## Institut für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Axel Birkholz

# Bewertung von Verfahren der Sickerwasser- und Transportprognose von Schadstoffen



Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., Juni 2007

## Institut für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Axel Birkholz

# Bewertung von Verfahren der Sickerwasser- und Transportprognose von Schadstoffen

Referent: Prof. Dr. Ch. Leibundgut Koreferent: Dr. Ch. Külls

Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut Freiburg i. Br., Juni 2007

## I Inhaltsverzeichnis

Ι	Inhaltsverzeichnis	I
II	Verzeichnis der Abbildungen im Text	
III	Verzeichnis der Tabellen im Text	III
IV	Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	IV
V	Verzeichnis der Tabellen im Anhang	IV
VI Verzeichnis der Abkürzungen		V
VII	Zusammenfassung	VII
VIII	Summary	IX
1.	Einleitung	1
1.1	Problemstellung und Zielsetzung	2
1.2	Stand der Forschung	3
2.	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Wasserbewegung im Boden	7
2.2	Stofftransport	9
2.2.	1 Transportprozesse	10
2.2.	2 Wechselwirkungsprozesse	13
3.	Methodik	15
3.1	Säulenversuche	15
3.1.	1 Versuchsaufbau	16
3.1.	2 Versuchsdurchführung	21
3.2	Verwendete Tracer	25
3.3	Probenanalyse	30
3.3.	1 Analyse der Fluoreszenztracer	30
3.3.	2 Analyse der Deuteriumproben	31
3.3.	3 Analyse der Ionenkonzentrationen	31
4.	Vorstellung der Modelle zum Schadstofftransport	33
4.1	Abminderungsfaktorverfahren	35
4.2	HELP	43
4.3	SESOIL	45
4.4	CXTFIT	52
4.5	HYDRUS1D	56
4.6	Fazit	60
5.	Ergebnisse	63
5.1	Säulenversuch	63
5.1.	1 Feinsand	63
5.1.	2 Mittelsand	67
5.1.	3 Fazit	73
5.2	Modellierung	75
5.2.	1 CXTFIT	76
5.2.	3 HYDRUS1D	84
5.2.	3 Fazit	85
6.	Diskussion	87
7.	Schlussbemerkung und Ausblick	91
Literatur		92
Anhang		102
A1	Auflistung der Zubehörteile und Vorbereitung	102
A2	Erstellung der Einspeiselösung	107
A3	Modellparameter	
	1	

Danksagung	117
Ehrenwörtliche Erklärung:	119

## II Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Projektes ERGO (ADOLPH ET AL., 2006) 1
Abbildung 1.2: Die gestrichelten und die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung mit CXTFIT an die gemessenen Durchgangskurven dar (HUTCHINSON ET AL., 2003)
<ul> <li>Abbildung 1.3: c) simulierte Resident concentration im Tiefenprofil (Dispersivität 10cm)</li> <li>d) simulierte Flux concentration der Durchgangskurve (Dispersivität 10 cm)</li> <li>(VANDERBORGHT ET AL., 2005)</li></ul>
Abbildung 2.1: Mechanische Dispersion (LfUG Sachsen, 1997) 11
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbau. (APEG: automatisches Probenentnahmegerät)
Abbildung 3.2: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit [µS/cm] während der Konditionierungsphase für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS)
Abbildung 3.3: Säulendurchhfluss Q [cm <sup>3</sup> /min] während der Versuchszeit für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS)
Abbildung 4.1: Schematische Vorgehensweise beim AF-Verfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004)
Abbildung 5.1: Durchgangskurven Deuterium (bezogen auf VSMOW), Uranin und Sulforhodamin B (SRB) im Feinsand. Konzentration c [ppb] und δ–Wert auf linker y- Achse und normierter Rückerhalt auf rechter y-Achse
Abbildung 5.2: Tracerdurchgänge für Feinsand. Ionenkonzentrationen c [mg/l] und Leitfähigkeit (Lf) [μS/cm] auf der linken y-Achse und normierter Rückerhalt bzw. kumulierte Austauschermenge [mg] auf der rechten y-Achse
Abbildung 5.3: Tracerdurchgänge (Feinsand) für Deuterium (bezogen auf VSMOW,) Uranin und Sulforhodamin B (SRB) im Mittelsand. Konzentration c [ppb] und δ–Wert auf linker y-Achse und normierter Rückerhalt auf rechter y-Achse
Abbildung 5.4: Tracerdurchgänge für Mittelsand. Ionenkonzentrationen c [mg/l] und Leitfähigkeit (Lf) [µS/cm] auf der linken y-Achse und normierter Rückerhalt bzw. kumulierte Austauschermenge [mg] auf der rechten y-Achse
Abbildung 5.5: Darstellung der Anionenkonzentration c [mg/l] auf der y-Achse im Vergleich zur Konzentration der Fluoreszenztracer c [ppb] auf der x-Achse (Feinsand). Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf

Abbildung 5.6: Darstellung derKationenkonzentration c [mg/l] auf der y-Achse im Vergleich zur Konzentration der Fluoreszenztracer c [ppb] auf der x-Achse (Feinsand). Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf72
Abbildung 5.7: Vergleich der beiden Deuteriumkurven (bezogen auf VSMOW) für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS)
Abbildung 5.8: Werte der Kontrollmessung mit dem Luminescence Spektrometer für Uranin- und Sulforhodamin B-Konzentrationen c [ppb]
Abbildung 5.9: Modellierte Durchgangskurven für Feinsand (fS) mit chemischem Nonequilibrium ohne Abbau. Mit Konzentration auf der y-Achse
Abbildung 5.10: Modellierte Durchgangskurven für Feinsand (fS), Equillibrium ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf y-Achse
Abbildung 5.11: Modellierte Durchgangskurven für Mittelsand (mS), chemisches Nonequilirium ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf der y-Achse
Abbildung 5.12: Modellierte Durchgangskurven für Mittelsand (mS), chemisches Noneqilibrium, ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf y-Achse
Abbildung 5.13: Darstellung des kumulativen Oberfächenflusses cvTop [m] in HYDRUS1D, umgerechnet auf eine Einheitsfläche von einem m <sup>2</sup>
Abbildung 5.14: Darstellung des Druckgefälles [m] Wassersäule (WS) innerhalb der Säule mit HYDRUS1D

## III Verzeichnis der Tabellen im Text

Tabelle 3.1: Einspeisemengen und resultierende Maximale Konzentrationen, mit der maximalen Konzentrattion c <sub>max</sub> [mg/l] und der Einspeisemenge M [mg]23
Tabelle 4.1: Anfangs- und Randbedingungen für das AF-Verfahren
Tabelle 4.2: Beispiele f    ür Berechnungsmethoden der dargestellten Prozesse.
Tabelle 4.3: Eingabeparameter für das HELP-Modell (nach SCHROEDER & BERGER, 2002)45
Tabelle 4.4: Prozesse in den SESOIL-Kreisläufen (verändert nach BONAZOUNTAS ET AL.,      1997)
Tabelle 4.5: Funktionen der betrachteten Modelle (verändert nach REINSTORF ET AL., 2001).
<ul> <li>Tabelle 5.1: Markante Werte f ür die Durchgangskurven im Feinsand. Mit der Konzentration des Maximums c<sub>max</sub> [mg/l], dem Zeitpunkt des Maximums t<sub>max</sub> [h], der Einspeisemenge EM [mg] und dem Zeitpunkt des Tracerdurchbruchs t<sub>x</sub> [h].</li> </ul>

Tabelle 5.2: Markante Werte für die Durchgangskurven im Mittelsand. Mit der Konzentratio	m
des ersten Maximums c <sub>max1</sub> [mg/l], dem Zeitpunkt des ersten Maximums t <sub>max1</sub> [h], der	
Konzentration der Depression c <sub>dep</sub> [mg/l], dem Zeitpunkt der Depression t <sub>dep</sub> [h], der	
Konzentration des zweiten Maximums c <sub>max2</sub> [mg/l], dem Zeitpunkt des zweiten	
Maximums t <sub>max2</sub> [h], der Einspeisemenge EM [mg] und dem Zeitpunkt des	
Tracerdurchbruchs t <sub>x</sub> [h]	69
Tabelle 5.3: Säulenparameter (erhalten durch Deuteriumdurchgang)	76
Tabelle 5.4: Modellgüte der einzelnen Modellierungen für Feinsand	78
Tabelle 5.5: Modellgüte der einzelnen Modellierungen für Mittelsand.	82

## IV Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung A 1: Zerlegter und zusammengestzter Ein-Auslaufverteiler. Rechts: T-Kupplung. 102
Abbildung A 2: Links: Dichtring; Mitte: Dichtring mit Nylonnetz; Rechts: Angebrachter Injektionsport
Abbildung A 3: Links: APEG-Probennehmer; Rechts; Durchflussfluoumeter auf Halterung. 
Abbildung A 4: Links: Deckel mit Membran; Rechts: 30 l Wasserreservoir 104
Abbildung A 5: Links: Überstand vor Substratzugabe; Mitte: Substratzugabe; Rechts: Einmischen der Feinschicht
Abbildung A 6: Oben links: Uranininjektion; Oben rechts: Sulforhodamininjektion; Unten: Sulforhodamininjektion direkt nach Uranin
Abbildung A 7: Links: Deuterium, Uranin und Sulforhodamin in 1 ml-Spritzen; Rechts: 6 ml Ionenlösung in 10 ml-Spritzen

## V Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle A 1: Zusammensetzung der Ionenstammlösungen, Einspeisemenge EM [mg]         resultierend aus 1 ml Volumen pro Ionenstammlösung	107
Tabelle A 2: Einspeisemengen EM [mg] resultierend aus der Stammlösung	108
Tabelle A 3: Tatsächlich eingespeiste Menge (gemessen mit IC)	108

Tabelle A 4: Berechnete Maximalkonzentrationen im Vorfeld des Versuches (angenomme	ene
Parameter: Durchfluss 0,21 ml/min; Feinsand: eff. Porenvolumen 0,4; Dispersivität	
0,01m; Mittelsand: eff. Porenvolumen 0,3; Dispersivität 0,01m)	. 109

Tabelle A 5: Modellparameter und Gütemaße für Modellierung der Feinsandsäule......110

## VI Verzeichnis der Abkürzungen

ADE	Advektions-Dispersionsgleichung
AF	Abminderungsfaktor
APEG	Automatisches Probenentnahmegerät
ARS	Agricultural Research Center
AWBR	Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee Rhein
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPA	Environmental Protection Agency
ERGO	Entwicklung eines Bewertungskonzeptes und orientierende
	Risikoabschätzung zur Gefährdung des Trinkwassers durch Altlasten im
	Oberrheingraben
FD	Finite-Differenzen
FE	Finite-Elemente
fS	Feinsand
IC	Ionenchromatograph
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometer
GEMS	Graphical Exposure Modeling System
GSF	Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
mS	Mittelsand
ODB	Ort der Beurteilung
PE	Polyethylen
SCS	Soil Conservation Service
SiWaP	Sickerwasserprognose
USDA	United States Department of Agriculture
USGS	United States Geological Survey
USLE	Universal Soil Loss Equation
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water

## VII Zusammenfassung

An der Universität Freiburg wurde im Auftrag der AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee Rhein) das Projekt ERGO ("Entwicklung eines Bewertungskonzeptes und orientierende Risikoabschätzung zur Gefährdung des Trinkwassers durch Altlasten im Oberrheingraben") begonnen. Im Rahmen dieses Projektes sollten in der vorliegenden Arbeit, Modelle für den Schadstofftransport in der ungesättigten Zone untersucht sowie Säulenversuche mit verschiedenen Tracern durchgeführt werden. Eine weitere Aufgabe war es, eine Modellierung der Ergebnisse der Säulenversuche mit passenden Modellen durchzuführen.

Dafür wurden vier gängige Modelle für die Modellierung des Transportes durch die auf ihre Funktionsweisen ungesättigte Zone untersucht. Zusätzlich wurde ein Abschätzverfahren in die Untersuchung mit einbezogen, das im Rahmen des Förderschwerpunktes "Sickerwasserprognose" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung entwickelt wurde. Bei den Modellen handelte es sich um HELP (SCHROEDER ET AL., 1994), SESOIL (BONAZOUNTAS ET AL., 1997), CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999), HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL., 2005) und das AF-Verfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004). Die Untersuchung zeigte, dass es aufgrund der zu niedrigen zeitlichen Auflösung oder des Fehlens eines Transportmoduls nicht möglich war, die Säulenversuche mit den Modellen HELP, AF-Verfahren und SESOIL nachzumodellieren. Aus diesem Grund wurden die Modelle CXTFIT und HYDRUS1D für die Modellierung ausgewählt.

Zwei Säulenversuche mit jeweils verschiedenem Substrat kamen zur Anwendung. Eine Säule wurde mit Feinsand (Feldspat), die andere mit Mittelsand (Quarz) gefüllt. Der Säulenversuch wurde vertikal aufwärts nach *Merklblatt 20* (LUA NRW, 2000) unter gesättigten Bedingungen durchgeführt.

Als Tracer kamen für beide Säulen Deuterium, Uranin, Sulforhodamin B, die Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat, sowie die Kationen Lithium, Natrium und Kalium zum Einsatz. Für den Feinsand wurden Durchgangskurven, ähnlich einer Normalverteilung beobachtet. Zusätzlich zu den eingespeisten Tracern kam es zu einem Durchgang der Austauscherkationen Calcium und Magnesium. Bei den Durchgangskurven des Mittelsandes fielen zwei Phänomene auf. Die Fluoreszenztracer Uranin und Sulforhodamin B zeigten einen Durchgang mit zwei Maxima. Bei den Ionen konnte nach einem Maximum eine starke Schulterbildung beobachtet werden. Da markante Werte der Uranindurchgangskurve mit den Durchgangskurven der Ionen übereinstimmten, könnte ein Zusammenhang zwischen den zwei Phänomenen vermutet werden. Aus dem Versuch mit der Feinsandsäule wurde ersichtlich, dass bei einem gleichzeitigen Auftreten verschiedener

Stoffe, selbst bei idealen Tracern wie Uranin, mit Reaktionen der Stoffe untereinander zu rechnen ist.

Die Anayse der Fluoreszenztracer wurde mit einem Durchflussfluorometer durchgeführt, das im Säulenaufbau integriert war. Deuterium wurde am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg mit einem Massenspektrometer (IRMS) analysiert. Die Anionen- und Kationenanalyse mit einem Ionenchromatographen fand ebenfalls am Institut für Hydrologie in Freiburg statt.

Die Modellierung der Durchgangskurven mit CXTFIT, erbrachte für die Feinsandsäule gute Ergebnisse. Die Plausibilität der Modellierung des Kationenaustausches durch ein chemisches Two-Site-Nonequilibrium ist kritisch zu betrachten. Schlechtere Modellergebnisse für Lithium und Fluorid könnten durch eine Ungenauigkeit der Messwerte erklärt werden, da diese fast ausschließlich im Bereich der Nachweisgrenze lagen. Die Modellierung der Mittelsandsäule bereitete größere Schwierigkeiten. Die Ausbildung der zwei Maxima der Fluoreszenztracer konnte mit CXTFIT nicht nachgebildet werden. Die Schulterbildung konnte durch Annahme eines chemischen Two-Site-Nonequilibriums über eine konkave Kurvenform relativ gut angepasst werden. Einzig die Ergebnisse von Fluorid und Kalium konnten nicht zufrieden stellend modelliert werden. Bei Fluorid spielte wahrscheinlich die Unsicherheit der Messwerte die entscheidende Rolle. Bei Kalium, das dem Kationenaustausch unterlag, konnte das Auftreten zweier Maxima nicht modelliert werden.

Für HYDRUS1D konnte, mit Hilfe von Einstellungen der Anfangsbedingungen im "Pressure Head", der vertikal aufwärts gerichtete Wasserfluss in der Säule simuliert werden. Aufgrund der fehlenden Direktimpuls-Eingabe, musste der Einspeisezeitraum möglichst kurz gewählt werden. Es gelang nicht eine passende Eingabefunktion zu gestalten. Die geringen Einspeisezeiten könnten zu Instabilitäten in der numerischen Berechnung geführt haben.

**Schlüsselwörter:** Sickerwasserprognose; ERGO; Modelle; Säulenversuch; Stofftransport; Sorption; Schadstoffe; Multi-Tracer; CXTFIT; HYDRUS1D.

### **VIIISummary**

The project ERGO ("Ermittlung des Gefährdungspotentials von Altlasten im Oberrheingraben") was started at the Institute of Hydrology, University Freiburg, by order of the AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee Rhein). Within this project, models for simulating solute transport through the unsaturated zone were determined. In addition column experiments were conducted with various tracers. The most adequate models were then chosen to simulate the column experiment data.

Thus, four available established models for simulating solute transport through the unsaturated zone were investigated focussed on their different modes of operation. An assessment tool, developed within the major funding domain "Sickerwasserprognose", of the BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung), was also taken under consideration in this study. The models were HELP (SCHROEDER ET AL., 1994), SESOIL (BONAZOUNTAS ET AL., 1997), CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999), HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL., 2005) and AF-Verfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004). The investigation showed that the models HELP, SESOIL and AF-Verfahren were not adequate to simulate the column experiment data. HELP does not have a solute transport module, and for SESOIL, the time resolution was not adequate for short-term experiments. Therefore, CXTFIT and HYDRUS1D were chosen to simulate the experimental data.

Two column experiments were conducted using different substrates for each column. One was filled with fine sand (Feldspath), the other with medium-graded sand (Quartz). The experiment was conducted under saturated conditions and the flow of water was directed upwards in reference to *Merklblatt 20* (LUA NRW, 2000).

Deuterium, Uranin, Sulforhodamin B, the anions fluoride, chloride, bromide, nitrate, sulphate and the cations lithium, sodium, potassium were used as tracers for both columns. The breakthrough curves for fine sand were similar to a normal distribution. Due to cation exchanging reactions in the substrate, calcium and magnesium were also observed in the breakthrough curves. After analyzing the breakthrough curve of fine sand, two phenomenona were identified. The dye tracers Uranin and Sulforhodamin B showed two peaks in their breakthrough curves. For the ions, a broad shoulder in the breakthrough curve was observed after the peak. Since distinctive similar moments existed, both for the dye tracer Uranin as well as for the ion curves, it hints at a correlation between the phenomenona. The fine sand experiment suggested that if many different tracers are applied at the same time, then reactions between the tracers are possible, even for ideal tracers like Uranin.

The dye tracer analysis was conducted with a fluorometer which was installed in the experimental setup. Deuterium was analyzed at the University Freiburg, Institute of

Hydrology, using a mass spectrometer (IRMS). The ions were analyzed with an ion chromatograph at the Institute for Hydrology, as well.

Modelling the breakthrough curves of the fine sand column showed good results in model efficiency. However, the plausibility for using a chemical Two-Site-Nonequilibrium for modelling the cation exchange was questionable. The model results for lithium and fluoride, however, were not fitting, due to the uncertainties in the detection of lithium and fluoride, because almost all of the measured concentrations were in the area of the detection limit. Problems occurred modelling the medium graded sand column. It was not possible to simulate the two dye tracer peaks with CXTFIT. The shoulder was modelled with a chemical Two-Site-Nonequilibrium, thus providing good results. The fitted curves for fluoride and potassium did not match the measured values. The reason for the poor fluoride results was most likely due to the uncertain data. The potassium breakthrough curve showed two peaks as well. It was not possible to simulate these two peaks for potassium.

With HYDRUS1D, the upward infiltration was simulated, setting up the initial conditions for "pressure head". To come close to a Dirac-impulse, the pulse duration had to be very short. Therefore, it was not possible in this study to find an adequate input function. The short pulse duration could have been the origin for numerical instabilities.

Keywords: leakage prognosis; ERGO; models; column experiments; solute transport; sorption; contaminants; multi-tracer; CXTFIT; HYDRUS1D.

## 1. Einleitung

Die Gefährdung des Grundwassers durch Altlasten stellt in der heutigen Zeit eine große Belastung des Trinkwassers dar. Am Institut für Hydrologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg wurde deshalb im Auftrag des AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee Rhein) ein Projekt zur "Entwicklung eines Bewertungskonzeptes und orientierende Risikoabschätzung zur Gefährdung des Trinkwassers durch Altlasten im Oberrheingraben" für die Wasserversorgungsunternehmen begonnen (ERGO). In dem Projekt ERGO soll die allgemeine Gefährdungslage für Wasserversorgungen im Oberrheingraben vor dem Hintergrund der aktuellen gesetzlichen Voraussetzungen (BBodSchV, EU-Wasserrahmenrichtlinie, Liste prioritärer Stoffe, neue Fassung der Trinkwasserverordnung) abgeschätzt werden. Daraus soll eine Handlungsanweisung für ein effektives Vorgehen spezifische Gefährdungszonen festgelegt werden, die es erlaubt, für einzelne Wasserversorgungen gezielt zu erkennen und eine Abfolge von abgestuften Maßnahmen vorzuschlagen (ADOLPH ET AL., 2006).

Die vorliegende Arbeit deckt, innerhalb von ERGO, den Schadstofftransport durch die ungesättigte Zone ab. In der schematischen Darstellung des Projektes in Abb. 1.1 ist dieser Teil rot umrandet.



Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Projektes ERGO (ADOLPH ET AL., 2006).

### 1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Da es bis heute weder auf Länder- noch auf Bundesebene eine eindeutige Empfehlung für eine Vorgehensweise bei der Transportprognose gibt (SCHNEIDER & STÖFEN, 2006), soll in dieser Arbeit, im Rahmen des Projektes ERGO, eine Methode für die Modellierung des Schadstofftransportes durch die ungesättigte Zone gefunden werden. Dieses Modell soll dann im Rahmen von ERGO für den Schadstofftransport durch die ungesättigte Zone eingesetzt werden.

Vier verschiedene Modelle, die zu den Standardanwendungen in diesem Gebiet zählen, sollten auf ihre Funktionsweise untersucht werden. In die Betrachtung wurde ein weiteres Modell hinzugezogen, das im Rahmen des BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung)-Förderschwerpunkt "SiWaP" (Sickerwasserprognose) entwickelt wurde. Die zu untersuchenden Modelle decken die grundlegenden Modellansätze ab: ein komplexes physikalisch/chemisch orientiertes numerisches Modell, HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL. 2005), ein analytisches Modell, CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999), ein massenbilanzorientiertes Modell, SESOIL (BONAZOUNTAS ET AL., 1997), ein Wasserhaushaltsmodell, entwickelt für Deponien, HELP (SCHROEDER ET AL., 1994). Zusätzlich wurde ein Abschätzverfahren, AF-Verfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004) untersucht, das innerhalb des BMBF-Förderschwerpunktes entwickelt wurde.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren, über eine Literaturstudie die Eigenschaften der Modelle herauszuarbeiten und gegeneinander abzuwägen. Des Weiteren sollte ein Überblick über die Anwendung von Transportmodellen für die ungesättigte Zone auf nationaler und internationaler Ebene gegeben werden.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit lag in der Durchführung von Säulenversuchen unter der Verwendung von altlastenspezifischen Stoffen, um das Transportverhalten bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer unterschiedlicher Stoffe beobachten zu können.

Anschließend sollten Modelle auf die in den Säulenversuchen beobachteten Ergebnisse angewendet werden. Dabei sollten die Modelle zum Einsatz kommen, die für eine Anwendung im Projekt ERGO in Frage kämen.

### **1.2 Stand der Forschung**

Seit dem das Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG, 1999) und die Bundes-Bodenschutzund Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) im Jahr 1999 in Kraft getreten sind, bestehen bundeseinheitliche Vorschriften für die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen, altlastverdächtigen Flächen, schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Die BBodSchV (1999) sieht zur Bewertung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser die Durchführung einer Sickerwasserprognose vor. Es fehlen jedoch bisher konkrete methodische Regelungen über die praktische Ausführung von Sickerwasserprognosen. Besonders bei den Maßgaben zur Ermittlung der Schadstofffreisetzung aus Böden/Materialien sowie zur Beurteilung des Rückhalteund Abbauvermögens der ungesättigten Zone ist breiter ein Interpretationsspielraum gegeben. Die BBodSchV (1999) (Anhang 1, Nr. 3.3) besagt, dass die Sickerwasserprognose auf der Grundlage von Materialuntersuchungen im Labor, von in - situ Untersuchungen oder durch Rückrechnung aus Grundwasseruntersuchungen im Abstrom erfolgen kann. Wird die Probennahme nicht am Ort der Beurteilung durchgeführt, ist zur Abschätzung des Stofftransports ins Grundwasser insbesondere die Abbauund Rückhaltewirkung der ungesättigten Zonen zu berücksichtigen. Die Sickerwasser- und Transportprognose kann allerdings auch unter Zuhilfenahme von Modellen geschehen (LABO, 2003).

Aufgrund der Formulierung im BBodSchG (1999) und BBodSchV (1999) ist es den Ländern freigestellt auf welchem Weg die Sickerwasser- und Transportprognose durchgeführt wird. Im Zuge eines Förderschwerpunktes des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) mit dem Thema "Sickerwasserprognose" kam es verschiedenen an Forschungseinrichtungen zur intensiven Suche nach einer einheitlichen Vorgehensweise bei der Sickerwasser- und Transportprognose. Aus diesem Förderschwerpunkt sind das Abminderungsfaktorverfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004) und SIWAPRO (KEMMESIES & BALNKENBURG, 2005) hervorgegangen. Auf das Abminderungsfaktorverfahren wird in dieser Arbeit noch konkret eingegangen. Das Modell SIWAPRO basiert auf dem Modell SWMS 2D (SIMUNEK ET AL., 1994) und ist ein zweidimensionales Finite-Elemente-Modell für den Stofftransport in der ungesättigten Zone.

Bis jetzt gibt es auf Länderebene keine einheitliche Vorgehensweise zur Modellierung des Schadstofftransportes. Das Landesamt für Umwelt und Geologie Sachsen (LfUG Sachsen, 2007) stellt mit DASIMA eine Datenbank mit gängigen Stofftransportmodellen zur Verfügung. DASIMA liefert eine Übersicht der Programme (als Computer-Software) für die Strömungssimulation von Grund- und Bodenwasser und für Prozesse des Schadstofftransports in diesen Medien. Das Recherchewerkzeug ermöglicht eine systematische Auswahl und Anzeige der in der Datenbank gespeicherten Simulationsprogramme.

Auf internationaler Ebene stellen in den USA die Behörden der Environmental Protection Agency (EPA), des United States Geological Survey (USGS) und der United States Department of Agriculture (USDA) mehrere verschiedene Modelle auf ihren Homepages zur Auswahl, die die Simulation des Sickerwasser- und Schadstofftransportes ins Grundwasser bewerkstelligen können. Auch in den USA gibt es kein einheitliches Vorgehen bei der Abschätzung dieser Prozesse. Die EPA (2007) stellt folgende Modelle in ihrem "Center for Subsurface Modeling Support" (CSMoS) zur Verfügung. Das Model HELP (SCHROEDER ET AL., 1994) ist ein ausschließliches Sickerwassermodell, entwickelt speziell für die Anwendung in Deponien. PRZM3 (SUAREZ, 2006) ist die aktuellste Version eines Softwaresystems, das aus zwei Modulen besteht, PRZM und VADOFT. Dabei modelliert PRZM, ein eindimensionales Finite-Differenzen-Modell, Pestizid- und Stickstoffverhalten sowie Stofftransport und Stoffumwandlung in der Wurzelzone. Das eindimensionale Finite-Elemente-Modell Vadoft löst die Richardsgleichung für die ungesättigte Zone. Das Modell CHEMFLO-2000 (NOFZIGER & WU, 2003) basiert auf der Lösung der Richards-Gleichung für den Wasserfluss und der Advektions-Dispersionsgleichung für den Stofftransport.

VLEACH (RAVI & JOHNSON, 1997) ist ein eindimensionales Finite-Differenzen-Modell. Es schätzt den Transport von Schadstoffen durch die vadose Zone ins Grundwasser ab. Das Modell SESOIL (BONAZOUNTAS ET AL., 1997), das 1981 für die EPA entwickelt wurde, ist ein massenbilanzorientiertes Transportmodell. Seit einiger Zeit ist es allerdings nur noch kommerziell als Baustein größerer Softwarepakete erhältlich (SEVIEW, RISKPRO).

Der USGS (2007) stellt in seinem Modellarchiv Water Resources Applications Software u.a. mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) ein geo-chemisches Modell zur Verfügung, das sowohl Batchversuche als auch Reaktionen mit dem umgebenden Substrat und eindimensionalen Stofftransport modellieren kann.

Auf der Modellseite des Agricultural Research Services (ARS), der in der USDA (2007) eingegliedert ist können die dort entwickelten Modelle heruntergeladen werden. Dazu gehört das Softwarepaket STANMOD (SIMUNEK ET AL., 1999a), in das CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999) eingegliedert ist. Dieses Modell wird in der folgenden Arbeit noch näher betrachtet. HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL., 2005), das ebenfalls noch näher betrachtet wird ist auch erhältlich. Ein weiteres Modell ist UNSATCHEM (SIMUNEK ET AL., 1996), das neben eindimensionalem Wasser- Wärme- CO<sub>2</sub>- und Stofftransport ein chemisches Modul enthält, das die Reaktionen der Hauptionen berücksichtigt.

In der Forschung finden die Modelle CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999) und HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL., 2005) innerhalb vieler Arbeiten Anwendung. BEVEN ET AL. (2006) modellierten mit CXTFIT den Pestizidtransport auf Feldskala. Dabei nutzten sie die Möglichkeit des stochastischen Säulenmodells, mit variierenden Anpassungsparametern für die unterschiedlichen Säulen. So erlangte Ergebnisse können hilfreich für die Abschätzung verschiedener Szenarien sein. HUTCHINSON ET AL. (2003) modellierten mit CXTFIT das Transportverhalten von Chromat in unterschiedlich gesättigten Bodensäulen. Die erhaltenen

Durchgangskurven konnten mit dem Programm gut nachgebildet werden (Abb. 1.2). FESCH ET AL. (1998) verwendeten mit Erfolg CXTFIT für die Modellierung des Transportverhalten eines nicht-linear sorbierenden Tracers bei unterschiedlichen Sättigungsbedingungen. Das Modell wurde unter gesättigte Bedingungen kalibriert, konnte aber den Transport reaktiver Stoffe unter ungesättigten, stationären Bedingungen gut darstellen.



Abbildung 1.2: Die gestrichelten und die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung mit CXTFIT an die gemessenen Durchgangskurven dar (HUTCHINSON ET AL., 2003).



Abbildung 1.3: c) simulierte Resident concentration im Tiefenprofil (Dispersivität 10cm) d) simulierte Flux concentration der Durchgangskurve (Dispersivität 10 cm) (VANDERBORGHT ET AL., 2005).

YOON ET Al. (2007) erstellten mit HYDRUS2D (SIMUNEK ET AL. 1999b) künstliche Schadstoffdurchgangskurven um diese mit einem "Artificial Neural Network" nachzubilden.

YOUNG ET AL. (2002) nutzten HYDRUS1D um van-Genuchten-Parameter für Bodensäulen zu optimieren. SIMUNEK & VAN GENUCHTEN (2000) geben einen Überblick über die inverse Funktionsweise von HYDRUS1D zur Abschätzung von hydraulischen und Stofftransportparametern für die ungesättigte Zone. VANDERBORGHT ET AL. (2005) testeten anhand analytisch berechneter Szenarien verschiedene numerische Modelle. HYDRUS1D konnte dabei den Stofftransport sehr gut darstellen (Abb. 1.3).

### 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Wasserbewegung im Boden

Die gesättigte Zone stellt den Grundwasserbereich dar. Unter Grundwasser wird der Teil des unterirdischen Wassers verstanden, der die Hohlräume der Erdrinde vollständig füllt und sich unter der Einwirkung von Schwer- und Druckkraft frei bewegen kann. Das Grundwasser ist unbeeinflusst durch Adsorptions- und Kapillarkräften. Aufgrund von horizontalen schwer durchlässigen Schichten, bewegt sich Grundwasser meist lateral (DYCK & PESCHKE, 1995).

