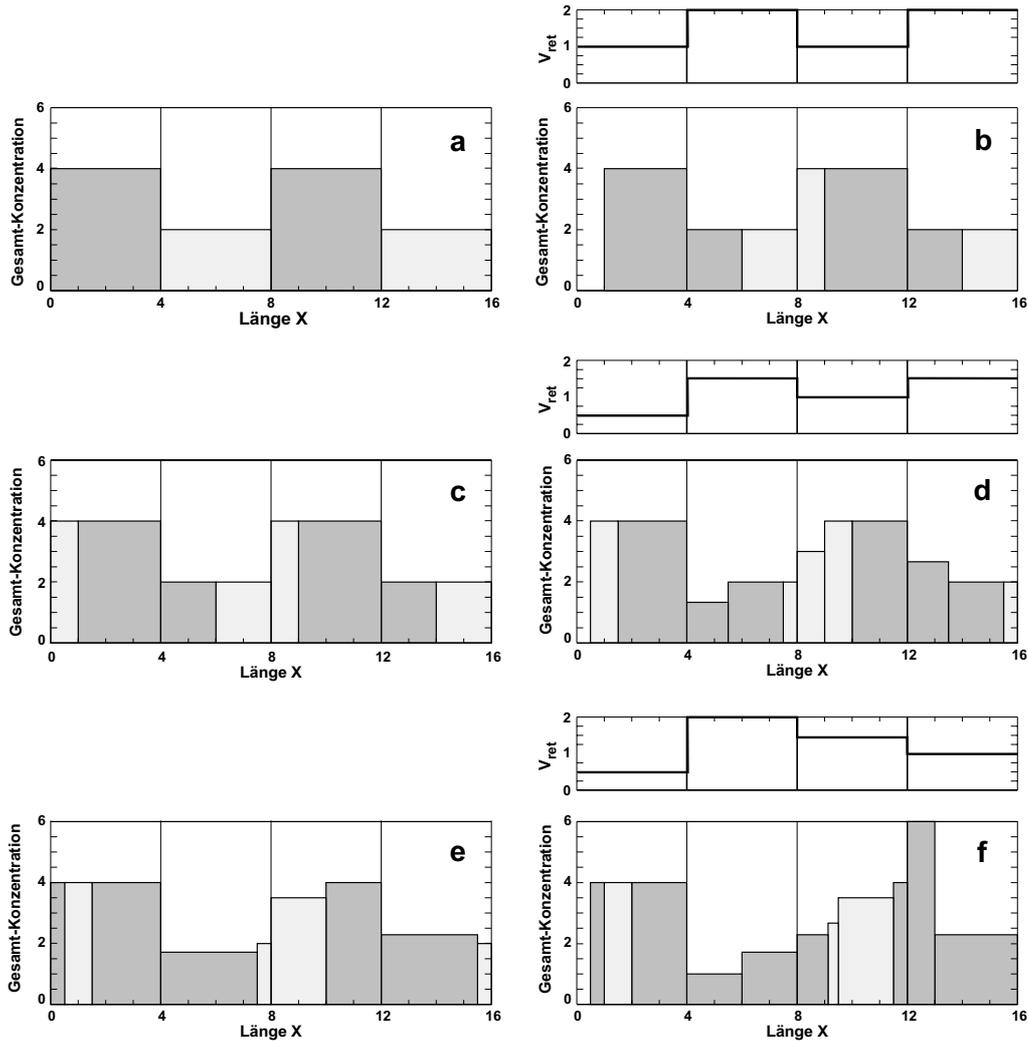


Abb. 5.8: Veranschaulichung der Methode des 'parcel tracking' anhand des vereinfachten Beispiels einer Säule der dimensionslosen Länge 16, diskretisiert durch vier äquidistante Modellzellen. Ausgehend von einer anfänglichen, durch 4 'parcels' (abwechselnd hell und dunkel schattiert) repräsentierten Konzentrationsverteilung (a), ist der Transport ('tracking') der 'parcel' und das sich daraus ergebende Konzentrationsprofil für 3 aufeinanderfolgende Zeitschritte der dimensionslosen Länge 1 dargestellt (b, d und f). Die Abbildungen c und e zeigen jeweils Zwischenschritte, in denen das Einsetzen eines neuen 'parcel' zur Erfüllung der Randbedingung (konstanter Zustrom) vorgenommen wird und 'parcel partitions' innerhalb einer Modellzelle zusammengefaßt werden. Zur Verdeutlichung der Änderung von Länge und Konzentration der 'parcels' wird in jedem Zeitschritt eine andere, willkürlich gewählte Verteilung von v_{ret} angenommen.

Wird das 'parcel' nach Gl. (5.11) ganz oder teilweise in die "Nachbar"-Zelle $[i + 1]$ verschoben, wird 'parcel'-intern eine Aufteilung vorgenommen, es entsteht eine neue Unterteilung des 'parcel', eine sogenannte 'parcel partition' (Abb. 5.7).

2. Bestimmung der neuen Gesamtkonzentration $c_{tot;neu}$ für die neu entstandene 'parcel partition' (falls vorhanden): die Änderung der 'parcel'-Länge insgesamt ($\Delta l_{neu} = l_{2;neu} - l_{1;neu} \neq \Delta l$) bedingt diese Konzentrationsänderung, da die im 'parcel' enthaltene Gesamtmasse konstant ist:

$$\begin{aligned} M_{tot} &= \Delta l \cdot c_{tot} = M_{tot;neu} \\ &= M_{tot;1;neu} + M_{tot;2;neu} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Für die Masse $M_{tot;1;neu}$ der in der "Start"-Zelle verbliebenen 'parcel partition' gilt:

$$\begin{aligned} M_{tot;1;neu} &= c_{tot} \cdot \Delta l_1 \cdot A_q \\ &= c_{tot} (x[i+1] - l_{1;neu}) \cdot A_q \end{aligned} \quad (5.13a)$$

und für die neue 'parcel partition' in der "Nachbar"-Zelle:

$$\begin{aligned} M_{tot;2;neu} &= c_{tot;neu} \cdot \Delta l_2 \cdot A_q \\ &= c_{tot;neu} \cdot (l_{2;neu} - x[i+1]) \cdot A_q \end{aligned} \quad (5.13b)$$

Gleichsetzen von Gl. (5.13a) und Gl. (5.13b) und Einsetzen von Gl. (5.11) ergibt:

$$c_{tot;neu} = c_{tot} \cdot \frac{v_{ret}[i]}{v_{ret}[i+1]} \quad (5.14)$$

Abbildung 5.8 veranschaulicht das Verfahren an einem Beispiel. Zur Verdeutlichung der möglichen Effekte wird in jedem Zeitschritt eine andere, willkürlich gewählte räumliche Verteilung von v_{ret} angenommen. Alle 'parcels' bestehen zu Beginn der Berechnung aus je einer 'parcel partition'. Im Verlauf der Berechnung wird die Verschiebung der 'parcel' durch die Verschiebung ihrer Partitionen gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise vorgenommen.

3. Um die Anzahl der 'parcel partitions' einzuschränken (maximal entsteht eine neue Partition je 'parcel' und Zeitschritt), können optional 'parcel partitions' eines 'parcel', die in derselben Modellzelle liegen, zusammengefasst werden, d. h. durch eine Partition ersetzt werden. Dieser Partition wird die längengewichtete mittlere Konzentration der Einzelpartitionen zugewiesen (Abb. 5.8).

4. Zur Wahrung der kontinuierlichen 'parcel'-Kette wird am oberstromigen Rand der Stromröhre ($x=0$) zum Ende des Transportschritts ein neues 'parcel' eingesetzt. Die Länge dieses neuen, sozusagen "nullten" 'parcel' $\Delta l[0]$ ergibt sich aus der Position des im Zeitschritt zuvor eingesetzten, also "ersten" 'parcel':

$$\Delta l[0] = l_2[0] - l_1[0] = l_1[1] - 0 = l_1[1] \quad (5.15)$$

Die Konzentration $c_{tot}[0]$ des neuen 'parcel' ist abhängig vom Masseneintrag im aktuellen Zeitschritt:

$$c_{tot}[0] = \Delta t \frac{Q}{A} c_{w,0} \frac{1}{\Delta l[0]} \quad (5.16)$$

mit Δt als Länge des aktuellen Zeitschritts, Q/A als Volumenstrom pro Fläche ($=v_f$) und $c_{w,0}$ als Konzentration der betrachteten Substanz im Zustrom.

5.3.4 Berechnung eines Transportschritts

Die Berechnung des advektiv-reaktiven Transports erfolgt innerhalb eines Zeitschritts durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte (Abb. 5.9): In Schritt ① wird der stoffspezifische reaktiv-advektive Transport mit dem 'Parcel-tracking'-Verfahren berechnet (siehe oben). In Schritt ② wird jeder Modellzelle die Stoffmasse zugeordnet, die in den innerhalb der Modellzelle liegenden 'parcel partitions' j enthalten sind (siehe

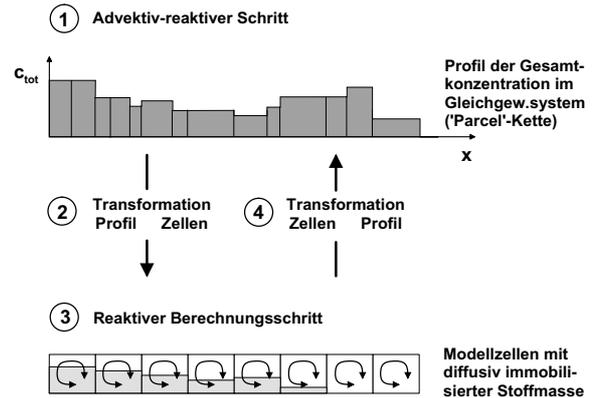


Abb. 5.9: Schematische Darstellung des Programmablaufs bei der Berechnung eines Transportschritts.

auch Kap. 5.3.1). Für die in den Modellzellen (Reaktoren) vor dem Reaktionsschritt in den Gleichgewichtsphasen enthaltene Gesamtmasse $M_{c,eq}$ der PAK (und sinngemäß für die Tensid-Gesamtmasse $M_{t,eq}$) gilt:

$$M_{c,eq} = \sum_{j=1}^n M_{tot}[j] = \sum_{j=1}^n c_{tot}[j] \Delta l[j] \quad (5.17)$$

mit $M_{tot}[j]$, $c_{tot}[j]$ und $l[j]$ als Masse, Konzentration und Länge der 'parcel partition' j sowie n als Anzahl der 'parcel partitions' in der betrachteten Modellzelle.

Anschließend wird in Schritt ③ in jeder Modellzelle die Berechnung der Reaktionen durchgeführt und die im nächsten Transportschritt gültige retardierte Transportgeschwindigkeit bestimmt (Kap. 5.3.1).

In Schritt ④ wird für jede Modellzelle die aus dem Reaktionsschritt resultierende Änderung der Stoffmasse in den Gleichgewichtsphasen $\Delta M_{eq} = M_{eq;neu} - M_{eq}$ in die betreffenden 'parcel partitions' j rückverteilt, indem "neue" Konzentrationen $c_{tot;neu}[j]$ berechnet werden:

$$c_{tot;neu}[j] = c_{tot}[j] \cdot \frac{M_{eq;neu}}{M_{eq}} \quad (5.18)$$

5.4 Beschreibung des konservativen Transports

Wie bereits erläutert (Kap. 3.3.3 und 5.2) kann die Beschreibung des konservativen Transports unabhängig von den weiteren Betrachtungen zum reaktiven Transport erfolgen. Bezüglich der erforderlichen Vorgaben, welche die Berechnung des konservativen Transports für die nachfolgende Berechnung des reaktiven Transports zu liefern hat, ist allerdings wichtig, ob das "Prinzip der repräsentativen Stromröhre" (vgl. Kap. 3.3.3) angewendet werden kann (Fall 1: Kap. 5.5.1) oder ob die Voraussetzungen hierzu nicht erfüllt

sind, beispielsweise wenn nicht-ergodische Verhältnisse vorliegen, so daß die einzelnen Stromröhren separat zu betrachten sind (Fall 2: Kap. 5.5.2).

In Fall 1 ist zur Berechnung des reaktiven Transports lediglich die pdf der Verweilzeiten zwischen EF und KF erforderlich, wobei die pdf prinzipiell auch deterministisch als Verteilung der Lauf- bzw. Verweilzeiten einer bestimmten Anzahl von Wasserteilchen aufgefaßt werden kann. Entsprechend vielfältig sind die Möglichkeiten zur Beschreibung des konservativen Transports:

- ▷ Anwendung von Standard-Programmen zur Grundwasserströmungsmodellierung, wie z. B. MODFLOW (MCDONALD & HARBAUGH, 1988) und anschließende Berechnung von Verweilzeiten mit der 'Particle-tracking'-Methode, z. B. MODPATH (POLLOCK, 1988 und 1994).
- ▷ Direkte Messung der pdf im Rahmen eines Markierungsversuchs.
- ▷ Verwendung einer analytischen Lösung (für homogene hydraulische Parameter und bestimmte Randbedingungen vorhanden, siehe z. B. WILSON & MILLER, 1978; BEAR, 1979; SAUTY, 1980).
- ▷ Anwendung einer "geschlossenen" stochastischen Lösung (z. B. DAGAN, 1988 und 1989).

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen von Laborsäulenversuchen (Kap. 6 und 7) wird zur Berechnung des konservativen Transports (Berücksichtigung der Längsdispersion) die analytische Lösung für eine instantane Tracerzugabe nach CRANK (1975) verwendet (Gl. 3.47). Ein Beispiel für die Verwendung der Programme MODFLOW und MODPATH zeigt (Kap. 8.2).

Wenn der reaktive Transport für einzelne Stromröhren (Bahnlinien) zu berechnen ist (Fall 2), muß die Berechnung des konservativen Transports zur Beschreibung des Verlaufs einer ausreichend großen Schar von Stromröhren führen. In diesem Fall ist daher eine Kombination aus Strömungs- und Stromlinienberechnung notwendig (siehe oben und Kap. 8.1).

5.5 Berechnung der Durchbruchkurve reaktiver Tracer: Kopplung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen

Wie in Kap. 3.3.3 bereits dargestellt wurde, ist die Möglichkeit, die reaktiven Prozesse durch eine ein-

zige Reaktionsfunktion zu beschreiben, an die Forderung geknüpft, daß die reaktionsspezifischen Parameter des betrachteten porösen Mediums räumlich homogen verteilt sind bzw. durch effektive Parameter beschrieben werden können. Kann also davon ausgegangen werden, daß jedes Schadstoffpartikel unabhängig vom Verlauf seines Fließpfades von der EF zur KF in Art und Ausmaß den gleichen reaktiven Prozessen unterliegt, läßt sich der Einfluß der reaktiven Prozesse anhand einer repräsentativen Stromröhre ermitteln (Kap. 5.5.1). Andernfalls muß der reaktive Transport für jede Stromröhre separat berechnet werden (Kap. 5.5.2).

5.5.1 Annahme einer repräsentativen Stromröhre

In diesem Fall wird zur Berechnung der Reaktionsfunktion der advektiv-reaktive Transport durch eine repräsentative homogene (\rightarrow effektive Parameter) Röhre mit dem 1D-Transportmodell simuliert. Die räumliche Ausdehnung des Modells wird hierbei umgerechnet in die maximale Verweilzeit eines konservativen Tracers τ_{max} zwischen EF und KF . Dementsprechend repräsentieren die einzelnen Modellzellen Zeitabschnitte $\Delta\tau$. Da programm-intern Längen als räumliche Diskretisierung erwartet werden, sind entsprechend skalierte Modellzellenlängen Δx_{scal} zu definieren:

$$\Delta x_{scal} = v_a \cdot \Delta\tau \quad (5.19)$$

Alternativ wäre auch die Annahme einer Einheits-Abstandsgeschwindigkeit $v_{a,E} = 1$ möglich, so daß gilt: $\Delta x = v_{a,E} \cdot \Delta\tau = \Delta\tau$.

Die für die einzelnen Zeitschritte berechneten Konzentrationsprofile repräsentieren die Reaktionsfunktion Γ , d. h. die bei der analytischen Berechnung kontinuierliche Funktion Γ wird durch eine endliche Schar normierter Konzentrationsprofile ersetzt.

Dementsprechend wird das Integral in Gl. (3.69) durch eine Summe ersetzt und die Durchbruchkurve nach Gl. (5.20) berechnet (siehe auch Abb. 5.10). Für die relative Konzentration der reaktiven Substanz an der KF nach i Zeitschritten ergibt sich:

$$\frac{c(t_i)}{c_0} = \sum_{j=1}^n g(\tau_j) \Gamma(\tau_j, t_i) \Delta\tau_j \quad (5.20)$$

mit τ_j als "Länge" der j -ten von insgesamt n Modellzellen und

$$\sum_{j=1}^n \Delta\tau_j = \tau_{max} \quad (5.21)$$

Ein Beispiel hierzu zeigt Kap. 8.2.

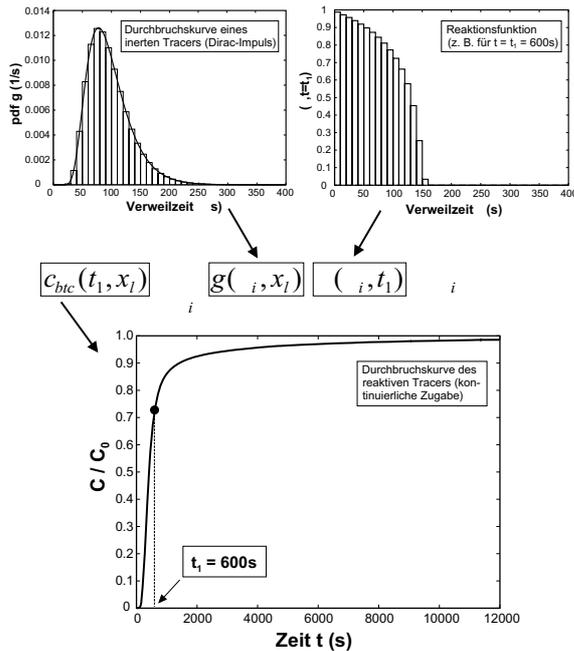


Abb. 5.10: Veranschaulichung der Vorgehensweise bei der Berechnung der Durchbruchskurve eines reaktiven Tracers aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung (pdf: 'probability density function') der Verweilzeiten g und der Reaktionsfunktion Γ .

5.5.2 Separate Behandlung einzelner Stromröhren

Sind aufgrund der gegebenen Verhältnisse (siehe oben) die Stromröhren (Fließwege) des inerten Tracers einzeln zu betrachten, unterscheidet sich die Vorgehensweise gegenüber dem zuvor behandelten Fall in einigen Punkten:

- Die pdf g_s der Ankunftszeiten eines reaktiven Tracers kann für jede Stromröhre durch die Dirac-Delta-Funktion δ (Einheitsimpuls-Funktion)

$$g_s(t) = \delta(t - \tau_{max,s}) \quad (5.22)$$

beschrieben werden (Dirac-Delta-Funktion: siehe Gl. 3.45a). D. h., die Verteilung der Ankunftszeiten "schrumpft" auf einen Punkt $\tau_{max,s}$ zusammen. Dementsprechend ist bei der Berechnung der Konzentrationsfunktion nur der Wert der letzten Modellzelle ($j = n$; $\tau_n = \tau_{max,s}$) von Interesse. Alle anderen Werte liefern in Gl. (5.20) keinen Beitrag, da $g_s(\tau_j) = 0 \quad \forall \tau_j < \tau_{max,s}$.

- Für jede Stromröhre muß eine Reaktionsfunktion Γ_s berechnet werden.
- Der Bereich zwischen EF und KF ist hinsichtlich der physiko-chemischen Parameter heterogen. Dementsprechend wird zur Berechnung von Γ_s der advektiv-reaktiven Transport durch eine heterogene Stromröhre betrachtet. Die Verteilung der physiko-chemischen Parameter orientiert sich dabei an den Aufenthaltszeiten $T_{C,i}$ des konservativen Tracers in den homogenen Teilzonen i der Röhre (Abb. 5.11, siehe auch Kap. 8.1).

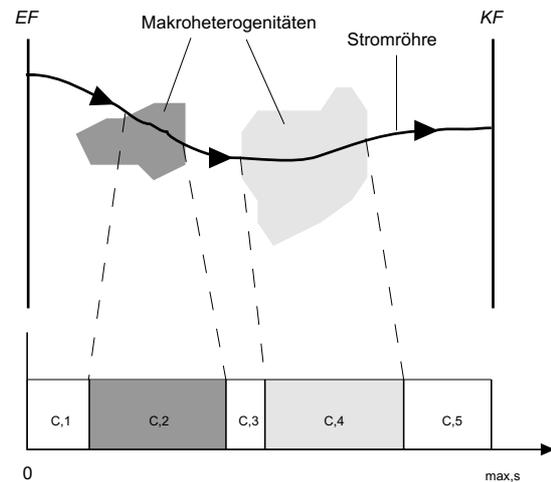


Abb. 5.11: Berechnung des reaktiven Transports für eine Stromröhre: zeitlich heterogene Modelldiskretisierung in Abhängigkeit der Verweilzeiten $\tau_{C,i}$ eines konservativen Tracers in den einzelnen Teilzonen i .

6 Modellverifizierung

Zur Überprüfung des 1D-Transportmoduls von SMART werden verschiedene Sonderfälle betrachtet, für die analytische und numerische Lösungen bzw. Modelle als Vergleich zur Verfügung stehen. Neben der Überprüfung des Programm-Codes stehen im einzelnen folgende Fragen im Vordergrund:

- ▷ Führt die entkoppelte Betrachtung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen bei Verwendung einer analytischen Lösung für den konservativen Transport zu einer exakten Beschreibung des Transports eines reaktiven Tracers?
- ▷ Ist das 'Parcel-tracking'-Verfahren unter Berücksichtigung der für den gekoppelten Transport von Tensiden und PAK relevanten Prozesse numerisch exakt?
- ▷ Ist das analytische Modell der Intrapartikelporendiffusion, insbesondere die näherungsweise Beschreibung der zeitlich varianten Randbedingung durch eine Stufenfunktion korrekt?

6.1 Sorptionskinetik in einem Batchsystem

Wie in Kap. 4.3.3.5 beschrieben, basiert das in SMART implementierte Modul zur Beschreibung der retardierten Intrapartikeldiffusion auf einer exakten analytischen Lösung für die Diffusion in kugelförmige Körper. Aufgrund der numerischen Berechnung der unendlichen Reihe in Gl. (4.27) und der zur Berücksichtigung der zeitlich varianten Konzentration an der Kugeloberfläche eingeführten Stufenfunktion (Abb. 4.6) ist das Modul jedoch strenggenommen ein semi-analytisches Modell. Das Modul wurde daher anhand der analytischen Lösung nach CRANK (1975) für den Sonderfall des "geschlossenen" Batchsystems ('finite bath') sowie im Vergleich mit dem numerischen Modell von WU & GSCHWEND (1986) überprüft.

6.1.1 Vergleich mit der analytischen Lösung für das "geschlossene" Batchsystem

Der Sonderfall des sogenannten geschlossenen Systems entspricht einem Batch-Experiment im Labor.

D. h., die Gesamtmasse der diffundierenden Substanz im betrachteten System (Batch-Reaktor) ist über die Dauer der Berechnung (des Experiments) konstant. Die analytische Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes (Gl. 3.29) lautet dann (CRANK, 1975):

$$\frac{M_{c,d}(t)}{M_{c,d,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\gamma(\gamma+1)e^{-D_a q_n^2 t/R^2}}{9+9\gamma+q_n^2\gamma^2} \quad (6.1)$$

mit $M_{c,d}(t)$ und $M_{c,d,\infty}$ als in die Festphase diffundierte Stoffmasse zum Zeitpunkt t bzw. im Gleichgewicht. q_n ist die n -te positive Lösung der Gleichung

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\gamma q_n^2} \quad (6.2)$$

wobei γ das Verhältnis der in der wäßrigen Phase außerhalb der Feststoffpartikel gelösten Masse $M_{c,w,\infty}$ zur in die Feststoffpartikel diffundierten Masse $M_{c,d,\infty}$ nach Erreichen des Gleichgewichts ist:

$$\gamma = \frac{M_{c,w,\infty}}{M_{c,d,\infty}} = \frac{V_w \cdot c_{w,\infty}}{M_s \cdot K_d^* \cdot c_{w,\infty}} \quad (6.3)$$

V_w ist das Volumen der Lösung außerhalb der Feststoffpartikel, M_s das Feststoffgewicht und K_d^* der makroskopische Verteilungskoeffizient. Für K_d^* gilt:

$$K_d^* = K_d + \frac{n_{ip}}{(1-n_{ip})\rho_s} \quad (6.4)$$

Mit r_{sw} als Verhältnis von Feststoffmasse zu Lösungsvolumen (Gl. 4.9) ergibt sich aus Gl. (6.3)

$$\gamma = \frac{1}{K_d^* \cdot r_{sw}} \quad (6.5)$$

Alternativ kann γ auch zum Anteil f_s der sorbierten Masse $M_{c,d,\infty}$ an der Gesamtmasse M nach Erreichen des Gleichgewichts ('final fractional uptake') in Beziehung gesetzt werden:

$$f_s = \frac{M_{c,d,\infty}}{M} = \frac{M_{c,d,\infty}}{M_{c,d,\infty} + M_{c,w,\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{M_{c,w,\infty}}{M_{c,d,\infty}}} = \frac{1}{1 + \gamma} \quad (6.6)$$

Für $f_s \rightarrow 0$ bzw. $\gamma \rightarrow \infty$ geht das "geschlossene System" in ein "offenes" System über. D. h., die im Gleichgewicht in der Feststoffphase sorbierte Masse ist sehr klein gegenüber der in Lösung verbleibenden Masse. Die Konzentration in der die Feststoffpartikel umgebenden Lösung ist somit über die Dauer des Sorptionsvorgangs konstant. Gleichung (6.1) kann in diesem Grenzfall durch folgende Gleichung ersetzt werden:

$$\frac{M_{c,d}(t)}{M_{c,d,\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-D_a n^2 \pi^2 t / R^2} \quad (6.7)$$

Je höher f_s ist, desto schneller stellt sich im Batchsystem Gleichgewicht ein. Zur Überprüfung des Diffusionsmoduls wurden verschiedene Berechnungen mit f_s -Werten zwischen 0 und 0.9 durchgeführt (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Verwendete Parameter für die Berechnungen zur Verifizierung des analytischen Modells für die Intrapartikel-Diffusion für den Fall eines geschlossenen Batch-Systems.

| f_s | r_{sw} | n_{ext} | α |
|-------|------------|------------|----------|
| 0.0 | 0.0 | 1.0 | ∞ |
| 0.1 | 0.01106195 | 0.99510763 | 9. |
| 0.2 | 0.02488938 | 0.98905908 | 4. |
| 0.3 | 0.04266751 | 0.98138958 | 2.3333 |
| 0.4 | 0.06637168 | 0.97134670 | 1.5 |
| 0.5 | 0.09955752 | 0.95762712 | 1. |
| 0.6 | 0.14933628 | 0.93775934 | 0.6667 |
| 0.7 | 0.23230088 | 0.90641711 | 0.4286 |
| 0.8 | 0.39823009 | 0.84962406 | 0.25 |
| 0.9 | 0.89601770 | 0.71518987 | 0.1111 |

Nach Gl. (6.6) ist f_s von γ abhängig, das wiederum nach Gl. (6.5) von r_{sw} und K_d^* bzw. mit Gl. (6.4) von K_d , ρ_s und n_{ip} abhängig ist. Für die Berechnungen wurden folgende Werte gewählt: $K_d = 10$ L/kg, $n_{ip} = 0.1$ und $\rho_s = 2.5$ kg/L. Das Verhältnis von Feststoffmasse zu Lösungsvolumen wird im Programm-Modul für die Diffusion durch die Feststoffdichte und die Porosität bestimmt. Letztere kann über folgende Beziehung berechnet werden:

$$\begin{aligned} n_{ext} &= \frac{V_w}{V} = \frac{V_w}{V_w + V_p} \\ &= \frac{V_w}{V_w + \frac{V_s}{(1-n_{ip})}} = \frac{V_w}{V_w + \frac{M_s}{\rho_s (1-n_{ip})}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{r_{sw}}{\rho_s (1-n_{ip})}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

mit V_s und V_p als vom Feststoff bzw. von den Gesteinspartikeln (einschl. Intrapartikelporen) eingenommenes Volumen.

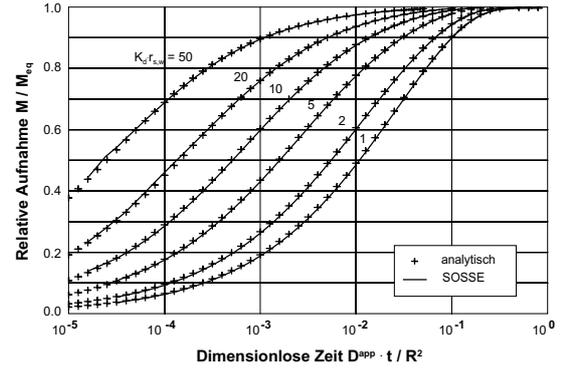


Abb. 6.1: Vergleich des Ergebnisses des analytischen Modells für die Intrapartikeldiffusion mit der analytischen Lösung nach CRANK (1975): Zeitlicher Verlauf der Schadstoffaufnahme in Feststoffpartikel für den Sonderfall eines geschlossenen Batchsystems ('finite bath').

Ein Vergleich der berechneten zeitlichen Verläufe des Sorptionsvorgangs mit den Ergebnissen der jeweils gültigen analytischen Lösung (Abb. 6.1) zeigt, daß in allen Fällen die mit dem Diffusionsmodul berechneten Kurven sich mit den Kurven der analytischen Berechnung decken. Die Approximation der zeitlich varierten Randbedingung (variable Konzentration in der die Feststoffpartikel umgebenden Lösung im Verlauf der Berechnung) durch eine Stufenfunktion (Gl. 4.26 und Abb. 4.6) kann demnach als zulässig bzw. als ausreichend exakte Näherung angesehen werden.

6.1.2 Vergleich mit einem numerischen Modell

Wie in Kap. 4.2.3.2 erläutert wurde, ist die Korngrößenverteilung des Aquifermaterials für die Kinetik der PAK-Sorption von großer Bedeutung. Das analytische Modell für die Intrapartikeldiffusion wurde daher so konzipiert, daß verschiedene Korngrößenklassen separat berücksichtigt werden können (Kap. 4.3.3.5). Um das Modell auch in dieser Hinsicht überprüfen zu können, wurden, da analytische Lösungen in diesem Fall nicht existieren, die von WU & GSCHWEND (1988) veröffentlichten Berechnungsergebnisse als Vergleich herangezogen. In diesem numerischen Experiment wird die diffusive Stoffaufnahme in ein aus vier unterschiedlichen Korngrößen ($f_{m(k)} = 0.25 \forall$ Korngrößen k) zusammengesetztes Aquifermaterial berechnet, wobei zwei verschiedene Korngrößenverteilungen betrachtet werden (Abb. 6.2). Verglichen werden eine "eng" ($20 \mu\text{m} \leq d_K \leq 200 \mu\text{m}$) und eine "weit" gestaffelte Verteilung ($6 \mu\text{m} \leq d_K \leq 660 \mu\text{m}$), mit einem geometrischen Mittelwert von jeweils $63 \mu\text{m}$. Weitere Parameter der Berechnung sind: $D_{aq} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $n_{ip} = 13\%$, $\rho_s = 2.5 \text{ kg/l}$, $K_d = 1233 \text{ L/kg}$, $r_{sw} = 8.11 \cdot 10^{-4}$, $n_{ext} = 0.99963$.

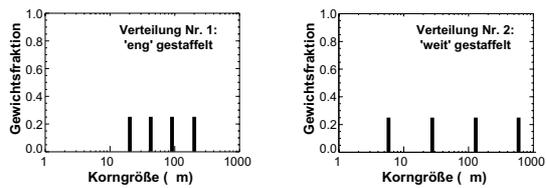
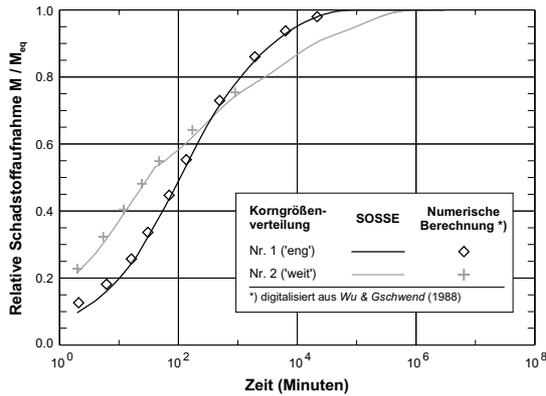


Abb. 6.2: Vergleich des Ergebnisse des analytischen Modells für die Intrapartikeldiffusion mit dem numerischen Modell von WU & GSCHWEND (1988): Zeitlicher Verlauf der Schadstoffaufnahme in die Feststoffpartikel in einem geschlossenen Batchsystem (oben) für zwei unterschiedliche, durch je 4 Klassen repräsentierte Korngrößenverteilungen (unten).

Wie in Abb. 6.2 zu sehen ist, stimmen die berechneten zeitlichen Verläufe der diffusionslimitierten Sorption in die Festphase für beide Korngrößenverteilungen mit den Ergebnissen von WU & GSCHWEND (1988) überein. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Behandlung des Aquifermaterials in Form von verschiedenen homogenen Einzelfractionen im Modell fehlerlos funktioniert. Auf eine Überprüfung des Modells hinsichtlich der Berücksichtigung mehrerer lithologischer Einzelfractionen wurde verzichtet, da hier modelltechnisch kein Unterschied zu der Behandlung verschiedener Korngrößen besteht.

