

**Konkurrierende Diffusion geladener
Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Kerstin Kremer
aus Köln

Bonn 2012

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Reichert
2. Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille
Tag der Promotion: 19.10.2012
Erscheinungsjahr: 2012

Kurzfassung

Für allgemein gültige Aussagen bezüglich der konkurrierenden Diffusion in Festgesteinen wurden Batch- und Diffusionszellenversuche an europäischen und israelischen Kreidekalkproben für verschiedene anorganische und organische Tracer durchgeführt.

Die organischen Tracer Tribromoneopentyl-Alkohol (TBNPA), o-Xylol und Naphthalin zeigen abhängig vom Gesteinstyp eine geringe bis deutliche Sorptionstendenz, die bei der dänischen, weißen israelischen und deutschen Kreide durch lineare Henry-Isothermen mit Verteilungskoeffizienten von $< 0,1$ bis maximal $0,3$ l/kg gut beschrieben werden kann. Aufgrund der Art und Größe des organischen Kohlenstoffanteils mit $0,92$ Gew.-% fand bei den organischen Tracern in der grauen israelischen Kreide im Vergleich zu den anderen Kreidekalkproben eine deutlich höhere Festlegung mit Verteilungskoeffizienten von $3,5$ bis 31 l/kg durch ungleichwertige Sorptionsmechanismen wie *pore-filling* im niedrigen und *partitioning* im hohen Konzentrationsbereich statt.

Bei den Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Matrixdiffusion einzelner Ionenpaare konnte für Bromid eine Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten bei Erhöhung der Ionenstärke um ca. eine Zehnerpotenz in der wässrigen Phase festgestellt werden. Dieser Trend ist infolge der faziellen Heterogenität hinsichtlich der Variabilität der Porosität, aber auch wegen Mikrorissen besonders innerhalb der fragilen dänischen Kreide und der gegebenen Messgenauigkeit nicht quantifizierbar. Im Gegensatz dazu konnten bei Versuchsreihen zur Untersuchung einer wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe keine Änderungen des diffusiven Verhaltens beobachtet werden.

Vergleichbar zu den Ergebnissen zum Einfluss der Ionenstärke erbrachten die Versuche zur Beeinflussung der Diffusion organischer Grundwasserinhaltsstoffe durch variierende Hintergrundionenaktivitäten für TBNPA zumeist eine Zunahme der Diffusi-

vität bei Erhöhung der Gesamtionenaktivität. Hingegen lassen o-Xylol und Naphthalin keine Beeinflussung der Diffusion in Abhängigkeit von der Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase erkennen. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten liegen zwischen $6,93\text{E-}08$ und $4,26\text{E-}06 \text{ cm}^2/\text{s}$. Unter gleichen Versuchsbedingungen führen hohe Abweichungen in der Porosität der Kreideproben eines Standortes (30 und 45 %) zu deutlichen Unterschieden der Diffusivitäten um ca. eine Größenordnung.

Der im Projektkontext bestimmte Zementationsfaktor m der Kreidekalkproben liegt bei 2,31.

Der Einfluss der ionaren Hintergrundionenaktivität auf die effektiven Diffusionskoeffizienten organischer Schadstoffe kann für TBNPA quantitativ über entsprechende Vorfaktoren a in Archie's Gesetz ausgewertet werden. Abhängig von der Ionenaktivität liegt a bei 1,3 (ohne Hintergrund), 1,73 (0,04 M KCl) und 1,86 (1 M KCl). Zur Minimierung der Prognoseunsicherheit zeigte der neutrale Referenztracer Deuteriumoxid erwartungsgemäß keine Veränderung seines effektiven Diffusionskoeffizienten.