Für den Wasserfluss in gesättigten Böden gilt die empirische Darcy-Gleichung (DYCK & PESCHKE, 1995):

$$q = -K_s \frac{\Delta h}{\Delta z} \tag{2.1}$$

mit der Flussdichte  $q \, [m^3/m^2s]$ , der Potentialdifferenz  $\Delta h \, [m]$ , der Wegstrecke  $\Delta z \, [m]$  und der gesättigte hydraulischen Leitfähigkeit  $K_S \, [m/s]$ .

Für den ungesättigten Fluss gilt das Darcy-Buckingham-Gesetz, das 1907 von Buckingham durch Modifizierung des Darcy-Gesetzes aufgestellt wurde. Es geht von einer Funktion der hydraulischen Leitfähigkeit K [m/s] in Abhängigkeit des hydraulischen Potentials  $\psi$  [m] aus:

$$q = -K(\psi) \cdot \frac{dh}{dz} = -K(\psi) \cdot \left(\frac{d\psi}{dz} + 1\right)$$
(2.2)

Bei nichtstationären Fließbedingungen im ungesättigten Bereich, stellt die Kontinuitätsgleichung eine Massenbilanzgleichung eines Kontrollvolumens dar. Diese ist erforderlich, da bei nichtstationären Bedingungen, der Wasserfluss in ein gedachtes Kontrollvolumen, nicht dem Massenfluss aus diesem Kontrollvolumen gleichen muss. Die Kontinuitätsgleichung für eindimensionale Verhältnisse lautet nach BAUMGARTNER & LIEBSCHER (1996):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} \tag{2.3}$$

mit dem volumetrischen Wassergehalt  $\theta$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] und der Zeit *t* [s]. Es kommt aufgrund einer Konvergenz des Fließfeldes zu einer Massenzunahme und aufgrund einer Divergenz zu einer Massenabnahme im Kontrollmedium.

Durch Kombination der Kontinuitätsgleichung und der Darcy-Gleichung ergibt sich die allgemeine Bewegungsgleichung für Wasser im ungesättigten Boden, die Richards-Gleichung:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K(\theta) \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} - 1 \right) \right]$$
(2.4)

Da in dieser Gleichung mit dem volumetrischen Wassergehalt  $\theta$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] und dem hydraulischen Potential  $\psi$  [m] zwei unabhängige Variablen vorkommen, kann die Gleichung in dieser Form nicht gelöst werden. Um zu einer Lösung der Gleichung zu gelangen, muss sowohl eine Beziehung zwischen Matrixpotential und Wassergehalt als auch zwischen hydraulischen Leitfähigkeit und Wassergehalt hergestellt werden (SIMUNEK ET AL., 2005).

Es gibt einige analytische Funktionen, die die Beziehung zwischen Wassergehalt und Matrixpotential beschreiben (BROOKS & COREY, 1964; VAN GENUCHTEN, 1980). Sowohl BROOKS & COREY (1964) als auch VAN GENUCHTEN (1980) liefern eine Methode, die bei HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL, 2005), einem Modell für Wasser-, Wärme- und Stofftransport, individuell ausgewählt werden kann.

Die Beziehung nach BROOKS & COREY (1964) lautet

$$S_e = \alpha |\psi|^b \tag{2.5},$$

nach VAN GENUCHTEN (1980)

$$S_{e} = \left(\frac{1}{1+\alpha|\psi|^{n}}\right)^{m}$$
(2.6),

mit dem so genannten Lufteintrittspunkt $\alpha$  (1/cm), *b*, *m*, und *n* als Parameter zur Beschreibung der Porengrößenverteilung mit der Bedingung m=(n-1)/n,  $\psi$  [cm] dem Matrixpotential und  $S_e$  der effektiven Sättigung [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>], definiert durch

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{2.7}$$

mit dem Sättigungswassergehalt  $\theta_s$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>] dem Restwassergehalt  $\theta_r$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>] und dem aktuellem Wassergehalt  $\theta$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

Um nun die Beziehung zwischen der ungesättigten Leitfähigkeit und dem Matrixpotential herzustellen hat VAN GENUCHTEN (1980) unter Einbezug der statistischen Porengrößenverteilung nach MUALEM (1976) das van Genuchten-Mualem-Modell entwickelt:

$$K(\psi) = K_{S} \frac{\left[1 - (\alpha |\psi|)^{mn} \left(1 + (\alpha |\psi|)^{n}\right)^{-m}\right]^{2}}{\left[1 + (\alpha |\psi|)^{n}\right]^{m\tau}}$$
(2.8)

mit  $K_s$  [cm/s] der gesättigten Leitfähigkeit und  $\tau$  [-] der Tortuosität.

### 2.2 Stofftransport

Alle in Wasser gelösten Stoffe, dazu gehören u.a. Schadstoffe und Tracer, unterliegen den Prozessen des Stofftransportes. Zu diesen Prozessen zählen nach (GUYMON, 1995), die:

- Advektion.
- Molekulare Diffusion,
- Dispersion.

Weitere wichtige Vorgänge, die sich auf die Stoffausbreitung im Untergrund auswirken, sind Wechselwirkungsprozesse der verschiedenen Phasen untereinander. Dazu gehören:

- Sorption und Desorption,
- Filtration,
- Löslichkeit, Fällung, Mitfällung, Komplexbildung.
- Hydrolyse,
- Biotische Akkumulation.

Hinzu kommen noch Zerfalls- und Abbauprozesse (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).

#### 2.2.1 Transportprozesse

Die drei wichtigsten Transportmechanismen sind Advektion, molekulare Diffusion und Dispersion (REINSTORF ET AL., 2001).

#### Advektion

Bei einem Massenfluss von Stoffen, der nur die Advektion als einzige beeinflussende Größe hat, gilt, dass eine Konzentration  $c_0$ , die zur Zeit  $t_0$  an einem Ort  $z_0$  in ein System gegeben wird, an einem Ort  $z_1$  nach der Zeit  $t_1$  mit der Konzentration  $c_1=c_0$  beobachtet werden kann. Die Strecke, die in der Zeit zurückgelegt wurde ist dann nur von der Transportgeschwindigkeit abhängig (REINSTORF ET AL., 2001).

#### **Molekulare Diffusion**

Die molekulare Diffusion beruht auf der *Braun*schen Molekularbewegung und findet auch ohne Wasserbewegung statt. Sie führt unabhängig von Fließgeschwindigkeit und Richtung zu einem Konzentrationsausgleich, bei dem Stoffe von Orten höherer Konzentration zu Orten niedrigerer Konzentration diffundieren. Die Ausbreitung des Stoffes wird durch das erste und zweite Fick´sche Gesetz beschrieben. Da die molekulare Diffusion aber sehr langsam ist, kommt es lediglich bei geringen Fließgeschwindigkeiten (<5\*10<sup>-6</sup> m/s) zu einer merklichen Beeinflussung des Stofftransportes (JORDAN & WEDER, 1995). Dennoch spielt die Diffusion bei physikalischen Nonequilibrium-Bedingungen eine entscheidende Rolle, weil es dabei durch Diffusion zu einem Austausch von gelösten Stoffen zwischen immobilen und mobilen Wasser kommt (SIMUNEK ET AL., 2005).

Für stationäre Verhältnisse gilt das 1. Fick´sche Gesetz:

$$F = D_0 \frac{d}{dx} \tag{2.9}$$

mit dem Massenfluss F [g/m<sup>2</sup>h] des gelösten Stoffes, dem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  [m<sup>2</sup>/h] und der gelösten Stoffkonzentration c [g/m<sup>3</sup>].

Für nichtstationäre Bedingungen gilt das 2. Fick'sche Gesetz mit der Strecke x [m] und der Zeit t [h]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$
(2.10).

#### **Mechanische Dispersion**

Die Dispersion wird durch eine ungleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung, die durch ein poröses Medium verursacht wird, hervorgerufen (Abb. 2.1). Teilchen können an derselben Stelle starten, aber unterschiedliche Wege einschlagen.

Haftbedingungen an den Rändern bewirken bei der Durchströmung einer Pore ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil, wodurch Teilchen unterschiedlich schnell transportiert werden. Außerdem treten durch unterschiedliche Porendurchmesser verschiedene Geschwindigkeiten auf. Die Dispersion ist in zwei voneinander unabhängige Komponenten aufgeteilt. Die longitudinale Dispersion beschreibt die Dispersion in Strömungsrichtung und die transversale Dispersion beschreibt sie senkrecht zur Strömungsrichtung. Die longitudinale Dispersion ist weitaus größer als die transversale.



#### Abbildung 2.1: Mechanische Dispersion (LfUG Sachsen, 1997).

- a) unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilung im Porenquerschnitt
- b) unterschiedliche Porenngößen,
- c) unterschiedliche Wege der Migranten.

Die Dispersion kann ebenfalls wie die molekulare Diffusion mit dem Fick´schen Gesetz beschrieben werden. Beide werden häufig zusammengefasst und als **hydrodynamische Dispersion** bezeichnet (REINSTORF ET AL., 2001).

Mathematisch wird der dispersive Stofffluss durch den Dispersionskoeffizienten D wie folgt beschrieben:

$$D = \alpha \cdot v_a + \frac{D_0}{\tau} \tag{2.11}$$

mit dem Dispersionskoeffizienten D [m<sup>2</sup>/h], der longitudinalen Dispersivität  $\alpha$  [m], dem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  [m<sup>2</sup>/h], der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [m/h] und dem Tortuositätsfaktor  $\tau$ . Bei vernachlässigbarer Diffusion, reduziert sich der Term auf den ersten Summanden.

Die Dispersivität  $\alpha$  beschreibt die sedimentbedingten Einflüsse, wie z.B. Korngröße, Kornform, Kornoberfläche und auch Lagerung. Sie hängt von der Transportstrecke und der Transportgeschwindigkeit, sowie von den physikalischen Eigenschaften des Fluids, wie Temperatur, Viskosität, Dichte und gelösten Inhaltsstoffen ab. Die Dispersivität ist also eine maßstabsabhängige Größe, die die charakteristische Speicherheterogenität des Untergrundes beschreibt (Käss, 2004).

#### Mathematische Beschreibung des Stofftransports

Unter der Annahme

- eines porösen Aquifers,
- gesättigter Bedingungen,
- keines immobilen Wasseranteils,
- laminaren Fließens,
- stationären Bedingungen,
- eindimensionalen Transports,
- der x-Achse in Fließrichtung,

lautet die Advektions-Dispersions-Gleichung (ADE) für Stofftransport in porösen Medien (BEAR, 1972) für den eindimensionalen Fall:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial c}{\partial t}$$
(2.12)

mit der Konzentration c [g/m<sup>3</sup>], der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [m/h], dem Dispersionskoeffizienten D [m<sup>2</sup>/h], der Strecke x [m] und der Zeit t [h].

Diese Gleichung kann sowohl analytisch, wie zum Beispiel im Modell CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999), als auch numerisch wie in HYDRUS1D (SIMUNEK ET AL., 2005) gelöst werden.

Die analytische Lösung für diese Differentialgleichung, unter Annahme eines Dirac´schen Impulses, lautet nach LENDA & ZUBER (1970):

$$c(x,t) = \frac{M}{Q} \cdot \frac{x}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot DL \cdot t^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(x - v_a t)^2}{4 \cdot DL \cdot t}\right]$$
(2.13)

mit der eingespeisten Stoffmenge M [g], dem Durchfluss Q [m<sup>3</sup>/h], der Konzentration c [g/m<sup>3</sup>] zu einer bestimmten Zeit t [h], der Strecke x [m] und dem longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  [m<sup>2</sup>/h]. Die numerischen Lösungsmöglichkeiten siehe Kapitel 4.

### 2.2.2 Wechselwirkungsprozesse

#### Sorption

Werden Moleküle, Atome, oder Ionen an oder von einer festen Oberfläche, festgelegt (adsorbiert), oder remobilisiert (desorbiert) zählen die dazu führenden Prozesse, zur Sorption (FETTER, 1999). Es wird zwischen physischer Adsorption, durch van-der-Waals-Kräfte oder Coulomb´sche Kräfte und chemischer Adsorption durch Ausbildung chemischer Bindungen unterschieden. Dazu kommen noch Absorption durch Intrapartikeldiffusion, Sorption an inneren Oberflächen (WOOD ET AL., 1990) und der Ionentausch. Die Adsorption ist in der Regel reversibel.

Das Verhältnis zwischen sorbierter Stoffmenge und Stoffkonzentration einer Gleichgewichtslösung kann mit einer Sorptionsisothermen beschrieben werden. Im Folgenden wird auf die am häufigsten verwendeten Isothermen eingegangen (nach WITTHÜSER, 2001):

- Henry-Isotherme
- Freundlich-Isotherme
- Langmuir-Isotherme

Bei der Henry-Isothermen wird von einem einfachen linearen Verteilungsgleichgewicht zwischen sorbiertem und gelöstem Stoffanteil ausgegangen. Die Henry-Isotherme lautet wie folgt:

$$s = K_d \cdot c \tag{2.14}$$

mit der sorbierten Stoffmenge *s* [g/g] bezogen auf das Feststoffgewicht, der Stoffkonzentration in der Flüssigkeit *c* [g/m<sup>3</sup>] und dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$  [cm<sup>3</sup>/g]. Bei dieser Isothermen gilt die Annahme unbegrenzter gleichwertiger Sorptionsplätze, die in der Natur natürlich nicht vorhanden sind. Sie ist damit nur bei geringen gelösten Stoffkonzentrationen gültig. Aufgrund ihrer einfachen Anwendung wird sie oft in Stofftransportmodellen verwendet. Unter Verwendung der Henry-Isothermen ergibt sich der Retardationsfaktor R [-] wie folgt:

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{n_e} \tag{2.15}$$

mit der Lagerungsdichte  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>], dem Verteilungskoeffizient  $K_d$  [cm<sup>3</sup>/g] und der effektiven Porosität  $n_e$  [-].

Bei der nichtlinearen Freundlich-Isothermen wird eine exponentielle Beziehung zwischen der sorbierten und der gelösten Stoffmenge hergestellt. Sie beschreibt eine Abnahme der hochenergetischen Sorptionsplätze gegenüber denen mit niedrigerer Bindungsenergie, bei zunehmender Belegung der Adsorptionsplätze. Die Freundlich-Isotherme lautet:

$$s = K_f \cdot c^{\frac{1}{a}}$$
(2.16)

mit der Freundlich-Sorptionskonstanten  $K_f$  [cm<sup>3</sup>/g] und dem Freundlichexponenten a [-].

Im Gegensatz zu den beiden bereits beschriebenen Isothermen berücksichtigt die Langmuir-Isotherme eine maximale Anzahl an Sorptionsplätzen, die nicht überschritten werden kann. Diese Formel lautet:

$$s = \frac{s_{\max} \cdot K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \tag{2.17}$$

mit der Langmuir-Sorptionskonstanten  $K_L$  [cm<sup>3</sup>/g] und der maximalen adsorbierbaren Stoffmenge  $s_{max}$  [g/g].

## 3. Methodik

### 3.1 Säulenversuche

Um die dreidimensionale Struktur der Bodenzone oder eines porösen Aquifer im Labormaßstab nachvollziehen zu können, bietet sich ein Säulenversuch an, der ein eindimensionales physikalisches Modell dieser Zonen oder Bereiche darstellt. Optimal wäre es, wenn für jeden zu untersuchenden Bereich ungestörte Bodenproben genommen, und diese im Labor einbaut werden würden. Dies ist mit sehr großem Aufwand verbunden. Aus diesem Grund wird die Möglichkeit genutzt, aus verschiedenen Korngrößen ein eigenes Substrat zu mischen. Um grundsätzliche Aussagen über Transport von Schadstoffen zu treffen, können einzelne Korngrößen verwendet werden. In diesem Versuch wurden zwei separate Korngrößen in die Säulen eingebaut. Die Vorteile von Säulenversuchen liegen darin, dass im Labor Parameter, die einen Einfluss auf den Stofftransport ausüben, leicht verändert und verglichen werden können. Dazu gehören die Wahl des Substrats, Säulenlänge und Querschnitt sowie der Durchfluss. Im Gegensatz dazu könnten diese Parameter in Feldversuchen nur abgeschätzt werden und dies würde zu einem großen Unsicherheitsfaktor führen. Grundsätzlich ist der Säulenversuch nur ein Modell der wirklichen Situation und die Ergebnisse sind nicht unmittelbar auf die natürlichen Bedingungen übertragbar. Sie sollten als Näherung an diese Verhältnisse betrachten werden (KLOTZ, 1991).

Säulenversuche gibt es in verschiedenen Versuchsaufbauten. Sie können sowohl gesättigt als auch ungesättigt durchgeführt werden. Beim ungesättigten Säulenversuch treten Probleme auf, die konstanten Verhältnisse in der Säule zu gewährleisten. Auf Grund dieser Problematik wurde in dieser Arbeit der gesättigte Säulenversuch gewählt. FESCH ET AL. (1998) wählten für die Kalibrierung ihres Modells für ungesättigte Verhältnisse ebenfalls eine gesättigte Säule und erreichten damit gute Ergebnisse. Weitere Versuchsanordnungen geben die Möglichkeit einen Säulenversuch waagrecht oder senkrecht durchzuführen. Auf Grund der vergleichbaren Situation in der Boden- bzw. ungesättigten Zone wurde hier der senkrechte Einbau gewählt. Um Probleme von zu hohen Fliessraten und dadurch den Abriss der Wassersäule zu verhindern wurde eine vertikal aufwärts gerichtete Fließrichtung gewählt, was die Einstellung und Aufrechterhaltung der Fließgeschwindigkeit erleichterte. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit den Versuch als Umlauf- oder Durchlaufversuch durchzuführen. Bei Umlaufversuchen wird ein Kreislaufsystem erstellt, in das ein Tracer injiziert wird. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich das Sorptionsgleichgewicht ein und kann bestimmt werden. Des Weiteren kann eine kontaminierte Probe in den Kreislauf eingebaut werden. So lässt sich die Quellstärke des Schadstoffes in der Probe feststellen. Der Umlaufversuch steht somit den Batchversuchen sehr nahe (KLOTZ, 1991). Anders als bei den Umlaufversuchen wird das Versuchswasser bei den Durchlaufversuchen nach einmaliger Passage der Probe aufgefangen und analysiert. In dieser Arbeit wurden Durchlaufversuche durchgeführt. Diese werden hauptsächlich für folgende Fragestellungen verwendet (KLOTZ, 1991):

- Bestimmung der Migrationseigenschaften (Retardation, Verteilungskoeffizient, Wiedererhalt) von Tracern und Schadstoffen.
- Untersuchung hydraulischer Kenngrößen des Säulensubstrats.
- Bestimmung der Filtrationseigenschaften von Teilchen (z.B. Viren, Bakterien, Kolloide, kontaminierte Ton-Schluffteilchen, Tracer) in porösen Medien.
- Untersuchungen über die Eignung hydrologischer Tracer in Sediment-Wasser-Systemen.

#### 3.1.1 Versuchsaufbau

Für die Säulenversuche wurden zwei verschiedene Substrate gewählt, die separat in die Säulen eingebaut wurden. Es handelte sich um einen Feinsand mit dem Korngrößenbereich 0,08-0,2 mm, der hauptsächlich aus Feldspat mit wenig Quarz bestand und einen Mittelsand mit dem Korngrößenbereich 0,2-0,7 mm, der hauptsächlich aus Quarz mit etwas Feldspat bestand. Beide Substrate waren frei von organischen Verbindungen, löslichen Salzen und Schwefelverbindungen, was wichtig, bezüglich des Sorptionsverhaltens der Tracerstoffe war. Dies wurde bei einer Betrachtung der Substrate im mineralogischen Institut der Universität Freiburg untersucht (MÜLLER-SIEGMUND, 2007).

Als Versuchswasser wurde destilliertes Wasser verwendet. Dies sollte einen konstanten Input in das System gewährleisten. Der pH-Wert des Wassers wurde regelmäßig vor Befüllung der Wassertanks gemessen und bestätigte die konstanten Verhältnisse. Zusätzlich wurde der pH-Wert nach Passage der Säule gemessen und auch dort konnte ein konstanter Bereich beobachtet werden.

Für den Versuchsaufbau wurden Acrylglaselemente verwendet, die durch KLOTZ (1991) am Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit (GSF, Neuherberg) entwickelt wurden. Diese Säulenelemente wurden seitdem in zahlreichen Säulenversuchen am Institut für Hydrologie der Univerität Freiburg verwendet und haben sich bewährt (EMCK ,1995; GEIGES, 2002; VARNHOLT, 1996).

In diesem Versuch wurden Säulenelemente mit 0,5 m Länge und 0,09 m Innendurchmesser verwendet. Durch Kopplung mehrer Säulenelemente könnten Säulenlängen bis 1,5 m erreicht werden. Bei diesem Versuch wurde darauf verzichtet. Die Säulen wurden an einem Gestell,

das am Institut für Hydrologie speziell für diese Versuche konstruiert wurde, senkrecht befestigt.

Die Säulenelemente sowie alle verwendeten Kabelverbindungen wurden auf Grund der Gefahr der Algenbildung mit Aluminiumfolie abgedeckt und bestmöglich verdunkelt. Zusätzlich wurde so der Photolyse der Fluoreszenztracer vorgebeugt. Die Säulenelemente wurden vor Einbau des Substrates mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt.

Am Säuleneingang sowie am Säulenausgang wurde ein Ein- bzw. Auslaufverteiler angebracht, der eine gleichmäßige Durchströmung des Säulenquerschnittes gewährleisten sollte. Dieser Verteiler bestand ebenfalls aus Acrylglas. Eine Polyethylenkupplung ermöglichte die Verbindung, über Polyethylenschläuche, mit dem Wassertank und dem Probennehmer. Vor den Ein- bzw. Auslaufbereich der Verteiler wurde ein 70 µm feines Nylongewebe gesetzt, das die Verteiler vor Verschmutzung durch Feinmaterial schützt. Die Einzelteile des Auslaufverteilers wurden vor Inbetriebnahme des Säulenversuchs ebenfalls auseinandergebaut und mit Aceton und destilliertem Wasser gesäubert. Die Polyethylenkupplung wurde zusätzlich mit 10 %igem Wasserstoffperoxyd durchgespült um Fluoreszentracerrückstände zu oxidieren und zu entfernen. Für weitere technische Details der Verteiler sei auf KLOTZ (1991) verwiesen. Um die Druckverhältnisse vor dem Säuleneingang zu kontrollieren, wurde vor dem Injektionsport über eine Schlauchkupplung ein Manometer angebracht. Dieses bestand aus einem senkrecht nach oben führenden Polyethylenschlach. Über eine angebrachte Messeinrichtung konnte der vorherrschende Druck in cm Wassersäule abgelesen werden.

Als Pumpe wurden zwei Schlauchpumpen des Typs *Minipuls* der Firma *Abimed* verwendet. Direkt nach der Befüllung wurden die Säulen im Durchlauf betrieben. Pumpschläuche aus Tygon wurden verwendet, da mit einer Versuchsdauer von mehr als vier Wochen zu rechnen war und das Risiko eines Schlauchbruches verringert werden sollte. Nach der Konditionierungsphase wurden die Schläuche ausgetauscht. Durch die an den Pumpen angebrachten Feststellschrauben konnten die Pumpraten aneinander angeglichen und konstant gehalten werden. Durch die nach oben gerichtete Fließrichtung konnten während der Konditionierungsphase mögliche Lufteinschlüsse nach oben verdrängt werden.

Die Pumpen förderten das Wasser aus einem 30 l Kanister, der abgedichtet, aber durch eine Membran mit der Atmosphäre verbunden war. Somit konnte eine Kontamination durch Stäube und andere Luftunreinheiten verhindert werden.

Die Einspeisung der Tracer erfolgte über einen Injektionsport der Firma *Braun Melsung AG*, der direkt unterhalb des Einlaufverteilers angebracht wurde. Zur Probennahme wurde ein APEG (Automatisches Probenentnahmegerät) soweit umgebaut, dass gleichzeitig zwei Säulensysteme damit beprobt werden konnten. Durch die Wahl eines 2 h-Probeintervalls konnten sechs 100 ml-Flaschen nacheinander beprobt werden. Danach musste der

Probennehmer neu bestückt werden. Der Umbau des Gerätes fand am Institut für Hydrologie in Freiburg statt.

Für weitere Informationen zu Aufbau und Materialien der Säulenanlage siehe Anhang A1.

Die schematische Darstellung des Säulenaufbaus kann der Abb. 3.1 entnommen werden.

Das Einbauen des Substrats in die Säulen erfolgte mit größter Sorgfalt um eine möglichst homogene Säulenfüllung zu erhalten. Dabei wurde weitgehend das Verfahren nach GEIGES (2002) angewandt. Über die Schlauchpumpen wurde ein ca. 2 cm hoher Wasserüberstand in der Säule erzeugt. Mit einer Kunststoffschöpfkelle wurde das Substrat dazu gegeben bis der Überstand nur noch ca. 5 mm hoch war. Dann wurde mit Hilfe eines Löffels das Substrat vermischt um zu verhindern, dass sich eine Feinmaterialschicht bildete. Luftblasen die bei dem Vermischen des Substrats entstanden wurden mit dem Löffel entfernt. Durch seitliches Klopfen an die Säulenwände wurde das Substrat verdichtet und etwaige Luftbläschen ausgetrieben. Nach dem Klopfen mit dem Gummihammer konnte besonders beim Feinsand eine Schicht Feinmaterial beobachtet werden, die sich am oberen Rand der Säulenfüllung abgesetzt hatte. Diese wurde anschließend in die beiden angrenzenden Schichten eingearbeitet. Anhand der Bilder und der genauen Beschreibung im Anhang A1, kann der Einbauvorgang genauer nachvollzogen werden.

Durch Wiegen der zugeführten Wassermenge bei Sättigung konnte das Gesamtporenvolumen bestimmt werden. Es ergaben sich folgende Gesamtporositäten:

- Feinsand: 0,4998
- Mittelsand: 0,3678.





Nach dem Befüllen der Säulen wurden die beiden Schlauchpumpen auf die richtige Umdrehungszahl eingestellt und konditioniert.

Mit der Konditionierung wird zwischen Wasser und Substrat ein chemisches Gleichgewicht hergestellt, um weitere Reaktionen mit den eingespeisten Tracern zu vermeiden. Außerdem muss sich das Korngerüst der Säule stabilisieren, damit keine Umlagerungs- oder Einregelungsprozesse der Körner stattfinden. Diese beiden Aspekte können in die

- Physikalisch-chemische Konditionierung
- Physikalische Konditionierung

eingeteilt werden.

Zu Beginn der Konditionierungsphase konnte bei beiden Säulen eine relativ hohe Leitfähigkeit festgestellt werden, die auf Lösungsprozesse im Substrat zurückzuführen sein könnte. Sie wurde konsequent beobachtet und verfolgt. Als sich ein stabiler Wert eingestellt hatte, konnte mit dem eigentlichen Versuch begonnen werden. Der Verlauf der Leitfähigkeit während der Konditionierungsphase ist in Abb. 3.2 dargestellt.



Leitfähigkeitsverlauf 26.1.-15.2.

Abbildung 3.2: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit [µS/cm] während der Konditionierungsphase für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS).

Während der physikalischen Konditionierung soll sich das Korngerüst der Säulen stabilisieren. Durch Umlagerungs- und Einregelungsprozesse könnten sich die Fließwege ändern und dadurch die Fließgeschwindigkeit verändern. Der Durchfluss wurde seit Pumpenstart kontinuierlich kontrolliert und aufgezeichnet (Abb. 3.3). Sie kann als sehr

konstant bezeichnet werden. Da die Fließrichtung vertikal aufwärts war, konnten auf diese Weise bevorzugten Fließwegen an den Säulenrändern vorgebeugt werden. Die Fliessgeschwindigkeit lag offensichtlicht die ganze Zeit unter der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit der Substrate. Somit konnte keine Druckänderung an dem angebauten Manometer beobachtet werden.



Abbildung 3.3: Säulendurchhfluss Q [cm<sup>3</sup>/min] während der Versuchszeit für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS).

#### 3.1.2 Versuchsdurchführung

Ziel des Säulenversuches war es verwertbare Daten von Durchgangskurven zu ermitteln, die mit Hilfe verschiedener computergestützten Modellen nachmodelliert werden sollten. Das Labor war zu diesem Zweck gegen direktes Sonnenlicht geschützt und die Fenster waren zu jeder Zeit geschlossen, um die Temperatur so konstant wie möglich zu halten. Sie wurde regelmäßig von einem Thermometer abgelesen. Der dabei notierte Schwankungsraum betrug 2°C. Zur Erhebung der Daten wurden die zwei Säulenanlagen aufgebaut, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Eine wurde mit Feinsand der Körnung 0,08-0,2 mm befüllt. Bei dem Substrat handelte es sich größtenteils um Feldspat. Die andere Säule

wurde mit Mittelsand der Körnung 0,2-0,7 mm befüllt, hauptsächlich Quarz. In jede Säule wurde zu einem Zeitpunkt 0 die gleiche Menge Deuterium, sowie die Fluoreszenztracer Uranin und Sulforhodamin B injiziert. Sechs Stunden später folgte die Injektion einer, für beide Säulen identischen Menge einer Ionenlösung. Es handelte sich jeweils um einen Direktimpuls. Die Voraussetzungen für einen Direktimpuls sind gegeben wenn:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases}$$
(3.1)

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \tag{3.2}.$$

Bei einer fünfminütigen Injektionszeit und einer Durchgangszeit, abhängig vom Tracer, von 150 bis 600 Stunden, kann mathematisch-physikalisch von einem Direktimpuls ausgegangen werden.

#### Berechnung der Einspeisemengen

Bei der Berechnung der Einspeisemenge spielen unterschiedliche Gesichtspunkte eine Rolle. Wichtig sind zunächst die Umweltverträglichkeit und die Kosten der Stoffe. Da bis auf Natriumfluorid alle Stoffe vorhanden waren und die stark umweltschädlichen Stoffe in der Vorbereitung des Versuchs ausgeschlossen worden waren, stellten diese Punkte keine besondere Einschränkung dar. Die eingespeiste Menge sollte sich von der Hintergrundkonzentration des Stoffes abheben, damit ein deutlicher Durchgang sichtbar wird. Andererseits darf auch nicht zuviel eingespeist werden, da in diesem Fall vor der Analytik eine Verdünnung der Proben notwendig wird. Außerdem spielten die Löslichkeitsproduke der verschiedenen Ionenverbindungen eine große Rolle, da bei einer Überschreitung Fällung stattfindet.

Es kommen verschiedene in der Literatur beschriebene Berechnungsmöglichkeiten in Frage. Eine besteht darin mit Hilfe des Dispersionsmodells die maximale Tracerkonzentration abzuschätzen. Diese Methode wurde in dieser Arbeit benutzt. Zusätzlich wurde eine Formel von MALOSZEWSKI (1991) verwendet, die die Einspeisemenge durch Verwendung der Säulenbzw. Durchflussdaten berechnet. Diese Formel lautet wie folgt:

$$M = \pi \cdot r_c^2 \cdot L \cdot \theta_s \cdot c_{\max}$$
(3.3)
mit der Einspeisemenge M [mg], dem Säulenradius  $r_c$  [m], der Säulenlänge L [m], dem gesättigten Wassergehalt  $\theta_s$  [-] und der gewünschten maximalen Konzentration  $c_{max}$  [mg/m<sup>3</sup>]. Diese Formel wurde gewählt, da sie Angaben über die Geometrie der Säule und über den Wassergehalt beinhaltet. In der Arbeit von VAN HEYDEN (2006), der eine Säule mit ähnlichen Maßen verwendete, kam diese Berechnungsmethode ebenfalls zur Anwendung. Eine andere Methode zur Berechnung der Einspeisemenge wird bei LEIBUNDGUT & WERNLI (1982) beschrieben. Bei ihr wird die Durchgangskurve durch ein gleichschenkliges Dreieck angenähert und die Einspeisemenge als Fläche des Dreiecks berechnet. Diese Methode kam bei Einspeiseberechnungen bei EMCK (1995) und GEIGES (2002) zur Anwendung.

Für die Formel nach MALOSZEWSKI (1991) wurde der gesättigte Wassergehalt mit dem Gesamtporenvolumen abgeschätzt.