6.2 1D-Transport

6.2.1 Lineare Retardation

Nachdem die Problematik der Berücksichtigung reaktiver Gleichgewichtsprozesse bereits ausführlich am Beispiel eines linear retardierten Tracers erläutert wurde (Kap. 5.3.2), ist es naheliegend, die Tauglichkeit des 'Parcel-tracking'-Verfahrens zunächst für diesen Fall zu überprüfen. Betrachtet wird der Transport durch eine Laborsäule ($\rho_s=2 \text{ kg/l}$, $n_e=0.3$). Es wird angenommen, daß der Sorptionsverteilungskoeffizient K_d des reaktiven Tracers im Mittel 0.15 L/kg beträgt. Nach Gl. (3.24) ergibt sich ein Retardations-

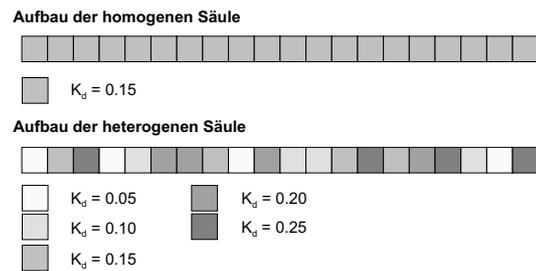
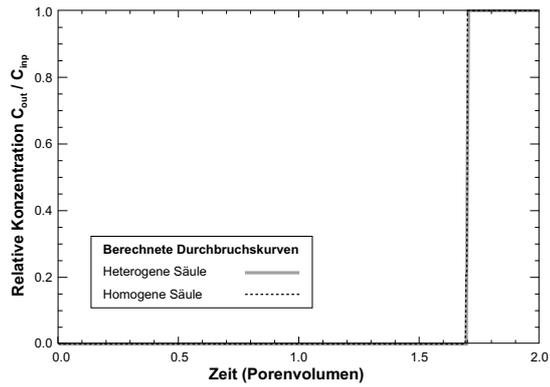


Abb. 6.3: Dispersionsfreier Transport einer linear retardierten Tracers: Vergleich der berechneten Durchbruchkurven für eine bzgl. der Durchlässigkeit heterogene Säule und eine effektive homogene (mittlere Durchlässigkeit) Säule.

faktor von 1.7. Wie Abb. 6.3 zeigt, stimmt die berechnete Durchbruchkurve (BTC) sowohl für den Fall einer homogenen Säule als auch bei einer heterogenen K_d -Wert-Verteilung mit dem berechneten Wert nahezu exakt überein - ein exakter, d. h. vollkommen plötzlicher ("senkrechter") Durchbruch ist mit dem numerischen Modell verständlicherweise (Zeitschritte!) nicht zu erreichen. Aufgrund der Ergebnisse für dieses Beispiel kann also davon ausgegangen werden, daß das 'Parcel-tracking'-Verfahren prinzipiell tauglich ist und die Zielsetzung in Bezug auf eine von numerischer Dispersion freie Berechnung des reaktiven Transports erfüllt.

In einem weiteren Beispiel zum linear retardierten

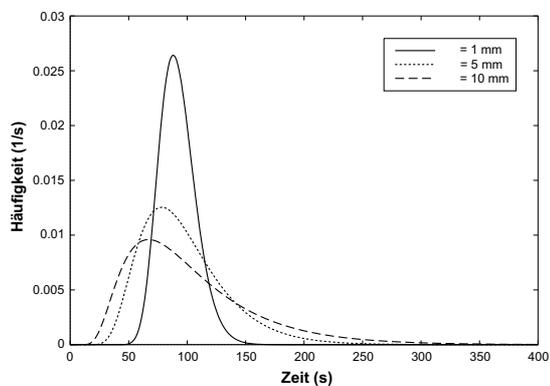


Abb. 6.4: Berechnete Verteilungen der Verweilzeiten in der Laborsäule.

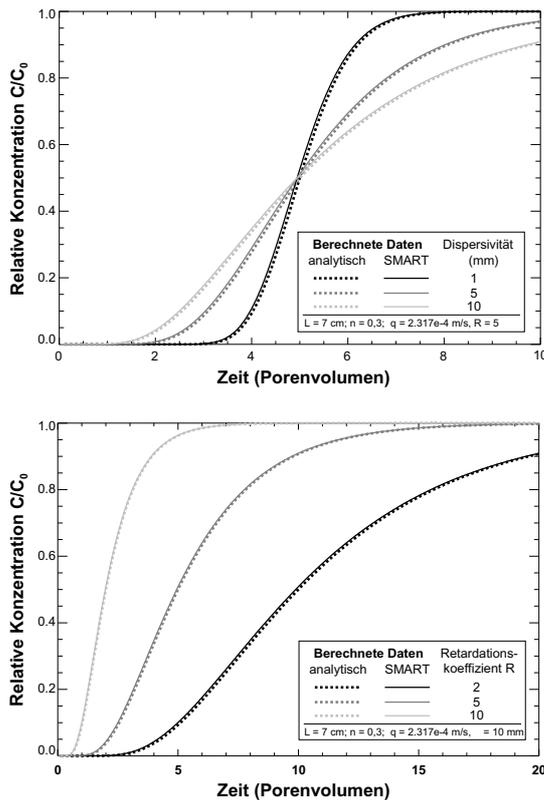


Abb. 6.5: Separate Berechnung des konservativen Transports und des Einflusses reaktiver Prozesse: Verifizierung des Verfahrens am Beispiel eines linear retardierten Tracers in einer Laborsäule. Dargestellt sind mit SMART berechnete Durchbruchkurven (BTC) für verschiedene Dispersivitäten α (oben) und Retardationsfaktoren R (unten) im Vergleich zu den analytisch berechneten BTC nach OGATA & BANKS (1961).

Transport soll das Prinzip der entkoppelten Berechnung von konservativem Transport und Reaktion getestet werden. Betrachtet wird wiederum der Transport durch eine Laborsäule (charakteristische Daten: siehe Abb. 6.5). Zur Berechnung des konservativen Transports, d. h. zur Bestimmung der Verteilung der Verweilzeiten, wird die analytische Lösung nach CRANK (1975) verwendet (Kap. 3.2.1), wobei drei unterschiedliche Längsdispersivitäten α_L (1, 5, und 10 mm) berücksichtigt werden (Abb. 6.4). Die Berechnung des reaktiven Transports wird, gemäß der in Kap. 5.5.1 beschriebenen Vorgehensweise, anhand einer über die maximale Verweilzeit des konservativen Tracers τ_{max} diskretisierten Säule für drei verschiedene Retardationsfaktoren R (2, 5 und 10) mit dem 1D-Transportmodul von SMART durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.5 dargestellt. Es zeigt sich, daß sowohl für variierende R -Werte als auch für unterschiedliche Dispersivitäten die mit SMART berechneten Durchbruchkurven identisch sind mit den nach OGATA & BANKS (1961) analytisch berechneten Vergleichskurven.

Nachdem die allgemeine Tauglichkeit des 1D-Transportmoduls am Beispiel eines linear retardierten Tracers nachgewiesen werden konnte, wird in den folgenden beiden Abschnitten auf die speziellen Anforderungen des PAK- und Tensid-Transports eingegangen.

6.2.2 Nichtlineare Retardation

PAK sind generell, auch in Anwesenheit von Tensiden (siehe Kap. 5.3.1: effektive Sorptionsisotherme), als nichtlinear retardierte Tracer anzusehen. Zur Verifizierung des Modells wird der dispersionsfreie Transport durch eine Laborsäule ($L = 9 \text{ cm}$; $v_f = 2.152 \text{ m/s}$; $n = n_e = 0.3$; $\rho_b = 1.89 \text{ kg/l}$) betrachtet. Als nichtlineare Sorptionsisotherme wird eine Freundlich-Isotherme angenommen, wobei zwei Fälle behandelt werden: $n_{fr} = 1.25$ (konkave Isotherme) und $n_{fr} = 0.75$ (konvexe Isotherme). K_{fr} ist $2 \text{ L}^{1.25} \mu\text{g}^{-0.25}/\text{kg}$ bzw. $2 \text{ L}^{0.75} \mu\text{g}^{0.25}/\text{kg}$. Im ersten Fall wird von einer zu Beginn der Berechnung "sauberen" Säule ($c_{w,in} = 0$) und einer konstanten Zugabekonzentration am Säuleinlauf ($c_{w,0} = 100 \mu\text{g/l}$) ausgegangen. Die für verschiedene räumliche und zeitliche Modelldiskretisierungen berechneten Durchbruchkurven sind in Abb. 6.6 dargestellt. Vergleichsdaten wurden mit dem 'local equilibrium model' (LEM) nach CRITTENDEN et al. (1986) analytisch berechnet. Es ist zu sehen, daß die Übereinstimmung zwischen Modell und analytischer Lösung in allen betrachteten Konfigurationen zufriedenstellend ist, eine exakte Berechnung jedoch eine zeitlich wie räumlich sehr feine Diskretisierung erfordert.

In den Berechnungen zum zweiten Fall, der mit $n_{fr} = 0.75$ eher dem PAK-Transport entspricht (Abb. 6.7), wird die Spülung ($c_{w,0} = 0$) einer anfänglich equilibrierten Säule ($c_{w,in} = 100 \mu\text{g/l}$) betrachtet. Die

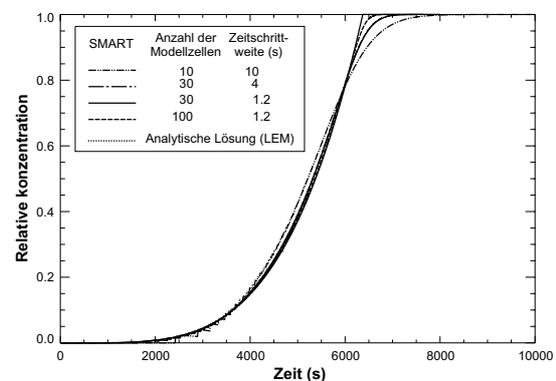


Abb. 6.6: Transport eines nichtlinear (Freundlich-Koeffizient $n_{fr} > 1$) retardierten Tracers: Mit SMART bei unterschiedlichen Modelldiskretisierungen berechnete Durchbruchkurven im Vergleich zum analytischen Modell LEM (CRITTENDEN et al., 1986).

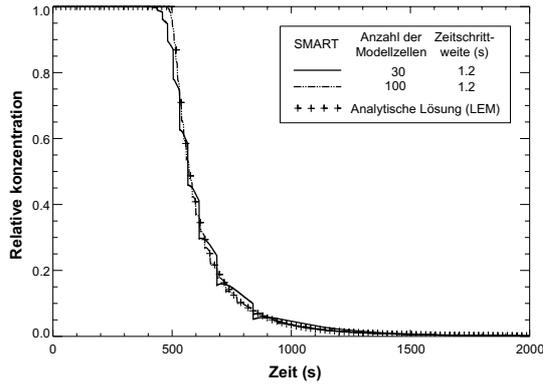


Abb. 6.7: Transport eines nichtlinear (Freundlich-Koeffizient $n_{fr} < 1$) retardierten Tracers: Mit SMART bei unterschiedlichen Modelldiskretisierungen berechnete Durchbruchkurven im Vergleich zum analytischen Modell LEM.

berechnete Abnahme der Tracerkonzentration im Säulenauslauf ist in Abb. 6.7 dargestellt. In diesem Fall neigt das Modell, auch bei einer relativ feinen Diskretisierung (30 Zellen, $\Delta t=1.2$ s), zu Oszillationen. Die Oszillationen lassen sich darauf zurückführen, daß die retardierte Transportgeschwindigkeit v_{ret} innerhalb der Modellzellen konstant ist und der Retardationsfaktor R aufgrund gemittelter (je Zelle) Konzentrationswerte berechnet wird (Kap. 5.3.1 und 5.3.4).

Bei weiteren numerischen Experimenten mit "Knick"-Sorptionisothermen im Hinblick auf die Beschreibung des Tensid-Transports konnten auch bei nochmals drastisch verfeinerter zeitlicher und räumlicher Diskretisierung keine oszillationsfreien Ergebnisse erreicht werden. Aus diesem Grund wurden die Validierungsrechnungen (Kap. 7) auf Fälle mit konstanter Tensid-Konzentration beschränkt und weitere Überlegungen zu einer Verbesserung des Modellkonzepts angestellt (Kap. 9).

6.2.3 Transport unter Ungleichgewichtsbedingungen

Für die Verifizierung des 1D-Transportmodells in Bezug auf die Beschreibung des Transports unter Ungleichgewichtsbedingungen wird der dispersionsfreie Transport von Phenanthren durch eine Laborsäule ($L = 9$ cm; $n = 0.39$; $n_e = 0.36$) betrachtet, welche mit einem lithologisch heterogen zusammengesetzten Sand ($\bar{d}_K = 0.4$ mm) gefüllt ist. Die angenommenen lithokomponentenspezifischen Parameter sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

Zur Berechnung der Vergleichsdaten wird das von LIEDL (1997b) entwickelte analytische Modell herangezogen. Es basiert auf der von ROSEN (1954) publizierten analytischen Lösung für ein homogenes poröses Medium und erweitert diese für die Anwen-

Tab. 6.2: Eingabeparameter der Modellverifizierung für den Transport bei Ungleichgewichtsbedingungen.

| Parameter | Einheit | Quarz | Sandstein | Helle Kalke | Dunkle Kalke |
|-----------|---------|-------|-----------|-------------|--------------|
| f_m | [%] | 70 | 4 | 16 | 10 |
| K_d | [L/kg] | 1.2 | 7.9 | 7.5 | 50.0 |
| ρ_s | [kg/l] | 2.65 | 2.65 | 2.73 | 2.73 |
| n_{ip} | [%] | 0.5 | 8.8 | 1.2 | 0.7 |
| m | [-] | 1.2 | 2.7 | 1.9 | 2.0 |

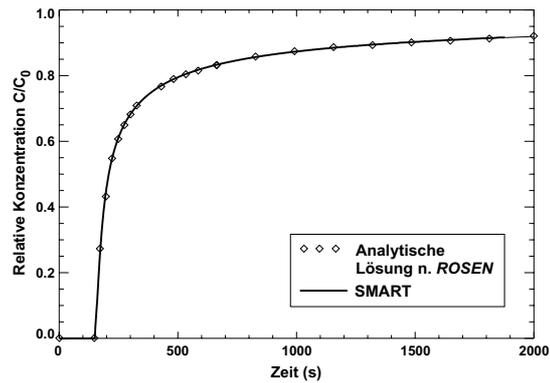


Abb. 6.8: Transport von Phenanthren in einer lithologisch heterogen gefüllten Laborsäule: Vergleich des SMART-Transportmoduls mit dem Modell von LIEDL (1997b).

dung auf heterogenes Aquifermaterial.

Wie Abb. 6.8 zeigt, stimmen die numerisch und analytisch berechneten Durchbruchkurven überein. Damit ist nachgewiesen, daß einerseits die Kopplung von advektivem und reaktivem Schritt, d. h. die Verteilung der Massen von den 'parcel' in die Modellzellen und zurück fehlerlos funktioniert, und daß andererseits die Unterscheidung von effektiver und gesamter Porosität korrekt implementiert ist.

Die Bedeutung der Porositäten zeigt der in Abb. 6.9 dargestellte Vergleich. Wird n der effektiven Porosität

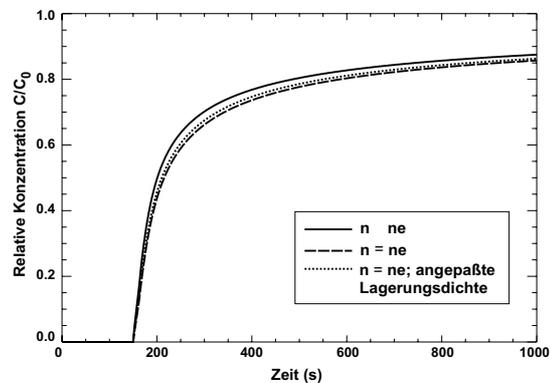


Abb. 6.9: Bedeutung von effektiver Porosität n_e und Gesamtporosität n für die Berechnung des Transports von Phenanthren in einer Laborsäule.

sität n_e gleichgesetzt, also kleiner angenommen, wird die Sorption erwartungsgemäß überschätzt, da dann die angenommene Feststoffmasse zu groß ist ($\rho'_b = (1 - n_e) \rho_s > \rho_b = (1 - n) \rho_s$). Wie aus Abb. 6.9 ersichtlich ist, wird die Sorption auch noch bei entsprechend angepaßter Lagerungsdichte ($\rho'_b = \rho_b$) überbewertet, was auf die Nichtberücksichtigung der Gleichgewichtsphase " $n - n_e$ " zurückzuführen ist. Zu beachten ist, daß die Abb. 6.9 dargestellten Unterschie-

de von einer Differenz in den Porositäten von weniger als 10% herrühren (siehe oben). Im Hinblick auf die Modellanwendung auf natürliche Aquifere, wenn aufgrund einer im allgemeinen makroskopischen Betrachtungsweise bzw. Interpretation der Aquiferstruktur größere Differenzen zwischen n und n_e auftreten, ist die Problematik von wesentlich größerer Bedeutung.

7 Validierung des Modellkonzepts für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden

7.1 Vorbemerkungen

Zur Validierung des in Kap. 4 vorgestellten konzeptionellen Modelles der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden relevanten Prozesse und Einflußgrößen werden Batch- und Säulenexperimente herangezogen und mit SMART simuliert. In den betrachteten Experimenten wurden Phenanthren (PHE) und das nicht-ionische Tensid Terrasurf G50 (TG50) als Vertreter der PAK bzw. der Tenside untersucht.

Anhand der Langzeit-Batchexperimente zur Sorption von PHE läßt sich die Eignung des zur mathematischen Beschreibung gewählten 'Two-region'-Sorptionmoduls, insbesondere des zur Beschreibung der Sorptionskinetik gewählten Intrapartikel-porendiffusionsmodells, überprüfen.

Durch die Simulation von Laborsäulenexperimenten zum Transport von PHE und TG50 sowie zum Transport von PAK in Anwesenheit von TG50 soll untersucht werden, inwieweit sich das postulierte System von Prozessen und Wechselwirkungen (Kap. 4.1) zur mathematischen Beschreibung des gemeinsamen Transports von PAK und Tensiden eignet. Hierbei soll auch geklärt werden, ob bei ausschließlicher Verwendung gemessener bzw. experimentell bestimmter lithokomponenten- und/oder substanzspezifischer Parameter die Ergebnisse der Säulenexperimente nachvollzogen werden können.

Ziel der nachfolgend dargestellten Validierungsrechnungen ist daher nicht die Validierung des Transportmodells SMART, sondern des für den konkreten Anwendungsfall des gekoppelten Transport von PAK und Tensiden entwickelten Prozeßverständnisses. Abweichungen zwischen berechneten und im Experiment gemessenen Durchbruchkurven sind dementsprechend als Anlaß zu nehmen, das konzeptionelle Modell zu überdenken bzw. zu verbessern.

7.2 Batch-Experimente zur Sorption organischer Schadstoffe

Für die Simulation der Langzeit-Batchexperimente wurde das 'Two-region'-Sorptionmodul (Kap. 4.3.3.4 und 4.3.3.5) mit einem Bilanzierungsmodul zu ei-

nem eigenständigen Programm namens SOSSE ('Simulator Of Solute Sorption Experiments') verknüpft. Mit diesem Modell wurden verschiedene Batch-Sorptionsexperimente simuliert.

7.2.1 Sorption von Phenanthren an lithologisch homogene Einzelfractionen

Hier werden die von KLEINEIDAM (1998) durchgeführten Batch-Experimente mit den Horkheimer Proben (Kap. 4.2.3.1) herangezogen. Die Modell-eingangsparameter sind den Arbeiten von TERTON (1994), GRATHWOHL & KLEINEIDAM (1995) sowie RÜGNER et al. (1997) entnommen und in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Bis auf den Tortuositätsfaktor $\tau_{f(j)}$ wurden alle Parameter der verschiedenen Lithokomponenten j durch unabhängige Messungen bestimmt. $\tau_{f(j)}$ wurde mit Ausnahme von Quarz durch Anpassung des von JÄGER (1997) entwickelten numerischen Modells BESSY für die nichtlinear retardierte Intrapartikel-Porendiffusion quantifiziert. SOSSE berücksichtigt die Tortuosität durch den Exponenten $m_{(j)}$ (siehe Gl. 4.24). Die mit der Beziehung

$$m_{(j)} = 1 + \frac{\ln \tau_{f(j)}}{\ln n_{ip(j)}} \quad (7.1)$$

ermittelten Werte sind ebenfalls in Tab. 7.1 aufgeführt.

Tab. 7.1: Physiko-chemische Parameter der lithologischen Sub-Komponenten der Horkheimer Probe; *fein* = feine Fraktion, 2–2.5 mm; *grob* = grobe Fraktion, 2.5–3.15 mm, Korngröße von Quarz und Stubensandstein ist 2–4 mm).

| Litho-Komponente | τ_f [–] | m [–] | ρ_s [kg/l] | n_{ip} [%] | K_{fr} [L/kg] | n_{fr} [–] |
|------------------|-----------------|------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| Qz | < 10 | < 1.4 | 2.65 | 0.13 | 1.4 | 0.97 |
| hK, fein | 59 | 1.92 | 2.73 | 1.2 | 20 | 0.75 |
| hK, grob | 47 | 1.87 | | | | |
| dK, fein | 88 | 1.90 | 2.73 | 0.7 | 182 | 0.67 |
| dK, grob | 135 | 1.99 | | | | |
| Ss | 71 | 2.75 | 2.65 | 8.8 | 30 | 0.66 |

Die Bestimmung von $\tau_{f(j)}$, wie auch die folgenden Berechnungen basieren auf der Annahme, daß der An-

teil der “schnellen” bzw. leicht zugänglichen Sorptionsplätze gering und für das Langzeitverhalten der Sorption unbedeutend ist ($f_{eq}=0$).

In den Berechnungen wird jeweils das geometrische Mittel des kleinsten und größten Korndurchmessers (siehe Tab. 7.1) als repräsentativer Wert angesetzt. Weiter werden, da das analytische Modell zur Berechnung der Intrapartikeldiffusion nur für lineare Sorptionsisothermen anwendbar ist (Kap. 4.3.3.5), die *Freundlich*-Sorptionsisothermen durch den Verteilungskoeffizienten $K_{d,\infty}$ bei Gleichgewichtsbedingungen ersetzt (Tab. 7.2):

$$K_{d,\infty} = K_{fr} \cdot c_{w,\infty}^{n_{fr}-1} \quad (7.2)$$

Die Konzentration in Lösung nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts $c_{w,\infty}$ hängt sowohl von den Sorptionsparametern als auch von dem verwendeten Massen-Lösungs-Verhältnis $r_{sw} = M_s/V_w$ und der PHE-Anfangskonzentration in Lösung $c_{w,in}$ ab. Zur Berechnung von $c_{w,\infty}$ muß folgende nichtlineare Massenbilanzgleichung gelöst werden:

$$M_e = M_{c,d,\infty} + M_{c,w} \quad \text{bzw.} \\ n_{ext} c_{w,in} = n c_{w,\infty} + n_{ext} r_{sw} K_{fr} c_{w,\infty}^{n_{fr}} \quad (7.3)$$

Die Berechnungsergebnisse (Abb. 7.1) zeigen, daß der zeitliche Verlauf der PHE-Aufnahme in die Feststoffpartikel für die hellen Kalke (Abb. 7.1a und b), die dunklen Kalke (Abb. 7.1c und d) und den Stubensandstein (Abb. 7.1e) sehr gut nachgebildet wird. Die notwendige Einführung einer linearen Ersatz-Sorptionsisotherme führt nur zu geringen Abweichungen. Das Ausmaß der Abweichungen ist dabei nicht nur vom Nichtlinearitätsgrad der Isotherme, sondern insbesondere auch von der Gleichgewichtskonzentration in Lösung $c_{w,\infty(phe)}$ und damit von $K_{d,\infty(phe,j)}$ abhängig. Dies zeigt ein Vergleich der Ergebnisse für Stubensandstein (Ss) und die dunklen Kalke (dK). Die Übereinstimmung ist für Ss besser als

Tab. 7.2: Spezifische Daten der Batch-Experimente und berechnete Ersatz-Verteilungskoeffizienten bei Einstellung des Gleichgewichts.

| Litho-Komponente | M_s [g] | V_w [mL] | r_{sw} [g/mL] | $c_{w(phe),0}$ [µg/l] | $K_{d,eq(phe,j)}$ [L/kg] |
|------------------|--------------|---------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Qz | 45.0 | 40.0 | 1.13 | 420 | 1.20 |
| hK, fein | 40.2 | 104.1 | 0.39 | 420 | 5.96 |
| hK, grob | 50.1 | 99.5 | 0.50 | 420 | 6.32 |
| dK, fein | 25.1 | 108.4 | 0.23 | 420 | 60.67 |
| dK, grob | 35.3 | 105.5 | 0.33 | 420 | 71.72 |
| Ss | 22.1 | 50.1 | 0.45 | 420 | 5.98 |

für die dK, obwohl $n_{fr(Ss)} < n_{fr(dK)}$ ist. Da der Sorptionsverteilkoeffizient $K_{d(phe,dK)}$ größer als $K_{d(phe,Ss)}$ ist und entsprechend $c_{w,\infty(phe,dk)}$ kleiner als $c_{w,\infty(phe,Ss)}$, ist die Konzentrationsspanne im Verlauf des Experiments bei den dK höher und als Folge davon sind die Abweichungen zwischen linearem und nichtlinearem Modell größer. Wie in den Abb. 7.1c und d am Beispiel der dK zu sehen ist, kann eine bessere Anpassung erzielt werden, wenn größere Tortuositätsfaktoren angesetzt werden.

Aufgrund der in Kap. 4.2.3.1 beschriebenen besonderen Eigenschaften von Quarz, ist die Anwendung des Intrapartikel-Porendiffusionsmodells für die Beschreibung der Sorption an/in Quarz problematisch. Die Sorption erfolgt sehr viel schneller als eine Abschätzung von D_e nach Gl. (4.24) ergeben würde. Aus der Anpassung des Intrapartikel-Porendiffusionsmodells an die gemessenen Werte des zeitlichen Verlaufs der Sorption ergibt sich eine Diffusivität $D' \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$. Für die gemessene Intrapartikelporosität $n_{ip}=0.13\%$ (Tab. 7.1) würde dies zu einem (physikalisch unsinnigen) Tortuositätsfaktor $\tau_{f(Qz)} < 1$ führen ($m_{(Qz)} < 1$). Um eher realistische $\tau_{f(Qz)}$ - bzw. $m_{(Qz)}$ -Werte zu erhalten, müssen entsprechend größere $n_{ip(Qz)}$ -Werte angesetzt werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 7.1f ($n_{ip(Qz)}=0.5\%$, $m_{(Qz)}=1.2$). Eine weitere Möglichkeit der Modellanpassung ergibt sich, wenn angenommen wird, daß infolge der in Kap. 4.2.3.1 angesprochenen organischen Ablagerungen auf den Quarzkörnern eine relativ große Gleichgewichtsfraction “schneller” Sorptionsplätze $f_{eq(Qz)} = 20\%$ existiert (Abb. 7.1f).

Welche Interpretation hier vorzuziehen ist, läßt sich mangels “früher” Meßwerte nicht abschließend beurteilen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von SCHÜTH (1994), der bei Sanden mit hohem Quarzanteil eine gute Anpassung ebenfalls nur mit Einführung einer Gleichgewichtsfraction erreichte, ist jedoch zu vermuten, daß die an der Kornoberfläche liegenden Sorptionsplätze im Falle von Quarz nicht vernachlässigt werden dürfen. In den Kapiteln zur Beschreibung des PHE-Transports in Laborsäulen wird auf die vorgenannten Interpretationsalternativen Bezug genommen. Der Einfachheit halber werden dazu die Kürzel “Qz ohne Gl.gew.” und “Qz mit Gl.gew.” eingeführt.

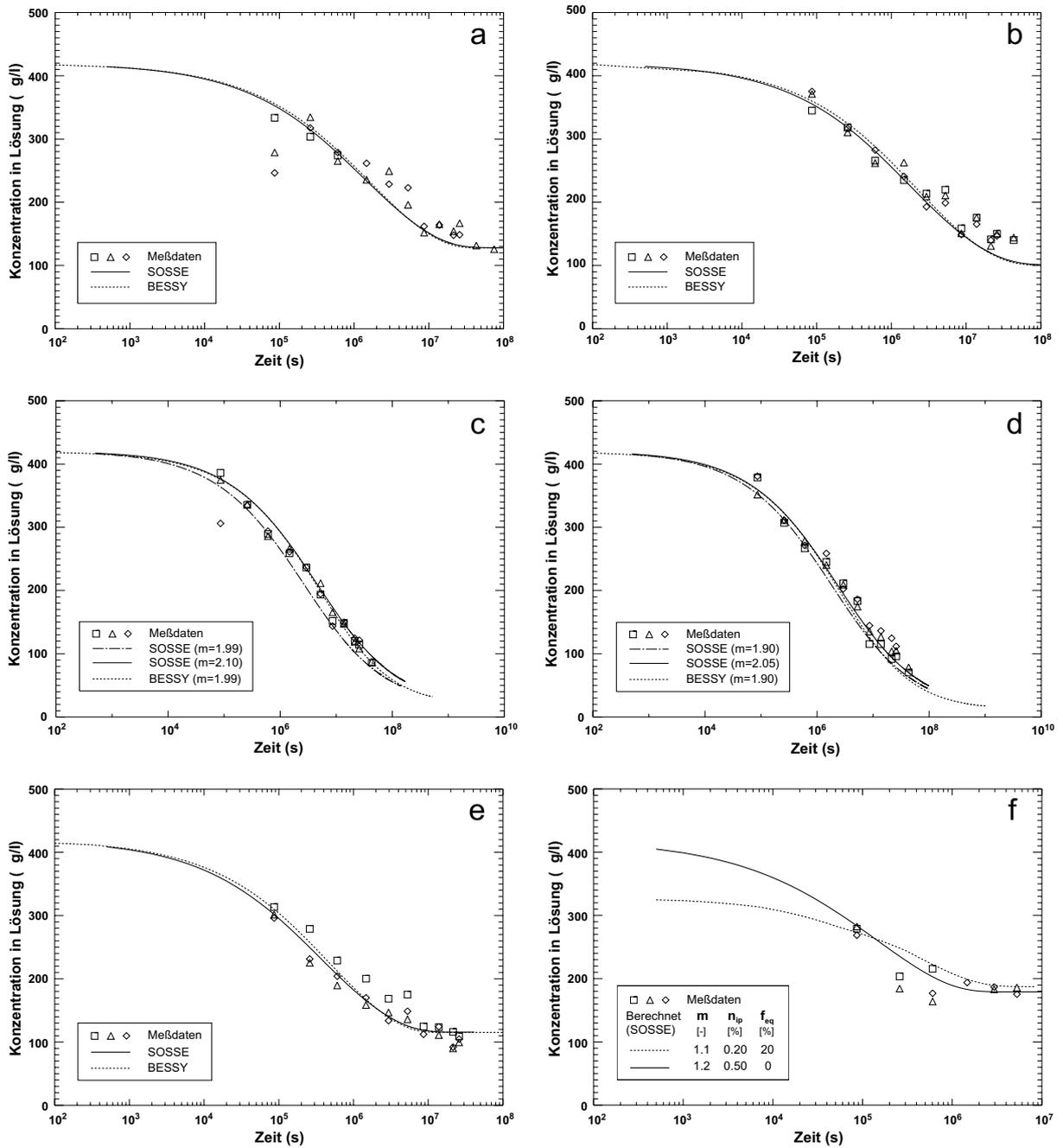


Abb. 7.1: Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Sorption von PHE an verschiedene lithologische Einzelkomponenten des Neckarkieses mit dem analytischen Sorptionsmodell SOSSE: (a) helle Kalke - feine Fraktion, (b) helle Kalke - grobe Fraktion, (c) dunkle Kalke - feine Fraktion, (d) dunkle Kalke - grobe Fraktion, (e) Stubensandstein, (f) Quarz. Dargestellt ist die Abnahme der Konzentration $c_{w(phe)}$ in der Batchlösung. Den Berechnungsergebnissen sind die Meßwerte sowie die mit dem numerischen Modell BESSY berechneten Konzentrationsabnahmen gegenübergestellt.

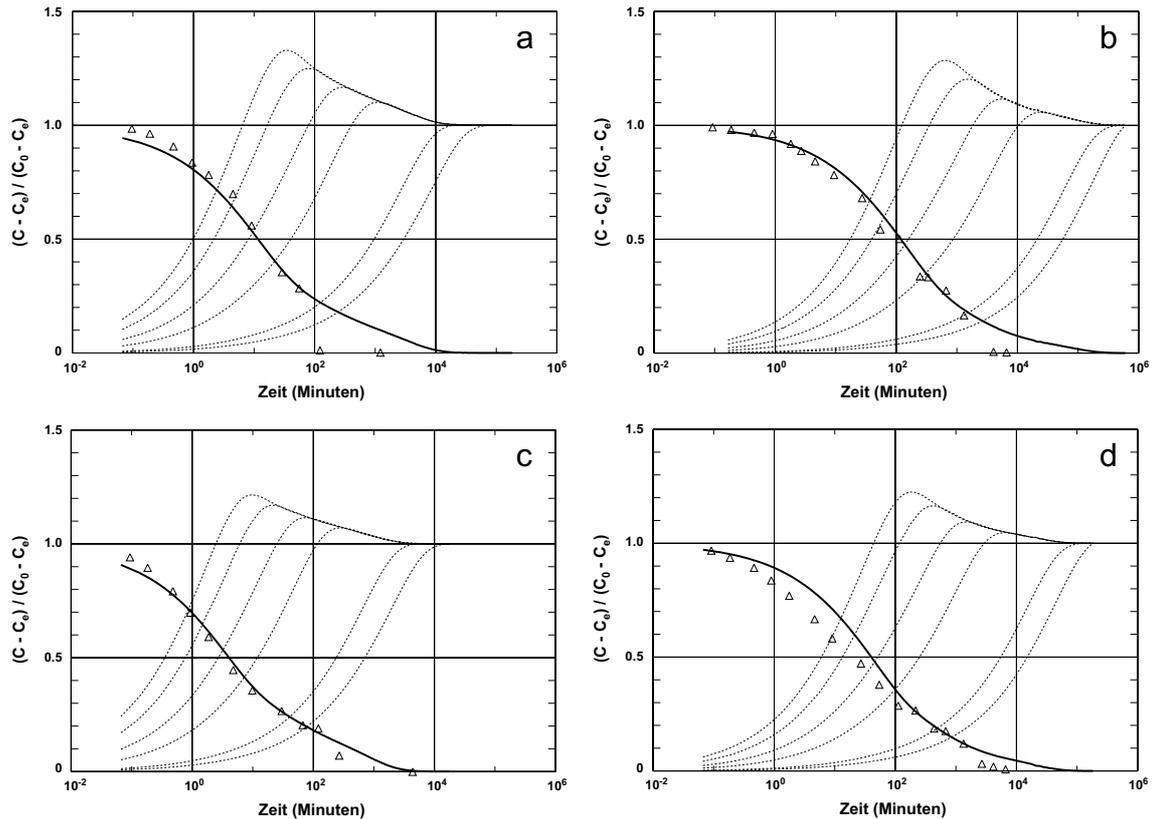


Abb. 7.2: Simulation der Batch-Sorptionsexperimente von WU & GSCHWEND (1986) mit dem Intrapartikeldiffusionsmodell: (a) PCBen an IS, (b) PCBen an NRS, (c) TeCB an IS, (d) TeCB an NRS. Dargestellt ist die relative Abnahme der Schadstoffkonzentration in Lösung (durchgezogene Linien) sowie der Verlauf der relativen Schadstoffaufnahme in die Bodenpartikel der einzelnen Korngrößenfraktionen (gepunktete Linien).