Für die Tracer Bromid und TBNPA wurden exemplarisch Fallstudien durchgeführt. Anhand der mit *HydroSphere*[®] modellierten Durchbruchkurven war bei Erhöhung der Ionenstärke um ca. eine Zehnerpotenz eine leichte Änderung im Transportverhalten von Bromid zu beobachten. Höhere Bromidausgangslösungen bewirkten eine Erhöhung der maximalen Konzentration sowie ein etwas verzögertes Ansteigen der Konzentration. Während der Kontaminationsphase findet eine verstärkte Diffusion in die Matrix; nach Entfernung der Schadstoffquelle eine verstärkte Rückdiffusion statt. Die in den Laborexperimenten mit TBNPA nachgewiesene, quantifizierte Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Hintergrundionenaktivität führt bei den Parameterstudien meist zu einer deutlichen Erniedrigung des Durchgangsmaximums am Beobachtungspunkt und zu einer erhöhten Diffusion des TBNPA in die Matrix. Dieser Effekt ist auf die höhere beziehungsweise schnellere Diffusivität in höher molaren Lösungen zurückzuführen, wodurch die Tracerkonzentration in der Kluft zunächst schneller abnimmt und die Rückdiffusion aufgrund des höheren Konzentrationsgradienten nachhaltiger ausfällt. In Ergebnis ist festzustellen, dass die aus den im Labor gewonnenen Daten abgeleiteten Aussagen zu den untersuchten Einflüssen auf die

Matrixdiffusion hochporöser Kalkgesteine durch die numerischen Modellierungen bestätigt werden.

Abstract

Batch tests and through-diffusion experiments were performed on chalk samples from Europe and Israel with inorganic and organic tracers to obtain general accepted statements about the competing matrix diffusion in bedrock.

The organic tracer tribromoneopentyl-alcohol (TBNPA), xylene and naphthalene show low to high sorption capacities depending on the chalk samples. Linear sorption isotherms are observed for the white Israeli, the Danish and German chalk with distribution coefficients K_d between < 0.1 and 0.3 l/kg. In contrast, the sorption isotherm of gray Israeli chalk is non-linear and the retardation is significantly higher (K_d : 3.5 - 31 l/kg) due to the type and dimension of the organic carbon quotient of 0.92 weight-%. This can be explained by unequal sorption mechanisms like pore-filling at low and partitioning at high concentration area.

Laboratory experiments to quantify the concentration dependence on the matrix diffusion determine an increase of the effective diffusion coefficient D_e for bromide with higher ionic strength by about an order of magnitude. In consideration of the facial heterogeneity regarding the variability of the porosity or microfractures particular within the Danish chalk and of the measurement precision this trend is not quantifiable. Contrary to expectations, multi-tracer tests to prove the interaction of the diffusion of ionic groundwater solutes do not show any deviations to the theoretically estimated D_e .

In most cases, varying background concentrations in experiments on the impact of the diffusion of organic tracers show an increase of D_e for TBNPA with higher ionic activity. A result comparable to the influence of ionic strength on D_e . On the other hand, for xylene and naphthalene no deviations of the ionic activity on the matrix diffusion can be recognized. The calculated values of D_e range from $6.93E-08$ to $4.26E-06$ cm^2/s . Under the same conditions high deviations of one chalk site's porosity (30 und

45 %) cause explicit differences of D_e by about an order of magnitude.

The chalk specific exponent m amounts to 2.31.

The influence of ionic background activity on the diffusion of organic tracers can be quantified for TBNPA by an extension term a to *Archie's* law. Depending on the ionic activity, a amounts to 1.3 (no background), 1.73 (0.04 M potassium chloride) and 1.86 (1 M potassium chloride). As expected, the values of the neutral reference tracer deuterium oxide do not reveal any variation of D_e .

For the tracers bromide and TBNPA, exemplary case studies were carried out. Based on the breakthrough curves modeled with *HydroSphere*[®], a variation of the transport performance could be observed by an increase of the ionic strength by an order of magnitude. Superior initiation dissolutions of bromide caused an increase of the maximal concentration as well as a slightly delayed increase of the concentration. An intensified matrix diffusion and back diffusion take place during the contamination period and after removal of the pollutant source, respectively. The assured, quantified increase of the effective diffusion coefficient with raised background activity in the laboratory experiments mostly lead to an obvious reduction of the maximal culmination at the observation point and to an increased matrix diffusion of TBNPA in the parameter study. This effect trace back to higher and respectively faster diffusivity in higher molar dissolutions whereby the tracer concentration in the fracture initially decreases faster and the back diffusion turns out sustainable due to a higher concentration gradient. The results of numerical modeling verify the conclusions drawn from the obtained laboratory data about the various influence on matrix diffusion in highly porous chalk.