Bei der Verwendung des Dispersionsmodells im Vorfeld des Versuches wurde die Dispersivität nach Angaben aus der Literatur (DURNER, 2003; KÄSS, 2004) abgeschätzt. Die Abstandsgeschwindigkeit wurde ebenfalls durch das Gesamtporenvolumen abgeschätzt. Hierbei wurde aber ein Wert genommen, der etwas kleiner als die Gesamtporosiät war, um die Abstandsgeschwindigkeit nicht zu unterschätzen. Es wurde eine effektive Porosität von 0,4 für den Feinsand und von 0,3 für den Mittelsand verwendet. Durch Lösung der der Advektions-Dispersionsgleichung, Gleichung (2.13),durch Variieren konnte der Einspeisemenge die gewünschte Maximalkonzentration eingestellt werden. Da das Verhalten der Stoffe in möglichst hohen Konzentrationen beobachtet werden sollte, wurde für die Ionenkonzentrationen der Bereich gewählt, der gerade unterhalb des Bereiches liegt, der eine Verdünnung der Proben vor der Analyse erforderlich macht. Für die Wahl der Einspeisemenge der Fluoreszenztracer wurde ebenfalls der Messbereich des Gerätes beachtet und eine möglichst hohe Einspeisemenge ausgewählt. Die Ergebnisse für beide Berechnungsmethoden wiesen deutliche Unterschiede (Tab. 3.1) auf. Die Entscheidung der endgültigen Einspeisemenge wurde unter Begutachtung beider Methoden getroffen.

Mit den gewählten Durchflussparametern wurden Tracerdurchgänge von ca. 140 Stunden für den Mittelsand und ca. 200 Stunden für den Feinsand berechnet. Einige Beispiele von Maximalkonzentrationen für die angewandten Berechungsmethoden können Tab. 3.1 entnommen werden. Die übrigen Werte können der Tab. A4 im Anhang entnommen werden.

Uranin Chlorid Feinsand Deuterium Natrium Cmax (Maloszewski) [mg/l] 1,04 0.06 20.97 25,04 c<sub>max</sub> (ADE) [mg/l] 2,86 0,17 57,45 68,59 M [mg] 1,66 33,36 39,83 0,10

Tabelle 3.1: Einspeisemengen und resultierende Maximale Konzentrationen, mit der maximalen Konzentrattion c<sub>max</sub> [mg/l] und der Einspeisemenge M [mg].

Die letztendlich eingespeisten Tracermengen sind Tab. A3 im Anhang zu entnehmen. Die Werte wurden durch eine Ionenanalyse der Einspeiselösung erhalten.

#### Wahl des Säulendurchflusses

Da möglichst naturnahe Verhältnisse nachgestellt werden sollten, um eine lange Kontaktzeit zwischen den Medien zu erhalten, wurde eine relativ langsame Flussrate von 0,21 ml/min gewählt. Das entspricht einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0,004 m/h für die Feinsandsäule und einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0,005 m/h für die Mittelsandsäule (vorausgesetzte effektive Porösität von 0,5 für den Feinsand und 0,35 für den Mittelsand). Diese Geschwindigkeit wurde auch in anderen Arbeiten (VAN HEYDEN, 2006) verwendet. Das *Merkblatt Nr. 20* (LUA NRW, 2000) empfiehlt eine Mindestkontaktzeit von 24 Stunden des Tracers mit der Matrix. Diese Zeit ist durch die Wahl der Flussrate gewährleistet. Mit Hilfe der fein justierbaren Schlauchpumpen gelang es für beide Säulen eine identische, konstante Fließgeschwindigkeit zu erreichen, die über die gesamte Versuchszeit kontrolliert wurde.

#### Versuchsdauer

Die Versuchsdauer wurde mit Hilfe der Durchgänge mit dem Dispersionsmodell abgeschätzt. Da aber Deuterium und die Fluoreszenztracer schon während dem Versuch analysiert werden konnten, ließ sich das Ende der Durchgänge leicht feststellen.

#### Einspeisetechnik

Um eine einfache analytische Lösung der Transportgleichung zu erhalten, musste die Einspeisung mit dem Direktimpuls, dem so genannten Dirac-Impuls injiziert werden (Definition siehe oben). Hierzu wurden für Deuterium, Uranin und Sulforhodamin B jeweils eine 1 ml-Spritze vorbereitet, die nacheinander synchron in beide Säulen injiziert wurden. Die verschiedenen Ionenlösungen wurden separat angesetzt und kurz vor Versuchsbeginn zu gleichen Teilen gemischt. Anschließend wurden zwei Spritzen mit jeweils 6 ml Ionenlösung ebenfalls synchron in die beiden Säulen injiziert. Wie auch bei den 1ml-Spritzen wurde hier auf ein gleichmäßig langsames Injizieren geachtet. Bei den Fluoreszenztracern konnte ein Rückstau beobachtet werden, sobald die Injektionsgeschwindigkeit zu schnell war. Aufgrund dieser Beobachtungen konnte die Geschwindigkeit der folgenden Einspeisungen angepasst werden. Als Zugang zu den Säulen diente ein Injektionsport der Firma *Braun Melsungen AG* mit einem sich wiederverschließenden Septum. Die Einspeisedauer lag bei den 1 ml-Spritzen bei einer Minute pro Spritze, die der 6 ml Ionenlösung bei 10 Minuten.

## Probenahmetechnik

Wie bereits beschrieben erfolgte die Probennahme durch einen umgebauten APEG, der sechs 100 ml Braunglasflaschen in Folge beproben konnte. Die Probennahme startete mit Beginn des Versuches alle 2 h, was einem Probenvolumen von ca. 24 ml pro Flasche entsprach. Jede einzelne Probe wurde gewogen und danach ein Probenvolumen von 1 ml für die Deuteriumanalytik in die passenden Vials abgefüllt. Anschließend wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Nachdem diese Messungen beendet waren, wurde eine Mischprobe aus der ersten und zweiten Probe erstellt. Danach immer ungerade Probenzahl mit gerader. Diese ca. 46 ml wurden für die Ionenanalyse verwendet. Nach 316 Stunden Versuchszeit wurde das Probennameintervall auf 4 h verlängert, da aufgrund der gesunkenen Leitfähigkeit angenommen wurde, dass der Ionendurchgang nahezu beendet war. Nach weiteren zwölf Versuchsstunden wurde es auf 6h verlängert.

## **3.2 Verwendete Tracer**

In diesem Kapitel sollen die eingespeisten Tracer vorgestellt werden. Eingesetzt wurden künstliche Markierungsmittel, Uranin und Sulforhodamin, die zu den Fluoreszenzstoffen gehören, sowie eine Salzlösung, die aus verschiedenen, für Altlasten charakteristischen, Anionen und Kationen bestand (LfUG, 1994-2006). Zusätzlich wurde Deuterium, als idealer Tracer eingespeist, um die Fließwege zu überprüfen und die Eigenschaften des durchflossenen Mediums darzustellen. Die ausgewählten Anionen und Kationen treten hauptsächlich in Altlasten und Abfällen von Deponien, Holzverarbeitung, Baugewerbe, Metallverarbeitung auf. Es folgt eine kurze Beschreibung der verschiedenen eingesetzten Stoffe.

#### Fluoreszenzstoffe

Die Fluoreszenz von Stoffen kann zu deren quantitativen Analytik verwendet werden. Fluoreszenz ist die spontane Emission von Licht beim Übergang eines elektronisch angeregten Systems in einen Zustand niedrigerer Energie. Die fluometrische Analyse misst zwei Wellenlängen, die Anregungs- (Excitations-) und die Fluoreszenz- (Emissions-) Wellenlänge. Die Anregungswellenlängen reichen vom ultravioletten Bereich bis zu den Gammastrahlen. Bei den üblichen Markierstoffen, die bei der Wassermarkierung eingesetzt werden, wird der Wellenlängenbereich zwischen 300 und 600 nm genutzt. Als Wassermarkierstoffe kommt eine größere Auswahl von Fluoreszenzstoffen in Frage. Diese unterscheiden sich in ihren chemischen und fluoreszenzoptischen Eigenschaften. Sie können in drei Gruppen unterteilt werden (Käss, 2004).

- Xanthenfarbstoffe (grün bis rot fluoreszierend) z.B. Uranin, Eosin, Rhodamine, Erythrosin.
- Andere Fluoreszenzfarbstoffe (blau bis grün fluoreszierend) z.B. Pyranin, Natriumnaphtionat, Amidoflavin, Lissamin.
- Optische Aufheller (blau fluoreszierend).

In dieser Arbeit wurden zwei Farbstoffe aus der Gruppe der Xanthenfarbstoffe gewählt.

## Uranin

Uranin (Fluorescein-di-Natriumsalz Na<sub>2</sub>C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) ist ein wasserlöslicher gelblich-grüner Fluoreszenzfarbstoff. Sein Absorptionsmaximum liegt bei 491 nm, das Fluoreszenzmaximum bei 512 nm und variiert je nach Hersteller in einem kleinen Bereich. Es ist das Natriumsalz des Fluoreszein-Anions. Das Fluoreszein-Anion ist der am stärksten fluoreszierende Stoff, der bekannt ist. Angewendet seit über hundert Jahren als Alkalisalz, hat sich das Natriumsalz durchgesetzt. In wässriger Lösung disoziiert das Salz zu Natriumkationen und Fluoreszeinanionen. Letztere fluoreszieren. Aufgrund der hohen Fluoreszenz besitzt Uranin eine außergewöhnlich niedrige Nachweisgrenze, die bei modernen Spektralfluorimetern bei 0,002 µg/l liegt. Die Fluoreszenzintensität des Uranin ist stark vom pH-Wert abhängig. Liegt die maximale Fluoreszenz oberhalb eines pH-Wertes von 8,5. beträgt die Fluoreszenzintensität bei einem pH-Wert von 7 nur noch 80%. Je höher die Wasserstoffionenkonzentration ist, desto höher ist der Anteil des Uraninkations, welches nur schwach fluoresziert. Hinzukommt, dass das Kation stark sorptive Eigenschaften besitzt. Durch Erhöhung des pH-Wertes kann die Fluoreszenz wieder verlustlos hergestellt werden (KÄSS, 2004).

Uraninlösungen sind sehr lichtempfindlich. Wird eine Uraninlösung in einer Weißglasflasche aufbewahrt, ist der Gehalt, bei einer Ausgangskonzentration von 1  $\mu$ g/l, bereits nach einer Woche vollkommen zerstört. Uranin kann als quasiideales Markierungsmittel angesehen werden. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Uranin häufig als Markierstoff eingesetzt (KÄSS, 2004).

## Sulforhodamin B

Sulforhodamin B (Tetraethylamino-3,6-phenyl-9-xanthyliumdisulfonat-Natrium  $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$ ). Die Wasserlöslichkeit beträgt ca. 10 g/l (Käss, 2004). Bei Sulforhodamin liegt das Absorptionsmaximum bei 564 nm, das Fluoreszenzmaximum bei 583 nm. Im Gegensatz zu Uranin, ist es lichtunempfindlicher und reagiert weniger sensitiv auf Änderungen des pH-Wertes. Die positiven Eigenschaften werden von der Tatsache unterstützt, dass es sehr gut neben Uranin nachweisbar ist. Es eignet sich deshalb sehr gut als

zweiter Fluoreszenztracer neben Uranin. Die Differenz zwischen Anregungs- und Fluoreszenzwellenlänge beträgt bei Sulforhodamin 18nm, bei Uranin 21 nm, so dass mit einem Synchronscan beide Stoffe gut nebeneinander gemessen werden können. Im Gegensatz zu Uranin weist Sulforhodamin eine etwas größere Sorptivität auf, die auf seinen bipolaren Charakter zurückzuführen ist (KÄSS, 2004).

#### Deuterium

Deuterium (von griechisch  $\delta \varepsilon \upsilon \tau \varepsilon \rho ov$ : "das Zweite") ist neben Protium und Tritium ein Isotop des Wasserstoffes. Das korrekte chemische Symbol ist <sup>2</sup>H. Aus Gründen der Vereinfachung in der Formelschreibweise ist auch D geläufig. Wie das <sup>1</sup>H-Isotop ist Deuterium chemisch stabil. Im Gegensatz zum <sup>1</sup>H-Wasserstoff, bei dem der Atomkern aus einem einzigen Proton besteht, besteht der Deuteriumkern aus einem Proton und einem Neutron und besitzt somit die doppelte Masse im Gegensatz zu <sup>1</sup>H (RIEDEL, 1990). Dies ermöglicht die Analyse mithilfe eines Massenspektrometers. Dabei wird das Verhältnis zwischen <sup>1</sup>H und <sup>2</sup>H gemessen. Dieses Verhältnis wird dann als  $\delta$ –Wert in Promille, im Vergleich zu einem Standard angegeben. In unseren Breiten ist dieser Standard meistens der VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Er wird aus Meerwasser des Nordatlantiks bestimmt.

Die Umrechnung von  $\delta$ -Wert in eine Konzentration  $c_{Deut}$  [mg/l] kann nach Becker & Coplen (2001) wie folgt durchgeführt werden.

$$c_{Deut} = 34,82 \cdot \frac{1000 + \delta D_{VSMOW}}{1000}$$
(3.4)

mit

$$\delta D_{VSMOW} = \frac{\left(\frac{{}^{2}H}{{}^{1}H}\right)_{\text{Pr}\,obe} - \left(\frac{{}^{2}H}{{}^{1}H}\right)_{VSMOW}}{\left(\frac{{}^{2}H}{{}^{1}H}\right)_{VSMOW}} \cdot 1000$$
(3.5)

Deuterium weist ein konservatives Migrationsverhalten auf und wird im Allgemeinen als idealer Tracer angesehen (MALOSZEWSKI & ZUBER, 1990).

#### Kationen

## Lithium

Methodik

Lithium (von griechisch líthos "Stein") ist ein Element der ersten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Aufgrund seines geringen Ionenradius ist das Lithiumkation, das Kation, mit der geringsten Neigung zum Kationenaustausch. Deshalb eignet sich Lithium, in Porengrundwasserleitern eingesetzt zu werden (KÄSS 2004). In der vorliegenden Arbeit wurde Lithium in Form von Lithiumchlorid verwendet. Eine gute Eigenschaft dieses Salzes ist die Wasserlöslichkeit von 820 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). VEREECKEN ET AL. (1999) verwendeten Lithiumchlorid als Tracer für gesättigte Säulenversuche und erreichten damit gute Modellergebnisse bei der Anwendung der Modellsoftware CXTFIT (TORIDE ET AL., 1999). WRENN ET AL. (1997) verwendeten ebenfalls Lithiumchlorid als Tracer bei Säulenversuchen mit Sand, um Stofftransport unter tidebeeinflussten Sandstränden zu untersuchen.

#### Natrium

Natrium ist ein Element der ersten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente und gehört wie Lithium zur Gruppe der Alkalimetalle. Das bekannteste Natriumsalz ist das Natriumchlorid, das übliche Speisesalz. Das Natriumkation neigt im Gegensatz zum Lithiumkation stärker zu Ionenaustausch. Deshalb kann bei Markierversuchen mit Natriumchlorid, eine deutliche Reduzierung im Rückerhalt des Natriums beobachtet werden. Als Austauscher treten meistens die Härtebildner Calcium und Magnesium auf (KÄSS, 2004).

Die Neigung von Natrium zum Ionenaustausch, war ein Grund für die Verwendung als Tracer bei dieser Arbeit. Außerdem finden sich Natriumverbindungen in Abfallstoffen des Baugewerbes, der Holzverarbeitung und vielen anderen Gewerben.

Für diese Arbeit wurde Natrium in den Verbindungen Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Natriumflluorid (NaF) und Natriumnitrat (NaNO<sub>3</sub>) eingespeist. Die Wasserlöslichkeit von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt bei 170 g/l bei 20°C, von NaF bei 42,2 g/l bei 18 °C und von NaNO<sub>3</sub> bei 824 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006).

## Kalium

Kalium ist ebenfalls ein Element der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und gehört somit auch zu den Alkalimetallen. Der Vorteil von Kaliumsalzen bei einer Anwendung in Grundwasserleitern im Vergleich zu Natriumsalzen, liegt in der geringeren Grundlast von Kaliumionen. Wie Natrium neigt auch Kalium sehr stark zum Ionenaustausch. Neben Calcium und Magnesium kann aber auch Natrium gegen Kalium ausgetauscht werden (Käss, 2004). Im Rahmen dieser Arbeit wurde Kalium in Form von Kaliumnitrat (KNO<sub>3</sub>) und Kaliumbromid (KBr) verwendet. Die Wasserlöslichkeit von KNO<sub>3</sub> liegt bei 316 g/l bei 20°C und von KBr bei 650 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). SCHOEN ET AL. (1999) nutzten bei Lysimeterversuchen die sorptiven Eigenschaften von Kalium, um die Reaktionen und Interaktionen nichtidealer Tracer zu beobachten.

## Anionen

### Chlorid

Chloride sind die Salze des Chlorwasserstoffs. Zur Anwendung als Tracer kam in dieser Arbeit das gut wasserlösliche Lithiumchlorid (LiCl). Die Löslichkeit beträgt 820 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). Aufgrund des niedrigen Preises und der leichten Beschaffung von z.B. Natriumchlorid wurden Chloridionen schon sehr früh (1872) als Markierstoff eingesetzt (KÄSS, 2004). Sie besitzen die Eigenschaften eines idealen Tracers (SCHOEN ET AL. 1999). PADILLA ET AL. (1999) verwendeten Natriumchlorid als Tracer in ihrer Arbeit, um den Einfluss des Wassergehaltes auf den Stofftransport in einem porösen Medium zu untersuchen.

## Bromid

Bomide sind die Salze des Bromwasserstoffs. Da Bromid nur spurenweise im Grundwasser vorkommt, nicht adsorbiert wird und stabil gegenüber mikrobiologischen Aktivitäten ist, eignet es sich auch zum Einsatz in der Bodenzone und in Porengrundwasserleitern (KÄSS, 2004). In dieser Arbeit wurde Bromid in der Form von Kaliumbromid (KBr) als Tracer verwendet. Die Wasserlöslichkeit dieses Salzes liegt bei 650 g/l bei 20° С (Sicherheitsdatenatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). Aufgrund der vielen guten Transporteigenschaften ist Bromid ein beliebter Tracer für Säulenversuche, oder Markierversuche im freien Gelände (KÄTTERER ET AL., 2001; SCHOEN ET AL., 1999; SHIMOJIMA & SHARMA, 1995).

## Nitrat

Nitrate sind die Salze und Ester der Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>). Nach KÄSS (2004) eignen sich Nitrate für Markierungsversuche in Grundwasserleitern, wenn saure Umgebungsbedingungen eine Anwendung von Uranin einschränken. Es wurden Kalium- (KNO<sub>3</sub>) und Natriumnitrat (NaNO<sub>3</sub>) für die Einspeiselösung verwendet. Die Löslichkeit beträgt 316 g/l für KNO<sub>3</sub> und 874 g/l für NaNO<sub>3</sub> bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). Nitrat kann als reaktiver Tracer, z.B. in Lysieterversuchen (SCHOEN ET AL., 1999) oder als nahezu idealer Tracer in Säulenversuchen benutzt werden (SHIMOJIMA & SHARMA, 1995).

#### Sulfat

Sulfate sind die Salze und Ester der Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Mit Calcium kann sich das schlecht in Wasser lösliche Calciumsulfat-Dihydrat (CaSO<sub>4</sub> \*2 H<sub>2</sub>O), auch bekannt als Gips, bilden g/l bei 20°C) (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Roth, 2006). Bei hoher (2 Calciumkonzentration in der durchflossenen Matrix besteht also die Gefahr der Gipsbildung (RICHTER ET AL., 2005). Für die Erstellung der Tracerlösung wurde Natriumsulfat gewählt. Es hat eine gute Wasserlöslichkeit von 170 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). RICHTER ET AL. (2005) untersuchten in Lysimeterversuchen die Retardation von Sulfat in verschiedenen Böden. Aufgrund der ansteigenden Sulfatkonzentrationen im Trinkwasser wurde in Richters Arbeit das Transportverhalten von Sulfat in verschiedenen Böden untersucht um die Modellierung der Einflüsse von Sulfat auf die Grundwasserqualität zu verbessern.

#### Fluorid

Fluoride sind die Salze des Fluorwasserstoffs (HF). Sie sind schwer in Wasser löslich. Hinzu kommt, dass die meisten Fluoride giftig sind. Mit Calcium bildet Fluorid den schwer löslichen Flussspat (16 mg/l in Wasser) (RIEDEL, 1990). Dies könnte bei Anwendung in einer porösen, Matrix mit Calcium als Austauscher, zu einer Festsetzung des Fluorids führen. Da Fluoride und Flusssäure aber in den Abfällen und Altlasen der Holzverarbeitung und der Elektronikbranche auftreten, sollte auch Fluorid als Schadstofftracer in die Säule injiziert werden. Für diesen Versuch wurde Natriumfluorid (NaF) gewählt. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 42,5 g/l bei 20°C (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Carl Roth, 2006). Da Lithium mit Fluorid aber das schlecht in Wasser lösliche LiF bildet (2,7 g/l bei 20°C), war die Einspeisemenge deutlich begrenzt (Sicherheitsdatenblatt, Fa. Roth, 2006).

## 3.3 Probenanalyse

## 3.3.1 Analyse der Fluoreszenztracer

Die Konzentrationen von Uranin und Sulforhodamin wurden mit einem *GGun-FL30* Durchflussfluorometer, entwickelt am Institut für Geologie der Universität Neuchatel, gemessen. Dies war in den Säulenaufbau integriert. So konnten die Messungen eines Fluorometers online mit einem Laptop beobachtet und ausgewertet werden. Das andere Fluorometer wurde in einem Intervall von ca. sieben Tagen ausgewertet. Vor dem Versuch wurden beide Geräte mit einer 2-Punkt-Eichung von Uranin und Sulforhodamin und einer 4-Punkt-Eichung der Trübung, auf den Versuch vorbereitet. Das Gerät nahm alle 15 Minuten einen Messwert auf, so dass eine lückenlose Messreihe auf der Basis von 15-Minuten-Werten entstanden ist. Der Einsatz dieser Messgeräte erleichterte die Analytik der Fluoreszenztracer, da auf eine aufwendige Probenvorbereitung und lange Messreihen verzichtet werden konnte.

## 3.3.2 Analyse der Deuteriumproben

Die Deuteriumproben wurden in Freiburg am Institut für Hydrologie mit einem institutseigenen "Isotope Ratio Mass Spectrometer" (IRMS) vom Typ *Delta S* der Firma *Finnigan/MAT* im dualen Einlassverfahren gemessen. Im Vergleich zum kontinuierlichen Einlassverfahren werden mehrmals abwechselnd Proben- und Referenzgas unter gleichen Bedingungen in die Messröhre eingeleitet. Daraus ergibt sich eine höhere Messgenauigkeit. Allerdings ist der Probendurchsatz geringer. Da das Messgerät die Isotopenverhältnisse an Gasen bestimmt, musste die Probe erst in ein Messgas überführt werden. Dies geschah mit einem H/Device mit Chrom-Reduktionsmethode. Dabei wird 1  $\mu$ l Probenvolumen in den Reduktionsofen, der mit Chrompulver gefüllt und auf 900°C aufgeheizt ist, eingespritzt. Im Rahmen einer Redox-Reaktion wird das Wassermolekül gespalten. Der Sauerstoff verbindet sich quantitativ mit dem Chrom und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) entsteht (GEIGES, 2002).

Das Gerät wurde über Nacht betrieben. Eine Messreihe beinhaltete 30 Proben, wobei acht Laborstandards integriert waren. Die Dauer einer Messreihe lag bei ca. 8 h. Bei diesem Messverfahren wird nicht die absolute Menge an Deuterium gemessen, sonder das relative Isotopenverhältnis der Probe zu einem Standard, in diesem Fall zu VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Dieses Verhältnis wird nach Gleichung (3.5) berechnet. Da die gewonnenen Verhältnisse zunächst auf das Referenzgas bezogen sind, dienen die dazwischengesetzten Standards dazu, die Ergebnisse mit anderen Labors vergleichbar zu machen. Außerdem ist es so möglich analytische Fehler zu erkennen, und eine Fehleranalyse zu erstellen. Diese Standards müssen internationalen Normen entsprechen.

## 3.3.3 Analyse der Ionenkonzentrationen

Für die Analyse der Ionenkonzentrationen wurde ein Ionenchromatograph (IC) des Typs *DX500* der Firma *Dionex* verwendet. Nach der Probennahme wurden die Braunglasflaschen in einem Kühlschrank bei 7°C aufbewahrt. Vor der Analyse im IC wurden die Proben durch ein 0,2 μm Filterpapier gefiltert und anschließend in die Vials abgefüllt. Geschah die Analyse nicht sofort, wurden diese Vials ebenfalls, zum Schutz vor Verdunstung bei 7°C in einem Kühlschrank bis zur Analyse aufbewahrt. Bei der Anionenanalyse traten folgende Probleme auf. Da die Leitfähigkeitspeaks von Fluorid und Chlorid, sowie von Bromid und Nitrat sehr nahe beieinander lagen und schon bei geringen Konzentrationen sich deutlich überlagerten, musste eine zweifache Eichung vorgenommen werden. Zuerst wurde das Gerät mit einer

Kombination von Chlorid, Nitrat und Sulfat geeicht, anschließend mit einer Kombination von Fluorid und Bromid. Die Eichbeziehung bestand aus 19 Messpunkten inklusive eines Nullwertes. Trotzdem mussten die Proben teilweise auf das zehnfache verdünnt werden, da insbesondere Bromid und Nitrat sehr eng beieinander lagen. Durch die hohe Verdünnung lagen die Messwerte für Fluorid und Lithium im Bereich der Nachweisgrenze.

# 4. Vorstellung der Modelle zum Schadstofftransport

## **Analytische Modelle**

Unter analytischen Modellen wird die exakte Lösung einer Differentialgleichung mit bestimmten Rand- und Anfangsbedingungen für einen bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit verstanden (HOLZBECHER, 1996). So kann zum Beispiel die eindimensionale Advektions-Dispersions-Gleichung, unter Vorrausetzung folgender Bedingungen

- Dirac-Impuls über gesamten Querschnitt an der Position x=0
- Fließrichtung in x-Achse
- Keine Stoffkonzentration im System zum Zeitpunkt t<sub>0</sub>
- Kein Abbau oder Produktion
- Keine Sorption

für jeden beliebigen Punkt, zu jeder beliebigen Zeit gelöst werden. Die ADE-Gleichung unter Vernachlässigung der Diffusion (BEAR, 1972) lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$
(4.1).

Die analytische Lösung dieser Differentialgleichung zweiter Ordnung lautet demnach wie folgt (LENDA & ZUBER, 1970):

$$c(x,t) = \frac{M}{Q} \cdot \frac{x}{\sqrt{4 \cdot \pi \cdot D_L \cdot t^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(x - v_a t)^2}{4 \cdot D_L \cdot t}\right]$$
(4.2)

mit der Konzentration c [g/m<sup>3</sup>], der Einspeisemenge M [g], der Fließstrecke x [m], dem Durchfluss Q [m<sup>3</sup>/s], der Zeit t [s], der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [m/s] und dem longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  [m<sup>2</sup>/s].

## Numerische Modelle

Aufgrund der kontinuierlich steigenden Rechenkapazitäten in den letzten Jahren, nahm die Bedeutung der numerischen Modelle stetig zu. Die Vorgehensweise bei numerischen Modellen sieht eine räumliche und zeitliche Diskretisierung des geologischen Systems und der beobachteten Strömungs- und Transportprozesse vor. Bestehende Differentialgleichungen werden durch ein System algebraischer Gleichungen ersetzt. Diese können dann einzeln gelöst werden. Die räumliche Diskretisierung erfolgt durch die Belegung des zu modellierenden Gebietes mit einem Gitternetz. Dies kann nach der Methode der Finiten-Elemente oder der Finiten-Differenzen geschehen (KINZELBACH & RAUSCH, 1995).

## Finite-Differenzen-Verfahren

Seine einfache Anwendung ist Grund für die häufige Anwendung dieser Methode, und kommt in Programmen wie zum Beispiel MODFLOW (McDonald & Harbaugh, 1988) zum Einsatz. Mit einem regelmäßigen orthogonalen Gitter wird das Modellgebiet räumlich diskretisiert. Für jede dabei entstandene Zelle, wird z.B. eine Bilanz der Schadstoffmasse über jeweils einen Zeitschritt (t, t+dt) erstellt. Der Zu- bzw. Abfluss aus Quellen, bzw. in Senken, addiert mit dem advektiven und dispersiven Zufluss, muss unter Berücksichtigung durch Verluste wie z.B. Abbau, gleich der Speicherung sein, um eine ausgeglichene Massenbilanz zu erhalten. Zur Berechnung werden Differenzenquotienten verwendet, die durch Anwendung der Taylor-Formel auf die Differenzialgleichungen erhalten werden. Es wird nun ein Gleichungssystem mit den unbekannten Knotenwerten erhalten, das meist iterativ gelöst wird. Als Endpunkt der Iteration muss ein Abbruchkriterium definiert werden (KINZELBACH & RAUSCH, 1995).

Dem geringeren mathematischen Lösungsaufwand der Gleichung stehen einige Punkte gegenüber, die das Ergebnis negativ beeinflussen können (KINZELBACH & RAUSCH, 1995).

Diese sind z.B.:

- Komplexe Geometrien können aufgrund des regelmäßigen Diskretisierungsgitters nur unzureichend dargestellt werden.
- Spezielle Gebiete von besonderem Interesse können nicht höher aufgelöst werden.

#### **Finite Elemente-Methode**

Im Gegensatz zur Finiten-Differenzen-Methode können hier unregelmäßige Elemente verwendet werden, die die Diskretisierung und Darstellung jeder Gebietsgeometrie ermöglicht. Auf diese Weise kann das Modellnetz in speziellen Bereichen verfeinern werden, ohne dass sich die Auflösung im restlichen Modellgebiet verändert. Es kann zwischen rechteckigen oder dreieckigen Elementen gewählt werden. Zwischen den Knotenpunkten, an denen Konzentration und Strömung berechnet wurde, kann linear interpoliert werden. Das GALERKIN-Verfahren verwendet die Massenbilanzen aller, an einen bestimmten Knoten angrenzenden Zellen, um daraus die Systemgleichungen für die Berechnung der Konzentration an diesem Knoten zu erhalten (KINZELBACH & RAUSCH, 1995).

## Abschätzverfahren

Häufig liegen viele Parameter, die für komplexe Transportprognosen benötigt werden, nicht vor, oder der Fehlerbereich, mit dem die Parameter angegeben sind, ist so groß, dass keine verlässlichen Aussagen mit ihnen getroffen werden können. Aus diesen Gründen kann die Verwendung eines komplexen Transportmodells häufig physikalisch nicht gerechtfertigt werden. Bei Abschätzverfahren werden die verschiedenen, auf den Transport einflussnehmenden Größen mit konservativen Abschätzformeln beurteilt. Aus dem Zusammenspiel der einzelnen Faktoren kann dann eine Über- oder Unterschreitung vorgegebener Prüfwerte abgeschätzt werden (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004).

## 4.1 Abminderungsfaktorverfahren

Das Abminderungs-Faktor Verfahren (AF-Verfahren) wurde von STÖFEN & SCHNEIDER (2004) im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes "Sickerwasserprognose" entwickelt. Beim AF-Verfahren handelt es sich um ein Abschätzverfahren. Vier Komponenten, die zu einer Konzentrationsabminderung auf dem Weg von der Schadstoffquelle zum Grundwasser führen können, werden mit Hilfe einfacher wissenschaftlich abgesicherten Abschätzformeln überprüft (SCHNEIDER & STÖFEN, 2006). Diese vier Komponenten sind:

- Endlichkeit der Quelle
- Abbau des Schadstoffes
- Transversale Dispersion
- Einmischen in das Grundwasser.

Dabei werden Advektion, Diffusion in Bodenwasser oder Bodenluft, Dispersion, lineare Gleichgewichtssorption und Abbaureaktionen 1. Ordnung beachtet. Eine erste quantitative Einschätzung der Situation ist somit vor Ort möglich.

Der AF-Wert ist nach Stöfen & SCHNEIDER (2004) wie folgt definiert:

$$AF = \frac{c_0}{c_{OB}^{\max}} \tag{4.3}$$

wobei  $c_0 [kg/m^3]$  die maximale Quellkonzentration beschreibt und  $c_{OB}^{max} [kg/m^3]$  die maximale Stoffkonzentration am Ort der Beurteilung. Für jede einzelne Komponente wird ein AF-Wert berechnet. Dadurch lässt sich leicht ableiten, welche der Komponenten den größten Einfluss auf die Abminderung am Ort der Beurteilung (ODB) hat.