7.2.2 Sorption von Tetrachlorbenzen und Pentachlorbenzen an natürliches Aquifermaterial

Als ein weiteres Beispiel für die Sorption organischer Schadstoffe an natürlichem, in diesem Fall jedoch physiko-chemisch heterogenem Aquifermaterial wird das Intrapartikeldiffusionsmodell auf die von WU & GSCHWEND (1986) durchgeführten Versuche zur Sorption von 1,2,3,4-Tetrachlorbenzen (TeCB) und Pentachlorbenzen (PCBen) an natürliche Sedimente/Böden angewendet. Die Betrachtungen beschränken sich hierbei auf die Batch-Experimente mit einem von der Amerikanischen Umweltschutzbehörde (EPA) verwendeten Standard-Boden ('Iowa soil', IS; EPA-10) und einem Flußsediment ('North River sediment', NRS). Da beide Materialien einen relativ weiten Korngrößenbereich aufweisen, werden in der Berechnung sechs unterschiedliche Korngrößenklassen berücksichtigt (Tab. 7.3). Die lithologische Zusammensetzung des Materials ist in WU & GSCHWEND (1986) nicht beschrieben, so daß hier keine lithologische Trennung des Materials vorgezogen werden kann und die von WU & GSCHWEND (1986) bestimmten Parameter für die Gesamtprobe verwen-

det werden. Die Diffusionskoeffizienten in Wasser von TeCB ($7.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) und PCBen ($7.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) wurden nach HAYDUK & LAUDIE (1974) abgeschätzt (siehe Gl. 3.13).

Die in Abb. 7.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß mit konstanten bodenspezifischen Parametersätzen die Sorption unterschiedlicher Substanzen zeitlich korrekt wiedergegeben werden kann. Eine Voraussage über das Sorptionsverhalten anderer organischer Verbindungen an die verwendeten Bodenmaterialien ist damit möglich. Betrachtet man den Verlauf der relativen Schadstoffaufnahme in die einzelnen Korngrößenklassen, so wird deutlich, daß sie einerseits sehr un-

Tab. 7.3: Gewichtsanteile der verschiedenen Korngrößenfraktionen (angegeben in μm) nach WU & GSCHWEND (1986) sowie in den Berechnungen verwendete mittlere Kornradien R_K (μm).

| Bodenmaterial | Gewichtsanteile in % | | | | | |
|---------------|----------------------|---------|--------|-------|-------|------|
| | > 840 | 840-177 | 177-88 | 88-53 | 53-28 | < 28 |
| Iowa Soil | 4 | 32 | 15 | 15 | 27 | 8 |
| North River | 1 | 19 | 23 | 18 | 15 | 23 |
| R_K | 420 | 254 | 66 | 35 | 20 | 14 |

terschiedliche Zeitskalen aufweisen und andererseits, mit Ausnahme der größten Korngrößenklasse, im Verlauf des Experiments mehr Schadstoff aufgenommen wird als es nach Einstellung des Gleichgewichts der Fall ist. Würde man die "kleinen" Korngrößenklassen, in welche der Schadstoff sehr schnell aufgenommen wird, durch eine Gleichgewichtsfraktion berücksichtigen, bliebe diese Zwischenspeicherfunktion unberücksichtigt.

7.3 Transport von Phenanthren und Terrasurf G50 in Laborsäulen

Zur Überprüfung des 1D-Transportmoduls von SMART, insbesondere des konzeptionellen Modelles der reaktiven Prozesse Kap. 4.1, werden verschiedene von DANZER (1998) durchgeführte Laborsäulenversuche mit SMART simuliert. Dabei werden zunächst Versuche zum Transport von Phenanthren (PHE) behandelt. Hinsichtlich der Beschreibung des Säulenmaterials (Zusammensetzung, Bodenparameter) bilden die Ergebnisse dieser Berechnungen die Grundlage für die weiteren Berechnungen zum Transport von TG50 und dem Transport von PHE in Anwesenheit von TG50.

7.3.1 Ermittlung der transportrelevanten Bodenparameter

Alle im folgenden behandelten Experimente zum Transport von PHE und TG50 wurden von DANZER (1998) in mit Neckarsand des Korngrößenbereiches 0.25–1 mm (Tübinger Proben, Kieswerk Hirschau) gefüllten Edelstahlsäulen mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Länge von 7 bzw. 9 cm durchgeführt. Die in den Berechnungen verwendeten materialspezifischen Parameter der lithologischen Subkomponenten helle Kalke (hK), dunkle Kalke (dK) und Keupersandstein (Ks) der Neckarsandprobe sind den Arbeiten von RÜGNER (1998a) und RÜGNER et al. (1997) entnommen (Tab. 7.4). Für Quarz (Qz) wurde auf die Ergebnisse der Berechnungen zu den Batch-

Tab. 7.4: Physiko-chemische Parameter und Gewichtsanteile der Lithokomponenten der Tübinger Probe.

| Litho-Komponente | $f_{m(j)}$ [%] | Dichte [kg/l] | A_s [m^2/g] | n_{ip} [%] | m [–] |
|------------------|----------------|---------------|-------------------|--------------|---------|
| Qz | 70 | 2.65 | 0.2 | 0.13 | < 1.4 |
| hK | 15 | 2.73 | 2.6 | 1.60 | 2.1 |
| dK | 10 | 2.73 | 1.0 | 0.57 | 2.0 |
| Ks | 5 | 2.65 | 4.6 | 8.00 | 2.1 |

Experimenten zurückgegriffen (Kap. 7.2.1). Die Gewichtsanteile $f_{m(j)}$ der Lithokomponenten j wurden von DANZER (1998) für eine Bodenprobe bestimmt.

Die Freundlich-Isothermenparameter für die Sorption von PHE an die lithologischen Einzelfractionen sind ebenfalls der Arbeit von RÜGNER (1998a) entnommen und werden, in ähnlicher Weise, wie in Kap. 7.2.1 beschrieben, entsprechend der in den Säulenversuchen verwendeten PHE-Zugabekonzentration $c_{w,0(phe)} = 50 \mu g/l$ durch einen Verteilungskoeffizienten K'_d ersetzt (Tab. 7.5). Zu beachten ist, daß für Quarz nur aus den Horkheimer Proben ermittelte Sorptionsisothermenparameter zur Verfügung stehen.

Im Unterschied zu den Betrachtungen zur PHE-Sorption im Rahmen der Batch-Experimente, in denen im wesentlichen der langfristige Verlauf der Schadstoffaufnahme durch Intrapartikeldiffusion beobachtet wird, ist bei den Laborsäulenversuchen insbesondere von Interesse, die Sorptionskinetik zu Beginn der Schadstoffaufnahme zu charakterisieren. Folglich kann der Beitrag "schneller" Sorptionsplätze nicht, wie im Fall der Batch-Experimente, von vornherein als unbedeutend angesehen werden. Eine Abschätzung des Verhältnisses von "schnellen" (leicht zugänglichen) und schwer zugänglichen Sorptionsplätzen im Innern der Gesteinspartikel auf der Basis meßbarer Parameter erscheint dabei nur über das Verhältnis von äußerer Kornoberfläche zur Oberfläche der Intrapartikelporen möglich. Es wird also vereinfacht angenommen, daß alle erreichbaren Sorptionsplätze gleichmäßig über die Gesamtoberfläche der Feststoffpartikel verteilt sind. Die Kornoberfläche A_{ext} kann unter der Annahme kugelförmiger Kornpartikel in Abhängigkeit vom Korndurchmesser d_K für jede Lithokomponente j bestimmt werden durch

$$A_{ext(j)} = \frac{\kappa \cdot A_{Kugel}}{M_{Kugel}}$$

Tab. 7.5: Freundlich-Isothermen-Parameter der Sorption von PHE an die lithologischen Einzelkomponenten der Tübinger Probe.

| Litho-Kompon. | Versuch Nr. | K_{fr} [L/kg] | n_{fr} [–] | $c_{w,0(phe)}$ [$\mu g/l$] | $K'_{d(phe,j)}$ [L/kg] |
|------------------|-------------|-----------------|--------------|------------------------------|------------------------|
| Qz ^{*)} | 1 | 1.4 | 0.97 | 50 | 1.2 |
| hK | 1 | 62 | 0.83 | 50 | 31.9 |
| hK | 2 | 58 | 0.75 | 50 | 21.8 |
| hK | 3 | 54 | 0.72 | 50 | 18.1 |
| dK | 1 | 125 | 0.70 | 50 | 38.7 |
| dK | 2 | 156 | 0.72 | 50 | 52.2 |
| dK | 3 | 108 | 0.76 | 50 | 42.2 |
| Ks | 1 | 78 | 0.75 | 50 | 29.3 |

^{*)} Isothermenparameter für die Horkheimer Proben (Tab. 7.1)

$$= \frac{6 \cdot \kappa}{\bar{d}_K (1 - n_{ip(j)}) \rho_{s(j)}} \quad (7.4)$$

wobei mit κ ein Rauigkeitsfaktor eingeführt wird, der der größeren Fläche einer rauhen Kornoberfläche gegenüber der Oberfläche einer glatten Kugel Rechnung trägt:

$$\kappa = \frac{A_{Korn}}{A_{Kugel}} \quad (7.5)$$

Mit der lithokomponentenspezifischen Gesamtoberfläche $A_{s(j)}$ (Tab. 7.4) kann unter Verwendung von Gl. (7.4) die Fraktion der "schnellen" Sorptionsplätze bestimmt werden:

$$f_{eq(j)} = \frac{A_{ext(j)}}{A_{s(j)}} \quad (7.6)$$

Als repräsentative Korngröße der verwendeten Korngrößenfraktion von 0.25–1 mm wird, wie in den Betrachtungen zu den Batch-Experimenten, das geometrische Mittel des kleinsten und größten Korndurchmessers $\bar{d}_K=0.5$ mm angesetzt. Dies entspricht der Annahme einer auf der logarithmischen Skala linearen Verteilung der Korngrößen innerhalb des Korngrößenbereichs. Mit \bar{d}_K und den experimentell bestimmten spezifischen Gesamtoberflächen und Intrapartikelporositäten der einzelnen Lithokomponenten (Tab. 7.4) ergeben sich die in Tab. 7.6 aufgeführten Gleichgewichtsfractionen $f_{eq(j)}$.

Die hydraulischen Säulenparameter wurden von DANZER (1998) jeweils im Rahmen eines Tracer-Vorversuchs ermittelt. Die Gesamtporosität n der Säulenfüllung wurde gravimetrisch bestimmt über die Beziehung

$$n = 1 - \frac{M_s}{V \bar{\rho}_s} \quad (7.7)$$

mit M_s als Feststoffeinwaage und V als Säulenvolumen. Für die mittlere Feststoffdichte $\bar{\rho}_s$ wurde über die ermittelten Gewichtsfractionen der Lithokomponenten $f_{m(j)}$ und deren Feststoffdichten $\rho_{s(j)}$ ein Wert von 2.66 g/cm^3 berechnet.

Tab. 7.6: Berechnete Gleichgewichtsfractionen $f_{eq(j)}$ (in %) der lithologischen Einzelkomponenten für verschiedene Rauigkeitsfaktoren κ bei einem Korndurchmesser $\bar{d}_K=0.5$ mm.

| Litho-Komponente | $f_{eq(j)}$ | | |
|------------------|-------------|------------|------------|
| | $\kappa=1$ | $\kappa=2$ | $\kappa=5$ |
| Qz | 2.22 | 4.35 | 10.22 |
| hK | 0.17 | 0.34 | 0.85 |
| dK | 0.44 | 0.88 | 2.16 |
| Ks | 0.11 | 0.21 | 0.53 |

Die effektive Porosität n_e wurde bestimmt durch

$$n_e = \frac{PV_e}{V} = \frac{t_{0.5} Q}{V} \quad (7.8)$$

wobei PV_e das effektive Porenvolumen, $t_{0.5}$ die Experiment-Laufzeit bis zum 50%-Durchbruch ($c_w/c_{w,0}=0.5$) am Säulenauslauf und Q der Wasservolumenstrom durch die Säule ist.

Der longitudinale Dispersionskoeffizient D_L wurde durch Anpassung der Advektions-Dispersionsgleichung nach OGATA & BANKS (1961) an die gemessene Durchbruchkurve des konservativen Tracers bestimmt. Aus D_L kann durch Umstellung von Gl. (3.22) die Längsdispersivität α_L berechnet werden. Die hydraulischen Parameter aller im folgenden betrachteten Laborsäulenversuche sind in Tab. 7.7 zusammengefaßt.

7.3.2 PAK-Transport

7.3.2.1 Transport in lithologischen Einzelfraktionen

Wie aus Tab. 7.5 ersichtlich ist, streuen die für die hellen und dunklen Kalke ermittelten PHE-Sorptionsisothermen beträchtlich. Auch für Quarz liegen, wie die Batch-Betrachtungen zeigen, keine eindeutigen Parameter vor (Abb. 7.1f). Um die Bedeutung dieser Parameterunschärfe abzuschätzen, wird zunächst der Transport von PHE in physiko-chemisch homogenen Säulen (jeweils mit einer Lithokomponente gefüllt) simuliert und die verschiedenen Eingabeparameteralternativen miteinander verglichen. Die hierbei verwendeten hydraulischen Parameter entsprechen den für die reale (lithologisch heterogene) Laborsäule experimentell bestimmten Werten. Für die Gleichgewichtsfractionen $f_{eq(j)}$ werden zunächst die einer glatten Kornoberfläche ($\kappa = 1$) entsprechenden Werte (siehe Tab. 7.6) angenommen (Ausnahme: Berechnung für Quarz mit $f_{eq(Qz)}=20\%$). Die berechneten PHE-Durchbruchkurven sind in Abb. 7.3, jeweils im Vergleich zu der im "realen" Laborsäulenversuch gemessenen Durchbruchkurve, dargestellt. Es wird deutlich, daß die unterschiedlichen Eingabeparameter, insbesondere für Qz, zu nennenswerten Unterschieden in den berechneten BTCs führen. Vergleicht man die BTCs in den 4 Lithokomponenten, so fällt auf, daß die BTCs in den Lithokomponenten mit geringer Intrapartikelporosität (hK, dK und Qz; siehe Tab. 7.4) eine ähnliche Charakteristik aufweisen, während die für den weit poröseren Keupersandstein berechnete BTC auf eine sehr viel stärkere PHE-Sorption hinweist. Die Intrapartikelporosität scheint daher eine weit größere Bedeutung für den PHE-Transport unter Ungleichgewichtsbedingungen zu haben als die Sorptionsisothermenparameter. Dies belegt auch die Ähnlichkeit der

Tab. 7.7: Hydraulische Parameter der Säulenexperimente.

| Nr. | Beschreibung des Experiments | $t_{0.5}$ [s] | v_f [m/s] | L [cm] | n [-] | n_e [-] | α_L [mm] |
|-----|--|------------------|-----------------------|-----------|----------|--------------|--------------------|
| 1 | reiner PHE-Transport | 149.2 | $2.152 \cdot 10^{-4}$ | 9 | 0.39 | 0.36 | 0.8 |
| 2 | reiner TG50-Transport ("unter CMC_e ") | 543.9 | $1.064 \cdot 10^{-4}$ | 9 | 0.40 | 0.37 | 0.6 |
| 3 | reiner TG50-Transport ("Stufen"-Versuch) | 669.2 | $1.064 \cdot 10^{-4}$ | 9 | 0.40 | 0.37 | 0.6 |
| 4 | gekoppelter PHE/TG50-Transport ($s_{0(TG50)}=250$ mg/l) | 104.5 | $2.228 \cdot 10^{-4}$ | 7 | 0.42 | 0.33 | 0.8 |
| 5 | gekoppelter PHE/TG50-Transport ($s_{0(TG50)}=500$ mg/l) | 120.2 | $2.133 \cdot 10^{-4}$ | 7 | 0.39 | 0.37 | 1.5 |
| 6 | gekoppelter PHE/TG50-Transport ($s_{0(TG50)}=750$ mg/l) | 90.1 | $2.317 \cdot 10^{-4}$ | 7 | 0.39 | 0.30 | 1.1 |

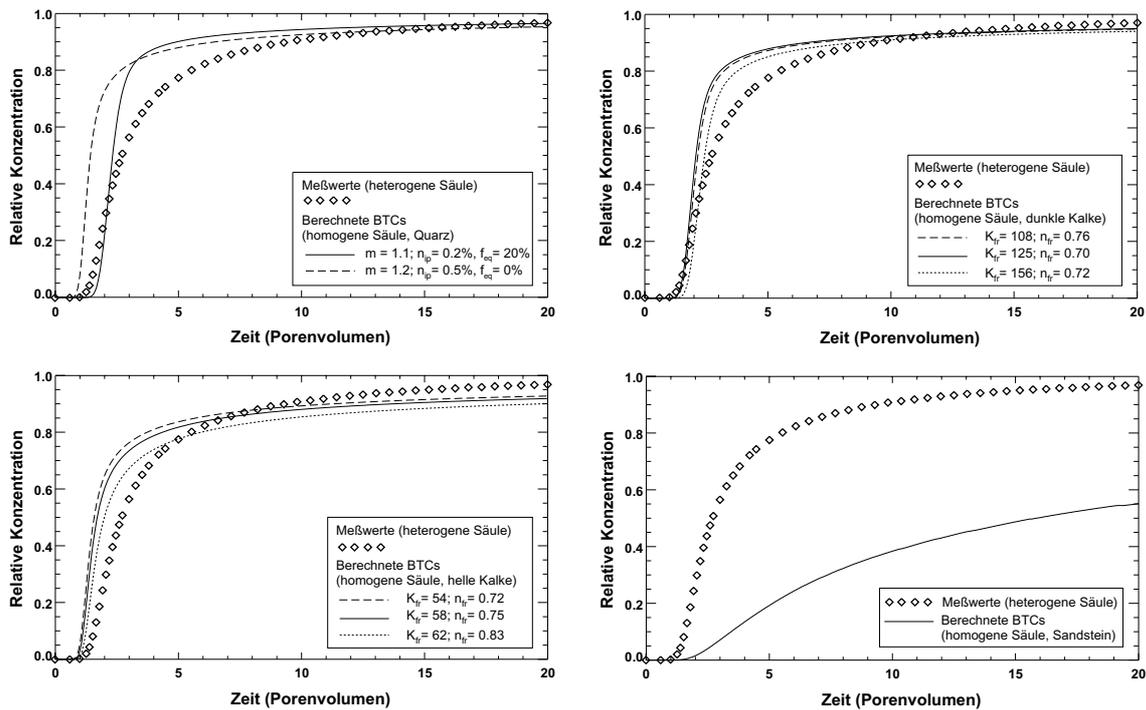


Abb. 7.3: Berechnete PHE-Durchbruchskurven (BTCs) bei Annahme einer homogenen, aus jeweils einer lithologischen Einzelkomponente bestehenden Säulenfüllung: Einfluß der variierenden Eingangparameter. Oben links: BTCs in Quarz für die gemäß den Batch-Experimenten (Kap. 7.2.1) in Frage kommenden Alternativen "Qz ohne Gl.gew." und "Qz mit Gl.gew.". Oben rechts: BTCs in dunklen Kalken für verschiedene Sorptionsisothermen (Tab. 7.5). Unten links: BTCs in hellen Kalken für verschiedene Sorptionsisothermen (Tab. 7.5). Unten rechts: BTC in Keupersandstein.

BTCs in Quarz und dunklen Kalken trotz der sehr unterschiedlichen $K'_{d(PhE,j)}$ -Werte.

Im Hinblick auf die Validierung des Modells ist die Tatsache von Bedeutung, daß die berechneten BTCs ein stärkeres Tailing aufweisen als die gemessene BTC, so daß für die heterogene Säule ebenfalls keine Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Durchbruchskurve zu erwarten ist. Daher wird zunächst der Einfluß weiterer, ebenfalls als unscharfe Größen zu betrachtende Parameter untersucht.

Abbildung 7.4 zeigt den Einfluß des Rauigkeitsfaktors κ bzw. der mit κ verbundenen Änderung der Gleichgewichtsfraction f_{eq} (Tab. 7.6) am Beispiel der

dunklen Kalken und des Keupersandsteins. Für die dunklen Kalken zeigt sich infolge des hohen Sorptionsverteilungskoeffizienten (Tab. 7.5) und der vergleichsweise geringen spezifischen Gesamtoberfläche $A_{s(dK)}$ (Tab. 7.4) eine starke Veränderung der PHE-BTC (Abb. 7.4, oben), wobei der bisher angenommene Wert $\kappa=1$ plausibel erscheint. Bei Keupersandstein (kleinerer $K'_{d(PhE,Ks)}$ -Wert, große Oberfläche $A_{s(Ks)}$) wirkt sich eine Änderung von κ nur wenig aus (Abb. 7.4, unten).

Weitere unscharfe Modelleingabeparameter sind der Sorptionsverteilungskoeffizient bzw. die Sorptionsisothermenparameter für Quarz. Wie bereits erwähnt, wurden diese nur anhand der Horkheimer Proben,

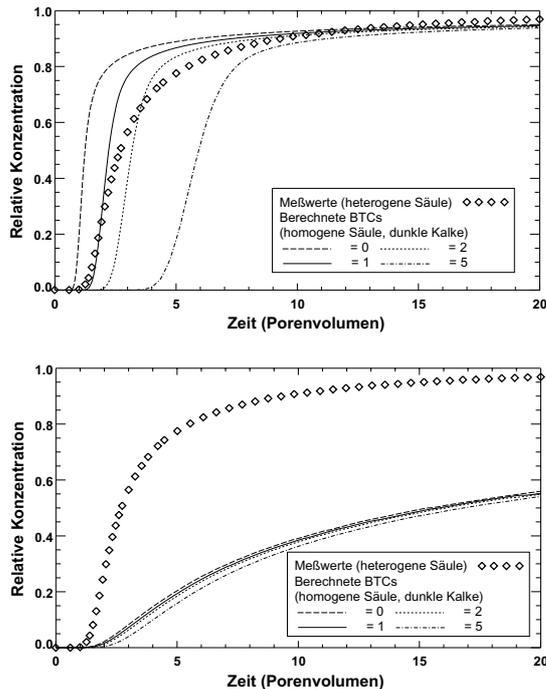


Abb. 7.4: Einfluß des Rauigkeitsbeiwerts κ auf die PHE-Durchbruchkurven in dunklen Kalksteinen (oben) und Keupersandstein (unten).

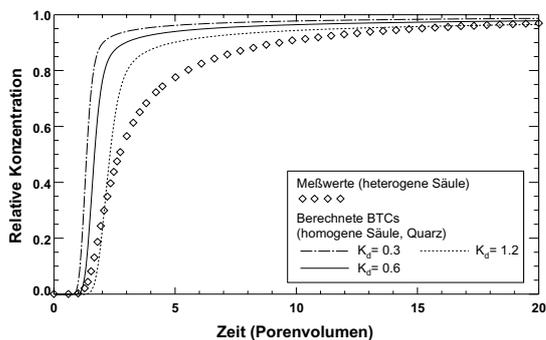


Abb. 7.5: Einfluß des Sorptionsverteilungskoeffizienten $K_{d(phe,Qz)}$ auf den PHE-Transport in Quarz.

nicht jedoch für das in den Laborsäulenversuchen verwendete Tübinger Material ermittelt. Wie in Kap. 4.2.3.1 bereits erläutert wurde, ist es wahrscheinlich, daß die Sorptionsparameter von Quarz von Ort zu Ort variieren. Die Auswirkung einer $K_{d(phe,Qz)}$ -Wert-Änderung innerhalb einer nach RÜGNER (1998b) denkbaren Bandbreite zwischen 0.3 und 1.2 L/kg für “Qz mit Gl.gew.” (Kap. 7.2.1) zeigt Abb. 7.5.

7.3.2.2 Transport in lithologisch heterogenem Material

Nach den Parameterstudien für die lithologischen Einzelkomponenten wird der PHE-Transport in der realen Laborsäule, welche mit natürlichem, aus verschiedenen Lithokomponenten zusammengesetztem Aquifer-

material gefüllt ist, betrachtet. Für die Sorption von PHE an die Lithokomponenten hK und dK werden Mittelwerte aus den jeweils 3 zur Verfügung stehenden $K'_{d(phe,j)}$ -Werten (Tab. 7.5) angesetzt (hK: 23.9 L/kg; dK: 44.4 L/kg). Für Quarz wird die in Kap. 7.2.1 beschriebene Interpretation “Qz mit Gl.gew.” gewählt. Die Gleichgewichtsfractionen f_{eq} der drei anderen Lithokomponenten entsprechen den Werten für $\kappa=1$ (Tab. 7.6). Als Gewichtsanteile $f_{m(j)}$ der einzelnen Lithokomponenten j werden die von DANZER (1998) bestimmten Werte angesetzt (Tab. 7.4). Wie Abb. 7.6 zeigt, ist die Übereinstimmung von gemessener und berechneter PHE-Durchbruchkurve zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß die verwendeten gemessenen Parameter unscharfe Größen darstellen.

Bei genauer Betrachtung von Abb. 7.6 fällt auf, daß die berechnete BTC einen zu späten “Erst”-Durchbruch und einen zu steilen Anstieg im Vergleich zu den Meßwerten aufweist. Das Tailing ist, wie aufgrund der Berechnungen zu den homogenen Säulen zu erwarten war, zu ausgeprägt.

Obleich das Modell mit dem in Abb. 7.6 dargestellten Ergebnis als validiert betrachtet werden kann, soll im folgenden der Versuch unternommen werden, die genannten Abweichungen zu interpretieren bzw. zu erklären.

Der zu späte Durchbruch der berechneten BTC gegenüber den Meßwerten deutet darauf hin, daß die Gleichgewichtssorption im Modell überbewertet ist. Dies ist am ehesten einem zu hohen $K'_{d(phe,Qz)}$ -Wert zuzurechnen, da die $K'_{d(phe,j)}$ -Werte der anderen Lithokomponenten j als vergleichsweise abgesichert angesehen werden können. Daß niedrigere $K'_{d(phe,Qz)}$ -Werte denkbar sind, wurde im vorhergehenden Abschnitt erläutert. Wie in Abb. 7.7 zu sehen ist (Kurve mod_01), wird der “Erst”-Durchbruch mit einem $K'_{d(phe,Qz)}$ -Wert von 0.6 L/kg wesentlich besser nachgebildet.

Der Anstieg der BTC “mod_01” ist jedoch weiter-

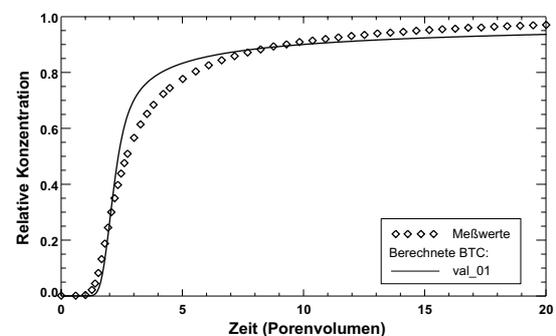


Abb. 7.6: PHE-Transport in einer mit Neckarsand gefüllten Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchkurven für den Originalparametersatz (val_01).

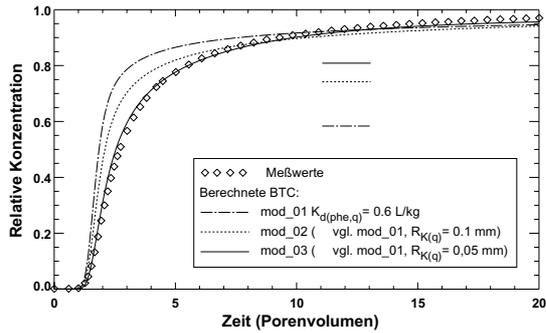


Abb. 7.7: PHE-Transport in einer mit Neckarsand gefüllten Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchkurven für modifizierte Eingangsparameter (mod_01 bis mod_03).

hin zu steil, die Kinetik der PHE-Sorption im Experiment also wesentlich schneller als im Modell. Nimmt man wiederum an, daß Modelleingabeparameter und Modellannahmen (Kap. 4.3.3.5) hinsichtlich der Lithokomponenten hK, dK und Ks korrekt sind, kommt nur eine unzureichende Beschreibung der Intrapartikeldiffusion in die Quarz-Körner als Ursache für den steilen Anstieg der berechneten BTC in Betracht. D. h., daß die Schadstoffaufnahme in die Quarz-Fraktion schneller ist, als es das Intrapartikelporendiffusionsmodell trotz "günstiger" Parameter (kleiner $\tau_f(Qz)$ - und $K'_{d(phe,Qz)}$ -Wert) zu beschreiben vermag. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist, daß eine der Grundannahmen des Modellsatzes, die gleichmäßige Verteilung der Sorptionsplätze innerhalb der Körner, im Falle von Qz nicht erfüllt ist und die Sorptionsplätze eher im äußeren als im inneren Bereich der Körner zu finden sind (siehe auch Kap. 4.2.3.1). Diesem Phänomen kann näherungsweise entsprochen werden, indem für Qz ein kleinerer $d_{K(Qz)}$ -Wert als der reale Korndurchmesser angenommen wird. Abbildung 7.7 zeigt die berechneten BTCs für $d_{K(Qz)}$ -Werte von 0.1 mm (Kurve mod_02) und 0.05 mm (Kurve mod_03). Es zeigt sich, daß eine sehr gute Anpassung des Anstiegs der Durchbruchkurve erzielt werden kann. Der gewählte $d_{K(Qz)}$ -Wert ist jedoch in diesem Fall als reiner Eichparameter zu sehen, dem keine meßbare Größe oder physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Für eine bessere Interpretation bzw. für eine Interpretation, die zu Parametern (z. B. Dicke der sorbierenden äußeren Schale) führt, die der oben erläuterten Modellvorstellung entsprechen, ist der bestehende Modellsatz durch ein Filmdiffusions- oder Kugelschalenmodell zu ergänzen.

Bei genauer Betrachtung von Abb. 7.7 läßt sich erkennen, daß sich aus der effektiveren Sorptionskinetik auch ein geringeres Tailing der BTC und damit auch in diesem Bereich eine bessere Anpassung an die Meßwerte ergibt, wenn auch die berechnete BTC nach wie vor ein stärkeres Tailing aufweist. Bei einem Vergleich

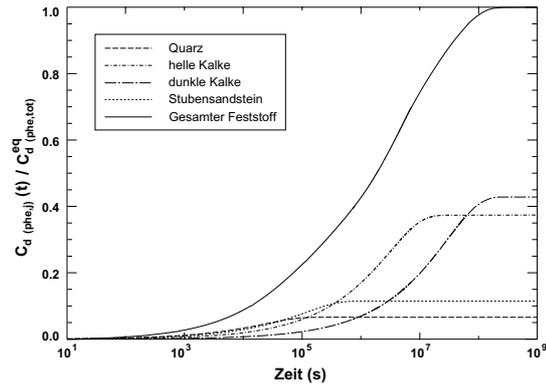


Abb. 7.8: Zeitlicher Verlauf des diffusiven Massentransfers in die Festphase in einem äquivalenten "offenen" Batch-System ($c_{w(phe)}(t) = c_{0(phe)} = const.$).

der Tailings sollte jedoch beachtet werden, daß die Meßwerte durch die Methodik der Experimentauswertung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Da die Konzentration am Säuleneinlaß schwankt und/oder nicht kontinuierlich aufgezeichnet wird, wird der $c_{w,0}$ -Wert durch die gemessene Säulenauslaufkonzentration am Ende des Experiments bestimmt. Ist das System zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Gleichgewicht, wird $c_{w,0}$ unterschätzt.

Um die Dauer dieser Gleichgewichtseinstellung abzuschätzen, wird der Verlauf der Schadstoffaufnahme in die Festphase in einem der Laborsäule äquivalenten Batchsystem (gleiches Volumen, gleiche Einwaage) betrachtet. Wie in Abb. 7.8 zu sehen ist, wird die Dauer der Gleichgewichtseinstellung von der Schadstoffaufnahme in die dK, der "langsamsten" Lithokomponente bestimmt und beträgt etwa $2 \cdot 10^8$ s. Dieser Wert ist in Bezug auf das Säulenexperiment als Mindestwert anzusehen, da im betrachteten "offenen" Batchsystem die Lösungskonzentration $c_{w(phe)}$ im Gegensatz zum Säulenexperiment von Beginn an konstant ist. Da die Versuchsdauer des Säulenexperiments etwa 1000 min betrug und damit wesentlich kürzer ist, ist also ein Fehler in der $c_{w,0}$ -Wertbestimmung denkbar. Ein direkter Rückschluß auf die Größe des Fehlers ist jedoch nicht möglich, da hier das Verhältnis von Eingabematerial und Schadstoffaufnahme in der Laborsäule entscheidend ist. Abbildung 7.9 zeigt, daß bereits eine Unterschätzung des $c_{w,0}$ -Wertes von 2% zu einer Umkehrung der Verhältnisse zwischen gemessener und berechneter BTC in Bezug auf das Tailing führt, so daß die verbliebenen Abweichungen zwischen Rechnung und Messung nicht überbewertet werden sollten.

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, daß die Durchbruchkurve im Säulenexperiment aus der für das äquivalente Batchsystem berechneten Schadstoffaufnahme relativ genau abgeschätzt werden kann.

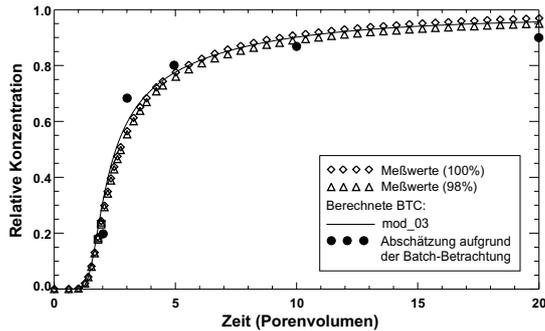


Abb. 7.9: Berücksichtigung der Unsicherheit des c_0 -Werts im Säulenexperiment bei der Interpretation der Meßwerte: Vergleich der Berechnung mod_03 mit den "100%-Werten" (Annahme von Gleichgewicht zum Ende des Experiments) und skalierten Meßwerten (Annahme, daß c_0 zum Ende des Experiments 98% des "wahren" Wertes entspricht).