Danksagung

Zu Anfang möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung der vorliegenden Dissertation beigetragen haben. In erster Linie möchte ich Frau Prof. Dr. Barbara Reichert für die konstruktiven Anregungen, die Herstellung wissenschaftlicher Kontakte und das mir gewährte Vertrauen in der Bearbeitung des interessanten Themas danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des 2. Gutachters sowie bei den weiteren Mitgliedern der Promotionskommission für ihre verbindliche Bereitschaft, zu diesem Zweck zur Verfügung zu stehen.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes for Groundwater Studies (IGS), University of the Free State (UFS), Südafrika, des Institutes für Pflanzenernährung der Universität Bonn, des Helmholtz Zentrums München, des Lehrstuhls für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe und des Steinmann-Institutes für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn, die mich bei Fragen zu Computerprogrammen und Messgeräten, der Bereitstellung, Beschaffung und Wartung von Laborausstattung, der Bearbeitung von Abbildungen und der Analytik tatkräftig unterstützt haben sowie für die stetige Hilfsbereitschaft und das freundschaftliche Arbeitsklima. Ausdrücklich möchte ich mich bei Herrn Dr. Horst Wörmann bedanken, der neben den Messungen am Gaschromatographen immer ein sehr hilfsbereiter und geduldiger Ansprechpartner war und sich in vielen Gesprächen mit ihm neue Aspekte ergaben. Der Feinmechanik-Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Bonn danke ich für die Herstellung der Diffusionszellen aus V5A-Stahl.

Bei den Diplomanden, Herrn Jens Mellows und Herrn Christian Steenpass möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die eifrige Unterstützung bei der Bearbeitung der gestellten Fragestellungen besonders bedanken.

Ferner möchte ich mich insbesondere bei der Minerva Stiftung und bei Herrn Prof. Dr. Eilon Adar für die Ermöglichung meines mehrwöchigen Aufenthaltes am Zuckerberg Institute for Water Research within the Jacob Blaustein Institutes for Desert Research at the Sede Boqer Campus of the Ben-Gurion University of the Negev, Israel, durch die gewährte finanzielle Unterstützung und die wissenschaftliche Begleitung bedanken. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Eilon Adar sowie weiteren Wissenschaftlern möchte ich ausdrücklich für die hervorragende Zusammenarbeit und die großartige Gastfreundschaft danken. Diese war durch die diversen Gespräche, Seminare und Exkursionen - u.a. zum Kreidestandort Ramat Hovav - wissenschaftlich und kulturell sehr interessant und lehrreich und hat mir darüber hinaus einen guten Einblick in die Problematik dieser Region vermittelt.

Frau Dr. Annette Wefer-Roehl und Herrn Dr. Kai Witthüser gilt mein Dank für die stetige Bereitschaft, bei allen Fragen zu Batch- und Diffusionsversuchen fachlich unterstützend zur Verfügung zu stehen.

Zudem danke ich Herrn Rob McLaren vom Department of Earth and Environmental Science, University of Waterloo, Ontario, Canada, für die Nutzung des Softwarepaketes *HydroSphere*® für die durchgeführten Modellierungen. Ebenso gilt mein Dank den Vereinigten Kreidewerken Dammann KG für die Überlassung der deutschen Gesteinsproben für die Laborversuche und dem Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie für die digitalen geologischen Karten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gilt mein Dank für die Förderung des Projektes RE 1207/4.

Meinem Amtsleiter des Umwelt- und Verbraucherschutzamtes der Stadt Köln, Herrn Prof. Dr. Ernst Drösemeier, danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit, das freundschaftliche Betriebsklima und die stetige Hilfsbereitschaft.