Mit dem AF-Verfahren kann abgeschätzt werden, ob es zu einer Überschreitung eines Prüfwertes am ODB kommt. Der Zeitpunkt oder die Größe der Überschreitung können nicht angegeben werden.

Grundlage des Verfahrens ist die Advektions-Dispersion-Gleichung (ADE), die zusätzlich lineare Sorption und Abbaureaktionen 1. Ordnung berücksichtigt. Die allgemeine dreidimensionale Form lautet:

$$R\frac{\partial c}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - \mu c$$
(4.4)

wobei gilt:

$$v_a = \frac{q_s}{\theta} \tag{4.5}$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \tag{4.6}$$

$$\mu = \mu_l + \frac{\rho_d k_d \mu_s}{\theta} \tag{4.7}$$

mit der Sickerrate  $q_s$  [m/a], der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [m/a], dem volumetrischen Wassergehalt  $\theta$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>], dem Retardationsfaktor *R* [-],dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$  [m<sup>3</sup>/kg], der Trockenraumdichte des Bodens  $\rho_d$  [kg/m<sup>3</sup>], dem wirksamen Abbaukoeffizienten

1. Ordnung für gelöste und sorbierte Phase  $\mu$  [1/a], dem Abbaukoeffizienten 1. Ordnung für die sorbierte Phase  $\mu_s$  [1/a], dem Abbaukoeffizienten 1. Ordnung für die gelöste Phase  $\mu_l$ [1/a], dem longitudinalem Dispersionskoeffizienten  $D_L$  [m<sup>2</sup>/a] und dem transversalen Dispersionskoeffizienten  $D_T$  [m<sup>2</sup>/a] (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004).

Nach INGWERSEN (2001) können Vereinfachungen, wie stationärer Wasserfluss, Gleichgewichtssorption, kein präferenzieller Fluss und Gleichgewichtssorption für die Sickerwasserprognose ohne großen Genauigkeitsverlust vorgenommen werden.

Durch Linearisierung können nichtlineare Sorptionsisotherme einbezogen werden. Falls partikelgebundener Transport stattfindet, kann dies mit einer scheinbaren Konzentration und einem scheinbaren Verteilungskoeffizienten simuliert werden. Die scheinbare Konzentration leitet sich aus der Konzentration in der flüssigen Phase und der Konzentration, die sich durch die an Partikel gebundene Schadstoffe ergibt, ab.

Verflüchtigung kann indirekt mit der Transportgleichung dargestellt werden. Der Term, der zur Berechung des Dispersionskoeffizienten dient, wird durch einen, die Gasdiffusion beschreibenden Teil erweitert. Diese Formel lautet wie folgt:

$$D_{L} = \alpha_{L} \cdot v_{a} + D_{W} \cdot \tau_{W} + \frac{H}{\theta} \cdot D_{g} \cdot \theta_{g} \cdot \tau_{g}$$
(4.8)

mit dem wirksamen longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  [m<sup>2</sup>/a], der longitudinalen Dispersivität  $\alpha_L$  [m], dem Diffusionskoeffizienten in Wasser  $D_W$  [m<sup>2</sup>/a], der Tortuosität im Bodenwasser  $\tau_W$  [-], dem volumetrischen Luftgehalt  $\theta_g$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>], dem Henrykoeffizienten H [-], dem Diffusionskoeffizienten in Luft  $D_g$  [m<sup>2</sup>/a] und der Tortuosität in der Bodenluft  $\tau_g$  [-] STÖFEN & SCHNEIDER (2004).

Sollten nichtflüchtige Verbindungen vorliegen, bleibt nur der erste Summand bestehen.

Mit der wirksamen transversalen Dispersion wird die horizontale, korngerüst- und diffusionsbedingte Auffächerung der Schadstoffkonzentration beschrieben. Der Dispersionskoeffizient ergibt sich aus folgender Formel:

$$D_T = \alpha_T \cdot v_a + D_W \cdot \tau_W + \frac{H}{\theta} \cdot D_g \cdot \theta_g \cdot \tau_g \tag{4.9}$$

mit dem wirksamen transversalen Dispersionskoeffizienten  $D_T$  [m<sup>2</sup>/a] und der transversalen Dispersivität  $\alpha_T$  [m].

Wie bei der longitudinalen Dispersion fallen bei nichtflüchtigen Stoffen die beiden letzten Summanden weg (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004).

Als obere Randbedingung wird die Untergrenze der Schadstoffquelle betrachtet. Damit wird eine Konzentrations-Fluss-Randbedingung (3. Art, Cauchy) gewählt. Bei der Betrachtung des zeitlichen Verhaltens des Quellterms werden drei Grundfälle unterschieden:

- Grundfall A: konstante Quellkonzentration mit begrenzter Lebensdauer.
- Grundfall B: exponentiell abnehmende Quellkonzentration.
- Grundfall C: unendlich andauernde konstante Quellkonzentration.

In der Tabelle 4.1 sind die anderen Anfangs- und Randbedingungen beschrieben.

Untere Randbedingung	$\frac{\partial c}{\partial t}(t, z = \infty) = 0$	Daraus folgt die Annahme,
	$\partial z$	dass das Grundwasser keine
		Auswirkung auf Stoff-
		konzentration am ODB hat.
Anfangsbedingung	c(t=0,z)	Sickerwasserzone zu Beginn
		der Modellrechnung schad-
		stofffrei.

Für die nachfolgende Betrachtung haben STÖFEN UND SCHNEIDER (2004) für nichtflüchtige Stoffe zwei Verhältnisse definiert, mit denen im weiteren Text gearbeitet wird: den f-Wert. Er beschreibt das Verhältnis zwischen Dispersivität und Sickerstrecke. Er wurde eingeführt, da sich die Dispersivität mit zunehmender Sickerstrecke z [m] asymptotisch einem Endwert nähert.

$$f = \alpha_L / z \tag{4.10}$$

Der f<sub>T</sub>-Wert beschreibt das Verhältnis zwischen transversaler Dispersivität und Sickerstrecke.

$$f_T = \alpha_T / z \tag{4.11}$$

## Abminderungskapazität durch Endlichkeit der Quelle

Die wichtigen Größen zur Bestimmung der Endlichkeit der Quelle sind nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) die durchschnittliche Aufenthaltszeit des Schadstoffes in der Sickerwasserzone  $t_{st}$  [a], die Zeitdauer der Quelle  $t_{Quelle}$  [a], bei Grundfall A, und der Abklingkoeffizient der Quelle  $k_S$  [1/a], bei Grundfall B. Dazu kommt noch ein Korrekturwert  $t_K$  [a], der eine Abweichung des Wertes f (für die Betrachtung der Endlichkeit der Quelle wird

ein konstanter Wert f=0,1 angenommen) ausgleicht. Dieser Korrekturwert wird dazu benötigt die äquivalente Aufenthaltszeit zu berechnen.

Die mittlere Aufenthaltszeit in der Sickerwasserzone  $t_{St}$  [a] mit N verschiedenen Schichten ergibt sich nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) durch:

$$t_{st} = \frac{\sum_{i=1}^{N} M^{i} \cdot \theta^{i} \cdot R^{i}}{q_{s}}$$
(4.12)

Wobei  $M^i$  [m] die Mächtigkeit der Schicht *i* angibt,  $\theta^i$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] den Wassergehalt der Schicht *i*,  $R^i$  [-] den Retardationskoeffizienten der Schicht *i* und  $q_s$  [m/a] die Sickerrate.

Die Lebensdauer der Quelle  $t_{Quelle}$  [a] ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$t_{Quelle} = \frac{M_0}{q \cdot c_0} \tag{4.13}$$

mit der gesamten mobilisierbaren Schadstoffmasse zum Zeitpunkt t=0,  $M_0$  [kg/m<sup>2</sup>], der gelösten Schadstoffkonzentration in der Quelle zum Zeitpunkt t=0,  $c_0$  [kg/m<sup>3</sup>] und der Infiltrationsrate q [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>a].

Der Abklingkoeffizient der Quelle kann nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) durch den Kehrwert der Lebensdauer der Quelle dargestellt werden:

$$k_s = \frac{q \cdot c_0}{M_0} \tag{4.14}$$

Bei einem Wert von f (f < 0, 1 < f), wird mit dem Korrekturwert  $t_k$  [a] die äquivalente Aufenthaltszeit  $t_{ae}$  [a] des Schadstoffes berechnet, die notwendig für die Berechnung des Abminderungsfaktor ist:

$$\log t_{ae} = \log t_{St} + \log t_k \tag{4.15}$$

Für Grundfall A ergibt sich so ein Abminderungsfaktor von :

$$AF_{End} = \frac{t_{ae}}{t_{Quelle}}$$
(4.16)

Für Grundfall B ergibt sich ein Abminderungsfaktor von:

$$AF_{End} = t_{ae} \cdot k_s \tag{4.17}.$$

#### Abminderungskapazität durch Abbau

Nach VAN GENUCHTEN & CLEARY (1982) ergibt sich aus den gegebenen Randbedingungen, und im Falle einer unendlichen Quelle, aus der eindimensionalen Transportgleichung, folgender  $AF_{Abbau}$ -Wert:

$$AF_{Abbau} = \frac{\left(1 + \sqrt{1 + 4\frac{D_L \ln(2)}{T_{1/2}v^2}}\right)}{2\exp\left(\frac{vz}{2D_L}\left(1 - \sqrt{1 + 4\frac{D_L \ln(2)}{T_{1/2}v^2}}\right)\right)}$$
(4.18)

mit der Sickerstrecke z [m]. Wenn für  $D_L$  der vorher eingeführte f-Wert eingesetzt wird, ist der AF<sub>Abbau</sub>-Wert nur noch vom Verhältnis zwischen der Aufenthaltszeit im Sickerraum und der Halbwertszeit des Schadstoffes und dem f-Wert abhängig. Die neue Formel lautet wie folgt:

$$AF_{Abbau} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4f \ln(2)\frac{t_{Sick}}{T_{1/2}}}}{2\exp\left(\frac{1}{2f}\left(1 - \sqrt{1 + 4\ln(2)f\frac{t_{Sick}}{T_{1/2}}}\right)\right)}$$
(4.19)

mit der durchschnittlichen Aufenthaltszeit des Sickerwassers zwischen der Quelle und dem ODB,  $t_{Sick}$  [a] und der Halbwertszeit des Stoffes  $T_{1/2}$  [a].

#### Abminderungskapazität der Dispersion

Für kreisrunde Quellflächen lautet die Gleichung nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) wie folgt:

$$AF_{Disp}^{o} = \frac{1}{\left(1 - \exp\left(-\frac{1}{16}\frac{vd^2}{D_r z}\right)\right)}$$
(4.20)

mit dem radial wirksamen Dispersionskoeffizienten  $D_r$  [m<sup>2</sup>/a] und dem Durchmesser der Quelle *d* [m]. Da angenommen wird, dass die Bodenschichtung der Sickerzone senkrecht zur Fließrichtung steht, entspricht die radiale Dispersion der transversalen.

Für rechteckige Flächen lautet die Gleichung:

$$AF_{Disp}^{\text{Rechteck}} = \frac{1}{erf\left(\frac{X_s}{4\sqrt{D_T \cdot z/v}}\right) \cdot erf\left(\frac{Y_s}{4\sqrt{D_T \cdot z/v}}\right)}$$
(4.21)

mit der horizontalen Länge der Quellfläche  $X_S$  [m] und der horizontalen Breite der Quellfläche  $Y_S$  [m].

Durch Einsetzen der *f*-Wert-Beziehungen ergeben sich nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) folgende Gleichungen für die kreisrunde und rechteckige Quelle:

$$AF_{Disp}^{o} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1}{16 \cdot f_T} \left(\frac{d}{z}\right)^2\right)}$$
(4.22)

$$AF_{Disp}^{\text{Rechteck}} = \frac{1}{erf\left(\frac{X_s}{4z \cdot \sqrt{f_T}}\right) \cdot erf\left(\frac{Y_s}{4z \cdot \sqrt{f_T}}\right)}$$
(4.23)

#### Abminderungskapazität durch Einmischen ins Grundwasser

Die Mächtigkeit der Durchmischungszone kann nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) wie folgt angegeben werden:

$$Z_{s} = \sqrt{2\frac{D_{v}}{v_{f}/n_{e}}}X_{s} + b\left[1 - \exp\left(-\frac{q_{s} \cdot X_{s}}{v_{f} \cdot b}\right)\right] \le b$$

$$(4.24)$$

mit

$$D_v = \alpha_v \cdot \frac{v_f}{n_e} + D_w \cdot \tau_w \tag{4.25}$$

mit der Mächtigkeit der Durchmischungszone  $Z_S$  [m], dem vertikal transversalen Dispersionskoeffizient  $D_v$  [m<sup>2</sup>/a], der transversalen vertikalen Dispersivität des

Grundwasserleiters  $\alpha_v$  [m], der Länge der Quelle in Strömungsrichtung  $X_S$  [m], der Mächtigkeit des Grundasserleiters b [m], der horizontalen Grundwassergeschwindigkeit des Grundwassers (Darcygeschwindigkeit)  $v_f$  [m/a] und der effektiven Porosität des Grundwasserleiters  $n_e$  [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].

## **Berechnung des AF-Wertes**

Die Vorgehensweise zur Kontrolle, ob ein Prüfwert überschritten wird gestaltet sich nach STÖFEN & SCHNEIDER (2004) wie folgt:

- 1. Der erforderliche Abminderungsfaktor  $AF_{erf}$  als Quotient von Quellkonzentration und Prüfwert muss bestimmt werden.
- 2. Die Bestimmung von AF<sub>End</sub>, AF<sub>Abbau</sub>, AF<sub>Disp</sub> und eventuell AF<sub>Abbau+End</sub>.
- 3. Der maximale AF-Wert aus 2. wird bestimmt.
- 4. Multiplikation von AF<sub>max</sub> mit AF<sub>Ein</sub> durch Multiplikation.
- 5. Vergleich vom Produkt aus 4. mit AF<sub>erf</sub>.

Abb. 4.1 verdeutlicht in einer schematischen Darstellung die Vorgehensweise des AF-Verfahrens.



Abbildung 4.1: Schematische Vorgehensweise beim AF-Verfahren (STÖFEN & SCHNEIDER, 2004).

# **4.2 HELP**

Das "Hydrological-Evaluation-of-Landfill-Performance" (HELP)-Modell wurde 1982 von SCHROEDER & GIBSON für die EPA entwickelt. SCHROEDER ET AL. (1994) veröffentlichten die dritte und aktuelle Version des Modells. BERGER (1998) passte das Modell auf deutsche Verhältnisse an. HELP ist ein quasi-zweidimensionales Modell zur Beschreibung des Wasserhaushaltes in offenen und geschlossenen Deponien. Quasi-zweidimensional, da vertikaler und horizontaler Wasserfluss gekoppelt werden kann, ein zweidimensionaler Fluss aber nicht berechnet wird. Das Modell kann in eintägiger Auflösung viele hydrologische Prozesse in einer Deponie darstellen (SCHROEDER & BERGER, 2002).

In einem ersten Schritt kann eine beliebige Deponiestruktur erstellt werden, die sich aus den folgenden verschiedenen Schichten zusammensetzen kann:

- Perkolationsschichten
- Drainageschichten
- Mineralische Dichtungsschichten
- Geomembrane.

Unter Verwendung der Eingangsdaten

- Tageswerte von Niederschlag, Lufttemperatur und Globalstrahlung für 1 bis 100 Kalenderjahre
- Parameter für die Verdunstung
- Daten zu Boden- und Materialeigenschaften sowie zum Profilaufbau und zum Standort

kann das HELP-Modell Berechnungsverfahren benutzen um folgende Prozesse im Modell zu berücksichtigen (BERGER, 1998).

Modellierbare Prozesse:

- Speicherung von Niederschlag auf der Oberfläche
- Schneeschmelze
- Oberflächenabfluss
- Infiltration
- Evapotranspiration
- Wachstum der Vegetation
- Speicherung von Wasser im Boden

- Dränabfluß
- Rezirkulation von Dränagewasser
- Ungesättigte vertikale Versickerung
- Leckagen durch Dichtschichten.

Jeder dieser Prozesse wird durch eine oder mehrere mathematischen Gleichungen beschrieben, so z.B. siehe Tab. 4.2.

Taballa 1 2. Data		ah mana agama ath a d'am	dan dana	antalltan Duanaga
Tabelle 4.2. Dels	piele fur bere	ciniungsmethoden	uer uarg	estenten rrozesse

Prozess	Berechnungsart
Oberflächenabfluss	SCS-Verfahren
Infiltration	Darcy-Gleichung
Dränwasser	Boussinesq-Gleichung

Das HELP-Modell simuliert so die wichtigsten Prozesse des Wasserhaushalts von typischen Oberflächenabdichtungssystemen. Allerdings wird dabei nicht der gesamte Deponiekörper modelliert sondern nur die einzelnen Schichten, die miteinander kombiniert werden können. Bei der Simulation werden die Schichten als homogen betrachtet. Altersabnutzungen oder andere Veränderungen über den Simulationszeitraum werden nicht berücksichtigt. Dadurch bleiben die vordefinierten physikalischen Eigenschaften konstant.

Bodenmechanische, sowie chemische und biologische Prozesse werden nicht berücksichtigt (SCHROEDER & BERGER, 2002).

Es kann die anfallende Sickerwassermenge, die aus dem Deponiekörper austritt berechnet werden, mitgeführte Schadstoffkonzentrationen jedoch nicht. Die Veränderung der Schadstoffkonzentration während der Passage durch den Deponiekörper kann nicht bestimmt werden.

Datenbereich	Parameter	Einheit
Aktuelle Verdunstung	Tiefe der Verdunstungszone	cm
	Blattflächenindex	-
	Vegetationsperiode	-
	jährliche Windgeschwindigkeit	Km/h
	vierteljährliche relative Luftfeuchte	%
Wetterdaten	Windgeschwindigkeit	Km/h
	Relative Luftfeuchte	%
	Tageshöhen Niederschlag	mm
	Tagesmittelwert Lufttemperatur	°C
	Tagessumme Globalstrahlung	J/cm
Deponiedaten	Deponiefläche	ha
	Flächenanteil mit Oberflächenabfluss	%
	Schichttypen	-
	Schichtmächtigkeiten	cm
Bodendaten	Feldkapazität	$m^3/m^3$
	Permanenter Welkepunkt	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
	Gesamtporenvolumen	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
	K <sub>f</sub> -Wert	cm/s
Drändaten	Max. horizontaler Dränabstand	m
	Sohlgefälle der Dränschicht	%
	Anteil zu rezirkulierendes Sickerwasser	%
Geomembrandaten	Schicht in die rezirkuliert wird	-
	Lochdichte Fabrikationsfehlstellen	Stck/ha
	Lochdichte Einbaufehlstellen	Stck/ha
	Verlegequalität	-
	Gesättigte Wasserleitfähigkeit	cm/s
	Transmissivität	cm <sup>2</sup> /s

Tabelle 4.3: Eingabeparameter für das HELP-Modell (nach SCHROEDER & BERGER, 2002).

# 4.3 SESOIL

Das Seasonal Soil Compartment Model (SESOIL) wurde von BONAZOUNTAS & WAGNER (1984) für die U.S Environmental Protection Agency (EPA) entwickelt. Von der EPA wurde SESOIL als Teil ihres GEMS (Graphical Exposure Modeling System) verwendet. SESOIL wird von vielen Behörden und Organisationen als Tool zur Schadstoffkontrolle benutzt

(BONAZOUNTAS ET AL., 1997). Als eigenständiges Programm entwickelt, ist SESOIL heute nur noch als Teil kommerzieller Produkte erhältlich.

SESOIL ist ein eindimensionales vertikales Transportmodell für die ungesättigte Zone. Es wird jeweils nur ein Stoff berücksichtigt. Das Modell basiert auf der Massenbilanz und berücksichtigt Gleichgewichtsreaktionen des Schadstoffes zwischen gelöster, sorbierter, Gasund unvermischter Phase. Das in SESOIL betrachtete Bodenkompartiment, das als eine Bodensäule angesehen werden kann, reicht von der Bodenoberfläche bis zur Grundwasseroberfläche. Der Eintrag ins Grundwasser kann mit diesem Modell abgeschätzt werden, der Transport durch die gesättigte Zone aber nicht. Der Modelloutput kann in der folgenden Beobachtung des Schadstoffes als Input in ein Grundwassermodell dienen. Für den "Hydrologic Cycle" wird das gesamte Kompartiment als homogen angesehen. Für die Betrachtung des "Pollutant fate Cycle" kann das Kompartiment in bis zu vier verschiedene Schichten, mit bis zu zehn Unterschichten eingeteilt werden. Dabei wird jede einzelne Schicht und Unterschicht als eigene Lage mit einem bestimmten Volumen angesehen. Die gesamte Bodensäule ist also eine Übereinanderschichtung miteinander verbundener Schichten. Jede Lage kann von einer angrenzenden Schicht Schadstoffe empfangen, oder an sie abgeben.

Die Fläche, die diese Bodensäule einnimmt ist benutzerspezifisch und kann von einem Quadratzentimeter bis zu einigen Quadratkilometern reichen. Dabei ist zu beachten, dass die Gleichungen in SESOIL auf eine Fläche von einem Quadratzentimenter normiert sind. Bei Eintritt des Schadstoffes in eine Schicht wird von einer sofortigen und gleichmäßigen Verteilung des Schadstoffes in der Schicht ausgegangen (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

Die Betrachtung der Prozesse in der ungesättigten Zone gliedert sich bei SESOIL in drei verschiedene Kreisläufe:

- "Hydrologic Cycle" (Wasserfluss und Feuchtigkeitsverteilung in der Bodensäule)
- "Sediment or Washload Cycle" (Oberflächenabfluss)
- "Pollutant fate Cycle" (Schadstoffverhalten).

Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die Prozesse der verschiedenen Kreisläufe.

Die Programmabfolge sieht vor, dass zuerst die Simulation des "Hydrologic Cycle" durchgeführt wird, gefolgt vom "Sediment Cycle". Die erhaltenen Daten dienen dann als Input für den "Pollutant fate Cycle". Dieser simuliert Transport- und Transformationsprozesse in den drei Phasen, Bodenluft, Bodenwasser und Bodenmatrix, die ständig in dem Bodenkompartiment vorhanden sind (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

## "Hydrologic Cycle"

Der "Hydrologic Cycle" setzt einen eindimensionalen vertikalen Fluss voraus. Die gesamte Bodensäule wird dabei, im Gegensatz zum "Pollutant Cycle", als homogenes Medium angesehen. Die Steuerungsgröße ist hierbei der Bodenwassergehalt. Dabei wird die dynamische Wasserbilanztheorie nach EAGLESON (1978) angewendet. Diese ist ein eigenes analytisches Modell, das Boden-, Klima und Vegetationsparameter des betrachteten Gebietes verwendet. Es basiert auf der Wasserbilanz (4.26). Alle Parameter sind geschätzt oder Jahresmittelwerte:

$$P - E - MR = S + G = Y \tag{4.26}$$

$$I = P - S \tag{4.27}$$

mit dem Niederschlag P [cm], der Evapotranspiration E [cm], dem Bodenwasserspeicher MR [cm], dem Oberflächenabfluss S [cm], der Infiltration I [cm], einer Bilanzgröße Y [cm] und dem Grundwasserabfluss (inklusive kappilarem Aufstieg) G [cm]. Nach der Theorie von EAGLESON (1978) sind alle Prozesse stationär im langjährigen Durchschnitt. Da die gesamte ungesättigte Zone als homogen angesehen wird, ist die Vorhersage des Bodenwassergehalts ein Durchschnittswert für die gesamte Zone. Die bodenphysikalische Eigenschaft der Permeabilität, die im "Pollutant fate Cycle" für jede Schicht individuell vergeben werden kann, wird für die Simulation des "Hydrologic Cycle" als Durchschnittswert aller Schichten mit folgender Formel berechnet:

$$K_z = \frac{d}{\sum_{i=1}^n \frac{d_i}{K_i}}$$
(4.28)

mit der vertikal durchschnittlichen Permeabilität  $K_z$  [cm<sup>2</sup>], der Permeabilität der Schicht *i*  $K_i$  [cm<sup>2</sup>], der Höhe der gesamten Bodensäule *d* [cm] und der Dicke der Bodenschicht *i*  $d_i$  [cm] (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

Tabelle 4.4: Prozesse in den SESOII	L-Kreisläufen (verändert nach	BONAZOUNTAS ET AL., 1997	').
-------------------------------------	-------------------------------	--------------------------	-----

Hydrologic Cycle
-Niederschlag
-Infiltration
-Grundwasserabfluss bzw. Grundwasserneubildung
-Oberfächenabfluss
-kappilarer Aufstieg
-Evapotranspiration
-Bodenfeuchtegehalt bzw. Bodenfeuchtespeicher
Sediment Cycle
-Sedimenttransport (Erosion aufgrund Niederschlag)
Pollutant fate Cycle
-Advektion
-Diffusion in der Gasphase
-Sorption
-Kationenaustausch
-Hydrolyse
-Partikeltransport
-Oberflächenabfluss
-Grundwasserabfluss bzw. Grundwasserneubildung
-Komplexbildung bei Metallen
-Chemischer Abbau bzw. Zerfall

Es besteht die Möglichkeit den Wasserhaushalt auf monatlicher oder jährlicher Basis darzustellen. Bei einer größeren Anzahl an Jahren müssen diese nacheinander simuliert werden. Bei der monatlichen Betrachtung werden Strahlungswerte mit einbezogen um Saisonalitäten darstellen zu können.

Alle Inputparameter die für den "Hydrologic Cycle" benötigt werden, können aus Feldversuchen gewonnen werden, bis auf den "pore disconnecdness index". In der Literatur finden sich Angaben zu diesem Wert für verschiedene Substrate, die nach BONAZOUNTAS ET AL. (1997) aber noch an das beobachtete System angepasst werden sollten. Nach BROOKS & COREY (1966) stellt dieser Index die Beziehung zwischen gesättigter hydraulischer Leitfähigkeit und der hydraulischen Leitfähigleit bei einem bestimmten Sättigungsgrad dar. Die Formel lautet wie folgt:

$$K(S) = K_S \cdot S^c$$

(4.29)

## "Sediment Cycle"

Wird ein Austrag von sorbierten Schadstoffen über Erosion durch Oberflächenabfluss in Betracht gezogen, kann dieser Kreislauf hinzugezogen werden. Bei Vernachlässigung dieses Effektes kann er auch abgeschaltet werden. Die abgetragene Masse wird durch die Gleichung von WISHMEISER & SMITH (1978), die Universal Soil Loss Equation (USLE) beschrieben. Hierbei werden Daten über Regentropfengröße, Hangneigung, Hanglänge, Bedeckung, Bodensubstrat und Bodenschutzmaßnahmen berücksichtigt.

Die Transportprozesse werden durch eine Gleichung nach YALIN (1963) berechnet (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

## "Pollutant fate Cycle"

Bei SESOIL kann jede Schicht oder Unterschicht Schadstoffe empfangen, weitergeben oder speichern. Dabei kann sich der Schadstoff jeweils nur mit dem Wasser nach unten und mittels Diffusion durch die Gasphase nach oben verlagern. Wie beim "Hydrologic Cycle" beruhen die Berechnungen des Schadstofftransports auf der Massenbilanz. Diese lautet für das betrachtete Kompartiment:

$$O(t-1) + I(t) = T(t) + R(t) + M(t)$$
(4.30)

mit dem Schadstoffgehalt *O* zum Zeitpunkt (*t-1*) [ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>], der in das Kompartiment eintretenden Schadstoffmenge *I*(*t*) [ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>] während des Zeitschrittes *t*, dem Schadstoffanteil *T*(*t*) [ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>], der während dem Zeitschritt *t* im Kompartiment umgewandelt wird, dem gespeicherten Schadstoff *R*(*t*) [ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>] zum Zeitpunkt *t* und der Schadstoffmenge *M*(*t*) [ $\mu$ g/cm<sup>2</sup>] die während dem Zeitschritt *t* aus dem Kompartiment ausgetragen wird.

Die Einheit ist  $[\mu g/cm^2]$ , da von einer sofortigen gleichmäßigen Verteilung auf die gesamte Schichtdicke ausgegangen wird.

Der Schadstoff befindet sich während der Transport- und Transformationsprozesse immer im Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen. Die Verteilung ergibt sich aus den Eingabeparametern, die für den Schadstoff gemacht wurden.

Die Konzentrationen in der Bodenluft und in der sorbierten Phase werden in Abhängigkeit von der Konzentration im Bodenwasser angegeben. Die Henry-Konstante dient zur Umrechnung der Konzentration in der Gasphase, die Freundlich-Isotherme (siehe Kapitel 2.2.2) dient zur Berechnung der Konzentration in der sorbierten Phase. Die Gesamtkonzentration ergibt sich aus der Addition der einzelnen Phasen.

In der ersten SESOIL Version wurde für alle Schadstoffe der Transport gleichartig dargestellt, mit der Geschwindigkeit des Sickerwassers. Dadurch erreichten alle Schadstoffe gleichzeitig das Grundwasser und es wurde keine Rücksicht auf ihre chemischen Eigenschaften genommen (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

Mit der folgenden Gleichung wurde in der aktuellen SESOIL-Version, durch Aufsplittung in die verschiedenen Phasen, die Berücksichtigung der Retardation des Schadstoffes möglich:

$$D = \frac{J_w t_c}{\theta + \rho_b K_d + \frac{f_a H}{R(T + 273)}}$$
(4.31)

dabei ist *D* [cm] die Tiefe, in die der Schadstoff vordringt,  $J_w$  [cm/h] die Fließgeschwindigkeit,  $t_c$  [h] die Fließzeit,  $\theta$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>] der Wassergehalt,  $K_d$  [cm<sup>3</sup>/µg] der Verteilungskoeffizient,  $f_a$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>] der Luftanteil, die Henry-Konstante *H* [-], die universelle Gaskonstante *R* und *T* [°C] die Bodentemperatur (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

Es gibt drei verschiedene Optionen den Schadstoffeintrag in den Boden darzustellen. Diese sind:

- 1) Der gesamte Eintrag findet im ersten Zeitschritt des angegebenen Monats auf der Erdoberfläche statt.
- 2) Eine kontinuierliche Eingabe, bei der der Eintrag auf jeden einzelnen Zeitschritt des angegebenen Monats oder mehrerer Monate gleich verteilt ist.
- 3) Für jede Schicht kann eine Anfangskonzentration bestimmt werden.

Verflüchtigung und Diffusion beinhalten bei SESOIL den Transport des Schadstoffes in der Gasphase, von der obersten Schicht in die Atmosphäre und von den unteren Schichten in die jeweils darüber liegende Schicht. Für beide Prozesse wird die gleiche Formel verwendet. Sie basiert auf dem ersten Fick´schen Gesetz und beschreibt den Prozess wie folgt:

$$J_a = -D_g \left(\frac{f_a^{\frac{10}{3}}}{f^2}\right) \frac{dg}{dz}$$
(4.32)

mit dem diffusiven Stofffluss  $J_a$  [µg/cm²h], dem Diffusionskoeffizienten für den Schadstoff in Luft  $D_g$  [cm²/h], dem luftgefüllten Porenraum  $f_a$  [cm³/cm³), der Konzentration in der Gasphase g [µg/cm³] und der Bodentiefe z [cm].

Der Diffusionskoeffizient des Schadstoffes ist dabei die bestimmende Größe (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

In SESOIL besteht die Möglichkeit Sorption und Kationenaustausch zu simulieren. Bei der Sorption wird von einer Freundlich-Isotherme ausgegangen, da diese Art von Sorption für sehr viele Schadstoffe zutrifft (BONAZOUNTAS ET AL. 1997).

Der Kationenaustausch wird über die Kationenaustauschkapaztät des Bodens simuliert. Dafür muss sie zuerst für den beobachteten Boden gemessen werden.