Hierzu wird folgende Beziehung vorgeschlagen:

$$\frac{c(t)}{c_0} = 1 - \frac{\text{Schadstoffaufnahme} (t - T_R)}{\text{Zugaberate}} \quad (7.9)$$

wobei T_R die Verweilzeit des Schadstoffs unter alleiniger Berücksichtigung der Gleichgewichtsfraktion der Sorption ist. Für T_R gilt:

$$\begin{aligned} T_R &= t_{PV} \cdot R_{eq} \quad (7.10) \\ &= t_{PV} \cdot \left(1 + \frac{\rho_b}{n_e} \sum_j f_{m(j)} f_{eq(j)} K'_{d(phe,j)} \right) \end{aligned}$$

mit t_{PV} als Verweilzeit eines konservativen Tracers. Bildlich gesprochen, kann T_R als die erforderliche Zeit angesehen werden bis das erste Schadstoffpartikel die gesamte Säule und damit den gesamten äquivalenten Batchreaktor "gesehen" hat. Den zeitlichen Verlauf der anhand des Batchsystems berechneten Schadstoffaufnahme als Funktion von $(t - T_R)$ veranschaulicht Abb. 7.10.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Beschreibung des Transports von PHE in physiko-chemisch heterogenem Aquifermaterial auf der Grundlage unabhängiger, experimentell bestimmter Modelleingangsparameter mit dem zur Beschreibung der Sorptionskinetik gewählten Modellansatz der retardierten Intrapartikelporendiffusion möglich ist. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch deutlich, daß die Behandlung der lithologischen Einzelkomponente Quarz problematisch ist. Die Frage, ob der Modellansatz zur Beschreibung der Sorption von PHE und anderen PAK an Quarz geeignet ist, läßt sich, auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse zu den Batch-Experimenten, im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend beantworten. Es ist allerdings zu beachten, daß diese Problematik nur bei der Beschreibung des Transports im Labormaßstab von größerer Bedeutung ist, da die Massen-

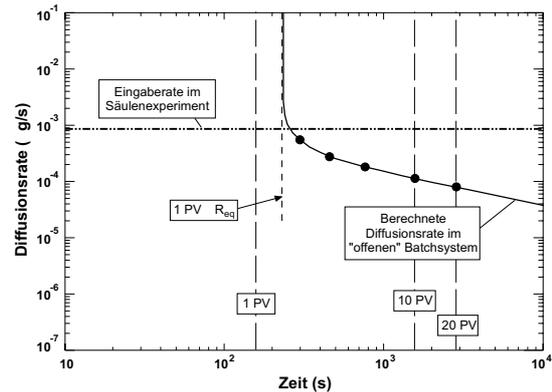


Abb. 7.10: Mit dem äquivalenten Batchsystem bestimmte Schadstoffaufnahme $(t - T_R)$ im Vergleich zur konstanten Schadstoffzugaberate des Säulenexperiments.

teile von Quarz in dem hier üblicherweise verwendeten Korngrößenbereich < 2 mm besonders hoch sind (Kap. 4.2.3.1). In der Gesamtbodenprobe ist der Quarzanteil dagegen eher unbedeutend ($< 10\%$), so daß im Hinblick auf die Beschreibung des Transports auf der Feldskala keine Probleme zu erwarten sind.

7.3.3 Tensidtransport

Die Validierung des Modells hinsichtlich des Transports von Tensiden erfolgt anhand der von DANZER (1998) durchgeführten Laborsäulenexperimente mit dem Tensid Terrasurf G50 (TG50). In den Versuchen wurden ebenfalls mit Neckarsand gefüllte Edelstahlsäulen verwendet. Für die Säulenfüllung können daher die gleichen Bodenparameter angesetzt werden wie bei den Betrachtungen zum PHE-Transport. Die hydraulischen Parameter der Säulenexperimente zum Tensidtransport sind Tab. 7.7 zu entnehmen.

Die TG50-Sorptionsisotherme kann direkt aus der von DANZER (1998) ermittelten maximalen TG50-Belegung für das heterogene Säulenmaterial $s_{ad(m,j,k)}^{max} = 600$ mg/l ermittelt werden (Abb. 4.5) mit der effektiven kritischen Mizellenkonzentration $CMC_e = 90$ mg/l ergibt sich ein Verteilungskoeffizient $K_{ds(tg50, NS, 0.25-1mm)}$ von 6.67 L/kg (Steigung des ersten linearen Astes der "Knick"-Isotherme).

Zunächst wird der Transport von TG50 für eine Säulenzugabekonzentration $s_{mo,0} = 0.1 CMC_e$ betrachtet, so daß das Sorptionsverhalten von TG50 unabhängig von dem Einfluß der Mizellenbildung untersucht werden kann. Der Modellvorstellung entsprechend wird davon ausgegangen, daß die TG50-Sorption als "schneller" Prozeß aufgefaßt und durch eine Gleichgewichtsbeziehung beschrieben werden kann (Kap. 4.1). Wie Abb. 7.11a zeigt, schlägt die Beschreibung des TG50-Transports in der Laborsäule auf dieser Basis jedoch fehl. Die Messung zeigt einen

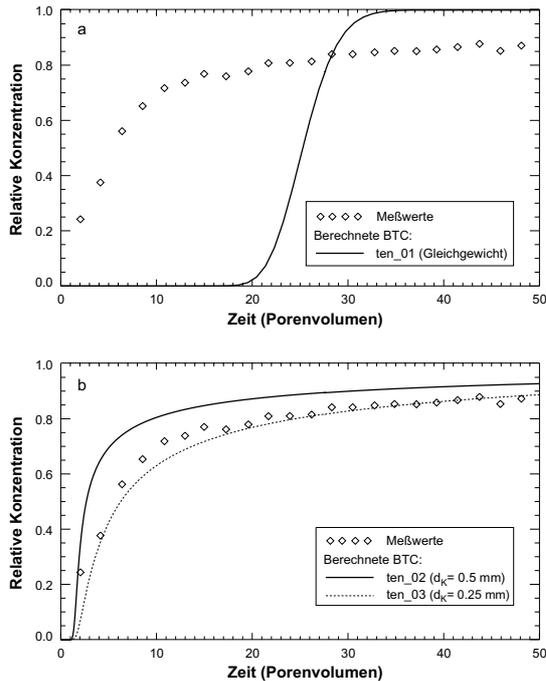


Abb. 7.11: TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei einer TG50-Eingabekonzentration von $0.1 \cdot CMC_e$: Vergleich der berechneten Durchbruchkurven (BTC) mit der Messung: (a) berechnete BTC bei Annahme von Sorptionsgleichgewicht; (b) berechnete BTC bei Anwendung des "Two-region"-Modells für verschiedene Korndurchmesser d_K .

sehr viel früheren Schadstoffdurchbruch im Vergleich zur berechneten BTC (Kurve ten_01). Auch das ausgeprägte Tailing der gemessenen BTC läßt auf eine "langsame" Sorption von TG50, zumindest für die Zeitskala des advektiven Transports im Laborsäulenexperiment, schließen. Die beobachtete Sorptionskinetik läßt sich, wie im Fall der PAK-Sorption, durch eine Limitierung des Massentransfers (Intrapartikeldiffusion) erklären, und zwar aus folgenden Gründen:

- Untersuchungen von DANZER (1998) ergaben, daß die Berechnung von $s_{ad(tg50)}^{max}$ unter der Annahme einer vollständig ausgebildeten Admizellenschicht auf der äußeren Oberfläche der Gesteinspartikel zu deutlich geringeren Werten führt als im Batch-Experiment gemessen wurden. Daraus kann geschlossen werden, daß TG50 auch an die Oberflächen im Innern der Partikel sorbiert.
- Aufgrund der Größe der TG50-Moleküle (geschätzte Länge nach DANZER (1998): 5 - 8 nm) ist die Diffusion in Intrapartikel-Makroporen (Porendurchmesser $d_P > 50$ nm) und, mit einer gewissen Einschränkung, auch in Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_P < 50 \text{ nm}$; Klassifikation nach IUPAC, siehe z. B. GRATHWOHL, 1998) grundsätzlich möglich.
- Die für einzelne Lithokomponenten gemessenen

$s_{ad(tg50,j,2-4mm)}^{max}$ -Werte korrelieren mit den n_{ip} - und A_s -Werten (vgl. Tab. 7.4 und Tab. 7.8).

Strenggenommen ist die Beschreibung des TG50-Transports unter Berücksichtigung der Sorptionskinetik mit dem 1D-Transportmodell nicht möglich, da, dem Modellkonzept folgend, zur Beschreibung des Tensidtransports nur Gleichgewichtsprozesse vorgesehen bzw. implementiert sind. Für den Fall des reinen Tensidtransports kann man sich jedoch damit behelfen, das Tensid modellintern als "Kontaminant" zu definieren. Damit kann auch für den Transport von TG50 der "Two-region"-Ansatz zur Beschreibung der Sorption verwendet werden. Dabei sind, wie im Fall des PHE-Transports, die einzelnen Lithokomponenten separat zu behandeln. Zur Aufteilung der Sorptionsplätze in "schnell" und "langsam" wird wiederum das Verhältnis der äußeren und inneren Kornoberfläche herangezogen (Kap. 7.3.1). Im Unterschied zu den Betrachtungen zum PHE-Transport, wird hierbei für Quarz jedoch keine Sonderstellung angenommen, da die Tensid-Sorption an die mineralische Oberfläche und nicht an das organische Material erfolgt. Als $f_{eq(j)}$ -Werte werden die in Tab. 7.6 aufgeführten Werte für $\kappa = 1$ angesetzt. Die verwendeten lithospezifischen $s_{ad(tg50,j,0.25-1mm)}^{max}$ -Werte und die sich aus diesen Werten ergebenden Sorptionsverteilungskoeffizienten sind in Tab. 7.8 aufgelistet.

Wie Abb. 7.11b zeigt, läßt sich der TG50-Transport mit dem "Two-region"-Modell sehr viel besser beschreiben. Die Kurve ten_02 zeigt die berechnete BTC, wenn d_K dem tatsächlichen mittleren Durchmesser der NS-Körner entspricht. Die limitierende Wirkung der Diffusion in die Intrapartikelporen wird dadurch deutlich überschätzt, da hier eine Diffusion in den gesamten Intrapartikelporenbereich unterstellt wird. Der Vorstellung, daß die Tensid-Monomere nur in Makroporen sowie größere Mesoporen und damit nur in die äußeren Kornbereiche diffundieren, kann, wie im Fall der PHE-Sorption an Quarz (Kap. 7.3.2.2) durch die Annahme eines kleineren Korndurchmessers näherungsweise entsprochen werden. Wie Kurve ten_03 zeigt, ergibt sich mit $d_K=0.25$ mm eine gute Anpassung. Allerdings kann dieser Äquivalent-Durchmesser auch hier nicht auf eine meßbare Größe zurückgeführt werden.

In einem weiteren Experiment von DANZER (1998)

Tab. 7.8: Modelleingabeparameter für die Berechnung des reinen TG50-Transports.

| Parameter | Einheit | Quarz | Sandstein | Helle Kalke | Dunkle Kalke |
|---------------------------------|---------|-------|-----------|-------------|--------------|
| $s_{ad(tg50,j,0.25-1mm)}^{max}$ | [mg/kg] | 600 | 1000 | 600 | 400 |
| $K_{ds(tg50,j,0.25-1mm)}$ | [L/kg] | 6.67 | 11.11 | 6.67 | 4.44 |

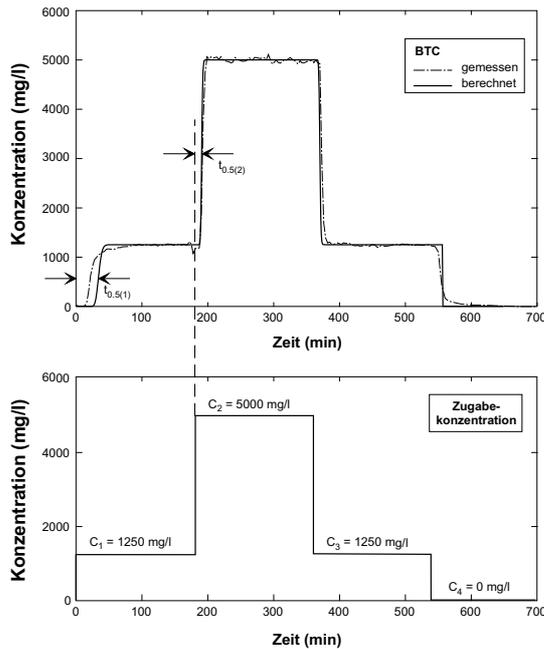


Abb. 7.12: TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei zeitlich wechselnder TG50-Eingabekonzentration (“Stufen“-Versuch): Vergleich der unter Annahme von TG50-Gleichgewichtssorption berechneten Durchbruchkurven (BTC) mit der Messung.

wurde der Transport von TG50 bei wechselnden Zugabe-Konzentrationen über CMC_e untersucht (“Stufen“-Experiment, Abb. 7.12). Hier wird zunächst nur die 1. Phase des Experiments betrachtet (Abb. 7.13). Um auch in diesem Fall die Kinetik der TG50-Sorption berücksichtigen zu können, wird TG50 modellintern wiederum als “Kontaminant” definiert (siehe oben). Dies bedingt, daß zwischen den nun ebenfalls vorhandenen Tensidmizellen und den gelösten Tensidmonomeren vom Modell nicht unterschieden werden kann, sondern diese vielmehr zusammengefaßt als “Konzentration in Lösung” betrachtet werden. Die Tensidsorption, der Modellvorstellung nach ein Prozeß zwischen der gelösten und sorbierten Monomer-Phase (Kap. 4.1), wird damit als Beziehung zwischen der gesamten gelösten Tensidphase (Monomere + Mizellen) und der sorbierten Tensidphase aufgefaßt. Durch die Anwesenheit von Tensidmizellen ergeben sich entsprechend kleinere lithokomponentenspezifische Tensid-Sorptionsverteilungskoeffizienten:

$$K_{ds}^*(tg50,j,0.25-1mm) = \frac{s_{ad}^{max}(tg50,j,0.25-1mm)}{(s_{mo}(tg50) + s_{mi}(tg50))} = \frac{s_{ad}^{max}(tg50,j,0.25-1mm)}{s_0(tg50)} \quad (7.11)$$

Für die verwendete TG50-Zugabekonzentration $s_0=1250$ mg/l ergeben sich Werte von 0.48 (Quarz und helle Kalke), 0.32 (dunkle Kalke) und 0.8 L/kg

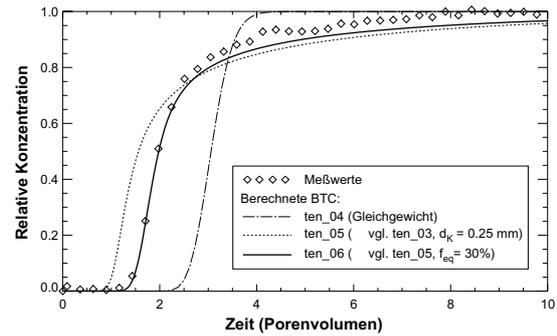


Abb. 7.13: TG50-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule bei einer TG50-Eingabekonzentration von 1250 mg/l ($\gg CMC_e$) – 1. Phase des “Stufen“-Experiments: Vergleich der berechneten Durchbruchkurven (BTC) mit der Messung.

(Sandstein). Vergleicht man die bei Annahme von Sorptionsgleichgewicht berechnete BTC (Abb. 7.13, Kurve ten_04) mit den Meßwerten, dann fällt auf, daß die Übereinstimmung wesentlich besser ist als im zuvor betrachteten Fall (Abb. 7.11a, Kurve ten_01). Dies ist, da die Verweilzeit in der Säule nur geringfügig höher ist als im zuvor betrachteten Versuch (vgl. Zeile 2 und 3 in Tab. 7.7), die zur Verfügung stehenden Reaktionszeiten also in etwa gleich sind, auf die Anwesenheit von Tensidmizellen zurückzuführen, die damit also zu einem dem Gleichgewicht wesentlich näheren Transportverhalten beitragen. Nimmt man umgekehrt eine vollständig kinetische Sorption an ($f_{eq,j}=0 \forall$ Lithokomponenten j) und verwendet man den zuvor ermittelten “scheinbaren” Korndurchmesser ($d_K=0.25$ mm, siehe oben), kann die gemessene BTC ebenfalls nicht korrekt nachgebildet werden (Abb. 7.13, Kurve ten_05). Erst mit der Einführung einer Gleichgewichtsfraction ($f_{eq,j}=30\% \forall j$) ergibt sich eine gute Übereinstimmung von gemessener und berechneter BTC (Abb. 7.13, Kurve ten_06). Es läßt sich also feststellen, daß (i) nur ein Teil der Tensidmizellen an leicht zugänglichen Bereichen der Kornoberfläche festgelegt ist und (ii) die massentransfer-limitierte TG50-Sorption eine schnellere Kinetik aufweist als bei Annahme gleichmäßig verteilter Sorptionsplätze im Korninnern zu erwarten ist.

Daß die Annahme von Gleichgewicht für die Tensid-Sorption im Sinne des Modellkonzeptes dennoch seine Berechtigung hat, wird deutlich, wenn man das gesamte “Stufen“-Experiment betrachtet (Abb. 7.12). Insbesondere im Hinblick auf die Modellanwendung auf der Feldskala scheint die Beschreibung des Tensid-Transports auf der Basis von Gleichgewichtsbeziehungen ausreichend zu sein. Die in Abb. 7.12 dargestellte Berechnung wurde mit einem neuen Programm-Modul durchgeführt, das im Rahmen der Modell-Weiterentwicklungen (Kap. 9.1.4) behandelt wird. Auf das “Stufen“-Experiment wird daher an dieser Stelle

nicht weiter eingegangen.

7.3.4 Transport von Phenanthren in Anwesenheit von Terrasurf G50

Abschließend wird der Transport von PHE in Laborsäulen untersucht, deren transportspezifischen Eigenschaften vor und während der PHE-Zugabe durch Spülung mit einer TG50-Lösung modifiziert wurden. Dabei werden die Ergebnisse für drei Experimente, in denen TG50-Lösungen unterschiedlicher TG50-Konzentration verwendet wurden ($s_{tot} = s_{mi} + s_{mo} = 250, 400, 750 \text{ mg/l}$), einander gegenübergestellt. Da die Laborsäulen bereits vor der PHE-Zugabe mit der TG50-Lösung gespült wurden, kann hinsichtlich des TG50-Transports von stationären Bedingungen ausgegangen werden (Konzentrationen räumlich und zeitlich konstant). In allen drei Versuchen ist die TG50-Konzentration deutlich über CMC_e ($= 90 \text{ mg/l}$), so daß von einer maximalen Tensidbelegung der Festphase ausgegangen werden kann (Tab. 7.8). Die hydraulischen Rahmenbedingungen der Experimente sind wiederum Tab. 7.7 zu entnehmen.

Für den PHE-Verteilungskoeffizienten zwischen der Mizellären bzw. admizellären Phase und der wäßrigen Phase werden die von DANZER (1998) experimentell bestimmten Werte verwendet ($K_{ad}^{*(phe,tg50)} = 0.0145 \text{ L/mg}$; $K_{mi}^{*(phe,tg50)} = 0.007 \text{ L/mg}$).

Wie in Kap. 4.3.3.3 dargestellt und im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutiert wurde, wird die Lösung (bzw. Sorption) von PAK-Molekülen in Tensidadmizellen bzw. -hemimizellen im Modell durch eine Gleichgewichtsbeziehung beschrieben. Die Betrachtungen zum TG50-Transport zeigen jedoch, daß die zugrunde liegende Annahme eines Sorptionsgleichgewichts für die kleinen Zeitskalen der Laborsäulenexperimente nicht gegeben ist. Dies erklärt auch die großen Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Durchbruchkurve in allen drei betrachteten Fällen (Abb. 7.14). Die deutlich geringere Abweichung bei hoher Tensid-Konzentration bestätigt die Ergebnisse zum reinen Tensid-Transport: je größer die Fraktion gelöster Mizellen ist, desto eher lassen sich die Prozesse und Wechselwirkungen mit den Tensiden durch Gleichgewichtsbeziehungen beschreiben.

Da also auch die PHE-Sorption in die admizelläre TG50-Phase als diffusionslimitierter Prozeß aufzufassen ist, muß hier ebenfalls das "Two-region"-Modell angewendet werden. Mit dem bestehenden Modellkonzept wird dies realisiert, indem die "PHE-an-TG50"-Sorption mit in den "PHE-an-Festphase"-Sorptionsprozeß einbezogen wird. D. h., den zusätzlichen Sorptionsplätzen in Form von TG50-Admizellen wird durch Änderung der $K'_{d(phe,j)}$ -Werte entsprechen (Modifikation der Eigenschaften des Aquiferma-

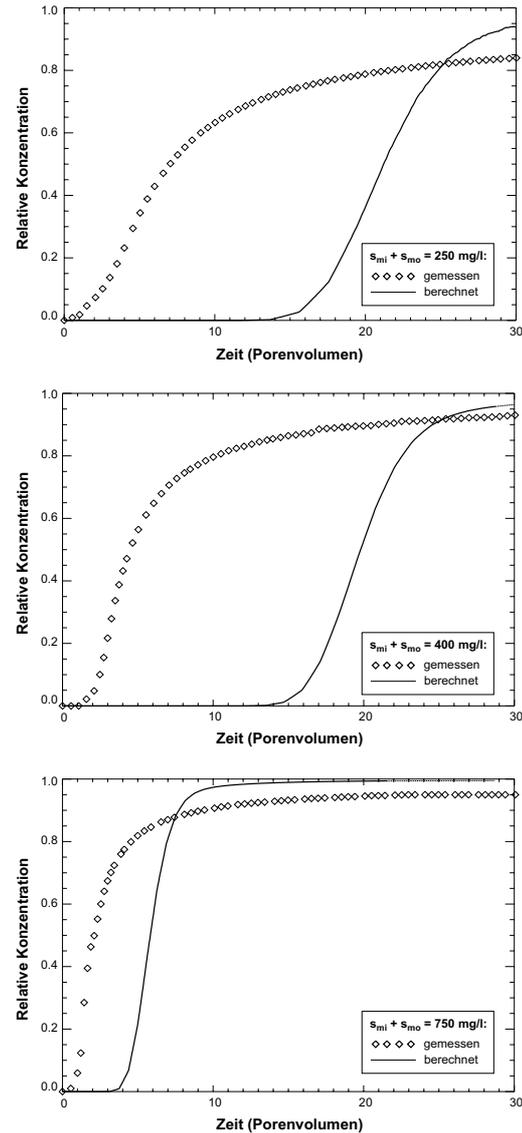


Abb. 7.14: PHE-Transport in einer Neckarsand-Laborsäule, die vor der PHE-Zugabe mit TG50 equilibriert wurde: berechnete PHE-Durchbruchkurven, wenn die PHE-Sorption in die admizelläre TG50-Phase durch eine Gleichgewichtsbeziehung beschrieben wird.

terials in Bezug auf die PHE-Sorption). Die modifizierten Werte $K'_{d,mod(phe,j)}$ können unter Verwendung von Gl. (4.17) durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$\begin{aligned} K'_{d,mod(phe,j)} &= \\ & K'_{d(phe,j)} + K_{ad}^{*(phe,tg50)} \cdot s_{ad(tg50,j,0.25-1)}^{max} \\ &= K'_{d(phe,j)} + K_{ad}^{*(phe,tg50,j,0.25-1)} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Mit den $s_{ad(tg50,j,0.25-1)}^{max}$ -Werten aus Tab. 7.8 und den $K'_{d(phe,j)}$ -Werten aus Tab. 7.5 (für hK und dK jeweils Mittelwerte) ergeben sich für die lithologischen Einzelkomponenten folgende Werte: 9.3 (Qz), 32.6 (hK),

50.2 (dK) und 43.8 L/kg (Ks).

Alle anderen Modelleingabeparameter bleiben gegenüber der Berechnung des reinen PHE-Transports (Rechnung mod_03, Abb. 7.7) unverändert. In Abb. 7.15 (oben) sind die berechneten BTCs den gemessenen Kurven gegenübergestellt. Es ist zu sehen, daß der PHE-Transport nun sehr viel besser nachgebildet wird. Der in allen 3 Fällen zu späte Durchbruch der berechneten BTC läßt vermuten, daß die aus den Betrachtungen zum reinen PHE-Transport übernommene Gleichgewichtsfraction für Quarz ($f_{eq(Qz)}[phe]=20\%$) auf den PHE-Transport in Anwesenheit von TG50 nicht übertragbar ist. Wie in Kap. 7.3.2 und 7.2.1 beschrieben, läßt sich dieser Wert nur für die Sorption an das organische Material (Ablagerungen) begründen, nicht jedoch für die Sorption in die admizelläre Tensidphase, welche an der mineralischen Kornoberfläche festgelegt (sorbiert) ist (zur Erinnerung: für die Tensid-Sorption (Kap. 7.3.3) wurde $f_{eq(Qz)}[tg50]$ ($=2.22\%$) über das Verhältnis der Oberflächen ($\kappa=1$) bestimmt).

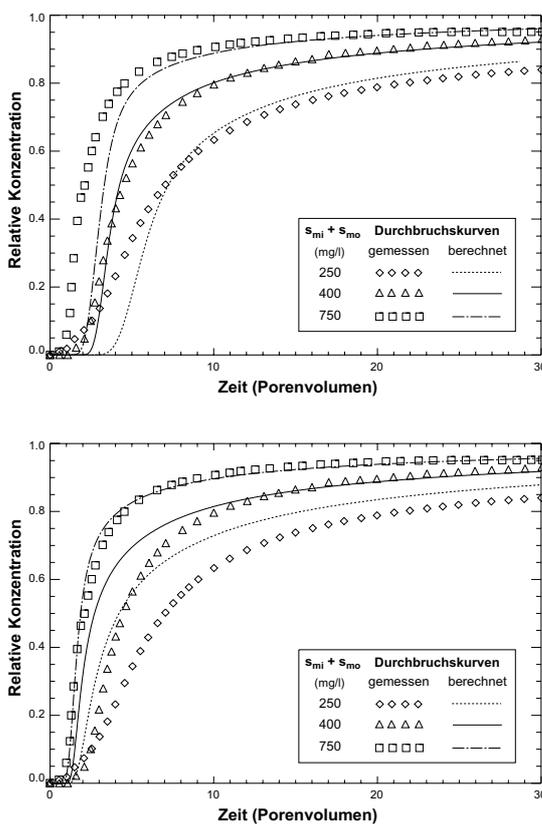


Abb. 7.15: PHE-Transport in einer mit TG50 vorequilierten Neckarsand-Laborsäule: berechnete PHE-Durchbruchskurven, wenn die PHE-Sorption in die admizelläre TG50-Phase innerhalb des "Two-region"-Modells durch Modifikation der $K_{d(phe,j)}$ -Werte berücksichtigt wird. Oben: gleicher $K_{d,mod(phe,Qz)}$ -Wert in "schneller" und "langsamer" Fraktion. Unten: unterschiedliche $K_{d,mod(phe,Qz)}$ -Werte in "schneller" und "langsamer" Fraktion.

Dieser Umstand kann berücksichtigt werden, indem zwar weiter mit $f_{eq(Qz)}[phe]=20\%$ gerechnet wird, für die "schnelle" und "langsame" Fraktion jedoch unterschiedliche $K'_{d,mod(phe,Qz)}$ -Werte verwendet werden.

Für die "schnelle" [s] Fraktion gilt

$$K'_{d,mod[s](phe,Qz)} = K'_{d(phe,Qz)} + K_{ad(phe,tg50,Qz,0.25-1)} \frac{f_{eq(Qz)}[tg50]}{f_{eq(Qz)}[phe]} \quad (7.13)$$

und für die "langsame" [l] Fraktion

$$K'_{d,mod[l](phe,Qz)} = K'_{d(phe,Qz)} + K_{ad(phe,tg50,Qz,0.25-1)} \frac{1-f_{eq(Qz)}[tg50]}{1-f_{eq(Qz)}[phe]} \quad (7.14)$$

Es ergeben sich $K'_{d,mod(phe,Qz)}$ -Werte von 1.57 L/kg [s] und 11.23 L/kg [l].

Wie in Abb. 7.15 (unten) zu sehen ist, wird der Erstdurchbruch nun sehr viel besser nachgebildet, der darauffolgende Anstieg der BTC jedoch nur für die höchste Tensidkonzentration ($s_0=750$ mg/l). Für die beiden anderen Fälle mit niedrigeren Tensidkonzentrationen zeigen sich jedoch größere Abweichungen im Anstieg der Durchbruchskurven, was darauf hindeutet, daß auch in diesem Fall die Interpretation der ablaufenden Prozesse nicht vollständig ist.

7.4 Schlußfolgerungen

Abschließend ist festzustellen, daß die Beschreibung der PAK-Sorption in die admizelläre Tensidphase durch einen Gleichgewichtsansatz, zumindest bei Betrachtungen auf der Laborskala, aufgrund der gezeigten Ergebnisse nicht geeignet ist. Auch in Anbetracht der Ergebnisse zum reinen Tensidtransport erscheint die Berücksichtigung der Intrapartikeldiffusion der Tensidmonomere notwendig. Für eine eindeutige Interpretation der gemessenen Durchbruchskurven ist ein entsprechend überarbeitetes konzeptionelles Modell der Prozesse und Wechselwirkungen in das 1D-Transportmodul von SMART zu implementieren (Abb. 7.16). Durch die Änderung des Modellkonzepts sind insgesamt 8 Prozesse als relevant für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden anzusehen:

- i. die Bildung bzw. Formierung von Mizellen aus einzelnen Tensidmonomeren, falls die Tensidkonzentration in Lösung die effektive CMC_e im betrachteten System überschreitet,
- ii/a. die lineare Gleichgewichtssorption der Tensidmonomere an die Kornmatrix bzw. Festphase,

- ii/b. die Diffusion der Tensidmonomere in die Intrapartikelmakroporen und -mesoporen,
- iii. die nichtlineare Gleichgewichtssorption der PAK-Moleküle an die Kornmatrix bzw. Festphase,
- iv. die PAK-Intrapartikelporendiffusion in die Gesteinspartikel (Körner),
- v. die PAK-Lösung in die Tensidmizellen in der wäßrigen Phase,
- vi/a. die "schnelle" PAK-Lösung (bzw. -Sorption) in leicht zugängliche, an der Oberfläche der Gesteinspartikel sorbierte Tensidadmizellen und -hemimizellen sowie
- vi/b. die diffusionslimitierte Sorption von PAK-Molekülen an im Innern der Gesteinspartikel festgelegte Tensidadmizellen und -hemimizellen.

Die Mehrzahl der beteiligten Prozesse sind direkt oder indirekt von der lithologischen Zusammensetzung des Aquifermaterials abhängig. Um ihre Bedeutung besser quantifizieren zu können, sind weitere Laborexperi-

mente mit lithologischen Einzelkomponenten notwendig. Wertvolle Hinweise sind auch aus Laborsäulenversuchen mit unterschiedlichen Durchflußraten zu erwarten.

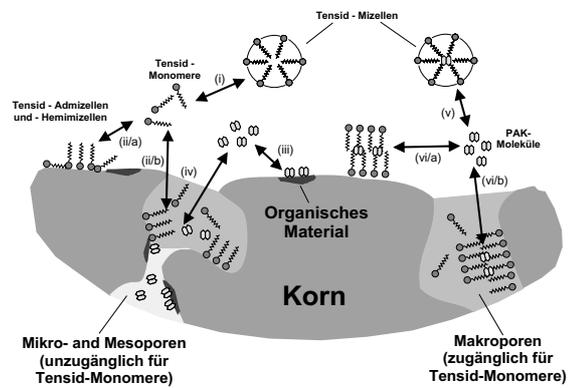


Abb. 7.16: Schematische Darstellung des aufgrund der Validierungsberechnungen überarbeiteten konzeptionellen Modells der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden relevanten reaktiven Prozesse und Wechselwirkungen.

8 PAK-Transport im Abstrom eines Schadensherdes (Fallbeispiele)

Das Programmsystem SMART wurde insbesondere für Fragestellungen im Hinblick auf die Sanierung bzw. den Transport von PAK im Abstrom eines Schadensherdes konzipiert (Kap. 1.2.2). Hierzu werden im folgenden zwei Fallbeispiele (FB) vorgestellt mit dem Ziel, mögliche Effekte einer Tensidanwendung zu quantifizieren. Darüber hinaus soll der Einfluß der heterogenen Aquifereigenschaften aufgezeigt werden. Die Auswahl der Beispiele orientierte sich dabei nicht allein an praxisbezogenen Gesichtspunkten, sondern zielt vielmehr darauf ab, die Einsatzmöglichkeiten von SMART zu veranschaulichen.

8.1 Fallbeispiel 1: “LEA, Makroheterogenitäten”

In diesem ersten Beispiel wird anhand eines vereinfachten Sanierungsszenarios veranschaulicht, wie die Heterogenität eines Aquifers hinsichtlich der hydraulischen als auch der physiko-chemischen Parameter in SMART berücksichtigt werden kann und wie diese Heterogenitäten den Transport von PHE als auch die Wirkung eines Tensideinsatzes (Terrasurf G50, TG50) beeinflussen. Durch die Annahme, daß die Sorption unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindet (LEA: 'local equilibrium assumption', siehe auch Kap. 3.1.2.2) ergibt sich ein Sonderfall der Anwendung von SMART, für den sich das Prinzip der Verknüpfung von konservativem Transport und Einfluß der reaktiven Prozesse merklich vereinfacht.

8.1.1 Beschreibung des Szenarios

Betrachtet wird ein gespannter, 20 m mächtiger Porenaquifer (Neckarsand/-kies) mit einer mittleren Durchlässigkeit $k_f = 10^{-3}$ m/s. Die Eigenschaften des Neckarkieses sind in Kap. 4.2.3 ausführlich beschrieben. Die verwendeten mittleren Gewichtsfraktionen der lithologischen Subkomponenten sind in Tab. 8.1 aufgeführt. Gesamtporosität und effektive Porosität betragen 40% bzw. 20%, die mittlere Feststoffdichte $\bar{\rho}_s$ ist 2.65 g/cm^3 . Die Pumprate des Entnahmebrunnens ist in allen Berechnungen 2 l/s. Um den Effekt der Aquiferheterogenität zu simulieren, wurden

diskrete Zonen (Makroheterogenitäten) definiert, denen in den Berechnungen von den mittleren Aquiferparametern abweichende hydraulische und physiko-chemische Eigenschaften zugewiesen werden (Abb. 8.1). Während Zone 1 im Vergleich zu den mittleren Parametern höhere Durchlässigkeiten und/oder geringere Sorptionskapazitäten zugewiesen werden, erhält Zone 2 geringere Durchlässigkeiten und/oder höhere Sorptionskapazitäten. Die Annahme einer solchen negativen Korrelation von hydraulischer Durchlässigkeit und Sorptionskapazität ist in derartigen, prinzipiellen Studien gängig (z. B. TOMPSON, 1993; BURR et al., 1994). Für die hydraulischen Aquiferheterogenitäten wurden die drei Kategorien “schwach”, “mäßig” und “stark” (vom Mittel abweichend) definiert (Tab. 8.2), die physiko-chemische Heterogenität wurde durch vom Mittel verschiedene lithologische

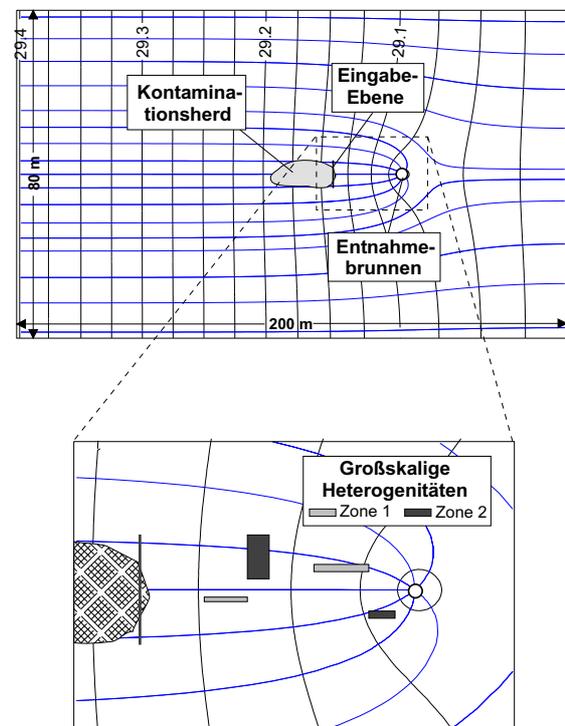


Abb. 8.1: Vereinfachtes Sanierungsszenario des Fallbeispiels 1 mit makroskaligen Aquiferheterogenitäten. Die dargestellten Strom- und Potentiallinien gelten für den homogenen Aquifer. Breite der Injektionsfläche ist 10 m, der Entnahmebrunnen ist 25 m von der Eingabefläche entfernt.