All denjenigen, die nicht namentlich erwähnt wurden, gilt ebenso mein Dank für die zahlreichen wertvollen Diskussionen, Anregungen und neuen Impulse zur Lösung der aufgetretenen Fragestellungen und Knackpunkte.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich von Herzen für das Korrekturlesen, die guten Ratschläge und die grenzenlose Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	vi
Danksagung	viii
Inhaltsverzeichnis	x
Abbildungsverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xiv
Symbole und Abkürzungen	xv
1 Einleitung	1
1.1 Problematik	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Gliederung und Aufbau	3
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Stofftransport im dual-porösen Medium	4
2.2 Prozesse im dual-porösen Medium	6
2.2.1 Advektion	8
2.2.2 Dispersion	9
2.2.3 Diffusion	10
2.2.4 Sorption	15
2.2.5 Abbau	20
3 Materialien	21
3.1 Geologischer Rahmen	21
3.2 Lokalität der Kalksteinstandorte	23
3.2.1 Dänische Kreide	23
3.2.2 Israelische Kreide	26
3.2.3 Deutsche Kreide	30
3.3 Verwendete Tracer	33
3.3.1 Deuteriumoxid	35

3.3.2	Ionen	36
3.3.3	Tribromoneopentyl-Alkohol - TBNPA	36
3.3.4	LNAPL und DNAPL	38
4	Methodik	40
4.1	Diffusionszellenversuche	40
4.2	Begleitende Untersuchungen	50
4.2.1	Porositätsbestimmung	51
4.2.2	Charakterisierung der untersuchten Kreideproben	54
4.3	Batchversuche	57
4.4	Parameterstudien	58
5	Ergebnisse	61
5.1	Begleitende Untersuchungen	61
5.1.1	Porosität	61
5.1.2	Charakterisierung der untersuchten Kreideproben	62
5.1.3	Mikrobiologie	65
5.1.4	Auswahl der zu untersuchenden Ionenpaare	66
5.2	Batchversuche	67
5.3	Diffusionszellenversuche	71
5.3.1	Abschätzung molekularer Diffusionskoeffizienten	71
5.3.2	Auswertung der Diffusionszellenversuche	72
5.3.3	Zusammenfassung und Diskussion	93
5.4	Parameterstudien	96
6	Zusammenfassung und Ausblick	102
6.1	Zusammenfassung	102
6.2	Ausblick	106
	Literaturverzeichnis	109
	Anhang	119

Abbildungsverzeichnis

2.1	Transportprozesse in einem hochporösen Kluftgrundwasserleiter	7
3.1	Ausbisskarte der Kreidekalkvorkommen in Europa und Satellitenansicht des Schreibkreidesteinbruchs in Dänemark	24
3.2	Lage des Sigerslev Steinbruchs am Stevns Klint	25
3.3	Kleiner Ausschnitt der geologischen Karte of Northern Negev	26
3.4	Kluftsystem der eozänen Kreide der Avdat Gruppe	27
3.5	Industriegebiet Ramat Hovav	28
3.6	Verdunstungsbecken in Ramat Hovav	28
3.7	Geologisches Profil im Bereich des Industriekomplexes Ramat Hovav in der nördlichen Negev-Wüste	29
3.8	Industriegebiet Ramat Hovav (Satellitenausschnitt)	29
3.9	Ausbisskarte der Kreidekalkvorkommen in Europa und Satellitenansicht des Kreidesteinbruchs in Deutschland	30
3.10	Lage des deutschen Steinbruchs Söhlde	32
3.11	Monitoringpunkte im Industriegebiet Ramat Hovav (Satellitenausschnitt)	37
4.1	Prinzip einer Diffusionszelle	41
4.2	Diffusionszellen aus V5A-Stahl für Versuche mit flüchtigen Substanzen	43
4.3	Verlauf der Konzentrationsentwicklung innerhalb der Messzelle	48
4.4	Für die Fallstudien verwendetes Finite-Differenzen-Netz	59
5.1	Gipseinschaltung in weißer israelischer Kreide	67
5.2	Henry-Isothermen für TBNPA, o-Xylol und Naphthalin für alle vier Krei- deproben	68
5.3	Durchbruchkurve für TBNPA in grauer israelischer Kreide	70
5.4	Bromid-Durchbruchkurven in weißer israelischer Kreide unterschiedli- cher Porositäten	75
5.5	Durchbruchkurven für Deuteriumoxid und Bromid in deutscher Kreide .	77
5.6	Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität	87
5.7	Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität für die Diffusions- zellenversuche mit o-Xylol	88
5.8	Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität für die Diffusions- zellenversuche mit Naphthalin	89