Die maximale Austauschkapazität für den Schadstoff wird mittels folgender Gleichung (BONAZOUNTAS & WAGNER, 1984) berechnet:

$$MCEC = a \cdot CEC \cdot \frac{MWT}{VAL}$$
(4.33)

mit der Maximalen Austauschkapazität für den Schadstoff *MCEC* [ $\mu$ g/g], der Kationenaustauschkapazizät des Bodens *CEC* [meq/100g], dem Molekulargewicht des Schadstoffes *MWT* [g/mol], der Valenz des Kations *VAL* [-] und einem Einheitsfaktor *a* mit dem Wert 10.

Der Kationenaustausch in SESOIL wird als sofortiger und irreversibler Prozess angesehen (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

Biologischer Abbau wird bei SESOIL über eine Reaktionsgleichung 1. Ordnung einbezogen. Dabei werden jeweils für die sorbierte und gelöste Phase Abbaukoeffizienten angegeben.

$$P_{d} = \left(c \cdot \theta \cdot k_{dl} + s \cdot \rho_{b} \cdot k_{ds}\right) \cdot A \cdot d_{s} \cdot \Delta t \tag{4.34}$$

Dabei ist  $P_d$  die abgebaute Schadstoffmasse [µg] während des Zeitschrittes  $\Delta t$  [d],  $k_{dl}$  [1/d] die Abbaurate in der flüssigen Phase,  $k_{ds}$  [1/d] die Abbaurate in der sorbierten Phase, s [µg/g] die Schadstoffkonzentration in der sorbierten Phase,  $\rho_b$  [g/cm<sup>3</sup>] die Lagerungsdichte,

 $\theta$  [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>] der Wassergehalt, *c* [µg/cm<sup>3</sup>] die Konzentration in der flüssigen Phase, *A* [cm<sup>2</sup>] die horizontale Fläche der Schadstoffausbreitung und *d<sub>s</sub>* [m] die Tiefe der betrachteten Schicht.

Hydrolyse kann ebenfalls mit dieser Gleichung dargestellt werden. Dazu müssen die Abbau-Koeffizienten durch einen Hydrolyse-Koeffizienten ersetzt werden (BONAZOUNTAS ET AL., 1997). Für Schwermetalle gibt es die Möglichkeit, eine reversible Komplexbildung mit organischen Liganden darzustellen. Durch die Ummantelung des Schwermetall-Kations durch z.B. EDTA, Fulvosäuren oder Huminstoffe sind die Metalle gegen Reaktionen mit der Matrix geschützt. Durch die Wasserlöslichkeit der Liganden ist der gesamte Komplex wasserlöslich.

Um die Umgebungsbedingungen für Prozesse, die temperaturabhängig sind, besser definieren zu können wird über eine empirische Beziehung die Bodentemperatur für die Bodensäule berechnet (BONAZOUNTAS ET AL., 1997).

# 4.4 CXTFIT

Der CXTFIT-Code (TORIDE ET AL., 1999) ist ein analytisches Modell, das über eine inverse und direkte Lösung der Advektion-Dispersions-Gleichung verfügt. Mit der inversen Anwendung können von gemessenen Labor- oder Feldversuchen die Transporteigenschaften der Stoffe abgeschätzt und die Bodeneigenschaften definiert werden. Über die direkte Anwendung können Vorhersagen über Stoffkonzentrationen an bestimmten Orten zu einem bestimmten Zeitpunkt getroffen werden.

Es werden drei verschiedene eindimensionale Transportmodelle zur Verfügung gestellt:

- das übliche ADE-Modell (Equilibrium),
- das ADE-Modell mit der Möglichkeit, physikalische und chemische Nonequilibrium-Situationen darstellen zu können,
- ein stochastisches Röhrenmodell mit der Möglichkeit Equilibrium- und Nonequilibrium-Situationen darstellen zu können.

In dieser Arbeit werden die beiden ersten Modellfunktionen vorgestellt.

Das Inversproblem wird in diesem Modell durch eine nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate nach MARQUARDT (1963) angepasst. CXTFIT bietet eine große Anzahl an analytischen Lösungen der Transportgleichung für verschiedene Rand- und Anfangsbedingungen (TORIDE ET AL., 1999).

## **ADE-Gleichung im Equlilibrium**

Das Transportmodell für eindimensionalen Transport von reaktiven gelösten Stoffen unter Berücksichtigung der Adsorptionsprozesse, Abbaureaktionen erster Ordnung und Produktion nullter Ordnung liest sich wie folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta c + \rho_b s) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta D \frac{\partial c}{\partial x} - J_w c \right) - \theta \mu_l c - \rho_b \mu_s s + \theta \gamma_t (x) + \rho_b \gamma_s (x)$$
(4.35)

mit der durchschnittlichen Konzentration der flüssigen Phase auf das Volumen bezogen c [M/L<sup>3</sup>], der Konzentration in der sorbierten Phase s [M/M], dem Dispersionskoeffizienten D [L<sup>2</sup>/T], dem volumetrischen Wassergehalt $\theta$  [L<sup>3</sup>/L<sup>3</sup>], der Wasserflussdichte  $J_w$  [L/T], der Lagerungsdichte  $\rho_b$  [M/L<sup>3</sup>], den Abbaukoeffizienten erster Ordnung für die gelöste und sorbierte Phase  $\mu_l$  und  $\mu_s$  [1/T], den Produktionskoeffizienten nullter Ordnung für die flüssige und sorbierte Phase  $\gamma_t$  [M/L<sup>3</sup>T] und  $\gamma_s$  [M/MT], sowie die Distanz x [L] und die Zeit t [T] (TORIDE ET AL., 1999). Die Platzhalter M, L und T in den Angaben zur Einheit beziehen sich auf eine Massen-, Längen- und Zeiteinheit.

Dabei wird *s* durch die lineare Isotherme:

$$s = K_d \cdot c \tag{4.36}$$

dargestellt, mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$  [L<sup>3</sup>/M].

Für einen homogenen Boden bei stationären Fließbedingungen kann die Transportgleichung vereinfacht geschrieben werden (TORIDE ET AL., 1999):

$$R\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial c}{\partial x} - \mu c + \gamma(x)$$
(4.37)

mit der Anstandsgeschwindigkeit  $v_a = J_w / \theta$  und dem Retardationsfaktor

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \tag{4.38}$$

und den zusammengefassten Koeffizienten erster und nullter Ordnung für Abbau und Produktion

$$\mu = \mu_l + \frac{\rho_b K_d \mu_s}{\theta} \tag{4.39}$$

und

$$\gamma(x) = \gamma_l(x) + \frac{\rho_b \gamma_s(x)}{\theta}$$
(4.40).

Über die Vereinbarung von verschiedenen Randbedingungen können die Definitionen für die Simulation eines bestimmten Prozesses festgelegt werden. Es müssen Angaben zu drei verschiedenen Fragestellungen gegeben werden (TORIDE ET AL., 1999):

- Boundary Value Problem (BVP)
- Initial Value Problem (IVP)
- Production Value Problem (PVB).

Im **BVP** wird die Eingabefunktion eines Stoffes definiert. Dabei stehen drei verschieden Eingabemöglichkeiten zur Auswahl.

Beim **Dirac Delta Input** erfolgt die Eingabe des Stoffes über einen Direktimpuls der in Gleichungen (3.1) und (3.2) definiert ist. Dabei ist die Eingabegröße in das Modell die Stoffmasse, die auf eine Einheitsfläche mit einem Direktimpuls eingetragen wird.

Die **Multiple Pulse Input Condition** ermöglicht die Verteilung der Stoffeingabe auf eine Anzahl von n Zeitschritten. Die Stoffeingabe ist somit über Rechteckimpulse mit einer vorgegebenen Konzentration gestattet.

Bei der **Exponential Input Function** wird eine Stoffeingabe mit einer exponentiellen Konzentraionsabnahme bereitgestellt.

Außerdem gibt es die Möglichkeit, reines Wasser als Input in das System zu verwenden.

Im **IVP** werden die Anfangsbedingungen in dem darzustellenden Sytem definiert. Wie beim **BVB** stehen drei verschiedene Bedingungen zur Auswahl.

Bei der **Dirac Delta Initial Distribution** kann der Direktimpuls in einer bestimmten Tiefe vollzogen werden.

Die **Stepwise Initial Distribution** gibt die Möglichkeit für verschiedene Tiefen bestimmte Anfangskonzentrationen festzulegen.

Bei der **Exponential Initial Distribution** kann ein exponentielles Profil der Anfangskonzentration über die Tiefe angelegt werden.

Wie beim **BVP** kann eine stofffreie Anfangsbedingung gewählt werden.

Zusätzlich kann über das **PVP** eine Produktion des Stoffes für verschiedene Bereiche des dargestellten Systems definiert werden. Dabei gibt es die Möglichkeit eines **Stepwise Production Profile** das für eine Anzahl von *n* Abschnitten eine konstante Produktion eines Stoffes in dem Profil des Systems voraussetzt. Wie beim **IVP** gibt es aber auch die Funktion ein exponentielles Produktionsprofil über die Tiefe des Systems zu legen.

Alternativ kann die Produktion auch abgeschaltet werden (TORIDE ET AL., 1999).

#### **ADE-Gleichung im Nonequilibrium**

Beim Transport von gelösten Stoffen im Boden können eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Nonequilibrium-Zuständen auftreten (NIELSEN ET AL, 1986). Diese können als kinetische Sorptionsreaktionen im chemischen Nonequilibrium oder als ungleichmäßiges Fließverhalten aufgrund physikalischen Nonequilibriums auftreten. Chemisches Noneqilibrium zeichnet sich durch eine Aufteilung der Sorption in Reaktionen mit sofortigem Gleichgewicht und kinetische Reaktionen erster Ordnung aus (CAMERON & KLUTE, 1977). Beim physikalischen Nonequilibrium ist die flüssige Phase aufgeteilt in eine mobile und eine immobile Phase (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1976). Bei CXTFIT sind diese zwei Ansätze über das Two-Side Nonequilibrium-Modell und das Two-Region Nonequilibrium-Modell definiert. Durch Verwendung von zwei dimensionslosen Parametern  $\omega$  und  $\beta$  können beide Ansätze in einer dimensionslosen Transportgleichung dargestellt werden. Diese zwei dimensionslosen Parameter dienen während der Modellierung auch als Anpassungsparameter. Sie beschreiben die Aufteilung der verschiedenen Bereiche und definieren die Reaktionskinetik sowie den Massentransfer zwischen den verschiedenen Bereichen. Im Folgenden werden nun die beiden zugrunde liegenden Transportgleichungen beschrieben (TORIDE ET AL., 1999).

#### **Two-Side Nonequilibrium Modell**

Bei dieser Gleichung ist der Parameter f ein Aufteilungskoeffizient zwischen den Sorptionsplätzen mit Equillibriumeigenschaften und denen, die eine kinetische Reaktion erster Ordnung als Sorptionsreaktion besitzen.

Die Modellgleichung nach VAN GENUCHTEN & WAGENET (1989) lautet für den Teil des gelösten Stoffes der an Equilibrium-Plätzen sorbiert:

$$\left(1 + \frac{f\rho_b K_d}{\theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \nu_a \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\alpha \rho_b}{\theta} \left[ (1 - f) K_d c - s_k \right] - \mu_l c - \frac{f\rho_b K_d \mu_{s,e} c}{\theta} + \gamma_l (x) + \frac{f\rho_b \gamma_{s,e} (x)}{\theta}$$

$$(4.41)$$

und

$$\frac{\partial s_k}{\partial t} = \alpha \left[ (1 - f) K_d c - s_k \right] - \mu_{s,k} + (1 - f) \gamma_{s,k}(x)$$

$$(4.42)$$

für die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Sorptionsplätze mit kinetischer Reaktion. Die Variablen sind identisch mit den Variablen der Gleichung (4.33). Dazu kommt ein Koeffizient  $\alpha$  [1/s] der das Maß der kinetischen Reaktion beschreibt. Die tiefgestellten Zusätze k und e beziehen sich auf kinetische und Equilibrium-Sorptionsplätze (TORIDE ET AL., 1999).

#### **Two-Region Noneqilibrium**

Bei diesem Modellansatz ist die flüssige Phase in einen mobilen und einen immobilen Bereich geteilt. Zwischen den beiden Phasen wird ein Massentransfer erster Ordnung angenommen, dargestellt mit dem Massentransferkoeffizienten  $\alpha$  [1/s]. Als Aufteilungsfaktor wird wieder *f* verwendet. Die Gleichung für den gelösten Stoff im mobilen Bereich, nach VAN GENUCHTEN & WAGENET (1989) lautet:

$$(\theta_m + f\rho_b K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x} - J_w \frac{\partial c_m}{\partial x} - \alpha (c_m - c_{im}) - (\theta_m \mu_{l,m} + f\rho_b K_d \mu_{s,m}) c_m + \theta_m \gamma_{l,m}(x) + f\rho_b K_d \gamma_{s,m}(x)$$

$$(4.43)$$

und

$$\left[ \theta_{im} + (1-f)\rho_b K_d \right] \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) - \left[ \theta_{im} \mu_{l,im} + (1-f)\rho_b K_d \mu_{s,im} \right] c_{im}$$

$$+ \theta_{im} \gamma_{l,im} (x) + (1-f)\rho_b \gamma_{s,im} (x)$$

$$(4.44)$$

für den immobilen Bereich. Dabei ist die Wasserflussdichte  $J_w$  [L/T] im mobilen Bereich, definiert durch  $J_w = v_m \theta_m$ .

Wie für das Equilibrium Modell gibt es für die gleichen Rand- und Anfangsbedingungen analytische Lösungen des Noneqilibrium-Modells (TORIDE ET AL., 1999).

## 4.5 HYDRUS1D

HYDRUS1D Version 3.0 (SIMUNEK ET AL., 2005) ist eine Software, die eindimensionalen, variabel gesättigten Wasserfluss, Wärmetransport und Stofftransport simulieren kann. Verschiedene Module zur Simulation von CO<sub>2</sub>-Transport und Produktion und zur chemischen Darstellung der Hauptionen wurden dieser Version aus anderen bestehenden Modellen, wie z.B. UNSATCHEM (SIMUNEK ET AL., 1996), hinzugefügt. Das Softwarepaket besteht aus dem HYDRUS-Programm, das die Richards-Gleichung für beliebige Wassergehalte und die anderen Transportgleichungen numerisch löst, und dem HYDRUS1D-Interface, das dem Anwender die Möglichkeit gibt, das beobachtete System nach seinen Vorgaben zu gestalten.

Der ungesättigte Wasserfluss wird bei diesem Modell über die Richardsgleichung beschrieben. Der Wasserhaushalt in HYDRUS1D kann beeinflusst werden, indem Senkterme einfügt werden, die die Wasseraufnahme durch die Pflanzenwurzeln darstellen.

HYDRUS1D bietet die Möglichkeit mit den Formeln von

- BROOKS & COREY (1964)
- VAN GENUCHTEN (1980)
- Kosugi (1996)
- VOGEL & CISLEROVA (1988)

die hydraulische Leitfähigkeit bei einem beliebigen Sättigungsgrad darzustellen. Die beiden ersten genannten Methoden sind im Kapitel 2.2 dargestellt. VOGEL UND CISLEROVA (1988) erweiterten die Methode von VAN GENUCHTEN (1980) um mehr Flexibilität im Bereich nahe der Sättigung zu erhalten. KOSUGI (1996) verwendet eine log-normale Funktion für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Matrixpotential. Wird das hydraulische Modell nach VAN GENUCHTEN (1980) gewählt, erhält der Anwender zusätzlich die Möglichkeit eine Hysteresefunktion einzubeziehen (SIMUNEK ET AL., 2005).

Durch Kombination der Richardsgleichung (Fließbewegung in den mobilen Bereichen) und der Massenbilanz (Verhalten der immoblin Bereiche) kann ein Duales Porensystem nach der Theorie von VAN GENUCHTEN & WIERENGA (1976) dargestellt werden.

Um die für die hydraulischen Modelle benötigten Parameter dem Programm bereitzustellen, bietet HYDRUS1D die Möglichkeit alle Werte von Hand in eine benutzerfreundliche Oberfläche einzugeben. Sind diese Parameter nur teilweise vorhanden oder ist nur die Substratklasse bekannt, können über das in HYDRUS1D implementierte Programm ROSETTA (SCHAAP ET AL., 2001) die Bodenkennwerte berechnet werden (SIMUNEK ET AL., 2005).

Bei der Wahl der oberen und unteren Randbedingungen für den Wasserfluss kann nahezu jede gewünschte Eigenschaft angegeben werden. Zusätzlich können über das graphische Interface die gewünschten Anfangsbedingungen in Wassergehalt oder Matrixpotential sehr präzise auf das dargestellte System übertragen werden.

Die oberen Randbedingungen können wie folgt vorgegeben werde:

- Konstantes Matrixpotential
- Konstanter Wasserfluss
- Schnittstelle zur Atmosphäre mit Wasserüberstau
- Schnittstelle zur Atmosphäre mit Oberflächenabfluss
- Zeitabhängiges Matrixpotential
- Zeitabhängiges Matrixpotential und Wasserfluss.

Für die unteren Randbedingungen gibt es folgende Möglichkeiten:

- Konstantes Matrixpotential
- Konstanter Wasserfluss
- Variables Matrixpotential
- Variabler Wasserfluss
- Freie Drainage
- Horizontale Drainage
- Einsickerung.

Der Stofftransport wird bei HYDRUS1D als Nonequilibrium-Transportgleichung betrachtet, wobei auch die Abbau- oder Zerfallsprodukte Beachtung finden (z.B. bei radioaktivem Zerfall, oder bei der Nitratsynthese). Es wird angenommen, dass Stoffe in allen drei Phasen des Bodens vorkommen. Dabei wird für den Übergang zwischen flüssiger und fester Phase eine nichtlineare Nonequilibrium-Beziehung angenommen. Der Austausch zwischen der flüssigen und der Gasphase wird als linear mit sofortigem Gleichgewicht angesehen. Bei HYDRUS1D können sechs Stoffe betrachtet werden, die entweder in einer Kette voneinander abhängig sind, oder unabhängig voneinander transportiert werden (SIMUNEK ET AL., 2005).

Die Gleichung für eindimensionalen Transport unter Berücksichtigung chemischer Nonequilibrium-Verhältnisse, mit instationärem Fluss in einem variabel gesättigten porösen Medium lautet wie folgt (SIMUNEK & VAN GENUCHTEN, 1995):

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_1}{\partial t} + \frac{\partial a_v g_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta D_1^w \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( a_v D_1^g \frac{\partial g_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c_1}{\partial x} - S c_{r,1} - \left( \mu_{w,1} + \mu_{w,1}^{'} \right) \theta c_1 - \left( \mu_{s,1} + \mu_{s,1}^{'} \right) \rho s_1 - \left( \mu_{g,1} + \mu_{g,1}^{'} \right) a_v g_1 + \gamma_{w,1} \theta + \gamma_{s,1} \rho + \gamma_{g,1} a_v$$
(4.45)
$$\frac{\partial \theta c_{k}}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_{k}}{\partial t} + \frac{\partial f_{a} g_{k}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \theta D_{k}^{w} \frac{\partial c_{k}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( f_{a} D_{k}^{g} \frac{\partial g_{k}}{\partial x} \right) - \frac{\partial q c_{k}}{\partial x} - S c_{r,k} 
- \left( \mu_{w,k} + \mu_{w,k}^{'} \right) \theta c_{k} - \left( \mu_{s,k} + \mu_{s,k}^{'} \right) \rho s_{k1} - \left( \mu_{g,k} + \mu_{g,k}^{'} \right) f_{a} g_{k} \qquad (4.46) 
+ \mu_{w,k-1}^{'} \theta c_{k-1} + \mu_{s,k-1}^{'} \rho s_{k-1} + \mu_{g,k-1}^{'} f_{a} g_{k-1} 
+ \gamma_{w,k} \theta + \gamma_{s,k} \rho + \gamma_{g,k} a_{v} \quad k \varepsilon (2, n_{s})$$

mit c [M/L<sup>3</sup>], s [M/L] und g [m/L<sup>3</sup>], den Konzentrationen in der flüssigen, festen und Gasphase, der volumetrischen Flussdichte q [L/T], den Abbaukoeffizienten erster Ordnung  $\mu$  [1/T] in den verschiedenen Phasen, den Abbaukoeffizienten erster Ordnung  $\mu$ ' [1/T] als Verbindungsglied zu anderen Stoffen aus einer Stoffkette, die Produktionskoeffizienten nullter Ordnung  $\gamma_w$  [M/L<sup>3</sup>T],  $\gamma_s$  [1/T]  $\gamma_g$  [M/L<sup>3</sup>T], der Trockenlagerungsdichte des Bodens  $\rho$  [M/L<sup>3</sup>], dem Luftvolumen im Boden  $f_a$  [L<sup>3</sup>/L<sup>3</sup>], dem Senkenwert S der die Wurzelaktivität darstellt, der Konzentration im Senkenterm  $c_r$  [M/L<sup>3</sup>], dem Dispersionskoeffizienten  $D^w$  [L<sup>2</sup>/T] für die flüssige Phase, und dem Diffusionskoeffizienten  $D^g$  [L<sup>2</sup>/T] für die Gasphase. Die tiefgestellten Buchstaben w, s und g beziehen sich auf die verschiedenen Phasen, flüssig, fest und gasförmig. k bezieht sich auf das k-te Glied der Stoffkette,  $n_s$  auf die Anzahl der Stoffe, die in der Kettenreaktion involviert sind (SIMUNEK ET AL., 2005).

Über eine nichtlineare Gleichung wird die Adsorptionsisotherme zwischen der flüssigen und festen Phase beschrieben. Dabei kann durch Einsetzen bestimmter Werte für die Parameter die Freundlich- und die Langmuir-Isotherme erhalten werden. Die flüssige und die gasförmige Phase stehen miteinander über eine lineare Gleichung in Zusammenhang.

Wie in CXTFIT kann auch bei HYDRUS1D zwischen chemischem Nonequillibrium und physikalischem Nonequillibrium gewählt werden. Dabei wird für das chemische Nonequillibrium wie auch für das physikalische Nonequillibrium die gleich Methode nach VAN GENUCHTEN & WAGENET (1989) verwendet (siehe Kapitel 4.4).

Für die Lösung der Transportgleichungen wird eine Definition der Anfangs- und Randbedingungen benötigt. Dabei müssen Angaben zur Konzentrationslage des betrachteten Systems zum Zeitpunkt 0 gemachte werden (z.B. Anfangskonzentration in der festen Phase, oder Konzentration in der mobilen Phase etc.).

Zwischen den Randbedingungen wird wie folgt unterschieden:

- First Type Condition (Dirichlet)
- Second Type Condition (Neumann)
- Third Type Condition (Cauchy).

Dabei beschreibt die Dirichlet-Randbedingung eine bestimmte Konzentration die am oberen oder unteren Ende des beobachteten Systems auftritt, während die Cauchy-Randbedingung

einen Stofffluss beschreibt. Tritt keine Veränderung im diskretisierten Raum auf beschreibt dies die Neumann-Randbedingung (SIMUNEK ET AL., 2005).

Zusätzlich bietet HYDRUS1D die Möglichkeit über ein Attachment-Detachment-Modell den Transport von Viren, Kolloiden und Bakterien zu modellieren.

Da HYDRUS1D auch den Wärmetransport simuliert, kann die Temperaturabhängigkeit einiger Parameter, die Abbau und Produktion betreffen sehr genau beschrieben werden (SIMUNEK ET AL., 2005).

# 4.6 Fazit

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die fünf verschiedenen Modelle vorgestellt. In Anbetracht der geplanten Anwendung der Modelle können für HELP und dem AF-Verfahren folgende Aussagen getroffen werden. Da bei HELP nur Aussagen über das anfallende Sickerwasser gemacht werden, können ohne Kopplung dieser Ergebnisse an ein Stofftransportmodell, keine Aussagen über die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser gemacht werden. Das AF-Verfahren liefert als Ergebnis seiner Berechnung die Aussage, ob ein gegebener Grenzwert überschritten wird oder nicht. Eine Angabe zu dem Zeitpunkt der Überschreitung oder der Größenordnung der auftretenden Konzentration wird nicht gemacht. Dieses Modell dient der Abschätzung, ob eine genauere Untersuchung und Modellierung notwendig ist.

SESOIL liefert Ergebnisse für die Transportberechnungen als Monats- oder Jahreswerte. Aus diesen Gründen können diese Modelle im Hinblick auf die Säulenversuche nicht angewendet werden. Eine Anwendung im Feld wäre denkbar. Da SESOIL nur in kommerziell erhältlichen Softwarepaketen verfügbar ist, kann bei der Modellauswahl die Kostenfrage eine bestimmende Rolle spielen.

CXTFIT liefert eine einfache Lösung der Transportgleichung, mit der komplexere Szenarien wie chemische und physikalische Noneqilibrium-Bedingungen dargestellt werden können. Wie häufig in der Literatur beschrieben (PADILLA ET AL., 1999; FEESCH ET AL., 1998) bietet sich dieses Modell sowohl für die Modellierung der Säulenversuche, wie auch als Modell für ERGO an.

HYDRUS1D, ausgestattet mit einer Vielzahl an Variierungsmöglichkeiten der Anfangs- und Randbedingungen, kann eine sehr genaue Modellierung unter Berücksichtigung der atmosphärischen Bedingungen liefern. Wie CXTFIT wird auch HYDRUS1D in der Literatur für die Modellierung von Säulenversuchen verwendet (KÄTTERER ET AL., 2001; HENRY ET AL., 2001). Es stellt sich die Frage ob der Aufwand, für eine, mit vielen Parametern und Zusatzfunktionen ausgestattete, Modellierung, im Bezug auf die Güte des Ergebnisses gerechtfertigt ist, da das Fehlerpotential mit steigender Parameteranzahl steigt.

Abschließend wurde entschieden, die Modelle CXTFIT und HYDRUS1D für die Modellierung der Säulenversuchsergebnisse zu verwenden.

Die Tab. 4.5 bietet einen Überblick über die Funktionen der vorgestellten Modelle. HELP wurde dabei nicht berücksichtigt, da in erster Linie auf die Transporteigenschaften der Modelle eingegangen wird.

Modellinformat	ionen	Fransport				Rüchhalt/Abbau				Bemerkungen
Modellname	Angaben zu Entwickler	Modell (Ansatz, Strömungsformel)	Gesättigte /Ungesättigte Zone/ Instationarität	Dispersion/ Diffusion	Transportphasen: Wasser/Gas/Pur/ Partikeltransport	Sorption	Sorptionskinetik	Abbau/Produktion	Andere Reaktionen	
AF-Verfahren	STÖFEN & SCHNEIDER (2004)	Analytische 1D-ADE-Gleichung	+/-/-	+/+	+/+/-/+	linear	-	1. Ordnung	-	Gibt nur an ob, ein Grenzwert überschritten wird.
SESOIL	Bonazountas et al. (1997)	Massenbilanz 1D-Hybrid-analytisch- numerisch FDM	-/+/+	+/+	+/+(Diffusion)/+/-	Freundlich	-	1. Ordnung	Abiotischer Abbau/ Hydrolyse/ Komplexbildung/ Ionenaustausch	Werte auf Monats, oder Jahresbasis. Umfangreiche Datenbank für Klima und Böden (USA)
CXTFIT	Toride et al. (1999)	Analytische Lösung der 1D-ADE-GLeichung	+/+/-	+/+	+/-/-/-	linear	1. Ordnung	1. Ordnung/ 0. Ordnung		Modellauflösung bis zu Sekunden. Modell läuft nur unter stationären Verhältnissen
HYDRUS 1D	SIMUNEKT ET AL. (2005)	1D-FE-Methode (Richardsgleichung)	+/+/+	+/+	+/+/+/+	Linear/ nichtlinear	1. Ordnung	1. Ordnung/ 0. Ordnung		ModellauflösungbisSekunden.ImplementierteBodendatenbankmitTransferfunktion.

#### Tabelle 4.5: Funktionen der betrachteten Modelle (verändert nach REINSTORF ET AL., 2001).

+: Modellmerkmal vorhanden

-: Modellmerkmal nicht vorhanden

FE: Finite-Elemente-Methode

FD: Finite-Diferenzen-Methode

# 5. Ergebnisse

## 5.1 Säulenversuch

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen der Durchgangskurven aus den den Säulenversuchen beschrieben. Spezielle Angaben zu Substratund Transporteigenschaften der verschiedenen Tracer folgen im Ergebniskapitel zur Modellierung.

## 5.1.1 Feinsand

Die Durchgangskurven der eingesetzten Stoffe sind den Abbildungen 5.1 und 5.2 zu entnehmen. Dabei ist zu beachten, dass die Anionen und Kationen 6 h später eingespeist wurden als Deuterium und die Fluoreszenztracer. Deren Einspeisung erfolgte zum Zeitpunkt 0. In Tabelle 5.1 sind die Zeitangaben für die Ionen korrigiert, und somit direkt mit den anderen Tracern vergleichbar.

Für Deuterium lässt sich eine Kurve mit der angenäherten Form einer Normalverteilung beobachten.

Für Uranin kann ebenfalls ein gleichmäßiger Durchgang festgestellt werden. Bei Sulforhodamin kommt es nach einem steileren Anstieg zu einem etwas flacher abfallenden Ast der in einem leichten Tailing ausläuft. Der Rückerhalt des Deuteriums und des Sulforhodamins liegt bei 98% bzw. 102%. Bei Uranin wurde ein Rückerhalt von 198% gemessen. Die genaueren Angaben zum Rückerhalt sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Durch die stetige Messung der Leitfähigkeit ist ein lückenloser Durchgang dokumentiert (Abb. 5.2). Nach einem steilen Anstieg kommt es zu einem leicht flacher abfallenden Ast, der ebenfalls in ein leichtes Tailing übergeht.

Bei der Betrachtung der einzelnen Ionendurchgänge (Abb. 5.2) wird für Lithium ein steiler Anstieg der Durchgangskurve mit einem flacher abfallenden Ast beobachtet. Der Rückerhalt von Lithium lag bei diesem Versuch bei 71%. Die Natrium-Kurve gleicht annähernd der Form der Leitfähigkeitskurve, wobei das Tailing etwas stärker ausgeprägt ist.

Der Rückerhalt des Natriums liegt bei 80%. Kalium weist einen abgeflachten Durchgang auf mit einem flacher auslaufenden Ast. Der Rückerhalt liegt bei 13%.

Zusätzlich zu den eingespeisten Kationen wurden die beiden Austauscher-Kationen Magnesium und Calcium gemessen. Der Verlauf von Magnesium weist einen steil ansteigenden Durchgang mit einem flacher auslaufenden Ast auf. Der des Calciums zeigt eine, im Vergleich zu Magnesium, sehr hohe Konzentration, ebenfalls mit einem flacher abfallenden Ast auf. Der Kurvenverlauf ist nahezu identisch im Vergleich zu den übrigen Ionen.

Die Anionen Chlorid, Bromid, Sulfat und Nitrat haben alle einen ähnlichen gleichmäßigen Kurvenverlauf. Dabei fällt ein steiler Anstieg im Gegensatz zu einem etwas flacheren Abfallen auf. Sulfat weist einen etwas breiteren Durchgang mit einem stärkeren Tailing auf. Das Fluorid zeigt keinen vergleichbaren Verlauf und besitzt ein kleineres Maximum. Bis auf das Fluorid weisen alle Anionen einen Rückerhalt um 100% auf. Fluorid erreicht einen Wert von 81%.



Durchgangskurven für Feinsand

Abbildung 5.1: Durchgangskurven Deuterium (bezogen auf VSMOW), Uranin und Sulforhodamin B (SRB) im Feinsand. Konzentration c [ppb] und  $\delta$ -Wert auf linker y-Achse und normierter Rückerhalt auf rechter y-Achse.

In Tabelle 5.1 sind die markanten Werte der Durchgangskurven und Angaben zum Rückerhalt aufgelistet. Durch die Verwendung von Deuterium als konservativer Tracer, konnte eine homogene Säulenpackung gezeigt werden. Bei einem Vergleich der Durchgangskurven der Fluoreszenztracer mit Deuterium fällt eine Retardation sowohl zum Zeitpunkt des Tracerdurchbruches  $t_x$  [h], als auch beim Maximum der Kurve  $t_{cmax}$  [h] auf. Dabei ist der Durchgang des Sulforhodamins im Vergleich zum Uranin noch stärker retardiert. Zusätzlich fallen beim Sulforhodamindurchgang die breitere Kurvenform und ein leichtes Tailing auf.