Tab. 8.1: Mittlere lithologische Zusammensetzung des Aquifermaterials (Gewichtsanteile $\overline{f_{m(j)}}$ der Einzelkomponenten) und innerhalb der homogenen Teilzonen (Makroheterogenitäten) je nach Heterogenitätsgrad ("schwach" oder "stark") angenommene Abweichungen (in %) von der mittleren Zusammensetzung.

| Lithokomponente | $\overline{f_{m(j)}}$ | "schwach" | | "stark" | |
|-----------------|-----------------------|-----------|-------|---------|-------|
| | | Zone1 | Zone2 | Zone1 | Zone2 |
| dunkle Kalke | 40 | -5 | +5 | -15 | +25 |
| helle Kalke | 35 | -5 | +5 | -15 | 0 |
| Sandstein | 15 | +5 | -5 | +10 | -15 |
| Quarz | 10 | +5 | -5 | +20 | -10 |

Tab. 8.2: Hydraulische Durchlässigkeitsbeiwerte der Makro-Heterogenitäten.

| Heterogenitätsklasse | $K_{f,Zone}/K_{f,mittel}$ | |
|----------------------|---------------------------|--------|
| | Zone 1 | Zone 2 |
| "schwach" | 1.2 | 1/1.2 |
| "mäßig" | 1.5 | 1/1.5 |
| "stark" | 2.0 | 1/2.0 |

Tab. 8.3: In den Berechnungen des Fallbeispiels 1 verwendete Freundlich-Sorptionsisothermenparameter.

| Lithokomponente | Freundlich-Koeffizient K_{fr} | Freundlich-Exponent n_{fr} |
|-----------------|---------------------------------|------------------------------|
| dunkle Kalke | 180 | 0.67 |
| helle Kalke | 125 | 0.58 |
| Sandstein | 30 | 0.66 |
| Quarz | 1 | 0.97 |

Zusammensetzungen realisiert, wobei die Kategorien "schwach" und "stark" eingeführt werden (Tab. 8.1).

Zu beachten ist, daß hier unter Heterogenität die Makroheterogenität des Aquifers zu verstehen ist und die Eigenschaft "homogen" bedeutet, daß die Zusammensetzung des lithologisch heterogenen Aquifermaterials räumlich konstant ist. Für die Beschreibung der Sorption werden die in Tab. 8.3 aufgeführten Sorptionsparameter verwendet. Weiter wird angenommen, daß das aus dem Schadensherd ausgetragene Grundwasser eine konstante Schadstoffbelastung aufweist. Betrachtet wird PHE mit einer Konzentration an der Eingabefläche von 200 $\mu\text{g/l}$. Dieser Wert entspricht in etwa der Sättigungskonzentration von PHE beim Austrag aus einer typischen residualen PAK-Mischphase.

8.1.2 Vorgehensweise bei der Berechnung

Wie oben bereits angedeutet, nimmt die Berechnung des reaktiven Transports bei Gleichgewichtsbedingun-

gen eine Sonderstellung ein, vorausgesetzt (i) die Längsdispersion innerhalb der einzelnen Stromröhren ist unbedeutend und wird nicht berücksichtigt (Kap. 3.3.3) und (ii) die Sorption folgt, wie nahezu bei allen organischen Verbindungen, negativ gekrümmten, z. B. Freundlich-Isothermen. In diesem Fall verändert sich idealerweise die Form der Schadstofffront nicht und die Retardation bleibt innerhalb der einzelnen Heterogenitätszonen konstant. Scheidet, wie in diesem Fall infolge der sehr ungleichmäßig verteilten Heterogenitäten, die Anwendung des Prinzips der repräsentativen Stromröhre (Kap. 5.5.1) aus und werden stattdessen auch hinsichtlich der reaktiven Prozesse die einzelnen Stromröhren separat betrachtet (Kap. 5.5.2), ergibt sich folgende Vorgehensweise bei der Berechnung der BTC eines reaktiven Tracers:

1. Berechnung des Fließfeldes, beispielsweise mit einem herkömmlichen Strömungsmodell, in diesem Fall MODFLOW (MCDONALD & HARBAUGH, 1988).

2. Ermittlung der Fließpfade (Stromröhren) einer ausreichend großen Partikelanzahl N zwischen Eingabe- und Kontrollfläche (hier: Teil des Randes des Entnahmebrunnens) durch eine 'Particle-tracking'-Routine (hier: MODPATH; POLLOCK, 1988 und 1994) und Bestimmung der Aufenthaltszeit $\tau_C[i]$ der konservativen Tracerpartikel in den verschiedenen homogenen Teilzonen.

3. Bestimmung der Retardationsfaktoren $R[i]$ für alle homogenen Teilzonen $i = 1, \dots, n$ des Modellgebietes.

4. Berechnung der Gesamt-Aufenthaltszeit $\tau_{R,tot}$ eines reaktiven Tracerpartikels für jeden der N Fließpfade nach der Beziehung:

$$\tau_{R,tot} = \sum_{i=1}^n \tau_C[i] \cdot R[i] \quad \forall n \text{ Teilgebiete} \quad (8.1)$$

5. Bestimmung der Durchbruchkurve (die Schar der N reaktiven Tracerpartikel repräsentiert die Schadstofffront) durch

$$\frac{c(t)}{c_o} = \frac{\text{Partikelanzahl mit } \tau_{reac} < t}{\text{Gesamtanzahl aller Partikel}} \quad (8.2)$$

Die Reaktionsfunktion $\Gamma(\tau, t)$ der einzelnen Partikel setzt sich in diesem Fall aus einer Schar (für jeden Zeitpunkt t) von Heaviside-Stufenfunktionen $H(t)$ zusammen:

$$\Gamma(\tau, t) = H(\tau, t) = H\left[\frac{t}{R} - \tau\right] \quad (8.3)$$

mit \bar{R} als effektiver Retardationsfaktor, für den gilt:

$$\bar{R} = \frac{\tau_{R,tot}}{\tau_{C,tot}} \quad \forall n \text{ Teilgebiete} \quad (8.4)$$

Mit der Reaktionsfunktion Γ (Gl. 8.3) und der pdf g (Gl. 5.22) kann die BTC an der Kontrollebene berechnet werden durch

$$\begin{aligned} \frac{c(t)}{c_o} &= \int_0^{\infty} \delta(t - \tau) H\left[\frac{t}{\bar{R}} - \tau\right] d\tau \\ &= H\left[\frac{t}{\bar{R}} - \tau_{C,tot}\right] \end{aligned} \quad (8.5)$$

8.1.3 Ermittlung der Eingabeparameter

Die Retardationsfaktoren $R[i]$ der einzelnen Teilzonen ($i = 0, 1, 2$), welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schadstofffront bestimmen, können für den reinen PHE-Transport direkt aus den Sorptionsisothermen-Parametern (Tab. 8.3) mit Gl. (??) berechnet werden (Austausch zwischen mobilem (n_e) und immobilem Porenwasser ($n - n_e$) wird vernachlässigt):

$$R[i] = 1 + \frac{\bar{p}_s(1 - n)}{n_e} \cdot K_d[i] \quad (8.6)$$

wobei

$$\begin{aligned} K_d[i] &= \sum_{j=1}^4 \left(f_{m(j)}[i] \right. \\ &\quad \cdot K_{fr(phe,j)} \cdot c_{w(phe)}^{(n_{fr(phe,j)} - 1)} \left. \right) \end{aligned} \quad (8.7)$$

mit $c_{w(phe)} = 200 \mu\text{g/l}$. Die für die verschiedenen Heterogenitätsszenarien (Tab. 8.1) ermittelten $R[i]$ -Werte sind in Tab. 8.4 aufgeführt.

In Anwesenheit des Tensids TG50 ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schadstofffront. Die maximale Adsorbierung, d. h. die größtmögliche Verzögerung des Transports von PHE durch den Einsatz von TG50 wird erreicht bei einer Tensidkonzentration in Lösung $s_{mo(tg50)} = CM C_e(tg50)$. Die Admizellenkonzentration nimmt dann den Maximalwert an und für die Gesamt-TG50-Konzentration gilt: $s_{tot} = s_{crit}$ (siehe Gl. 4.11). Als effektive kritische Mizellenkonzentration in natürlichem porösen Aquifermaterial wird $CM C_e(tg50) = 100 \text{ mg/L}$ angenommen. Als Maximalkonzentrationen sorbierter Ad- und Hemimizellen werden die für die Korngrößenfraktion '2-4 mm' ermittelten Werte (DANZER, 1998) für $s_{ad(tg50,j,2-4mm)}^{max}$ angesetzt: 170 mg/kg (dunkle Kalke), 400 mg/kg (helle Kalke), 770 mg/kg (Sandstein)

und 40 mg/kg (Quarz). Weiter wird angenommen, daß das Gebiet zwischen Eingabeebene und Entnahmebrunnen mit einer TG50-Lösung vollständig durchspült wurde und an jedem Punkt die Kornmatrix mit sorbierten Tensidmonomeren maximal belegt ist. Für die drei in Bezug auf die lithologische Zusammensetzung unterschiedlichen Zonen können dann modifizierte Retardationsfaktoren $R_{ad}[i]$ nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$R_{ad}[i] = 1 + \frac{\bar{p}_s(1 - n)}{n_e} \cdot (K_d[i] + K_{ad}[i]) \quad (8.8)$$

mit

$$\begin{aligned} K_{ad}[i] &= \sum_{j=1}^4 \left(f_{m(j)}[i] \cdot K_{ad(phe,tg50)}^* \right. \\ &\quad \cdot s_{ad(tg50,j,2-4mm)}^{max} \left. \right) \end{aligned} \quad (8.9)$$

wobei $K_{ad(phe,tg50)}^* = 0.0183 \text{ L/mg}_{(tg50)}$ der PHE-Verteilungskoeffizient zwischen admizellärer und wäßriger Phase ist. Die berechneten $R_{ad}[i]$ -Werte sind in Tab. 8.4 aufgelistet.

Für den Fall der Solubilisierung von PHE, also bei einem PHE-transportvermittelnden Einsatz von TG50 ergeben sich gegenüber dem reinen PHE-Transport niedrigere Retardationsfaktoren $R_{sol}[i]$. Diese können nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$R_{i,sol} = 1 + \frac{\bar{p}_s(1 - n)}{n_e} \cdot \frac{K_d[i] + K_{ad}[i]}{1 + K_{mi}} \quad (8.10)$$

wobei K_{mi} ein von den Aquifereigenschaften unabhängiger Verteilungskoeffizient ist:

$$K_{mi} = K_{mi(phe,tg50)}^* \cdot s_{mi(tg50)} \quad (8.11)$$

Tab. 8.4: Berechnete Retardationsfaktoren für die homogenen Teilzonen des Modellaquifers für den Fall des reinen PHE-Transports ($R_d[i]$), die Adsorbierung von PHE ($R_{ad}[i]$) und die Solubilisierung von PHE durch TG50 ($R_{sol}[i]$).

| Heterogenitätsgrad | Teilzone | $R_d[i]$ | $R_{ad}[i]$ | $R_{sol}[i]$ |
|--------------------|----------|----------|-------------|--------------|
| "schwach" | Zone 0 | 17.9 | 23.2 | 1.2 |
| | Zone 1 | 16.0 | 21.5 | 1.1 |
| | Zone 2 | 19.9 | 24.9 | 1.3 |
| "stark" | Zone 0 | 17.9 | 23.2 | 1.2 |
| | Zone 1 | 11.9 | 17.2 | 0.9 |
| | Zone 2 | 25.1 | 29.6 | 1.5 |

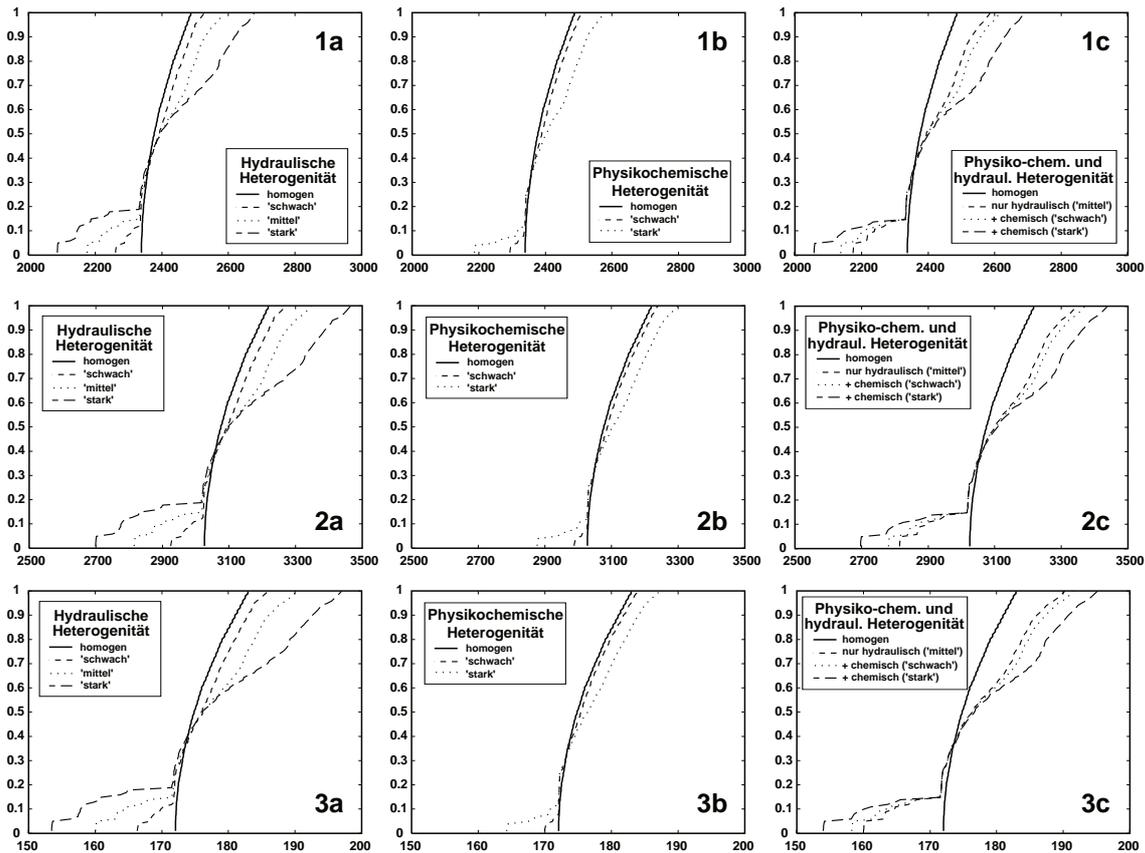


Abb. 8.2: Berechnungsergebnisse des Fallbeispiels 1: Durchbruchkurven (BTCs) von PHE an der Kontrollfläche (Rand des Entnahmebrunnens). Reihe 1 (Abb. 8.2.1a – 8.2.1c) zeigt BTCs für den reinen PHE-Transport. In Reihe 2 sind die BTCs dargestellt für den Fall, daß die Terrasurf G50-Konzentrationen im Aquifer gleich der CMC_e sind. Reihe 3 zeigt die BTCs für den Fall, daß hohe Tensidkonzentrationen ($s_{mi(tg50)} = 10CMC_e(tg50)$) herrschen. In Spalte a (Abb. 8.2.1a – 8.2.3a) ist der Einfluß der hydraulischen Aquiferheterogenität zu sehen. Spalte b zeigt den Einfluß einer heterogenen Verteilung der physiko-chemischen Parameter. Spalte c zeigt die Auswirkungen, wenn sowohl die hydraulischen als auch die physiko-chemischen Parameter heterogen verteilt sind. Horizontale Achsen bezeichnen die Zeit t in Jahren, die vertikalen Achsen die relative PHE-Konzentration c/c_0 .

mit $K_{mi}^{*}(phe, tg50) = 0.011 L/mg(tg50)$ als PHE-Verteilungskoeffizient zwischen mizellärer und wäßriger Phase. Hier wird, wie im Fall der Adsorbilisation, angenommen, daß hinsichtlich der Tensidkonzentrationen stationäre Verhältnisse vorliegen und die TG50-Mizellenkonzentration im Grundwasser $s_{mi(tg50)} = 1000mg/l (10 \cdot CMC_e)$ ist. Die berechneten Werte für $R_{sol}[i]$ sind ebenfalls in Tab. 8.4 zu finden.

8.1.4 Ergebnisse

8.1.4.1 Transport von Phenanthren

Der reine PHE-Transport wird, was die reaktiven Prozesse betrifft, nur von der Sorption an die Bodenmatrix kontrolliert. In Abb. 8.2.1 sind die berechneten PHE-Durchbruchkurven im Entnahmebrunnen für unterschiedliche Annahmen in Bezug auf die Aquiferheterogenität dargestellt. In Abb. 8.2.1a ist zu sehen, daß

nur ein gewisser Teil der Partikel von den eingeführten hydraulischen Makro-Heterogenitäten beeinflusst wird. Abbildung 8.2.1b zeigt, daß eine heterogene Verteilung der physiko-chemischen Aquiferparameter prinzipiell zu den gleichen Mustern in den berechneten Durchbruchkurven führen kann wie hydraulische Aquiferheterogenitäten, wenn auch in diesem Fall der Einfluß der hydraulischen Heterogenitäten etwas größer ist. Des weiteren wird deutlich, daß hier der Ansatz homogen verteilter effektiver physiko-chemischer Parameter (gleicher Retardationsfaktor für alle Partikel) zu einer schlechten Interpretation der tatsächlichen Verhältnisse führen würde.

8.1.4.2 Gekoppelter Transport von Phenanthren und Terrasurf G50

Adsorbilisation

TG50 ist als nicht-ionisches Tensid von vornherein

eher zur Solubilisierung von organischen Verbindungen im Grundwasser geeignet als zu deren Adsorbierung (Kap. 1.2.1.1). Dementsprechend zeigen die in Abb. 8.2.2 dargestellten BTCs, daß die Anwesenheit von TG50 den Transport von PHE nicht wesentlich verlangsamt. Abbildung 8.2.2a zeigt, im Vergleich zu Abb. 8.2.1a, einen leicht verstärkten Effekt der hydraulischen Makroheterogenitäten, was auf die in diesem Fall generell längeren Verweilzeiten zurückgeführt werden kann. Ein gegenteiliger Effekt zeigt sich, wenn nur physiko-chemische Heterogenitäten angenommen werden (Abb. 8.2.2b). Gegensätzliche Sorptionsaffinitäten von PHE und TG50 in Bezug auf die Lithokomponenten 'Sandstein' ($K_{fr(phe, Ss)}$ ist relativ klein, $s_{ad(tg50, Ss, 2-4mm)}^{max}$ relativ groß) und 'dunkle Kalke' ($K_{fr(phe, Ss)}$ ist relativ groß, $s_{ad(tg50, Ss, 2-4mm)}^{max}$ relativ klein) führen hier zu einer leicht abgeschwächten Auswirkung der physiko-chemischen Heterogenitäten. Für den Fall eines sowohl hydraulisch als auch physiko-chemisch heterogenen Modellaquifers neutralisieren sich die vorgenannten Effekte weitgehend (Abb. 8.2.2c), so daß der Einfluß der Heterogenitäten gegenüber dem Fall des reinen PHE-Transports unverändert bleibt.

Solubilisierung

Der Effekt einer PHE-Solubilisierung durch TG50 hängt natürlich in großem Maße von der Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase und damit von der in den Aquifer eingebrachten Tensidmenge ab. Prinzipiell können Retardationsfaktoren bis nahezu 1 erreicht werden. Im Hinblick auf eine praktische Anwendung gilt es jedoch, zwischen den Kosten für die Tensidherstellung und -aufbereitung einerseits und dem Ausmaß der Transportvermittlung abzuwägen. Die in diesem Fallbeispiel angenommene TG50-Konzentration in der wäßrigen Phase von 1100 mg/l ($s_{mi(tg50)}=10\text{ CMC}$, $C_{e(tg50)}=1000\text{ mg/l}$; $s_{mo(tg50)}=CMC_{e(tg50)}=100\text{ mg/l}$) führt zu deutlich verkürzten Aufenthaltszeiten von PHE zwischen Eingabe- und Kontrollfläche (Abb. 8.2.3). Der relative Effekt (in Bezug auf die Verweilzeit) der hydraulischen Heterogenitäten (Abb. 8.2.3a) und der physiko-chemischen Heterogenitäten (Abb. 8.2.3b) ist mit dem Adsorbierungsszenario (Abb. 8.2.2) vergleichbar.

8.1.4.3 Zusammenfassung

Abbildung 8.3 faßt die Ergebnisse des Fallbeispiels hinsichtlich der Wirkung des Tensideinsatzes zusammen. Bei den in diesem Beispiel vorausgesetzten Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich für PHE eine rd. 100 mal größere Verweilzeit zwischen Eingabe- und Entnahmebrunnen als für einen konservativen Tracer. Der adsorbierende Effekt von TG50 ist erwartungsgemäß gering, die Verweilzeiten von PHE erhöhen sich etwa auf das 1.3-fache. Die transport-

vermittelnde Wirkung ist sehr viel größer, die PHE-Verweilzeiten reduzieren sich um einen Faktor von rd. 14.

8.2 Fallbeispiel 2: "Intrapartikel-diffusion"

In Fallbeispiel 2 wird der Transport von PHE unter Ungleichgewichtsbedingungen betrachtet, d. h. die in FB 1 getroffene Annahme lokalen Gleichgewichts (LEA) wird verworfen und die Sorption durch den 'Two-region'-Ansatz (Kap. 3.1.2.3) beschrieben.

8.2.1 Beschreibung des Szenarios

Das in diesem Fallbeispiel betrachtete Szenario ist in Abb. 8.4 dargestellt. Betrachtet wird ein Neckarkies-Aquifer, dessen hydraulische und physiko-chemische Eigenschaften als makroskopisch homogen bzw. als räumlich konstant angenommen werden. D. h., in diesem Fall sind die Voraussetzungen für die Anwendung des "Prinzips der repräsentativen Stromröhre" zur

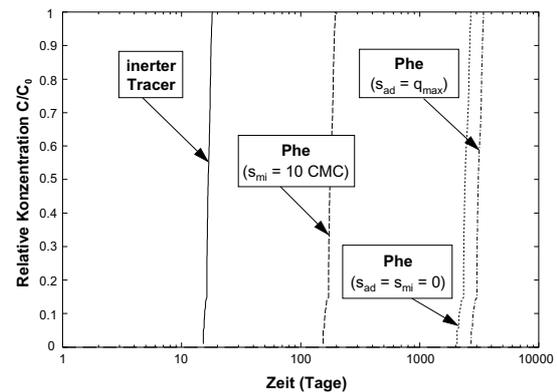


Abb. 8.3: Wirkung des Einsatzes von Terrasurf G50 auf den Transport von PHE: Vergleich der jeweils für den homogenen Fall berechneten Durchbruchkurven.

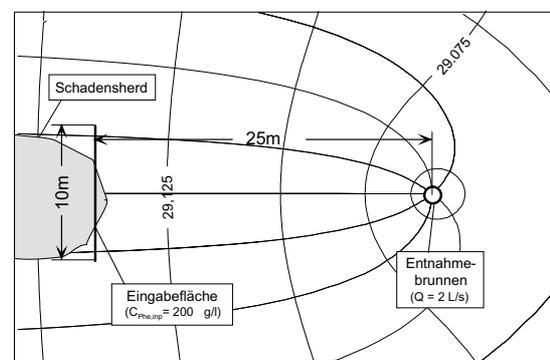


Abb. 8.4: Sanierungsszenario des Fallbeispiels 2: Entnahmebrunnen in Grundströmung.

Tab. 8.5: Gewichtsanteile der homogenen Einzelfractionen des Neckarkieses (nach GRATHWOHL & RÜGNER, 1996).

| Korngröße | Quarz | Sandstein | Helle Kalke | Dunkle Kalke | Gesamtprobe |
|-----------|-------|-----------|-------------|--------------|-------------|
| > 16 | 0 | 10 | 10 | 30 | 50 |
| 8–16 | 0 | 1 | 13 | 6 | 20 |
| 4–8 | 0 | 1 | 6.5 | 2.5 | 10 |
| 2–4 | 1 | 0.5 | 2.5 | 1 | 5 |
| 1–2 | 8.2 | 0.8 | 3.8 | 2.2 | 15 |
| Summe | 9.2 | 13.2 | 35.8 | 41.8 | 100 |
| | ~10 | ~15 | ~35 | ~40 | 100 |

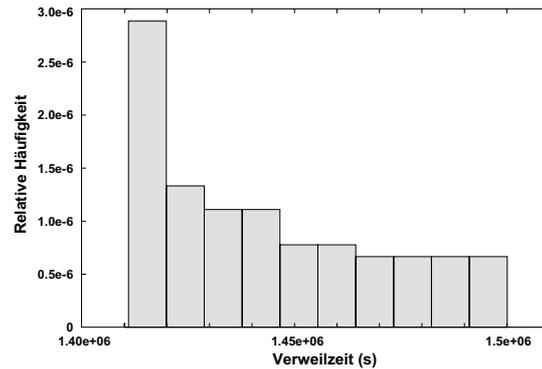
Tab. 8.6: Lithokomponentenspezifische Sorptionsparameter.

| Parameter | Einheit | Quarz | Sandstein | Helle Kalke | Dunkle Kalke |
|-----------------------|---------|-------|-----------|-------------|--------------|
| $f_{eq(j)}$ | [%] | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| $n_{ip(j)}$ | [%] | 0.5 | 8.8 | 1.2 | 0.7 |
| $K'_{d(phe,j)}$ | [L/kg] | 1.2 | 5.0 | 13.5 | 31.0 |
| $s_{ad}^{max(m,j,k)}$ | [mg/kg] | 40 | 770 | 400 | 170 |

Beschreibung des reaktiven Transports erfüllt (Kap. 5.5.1).

Untersucht wird, inwieweit sich Änderungen der lithologischen Zusammensetzung oder der Korngrößenverteilung des Aquifermaterials auf den Transport von PHE in Anwesenheit des Tensids TG50 auswirken. Als Ausgangsbasis bzw. Referenz für die Zusammensetzung des Neckarkieses werden die aus einer Horkheimer Probe durch Siebung und Sortierung bestimmten Gewichtsanteile der einzelnen homogenen Einzelfractionen herangezogen (GRATHWOHL & RÜGNER, 1996). Hierbei werden jedoch nur die Korngrößen "größer 1mm" verwendet, für die eine Trennung der Lithokomponenten vorgenommen wurde (Tab. 8.5). Die etwa 10 Gew.-% der Gesamtprobe ausmachende "feine" Fraktion ($d_K < 1$ mm) wird nicht berücksichtigt.

Die geometrischen (Abmessungen, Entfernungen, Mächtigkeit, usw.) und hydraulischen Parameter (Porosität, Gradient, Entnahmerate, usw.) sind gegenüber dem FB 1 unverändert. Die lithospezifischen Reaktionsparameter sind in Tab. 8.6 zusammengefaßt. Für die die Wechselwirkung zwischen PHE und TG50 bestimmenden Verteilungskoeffizienten zwischen der admizellären bzw. mizellären Phase und der wäßrigen Phase werden die bereits in FB 1 verwendeten Werte angesetzt ($K_{ad(phe,tg50)}^* = 0.0183$ L/mg_(tg50), $K_{mi(phe,tg50)}^* = 0.011$ L/mg_(tg50)).

**Abb. 8.5:** Häufigkeitsverteilung der Verweilzeiten des konservativen Tracers zwischen Eingabe- und Kontrollfläche.

8.2.2 Ergebnisse

Die Berechnung des konservativen Transports erfolgt mit Standardmodellen (MODFLOW, MODPATH). Der Verlauf der Strom- und Potentiallinien ist Abb. 8.4 zu entnehmen. Für die weitere Betrachtung des reaktiven Transports ist jedoch nur die Verteilung der Verweilzeiten (pdf) eines konservativen Tracers zwischen Eingabe- und Kontrollfläche von Interesse (Abb. 8.5). Da ein hydraulisch homogener Aquifer angenommen und die Dispersion innerhalb der einzelnen Stromröhren vernachlässigt wird, geht die von einem Dirac-Impuls abweichende Form der pdf einzig auf das konvergente Fließfeld zurück. Im vorliegenden Beispiel wird die pdf durch 10 Zeitschritte ($\Delta\tau$) konstanter Länge diskretisiert.

Im Rahmen der Modellrechnungen zum reaktiven PHE-Transport wird zunächst betrachtet, inwieweit sich die physiko-chemischen Eigenschaften der lithologischen Einzelkomponenten in Bezug auf den makroskopischen Transport (Feldskala) von PHE unterscheiden. Die Ergebnisse (Abb. 8.6a) bestätigen die Resultate aus den Laborsäulenbetrachtungen: mit Ausnahme von Sandstein ergeben sich für die einzelnen Lithokomponenten mit dem heterogenen Material vergleichbare PHE-Verweilzeiten. Die Schlußfolgerung, daß Abweichungen in der lithologischen Zusammensetzung des Aquifermaterials eher von geringer Bedeutung sind, bestätigen die Ergebnisse für von der Gesamtprobe abweichende Zusammensetzungen (Tab. 8.7). Abbildung 8.6c zeigt, daß selbst eine "starke" Abweichung nur zu einer geringen Änderung der berechneten Durchbruchkurve (BTC) führt.

Von größerer Bedeutung ist dagegen die Korngröße. Hierzu werden insgesamt 5 Fälle betrachtet, in denen die Korngrößenverteilung (Tab. 8.5) jeweils auf unterschiedliche Weise berücksichtigt wird: (i) separate Behandlung aller homogenen Einzelfractionen (j,k), (ii) Berücksichtigung der unterschiedlichen Korngrößenverteilungen der einzelnen Lithokomponenten durch lithospezifische mittlere Durchmesser

Tab. 8.7: In den Parameterstudien des Fallbeispiels 2 angenommene lithologische Zusammensetzungen und mittlere Korngrößen des Aquifermaterials.

| | Gewichtsanteile [%] der Lithokomponenten | | | | Korndurchmesser [mm] | |
|----------------------|--|-----------|-------------|--------------|-----------------------|------|
| | Quarz | Sandstein | Helle Kalke | Dunkle Kalke | Alle Lithokomponenten | |
| Gesamtprobe | 10 | 15 | 35 | 40 | Gesamtprobe | 13.3 |
| “geringe” Abweichung | 20(+10) | 25(+10) | 25(-10) | 30(-10) | “kleine” Körner | 4 |
| “starke” Abweichung | 30(+20) | 35(+20) | 15(-20) | 20(-20) | “große” Körner | 30 |

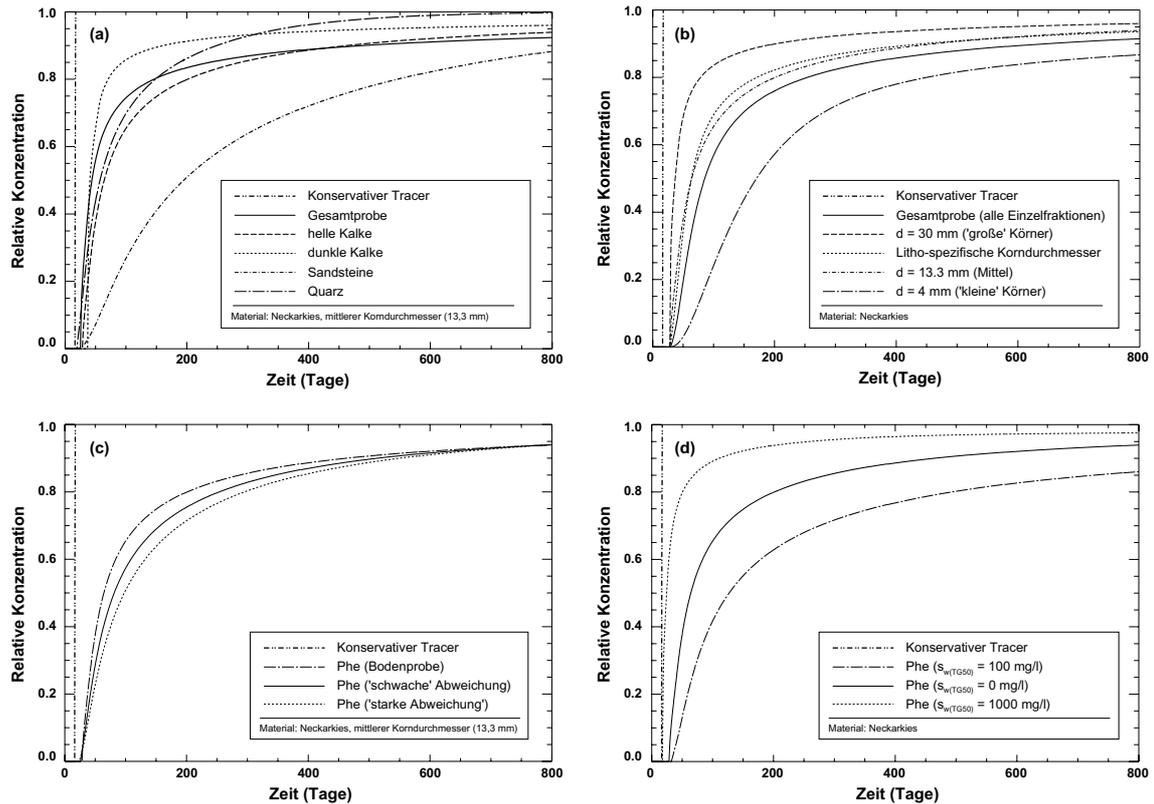


Abb. 8.6: Berechnungsergebnisse des Fallbeispiels 2: Durchbruchkurven (BTCs) von PHE am Entnahmehrunden: (a) BTCs in den lithologischen Einzelkomponenten im Vergleich zur BTC im physiko-chemisch heterogenen Aquifermaterial, (b) Einfluß der Korngröße auf die PHE-BTCs, (c) Einfluß unterschiedlicher Aquiferzusammensetzungen auf den PHE-Durchbruch, (d) Beeinflussung des PHE-Transports durch TG50.