5.9	Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität mit <i>Archie's</i> Gesetz für die Diffusionszellenversuche mit TBNPA	91
5.10	Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität mit <i>Archie's</i> Gesetz für die Diffusionszellenversuche mit TBNPA in weißer israelischer Kreide	92
5.11	Bromid-Durchbruchkurven mit zwei Ionenstärken in dänischer Kreide . .	97
5.12	Bromid-Durchbruchkurven mit variablen Ionenstärken in weißer israelischer und deutscher Kreide	98
5.13	Bromid-Durchbruchkurven in deutscher und dänischer Kreide	99
5.14	Bromid-Durchbruchkurven mit und ohne Hintergrund in deutscher Kreide	100
5.15	TBNPA-Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Hintergrundionenaktivitäten in grauer israelischer Kreide	101
1	Technische Konstruktionspläne für V5A-Stahlzelle	126

Tabellenverzeichnis

2.1	K_{ow} -Werte für ausgewählte organische Verbindungen	19
3.1	Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Tracer . .	34
4.1	Analyseverfahren und Bestimmungsgrenzen der verwendeten Tracer . .	45
4.2	Analytische Methoden für die einzelnen organischen Tracer am Gaschromatographen	47
5.1	Mineralogische Zusammensetzung der vier Kreideproben	63
5.2	Ergebnisse der Elutionstests - Anionen	66
5.3	Verteilungskoeffizienten (Henry-Isotherme) der untersuchten Stoffe für alle vier Kreidetypen	69
5.4	Abschätzung der molekularen Diffusionskoeffizienten der innerhalb der Laborversuche verwendeten Tracer	71
5.5	Kennwerte der Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid mit zwei Ausgangskonzentrationen in weißer israelischer Kreide	74
5.6	Kennwerte ausgewählter Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid unterschiedlicher Ionenstärke in weißer israelischer und deutscher Kreide	78
5.7	Kennwerte ausgewählter Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid unterschiedlicher Ionenstärke in grauer israelischer Kreide	79
5.8	Kennwerte von Diffusionszellenversuchen aller vier Kreiden mit Bromid mit und ohne Hintergrund	82
5.9	Kennwerte von Multitracer-Diffusionszellenversuchen aller vier Kreiden mit Bromid und Chlorat	83
5.10	Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit TBNPA mit und ohne Hintergrund in den vier Kreideproben	84
5.11	Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit o-Xylol mit und ohne Hintergrund in den vier Kreideproben	85
5.12	Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit Naphthalin mit und ohne Hintergrund in den vier Kreideproben	86
1	Daten aller ausgewerteten Diffusionszellenversuche ohne Deuteriumoxid	120
2	Daten aller ausgewerteten Diffusionszellenversuche mit Deuteriumoxid	125