Feinsand			Rück	erhalt		
Tracer	c <sub>max</sub> [mg/l]	t <sub>cmax</sub> [h]	[%]	[mg]	EM [mg]	t <sub>x</sub> [h]
Deuterium	0,13	126	98,12	1,63	1,66	96
Uranin	0,68	136	198,00	0,20	0,10	103
Sulforhodamin	0,48	160	102,00	0,20	0,20	115
Fluorid	5,39	178	81,32	6,35	4,20	158
Chlorid	99,80	130	102,75	34,28	33,40	106
Bromid	94,70	130	98,91	32,90	33,30	106
Nitrat	104,70	130	98,27	32,56	33,10	112
Sulfat	109,70	130	98,38	40,38	41,00	118
Lithium	11,08	134	70,88	4,06	5,73	122
Natrium	67,03	134	79,87	31,82	39,84	118
Kalium	10,52	132	12,75	5,03	39,43	110
Austauscher						
Magnesium	10,56	126		2,99	0,00	114
Calcium	72,88	126		23,78	0,00	106

Tabelle 5.1: Markante Werte für die Durchgangskurven im Feinsand. Mit der Konzentration des Maximums  $c_{max}$  [mg/l], dem Zeitpunkt des Maximums  $t_{max}$  [h], der Einspeisemenge EM [mg] und dem Zeitpunkt des Tracerdurchbruchs  $t_x$  [h].

Bei einem zeitlichen Vergleich der Durchbruchskurven der Anionen (Tab. 5.1) wird für Chlorid und Bromid eine leichte Retardierung sowohl im Vergleich zu Deuterium als auch zu Uranin beobachtet. Durch die schlechtere zeitliche Auflösung der Anionendurchgangskurven im Gegensatz zu Uranin ist es möglich dass der Zeitpunkt Tracerdurchbruches,  $t_x$ , für die Ionen nicht genau bestimmt werden konnte. Das Maximum der Anionen liegt allerdings zeitlich vor dem des Uranins und zeigt nur eine geringe Retardation im Vergleich zu Deuterium auf. Für Nitrat und Sulfat werden etwas spätere Zeitpunkte für  $t_x$  im Vergleich zu Chlorid und Bromid, beobachtet. Das Auftreten des Maximums fällt jedoch auf den gleichen Zeitpunkt. Fluorid tritt zu einem deutlich späteren Zeitpunkt auf, sowohl für  $t_x$  als auch für  $t_{cmax}$ . Für die Eintrittszeitpunkte von  $t_x$  und  $t_{cmax}$  der Kationen wird im Gegensatz zu Deuterium eine deutliche Retardation sichtbar. Dabei weist Kalium die geringste auf. Im Vergleich zu den Anionen sind die Auftrittszeitpunkte der Kationen ebenfalls deutlich retardiert. Der Eintritt des Maximums ist dem der Anionen sehr nahe. Zusätzlich zu den eingespeisten Kationen wurden Verläufe von Magnesium und Calcium beobachtet. Der Auftrittszeitpunkt der Calciumkationen lag zeitgleich mit dem der Anionen Chlorid und Bromid. Die Magnesiumkationen reagierten etwas verzögert. Magnesium zeigte ein zeitgleiches Maximum mit Calcium, das früher als das der Anionen eintrat. Im Vergleich zu den eingespeisten Kationen zeigt sich bei den Austauschern ein deutlich früherer Zeitpunkt des Maximums. Der Tracerdurchbruch tritt im Vergleich zu Natrium und Lithium ebenfalls früher auf. Kalium zeigt den frühesten Durchbruch der Kationen.



Durchgangskurven für Feinsand

Abbildung 5.2: Tracerdurchgänge für Feinsand. Ionenkonzentrationen c [mg/l] und Leitfähigkeit (Lf) [ $\mu$ S/cm] auf der linken y-Achse und normierter Rückerhalt bzw. kumulierte Austauschermenge [mg] auf der rechten y-Achse.

## 5.1.2 Mittelsand

Die Durchgangskurven der eingesetzten Stoffe sind den Abb. 5.3 und 5.4 zu entnehmen. In Tab. 5.2 sind die markanten Werte der Durchgangskurve sowie die Rückerhalte aufgelistet.

Die Durchgangskurve von Deuterium zeigt einen gleichmäßigen Verlauf, ähnlich einer Normalverteilung. Bei der Betrachtung der Durchgangskurven der beiden Fluoreszenztracer (Abb. 5.3), fällt der ungleichmäßige Verlauf auf. Bei beiden Stoffen treten zwei Peaks, mit einer dazwischen liegenden Depression auf. Das zweite Maximum ist jeweils größer. Der Anstieg der Uraninkurve beginnt etwas früher als bei Sulforhodamin. Der erste Peak wird ebenfalls früher erreicht. Dem steilen Anstieg folgt nach dem ersten Peak ein flacheres Abfallen bis zum Minimum der Depression. Diese Depression tritt nahezu zeitgleich bei beiden Tracern auf. Nach der Depression kommt es zu einem zeitgleichen Anstieg der Kurven und einem nahezu zeitgleichen zweitem Maximum. Die Uraninkonzentration fällt etwas früher ab als Sulforhodamin, das die Bildung eines leichten Tailings aufweist. Der Rückerhalt für Uranin und Sulforhodamin B liegt bei 128% bzw. 75%.

Bei der Betrachtung der Durchgangskurve der Leitfähigkeit fällt nach dem Anstieg eine Schulterbildung auf ca. halber Höhe nach dem Maximum auf. Die Form dieses Durchgangs kann bei allen Kationen und Anionen beobachtet werden. Ausnahmen sind Fluorid und Kalium. Nach einem abrupten Schulterende folgt die Kurve, wieder dem erwarteten Kurvenverlauf.

Bei der Durchgangskurve von Kalium kann wie bei den Fluoreszenztracern ein Verlauf mit zwei Maxima beobachtet werden, wobei das zweite das größere ist. Bei Fluorid ist eine flache Durchgangskuve mit einem sehr späten Maximum zu beobachten.

Die Rückerhalte für die Anionen liegen zwischen 89% für Sulfat und 96% für Bromid. Nur Fluorid fällt mit einem Rückerhalt von 153% auf. Für die Kationen liegt der Rückerhalt zwischen 29% für Kalium und 93% für Natrium.

Wie auch beim Feinsand lässt sich ein Auftreten der Austauscherkationen Magnesium und Calcium beobachten. Dieser weist für beide Kationen die gleiche Form der Durchgangskurve wie für die Leitfähigkeit auf.



Durchgangskurven für Mittelsand

Abbildung 5.3: Tracerdurchgänge (Feinsand) für Deuterium (bezogen auf VSMOW,) Uranin und Sulforhodamin B (SRB) im Mittelsand. Konzentration c [ppb] und  $\delta$ -Wert auf linker y-Achse und normierter Rückerhalt auf rechter y-Achse.

Die Ausbildung der Schulter bei den Anionen, ausgenommen Fluorid, zeichnet sich durch einen normalen Anstieg der Kurve und ein etwas flacheres Abfallen bis zum Ende des oberen Drittels der Durchgangskurve aus. Denselben Verlauf zeigen Natrium und Lithium. Nach Erreichen dieses Endpunktes kommt es zu einer abrupten Abflachung der Kurve und einem gleichmäßig abfallenden Ast. Sulfat bildet zum Ende der Schulter ein kleines Nebenmaximum aus. Am Schulterende kommt es zu einem abrupten Übergang in den erwarteten Kurvenverlauf. Die Austauscherkationen Calcium und Magnesium bilden die Schulter erst bei der Hälfte des abfallenden Astes. Das Ende der Schulter bildet keinen markanten Übergang wie bei den anderen Ionen, sondern ähnelt einem Tailling.

Bei der Betrachtung der Zeitpunkte der Kurvenanstiege  $t_x$  und der Zeitpunkte für die Maxima  $t_{max}$  zeigt sich eine geringe Retardation der Anionen gegenüber Deuterium. Chlorid, Bromid und Nitrat treten gleichzeitig auf, Sulfat ist etwas verzögert und Fluorid weist durch den abweichenden Durchgang einen viel späteren Auftrittszeitpunkt auf. Die Maxima der Anionen treten, bis auf Fluorid, alle zur gleichen Zeit auf. Auffällig ist das frühere Auftreten des Maximums der Anionen im Vergleich zu den Fluoreszentracern. Diese weisen eine deutlich größere Retardation auf.

Mittelsand							Rückerhalt			
Tracer	c <sub>max1</sub> [mg/l]	t <sub>cmax1</sub> [h]	c <sub>dep</sub> [mg/l]	t <sub>dep</sub> [h]	$c_{max2}$ [mg/l]	t <sub>cmax2</sub> [h]	[%]	[mg]	EM [mg]	t <sub>x</sub> [h]
Deuterium	0,18	100					99,98	1,66	1,66	82
Uranin	0,12	130	0,06	178,3	0,16	208,25	127,82	0,13	0,10	103
Sulforhodamin	0,14	144	0,06	183,3	0,17	210,5	74,51	0,15	0,20	108
Fluorid	3,25	140	2,32	182	5,92	206	153,00	8,40	4,23	136
Chlorid	52,80	110					91,20	30,92	33,37	90
Bromid	54,50	110					95,73	32,08	33,51	90
Nitrat	49,50	110					90,35	30,16	33,38	90
Sulfat	60,85	110					89,34	36,94	41,35	96
Lithium	6,84	110					81,59	4,71	5,77	98
Natrium	48,12	110					93,06	37,31	40,14	94
Kalium	3,99	110	2,51	126	9,36	182	29,14	11,44	39,73	94
Austauscher										
Magnesium	8,23	106						4,07	0,00	94
Calcium	17,88	106						10,64	0,00	90

Tabelle 5.2: Markante Werte für die Durchgangskurven im Mittelsand. Mit der Konzentration des ersten Maximums  $c_{max1}$  [mg/l], dem Zeitpunkt des ersten Maximums  $t_{max1}$  [h], der Konzentration der Depression  $c_{dep}$  [mg/l], dem Zeitpunkt der Depression  $t_{dep}$  [h], der Konzentration des zweiten Maximums  $c_{max2}$  [mg/l], dem Zeitpunkt des zweiten Maximums  $t_{max2}$  [h], der Einspeisemenge EM [mg] und dem Zeitpunkt des Tracerdurchbruchs  $t_x$  [h].

Die zuerst eingespeisten Fluoreszenztracer werden während des Transportes durch die Säule, von den Anionen. Die Kationen weisen im Vergleich zu den Anionen eine etwas größere Retardation für  $t_x$  auf. Das Maximum tritt allerdings zeitgleich ein, auch das erste Maximum von Kalium. Das bedeutet, dass auch die Kationen die Fluoreszenztracer überholt haben. Das Austauscherkation Calcium tritt zeitgleich mit Chlorid, Bromid und Nitrat auf, hat sein Maximum aber schneller erreicht. Ebenso wie Magnesium, das einen verzögerten Durchbruch aufweist.

Auf der Suche nach einem Zusammenspiel der Fluoreszentracerdurchgänge mit dem der Ionen fällt bei genauer Betrachtung der Durchgangskurven ein optischer Zusammenhang auf. Das erste Maximum der Uraninkurve fällt genau auf den Zeitpnkt der Schulterbildung bei den Ionen. Weiter fällt das zweite Maximum von Uranin auf das Ende der Schulter. Das sekundäre Maximum von Sulfat am Schulterende fällt ebenfalls auf diesen Zeitpunkt. Um einen weiteren Zusammenhang zwischen den Fluoreszenztracern und den Ionen zu untersuchen, wurden in Abbildung 5.5 und 5.6 die Ionenkonzentrationen gegen die Fuoreszentracerkonzentrationen aufgetragen. Es wird deutlich, dass der Peak der Ionendurchgänge zeitlich vor den Peaks der Fluoreszenztracer liegt. Der nahezu lineare Abfall der Uranin- und Ionenkonzentrationen nach Erreichen des ersten Uraninmaximums, bzw. des Schulteranfangs, zeigt ein identisches Verhalten der Ionen und Uranin in diesem Bereich des Kurvenverlaufs. Er zeigt die gleiche Steigung der abfallenden Schulter und des abfallenden Uraninastes an. Da der abfallende Ast des Sulforhodamins nach dem ersten Peak steiler ist kann diese Linearität mit den Ionen nicht beobachtet werden. Deutlich wird auch, dass bei Erreichen des zweiten Peaks von Uranin der Ionendurchgang so gut wie abgeschlossen ist Nur Kalium zeigt einen abweichende Form des Schaubilds auf.



Durchgangskurven für Mittelsand

Abbildung 5.4: Tracerdurchgänge für Mittelsand. Ionenkonzentrationen c [mg/l] und Leitfähigkeit (Lf) [µS/cm] auf der linken y-Achse und normierter Rückerhalt bzw. kumulierte Austauschermenge [mg] auf der rechten y-Achse.



Uranin gegen Anionen

Sulforhodamin gegen Anionen

Abbildung 5.5: Darstellung der Anionenkonzentration c [mg/l] auf der y-Achse im Vergleich zur Konzentration der Fluoreszenztracer c [ppb] auf der x-Achse (Feinsand). Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf.



# Abbildung 5.6: Darstellung derKationenkonzentration c [mg/l] auf der y-Achse im Vergleich zur Konzentration der Fluoreszenztracer c [ppb] auf der x-Achse (Feinsand). Die Pfeile zeigen den zeitlichen Verlauf.

#### 5.1.3 Fazit

Die Ergebnisse des Säulenversuchs mit Feinsand zeigen einen erwarteten Verlauf. Aufgrund der Anwendung von Deuterium als konservativer Tracer konnte eine homogene Packung der Säule angenommen werden. Uranin zeigt eine leichte Retardation im Vergleich zu Deuterium. Der überdimensionale Rückerhalt des Uranins kann nicht eindeutig erklärt werden. Gründe dafür könnten in einer fehlerhaften Ansetzung der Maßlösung, einer falschen Einspeiseberechnung oder einem Fehler bei der Eichung liegen. Wobei ersteres mehrfach überprüft wurde und die Eichung des Gerätes nur auf einer 2-Punkt-Eichung beruht. Dies kann zu Unsicherheiten führen. Sulforhodamin B weist eine deutlich höhere Retardation als Uranin auf. Aufgrund des kompletten Rückerhaltes kann hier von reversibler Sorption ausgegangen werden. Auch die Anionen weisen eine leichte Verzögerung zu Deuterium auf. Der Durchgang von Fluorid kann nicht erklärt werden. Mögliche Gründe dafür liegen in Ungenauigkeiten der Analyse. Da die im Ionenchromatograph gemessenen Konzentrationen für Fluorid und Lithium fast ausschließlich im Bereich der Nachweisgrenze lagen sind diese unsicher. Die Kationen wiesen eine etwas größere Retardation als die Anionen auf. Kalium beteiligte sich deutlich am Kationenaustausch, was der Rückerhalt von 13% deutlich macht. Ausgetauscht wurde es gegen die Kationen Calcium und Magnesium. Auch bei Natrium könnte aufgrund des Rückerhalts von 80% auf eine Beteiligung am Kationenaustausch geschlossen werden. Auffällig war, dass die Austauscherkationen schneller ihr Maximum erreichten als die Anionen. Es vermittelt den Eindruck eines Herauspressens aus der Matrix.



Abbildung 5.7: Vergleich der beiden Deuteriumkurven (bezogen auf VSMOW) für Feinsand (fS) und Mittelsand (mS).

Wie in der Feinsandsäule konnte für die Mittelsandsäule durch Deuterium eine homogene Säulenpackung bewiesen werden. Das wichtig im Bezug auf die war Fluoreszenztracerdurchgänge. Diese zeigten zwei Maxima, was auf verschiedene Hauptfließwege schließen lassen könnte. Durch die Deuteriumanwendung war dies allerdings ausgeschlossen. Auch ein fehlerhaftes Einspeisen konnte wegen der optischen Kontrolle bei der Injektion ausgeschlossen werden. Durch die zusätzliche Analyse in einem Luminescence Spektrometer des Typs LS 50B der Firma Perkin Elmer konnte eine fehlerhafte Analytik durch das Messgerät ausgeschlossen werden. Mit dem Luminescence Spektrometer wurden einige Proben nachgemessen und der Durchgangsverlauf mit den zwei Maxima nachgebildet (Abb. 5.8). Auffällig bei den Fluoreszentracern ist die verringerte Retardation von Sulforhodamin im Vergleich zu Uranin.

Deutlich wurde auch das kleinere effektive Porenvolumen des Mittelsandes, das durch den schnelleren Deuteriumdurchgang im Vergleich zum Feinsand gezeigt werden konnte (Abb. 5.7). Der schnellere Durchgang zeigte sich auch bei den Ionen.

Anders als die Fluoreszenztracer zeigten die Anionen und Kationen eine deutliche Schulterbildung in ihrer Durchgangskurve. Bis auf Kalium, das wie die Fluoreszentracer zwei Maxima ausbildete und Fluorid mit einem abweichenden Kurvenverlauf, zeigten alle Ionendurchgänge die gleiche charakteristische Form. Durch Vergleich der Werte in Tab. 5.2

wird deutlich, dass die Anionen und Kationen die Fluoreszenztracer während des Säulendurchgangs überholt haben.

Die Schulterbildung die bei den Ionendurchgangskurven beobachtet wurde, kann nicht eindeutig erklärt werden. Beim Vergleich der Ionendurchgänge mit Fluoreszenztracerdurchgänge fallen einige Zusammenhänge auf. Das zeitgleiche Auftreten der Uraninpeaks mit Schulteranfang und Ende könnten einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Phänomenen bedeuten. Die Tatsache, dass die Ionen die Fluoreszenztracer während des Transportes durch die Säulen überholt haben bestärkt den Eindruck eines Zusammenhangs. Es könnte während des Zusammentreffens der Ionenwolke mit den Fluoreszenztracern zu einer Art organischer Komplexbildung gekommen sein die einer Gleichgewichtsreaktion zu Grunde lag. Solange die Konzentration der nachströmenden Ionen groß genug war wurde eine feste Konzentration aus dem Komplex entlassen. Dies würde den fast linearen Abfall der Schulter erklären. Sobald die Konzentration der nachströmenden Ionen einen bestimmten Punkt unterschritten hatte löste sich der Komplex auf, ließ die Ionen frei und die organischen Tracer konnten ebenfalls normal transportiert werden. Dieser Zeitpunkt wäre am Ende der Schulter zu finden. Dies könnte auch das lineare Verhalten der Ionen und Uranin in Abb. 5.5-5.6 erklären.



Fluoreszenztracerdurchgang Mittelsand

Abbildung 5.8: Werte der Kontrollmessung mit dem Luminescence Spektrometer für Uranin- und Sulforhodamin B-Konzentrationen c [ppb].

Andere Gründe könnten in einer Kontamination des verwendeten Substrates liegen. Dadurch hätte es zu Wechselwirkungen mit den Tracern kommen können.

Auch wenn die Substrate unterschiedlich waren lässt sich aus der Tatsache, dass der Mittelsand aus Quarz bestand kein Grund finden, warum es zu einer Ausbildung solcher Durchgangskurven kommen könnte. Eine weitere Möglichkeit könnte eine fehlerhafte Einspeisung sein. Dies ist bei den Fluoreszentracern wegen der optischen Kontrolle ausgeschlossen. Auch bei der Injektion der Ionen wurde auf eine vorsichtige, gleichmäßige Injektion geachtet. Außerdem zeigen die Austauscherkationen annähernd den gleichen Kurvenverlauf. Somit deutet das Verhalten der Stoffe in der Mittelsandsäule auf komplexe chemische Interaktionen, hervorgerufen durch das verwendete Stoffgemisch, hin.

# 5.2 Modellierung

Durch den sehr hohen Rückerhalt von Uranin konnte keine schlüssige Modellierung des Tracerdurchganges für die Feinsandsäule durchgeführt werden. Bei der Mittelsandsäule konnten die zwei Maxima für Uranin und Sulforhodamin ebenfalls nicht nachgebildet werden. Es konnte jeweils nur ein Peak getroffen werden.

## **5.2.1 CXTFIT**

Bei der Verwendung von CXTFIT wurde zuerst die Anpassung an die Deuteriumkurve vorgenommen. Dafür wurde eine Inversmodellierung angewendet mit den Anpassungsparametern Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  und dem Dispersionskoeffizienten D. Unter der Voraussetzung von Deuterium als konservativem Tracer konnte somit das effektive Porenvolumen über folgende Formel berechnet werden:

$$effektives Porenvolumen = \frac{Q}{A \cdot v_a}$$
(5.1)

mit dem Durchfluss Q [m<sup>3</sup>/s], der durchflossenen Fläche A [m<sup>2</sup>] und der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  [m/s] (Dyck & Peschke, 1995). Die Dispersivität  $\alpha$  konnte nach Gleichung (2.11) berechnet werden. Diese Werte (Tab. 5.3) wurden als gegebene Parameter des Substrats festgelegt.

	Feinsand	Mittelsand
Dispersivität $\alpha$ [m]	0,0016	0,0013
Abstandsgeschwindigkeit v <sub>a</sub> [m/h]	0,00391	0,00503
Effektives Porenvolumen [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	0,4945	0,3938

Tabelle 5.3: Säulenparameter (erhalten durch Deuteriumdurchgang).

Der Wert für die Dispersivität wurde bei Abschätzung der Tracereinspeisemenge, mit Werten aus der Literatur, um den Faktor 5 überschätzt. Das effektive Porenvolumen stimmte mit der abgeschätzten Gesamtporosität überein. Für die Abschätzung der Tracereinspeisemenge wurde aus Vorsichtsmassnahme eine etwas geringere effektive Porosität gewählt. Damit konnte ein Unterschätzen des Konzentrationsmaximums verhindert werden.

#### Feinsand

Die anschließende Vorgehensweise sollte sich durch eine schrittweise größer werdende Modelkomplexität auszeichnen. Für alle Anionen und Kationen wurde eine Direktmodellierung mit den Werten von Deuterium ohne Berücksichtigung von Retardation und Abbau durchgeführt. Im Anschluss daran wurde für die Anionen eine inverse Modellierung durchgeführt, wobei aufgrund der Durchgangskurven und des Rückerhalts von Equilibriumbedingungen, ohne Abbau ausgegangen werden konnte. Beim Equilibrium-Modell wird von Gleichgewichtssorption ausgegangen. Die gute Anpassung mit diesem Modellzeigen die sehr guten Werte für die Gütemaße, Bestimmtheitsmaß  $(0,81 \le r^2 \le 0.98)$  und Nash-Sutcliffe-Model-Efficiency in Tab. 5.4.

Die Nash-Sutcliffe-Model-Efficiency (NSME) (NASH & SUTCLIFFE, 1970) ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$NSME = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (c_{o}^{i} - c_{m}^{i})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (c_{o}^{i} - \overline{c_{o}})^{2}}$$
(5.2)

darin bezeichnet  $c_o$  den Wert der gemessenen Konzentration,  $c_m$  den modellierten Wert der Konzentration und *i* die Zeitschritte.  $\overline{c_o}$  gibt den Mittelwert der gemessenen Konzentrationen an. Der Wert für NSME liegt zwischen minus Unendlich und eins, wobei eins die bestmögliche Anpassung darstellt.

Zusätzlich wurde für die Anionen ein möglicher Abbau modelliert. Die Ergebnisse sind aber nur unmerklich besser. Auf eine Modellierung mit Nonequilibriumbedingungen konnte aufgrund der sehr guten Modellgüte verzichtet werden. Es scheint die bestmögliche Anpassung gefunden zu sein. Mit den Kationen wurde ebenso verfahren. Die erhaltenen Gütewerte für die Modellierung im Equilibrium machten jedoch klar, dass der Kationentransport damit nicht zufriedenstellend beschrieben werden konnte. Mit dem Einbezug einer Abbaufunktion erreichten die Anpassungen zwar sehr gute Werte, aber dieser Ansatz ist nicht physikalisch belegt.

Deshalb wurde für Natrium, Kalium und Lithium eine Inversmodellierung mit der Annahme eines chemischen Two-Site-Nonequilibrium gemacht. Dabei wird von einer Aufteilung der Sorptionsplätze in Plätze mit kinetischer Reaktion erster Ordnung und Plätze mit Gleichgewichtsreaktion ausgegangen. Diese Anwendung lieferte sehr gute Ergebnisse für Natrium ( $r^2=0,95$ ) und Kalium ( $r^2=0,99$ ). Allerdings kommt die Abminderung des Rückerhalts bei Kalium wahrscheinlich durch Kationenaustausch zustande. Dieser Prozess wird nicht mit dem chemischen Nonequilibrium dargestellt. Für Lithium ( $r^2=0,78$ ) war es schwierig eine optimale Anpassung zu finden.

Durch die Inversmodellierung wurden die Retardationsfaktoren (Tab. A5) für die einzelnen Tracer, im Vergleich zu Deuterium erhalten. Wie erwartet zeigten die Anionen Chlorid, Bromid und Nitrat eine geringe Retardation von 1,04. Sulfat wurde mit einem Wert von 1,09 etwas stärker retardiert. Die Modellierung ergab für Fluorid einen Wert von 1,65. Sulforhodamin lag mit einem Retardationsfaktor von 1,29 deutlich hinter den Anionen.Die Kationen zeigten verschiedene Werte für die beiden Modellansätze. Für das Equillibrium lagen die Retardationsfaktoren in einem Bereich zwischen 1,07 und 1,14, und für das Nonequilibrium bei 1,65 und 2,36 für Natrium und Lithium. Der Wert für Kalium lag bei über 600.

Feinsand						
Tracer	NSME	r <sup>2</sup>	NSME	r <sup>2</sup>	NSME	r <sup>2</sup>
Deuterium	0,99	0,99				
Chlorid	0,97	0,97	0,99	0,98		
Bromid	0,97	0,98	0,98	0,98		
Nitrat	0,96	0,97	0,98	0,98		
Sulfat	0,92	0,93	0,96	0,93		
Fluorid	0,03	0,81	0,77	0,91		
Uranin						
SRB	0,95	0,96	0,97	0,97		
Lithium	0,29	0,64	0,81	0,78	0,82	0,78
Natrium	0,30	0,91	0,92	0,95	0,98	0,98
Kalium	-113,50	0,33	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabelle 5.4:	Modellgüte	der e	inzelnen	Modellierungen	für	Feinsand.
- 4.5 0110 0111	Bare					



CDE: Convection-Dispersion-Equation E: Equilibrium NE: Nonequilibrium R: Retardation µ: Abbaukoeffizient



Abbildung 5.9: Modellierte Durchgangskurven für Feinsand (fS) mit chemischem Nonequilibrium ohne Abbau. Mit Konzentration auf der y-Achse.

Bei genauer Betrachtung der angefitteten Kurven in Abb. 5.10 fällt auf, dass der ansteigende Ast der Durchgänge, bis auf Sulfat, sehr gut dargestellt wurde. Auch die Maxima wurden bis auf Nitrat und Sulfat ziemlich genau modelliert. Ein kleines Tailing bei Sulfat wird unterschätzt und im Modell nicht erfasst. Das Maximum von Nitrat wird etwas unterschätzt.

Das Tailing im abfallenden Ast von Sulforhodamin B führt zu einer Überschätzung im abfallenden Ast und einer Unterschätzung im Tailing. Bei den übrigen Anionen kommt es ebenfalls zu einer Unterschätzung im abfallenden Ast.

Die angefitteten Kurven der Kationen in Abb. 5.9 zeigen, dass bei Natrium der steil ansteigende Ast nicht genau getroffen wurde. Das führt zu einer Überschätzung im unteren Bereich und demzufolge wird das Maximum etwas unterschätzt. Das Tailing wurde sehr gut dargestellt. Lediglich der abrupte Übergang ins Tailing konnte nicht dargestellt werden. Dies führte an der Übergangsstelle zu einer Unterschätzung. Der Kaliumdurchgang konnte sehr gut nachgebildet werden (r<sup>2</sup>=0,99). Nur eine Unebenheit im abfallenden Ast wurde überschätzt. Der sehr steil ansteigende Ast des Lithiums konnte nicht gut modelliert (r<sup>2</sup>=0,78) werden und wurde kurz nach dem Anstieg etwas überschätzt. Die flachere Modellkurve unterschätzte den weiteren Anstieg, sowie das Maximum, und setzte das Maximum auf einen späteren Zeitpunkt. Dadurch kommt es zu einer Überschätzung im abfallenden Ast. Das abrupte Tailing wird anfangs unter- und im weiteren Verlauf überschätzt.

Alle Modellparameter und Gütemaße für die Modellierungen sind in Tabelle A5 im Anhang aufgelistet.



Abbildung 5.10: Modellierte Durchgangskurven für Feinsand (fS), Equillibrium ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf y-Achse.

#### Mittelsand

Die gleiche Vorgehensweise wie bei der Feinsandmodellierung führte zu dem Ergebnis, dass die Schulterbildung im Eqilibrium nicht modellierbar war. Der Peak wurde getroffen, aber deutlich überschätzt. Durch Einfügen einer Abbaureaktion konnte der Peak besser angepasst werden, die Schulterbildung blieb nicht modellierbar. Das zeigen die schlechten Gütemaße in Tab. 5.5 für die Equilibriummodellierung. Auffällig dabei ist, dass die NSME immer deutlich

unter dem Wert für das Bestimmtheitsmaß liegt und die Modellierung somit kritischer bewertet.

Deshalb wurde für alle Anionen und Kationen eine Modellierung im Nonequilibrium durchgeführt. Nur Kalium (r<sup>2</sup>=0,58) und Fluorid (r<sup>2</sup>=0,55), die eine andere Form der Durchgangskurve aufwiesen, konnten auf diese Weise nicht zufrieden stellend nachgebildet werden. Die Werte für NSME und Bestimmtheitsmaß für die übrigen Anionen zeigen ein gutes Ergebnis (0,94  $\leq$  r<sup>2</sup>  $\leq$  0,97) (Abb. 5.12). Ebenfalls die Werte für Lithium (r<sup>2</sup>=0,98) und Natrium (r<sup>2</sup>=0,98) zeigen eine sehr gute Modellanpassung (Abb. 5.11). Aufgrund des Kationenaustausches ist es kritisch zu betrachten, ob die Modellanwendung für die Kationen physikalisch basiert ist.

Der Retardationsfaktor, die durch die Inversmodellierung erhalten wurden betrug 1,13 für Chlorid, Bromid und Nitrat im Equilibrium. Sulfat war wiederum etwas stärker retardiert mit einem Wert von 1,18. Der Wert von 2,28 für Fluorid ist wegen der genannten Gründe unsicher.

Für die Kationen ergaben sich Werte von 1,18 und 1,19 für Lithium bzw. Natrium. Kalium konnte mit den zwei Maxima nicht eindeutig modelliert werden. Deshalb ergab sich ein Retardationsfaktor von 2,01.

Bei der Anwendung im Nonequilibrium lieferte das Modell Retardationsfaktoren von 1,42 für Chlorid, 1,39 für Bromid, 1,42 für Nitrat und 1,53 für Sulfat. Fluorid war um den Faktor 2,36 retardiert.

Die Werte für Lithium und Natrium lagen bei 1,59 bzw. 1,56. Die Problematik der Kaliumdurchgangskurve führte zu einem Wert von 1,95.

Die beobachtete Schulterbildung nach dem Maximum der Durchgangskurve bereitete bei der Modellierung Probleme. Bei den Anionen Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat konnte das Maximum, bei Annahme eines chemischen Nonequilibrium sehr gut nachgebildet werden. Sowohl der Zeitpunkt als auch die Konzentration wurden getroffen. Der ansteigende Ast wurde im unteren Bereich bei allen Ionen etwas unterschätzt. Danach bildete die Modellkurve den Ast aber fast deckungsgleich ab. Nach dem Maximum folgte der abfallende Ast dem erwarteten Verlauf. Ungefähr auf mittlerer Höhe des Astes kam es dann zu der Schulterbildung. Das Modell versuchte dies mit einem konkaven Verlauf des abfallenden Astes der Durchgangskurve darzustellen. Dadurch kam es durch die etwas steiler verlaufende Durchgangskurve erst zu einer Überschätzung und direkt nach der Schulterbildung zu einer Unterschätzung. Die Unterschätzung dauerte die ganze Schulter an. Mit dem Ende der Schulter folgte die Durchgangskurve wieder dem Normalverlauf. Dies führte automatisch zu einer Überschätzung in der angepassten Kurve, da die konkave Form der Kurve ein flacheres Auslaufen zur Folge hatte. Bei Sulfat führte der kleine Peak am Ende der Schulter zu einer noch deutlicheren Unterschätzung.