(Quarz: 1.7 mm; Sandstein: 16.6 mm; helle Kalke: 16.6 mm; dunkle Kalke: 11.4 mm), (iii) Verwendung der mittleren Korngröße der Gesamtprobe ($\bar{d}_K=13.3$ mm), (iv) Annahme eines größeren \bar{d}_K -Werts (30 mm) und (v) Annahme eines kleineren \bar{d}_K -Werts (4 mm). Wie in Abb. 8.6b zu sehen ist, führt bereits die Verwendung des mittleren Korndurchmessers \bar{d}_K im Vergleich zur separaten Behandlung aller Einzelfractionen zu einer ähnlich großen Veränderung der BTC wie die Annahme einer “starken” Änderung der lithologischen Aquiferzusammensetzung (Abb. 8.6c). Die für einen kleineren bzw. größeren Korndurchmesser berechneten Durchbruchkurven unterstreichen die Bedeutung der Korngröße für den PHE-Transport unter Ungleichgewichtsbedingungen.

Für die Berechnung des PHE-Transports in Anwesenheit von TG50 werden die gleichen Annahmen wie in FB 1 getroffen. Für die PHE-Adsorbilisation wird wiederum eine konstante TG50-Monomerkonzentration von 100 mg/l ($=CMC_e$), für die PHE-Solubilisation eine TG50-Mizellenkonzentration von 1000 mg/l ($=10 CMC_e$) im Porenraum zwischen Eingabe- und Kontrollfläche angenommen. Die PHE-Sorption in die admizelläre Tensidphase unter Ungleichgewichtsbedingungen wird dabei, wie in Kap. 7.3.4 beschrieben, durch modifizierte Sorptionsverteilungskoeffizienten $K'_{d,mod(phe,j)}$ berücksichtigt. Die berechneten BTC an der Kontrollebene sind in Abb. 8.6d dargestellt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen des FB 1

(Abb. 8.3) zeigt, daß die mittlere PHE-Verweilzeit (50%-Durchbruch) bei Berücksichtigung der Sorptionskinetik wesentlich geringer ist. Durch den PHE-solubilisierenden Einsatz von TG50 ergeben sich mittlere PHE-Verweilzeiten, die nur wenig

größer sind als die eines konservativen Tracers. Das Tailing der BTC wird deutlich geringer. Die PHE-Adsorbilisierung durch TG50 erhöht die mittlere PHE-Verweilzeit um einen Faktor von etwa 1.5 und verstärkt das Tailing der Durchbruchkurve.

9 Weiterentwicklungen von SMART

Im Rahmen der Modellverifizierung (Kap. 7) wurde auf einige Probleme bei der Berechnung des gekoppelten Transports von PAK und Tensiden hingewiesen, aufgrund derer eine Weiterentwicklung des 1D-Transportmoduls von SMART zu empfehlen ist. Auf die hierzu in dieser Arbeit angestellten Überlegungen und realisierten Lösungsansätze soll im folgenden eingegangen werden.

9.1 Behandlung nichtlinearer Sorptionsisothermen

9.1.1 Problematik

Die konzentrationsabhängige Sorption bzw. Verteilung von organischen Verbindungen zwischen Festphase und wäßriger Phase führt zu dispersionsähnlichen Effekten beim Transport der Stoffe im Grundwasser (z. B. SCHWEICH et al., 1993b; BOSMA et al., 1994). In Abhängigkeit von der Form der zur Beschreibung der konzentrationsabhängigen Sorption

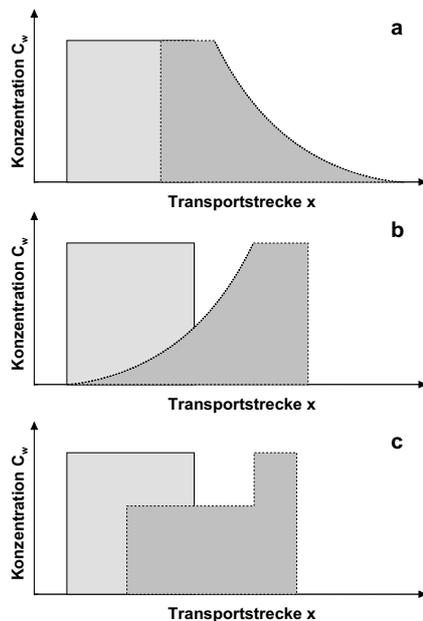


Abb. 9.1: Schematische Darstellung der Auflösung scharfer Konzentrationsfronten nichtlinear retardierter reaktiver Tracer: (a) Freundlich-Sorptionsisotherme mit $n_{fr} < 1$, (b) Freundlich-Sorptionsisotherme mit $n_{fr} > 1$ und (c) "Knick"-Isotherme (Tensid-Transport).

gewählten nichtlinearen Sorptionsisotherme (Kap. 3.1.2.2) lösen sich entweder "vordere" (Abb. 9.1a) und/oder "rückwärtige" Fronten (Abb. 9.1b und c) auf (SCHWEICH et al., 1993a). Als Konzentrationsfronten sind hierbei alle Konzentrations sprünge eines Konzentrationsprofils anzusehen. Grundlegende Beiträge zur mathematischen Beschreibung der Ausbreitung bzw. Auflösung von Konzentrationsfronten wurden u. a. von VAN DER ZEE & VAN RIEMSDIJK (1987), VAN DUIJN & KNABNER (1991), BOSMA & VAN DER ZEE (1993) und GRUNDY et al. (1994) veröffentlicht.

Da in der vorliegenden Arbeit nur konvexe Sorptionsisothermen (Freundlich-Isothermen mit Exponent $n_{fr} < 1$, "Knick"-Isothermen) relevant sind, beschränken sich die folgenden Ausführungen auf diesen Fall. Sie lassen sich jedoch sinngemäß auch auf konkave Isothermen sowie auf nichtlineare effektive Isothermen zur Berücksichtigung mehrerer Gleichgewichtsprozesse (Kap. 5.3.1) übertragen (siehe auch Kap. 9.2).

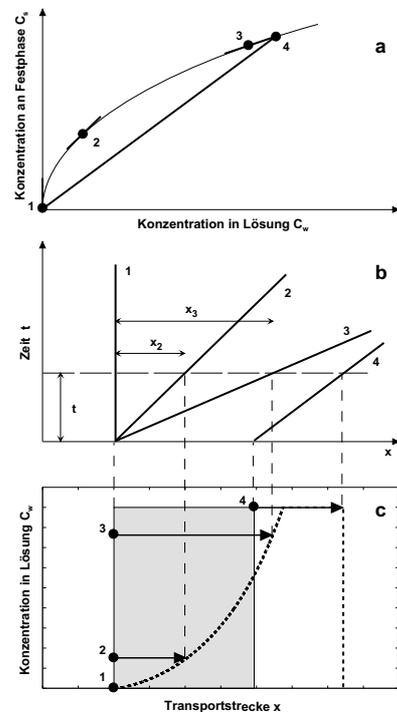


Abb. 9.2: Veranschaulichung der Auflösung scharfer Konzentrationsfronten: (a) konvexe Sorptionsisotherme ($n_{fr} < 1$), (b) Geschwindigkeitslinien der betrachteten Punkte 1 bis 4, (c) Auflösung der Konzentrationsfront.

Für konvexe Isothermen gilt:

“Rückwärtige” Fronten (positive Konzentrations-sprünge: $dc/dx = +\infty$) lösen sich auf, da jeder Punkt des Konzentrationssprungs (Abb. 9.2c: Punkte 1 bis 3) mit einer anderen, jeweils aus der Steigung der Tangente an die Sorptionsisotherme in dem betrachteten Punkt (Abb. 9.2a) abzuleitenden Geschwindigkeit (Abb. 9.2b) transportiert wird.

“Vordere” Fronten (negative Konzentrations-sprünge: $dc/dx = -\infty$) bleiben erhalten (Abb. 9.1b), da jeder Punkt des Konzentrationssprungs mit der gleichen Geschwindigkeit transportiert wird. In diesem Fall kann die Geschwindigkeit aus der Steigung der Isothermensekante durch die den Konzentrationssprung definierenden Punkte (Abb. 9.2a: Nullpunkt und Punkt 4) abgeleitet werden.

In höheren Konzentrationsbereichen liegende Punkte eines ansteigenden Konzentrationsprofils propagieren schneller als die entsprechenden Punkte eines negativen Konzentrations-sprungs (alle Punkte breiten sich mit derselben Geschwindigkeit aus, siehe oben). Erreicht das Profil der “rückwärtigen” Front die “vordere” Front, so wird der Konzentrationssprung der “vorderen” Front sukzessive reduziert (Abb. 9.3). Als Folge dieser Reduzierung ändert (verlangsamt) sich die Geschwindigkeit der “vorderen” Front, da die Stei-

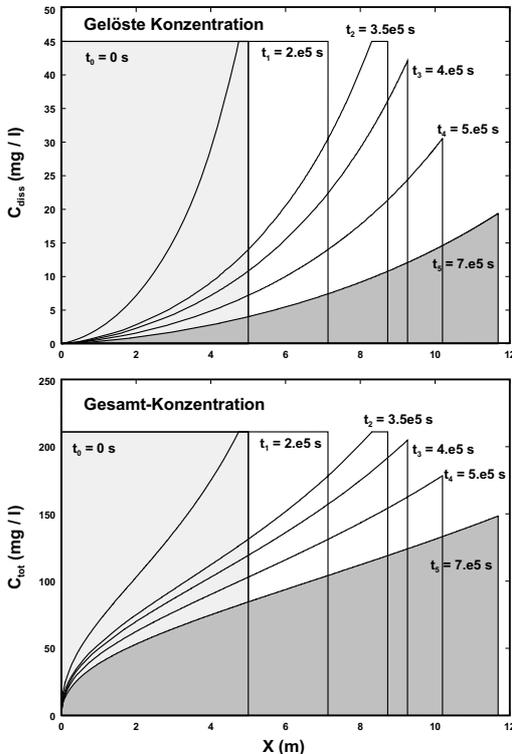


Abb. 9.3: Sukzessive Reduzierung einer Konzentrationsfront (negativer Konzentrationssprung) durch schneller propagierende positive Teilsprünge: (a) Profil der Konzentration c_w in Lösung, (b) Profil der Gesamtkonzentration c_{tot} .

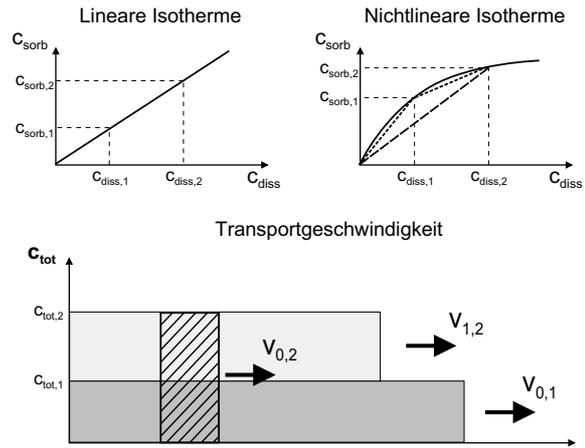


Abb. 9.4: Retardierter Transport zweier zeitversetzt initiiert Fronten für den Fall einer nichtlinearen Freundlich-Sorptionsisotherme. Die Transportgeschwindigkeiten $v_{0,1}$ und $v_{1,2}$ der Fronten sind von der Steigung der zugehörigen Sekante an die Sorptionsisotherme abhängig. Bei nichtlinearen Sorptionsisothermen ist daher $v_{0,1} \neq v_{1,2}$, während bei linearen Sorptionsisothermen gilt: $v_{0,1} = v_{1,2}$. Die diskreten Volumina (‘parcels’) des ‘Parcel-tracking’-Verfahrens (schraffierte Fläche) werden innerhalb einer Modellzelle mit einer (konzentrationsgewichteten) mittleren Geschwindigkeit $v_{0,2}$ transportiert.

gung der zugehörigen Isothermensekante größer wird.

Neben der Auflösung von positiven Konzentrations-sprünge ist auch die konzentrationsabhängige Transportgeschwindigkeit negativer Konzentrations-sprünge zu beachten (Abb. 9.4), welche, beispielsweise durch zeitlich wechselnde Zugabekonzentrationen am Säuleneinlauf, ständig neu “produziert” werden.

Wie in Kap. 6.2.2 dargestellt wurde, kann das für den retardierten advektiven Transport entwickelte ‘Parcel-tracking’-Verfahren (Kap. 5.3.3) bei der Beschreibung des nichtlinear retardierten Transports zu Oszillationen führen. Die Problematik veranschaulicht Abb. 9.4: jedes ‘parcel’ wird innerhalb einer Modellzelle mit einer konzentrationsgewichteten mittleren Geschwindigkeit transportiert, so daß eine sehr feine räumliche und zeitliche Diskretisierung erforderlich ist, um die nichtlinearen Effekte nachbilden zu können. Insbesondere bei der Beschreibung des Tensid-Transports, wenn durch den Isothermen-“Knick” drastische Geschwindigkeitsunterschiede bei Konzentrationen um die CMC_e nachzubilden sind, führt dies zu extremen Anforderungen an die Modelldiskretisierung.

9.1.2 Die ‘Jump-displacement’-Methode

Die zuvor erläuterte Problematik macht deutlich, daß für eine gegenüber der ‘Parcel-tracking’-Methode verbesserte Beschreibung des nichtlinear retardierten Stofftransports auf die einzelnen Sprünge des Konzen-

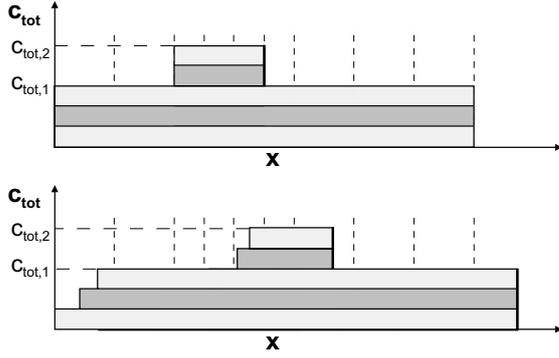


Abb. 9.5: Schematische Darstellung der 'Jump-displacement'-Methode.

trationsprofil einzugehen ist. Weiter ist, möchte man die Idee eines mehr mechanistischen bzw. diskreten Ansatzes weiterverfolgen (Kap. 1.2.2), eine Diskretisierung der Konzentrations sprünge einzuführen, um die kontinuierliche Auflösung positiver Sprünge nachbilden zu können. Das Prinzip des hierzu entwickelten, als 'Jump-displacement'-Methode bezeichneten Verfahrens zeigt Abb. 9.5. Jeder positive Sprung des Konzentrationsprofils Δc_{tot} mit $c_{tot,1}$ und $c_{tot,2}$ als unterer und oberer Wert der Gesamtkonzentration wird in n Teilsprünge (Intervalle) $\Delta c_{tot,i}$ unterteilt:

$$\Delta c_{tot,i} = \frac{c_{tot,2} - c_{tot,1}}{n} \quad \forall i = \{1, \dots, n\} \quad (9.1)$$

Für jeden Teilsprung ergeben sich wiederum ein unterer und oberer Konzentrationswert $c_{tot,i,1}$ bzw. $c_{tot,i,2}$. Zur Bestimmung der diesen Werten entsprechenden Punkte auf der Sorptionsisotherme, sind zunächst die zugehörigen Konzentrationen in der wässrigen Phase $c_{w,i,1}$ und $c_{w,i,2}$ durch Lösung von Gl. (9.2) zu ermitteln (siehe auch Gl. 5.4). Für den unteren Konzentrationswert (und sinngemäß für den oberen Wert) gilt:

$$\begin{aligned} c_{tot,i,1} - c_{w,i,1} - c_{s,i,1} &= \\ c_{tot,i,1} - c_{w,i,1} - I(c_{w,i,1}) &= 0 \end{aligned} \quad (9.2)$$

Die retardierte Transportgeschwindigkeit der einzelnen Teilsprünge $v_{ret,i}$ ergibt sich dann aus der Steigung der Sekante der Sorptionsisotherme durch die beiden Punkte $(c_{w,i,1}, c_{s,i,1})$ und $(c_{w,i,2}, c_{s,i,2})$:

$$v_{ret,i} = \frac{v_a}{R_i} = \frac{v_a}{1 + \frac{c_{s,i,2} - c_{s,i,1}}{c_{w,i,2} - c_{w,i,1}}} \quad (9.3)$$

Die Vorgehensweise entspricht damit einer Approximation der nichtlinearen Sorptionsisotherme durch eine stückweise lineare Isotherme (siehe auch Kap. 9.1.3). Mit $\Delta c_{w,i} = c_{w,i,2} - c_{w,i,1}$ ergibt sich für

$\Delta c_{w,i} \rightarrow 0$ aus Gl. (9.3) die exakte (kontinuierliche) Beschreibung der Ausbreitung des Konzentrations sprungs:

$$\lim_{\Delta c_{w,i} \rightarrow 0} v_{ret,i} = v_{ret}(c_w) \quad (9.4)$$

mit

$$v_{ret}(c_w) = \frac{v_a}{R(c_w)} = \frac{v_a}{1 + \frac{\partial I(c_w)}{\partial c_w}} \quad (9.5)$$

Je feiner daher die Unterteilung (Diskretisierung) der positiven Konzentrations sprünge gewählt wird, desto exaktere Ergebnisse sind zu erwarten (Kap. 9.1.3). Für negative Konzentrations sprünge ist im Falle der hier angenommenen konvexen Isothermen keine Unterteilung erforderlich (Anzahl der Teilsprünge $n=1$; $c_{tot,i,1} = c_{tot,1}$ und $c_{tot,i,2} = c_{tot,2}$). Die Berechnung von v_{ret} erfolgt, wie oben dargestellt, ebenfalls nach Gl. (9.3).

Um neben der Auflösung der positiven Konzentrations sprünge auch die Verminderung negativer Konzentrations sprünge durch "überholende" positive Teilsprünge (siehe oben) exakt erfassen zu können, erfolgt die Berechnung eines Transportschritts (Zeitschrittlänge Δt_{ges}) in Teilzeitschritten (variable Länge Δt), in denen folgende drei Berechnungsschritte durchgeführt werden:

1. Ermittlung der Zeit Δt_i bis zum nächstmöglichen "Überholvorgang". Für die Zeitspanne, nach der ein Konzentrations(teil-)sprung i den vor ihm liegenden (Teil-)Sprung $i+1$ erreicht, gilt:

$$\Delta t_i = \frac{\Delta l_i}{v_{ret,i} - v_{ret,i+1}} \quad (9.6)$$

$$\forall i \text{ für die gilt: } v_{ret,i} > v_{ret,i+1}$$

wobei Δl_i der räumliche Abstand der beiden betrachteten Sprünge zu Beginn des Teilzeitschritts ist und $v_{ret,i}$ und $v_{ret,i+1}$ die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Sprünge sind. Das Minimum aller möglichen Zeitspannen Δt_i bestimmt die Länge Δt des aktuellen Teilzeitschritts.

2. Verschiebung aller Konzentrations(teil-)sprünge (Berechnung neuer Ortskoordinaten):

$$x_{i;neu} = x_i + v_{ret,i} \Delta t \quad (9.7)$$

3. Berechnung der neuen Ausbreitungsgeschwindigkeit des zum Ende des aktuellen Teilzeitschritts veränderten Konzentrations sprungs (siehe 1.).

9.1.3 Approximation nichtlinearer Isothermen durch stückweise lineare Isothermen

Wie zuvor erläutert, kann die Ausbreitung sich kontinuierlich auflösender Konzentrations sprünge durch die Einführung einzelner Teilsprünge nur näherungsweise wiedergegeben werden. Es ist daher zu prüfen, ob, wie nach den Gln. (9.4) bzw. (9.5) für kleine Werte $\Delta c_{w,i}$ zu erwarten ist, die mit der 'Jump-displacement'-Methode berechnete Ausbreitung der Konzentrationsfront mit der analytisch berechneten übereinstimmt und inwieweit sich die gewählte Anzahl der Teilsprünge n auf die Genauigkeit des Ergebnisses auswirkt.

Wie Abb. 9.6 zeigt, kann mit einer hohen Auflösung

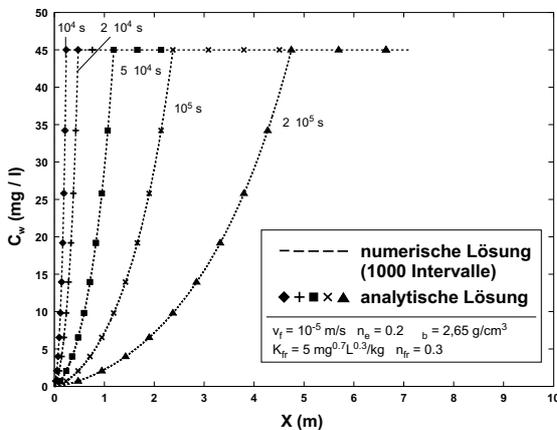


Abb. 9.6: Änderung des Konzentrationsprofils (rückwärtige 'Front') eines nichtlinear retardierten Tracers mit der Zeit (Berechnungsparameter siehe Legende): Vergleich zwischen analytischer Lösung und Näherung mit dem 'Jump-displacement'-Verfahren bei hoher Auflösung (1000 Intervalle).

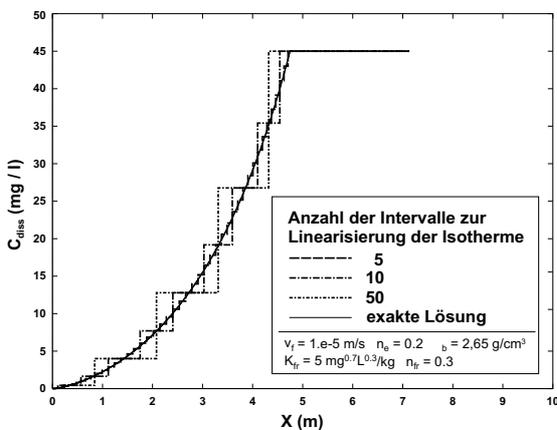


Abb. 9.7: Übereinstimmung zwischen Näherungslösung und exakter Lösung in Abhängigkeit von der gewählten Anzahl linearer Teilschnitte (Intervalle): Vergleich der Konzentrationsprofile (Berechnungsparameter: siehe Legende).

der Konzentrationsfront (Anzahl der Intervalle bzw. Teilsprünge $n=1000$) die sukzessive Auflösung eines positiven Konzentrations sprungs nahezu exakt berechnet werden. Für die zu 5 verschiedenen Zeitpunkten berechneten Konzentrationsprofile ist kein Unterschied zur exakten Lösung (analytisches Modell nach CRITTENDEN et al., 1986) erkennbar.

Wählt man kleinere Intervallzahlen ($n = 5, 10, 50$), so ergibt sich ein deutlich erkennbarer stufenförmiger Verlauf der Konzentrationsprofile (Abb. 9.7), wobei zu sehen ist, daß eine Diskretisierung in 5 Teilsprünge bereits zu einer akzeptablen Näherung führt und für 50 Intervalle kein nennenswerter Unterschied zur exakten Lösung erkennbar ist.

9.1.4 Beschreibung des Tensid-Transports mit der 'Jump-displacement'-Methode

Die Tensid-Sorptionsisotherme stellt bei der Behandlung nichtlinearer Sorptionsisothermen aufgrund ihres charakteristischen Verlaufs ("Knick"-Isotherme, siehe Abb. 4.5) einen Sonderfall dar. Zum einen lösen sich positive Konzentrations sprünge nicht zwangsläufig, sondern nur dann auf, wenn bezüglich des unteren und oberen Konzentrationswert $s_{tot,1}$ bzw. $s_{tot,2}$ gilt:

$$s_{tot,1} < s_{crit} \quad \text{und} \quad s_{tot,2} > s_{crit} \quad (9.8)$$

wobei s_{crit} der durch Gl. (4.11) definierte Schwellenwert der Tensid-Gesamtkonzentration ist.

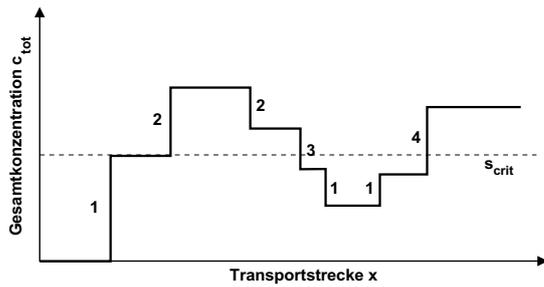
Zum anderen löst sich der Konzentrations sprung nicht kontinuierlich, sondern vielmehr in Form einer einzigen Stufe auf: der unter s_{crit} liegende Teil eines Konzentrations sprungs propagiert mit einer gegenüber v_a retardierten Geschwindigkeit v_{ret} (\rightarrow "schräger" Ast der Sorptionsisotherme: $R = 1 + K_{ds} \rho_b / n_e$), der über s_{crit} liegende Teil breitet sich mit Abstandsgeschwindigkeit v_a aus (\rightarrow waagerechter Ast der Isotherme). Definiert man, den beiden linearen Ästen der Sorptionsisotherme entsprechend, zwei Teilsprünge (Gln. 9.9a und 9.9b):

$$\text{Sprung 1: } s_{tot,1,1} = s_{tot,1} ; \quad s_{tot,2,1} = s_{crit} \quad (9.9a)$$

$$\text{Sprung 2: } s_{tot,1,2} = s_{crit} ; \quad s_{tot,2,2} = s_{tot,2} \quad (9.9b)$$

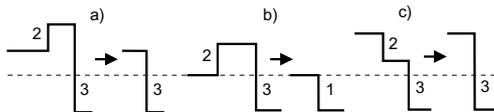
und klassifiziert man weiter die Sprünge eines Konzentrationsprofils in 4 verschiedene charakteristische Sprung-Typen (Abb. 9.8a), so kann der Tensid-Transport unter Berücksichtigung einiger Fallunterscheidungen (Abb. 9.8b) exakt beschrieben werden. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der sich nicht auflösenden Sprünge (Typ 1 bis 3) gilt:

(a) Unterscheidung verschiedener Konzentrationssprung-Typen

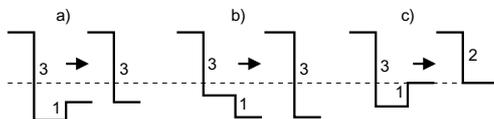


(b) Kritische Fälle der Änderung von Konzentrationssprüngen

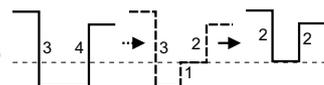
Fall 1: Typ 2 - Sprung holt Typ 3 - Sprung ein und löst sich auf



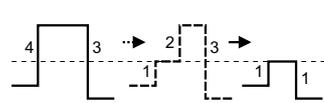
Fall 2: Typ 3 - Sprung holt Typ 1 - Sprung ein und löst diesen auf



Fall 3: Typ 3 - Sprung holt Typ 1 - Sprung (als 'unterer' Teil eines Typ 4 - Sprunges) ein und löst diesen auf



Fall 4: Typ 2 - Sprung (als 'oberer' Teil eines Typ 4 - Sprunges) holt Typ 3 - Sprung ein und löst diesen auf



Fall 5: Typ 2 - Sprung holt Typ 1 - Sprung ein und löst diesen auf



Abb. 9.8: Anwendung des 'Jump-displacement'-Verfahrens auf den Transport von Tensiden ("Knick"-Sorptionisotherme): (a) Unterscheidung der Sprung-Typen: Typ 1 – alle Sprünge unter s_{crit} ; Typ 2 – alle Sprünge über s_{crit} ; Typ 3 & 4 – alle Sprünge mit einem oberen Konzentrationswert größer s_{crit} und einem einem unteren Konzentrationswert kleiner s_{crit} (Typ 3: negativer Sprung; Typ 4: positiver Sprung). (b) Zu berücksichtigende Fälle bei der Änderung von Konzentrationssprüngen (gestrichelte Linie: Zwischenzustand).

$$v_{ret,1} = \frac{v_a}{1 + K_{ds} \rho_b / n_e} \quad (9.10a)$$

$$v_{ret,2} = v_a \quad (9.10b)$$

$$\frac{v_a}{1 + K_{ds} \rho_b / n_e} < v_{ret,3} < v_a \quad (9.10c)$$

Ein Beispiel für die Veränderung des Profils der Tensidkonzentration mit der Zeit zeigt Abb. 9.9. Es ist zu sehen, daß die über s_{crit} liegenden, sich unretardiert ausbreitenden Konzentrationssprünge sukzessive die "vordere" Front einholen und eine mit der Zeit zunehmende Glättung des Konzentrationsprofils auf den

Schwellenwert s_{crit} zur Folge haben.

Ein konkretes Anwendungsbeispiel liefert die Berechnung des "Stufen"-Experiments zum TG50-Transport, auf das bereits im Rahmen der Validierungsrechnungen eingegangen wurde (Kap. 7.3.3). Wie Abb. 7.12 zeigt, ist die Transportzeit $t_{0.5(1)}$ der ersten Konzentrationsfront länger als die Transportzeit $t_{0.5(2)}$ der zweiten, durch eine weitere Erhöhung der Zugabekonzentration initiierte Front. Aus Gl. (9.3) ergibt sich für die Transportgeschwindigkeit der ersten Front ($i=1$) mit $s_{w,1,1} = s_{ad,1,1} = 0$:

$$v_{ret,1} = \frac{v_a}{R_1} = \frac{v_a}{1 + \frac{s_{ad,1,2} \rho_b}{s_{w,1,2} n_e}} \quad (9.11)$$

wobei die TG50-Konzentration $s_{w,1,2}$ ($= s_{mo,1,2} + s_{mi,1,2} = 1250$ mg/l) in der wäßrigen Phase größer ist als die CMC_e ($= 90$ mg/l) und demzufolge die maximale Tensidbelegung auf den Kornoberflächen erreicht ist. Es gilt also:

$$s_{ad,1,2} = \sum_j f_m(j) \cdot s_{ad(tg50,j,0.25-1mm)}^{max} \quad (9.12)$$

Mit den Werten für $f_m(j)$ aus Tab. 7.4 und $s_{ad(tg50,j,0.25-1mm)}^{max}$ aus Tab. 7.8 ergibt sich ein $s_{ad,1,2}$ -Wert von 600 mg/kg. Mit $\rho_b = 1.67$ kg/l und $n_e = 0.37$ errechnet sich aus Gl. (9.11) ein Retardationsfaktor $R_1 = 3.1$ für die erste Front. Die zweite Front ($i=2$) breitet sich unretardiert aus, da $s_{ad,1,2} = s_{ad,2,2} = s_{ad(tg50,j,0.25-1mm)}^{max}$ zu $R_2 = 1$ führt.

9.2 Räumlich und zeitlich veränderliche effektive Isothermen

9.2.1 Problematik

Während bei der Verwendung nichtlinearer Sorptionsisothermen der Transport einer Substanz nur von der Konzentration der Substanz selbst abhängig ist, muß bei der Beschreibung von Gleichgewichtsprozessen zwischen der betrachteten Substanz (hier: PAK) und weiteren (Ko-)Substanzen (hier: Tenside) durch effektive Isothermen (Kap. 5.3.1) auch die Abhängigkeit von der Konzentration der Kosubstanz(en) beachtet werden. Ist die Konzentration der Kosubstanz räumlich und zeitlich konstant, wie es beispielsweise in den Laborexperimenten zum gekoppelten Transport von PAK und Tensiden (Kap. 7.3.4) der Fall ist, bleibt die effektive Isotherme ebenfalls unverändert und es besteht in Bezug auf die mathematische Beschreibung des PAK-Transports kein Unterschied zu der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Vorgehensweise.

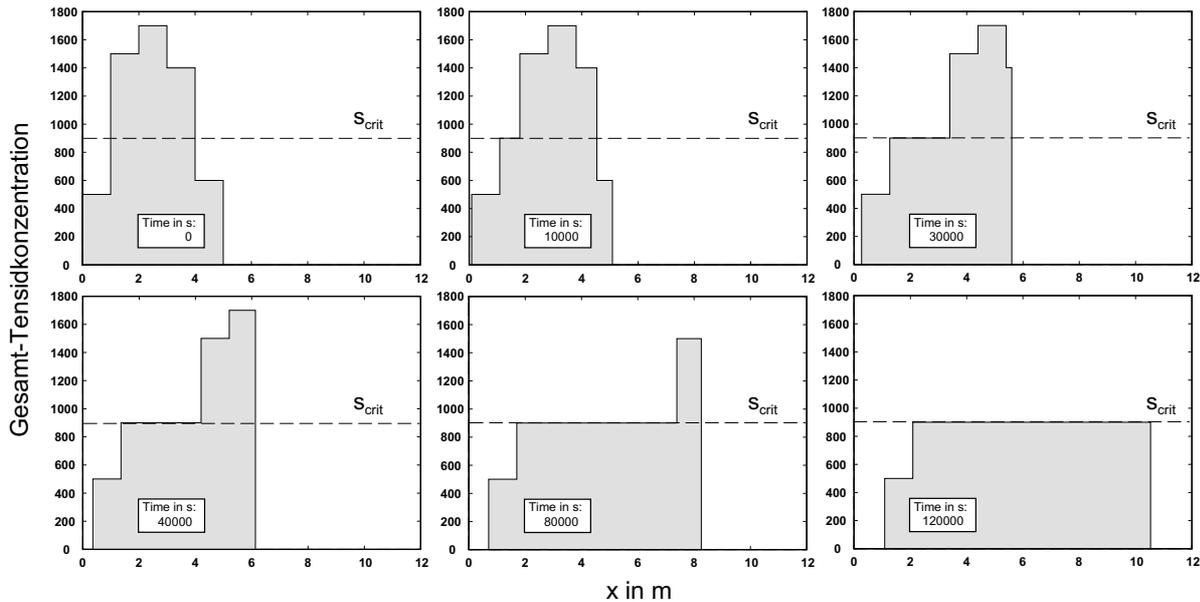


Abb. 9.9: Beispiel für den Tensidtransport bei Annahme einer “Knick”-Isotherme: Veränderung des Profils der Gesamtkonzentration ($CMC_e = 100\text{mg/l}$, $\rho_b = 2.0\text{kg/L}$, $n_e = 0.25$, $s_{crit} = 900\text{mg/l}$, $v_f = 2.5 \cdot 10^{-5}\text{m/s}$).

Ist die Tensidkonzentration jedoch zeitlich variant, z. B. wenn eine Tensidzugabe nur zeitweise erfolgt, oder ist die Tensidverteilung zwischen den einzelnen Phasen (wäßrige, mizelläre und admizelläre Phase), aufgrund einer heterogenen Zusammensetzung des Aquifermaterials räumlich veränderlich, ergeben sich für die Beschreibung des PAK-Transports durch die sich dann ebenfalls ändernden effektiven Isothermen weitaus komplexere Gesetzmäßigkeiten bzw. Bedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht Gegenstand der Modellentwicklung sind, im Hinblick auf eine möglichst allgemeine Anwendbarkeit von SMART jedoch zu berücksichtigen sein werden.