Symbole und Abkürzungen

Große Buchstaben

A	Fläche der Gesteinsscheibe	$[L^2]$
A	Querschnittsfläche	$[L^2]$
C^*	Konzentration im Porenwasser der Matrix	$[ML^{-3}]$
\tilde{C}	Mittlere Konzentration im mobilen Kluftwasser	$[ML^{-3}]$
C_0	Konzentration in der Vorratszelle	$[ML^{-3}]$
C_0	Ausgangskonzentration vor dem Batchen	$[ML^{-3}]$
C_l	Stoffkonzentration in der Gleichgewichtslösung	$[ML^{-3}]$
C_{max}	Maximale Sorptionskapazität des Sorbenten	$[-]$
C_s	Sorbierte Stoffmenge bezogen auf das trockene Feststoffgewicht	$[MM^{-1}]$
D'	Relative Diffusivität	$[-]$
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient	$[L^2T^{-1}]$
D_{h_l}	Longitudinale Dispersion	$[L^2T^{-1}]$
D_{h_t}	Transversale Dispersion	$[L^2T^{-1}]$
D_e	Effektiver Diffusionskoeffizient	$[L^2T^{-1}]$
$D_{h_{ij}}$	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	$[L^2T^{-1}]$
D_j^0	Selbstdiffusion des Ions	$[L^2T^{-1}]$
D_m	Molekularer Diffusionskoeffizient	$[L^2T^{-1}]$
D_p	Porendiffusionskoeffizient	$[L^2T^{-1}]$
F	Faradaykonstante	$[TIN^{-1}]$
F_f	Formationsfaktor	$[-]$
G	Geometriefaktor	$[-]$
J_d	Diffusiver Massenstrom	$[ML^2T^{-1}]$
K_B	Boltzmann-Konstante	$[L^2MT^{-3}]$
K_d	Verteilungskoeffizient	$[L^3M^{-1}]$
K_d	Verteilungskoeffizient der Matrix	$[L]$

K_f	Sorptionskonstante	[-]
K_l	Langmuir-Koeffizient	$[L^3 M^{-1}]$
K_{oc}	Organischer Kohlenstoff/Wasser- Verteilungskoeffizient	[-]
K_{ow}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient	[-]
M	Injizierte Tracermasse	[M]
M	Molare Masse	$[MN^{-1}]$
N	Sorptionsexponent	[-]
P_e	Pecletzahl	[-]
Q	Durchfluss/Volumenstrom	$[L^3 T^{-1}]$
Q	Fließrate durch das System	$[L^3 T^{-1}]$
R	Molare Gaskonstante	$[L^2 M T^{-3} N^{-1}]$
R	Retardationsfaktor	[-]
R_p	Retardationskoeffizient der Matrix	[-]
R_f	Retardationskoeffizient der Kluftoberfläche	[-]
S	Spezifische silikatische Oberfläche	$[L^2 M^{-1}]$
S_w	Maximale Wasserlöslichkeit	$[ML^{-3}]$
T	Temperatur	[K]
V	Volumen der Probe	$[L^3]$
V	Volumen der Messzelle	$[L^3]$
V_b	Volumen der Stofflösung	$[L^3]$
V_f	Volumen des mobilen Kluftwassers	$[L^3]$
V_k	Volumen der Körner des Bodens	$[L^3]$
V_m	Molares Volumen	$[L^3 N^{-1}]$
X	Entfernung zwischen Eingabe- und Entnahmestelle	[L]
$ Z_j $	Absolutwert der Ionenladung	[C]

Kleine Buchstaben

a	Diffusionsparameter	[L]
a	Empirischer Faktor	[-]
a, b	Konstanten	[-]
b	Mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite	[L]
d	Dicke der Gesteinsscheibe	[L]
f_{oc}	Organisch gebundener Kohlenstoff bezogen auf das Feststoffgewicht	[-]
g	Erdbeschleunigung	$[LT^{-2}]$
dh/dl	Hydraulischer Gradient	[-]
i, j	Laufindizes der Richtungen (x, z)	[-]

k_f	Durchlässigkeitsbeiwert	$[LT^{-1}]$
h	Standrohrspiegelhöhe	$[L]$
m	Zementationsfaktor	$[-]$
m_d	Trockenmasse	$[M]$
m_w	Masse des im Boden vorhandenen Wassers	$[M]$
m_t	Feststoffgewicht, trocken	$[M]$
r_m	Effektiver Molekülradius	$[L]$
r_w	Bohrlochradius	$[L]$
t_0	Mittlere Verweilzeit im System	$[T]$
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	$[-]$
t_i	Beginn der stationären Phase	$[T]$
t_{lag}	Lag time	$[T]$
u	Integrationsvariable	$[-]$
v_a	Mittlere Abstandsgeschwindigkeit	$[LT^{-1}]$
\tilde{v}_a	Mittlere Fließgeschwindigkeit	$[LT^{-1}]$
v_f	Filtergeschwindigkeit	$[LT^{-1}]$
w	Wassergehalt	$[Gew. - \%]$