Mittelsand								
Tracer	NSME	r²	NSME	r <sup>2</sup>	NSME	r <sup>2</sup>	NSME	r <sup>2</sup>
Deuterium	0,99	0,99						
Chlorid	-1,36	0,67	0,44	0,70	0,97	0,97	0,97	0,97
Bromid	-1,20	0,66	0,41	0,69	0,97	0,97	0,97	0,98
Nitrat	-1,64	0,64	0,39	0,67	0,96	0,96	0,96	0,96
Sulfat	-1,97	0,65	0,35	0,71	0,94	0,94	0,94	0,94
Fluorid	-2,45	0,45	0,70	0,88	0,52	0,55	0,73	0,87
Uranin								
SRB								
Lithium	-2,47	0,59	0,47	0,63	0,96	0,98	0,97	0,97
Natrium	-2,23	0,55	0,36	0,58	0,98	0,98	0,98	0,98
Kalium	-105,58	0,19	-0,23	0,82	0,37	0,58	0,67	0,63

#### Tabelle 5.5: Modellgüte der einzelnen Modellierungen für Mittelsand.

CDE E ohne R und µ	CDE: Convection-Dispersion-Equation
CDE E mit R ohne µ	E: Equilibrium
CDE E mit R und µ	NE: Nonequilibrium
CDE NE mit R ohne µ	R: Retardation
CDE NE mit R und µ	μ: Abbaukoeffizient





Abbildung 5.11: Modellierte Durchgangskurven für Mittelsand (mS), chemisches Nonequilirium ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf der y-Achse.



Abbildung 5.12: Modellierte Durchgangskurven für Mittelsand (mS), chemisches Noneqilibrium, ohne Abbau. Mit Konzentration c [mg/l] auf y-Achse.

Lithium und Natrium zeigten einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Anionen auf. Auch hier wurde der ansteigende Ast im unteren Bereich etwas überschätzt. Die Modellkurve passte sich im weiteren Verlauf sehr gut an. Dadurch, dass die Schulterbildung bei den genannten Kationen bereits im oberen Drittel der Durchgangskurve begann, wurde die Schulter eher überschätzt. Die konkave Modellkurve unterschnitt die Schulter an ihrem Ende. Im weiteren Verlauf überschätzte die angepasste Kurve die Durchgangskurve, ebenso wie bei den Anionen. Die gemessene Durchgangskurve von Kalium konnte nur bedingt nachmodelliert werden. Die Ursache lag in dem Nebenmaximum und dem starken Tailing. Dieses wurde allerdings gut getroffen. Um das Tailing gut darzustellen musste das Maximum deutlich überschätzt werden.

Alle Modellparameter und Gütemaße für die Modellierungen sind in Tabelle A6 im Anhang aufgelistet.

### 5.2.3 HYDRUS1D

Die vertikal aufwärts gerichtete Fließbewegung konnte mit Hilfe richtiger Anpassung der Anfangsbedingungen im "Pressure Head" genau (r<sup>2</sup>=1) dargestellt werden. Dies kann in Abb. 5.13 anhand des kumulativen Wasserflusses an der Oberfläche gezeigt werden. In Abb. 5.14 sind die definierten Druckbedingungen in der Säule dargestellt. Es wird ersichtlich, dass am unteren Ende ein Überdruck von 0,0033m angelegt werden musste um den gemessenen Säulendurchfluss zu erhalten. Für die Simulation eines Direktimpulses war es notwendig den Injektionspuls auf eine kurze Dauer zu beschränken. Während dieser Arbeit wurde es nicht geschafft eine konstante Inputfunktion über einen sehr kurzen Zeitraum zu erhalten. Deshalb konnten die Säulenergebnisse nicht mit HYDRUS1D modelliert werden.



# **Cum. Actual Surface Flux**

Abbildung 5.13: Darstellung des kumulativen Oberfächenflusses cvTop [m] in HYDRUS1D, umgerechnet auf eine Einheitsfläche von einem m<sup>2</sup>.



Abbildung 5.14: Darstellung des Druckgefälles [m] Wassersäule (WS) innerhalb der Säule mit HYDRUS1D.

## 5.2.3 Fazit

Die Modellanpassung der Tracerdurchgangskurven für Feinsand, mittels des Programmes CXTFIT im Equillibrium, lieferte für Deuterium (r<sup>2</sup>=0,99), Sulforhodamin (r<sup>2</sup>=0,95) und die Anionen (0,81  $\leq$  r<sup>2</sup>  $\leq$  0,98) gute Werte und zum Großteil gut übereinstimmende Kurvenanpassungen. Die Maxima der Anionen, von Deuterium und Sulforhodamin wurden zeitlich und bezüglich der Konzentration, gut getroffen. Der steil abfallende Ast des Sulforhodamins konnte nicht richtig getroffen werden. Das Tailing wurde nicht dargestellt und so kam es zu einer Überschätzung im abfallenden Ast und einer Unerschätzung im Tailing. Bei Sulfat kam es aufgrund des geringeren Rückerhalts zu einer zeitlichen Verschiebung des Maximums und zu einer Überschätzung. Der Fluoriddurchgang (r<sup>2</sup>=0,81) konnte nicht gut dargestellt werden, was aller Voraussicht nach an einer Ungenauigkeit der Messwerte liegt.

Die Anpassung der Kationen im Nonequilibrium lieferte für Natrium ( $r^2=0.95$ ) und Kalium ( $r^2=0.99$ ) gute Ergebnisse. Bei Kalium muss die Nachbildung des Kationenaustausches

kritisch betrachtet werden. Gründe dafür sind der Modellansatz eines chemischen Two-Site-Nonequilibriums und der daraus resultierende hohe Retardationsfaktor von über 600. Dieser könnte auf einen Anpassungsfehler in der Modelldurchführung zurückzuführen sein.

Für Lithium (r<sup>2</sup>=0,78) wurde keine optimale Anpassung gefunden, was wahrscheinlich an der Ungenauigkeit der Messwerte liegt. Uranin konnte wegen des zu hohen Rückerhalts nicht modelliert werden. Ein Schwachpunkt des Fluorometers ist die Zweipunkteichung, die zu Ungenauigkeiten führen kann.

Die Modellierung der Durchgangskurven für den Mittelsand erbrachte für Deuterium  $(r^2=0,99)$  eine sehr gute Anpassung. Die Kurve konnte gut im Equilibrium nachgebildet werden. Für die anderen Tracer war sehr schnell ersichtlich, dass die Schulterbildung nicht im Equilibrium dargestellt werden konnte. Deshalb wurden Anionen  $(r^2=0,94-0,97)$ , sowie Kationen  $(r^2=0,58-0,98)$  mit einem chemischen Two-Site-Nonequilibrium modelliert. Die konkave Form des abfallenden Astes näherte sich gut den wahren Verhältnissen der Schulter an. Allerdings muss die physikalische Begründung des Modells für die Schulternachbildung angezweifelt werden, da Schulteransatz und Schulterende in keiner Modellierung gut getroffen wurden. Die abrupten Übergänge zwischen Kurve und Schulter konnten nicht dargestellt werden. Der Durchgang von Kalium  $(r^2=0,58)$  konnte durch die Ausbildung von zwei Maxima nicht gut dargestellt werden. Hier spielt der Kationenaustausch eine bedeutende Rolle und kann mit dem verwendeten chemischen Nonequilibrium nicht dargestellt werden. Die Durchgangskurven von Uranin und Sulforhodamin konnten ebenfalls aufgrund der zwei ausgebildeten Maxima nicht dargestellt werden.

Eine Möglichkeit der Anpassung wäre, die beiden Peaks der Fluorszenztracer mit einem Multidispersionsmodell zu modellieren. Die physikalische Begründung von verschiedenen Fließwegen wäre aufgrund der Deuteriumanwendung zwar ausgeschlossen, aber die Darstellung der Kurven wäre möglich. Ebenso könnte der Ionendurchgang mit der Schulterbildung mit einem Multidipersionsmodell dargestellt werden.

Der Wasserfluss in den Säulen konnte durch Definition der Druckverhältnisse mit HYDRUS1D genau nachgebildet werden. Die Modellierung der Tracerdurchgänge konnte in dieser Arbeit nicht vorgenommen. Es konnte keine konstante Inputfunktion für eine sehr kurze Zeitdauer erstellt werden. Gründe dafür könnten in einer Instabilität der numerischen Berechnung liegen.

# 6. Diskussion

Die Abschätzung der Durchgangskurven im Vorfeld mit der Dispersionsgleichung führte zu einer Uberschätzung der Abstandsgeschwindigkeiten und der Dispersivität. Die Abstandsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem effektiven Porenvolumen. Dieses wird in Lehrbüchern für die Sandfraktion ungefähr mit dem Gesamtporenvolumen angegeben (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002). Um die Konzentrationspeaks nicht zu unterschätzen wurde für die verschiedenen Substrate jeweils ein etwas geringeres effektives Porenvolumen, Gesamtporosität angegeben. Dies führte zu der Überschätzung als die der Abstandsgeschwindigkeit. Die Dispersivität wurde nach Erfahrungswerten bei Tracerversuchen in Sand (DURNER, 2003; KÄSS, 2004) abgeschätzt. Durch die Modellierung wurden Dispersivitäten erhalten, die um Faktor 5 kleiner waren als die abgeschätzten. Durch Anwendung einer Abschätzungsformel von XU & ECKSTEIN (1997) in die der mittlere Korndurchmesser und die Porosität eingehen, hätte die Dispersivität wahrscheinlich besser abgeschätzt werden können.

Bei der Modellbetrachtung konnten drei Modelle für die Anwendung auf einen Säulenversuch ausgeschlossen werden. HELP schied aufgrund des nicht vorhandenen Stofftransportmoduls aus. Das AF-Verfahren kann zu einer groben Abschätzung der Situation dienen, aber keine Durchgangskurven prognostizieren. SESOIL konnte wegen der monatlichen Auflösung ebenfalls nicht auf den Säulenversuch angewendet werden. Eine Anwendung innerhalb des Projektes ERGO wäre aber durchaus denkbar. Die Unterteilung der Bodensäule in verschiedene Schichten unterschiedlicher Eigenschaften kann sehr nützlich sein für die Betrachtung des Transportweges ins Grundwasser. Die Programme CXTFIT und HYDRUS1D empfahlen sich für die Modellierung der Säulenversuche. Der sehr komplexen Anwendung mit HYDRUS1D steht dabei die relativ einfache analytische Lösung von CXTFIT gegenüber. Die Forderung von ERGO, einer einfach anwendbaren Software, wäre durch CXTFIT erfüllt.

Die Berechnung der Einspeisemenge führte zu einer Überschätzung der tatsächlich gemessenen Tracerkonzentrationen. Dies ergab sich aus den oben genannten Gründen einer falschen Annahme der Dispersivität und des effektiven Porenvolumens.

Die Durchführung der Säulenversuche lief wie geplant. Die Durchflussraten der Säulen waren über den gesamten Versuchszeitraum konstant und es kam zu keinen Problemen mit dem Versuchsaufbau.

Die Ergebnisse der Feinsandsäule wiesen keine besonderen Merkmale auf. Nur der überdimensionale Uraninrückerhalt kann nicht erklärt werden. Gründe dafür könnten in einem fehlerhaften Ansetzten der Eichlösung, einer falschen Einspeiseberechnung oder einem Fehler in der Eichung liegen. Die Messergebnisse der Ionenanalyse für Lithium und Fluorid weisen ein Fehlerpotential auf, da ein Großteil der gemessenen Werte im Bereich der Nachweisgrenze lag. Zusätzlich zu den eingespeisten Tracern traten die Austauscherkationen Magnesium und Calcium auf. Ausgetauscht wurde hauptsächlich Kalium, was durch den geringen Rückerhalt von 13% gezeigt wird. Auch bei Natrium, mit einem Rückerhalt von 80%, liegt die Wahrscheinlichkeit einer Teilnahme am Kationenaustausch nahe. Durch die Anwendung von Deuterium als Tracer konnte eine homogene Säulenpackung nachgewiesen werden.

Deutlich erkennbar durch die Werte in Tab. 5.4 wird die geringe Retardation der Anionen Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat. Uranin weist zwar einen früheren Tracerdurchbruch auf, das Maximum aber ist im Vergleich zu den Anionen retardiert. Sulforhodamin B wird dagegen, wie erwartet (KÄSS, 2004) stärker retardiert. Die Durchgänge der Kationen Natrium und Kalium weisen im Vergleich zu den Anionen wie erwartet eine etwas größere Retardation auf.

Die Durchgangskurven für die Mittelsandsäule zeigten deutliche Abweichungen zu der Feinsandsäule. Der ebenfalls überdimensionale Uraninrückerhalt muss auf oben genannte Gründe zurückgeführt werden. Ebenso die Ergebnisse für Fluorid und Lithium. Durch die Verwendung von Deuterium wurde erneut die homogene Säulenpackung deutlich. Zusätzlich fällt eine geringere Transportzeit auf, die durch das geringere effektive Porenvolumen des Mittelsandes erklärt werden kann (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002). Die Ausbildung von zwei Maxima für die Fluoreszenztracer deutet auf ein nichtideales Verhalten hin. Dieses Phänomen kann zunächst nicht erklärt werden. Aufgrund des Deuteriumdurchganges können verschiedene Hauptfließwege ausgeschlossen werden. Eine fehlerhafte Analyse des Messgerätes kann ebenfalls ausgeschlossen werden anhand der punktuellen Kontrolle mit einem anderen Messgerät. Probleme bei der Einspeisung können auch ausgeschlossen werden, da die Injektion der Fluoreszenzstoffe leicht optisch kontrolliert werden konnte. Zusätzlich zu den zwei beobachteten Maxima fällt die geringe Retardation von Sulforhodamin im Gegensatz zu Uranin auf.

Die Anionen- und Kationendurchgänge wiesen bis auf Kalium einen relativ identischen Kurvenverlauf auf. Dabei kam es ungefähr am Ende des ersten Drittels des abfallenden Astes zu einer Schulterbildung. Das Schulterende ging abrupt wieder in den normalen Kurvenverlauf über. Annähernd die gleiche Form zeigten auch die Austauscherkationen Magnesium und Kalium. Diese wurden genau wie beim Feinsand hauptsächlich gegen Kalium eingetauscht, was der gemessene Rückerhalt nahe legt. Da der Rückerhalt von Natrium bei 93% lag, könnte ein geringer Austausch vermutet werden. Dieser könnte allerdings auch auf ein ausgeprägteres Tailing zurückzuführen sein.

Das zeitgleiche Auftreten der Uraninpeaks mit Schulteranfang und Schulterende deutet einen Zusammenhang zwischen den beiden Phänomenen an. Die Tatsache, dass die Ionen die Fluoreszenztracer während des Transportes durch die Säule überholt haben bestärkt diesen Eindruck. Es könnte während des Zusammentreffens der Ionenwolke mit den Fluoreszenztracern zu einer Art organischen Komplexbildung und Fixierung gekommen sein, die einer Gleichgewichtsreaktion zugrunde lag. Solange die Konzentration der nachfolgenden Ionen groß genug war, wurde eine feste Konzentration aus dem Komplex entlassen. Dies würde den fast linearen Abfall der Schulter erklären. Sobald die Konzentration der nachfolgenden Ionen einen bestimmten Punkt unterschritten hatte löste sich der Komplex, ließ die fixierten Ionen frei und auch die organischen Fluoreszenztracer hätten ebenfalls wieder normal transportiert werden können. Dieser Zeitpunkt wäre am Ende der Schulter zu finden. Andere Gründe könnten eine oberflächliche Kontamination des Substrates sein. Diese hätte zu Wechselwirkungen mit den Tracern führen können. Eine Erklärung durch die unterschiedliche Art der Substrate (Feldspat, Quarz) ist nicht gegeben. Eine fehlerhafte Einspeisung der Fluoreszentracer kann ausgeschlossen werden. Ebenfalls bei den Ionen, die mit größter Sorgfalt eingespeist wurden. Hinzu kommt, dass die Austauscherkationen einen annähernd identischen Kurvenverlauf aufweisen.

Das Programm CXTFIT konnte die Durchgänge von Deuterium, Sulforhodamin B und der Anionen im Equilibrium für den Feinsand gut modellieren. Die Ausnahme war Fluorid dessen abweichender Durchgang dazu führte, dass es nicht gut dargestellt werden konnte. Die Maxima der Anionen, von Deuterium und Sulforhodamin wurden zeitlich und bezüglich der Konzentration, gut getroffen. Der steil abfallende Ast konnte nicht richtig dargestellt werden. Durch den etwas geringeren Rückerhalt von Sulfat kam es zu einer zeitlichen Verschiebung des Maximums und zu einer Überschätzung. Das Tailing von Sulforhodamin konnte nicht optimal modelliert werden.

Die Durchgänge von Natrium und Kalium konnten in der Nonequilibriummodellierung gut simuliert werden. Die Plausibilität der Simulierung des Kationenaustausches mit einem chemischen Two-Site-Nonequilibrium ist nicht sicher. Diesen Eindruck bestärkte der hohe Retardationsfaktor von über 600. Für Lithium wurde keine optimale Anpassung gefunden, was an der Ungenauigkeit der Messwerte liegen könnte. Uranin konnte wegen des zu hohen Rückerhalts nicht modelliert werden.

Für den Mittelsand erbrachte die Modellierung von Deuterium eine sehr gute Anpassung. Die Kurve konnte mit dem Equilibrium-Ansatz nachgebildet werden. Für die anderen Tracer war sehr schnell ersichtlich, dass die Schulterbildung nicht im Equilibrium dargestellt werden konnte. Für die Anionen und Kationen wurde deshalb eine Modellierung mit einem chemischen Two-Site-Nonequillibrium durchgeführt. Die konkave Form des abfallenden Astes näherte sich gut den wahren Verhältnissen der Schulter an. Die abrupten Schulterübergänge konnten allerdings bei keinem Durchgang optimal getroffen werden. Deshalb muss die physikalische Begründung des Modells für die Schulternachbildung kritisch betrachtet werden. Der Durchgang von Kalium konnte durch die Ausbildung von zwei Maxima nicht gut dargestellt werden. Bei der Modellierung der Fluoreszenztracerdurchgänge konnte nur jeweils ein Peak getroffen werden. Durch Kombination und Addition mehrerer Durchgangskurven (Multidispersionsmodell) könnten die zwei Peaks der Fluoreszenztracer und auch die Schulter in den Ionendurchgängen nachgebildet werden. Dieser Ansatz würde von verschiedenen Fließwegen ausgehen, die durch den Deuteriumdurchgang widerlegt sind, aber zu einer guten Anpassung führen.

# 7. Schlussbemerkung und Ausblick

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass beim Auftreten mehrerer Stoffkomponenten unvorhersehbare Reaktionen auftreten, da sich die Stoffe untereinander beeinflussen. Das gilt auch für nahezu ideale Tracer wie Uranin. Diese Beobachtung legt nahe Versuche durchzuführen, an denen mehrere Schadstoffgruppen beteiligt sind. Die Bedeutung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) und Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) für die Gefährdung von Trinkwasserressourcen empfiehlt diese Schadstoffgruppen mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Das bedeutet komplexere Probenahmen und eine kostenintensivere Analytik.

Um naturnahere Bedingungen zu erhalten, könnte es sinnvoll sein, ungestörte Bodenproben für die Versuche zu verwenden, oder eine Untersuchung im Feld anzustreben.

Das Modell CXTFIT konnte den Großteil der Durchgangskurven gut darstellen. Es empfiehlt sich daher für eine weitere Anwendung.

Für eine Fortführung der Modellierung des Stofftransportes in den Säulen könnte die Anwendung von HYDRUS1D vertieft werden. Diese wurde aufgrund der Komplexität innerhalb dieser Arbeit nicht mit verwertbaren Ergebnissen beendet. Desweiteren könnte überlegt werden, ob ein Programm wie PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999) angewendet werden sollte. Dieses Modell kann mit einem chemischen Modul, nach Eingabe der Stoffeigenschaften, die Reaktionen zwischen den verschiedenen Stoffen simulieren. Allerdings bedeutet die Anwendung auf Altlasten mit vielen verschiedenen Stoffgruppen einen großen Aufwand. Eine Anwendung von SESOIL im Feld könnte verwertbare Ergebnisse für ERGO liefern.

# Literatur

- ADOLPH, G., KÜLLS, CH., LEIBUNDGUT, CH. (2006): ERGO-Projektbeschreibung, unpublished.
- BAUMGARTNER, A., LIEBSCHER, H.-J. (1996): Allgemeine Hydrologie: Quantitative Hydrologie, 2. Auflage, Gebrüder Bornträger Belin Stuttgart, ISBN: 978-3-443-30002-9, 694 Seiten.
- BEAR, J. (1972): Dynamics of fluids in porous media. Dover Publications, Inc, in VAN HEYDEN (2006).
- BECKER, M., COPLEN, T. (2001): Use of deuterated Water as a conservative artificial groundwater tracer. Hydrogeology Journal 9 (2001).
- BERGER, K. (1998): Kapitel 5: Das HELP-Modell in "Validierung und Anpassung des Simulationsmodells HELP zur Berechnung des Wasserhaushalts von Deponien für deutsche Verhältnisse". Umweltbundesamt, Fachgebiet III 3.6 (PT AWAS des BMBF), Berlin, 569 Seiten.
- BEVEN, K., ZHANG, D., MERMOUD, A. (2006): On the value of local measurements for prediction of pesticide transport at the field scale. Vadose Zone Journal 5 (2006), pp. 222-233.
- BONAZOUNTAS, M., HETTRICK, D., KOSTECKI, P., CALABRESE, E. (1997): Sesoil in Environmental Fate and Risk Modelling. ISBN: 1-884940-05-6, 668 p.
- BONAZOUNTAS, M., WAGNER, J. (1984): Modeling Mobilization and Fate of Leachate Below Uncontrolled Hazardous Waste Sites. In Proceedings of the 5<sup>th</sup> National Conference on Management of Uncontrolled Hazardous Waste Sites, Washington D.C., in BONAZOUNTAS ET AL. (1997),
- BROOKS, R. H., COREY A. J. (1964): Hydraulic properties of porous media. Hydrologic Paper 3, Colorado State Univ., Fort Collins, CO, in SIMUNEK ET AL. (2005).
- BROOKS, R. H., COREY, A. T. (1966): Properties of porous media affecting fluid flow, J. Irrig Drainage Div., ASCE Proc. 72(IR2), pp. 61-88, in BONAZOUNTAS ET AL. (1997)

- BUNDESBODENSCHUTZGESETZ (BBODSCHG) (1999): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. Bundesministerium der Justiz.
- BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ALTLASTENVERORDNUNG (BBODSCHV) (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Bundesministerium der Justiz.
- CAMERON, D. A., KLUTE, A. (1977): Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic sorption model. Water Resources Research 19 (1977), pp. 718-724, in TORIDE ET AL. (1999).
- DURNER, W. (2003): Inverse Modellierung von S\u00e4ulerung von S\u00e4ulerung und Praxis. Stofftransportprozessen im Boden, Sickerwasserprognose - Forschung und Praxis. Proceedings der 56. Fachtagung des Bayerischen Landesamtes f\u00fcr Wasserwirtschaft. Oldenbourg Industrieverlag, M\u00fcnchen, S. 69-88.
- DYCK, S., PESCHKE, G. (1995): Grundlagen der Hydrologie. 3. überarbeitete Auflage, Berlin Verlag für Bauwesen, 516 Seiten.
- EAGLESON, P. S. (1978): Climate, Soil and Vegetation. Water Resources Research 14 (5) (1978), pp. 705-776, in BONAZOUNTAS ET AL. (1997).
- EMCK P. (1995): Die sorptiven Eigenschaften von Tracer A im Vergleich zu Uranin und Bromid. Diplomarbeit, Institut für Hydrologie, Universität Freiburg, 93 Seiten.
- EPA (2007): Center for Subsurface Modeling Support (CSMoS). Environmental Protection Agency. <u>http://www.epa.gov/ada/csmos.html</u> (Stand 11.6.2007).
- FA. CARL ROTH (2006): Sicherheitsdatenblätter. <u>http://www.carl-roth.de/website/de-de/carl-roth\_index.jsp</u> Stand (12.6.2007).
- FESCH, C., LEHMANN, P., HADERLEIN, S., HINZ, C., SCHWARZENBACH, R., FLÜHLER, H. (1998): Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. Journal of Contaminant Hydrology 33 (1998), pp. 211-230.
- FETTER, C. W. (1999): Contaminant Hydrogeology, 2. Auflage. New Jersey, Prentice Hall, 500 p.

GUYMON, G. L. (1995): Unsaturated Zone Hydrology. Prentice Hall PTR, 214 p.

- GEIGES, M. (2002): Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von ausgewählten Arzneistoffen und Deuterium in Säulenversuchen. Diplomarbeit, Institut für Hydrologie, Universität Freiburg, 88 Seiten.
- HENRY, E. J., SMITH J. E., WARRICK A.W. (2001): Surfactant effects on unsaturated flow in porous media with hysteresis: horizontal column experiments and numerical modelling. Journal of Hydrology 245 (2001), pp. 73–88.
- HOLZBECHER, E. (1996): Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 211 Seiten.
- HUTCHINSON, J., SEAMAN, J., ABURIME, S., RADCLIFFE, D. (2003): Chromate transport and Retention in variably saturated soil columns. Vadose Zone Journal 2 (2003), pp. 702-714.
- INGWERSEN (2001): The environmental fate of cadmium in the soils of the waste water irrigation area of Braunschweig – Measurement, modelling and assessment. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 170 Seiten, in STÖFEN & SCHNEIDER (2004).
- JORDAN H., WEDER H.-J. (1995): Hydrogeologie Grundlagen und Methoden, Regionale Hydrogeologie. Enke-Verlag, Stuttgart, 415 Seiten.
- KÄSS, W. (2004): Geohydrologische Markierungstechnik. 2. Auflage, Gebrüder Borntraeger Verlag Stuttgart, ISBN: 3-443-01050-4, 557 Seiten.
- KÄTTERER, T., SCHMIED, B., ABBASPOUR, K., SCHULIN, R. (2001): Single- and Dual-porosity modelling of multiple tracer transport through soil columns: effects of initial moisture and mode of application. European Journal of Soil Science (2001), 52, pp. 25-36.
- KEMMESIES, O., BLANKENBURG, R. (2005): SIWAPRO DSS: A tool for computer aided forecasts of leachate concentrations. Proceedings 19th European Conference on Modelling and Simulation Yuri Merkuryev, Richard Zobel, Eugène Kerckhoffs © ECMS, 2005, ISBN 1-84233-112-4 (Set) / ISBN 1-84233-113-2 (CD).
- KLOTZ, D. (1991): Erfahrung mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration.GSF-Bericht 7/91 GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, Neuherberg, 118 Seiten.
- KINZELBACH, W., RAUSCH, R. (1995): Grundwassermodellierung: Eine Einführung mit Übungen. Gebrüder Borntraeger Berlin, Stuttgart, 283 Seiten.
- KOSUGI K. (1996): Lognormal distribution model for unsaturated soil hydraulic properties, Water Resources Research, 32 (9) (1996), pp. 2697-2703, in SIMUNEK ET AL. (2005).
- LABO (2003): Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen. Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Altlastenausschuss (ALA), Unterausschuss Sickerwasserprognose. http://www.hlug.de/medien/altlasten/dokumente/siwapro.pdf (Stand 13.6.2007).
- LENDA, A., ZUBER, A. (1970). Tracer dispersion in groundwater experiments. Isotope Hydrology, IAEA(Vienna), pp. 619-641.
- LEIBUNDGUT CH. & WERNLI H.-R. (1982): Zur Frage der Einspeisemengenberechnung für Fluoreszenztracer. Tracermethoden in der Hydrologie. Beiträge zur Geologie der Schweiz-Hydrologie Nr.28, Bern, S.119-130.
- LfUG Sachsen (1997): Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 4/97: Simulation von Grundwasserströmungs- und -transportprozessen im Rahmen der Altlastenbehandlung (Lockergestein,Festgestein und ungesättigte Zone).Landesamt für Umwelt und Geologie Sachsen
- LfUG Sachsen (2007): DASIMA Simulationsprogramme zur Strömungs- und Schadstofftransportmodellierung. Landesamt für Umwelt und Geologie Sachsen, <u>http://www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug-</u> <u>internet/857.asp?url=/de/wu/umwelt/lfug/lfug-</u> internet/infosysteme/irsa/jsp/anonym/dasima/index.jsp (Stand 11.6.2007).
- LfUG Sachsen (1994-2006): Branchenbezogene Merkblätter. Landesamt für Umwelt und Geologie. <u>http://www.smul.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug</u> <u>internet/veroeffentlichungen\_2287.html</u> (Stand 14.6.2007)
- LUA NRW (2000): Merkblatt 20: Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- MALOSZEWSKI, P. (1991): Jahresbericht 1991 des Institutes für Hydrologie. GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, München-Neuherberg. S.1-18, in VAN HEYDEN (2006).

- MALOSZEWSKI P. & ZUBER A. (1990): On the parameter estimation from artificial tracer experiments. Model CARE: Calibration and Reliability in Groundwater Modelling. IAHS Publ., 195, pp.53-62.
- MARQUARDT, D. W. (1963): An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11, (1963), pp. 431-441, in TORIDE ET AL. (1999).
- MCDONALD, M.G. & HARBAUGH, A.W. (1988): A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model, Techniques of Water-Resources Investigations. Book 6, U. S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- MUALEM, Y. (1976): A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research 12 (3) (1976), pp. 513-522 in SIMUNEK ET AL. (2005)
- MÜLLER-SIEGMUND, H. (2007): Begutachtung der verwendetetn Substrate, mündliche Auskunft. Institut für Mineralogie, Universität Freiburg
- NASH, J. E., SUTCLIFFE, J.V. (1970): River flow forecasting through conceptual models: Part I A discussion of principles. Journal of Hydrology 10 (1970), pp. 282-290.
- NIELSEN, D. R., VAN GENUCHTEN, M. TH., BIGGAR, J. W. (1986): Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resources Research 22 (1986), pp. 89-108, in TORIDE ET AL. 1999.
- NOFZIGER, D. L., WU, J. (2003): CHEMFLO 2000: Interactive Software for Simulating Water and Chemical Movement in Unsaturated Soils. Department of Plant and Soil Sciences Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- PADILLA, I., JIM YEH, T.-C., CONKLIN, M. (1999): The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. Water Resources Research, Vol. 35, No. 11, (1999), pp. 3303-3313.
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-resources Investigations Report 99-4259.

- RAVI, V., JOHNSON, J. (1997): VLEACH A One-Dimensional Finite DifferenceVadose Zone Leaching Model Version 2.2. The United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory.
- REINSTORF, F., SUSSET, B., MARRE, D., GRATHWOL, P., WALTHER, W. (2001): Modelle zur Sickerwasserprognose. Bodenschutz 1 (2001) S. 18-24.
- RICHTER, G., BORG, H., MEIBNER, R. (2005): Feld- und Lysimeterversuche zur Retardation von Sulfat in Böden. Grundwasser, Volume 10, Nr. 2 (2005), S. 67-73.
- RIEDEL, E. (1990): Anorganische Chemie, 2. Auflage. Verlag de Gruyter, Berlin; New York, 849 Seiten.
- SCHAAP, M., LEIJ, F., VAN GENUCHTEN, M. (2001): ROSETTA: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. Journal of Hydrology 251 (2001) pp. 163-176.
- SCHEFFER, F. (2002): Lehrbuch der Bodenkunde/Scheffer/Schachtschabel. 15. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, ISBN: 3-8274-1324-9, 593 Seiten.
- SCHNEIDER, W., STÖFEN, H. (2006): Entwicklung und Erprobung eines in der Verwaltungspraxis tauglichen Verfahrens für verlässliche Sickerwasserprognosen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht BWR24003. Technische Universität Hamburg-Harburg.
- SCHOEN, R., GAUDET, J. P., BARIAC, T. (1999): Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. Journal of Hydrology 215 (1999), pp. 70-81.
- SCHROEDER, P. R., GIBSON, A. C., (1982): Supporting documentation for the hydrologic simulation model for estimating percolation at solid waste disposal sites (HSSWDS). Draft Report, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, in SCHROEDER & BERGER (2002).
- SCHROEDER, P.R., LLOYD, C. M., ZAPPI, P.A., AZIZ, N. M. (1994):"The Hydrogeologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model: User's Guide for Version 3," EPA/600/R-94/168a, U.S. Environmental Protection Agency Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, Ohio.