Zu beachten ist, daß die beschriebene Problematik kein spezifisches Problem der Beschreibung des Transports von PAK und Tensiden ist, sondern grundsätzlich immer dann in Betracht zu ziehen ist, wenn die Verteilung eines Stoffes zwischen Festphase und wäßriger Phase von der Anwesenheit eines oder mehrerer anderer Stoffe beeinflusst wird. Nach Kenntnis des Verfassers liegen zu diesem Thema jedoch keine Publikationen vor, so daß die hierzu angestellten Überlegungen sowie erste Ansätze zur Beschreibung des PAK-Transports bei wechselnden Tensidkonzentrationen im folgenden präsentiert werden sollen.

9.2.2 Phänomene und Lösungsansätze

Die Bedeutung zeitlich oder räumlich variabler Tensidkonzentrationen für den PAK-Transport und die entstehenden Phänomene sind in den Abb. 9.10 und 9.11 an zwei Beispielen dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Entwicklung der PAK-

Konzentrationsverteilung am Säuleneinlauf für den Beginn einer Tensidzugabe in eine Laborsäule, in der hinsichtlich des PAK-Transports stationäre Verhältnisse herrschen. Im einzelnen sind dargestellt:

- das Profil der PAK-Gesamtkonzentration vor der Tensidzugabe (konstante Konzentration c_0) und zur besseren Veranschaulichung drei Wasservolumina (A - noch vor der Säule, B und C - in der Säule, unterschiedlich grau schattiert),
- die Charakteristiken der Ausbreitungsgeschwindigkeiten der PAK-Partikel in Abwesenheit von Tensid (v_{PAK}), der Tensid-Partikel (v_{Tensid}) sowie der PAK-Partikel in Anwesenheit von Tensid ($v_{PAK(+Tensid)}$) sowie der Weg der jeweils die Grenzen der Wasservolumina repräsentierenden Partikel im Weg-Zeit-Diagramm,
- das exakte Ergebnis für das veränderte Konzentrationsprofil nach der Zeit Δt sowie
- das veränderte Konzentrationsprofil, das sich aus einer sequentiellen Berechnung von Tensid- und PAK-Transport ergeben würde.

Im ersten Beispiel (Abb. 9.10) wird eine geringkonzentrierte Tensidzugabe ($\leq CMC_e$) betrachtet, die zu einer Verringerung der Transportgeschwindigkeit der PAK von v_{PAK} auf $v_{PAK(+Tensid)}$ führt (Adsorbilisierung). Es wird angenommen, daß v_{Tensid} , die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Tensids, größer ist als v_{PAK} (Tensid-Sorption geringer als PAK-Sorption). Weiter wird zur Vereinfachung von Gleichgewichtsbedingungen sowie von einer linearen PAK-Sorptionsisotherme ausgegangen.

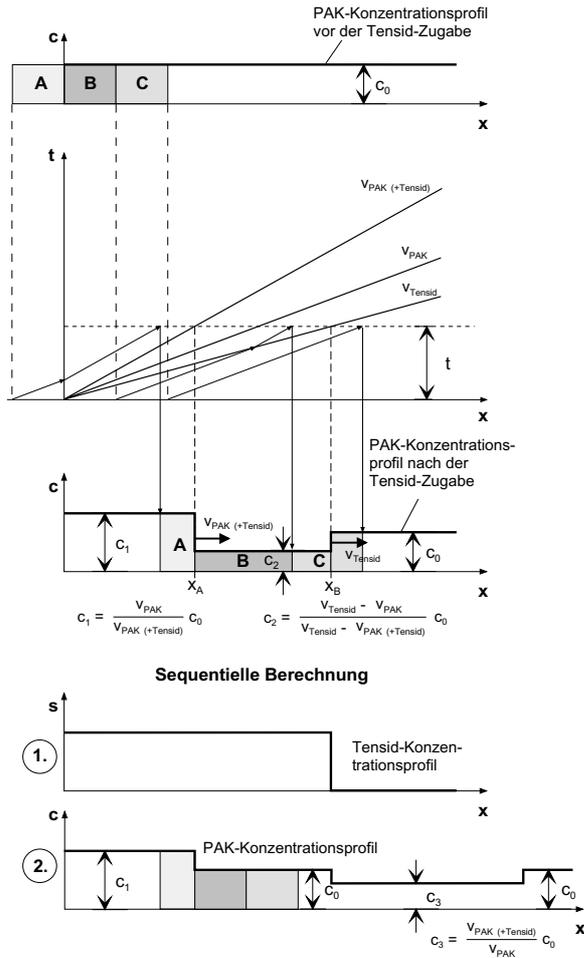


Abb. 9.10: Veränderung des PAK-Konzentrationsprofils in einer Laborsäule infolge einer gering konzentrierten ($< CMC_e$) Tensidzugabe (Adsorbilisierung).

Wie Abb. 9.10 zeigt, werden durch die Tensidzugabe zwei Sprünge im PAK-Konzentrationsprofil “induziert” (Ortskoordinaten $x_A = \Delta t \cdot v_{PAK(+Tensid)}$ und $x_B = \Delta t \cdot v_{Tensid}$). Diese Konzentrationssprünge bewegen sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (v_{Tensid} bzw. $v_{PAK(+Tensid)}$) mit der Zeit immer weiter auseinander und grenzen innerhalb des Konzentrationsprofils drei Bereiche ab: $0 < x \leq x_A$: erhöhte Konzentration c_1 ; $x_A < x \leq x_B$: verringerte Konzentration c_2 ; $x > x_B$: ursprüngliche Konzentration c_0 . Die Konzentrationen c_1 und c_2 lassen sich über Verhältnisse der Ausbreitungsgeschwindigkeiten aus c_0 ableiten (siehe Abb. 9.10). Für den PHE-Transport in den in Kap. 7 betrachteten Laborsäulen und eine Zugabe von TG50 ($s_0 = CMC_e = 90 \text{ mg/l}$) ergeben sich folgende Werte: $c_1 \approx 2 c_0$; $c_2 \approx 0.95 c_0$. Bei Einsatz eines kationischen Tensids mit starker Sorptionsneigung ist auch denkbar, daß $v_{PAK} \geq v_{Tensid}$ ist. In diesem Fall wird $c_2 = 0$ und es bildet sich zwischen den beiden Sprüngen ein PAK-freier Bereich aus.

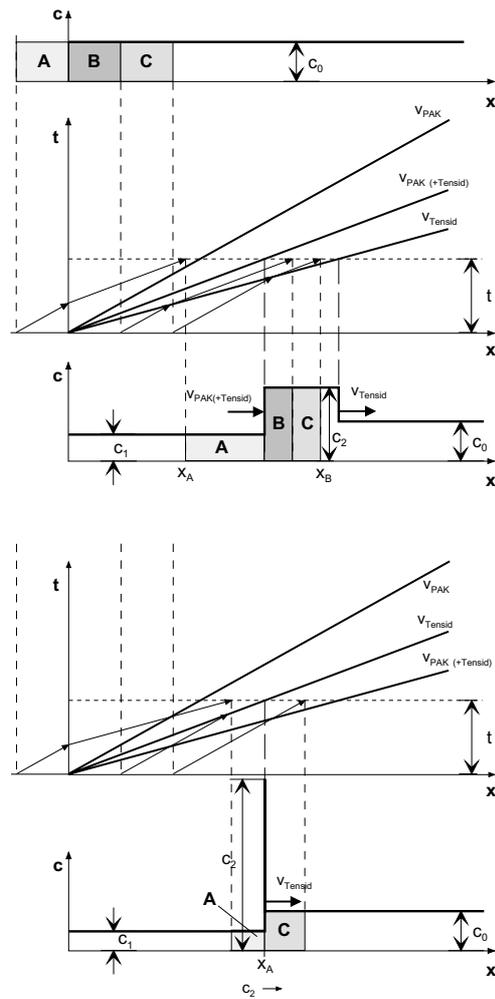


Abb. 9.11: Veränderung des PAK-Konzentrationsprofils in einer Laborsäule infolge einer hochkonzentrierten ($>> CMC_e$) Tensidzugabe (Solubilisierung). Fall 1 (oben): $v_{PAK} < v_{PAK(+Tensid)} < v_{Tensid}$ Fall 2 (unten): $v_{PAK} < v_{Tensid} < v_{PAK(+Tensid)}$.

Behandelt man Tensid- und PAK-Transport separat (sequentielle Berechnung) und berechnet zunächst das Konzentrationsprofil des Tensids nach Ende des aktuellen Zeitschritts und anschließend (unter Berücksichtigung des “neuen” Tensidprofils) den PAK-Transport, kann der gekoppelte Transport von PAK und Tensiden nicht korrekt beschrieben werden (Abb. 9.10).

In einem zweiten Beispiel (Abb. 9.11, oben) wird der Fall einer PAK-Solubilisierung durch eine hochkonzentrierte Tensidzugabe ($>> CMC_e$) betrachtet, die eine Erhöhung der PAK-Transportgeschwindigkeit von v_{PAK} auf $v_{PAK(+Tensid)}$ bewirkt, wobei angenommen wird, daß v_{Tensid} größer ist als v_{PAK} und $v_{PAK(+Tensid)}$. Wie zuvor, werden Gleichgewichtsbedingungen und eine lineare PAK-Sorptionsisotherme vorausgesetzt.

Prinzipiell ergibt sich in diesem Fall die gleiche Situation wie im ersten Beispiel. Durch die unterschiedli-

che Rangordnung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten ist jedoch $c_1 < c_0$ und $c_2 > c_0$. Für eine Zugabe von TG50 in 10-facher Konzentration der CMC_e ergeben sich für PHE folgende Werte: $c_1 \approx 0.3 c_0$; $c_2 \approx 1.3 c_0$.

Ein Extremfall ergibt sich, wenn die Solubilisierung bewirkt, daß der PAK-Transport in Anwesenheit von Tensid schneller ist als der Transport des Tensids selbst ($v_{PAK(+Tensid)} > v_{Tensid}$). In diesem Fall schrumpft der Bereich zwischen den erwähnten Konzentrationsprüngen auf einen Punkt zusammen ($x_A = x_B$) und es entsteht ein Konzentrationspeak ($c_2 \rightarrow \infty$), der sich mit v_{Tensid} ausbreitet (Abb. 9.11, unten). Diese Situation tritt ein, wenn die Forderung $R_{Tensid} > R_{PAK(+Tensid)}$ erfüllt wird. Hierzu kann, ausgehend von den bei Annahme von Gleichgewicht gültigen Beziehungen für die Retardationsfaktoren

$$R_{Tensid} = 1 + \frac{s_{ad}^{max}}{s_{mi} + CMC_e} \frac{\rho_b}{n_e} \quad (9.13)$$

$$R_{PAK(+Tensid)} = 1 + \frac{K_{ad}^* s_{ad}^{max} + K_d}{1 + K_{mi}^* s_{mi}} \frac{\rho_b}{n_e} \quad (9.14)$$

folgende Bedingung aufgestellt werden:

$$s_{mi} > \frac{1 - \frac{K_{ad}^* s_{ad}^{max} + K_d}{K_{ds}}}{K_{ad}^* - K_{mi}^* + K_d/s_{ad}^{max}} > 0 \quad (9.15)$$

Das Kriterium kann nur dann erfüllt werden, wenn gilt:

$$K_{ds} > K_{ad}^* \cdot s_{ad}^{max} + K_d \quad (9.16)$$

Der Tensid-Verteilungskoeffizient zwischen Festphase und wäßriger Phase muß also größer sein als der PAK-Verteilungskoeffizient zwischen Festphase (einschließlich admizellärer Phase) und wäßriger Phase. Für TG50 wird diese Bedingung jedoch auch für gering sorbierende Substanzen und/oder Materialien (kleiner K_d -Wert) nicht erfüllt.

Auch für die betrachteten Solubilisierungsfälle läßt sich das exakte Ergebnis durch einen sequentiellen Ansatz nicht nachbilden (ohne Abb.).

10 Schlußbetrachtungen

10.1 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Ausgehend von der Erkenntnis, daß mathematische Modelle, die auf phänomenologischen bzw. empirischen Ansätzen zur Beschreibung reaktiver Prozesse basieren, nur von begrenztem Nutzen im Hinblick auf die Vorhersage des Transports von im Grundwasser gelösten Schadstoffen sind, wurde bei der Entwicklung des Simulationsmodells SMART ein anderer Weg beschritten. Ziel war es, ein sogenanntes Vorwärtsmodell, d. h. ein reines Prognosemodell zu entwickeln, indem

- ▷ nur diejenigen Prozesse in das Modell implementiert wurden, die im Rahmen von Laborexperimenten identifiziert und quantifiziert werden konnten,
- ▷ Prozeßbeschreibungen entwickelt wurden, die ausschließlich meßbare Parameter benötigen und
- ▷ die physiko-chemische Heterogenität des Aquifermaterials in Form von lithokomponentenspezifischen Parametern direkt in den Prozeßbeschreibungen berücksichtigt wurde.

Zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports in heterogenen porösen Medien wurde der *Lagrange'sche* Ansatz von DAGAN & CVETKOVIC (1996) adaptiert und dahingehend erweitert, daß auch komplexe Grundwasserströmungsverhältnisse und physiko-chemische Prozesse (z. B. ungleichförmige Strömung, Intrapartikeldiffusion in physiko-chemisch heterogenes Aquifermaterial) behandelt werden können. Das Verfahren erlaubt eine separate Behandlung von konservativem Transport und reaktiven Prozessen. Bei der Berechnung des konservativen Transports bestehen keine Vorgaben hinsichtlich des anzuwendenden Modells, d. h. je nach Art und Größenskala der Problemstellung kann unter den zur Verfügung stehenden Verfahren bzw. Programmen auf das jeweils passendste Modell zur Berechnung der Grundwasserströmung und des Tracer-Transports zurückgegriffen werden.

Zur Beschreibung des reaktiven Transports ist nur eine eindimensionale Betrachtung einzelner Stromröhren erforderlich. Lassen sich die reaktionsspezifischen Eigenschaften des betrachteten porösen Mediums durch effektive Parameter beschreiben, muß der re-

aktive Transport nur für eine einzige, repräsentative Stromröhre berechnet werden.

Die Entwicklung von SMART orientierte sich an der konkreten Fragestellung des Transports von PAK in Anwesenheit von Tensiden mit dem Ziel, die Effizienz des Einsatzes von Tensiden bei In-situ-Sanierungsmaßnahmen besser beurteilen zu können. Hierbei wurde mit dem PAK Phenanthren und dem nicht-ionischen Tensid Terrasurf G50 je ein Vertreter beider Stoffgruppen ausgewählt, für den die erforderlichen Prozeßparameter als experimentell bestimmte (gemessene) Größen aus den Arbeiten von KLEINEIDAM (1998) und DANZER (1998) zur Verfügung standen. Da die Mehrzahl der Parameter nicht nur stoffspezifisch, sondern auch von den Eigenschaften des Aquifermaterials abhängig sind, wurden Neckarkiese aus Tübingen-Hirschau und aus dem Naturmeßfeld Horkheimer Insel betrachtet, deren physiko-chemische Eigenschaften von GRATHWOHL & RÜGNER (1996), RÜGNER et al. (1997), RÜGNER (1998a) und Kleineidam (1998) detailliert untersucht wurden.

Auf der Grundlage der Ergebnisse verschiedener experimenteller Untersuchungen wurde eine Modellvorstellung der für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden relevanten Prozesse entwickelt und durch Modellsimulationen verschiedener Batch- und Laborsäulenexperimente überprüft und erweitert. Die Ergebnisse dieser Berechnungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der 'Two-region'-Ansatz in Verbindung mit einem Intrapartikeldiffusionsmodell ist zur Beschreibung der PAK-Sorption geeignet: Für die betrachteten Lithokomponenten Quarz, helle und dunkle Kalke sowie Sandstein kann der zeitliche Verlauf der Schadstoffaufnahme nahezu exakt nachgebildet werden. Für das Langzeit-Sorptionsverhalten ist die Gleichgewichtsfraction dabei von untergeordneter Bedeutung und kann für die Kalke und Sandsteine vernachlässigt werden.
- Durch die explizite Berücksichtigung aquifermaterialspezifischer Parameter innerhalb des Diffusionsmodells ist eine Voraussage über die Sorptionskinetik beliebiger organischer Schadstoffe an das untersuchte Aquifermaterial möglich.
- Der PHE-Transport in physiko-chemisch heterogenem natürlichem Aquifermaterial kann auf der Grund-

lage von unabhängig bestimmten lithokomponentenspezifischen Prozeßparametern allein durch Kenntnis der lithologischen Zusammensetzung des Aquifermaterials mit dem Simulationsmodell nachgebildet werden.

- Die Form der in den Laborsäulenversuchen gemessenen PHE-Durchbruchskurven ist im wesentlichen von Dauer und Verlauf der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts abhängig und kann näherungsweise auch durch Betrachtung eines Ersatz-Batchsystems abgeschätzt werden.

- Der Transport von TG50 läßt sich für kleine Zeitskalen, wie sie für Laborexperimente typisch sind, nicht, wie ursprünglich angenommen, durch Gleichgewichtsbeziehungen beschreiben. Die Berechnungsergebnisse deuten vielmehr darauf hin, daß auch im Falle von TG50 die massentransfer-limitierte Sorption für das beobachtete Tailing der Durchbruchkurve verantwortlich ist. Mit dem für den PHE-Transport verwendeten Diffusionsansatz in kugelförmige Partikel wird die limitierende Wirkung der Diffusion jedoch überschätzt, was mit einer auf die äußeren Partikelbereiche (Makro- und Mesoporen) begrenzten Diffusion der Tensidmonomere erklärt werden kann.

- Die Berechnungen zum PHE-Transport in Anwesenheit von TG50 bestätigen die Interpretation einer größtenteils an den inneren Kornoberflächen festgelegten admizellären TG50-Phase. Nur wenn dementsprechend die Sorption von PHE in die TG50-Admizellen in die Intrapartikeldiffusion miteinbezogen wird, ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen PHE-Durchbruchskurven. Die Kinetik der Sorption von PHE in die TG50-Admizellen verliert jedoch mit zunehmender Mizellenkonzentration an Bedeutung. D. h. bei wachsenden Tensidkonzentrationen wird das PHE-Transportverhalten in Anwesenheit von TG50 mehr und mehr von der schnellen PHE-Lösung in die mizelläre TG50-Phase dominiert.

Aufgrund der hinzugewonnenen Erkenntnisse aus den Modellrechnungen können für den gekoppelten Transport von PAK und Tensiden insgesamt 8 Prozesse als relevant angesehen werden:

- die Bildung bzw. Formierung von Mizellen aus einzelnen Tensidmonomeren, falls die Tensidkonzentration in Lösung die effektive kritische Mizellenkonzentration CMC_e im betrachteten System überschreitet,
- die lineare Gleichgewichtssorption der Tensidmonomere an die Kornmatrix bzw. Festphase,
- die Diffusion der Tensidmonomere in die Intrapartikelmakroporen und -mesoporen,
- die nichtlineare Gleichgewichtssorption der PAK-Moleküle an die Kornmatrix bzw. Festphase,
- die PAK-Intrapartikelporendiffusion in die Gesteinspartikel (Körner)
- die PAK-Lösung in die Tensid-Mizellen in der wäßrigen Phase,
- die "schnelle" PAK-Lösung (bzw. -Sorption) in leicht zugängliche, an der Oberfläche der Gesteinspartikel sorbierte Tensidadmizellen und -hemimizellen sowie
- die diffusionslimitierte Sorption von PAK-Molekülen an im Innern der Gesteinspartikel festgelegte Tensidadmizellen und -hemimizellen.

Im Hinblick auf die Verwendung von Tensiden im Rahmen von In-situ-Sanierungsmaßnahmen läßt sich damit folgende verallgemeinerte Kernaussage ableiten:

Bei der Abschätzung der Tensidwirkung auf den Schadstofftransport muß die Kinetik der Wechselwirkung zwischen Schadstoff und admizellärer Tensidphase berücksichtigt werden. Eine Prognose unter Annahme von Gleichgewichtsbedingungen führt zu einer Überschätzung der Tensideffizienz.

Insgesamt betrachtet zeigt die vorliegende Arbeit, daß das Konzept eines auf prozeßorientierten Formulierungen beruhenden Simulationsmodells und der Verwendung unabhängig bestimmter Prozeßparameter neue Perspektiven für die Entwicklung und Anwendung numerischer Simulationsmodelle eröffnet. Wie hier am Beispiel des gekoppelten Transports von PAK und Tensiden dargestellt wurde, können die Ergebnisse von Laborexperimenten durch den Vergleich alternativer Prozeßbeschreibungen mit Hilfe von Modellrechnungen besser interpretiert werden. Auf diese Weise läßt sich wesentlich zur Verbesserung des Verständnisses von komplexen Prozessen und Wechselwirkungen beitragen.

Eine unabdingbare Voraussetzung für ein solches Modellkonzept ist die explizite Berücksichtigung der physiko-chemischen Heterogenität des porösen Mediums im Modell. Nur auf diese Weise können die lithokomponentenspezifischen Parameter als feste Größen behandelt und auf heterogen zusammengesetzte natürliche Aquifermaterialien übertragen werden.

10.2 Perspektiven

Im Rahmen der weiteren Modellentwicklung sind die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen

Lösungsansätze (Kap. 9) für eine geeignetere Behandlung von nichtlinearen und zeitlich veränderlichen effektiven Isothermen zusammenzuführen und in SMART zu integrieren.

Zudem müssen, um zukünftig praxisrelevante Vorhersagen über das Verhalten von PAK im natürlichen Untergrund treffen zu können, weitere Prozesse berücksichtigt werden, insbesondere der mikrobielle Schadstoffabbau und die Schadstoff-Freisetzung aus organischen Mischphasen.

Des Weiteren ist der Frage nachzugehen, inwieweit die für kleinskalige Laborexperimente als relevant identifizierten Prozesse auf größeren Skalen von Bedeutung sind. Wertvolle Erkenntnisse hierzu sind aus einem in Kürze zu startenden großskaligen Experiment in VEGAS (Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung, Universität Stuttgart) zu erwarten. Hierbei scheint insbesondere die im Rahmen der Validierungsrechnungen erörterte Sorptionskinetik

von Tensiden von Interesse. In diesem Zusammenhang sollten auch die in dieser Arbeit mit vergleichsweise einfach konfigurierten Fallbeispielen begonnenen Berechnungen für die Feldskala weitergeführt werden. Durch umfangreiche Prozeß- und Parameterstudien unter Berücksichtigung der hydraulischen und physiko-chemischen Aquiferheterogenität sollten sich die dominierenden Prozesse und Parameter weiter eingrenzen lassen.

Um die Betrachtungen zum gekoppelten Transport von PAK und Tensiden auf weitere Vertreter beider Stoffklassen ausdehnen zu können, sollte die erforderliche Datenbasis im Rahmen von Batch-Experimenten im Labor erweitert werden. Hierbei wäre insbesondere die Untersuchung kationischer Tenside wünschenswert, da die Übertragung der Ergebnisse für TG50 auf kationische Tenside aufgrund der unterschiedlichen Bindungsformen von nicht-ionischen und kationischen Tensiden bei der Sorption problematisch ist.

11 Literatur

- ABELIN, H., BIRGERSSON, L., MORENO, L., WIDEN, H., ÅGREN, T., NERETNIEKS, I. (1991): A large-scale flow and tracer experiment in granite. – *Water Resour. Res.*, 27 (12), S. 3119–3135.
- ACTON, D.W., BARKER, J.F. (1992): In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic groundwaters. – *J. Contam. Hydr.*, 9, S. 325–352.
- ADEEL, Z., LUTHY, R.G. (1995): Sorption and transport kinetics of a nonionic surfactant through an aquifer sediment. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (4), S. 1032–1042.
- ADEEL, Z., LUTHY, R.G., EDWARDS, D.A. (1995): Modeling transport of multiple organic compounds: Segregated transport-sorption/solubilization numerical technique. – *Water Resour. Res.*, 31 (8), S. 2035–2045.
- ALEF, K. (1994): Mikrobieller Abbau organischer Umweltchemikalien. – In: Alef, K. (Hrsg.): *Biologische Bodensanierung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 57–76.
- APPELO, C.A.J., WILLEMSSEN, A. (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing cell model. – *J. Hydrol.*, 94, S. 313–330.
- ARCHIE, G.E. (1942): The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. – *Trans. A.I.M.E.*, 146, S. 54–61.
- BAHR, J.M., RUBIN, J. (1987): Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. – *Water Resour. Res.*, 23 (3), S. 438–452.
- BAI, G.Y., BRUSSEAU, M.L., MILLER, R.M. (1997): Biosurfactant-enhanced removal of residual hydrocarbon from soil. – *J. Contam. Hydr.*, 25, S. 157–170.
- BAJRACHARYA, K., BARRY, D.A. (1994): Note on common mixing cell models. – *J. Hydrol.*, 153, S. 189–214.
- BALL, W.P., BUEHLER, CH., HARMION, T.C., MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V. (1990): Characterization of a sandy aquifer material at the grain scale. – *J. Contam. Hydr.*, 5, S. 253–295.
- BALL, W.P., ROBERTS, P.V. (1991a): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material – 1 Equilibrium. – *Environ. Sci. Technol.*, 25 (7), S. 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 (7), S. 1237–1249.
- BARKER, J.F., PATRICK, G.C., MAJOR, D. (1987): Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. – *Ground Water Monitoring Rev.*, 7, S. 64–71.
- BASHIA, H.A., EL-HABEL, F.S. (1993): Analytical Solution of the One-Dimensional Time-Dependent Transport Equation. – *Water Resour. Res.*, 29 (9), S. 3209–3214.
- BASU, D.K., SAXENA, J. (1978): Polycyclic aromatic hydrocarbons in selected U.S. drinking waters and their raw water sources. – *Environ. Sci. Technol.*, 12, S. 795–798.
- BATYCKY, R.P., BLUNT, M.J., THIELE, M.R. (1997): A 3D field-scale streamline-based reservoir simulator. – *SPE Reservoir Engineering*, November 1997, S. 246–254.
- BEAR, J. (1972): *Dynamics of fluids in porous media*. – American Elsevier, New York, 764 S.
- BEAR, J. (1979): *Hydraulics of groundwater*. – McGraw-Hill, New York, 569 S.
- BEAR, J., VERRUIJT, A. (1987): *Modeling groundwater flow and pollution*. – D. Reidel Publ. Company, Dordrecht, 414 S.
- BEDIENT, P.B., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J. (1994): *Ground water contamination – Transport and remediation*. – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (U.S.), 542 S.
- BERGLUND, S., CVETKOVIC, V. (1995): Pump-and-Treat Remediation of Heterogeneous Aquifers: Effects of Rate-Limited Mass Transfer. – *Ground Water*, 33 (4), S. 675–685.
- BERTSCH, W. (1978): Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion - ein Literaturüberblick. – *Deutsche Gewässerkundlichen Mitteilungen*, 22, Heft 2, S. 37–46.
- BJORSETH, A. (1986): *PAH in Work Atmospheres*. – Boca Raton, Florida, USA.
- BLUME, A. (1983): *Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) am Arbeitsplatz*. – BIA Report 3/83.
- BOSMA, W.J.P., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. (1993): Transport of reacting solutes in a one-dimensional, chemically heterogeneous porous medium. – *Water Resour. Res.*, 29 (1), S. 117–131.

- BOSMA, W.J.P., VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., BELLIN, A., RINALDO, A. (1994): Instantaneous injection of a nonlinearly adsorbing solute in a heterogeneous aquifer. – In: Dracos, Th., Stauffer, F. (Hrsg.): *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Balkema, Rotterdam, S. 411–417.
- BRUN, G.L., HOWELL, G.D., O'NEILL, H.J. (1991): Spatial and Temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. – *Environ. Sci. Technol.*, 25 (7), S. 1249–1261.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1989): Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. – *Water Resour. Res.*, 25 (9), S. 1971–1988.
- 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 (1), S. 134–142.
- BRUSSEAU, M.L. (1992a): Rate-limited mass transfer from fluid and solid spheres at low Reynolds numbers. – *Water Resour. Res.*, 28 (1), S. 33–46.
- BRUSSEAU, M.L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1992b): Modeling solute transport influenced by multiprocess nonequilibrium and transformation reactions. – *Water Resour. Res.*, 28 (1), S. 175–182.
- BRUSSEAU, M.L., WANG, X., HU, Q. (1994): Enhanced transport of low-polarity organic compounds through soil by cyclodextrin. – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (5), S. 952–956.
- BURR, D.T., SUDICKY, E.A., NAFF, R.L. (1994): Nonreactive and reactive solute transport in three-dimensional heterogeneous porous media: Mean displacement, plume spreading, and uncertainty. – *Water Resour. Res.*, 30 (3), S. 791–815.
- BURRIS, D.R., ANTWORTH, C.P. (1992): In situ modification of an aquifer material by a cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. – *J. Contam. Hydr.*, 10, S. 325–337.
- CACAS, M.C., LEDOUX, E., DE MARSILY, G. (1987): Etude de l'Effet d'Echelle en Milieu Fissuré, Phase 2A: Etude des Ecoulements sur le Site de Fanay-Augères, Rapport Final, 2ème partie: Interprétation et Modélisation. – Rep. LHL/RD/87/5, Ecole Nat. Supér. des Mines des Paris, Fontainebleau.
- CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C. (1959): *Conduction of Heat in Solids*. – 2nd Edition, Oxford University Press.
- CERNIGLIA, C.E., HEITKAMP, M.A. (1989): Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the aquatic environment. – In: Varanasi, U. (Hrsg.): *Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*, CRC Press, Boca Raton, S. 41–68.
- CHATZIS, I., MORROW, N.R., LIM, H.T. (1983): Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. – *Soc. Pet. Eng. J.*, 24, S. 311–326.
- CHEN, Y.L., CHEN, S., FRANK, C., ISRAELACHVILI, J. (1992): Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. – *J. Colloid Interf. Sci.*, 153, S. 244–265.
- CHIN, Y.-P., WEBER JR, W.J. (1989): Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 1. A predictive thermodynamic humic substance-organic solute interaction model. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (8), S. 978–984.
- CHIN, Y.-P., WEBER JR, W.J., EADIE, B.J. (1990): Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. 2. Sorption in the presence of humic and other natural macromolecules. – *Environ. Sci. Technol.*, 24 (6), S. 837–842.
- 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 (4), S. 227–231.
- CHIOU, T. (1989): Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compound by soil organic matter. – In: Shawney, B.L., Brown, K.W. (Hrsg.): *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Soil Sci. Soc. Am., Inc., Special publication number 22, S. 1–29.
- COATS, K.H., SMITH, B.D. (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. – *J. Soc. Pet. Eng.*, 4, S. 73–84.
- CONRAD, S.H., WILSON, J.L., MASON, W.R., PEPLINSKI, W.J. (1992): Visualization of residual organic liquid trapped in aquifers. – *Water Resour. Res.*, 28 (?), S. 467–478.
- COONEY, D.O., BABAFINI, A.A., HINES, A.L. (1983): Effects of particle size distribution on adsorption kinetics. – *Chem. Engng. Sci.*, 38(9), S. 1535–1541.
- CRANK, J. (1975): *The Mathematics of Diffusion*. – 2nd Edition, Oxford University Press.
- CRITTENDEN, J.C., HUTZLER, N.J., GEYER, D.G., ORAVITZ, J.L., FRIEDMAN, G. (1986): Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: Model development and parameter sensitivity. – *Water Resour. Res.*, 22 (3), S. 285–295.
- CROCKER, F.H., GUERIN, W.F., BOYD, S.A. (1995): Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (12), S. 2953–2958.
- CVETKOVIC, V., DAGAN, G. (1994): Transport of kinetically sorbing solute by steady random velocity in heterogeneous porous formations. – *J. Fluid Mech.* 265, S. 189–215.
- CVETKOVIC, V., DAGAN, G. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. II. Applications. – *Proc. R. Soc. Lond.*, A 452, S. 303–328.
- DAGAN, G. (1984): Solute transport in heterogeneous formations. – *J. Fluid Mech.*, 145, S. 151–177.
- DAGAN, G. (1988): Time-dependent macrodispersion for solute transport in anisotropic heterogeneous aquifers. – *Water Resour. Res.*, 24 (9), S. 1491–1500.

- DAGAN, G. (1989): Flow and transport in porous formations. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 465 S.
- DAGAN, G., CVETKOVIC, V., SHAPIRO, A. (1992): A solute flux approach to transport in heterogeneous formations: 1. The general framework. – *Water Resour. Res.*, 28 (5), S. 1369–1376.
- DAGAN, G., CVETKOVIC, V. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. I. General theory. – *Proc. R. Soc. Lond.*, A 452, S. 285–301.
- DANZER, J., GRATHWOHL, P. (1997): Coupled transport of PAH and surfactants in natural aquifer material. – Paper präsentiert beim 'XXII General Assembly of the European Geophysical Society (EGS)', Wien, 21.-25. April.
- DANZER, J. (1998): Transport of surfactants and coupled transport of PAHs and surfactants in natural aquifer materials. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, in Bearbeitung.
- DARCY, H. (1856): *Les fontaines publiques de la ville Dijon*. – Victor Dalmont, Paris, 647 S.
- DEMOND, A.H., DESAI, F.N., HAYES, K.F. (1994): Effect of cationic surfactants on organic liquid-water capillary pressure-saturation relationships. – *Water Resour. Res.*, 30 (2), S. 333–342.
- DEUTSCH, C.V., JOURNEL, A.G. (1992): *GSLIB Geostatistical software library and user's guide*. – Oxford University Press, 340 S.
- DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1994): *Perspektiven der Wasserforschung*. – Ergebnisse aus der 50. Sitzung der Kommission am 10. und 11. März 1994. – Senatskommission für Wasserforschung, Mitteilung 14, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- DI TORO, D.M., HORZEMPA, L.M. (1982): Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherms. – *Environ. Sci. Technol.*, 16 (9), S. 594–602.
- DI TORO, D.M., DODGE, L.J., HAND, V.C. (1990): A model for anionic surfactant sorption. – *Environ. Sci. Technol.*, 24 (7), S. 1013–1020.
- DOMENICO, P.A., PALCIAUSKAS, V.V. (1982): Alternative boundaries in solid waste management. – *Ground Water*, 20, S. 303–311.
- DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, F.W. (1990): *Physical and chemical hydrogeology*. – John Wiley & Sons, New York, 824 S.
- DUNNIVANT, F.M., JARDINE, P.M., TAYLOR, D.L., MCCARTHY, J.F. (1992): Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, S. 437–444.
- EDWARDS, D.A., LUTHY, R.G., LIU, Z. (1991): Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. – *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1), S. 127–133.
- EDWARDS, D.A., LIU, Z., LUTHY, R.G. (1992): Interactions between nonionic surfactant monomers, hydrophobic organic compounds and soil. – *Wat. Sci. Tech.*, 26 (1-2), S. 147–158.
- EDWARDS, D.A., ADEEL, Z., LUTHY, R.G. (1994a): Distribution of Nonionic Surfactant and Phenantrene in a Sediment/Aqueous System. – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (8), S. 1550–1560.
- EDWARDS, D.A., LIU, Z., LUTHY, R.G. (1994b): Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. – *Journal of Environmental Engineering*, 120 (1), S. 5–22.
- EDWARDS, D.A., LIU, Z., LUTHY, R.G. (1994c): Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil. – *Journal of Environmental Engineering*, 120 (1), S. 23–41.
- ENFIELD, C.G., BENGTTSSON, G., LINDQVIST, R. (1989): Influence of macromolecules on chemical transport. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (10), S. 1278–1286.
- EUROPEAN ECONOMIC COMMUNITY (1976): Directive on pollution caused by certain dangerous substances discharged into aquatic environments of the community. – 76/464/EEC.
- FARMER, V.E. (1983): Behaviour of petroleum contaminants in an underground environment. – Proceedings of the Seminar on Groundwater and Petroleum Hydrocarbons – Protection, Detection, Restoration in Ottawa, Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment, S. II-1–II-16.
- FETTER, C.W. (1993): *Contaminant Hydrology*. – Macmillan Publishing Company, New York, 458 S.
- FÖRSTNER, U. (1987): *Behandlung kontaminierter Böden*. – GIT Supplement, 1 Umweltanalytik/Umweltschutz, S. 15–18.
- FRANK, H., EVANS, M. (1945): Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids. – *J. Chem. Phys.*, 13, S. 507–532.
- FREEMAN, D.J., CATTELL, F.C.R. (1990): Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. – *Environ. Sci. Technol.*, 24 (10), S. 1581–1585.
- GABER, H.M., INSKEEP, W.P., COMFORT, S.D., WRAITH, J.M. (1995): Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. – *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 59 (1), S. 60–67.
- GAMERDINGER, A.P., VAN REES, K.C.J., RAO, P.S.C., JESSUP, R.E. (1994): Evaluation of in situ columns for characterizing organic contaminant sorption during transport. – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (3), S. 376–382.
- GELLER, J.T., HUNT, J.R. (1993): Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media. – *Water Resour. Res.*, 29 (4), S. 833–846.