Griechische Buchstaben

α	Kapazitätsfaktor	$[-]$
$\alpha_{l,t}$	Dispersionslängen	$[L]$
δ	Konstriktivität	$[-]$
ε	Matrixporosität	$[-]$
ε_e	Effektive Porosität	$[-]$
ε_t	Transportwirksame Porosität	$[-]$
ε_d	dead-end-Porosität	$[-]$
η	Dynamische Viskosität	$[L^{-1}MT^{-1}]$
λ	Zerfallskonstante oder Abbaurate	$[-]$
λ_j	Grenz-Äquivalent-Leitfähigkeit des Ions	$[C]$
∇h	Gradient der Standrohrspiegelhöhe	$[-]$
ν	Kinematische Viskosität	$[L^2T^{-1}]$
τ	Tortuosität	$[-]$
τ_{f2}	Tortuositätsfaktor der Kluft (ca. 1,5)	$[-]$
ρ_d	Trockendichte	$[ML^{-3}]$
ρ_s	Korndichte	$[ML^{-3}]$
σ	Leitfähigkeit des gesättigten Gesteins	$[SL^{-1}]$
σ_0	Leitfähigkeit der Porenlösung	$[SL^{-1}]$

Diverse Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AS	Autosampler
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
C_{anorg}	anorganisch gebundener Kohlenstoff
C_{ges}	Gesamtkohlenstoffgehalt
C_{org}	organisch gebundener Kohlenstoff
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DBNPG	Dibromoneopentyl-Glycol
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid
DSDP	Deep Sea Drilling Project
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EG	Eluentengenerator
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GTK5	<i>Grotan</i> [®] TK 5
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Ionenchromatographie
IGS	Institute for Groundwater Studies
KW	Kohlenwasserstoffe
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
LNAPL	Light Non Aqueous Phase Liquids
m.F.	mittlerer Fehler
MS	Massenspektrometrie
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PDMS	Polydimethylsiloxan
RDA	Röntgendiffraktometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SPME	Solid Phase Micro Extraction
TBNPA	Tribromoneopentyl-Alkohol

TGA	Tübinger Gemeinschaftliche Arbeiten	
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff oder engl.: total organic carbon	
UFS	University of the Free State	
USEPA	US Environmental Protection Agency	
WGK 1	Wassergefährdungsklasse 1: schwach wassergefährdend	
WGK 2	Wassergefährdungsklasse 2: wassergefährdend	
$\underline{1}$	Einheitsmatrix	[-]
$\bar{\nabla}$	Nabla-Operator	
$\nabla(\text{Skalar})$	$= \text{grad}() = \frac{\partial()}{\partial x}, \frac{\partial()}{\partial y}, \frac{\partial()}{\partial z}$	

1 Einleitung

1.1 Problematik

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten hochporösen Kalkgesteine stammen aus einem dänischen, israelischen und deutschen Kluftgrundwasserleiter. Hier nimmt der Matrixporenraum mit einer hohen Porosität trotz einer geringen Matrixdurchlässigkeit am Schadstofftransport durch die Diffusion von den Klüften in die Matrix teil (z.B. Grathwohl 1998) und stellt dabei einen wesentlichen Retardationsprozess dar. Kreideformationen wurden angesichts der niedrigen Matrixdurchlässigkeit aufgrund kleiner Porendurchmesser lange Zeit als natürliche geologische Barriere angesehen, um den Transport gelöster Stoffe von der Geländeoberfläche ins Grundwasser zu verhindern (Wefer-Roehl et al. 2002).