- SCHROEDER & BERGER (2002): Das hydrologic evaluation of landfill performance (HELP) Modell. Benutzerhandbuch für die deutsche Version 3. Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg, 112 Seiten.
- SHIMOJIMA, E., SHARMA, M. (1995): The influence of pore water velocity on transport of sorptive and non-sorptive chemicals through unsaturated sand. Journal of Hydrology 146 (1995), pp. 239-261.
- SIMUNEK, J., VOGEL, T., VAN GENUCHTEN, M. TH. (1994): The SWMS-2D Code for Simulating Water Flow and Solute Transport in Two-Dimensional Variably Saturated Media, Version 1.21. Research Report No. 132, USDA-ARS U.S. Salinity Laboratory, Riverside, California.
- SIMUNEK, J., VAN GENUCHTEN, M. TH. (1995): Numerical model for simulating multiple solute transport in variably-saturated soils. Proc. "Water Pollution III: Modelling, Measurement, and Prediction, Ed. L. C. Wrobel and P. Latinopoulos, Computation Mechanics Publication, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, UK, pp. 21-30, in SIMUNEK ET AL. (2005).
- SIMUNEK, J., SUAREZ, D. L., SEJNA, M. (1996) The UNSATCHEM Software Package for Simulating One-Dimensional Variably Saturated Water Flow, Heat Transport, Carbon Dioxide Production and Transport, and Solute Transport with Major Ion Equilibrium and Kinetic Chemistry, Version 2.0. Research Report No. 141, USDA-ARS U. S. Salinity Laboratory, Riverside, California.
- SIMUNEK, J., VAN GENUCHTEN, TH., SEJNA, M., TORIDE, N., LEIJ, F. (1999a): The STANMOD Computer Software for Evaluating Solute Transport in Porous Media Using Analytical Solutions of Convection-Dispersion Equation. Version 1.0 and 2.0. U.S. Salinity Lab., ARS, USDA, Riverside, CA.
- SIMUNEK, J., SEJNA, VAN GENUCHTEN, M. TH. (1999b): The HYDRUS-2D Software Package for Simulating the Two-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 2.0. USDA-ARS U. S. Salinity Laboratory, Riverside, California.
- SIMUNEK, J., VAN GENUCHTEN, TH. (2000): Inverse estimation of unsaturated soil hydraulic and solute transport parameters using the HYDRUS-1D code. In Flow and transport modeling of the vadose zone; Volume II, pp. 815.-827.

- SIMUNEK, J., VAN GENUCHTEN, M. TH., SEJNA, M. (2005): The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media, Version 3.0. Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California.
- STÖFEN, H., SCHNEIDER, W. (2004): Das "AF-Verfahren" für Sickerwasserprognosen Einfach und dennoch wissenschaftlich fundiert. Altlasten Spektrum 4 (2004), S. 190-202.
- SUAREZ, L. A. (2006): PRZM-3: A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.12.2. National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency Athens, Georgia.
- TORIDE, N., LEIJ, F., VAN GENUCHTEN, TH. (1999): The CXTFIT-Code for estimating transport parameters from laboratoty or field tracer experiments, Version 2.1. Research No. 137. U.S. Salinity Lab., ARS, USDA, Riverside, CA.
- USDA (2007): Models. <u>http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=8910</u> (Stand 12.6.2007).
- USGS (2007): Water Resources Applications Software. United States Geological Survey <a href="http://water.usgs.gov/software/">http://water.usgs.gov/software/</a> (Stand 11.6.2007)
- VANDERBORGHT, J., KASTEEL, R., HERBST, M., JAVAUX, THIERY, D., VANCLOOSTER, M., MOUVET, C., VEREECKEN, H. (2005): A set of analytical benchmarks to test numerical models of flow and transport in soils. Vadose Zone Journal 4 (2005), pp. 206-221.
- VAN GENUCHTEN, M. TH., WIERENGA, P. J. (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media, I, Analytical Solutions. Soil Science Society of America Journal 40 (1976), pp. 473-481, in TORIDE ET AL. (1999).
- VAN GENUCHTEN, M. TH. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Science Society of America Journal, 44 (1980), pp. 892-898, in SIMUNEK ET AL. (2005).
- VAN GENUCHTEN, M.TH., CLEARY, R.W. (1982): Movement of solutes in soil: computersimulated and laboratory results. In: G.H. Bolt (Hrsg.), Soil chemistry. physicochemical models; Developments in soil science. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 349–386, in SCHNEIDER & STÖFEN (2004).

- VAN GENUCHTEN, M. TH., WAGENET, R. J. (1989): Two-site/Two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. Soil Science Society of America Journal 53 (1989), pp. 1303-1310, in TORIDE ET AL. (1999).
- VAN HEYDEN, J. (2006): Quantification of immobile water of unsaturated sandy soil columns with inverse modelling of artificial Tracer Breakthrough curves. Diplomarbeit am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg, 79 Seiten.
- VARNHOLT J. (1996): Die Sorptionseigenschaften von Tracer B im Vergleich zu Naphtionat und Bromid. Diplomarbeit am Institutfür Hydrologie der Universität Freiburg, 118 Seiten.
- VEREECKEN, H., JAEKEL, U., ESSER, O., NITZSCHE, O. (1999): Solute transport analysis of bromide, Uranin and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment. Journal of Contaminant Hydrology 39 (1-2) (1999), pp. 7-34.
- VOGEL, T., CISLEROVA, M. (1988): On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve. Transport in Porous Media 3 (1988), pp. 1-15, in Simunek et al. (2005).
- WISCHMEIER, W. H., SMITH, D. D. (1978): Predicting Rainfall Erosion Losses from Cropland
   A Guide to Conservation Planning, Agricultural Handbook 537, United States Department of Agriculture, in BONAZOUNTAS ET AL. (1997).
- WITTHÜSER, K. T. (2001): Untersuchungen zum Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen unter besonderer Berücksichtigung der Matrixdiffusion. Dissertation an der Universität Karlsruhe, Fak. f. Bio- und Geowissenschaften.
- WOOD, W. W., KRAMER, T. P., HEM, P. P. (1990): Intergranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers. Science 247 (1990), pp.1569-1572.
- WRENN B. A., SUIDAN M. T., STROHMEIER, K. L., EBERHART, B. L., WILSON G. J., VENOSA A.
  D. (1997): Nutrient transport during bioremediation of contaminated beaches: evaluation with lithium as a conservative tracer. Water Research 31 (3) (1997), pp. 515-524.

- YOON, H., HYUN, Y., LEE, K.-K. (2007): Forecasting solute breakthrough curves through the unsaturated zone unsing artificial neural networks. Journal of Hydrology 335 (2007), pp. 68-77.
- YALIN, Y. S. (1963): An Expression for Bedload Transportation. Journal of the Hydraulics Division, Proceedings of the American Society of Civil Engeneers, 89 (HY3) (1963), pp. 221-250, in BONAZOUNTAS ET AL. (1997).
- YOUNG, M., KARAGUNDUZ, A., SIMUNEK, J., PENNEL, K. (2002): A modified upward infiltartion method for charakterizing soil hydraulic properties. Soil Science Society of America Journal 66 (2002), pp. 57-64).
- XU, M., ECKSTEIN, Y. (1997): Statistical analysis of the relationships between dispersivity and other physical properties of porous media. Hydrogeology Journal 5 (4) (1997), pp. 4-20.

## Anhang

### A1 Auflistung der Zubehörteile und Vorbereitung

Zum Aufbau eines Säulenexperiments, wie in vorliegender Arbeit durchgeführt, werden 50 cm lange Acrylsäulen, mit einem Innendurchmesser von 9 cm verwendet. Diese sollten vorher mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt werden. Bei der Auswahl der Säule ist besonders darauf zu achten, dass die Klebeverbindung zwischen Flunch und Säule keine Risse aufweist. Dies führte während der Vorbereitungszeit zu undichten Stellen an Säuleneingang und Säulenausgang. Aus diesem Grund sollte die Säule zusätzlich, nach Kontrolle der Klebestellen, einer Drucksituation ausgesetzt werden, die den Versuchsbedingungen entspricht.

Die dazugehörigen Ein- und Auslaufverteiler sollten auseinandergeschraubt und ebenfalls mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt werden (Abb. A1).



Abbildung A 1: Zerlegter und zusammengestzter Ein-Auslaufverteiler. Rechts: T-Kupplung.

Die Verteilerscheiben bestehen ebenfalls aus Acrylglas, die Schrauben und Muttern dagegen Der Eingang bzw. Ausgang in die Verteiler besteht aus einer aus Teflon. Polyethylenkupplung. An sie kann mit einem Systemverschluss ein Polyethylenschlauch, mit einem Innendurchmesser von 4 mm angeschlossen werden. Es ist darauf zu achten die Kupplung vor Inbetriebnahme sehr gründlich mit 10 %igem Wasserstoffperoxyd zu reinigen, um mögliche Rückstände von Fluoreszentracern zu oxidieren und zu entfernen. Alle anderen verwendeten Kupplungen werden auf dieselbe Art gereinigt (Abb. A1). Anschließend sollten sie in destilliertes Wasser eingelegt werden. Beim Anbringen der Ein- bzw Auslaufverteiler ist besonders darauf geachtet werden, dass die Dichtungsringe (Abb. A2) möglichst fettfrei und sauber sind. Die Flunchinnenseiten sollten zur Beseitigung von Fett und Schmutz ebenfalls mit Aceton gereinigt werden. Die Größe, des vor die Aus- bzw. Einlaufverteiler gelegte Nylongewebe (Maschenweite von 70 µm), sollte einen nur wenig größeren Durchmesser als die Säulenöffnung haben, und auf keinen Fall die Schraubengänge des Flunches berühren (Abb. A2). Bei der Versuchsvorbereitung, ist aufgefallen, dass dies ein Grund für Leckagen war. Außerdem sollte darauf verzichtet werden Silikonfett auf die

Flunchinnenseiten und die Gummidichtung aufzutragen, da dies ebenfalls ein Grund für Leckagen war.



Abbildung A 2: Links: Dichtring; Mitte: Dichtring mit Nylonnetz; Rechts: Angebrachter Injektionsport.

#### **Installation des Injektionsports**

Der Injektionsport wird direkt unterhalb des Einlaufverteilers angebracht, da die Fließrichtung in diesem Versuch aufwärts geführt wird. Dafür wird ein Injektionsport der *Fa. Braun Melsungen AG* verwendet. Die Schraubverbindungen sollte mit einem Stück PE-Schlauch an die Kupplung des Einlaufverteilers angeschlossen werden. Der andere Aufsatz des Portes wird abgeschnitten und über eine Schlauchverbindung an einen weiteren PE-Schlauch angeschlossen (Abb. A2), der wiederum mit einer Schlauchverbindung an den Pumpschlauch angeschlossen wird.

#### **Probennahme und Installation des Fluometers**

Das Fluorometer sollte direkt am Ausgang des Auslaufverteilers mit einem PE-Schlauch angeschlossen werde. Es kann an einer am Institut hergestellten Halterung, die sicher an das Versuchsgestell angebracht wird, befestigt werden (Abb. A3). Alle Verbindungen sollten möglichst senkrecht angebracht, um das Eindringen von Lufteinschlüsse ins Innere des Fluorometers zu verhindern. Das Versuchswasser wird weiter aus dem Fluorometer über einen PE-Schlauch senkrecht nach oben geleitet. Dort kann es auf konstanter Höhe frei in ein weiteres Schlauchsystem tropfen, das es umgehend zur Probennahme führt. Zur Probennahme dient ein umgebautes APEG-Gerät, das jeweils sechs Probenflaschen pro Säule in Folge beproben kann, bevor das Flaschenmagazin aufgefüllt werden muss (Abb. A3). Dafür müssen die Ventile und Saugvorrichtungen des APEG entfernt und nur die festgestellten Auslaufstutzen verwendet werden. Das Beprobungsintervall in dieser Arbeit lag in der Regel bei zwei Stunden. Nach dieser Zeit dreht sich die Scheibe des APEGs und die nächsten Flaschen werden beprobt. Da nach einer ganzen Umdrehung des Beprobungringes das Gerät automatisch abschaltet, muss darauf geachtet werden, einen Neustart des Programmes am APEG durchzuführen.



Abbildung A 3: Links: APEG-Probennehmer; Rechts; Durchflussfluoumeter auf Halterung.

#### Wasserreservoir

Das Wasserreservoir besteht aus einem 30 1 Kanister, der gründlich mit destilliertem Wasser ausgespült werden sollte, bis keine nennenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit mehr gemessen wird. Zwei PE-Schläuche führen das Versuchswasser über eine Schlauchkupplung zu den Pumpschläuchen. Diese zwei PE-Schläuche sollten am Boden des Kanisters fixiert und durch eine Bohrung im Deckel herausgeführt werden. Eine Weitere Bohrung im Deckel, die mit Filterpapier verschlossen wird, sorgt für einen atmosphärischen Ausgleich und verhindert gleichzeitig die Kontamination des Versuchwassers durch Stäube oder andere Verunreinigungen (Abb. A4). Das Versuchswasser muss regelmäßig nachgefüllt um das Leerlaufen des Reservoirs zu verhindern. Die Leitfähigkeit und Temperatur des Versuchswassers sollten ständig kontrolliert werden, um etwaige Versuchsanomalien zu erklären und frühzeitig Gegenmaßnahmen ergreifen zu können.



Abbildung A 4: Links: Deckel mit Membran; Rechts: 30 l Wasserreservoir.

#### **Einstellung der Pumprate**

Die Fließgeschwindigkeit wurde mit 0,21 ml/min naturnah gewählt. Sie sollte über ein mehrwöchiges Experiment konstant gehalten werden. Ihre Einstellung lässt sich einerseits, mittels eines geeigneten Schlauchinnendurchmessers regeln. Die Schläuche sind in verschiedenen Größen und kleinsten Abstufungen erhältlich. In dieser Arbeit wurde ein Schlauch mit einem Innendurchmesser von 1,02 mm gewählt. Andererseits kann durch Einstellung der Umdrehungszahl der Pumpe und durch Verstellen einer Feststellschraube eine Regulation des Durchflusses erreicht werden. Die Fließgeschwindigkeit sollte während der Vorlaufphase kontinuierlich dokumentiert und konstant sein, bevor der Versuch gestartet wird. Eine Woche vor Einspeisung der Tracer sollte der Pumpschlauch ausgewechselt, da nach vier Wochen Versuchszeit Schlauchbrüche auftreten könnten und kein Versuchsabbruch riskiert werden soll.

#### Dokumentation der Säulenfüllung und der Einspeisung

Wie in Abb. A5 Dargestellt wird über die Schlauchpumpen ein Wasserüberstand von ca. zwei cm gebildet. Auf diesen wird mit einer Schöpfkelle das Substrat gefüllt. Auftretende Feinmaterialablagerungen können mit einem Löffel in das Substrat eingearbeitet werden um eine homogene Füllung der Säule zu gewährleisten. Durch beidseitiges Klopfen mit einem Gummihammer wird das Substrat verdichtet.



Abbildung A 5: Links: Überstand vor Substratzugabe; Mitte: Substratzugabe; Rechts: Einmischen der Feinschicht.

#### Einspeisetechnik

Da die Tracereinspeisung für beide Säulen gleichzeitig durch einen Direktimpuls erfolgen sollte, müssen bei zwei Säulen zwei Personen synchron die Injektion vornehmen (Abb. A6). Die Injektion darf nicht zu schnell vorgenommen werden, da dies zu einem Rückstau und einer Verschleppung des Stoffes führt. Die Einspeisedauer in der vorliegenden Arbeit betrug für die Fluoreszenztracer und Deuterium zusammen sechs Minuten (jeweils eine 1 ml-Spritze). Für die 6ml Ionenlösung wurden zehn Minuten benötigt.





Abbildung A 6: Oben links: Uranininjektion; Oben rechts: Sulforhodamininjektion; Unten: Sulforhodamininjektion direkt nach Uranin.

## A2 Erstellung der Einspeiselösung

Die Deuteriummenge wurde erhalten indem eine 99,8% ige Deuteriumlösung in 100 ml destilliertem Wasser gemischt wurde und davon ein Milliliter in eine Spritze aufgezogen wurde.

100  $\mu$ g Uranin wurden erhalten, indem aus der Uraninstammlösung (0,1 g/l), die auch für die Eichung der Fluorometer diente, ein Milliliter entnommen wurde. Von Sulforhodamin B sollte auf Grund höherer Sorptivität und geringerer Fluoreszenzausbeute die doppelte Menge, 200  $\mu$ g eingespeist werden. 200 ml der Stammlösung (1 g/l) wurden auf 1 l aufgefüllt. So kam eine Konzentration von 0,2 mg/l zustande. Von dieser wurde ein Milliliter in eine Spritze aufgezogen (Abb. A7).



Abbildung A 7: Links: Deuterium, Uranin und Sulforhodamin in 1 ml-Spritzen; Rechts: 6 ml Ionenlösung in 10 ml-Spritzen.

Die vorher berechneten Einspeisemengen der Anionen und Kationen wurden als separate Stammlösungen angesetzt. Als Salze wurden KBr, NaNO<sub>3</sub>, NaSO<sub>4</sub>, NaF, LiCl und KNO<sub>3</sub> verwendet. Die Masse der Salze wurde mit einer Laborwaage (Genauigkeit: 0,01 mg) abgemessen. Die Salzlösungen wurden in 100 ml Messkolben angesetzt. Von diesen sechs 100 ml-Lösungen wurden jeweils 10 ml in ein Becherglas pipettiert. Aus diesem Becherglas wurden 6 ml in eine Spritze aufgezogen, die vor und nach der Injektion gewogen wurde. Außerdem wurde die Einspeisemenge im Ionenchromatograph nachgemessen. Die Kontentrationen der hergestellten Stammlösungen können Tab. A1 entnommen werden.

Tabelle A 1: Zusammensetzung der	Ionenstammlösungen,	Einspeisemenge	EM [mg] resultie	rend aus 1
ml Volumen pro Ionenstammlösung.	,			

Ionenverbindung	c Stammlösung [g/l]	Einspeisemenge [mg]
Kaliumbromid [KBr]	65	65
Natriumnitrat [NaNO3]	25	25
Natriumsulfat [NaSO4]	65	65
Natriumfluorid [NaF]	20	20
Lithiumchlorid [LiCl]	55	55
Kaliumnitrat [KNO3]	20	40

Die daraus resultierenden Konzentrationen für die einzelnen Anionen und Kationen können Tab. A2 entnommen werden.

Anion/Kation	Einspeisemenge [mg]
Lithium (Li <sup>+</sup> )	9,17
Natrium (Na <sup>+</sup> )	38,77
Kalium (K⁺)	36,75
Fluorid (F <sup>-</sup> )	9,05
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	45,83
Bromid (Br)	43,70
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	42,79
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	43,94

Tabelle A 2: Einspeisemengen EM [mg] resultierend aus der Stammlösung.

Da nicht beachtet wurde, dass Lithium und Fluorid eine kaum in Wasser lösliche Verbindung (RIEDEL, 1990) bilden, kam es nach Mischen der Einspeiselösung zu einer Fällungsreaktion. Die Einspeiselösung wurde abfiltriert und sowohl der Rückstand als auch ein Teil der Einspeiselösung für Untersuchungen konserviert, wobei beim Rückstand nur eine qualitative Aussage über das Fällungsprodukt zu machen war. Es stellte sich heraus, dass Lithiumfluorid ausgefallen war. Die tatsächliche Einspeisemenge wurde im Ionenchromatograph nachgemessen (Tab. A3). Hier bestätigte sich dass etwa die Hälfte von Li<sup>+</sup> und F<sup>-</sup> ausgefallen war.

Anion/Kation	Einspeisem Feinsand	enge [mg] Mittelsand
Lithium (Li <sup>+</sup> )	5,73	5,77
Natrium (Na <sup>+</sup> )	39,84	40,14
Kalium (K <sup>+</sup> )	39,43	39,73
Fluorid (F	4,20	4,23
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	33,37	33,62
Bromid (Br)	33,26	33,52
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	33,13	33,38
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	41,04	41,35

Tabelle A 3: Tatsächlich eingespeiste Menge (gemessen mit IC).

i.

Tab. A4 können die Maximalkonzentrationen bei der Berechnung der Einspeisemenge im Vorfeld des Versuches, unter Berücksichtigung der Maloszewski-Formel und der Dispersionsgleichung, entnommen werden.

Feinsand	Lithium	Natrium	Kalium	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Bromid	Fluorid	Uranin	Sulforhodamin	Deuterium
c <sub>max</sub> Maloszewski [mg/l]	3,60	25,05	24,79	20,98	20,83	25,80	20,91	2,64	62,88	125,75	1,05
c <sub>max</sub> Dispersionsmodell [mg/l]	9,40	68,59	67,89	57,45	57,04	70,67	57,27	7,23	172,19	344,37	2,86
Einspeisemenge [mg]	5,73	39,84	39,43	33,37	33,13	41,04	33,26	4,20	100,00	200,00	1,66
Mittelsand	Lithium	Natrium	Kalium	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Bromid	Fluorid	Uranin	Sulforhodamin	Deuterium
c <sub>max</sub> Maloszewski [mg/l]	4,93	34,31	33,96	28,74	28,53	35,35	28,65	3,62	85,48	170,95	1,40
c <sub>max</sub> Dispersionsmodell [mg/l]	12,62	92,12	91,18	77,16	76,61	94,91	76,92	9,71	229,52	459,05	3,75
Friend and the second second free set											1.00

Tabelle A 4: Berechnete Maximalkonzentrationen im Vorfeld des Versuches (angenommene Parameter: Durchfluss 0,21 ml/min; Feinsand: eff. Porenvolumen 0,4; Dispersivität 0,01m; Mittelsand: eff. Porenvolumen 0,3; Dispersivität 0,01m).

# A3 Modellparameter

		Α	DE-Equilib	orium			ADE	E-Two-Site	Nonequil	n			
id	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	$\mu_1$	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
P	0,00391	6,24E-06	1	0	0							0,88	0,87
Ч	0,00391	6,24E-06	1,04	0,014666	0							0,97	0,97
S	0,00391	6,24E-06	1,04	0,014666	8,65E-04							0,99	0,98
	0,00391	6,24E-06											

Tabelle A 5: Modellparameter und Gütemaße für Modellierung der Feinsandsäule.

		A	DE-Equilit	orium			AD	E-Two-Site	n				
id	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	$\mu_1$	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
E	0,00391	6,24E-06	1	0	0							0,87	0,87
ro	0,00391	6,24E-06	1,04	0,0147	0							0,97	0,98
В	0,00391	6,24E-06	1,04	0,0147	0,00096							0,98	0,98
	0,00391	6,24E-06											

		Α	DE-Equilit	orium	<u> </u>		ADF	E-Two-Site	Nonequil	n			
t	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	$\mu_2$	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
ra	0,00391	6,24E-06	1	0	0	í'	í'	'				0,85	0,86
Ξ	0,00391	6,24E-06	1,04	0,0147	0	í'		['				0,96	0,97
~	0,00391	6,24E-06	1,04	0,0147	0,00105							0,98	0,98
	0,00391	6,24E-06	,,		,,	í '	í	['				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

		A	DE-Equilit	orium			ADE	E-Two-Site	า				
at	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
Ifa	0,00391	6,24E-06	1	0	0							0,52	0,61
ŋ	0,00391	6,24E-06	1,09	0,0330	0							0,92	0,93
0)	0,00391	6,24E-06	1,08	0,0293	0,00143							0,96	0,93
	0,00391	6,24E-06											

#### Fortsetzung Tabelle A5

		Α	DE-Equilit	orium			ADE	E-Two-Site	n				
id	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
o	0,00391	6,24E-06	1	0	0							-6,12	0,17
ň	0,00391	6,24E-06	1,45	0,1650	0							0,03	0,81
LL.	0,00391	6,24E-06	1,42	0,1540	0,00392							0,77	0,91
	0,00391	6,24E-06	1,65	0,2383		0,027	0,5812	0,8350	0,9490			0,93	0,96

		A	DE-Equilib			ADE	E-Two-Site	Nonequili	ibriun	n			
Е	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
iu	0,00391	6,24E-06	1									-41,96	0,50
ith	0,00391	6,24E-06	1,14	0,0513								0,29	0,64
	0,00391	6,24E-06	1,13	0,0477	0,00338							0,81	0,78
	0,00391	6,24E-06	2,36	0,4986		0,003	0,0942	0,4780	0,4590			0,82	0,78

		Α	DE-Equilib		ADE	E-Two-Site	Nonequili	briun	n				
B	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	$\mu_2$	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
Ŀ.	0,00391	6,24E-06	1									-0,88	0,47
atı	0,00391	6,24E-06	1,10	0,0367								0,30	0,91
Ž	0,00391	6,24E-06	1,09	0,0330	0,00426							0,92	0,95
	0,00391	6,24E-06	1,65	0,2383		0,009	0,1268	0,6560	0,6440			0,98	0,98

		A	DE-Equilib	orium			ADE	E-Two-Site	Nonequili	briur	n		
Е	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	$\mu_1$	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
iu	0,00391	6,24E-06	1		0							-139,20	0,77
al	0,00391	6,24E-06	1,60	0,2200	0							-113,50	0,33
Х	0,00391	6,24E-06	1,07	0,0257	0,0199							0,99	0,99
	0,00391	6,24E-06	683,00	250,0492		3E-05	0,0001	0,0016	2,5500			0,99	0,99

Fortsetzung Tabelle A5

		A	DE-Equilik	prium			AD	E-Two-Site	Nonequil	ibriur	n		
~	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	µ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
E C	0,00391	6,24E-06	1		0							-1,44	0,00
S	0,00391	6,24E-06	1,29	0,1063	0							0,95	0,95
•	0,00391	6,24E-06	1,29	0,1063	0,00082							0,97	0,97
	0,00391	6,24E-06											

		ADE-Eq	luilibrium				ADE	- I wo-Site					
σ	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
ri	0,00503	6,73E-06	1,00									-3,82	0,18
Chlo	0,00503	6,73E-06	1,13	0,0305								-1,36	0,67
	0,00503	6,73E-06	1,12	0,0282	0,0078							0,44	0,70
	0,00503	6,73E-06	1,42	0,0986		0,0399	0,1784	0,757	1,370			0,97	0,97
	0,00503	6,73E-06	1,42	0,0986		0,0398	0,1818	0,758	1,360	1,00E-07	1,00E-07	0,97	0,97

Tabelle A 6: Modellparameter und Gütemaße für Modellierung der Mittelsandsäule.

		ADE-Eq	uilibrium	)			ADE	-Two-Site	Nonequi	librium			
Bromid	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
	0,00503	6,73E-06	1,00									-3,39	0,21
	0,00503	6,73E-06	1,13	0,0305								-1,20	0,66
	0,00503	6,73E-06	1,12	0,0282	0,0075							0,41	0,69
	0,00503	6,73E-06	1,39	0,0916		0,0445	0,1767	0,769	1,420			0,97	0,97
	0,00503	6,73E-06	1,39	0,0916		0,0436	0,1660	0,766	1,410	1,00E-07	1,00E-07	0,97	0,98

		ADE-Eq	uilibrium				ADE	-Two-Site	Nonequi	librium			
	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
at	0,00503	6,73E-06	1,00									-4,32	0,15
Nitr	0,00503	6,73E-06	1,14	0,0329								-1,64	0,64
	0,00503	6,73E-06	1,13	0,0305	0,0082							0,39	0,67
	0,00503	6,73E-06	1,43	0,1010		0,0405	0,1686	0,750	1,450			0,96	0,96
	0,00503	6,73E-06	1,43	0,1010		0,0408	0,1753	0,752	1,440	7,98E-03	1,00E-07	0,96	0,96

		ADE-Eq	uilibrium	1			ADE	-Two-Site	Nonequi	librium			
	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
Sulfat	0,00503	6,73E-06	1,00									-6,87	0,01
	0,00503	6,73E-06	1,18	0,0423								-1,97	0,65
	0,00503	6,73E-06	1,17	0,0399	0,0082							0,35	0,71
	0,00503	6,73E-06	1,53	0,1244		0,0340	0,2292	0,733	1,380			0,94	0,94
	0,00503	6,73E-06	1,54	0,1268		0,0331	0,2357	0,732	1,360	1,00E-07	1,00E-07	0,94	0,94

#### Fortsetzung Tabelle A6

		ADE-Equilibrium						-Two-Site	Nonequi	librium			
Fluorid	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	µ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
	0,00503	6,73E-06	1,00									-25,80	0,04
	0,00503	6,73E-06	2,28	0,3005								-2,45	0,45
	0,00503	6,73E-06	2,15	0,2700	0,0092							0,70	0,88
	0,00503	6,73E-06	2,36	0,3193		0,0984	0,0005	0,424	13,300			0,52	0,55
	0,00503	6,73E-06	2,34	0,3146		0,0202	0,8481	0,913	0,408	6,73E-01	1,00E-07	0,73	0,87

		ADE-Equilibrium						-Two-Site	Nonequil	ibrium			
Lithium	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
	0,00503	6,73E-06	1,00									-6,10	0,05
	0,00503	6,73E-06	1,18	0,0423								-2,47	0,59
	0,00503	6,73E-06	1,16	0,0376	0,0104							0,47	0,63
	0,00503	6,73E-06	1,59	0,1315		0,0340	0,1504	0,695	1,610			0,96	0,98
	0,00503	6,73E-06	1,50	0,1174		0,0393	0,2020	0,734	1,560	1,53E-01	1,00E-07	0,97	0,97

		ADE-Eq	uilibrium				ADE	-Two-Site	Nonequi	librium			
٦	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
In	0,00503	6,73E-06	1,00									-5,76	0,03
Natri	0,00503	6,73E-06	1,19	0,0446								-2,23	0,55
	0,00503	6,73E-06	1,17	0,0399	0,0100							0,36	0,58
	0,00503	6,73E-06	1,56	0,1315		0,0382	0,1866	0,708	1,730			0,98	0,98
	0,00503	6,73E-06	1,54	0,1268		0,0397	0,1929	0,717	1,720	3,86E-02	1,00E-07	0,98	0,98

		ADE-Eq	uilibrium				ADE	-Two-Site	e Nonequil	librium			
Kalium	v [m/h]	D [m²/h]	R	K <sub>d</sub>	μ	α	f	β	ω	μ <sub>1</sub>	μ <sub>2</sub>	Nash-Sutcliffe	Bestimmtheitsmass
	0,00503	6,73E-06										-250,77	0,04
	0,00503	6,73E-06	2,01	0,2371								-105,58	0,19
	0,00503	6,73E-06	1,85	0,1996	0,0214							-0,23	0,82
	0,00503	6,73E-06	7,15	1,4438		0,0045	0,1211	0,244	2,410			0,37	0,58
	0,00503	6,73E-06	1,95	0,2230		0,0725	0,0004	0,513	6,840	1,27E+00	1,00E-07	0,67	0,63

Anhang

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Ch. Leibundgut und Dr. Ch. Külls für die Bereitstellung des Diplomarbeitsthemas und die Betreuung dieser Diplomarbeit danken.

Besonderer Dank gilt Gunter Adolph, der mir als zuständiger Betreuer, für Fragen und Anregungen immer zur Seite stand.

Desweiteren gilt mein Dank folgenden Personen, die mich während der Diplomarbeit unterstützt haben:

Andrea Schmitz, die mich während der Ionenanalyse betreute und Emil Blattmann, der mir bei Fragen und beim Versuchsaufbau hilfreich zur Seite stand.

Jochen Wenninger, der die Analyse der Deuteriumproben durchführte.

Meiner Schwester und Julian Klaus, die mir durch das Korrekturlesen meiner Arbeit sehr hilfreich waren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und immer für mich da waren.

### Ehrenwörtliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Axel Birkholz

Freiburg, den 20. Juni 2007