- GELHAR, L. W., MANTOGLU, A., WELTY, C., REHFELDT, K. R. (1985): A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media. – Electric Power Research Institute EPRI EA-4190 Project 2485-5, 116 S.
- GELHAR, L. W., GUTJAHR, A. L., NAFF, R. L. (1979): Stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. – *Water Resour. Res.*, 15 (6), S. 1387–1397.
- GIBSON, D. T., SUBRAMANIAN, V. (1984): Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. – In: Gibson, D. T. (Hrsg.): *Microbial degradation of organic compounds*, Marcel Dekker, New York Basel, S. 184–252.
- GOLTZ, M. N., ROBERTS, P. V. (1986): Interpreting organic solute transport data from a field experiment using physical nonequilibrium models. – *J. Contam. Hydr.*, 1, S. 77–93.
- GOLTZ, M. N., OXLEY, M. E. (1991): Analytical modelling of aquifer decontamination by pumping when transport is affected by rate-limited sorption. – *Water Resour. Res.*, 27 (4), S. 547–556.
- 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 (11), S. 1687–1693.
- GRATHWOHL, P. (1992a): Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor bei der Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen. – *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 4(4), S. 231–236.
- GRATHWOHL, P. (1992b): Persistence of contaminants in soils and sediments due to diffusion-controlled desorption. – In: Richter, P. I., Herndon, R. C. (Hrsg.): *Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*, Int. Symp., Budapest, S. 604–606.
- GRATHWOHL, P. (1994): Persistenz organischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser — können einmal entstandene Untergrundverunreinigungen wieder beseitigt werden? - In: Matschullat, J., Müller, G. (Hrsg.): *Geowissenschaften und Umwelt*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, S. 263–273.
- GRATHWOHL, P., PYKA, W., MERKEL, P. (1994): Desorption of organic pollutants (PAHs) from contaminated aquifer material. – In: Dracos, Th., Stauffer, F. (Hrsg.): *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Balkema, Rotterdam, S. 469–474.
- GRATHWOHL, P., KLEINEIDAM, S. (1995): Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants. – In: Kovar, K., Krasny, J. (Hrsg.): *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ., 225, S. 79–86.
- GRATHWOHL, P., RÜGNER, H. (1996): Einfluß der Aquiferlithologie auf das Verhalten organischer Schadstoffe. – *Arbeitsbericht*, Projekt DFG-Gr 971/5-1.
- GRATHWOHL, P. (1998): *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. – Kluwer Academic Publ., Boston Dordrecht London, 207 S.
- GREENKORN, R. A., KESSLER, D. P. (1972): *Transfer Operations*. – McGraw Hill, New York, 548 S.
- GRIFFIOEN, J. W., BARRY, D. A., PARLANGE, J.-Y. (1998): Interpretation of two-region model parameters. – *Water Resour. Res.*, 34 (3), S. 373–384.
- GRIMBERG, S. J., NAGEL, J., AITKEN, M. D. (1995): Kinetics of Phenanthrene Dissolution into Water in the Presence of Nonionic Surfactants. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (6), S. 1480–1487.
- GRIMMER, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltcarcinogene. – *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 38 (7), S. 310–314.
- GRUNDY, R. E., VAN DUIJN, C. J., DAWSON, C. N. (1994): Asymptotic profiles with finite mass in one-dimensional contaminant transport through porous media: The fast reaction case. – *Q. J. Mech. Appl. Math.*, 47 (1), S. 69–106.
- GSCHWEND, P. M., WU, S. (1985): On the Constancy of Sediment-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Organic Pollutants. – *Environ. Sci. Technol.*, 19 (1), S. 90–96.
- GUHA, S., JAFFÉ, P. R. (1996a): Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (2), S. 605–611.
- GUHA, S., JAFFÉ, P. R. (1996b): Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (4), S. 1382–1391.
- GÜVEN, O., MOLZ, F. J., MELVILLE, J. G. (1984): An analysis of dispersion in a stratified aquifer. – *Water Resour. Res.*, 20 (10), S. 1337–1354.
- GUTSCHE, H., HEIKE, TH. (1990): Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen - Einführung in die Problematik. – In: *Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen - Probleme und Lösungen*. – DVGW-Symposium am 9. und 10. März 1989 in Karlsruhe. – DVGW-Schriftenreihe Gas, 45, S. 7–16.
- HADERMANN, J., HEER, W. (1996): The Grimsel Migration Experiment: Integrating field experiments, Laboratory investigations and modelling. – *J. Contam. Hydr.*, 21, S. 87–100.
- HÄFNER, F., SAMES, D., VOIGT, H.-D. (1992): *Wärme- und Stofftransport: mathematische Methoden*. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 626 S.
- HAGEN, G. (1870): Über die Bewegung des Wassers in cylindrischen, nahezu horizontalen Leitungen (mit einem Anhang: Über die Bewegung des Wassers in vertical abwärts gerichteten Röhren. – *Mathem. Abh. Kgl. Akad. Wiss. zu Berlin* (1869): S. 1–29.

- HAGGERTY,R., GORELICK,S.M. (1995): Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. – *Water Resour. Res.*, 31 (10), S. 2383–2400.
- HASSETT,J.H., BANWART,W.L. (1989): The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. – In: Shawney,B.L., Brown,K.W. (Hrsg.): *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Soil Sci. Soc. Am., Inc., Special publication number 22, S. 31–44.
- 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 (9), S. 1650–1660.
- HARVEY,R. (1985): PAH and Carcinogenesis. – *Amer. Chem. Soc. Symp. Series* 283.
- HATFIELD,K., ZIEGLER,J., BURRIS,D.R. (1993): Transport in porous media containing residual hydrocarbon – II: Experiments. – *J. Environ. Eng.*, 119, S. 559–575.
- HAYDUK,W., LAUDIE,H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. – *AICHe Journal*, 20, S. 611–615.
- HAYES,K.F., DEMOND,A.H. (1993): Effects of surfactants on NAPL mobility in the subsurface. – In: McCarthy,J.F. (Hrsg.): *Manipulation of groundwater colloids for environmental restoration*, Lewis Publishers, Boca Raton (FL), S. 157–64.
- HAZEN,A. (1892): Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration. – 24th Annual Report State Board of Health, Boston (Mass.), S. 541–556.
- HELLMANN (1974): Auftreten und Herkunft von sogenannten kanzerogenen und anderen polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in Gewässern. – In: *Deutsche Gewässerkundlichen Mitteilungen*, 18, S. 155–157.
- HERBERT,M. (1992): Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten*, Reihe C, 12, 111 S.
- HINZ,C., GASTON,L.A., SELIM,H.M. (1994): Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. – *Water Resour. Res.*, 30 (11), S. 3013–3021.
- HUTZLER,N.J., CRITTENDEN,J.C., GIERKE,J.S. (1986): Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: Experimental results. – *Water Resour. Res.*, 22 (3), S. 285–295.
- HUYAKORN,P.S., PINDER,G.F. (1983): *Computational methods in subsurface flow*. – Academic Press, 473 S.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, IARC (1983): PAH - 1. Chemical Environmental and Experimental Data. – 32. World Health Organization Conference, Lyon.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, IARC (1985): Bitumen, Coal-Tars, and Derived Products, Shale-Oils and Soots. – IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Part 4, Vol. 35, 159 S.
- ISAAKS,E.H.; SRIVASTAVA,R.M. (1989): *An introduction to applied geostatistics*. – Oxford University Press, 561 S.
- JÄGER,R. (1996): Modellierung nichtlinearer Intra-Partikel-Diffusion in heterogenem Aquifermaterial. – Diplomarbeit, Geologisches Institut der Universität Tübingen.
- JONES,K.C., STRATFORD,J.A., WATERHOUSE,K.S., FURLONG,E.T., GIGER,W., HITES,R.A., SCHAFFNER,C., JOHNSTON,A.E. (1989): Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1), S. 95–101.
- JOURNAL,A.G., HUIJBREGTS,CH.J. (1978): *Mining Geostatistics*, Academic Press, New York, 590 S.
- JURY,W.A., ROTH,K. (1990): *Transfer functions and solute movement through soil - Theory and applications*. – Birkhäuser Verlag, Basel Boston Berlin, 226 S.
- KAN,A.T., TOMSON,M.B. (1990): Groundwater transport of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. – *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, S. 253–263.
- KÄSTNER,M., MAHRO,B., WIENBERG,R. (1993): Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe. – *Hamburger Berichte*, 5, Economica-Verlag, Bonn, 180 S.
- KARICKHOFF,S.W., BROWN,D.S., SCOTT,T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. – *Water Res.*, 13(3), S. 241–248.
- KARICKHOFF,S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. – *Chemosphere*, 10 (8), S. 833–846.
- KARICKHOFF,S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems. – *J. Hydraul. Eng. of ASCE*, 10 (6), S. 707–735.
- KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE (1991): Projekt Wasser-Abfall-Boden: Testfeld WASSER/BODEN, Teilprojekt II, Schadstofftransport im Untergrund, Erkundungs- und Überwachungsmethoden (1. Projektphase). – Bericht KfK-PWAB 9, Oktober 1991.
- KILE,D.E., CHIOU,C.T. (1989): Water solubility enhancement of DDT and trichlorbenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (?), S. 832–838.
- KILE,D.E., CHIOU,C.T., ZHOU,H., LI,H., XU,O. (1995): Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (5), S. 1401–1406.
- KINNIBURGH,D.G. (1986): General purpose isotherms. – *Environ. Sci. Technol.*, 20 (9), S. 895–904.

- KINZELBACH, W. (1992): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. – Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser, Band 21, 2. Auflage, 343 S.
- KLECKA, G.M., DAVIS, J.W., GRAY, D.R., MADSEN, S.S. (1990): Natural bioremediation of organic contaminants in ground water: Cliffs-Dow Superfund site. – *Ground Water*, 4, S. 534–543.
- KLEINEIDAM, S. (1998): Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport organischer Schadstoffe – Laborversuche. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, im Druck.
- KLOTZ, D. (1973): Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien. – *Z. Deutsch. Geol. Ges.*, 124, S. 523-533.
- KNABNER, P., TOTSCHKE, K.U., KÖGEL-KNABNER, I. (1996): The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents – 1. Experimental evidence and model development. – *Water Resour. Res.*, 32 (6), S. 1611–1622.
- KOBUS, H. (1996): The Role of Large-Scale Experiments in Groundwater and Subsurface Remediation Research: The VEGAS Concept and Approach. – In: Kobus, H., Barczewski, B., Koschitzky, H.-P. (Hrsg.): *Groundwater and Subsurface Remediation: Research Strategies for In-Situ Technologies*. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S. ??-??.
- KOZENY, J. (1927): Über die Grundwasserbewegung. – *Die Wasserwirtschaft, Zeitschr. des DWWV*, 7 (22).
- KRUSEMAN, G.P., DE RIDDER, N.A. (1990): Analysis and evaluation of pumping test data. – *Intern. Inst. Land Reclamation and Improvement publication 47*, Wageningen, The Netherlands, 377 S.
- KUEPER, B.H., REDMAN, D., STARR, R.C., REITSMA, S., MAH, M. (1993): A field experiment to study the behaviour of tetrachlorethylene below the water table: Spatial distribution of residual and pooled DNAPL. – *Ground Water*, 31(5), S. 756–766.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ (LFU) BADEN-WÜRTTEMBERG (1994): Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten. – *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Band 15.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ (LFU) BADEN-WÜRTTEMBERG (1995): Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren. – *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Band 16.
- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ (LFU) BADEN-WÜRTTEMBERG (1996): Leitfaden Erkundungsstrategie Grundwasser. – *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Band 19.
- LA VOIE, E.J., RICE, J.E. (1988): Structure-activity relationships among tricyclic polynuclear aromatic hydrocarbons. – In: Yang, S.K., Silverman, B.D. (Hrsg.): *Polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogenesis: structure-activity relationships*. – CRC Press, Boca Raton (Florida), USA, Vol. 1, S. 1–30.
- LEE, L.S., BELLIN, C.A., PINAL, R., RAO, P.S.C. (1993): Cosolvent effects on sorption of organic acids by soils from mixed solvents. – *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1), S. 165–171.
- LEGE, T., KOLDITZ, O., ZIELKE, W. (1996): Strömungs- und Transportmodellierung. – *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten (Band 2)*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 418 S.
- LEGER, A., D'HENDECOURT, L., BOCCARA, N. (1987): Polycyclic aromatic hydrocarbons and astrophysics. – *D. Reidel Publ. Company, Dordrecht, NATO ASI series C*, Vol. 191.
- LIEDL, R. (1997a): An physically based analytical model of intra-particle diffusion in heterogeneous porous media: 1. Theory. – In Vorbereitung.
- LIEDL, R. (1997b): Programm-Code (beta Version) zur analytischen Berechnung des eindimensionalen Berechnung des linear-retardierten diffusionslimitierten Transports in einem porösen Medium. – In Bearbeitung.
- LINDSTROEM, F.T., NARASIMHAN, M.N.L. (1973): Mathematical theory of a kinetic model for dispersion of previously distributed chemicals in a sorbing porous medium. – *SIAM J. Appl. Math.*, 24 (4), S. 496-510.
- LIU, Z., EDWARDS, D.A., LUTHY, R.G. (1992): Sorption of non-ionic surfactants onto soil.- *Water Research*, 26 (10), S. 1337-1345.
- LOYEK, D., GRATHWOHL, P. (1997): Dissolution of pollutants from pools of dense non aqueous phase liquids (DNAPL). – Paper präsentiert beim 'XXII General Assembly of the European Geophysical Society (EGS)', Wien, 21.-25. April.
- LÜHR, L., TIX, C. (1998): Model of contaminant transport in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. – *Water Resour. Res.*, 34 (3), S. 421–426.
- MACDONALD, J.A., KAVANAUGH, M.C. (1994): Restoring Contaminated Groundwater: An Achievable Goal? – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (6), S. 362–368.
- MACKAY, D., SHIU, W.J. (1977): Aqueous solubility of polynuclear hydrocarbons. – *J. Chem. Eng. Data*, 22 (4), S. 399–402.
- MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V., CHERRY, J.A. (1985): Transport of organic contaminants in groundwater. – *Environ. Sci. Technol.*, 19 (5), S. 384–392.
- MACKAY, D.M., CHERRY, J.A. (1989): Groundwater contamination: pump and treat remediation. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (6), S. 630–636.
- MAGEE, B.R., LEMLEY, A.T., LION, L.W. (1989): The effect of water-soluble organic material. – In: Calabrese, J. (Hrsg.): *Petroleum contaminated soils, Proc. of the Nat. Conf. on the Env. Effects of Soils Contaminated by Petroleum Products*, Lewis Publ., Chelsea, Mich., U.S.A.
- MAIER, D., CZURDA, K., GUDEHUS, G. (1990): Erfahrungen bei der Sanierung des Gaswerkgeländes in Karlsruhe. – In: *Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen - Probleme und Lösungen*. – *DVGW-Symposium am 9. und 10. März 1989 in Karlsruhe, DVGW-Schriftenreihe Gas*, 45, S. 7–16.

- MATHERON, G. (1963): Principles of geostatistics. – *Economic Geology*, 58, S. 1246–1266.
- MATHERON, G. (1971): The theory of regionalized variables and its application. – *Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau*, No. 5, 211 S.
- MATHERON, G., DE MARSILY, G. (1980): Is transport in porous media always diffusive? A counterexample. – *Water Resour. Res.*, 16 (5), S. 901–917.
- MATTHESS, G., UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt. – *Lehrbuch der Hydrogeologie*, Band 1, Bornträger, Berlin.
- MATZNER, E., HÜBNER, D., THOMAS, W. (1981): Content and storage of polycyclic aromatic hydrocarbons in two forested ecosystems in northern Germany. – *Z. Pflanzenernähr. Boden.*, 144, Verlag Chemie, Weinheim, S. 283–288.
- McCarthy, J.F., Zachara, J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants. – *Environ. Sci. Technol.*, 23 (5), S. 496–502.
- MCDONALD, M.G., HARBAUGH, A.W. (1988): MODFLOW, A modular three-dimensional finite difference ground-water flow model, U. S. Geological Survey, Open-File Report 83-875.
- MERCER, J.W., COHAN, R.M. (1990): A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. – *J. Contam. Hydr.*, 6, S. 107–163.
- MERKEL, P. (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 32, 76 S.
- MILLER, C.T., WEBER JR., W.J. (1986): Sorption of hydrophobic organic pollutants in saturated soil systems. – *J. Contam. Hydr.*, 1, S. 243–261.
- MILLER, C.T., J. A. PEDIT, J.A. (1992): Use of a reactive surface–diffusion model to describe apparent sorption–desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in subsurface material. – *Environ. Sci. Technol.*, 26 (?), S. 1417–1426.
- MILLER, C.T., POIRIER-MCNEILL, M.M., MAYER, A.S. (1990): Dissolution of Trapped Nonaqueous Liquids: Mass Transfer Characteristics. – *Water Resour. Res.*, 26 (11), S. 2783–2796.
- MILLER, M.M., WASIK, S.P., HUANG, G.-L., SHIU, W.-Y., MACKAY, D. (1985): Relationships between Octanol-Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility. – *Environ. Sci. Technol.*, 19 (6), S. 522–529.
- NAYYAR, S.P., SABATINI, D.A. HARWELL, J.H. (1994): Surfactant adsolubilization and modified admicellar sorption of non-polar, polar, and ionizable organic contaminants. – *Environ. Sci. Technol.*, ? (?), S. ?–?.
- NKEDI-KIZZA, P., BIGGAR, J.W., SELIM, H.M., VAN GENUCHTEN, M.T., WIERENGA, P.J., DAVIDSON, J.M., NIELSEN, D.R. (1984): On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. – *Water Resour. Res.*, 20 (8), S. 1123–1130.
- 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 (11), S. 1107–1111.
- NÖRING, F. (1986): Unsere Reserven an Wasser, besonders Grundwasser und ihre Nutzung für die Trinkwasserversorgung. – In: *Neue Aspekte zur Wassergewinnung*, DVGW-Publikation, München, S. 10–15.
- NZENGUNG, V.A., VOUDRIAS, E.A., NKEDI-KIZZA, P., WAMPLER, J.M., WEAVER, C.E. (1996): Organic cosolvent effects on sorption equilibrium of hydrophobic organic chemicals by organoclays. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1), S. 89–96.
- OGATA, A., BANKS, R.G. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. – Prof. paper 411-A, U.S. Geol. Survey, Washington D.C.
- OKUDA, I., MCBRIDE, J.F., GLEYZER, S.N., MILLER, C.T. (1996): Physicochemical transport processes affecting the removal of residual DNAPL by nonionic surfactant solutions. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (6), S. 1852–1860.
- PEDIT, J.A., MILLER, C.T. (1994): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems – 1. Model formulations and application. – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (12), S. 2094–2104.
- PEDIT, J.A., MILLER, C.T. (1995): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems – 2. Diffusion modeling approaches. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (7), S. 1766–1772.
- PELLET, G.L. (1966): Longitudinal dispersion, intraparticle diffusion and liquid-phase mass transfer during flow through multiparticle systems. – *Tappi*, 49 (2), S. 75–81.
- PENNELL, K.D., ABRIOLA, L.M., WEBER JR., W.J. (1993): Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. – *Environ. Sci. Technol.*, 27 (12), S. 2332–2340.
- PENNELL, K.D., JIN, M., ABRIOLA, L.M., POPE, G.A. (1994): Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. – *J. Contam. Hydr.*, 16, S. 35–53.
- PICKENS, J.F., GRISAK, G.E. (1981): Modeling of scale-dependent dispersion in hydrogeological systems. – *Water Resour. Res.*, 17 (6), S. 1701–1711.
- PIGNATELLO, J.J., XING, B. (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1), S. 1–11.
- POLLOCK, D.W. (1988): Semianalytical computation of path lines for finite difference models. – *Ground Water* 26(6), S. 743–750.
- POLLOCK, D.W. (1994): User's guide for MODPATH/MODPATH-PLOT, version 3: A particle tracking post-processing package for MODFLOW the U. S. Geological Survey finite-difference ground-water flow model. – Reston, V.A., U. S. Geological Survey.

- POWERS, S.E., ABRIOLA, L.M., WEBER JR., W.J. (1992): An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: Steady-state mass transfer rates. – *Water Resour. Res.*, 28 (10), S. 2691–2706.
- POWERS, S.E., ABRIOLA, L.M., WEBER JR., W.J. (1994): An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates. – *Water Resour. Res.*, 30 (2), S. 321–332.
- PRESS, W.H. ET AL. (1989): *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing*. – Cambridge University Press, Cambridge: 702 S.
- PROSPERO, J.M., CHARLSON, R.J., MOHNEN, V., JAENICKE, R., DELANY, A.C., MOYERS, J., ZOLLER, W., RAHN, K. (1983): The atmospheric aerosol system: An overview. – *Rev. Geophys. Space Phys.*, 21, S. 1607–1629.
- PYKA, W. (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laborversuche zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 21, 76 S.
- RAO, P.S.C., JESSUP, R.E., ADDISCOTT, T.M. (1982): Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spherical and non-spherical aggregates. – *Soil Science*, 133 (6), S. 342–349.
- RASMUSON, A., NERETNIEKS, I. (1980): Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in packed beds. – *AIChE Journal*, 26 (4), S. 686–690.
- 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 (13), S. 2047–2058.
- ROEDEL, W. (1994): *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. – Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 467 S.
- ROSEN, J.B. (1952): Kinetics of a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles. – *J. Chem. Phys.*, 20, S. 387–397.
- ROSEN, J.B. (1954): General numerical solution for solid diffusion in fixed beds. – *Ind. Eng. Chem.*, 46 (8), S. 1590–1954
- ROSEN, M.J. (1989): *Surfactants and interfacial phenomena*. – 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York.
- ROTH, K., JURY, W.A. (1993): Linear transport models for adsorbing solutes. – *Water Resour. Res.*, 29 (4), S. 1195–1203.
- ROUSE, J.D., SABATINI, D.A., DEEDS, N.E., BROWN, R.E., HARWELL, J.H. (1995): Micellar solubilization of unsaturated hydrocarbon concentrations as evaluated by semiequilibrium dialysis. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (10), S. 2484–2489.
- ROUSE, J.D., SABATINI, D.A., BROWN, R.E., HARWELL, J.H. (1996): Evaluation of ethoxylated alkylsulfate surfactants for use in subsurface remediation. – *Water Environment Research*, 68 (2), S. 162–168.
- RUBIN, J. (1983): Transport of reacting solutes in saturated porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. – *Water Resour. Res.*, 19 (5), S. 1231–1252.
- RÜGNER, H., KLEINEIDAM, S., GRATHWOHL, P. (1997): Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens. – *Grundwasser*, 3/97, S. 133–138.
- RÜGNER, H. (1998a): Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C (im Druck)*.
- RÜGNER, H. (1998b): Persönliche Mitteilung, Januar 1998.
- RÜGNER, H. (1998c): Persönliche Mitteilung, März 1998.
- 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 (2), S. 336–340.
- SARDIN, M., SCHWEICH, D., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.T. (1991): Modelling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. – *Water Resour. Res.*, 27 (9), S. 2287–2307.
- SAUTY, J.-P. (1980): An analysis of hydrodispersive transfer in aquifers. – *Water Resour. Res.*, 24 (1), S. 145–158.
- SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G., HARTGE, K.-H., SCHWERTMANN, U. (1989): *Scheffer/Schachtschabel-Lehrbuch der Bodenkunde*. – Enke Verlag, Stuttgart.
- SCHÄFER, W. (1992): Numerische Modellierung mikrobiell beeinflusster Stofftransportvorgänge im Grundwasser. – *Schriftenreihe gwf Wasser Abwasser, Band 23*, 156 S.
- SCHEIDEGGER, A.E. (1961): General theory of dispersion in porous media. – *J. Geophys. Res.*, 66 (10), S. 3273–3278.
- SCHROEDER, W.H., LANE, D.A. (1988): The fate of toxic airborne pollutants. – *Environ. Sci. Technol.*, 22 (3), S. 240–246.
- SCHÜTH, C., GRATHWOHL, P. (1994): Non-equilibrium transport of PAHs: A comparison of column and batch experiments. – In: Dracos, Th., Stauffer, F. (Hrsg.): *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Balkema, Rotterdam, S. 143–148.
- SCHÜTH, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser – Laborversuche. – *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*, 19, 80 S.
- SCHWARZENBACH, R.P., WESTALL, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. – *Environ. Sci. Technol.*, 15 (11), S. 1360–1367.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D. (1993): *Environmental organic chemistry*. – John Wiley & Sons, New York, 681 S.
- SCHWEICH, D., SARDIN, M. (1981): Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns. – *J. Hydrol.*, 50, S. 1–33.
- SCHWEICH, D., SARDIN, M., JAUZEIN, M. (1993a): Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution, and homogeneous reactions: 1. Fundamentals. – *Water Resour. Res.*, 29 (3), S. 723–733.

- SCHWEICH,D., SARDIN,M., JAUZEIN,M. (1993b): Properties of concentration waves in presence of nonlinear sorption, precipitation/dissolution, and homogeneous reactions: 2. Illustrative examples. – *Water Resour. Res.*, 29 (3), S. 735–741.
- SCHWILLE,F. (1984): Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien. – *Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch*, 46, Koblenz.
- SIMS,R.C., OVERCASH,M.R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNA) in soil-plant systems. – *Residue Reviews*, 88, Springer Verlag, New York, S. 1–68.
- SMITH,S.A., SHIAU,B.J., HARWELL,J.H., SCAMEHORN,J.F., SABATINI,D.A. (1996): Performance and chemical stability of a new class of ethoxylated sulfate surfactants in a subsurface remediation application. – *Colloids and surfaces: A. Physicochemical and engineering aspects*, 116 (3), S. 225–239.
- SONTHEIMER,H., CORNEL,P., SEYM,M. (1983): Untersuchungen zur Sorption von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen durch Böden aus Grundwasserleitern. – *Veröffentl. des Ber. und Lehrstuhls für Wasserchemie und DGVW-Forschungsstelle am Engler-Bunte Institut, Karlsruhe*, 21, S. 1–46.
- STARR,R.C., CHERRY,J.A. (1994): In Situ Remediation of Contaminated Ground Water: The Funnel-and-Gate System. – *Ground Water*, 32 (3), S. 465–476.
- SUN,S., BOYD,S.A. (1993): Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants. – *Environ. Sci. Technol.*, 27 (7), S. 1340–1346.
- SUN,S.B., JAFFE,P.R. (1996): Sorption of phenanthrene from water onto alumina coated with dianionic surfactants. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (10), S. 2906–2913.
- TERTON,H. (1994): Auswirkung der lithologischen Zusammensetzung des Horkheimer Aquifer-Materials auf die Sorption von Phenanthren. – *Diplomarbeit, Geologisches Institut der Universität Tübingen*.
- TEUTSCH,G. (1988): Grundwassermodelle im Karst: Praktische Ansätze am Beispiel zweier Einzugsgebiete im Tiefen und Seichten Malmkarst der Schwäbischen Alb. – *Dissertation, Geowissenschaftliche Fakultät der Eberhard-Karls-Universität Tübingen*, 205 S.
- TEUTSCH,G., GRATHWOHL,P., SCHAD,H., WERNER,P. (1996): In-Situ Reaktionswände - ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen. – *Grundwasser*, 1, S. 12–20.
- THOMAS,W., HERRMANN,R. (1980): Nachweis von Chlorpestiziden, PCB, PCA und Schwermetallen mittels epiphytischer Moose als Biofilter entlang eines Profils durch Mitteleuropa. – *Staub Reinhaltung Luft*, 40, VDI, Düsseldorf, S. 440–444.
- TOLKSDORFF,J. (1997): Ein hydraulisch-geochemisches Modell zur Kostenanalyse permeabler reaktiver Wände. – *Diplomarbeit, Geologisches Institut der Universität Tübingen*.
- TOMPSON,A.F.B. (1993): Numerical simulation of chemical migration in physically and chemically heterogeneous porous media. – *Water Resour. Res.*, 29 (11), S. 3709–3726.
- TRAVIS,C.C., DOTY,C.B. (1990): Can contaminated aquifers at Superfund sites be remediated? – *Environ. Sci. Technol.*, 24 (10), S. 1464–1466.
- URANO,K., SAITO,M., MURATA,C. (1984): Adsorption of surfactants on sediments. – *Chemosphere*, 13, S. 293–300.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1995): In Situ Remediation Technology Status Report: Surfactant Enhancements. – *EPA542-K-94-003*, 23 S.
- UMWELTBUNDESAMT (1979): Luftqualitätskriterien für ausgewählte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. – *UBA Berichte 1/79*, 271 S.
- UMWELTMINISTERIUM DES LANDES BADEN-WÜRTTEMBERG (1993): Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen. – *In: Gemeinsames Amtsblatt der Ministerien des Landes Baden-Württemberg*, Ausgabe A, 41. Jahrgang, Nr. 33, S. 1115–1123.
- VAN DAM, J. (1967): The migration of hydrocarbons in a water bearing stratum. – *In: Hepple,P. (Hrsg.): The Joint Problems of the Oil and Water Industries*, Inst. Pet., London, S. 55–96.
- VAN DUIJN,C.J., KNABNER,P. (1991): Solute transport in porous media with equilibrium and non-equilibrium multiple-site adsorption: Travelling waves. – *J. Reine Angewandte Math.*, 415, S. 1–49.
- VAN DER ZEE,S.E.A.T.M., VAN RIEMSDIJK,W.H. (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. – *Water Resour. Res.*, 23 (11), S. 2059–2069.
- VAN GENUCHTEN, M.T., WIERENGA,P.J. (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media – 1 Analytical solutions. – *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, S. 473–480.
- VAN OMMEN,H.C. (1985): The “mixing-cell” concept applied to transport of non-reactive and reactive components in soils and groundwater. – *J. Hydrol.*, 78, S. 201–213.
- VERSCHUEREN,K. (1983): Handbook of environmental data on organic chemicals. – 2nd edition, van Nostrand Reinhold Company Inc., 1310 S.
- VOICE,T.C., WEBER JR.,W.J. (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – I. Theory and background. – *Water Research*, 17 (10), S. 1433–1441.
- WAGNER,J., CHEN,H., BROWNAWELL,B.J., WESTALL,J.C. (1994): Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1), S. 231–237.

- WALTERS, R. W., LUTHY, R. G. (1984): Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. – *Environ. Sci. Technol.*, 18 (6), S. 395–403.
- WANIA, F., MACKAY, D. (1996): Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. – *Environ. Sci. Technol.*, 30 (9), S. 391A–396A.
- WEBER JR., W. J., MCGINLEY, P. M., KATZ, L. E. (1991): Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. – *Water Resour. Res.*, 25 (5), S. 499–528.
- WEBER JR., W. J., MILLER, C. T. (1988): Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials: I. Rates and equilibria. – *Water Research*, 22 (4), S. 457–464.
- WEST, C. W., HARWELL, J. H. (1992): Surfactants and subsurface remediation. – *Environ. Sci. Technol.*, 26 (12), S. 2324–2330.
- WEXLER, A. X., LURMANN, F. W., STEINFELD, J. H. (1994): Modelling urban and regional aerosols – I. Model development. – *Atmos. Environ.*, 28, S. 531–546.
- WILSON, J. L., MILLER, P. J. (1978): Two-dimensional plume in uniform groundwater flow. – *J. Hydraul. Div. ASCE*, 104, S. 503–514.
- WILSON, J. L., CONRAD, S. H. (1984): Is physical displacement of residual hydrocarbons a realistic possibility in aquifer restoration? – Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water – Prevention, Detection and Restoration, National Water Well Association, Dublin, Ohio, S. 274–298.
- WISLOCKI, P. G., LU, A. Y. H. (1988): Carcinogenicity and mutagenicity of proximate and ultimate carcinogens of polycyclic aromatic hydrocarbons. – In: Yang, S. K., Silverman, B. D. (Hrsg.): Polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogenesis: structure-activity relationships. – CRC Press, Boca Raton (Florida), USA, Vol. 1, S. 1–30.
- WORLD RESOURCES INSTITUTE (1995): Weltressourcen – Fakten – Daten – Trends. – 4. Ergänzungslieferung 4/95, V-4.8 Wasser, Landberg a. L., S. 488–489.
- WU, S.-C., GSCHWEND, P. M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. – *Environ. Sci. Technol.*, 20 (7), S. 717–725.
- WU, S.-C., GSCHWEND, P. M. (1988): Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles. – *Water Resour. Res.*, 24 (8), S. 1373–1383.
- YALKOWSKY, S. H., VALVANI, S. C. (1979): Solubilities and partitioning. 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. – *J. Chem. Eng. data*, 24 (2), S. 127–129.
- VALORAS, N., LETEY, J., OSBORN, J. F. (1969): Adsorption of nonionic surfactants by soil materials. – *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, S. 183–189.
- YEOM, I. T., GHOSH, M. M., COX, C. D., ROBINSON, K. G. (1995): Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. – *Environ. Sci. Technol.*, 29 (12), S. 3015–3021.
- YIACOUMI, S., TIEN, C. (1994): A model of organic solute uptake from aqueous solutions by soils. – *Water Resour. Res.*, 30 (2), S. 571–580.
- YIACOUMI, S., RAO, A. V. (1997): Organic solute uptake from aqueous solutions by soil: A new diffusion model. – *Water Resour. Res.*, 32 (2), S. 431–440.