Am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn sowie am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe wurden in Vorarbeiten im Rahmen eines europäischen (*Fracflow*) sowie eines durch die israelischen Universitäten Hebrew, Jerusalem, und Ben-Gurion, Negev, geförderten Forschungsprojektes (*Fracflux*) signifikante Veränderungen dieser Barrierefunktion durch eine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe im Rahmen von Laborexperimenten mit Kreidegesteinen festgestellt (Bansemer 2000, Witthüser 2002). Der innerhalb der Laborversuche eingesetzte, neutrale Referenztracer Deuteriumoxid wies dagegen keine Abweichungen auf.

Der Stofftransport in geklüftet-porösen Medien ist neben Forschungen in der Erdöl-Geologie oder zu Sanierungskonzepten sowie für zur Trinkwasserversorgung genutzten Aquiferen (z.B. Witthüser et al. 2001, Polak et al. 2002, Gerik 2003) insbesondere vor dem Hintergrund der Endlagerung radioaktiver Stoffe (z.B. Neretnieks 1980, Baltes

et al. 1999, Ohlsson et al. 2002) in den letzten vier Jahrzehnten eingehend untersucht worden. Verschiedene Effekte können zu einer Veränderung oder gar zu einem Versagen der Barrierefunktion führen. Zu diesen Phänomenen zählt u. a. das *channeling* (z.B. Dykhuizen 1992). Hierbei kann es aufgrund der Variation der Kluftöffnungsweiten zu erhöhten wie auch verminderten Diffusivitäten kommen. Daneben weist Frick (1993) darauf hin, dass es zu einer deutlichen Erniedrigung der effektiven Diffusionskoeffizienten für Kationen und einer geringen Zunahme der Diffusivitäten für Anionen bei einer Erhöhung der Ionenstärke in der wässrigen Phase kommt (s. auch Bansemer 2000). Bislang ist kein zufriedenstellendes Erklärungskonzept für den Effekt der wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion von Ionen in porösen Medien bekannt. Ein potentieller Ansatz ist z.B. eine Verkleinerung der diffusen Doppelschichten an den Mineraloberflächen bei höherer Ionenstärke mit entsprechend erhöhten transportwirksamen Porositäten (Gouy-Chapman-Theorie, Morel 1983).

1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand von Laborversuchen den Einfluss der Ionenaktivität der diffundierenden Stoffe sowie der gesamten wässrigen Phase auf die Diffusion in hochporösen Kalkgesteinen zu quantifizieren und existierende Abschätzverfahren zur Prognose effektiver Diffusionskoeffizienten zu erweitern (Witthüser 2002). Daneben soll das Vorhaben die stoff- und milieuspezifische Prognose der Matrixdiffusion bzw. des Stofftransportes verbessern und somit einen wichtigen Beitrag bei der Bewertung von Umweltmaßnahmen in kontaminierten Kluftgrundwasserleitern leisten.

Für die Laborversuche wurden europäische und israelische Kalksteine verwendet, um allgemein gültige Aussagen bezüglich der „konkurrierenden Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen“ treffen zu können.

1.3 Gliederung und Aufbau

Das Arbeitsprogramm wurde entsprechend der Zielsetzung in drei experimentelle Versuchsphasen zur quantitativen Beschreibung des Einflusses der Ionenstärke, der wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe sowie der Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der ionaren Hintergrundkonzentration gegliedert. Die Laborexperimente sollen im Rahmen der Darstellung zunächst fortlaufend theoretisch ausgewertet und im Anschluss die Bedeutung der einzelnen Parameter für die Matrixdiffusion sowie insbesondere den Stofftransport in hochporösen Kluftgrundwasserleitern mittels Parameterstudien für die einzelnen Kreidegesteine exemplarisch aufgezeigt werden.

In Kapitel 2 erfolgt nach dem Stand der Forschung eine Beschreibung der Transportprozesse in dual-porösen Medien. Daran anschließend werden in Kapitel 3 die innerhalb der Laborversuche verwendeten Gesteinsproben der europäischen und israelischen Festgesteinsstandorte sowie die eingesetzten anorganischen und organischen Tracer erläutert. Die Durchführung und die mathematischen Grundlagen der angewendeten Laborversuche und der Modellierung sowie die Analytik werden in Kapitel 4 detailliert beschrieben. Sämtliche Untersuchungsergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt, diskutiert und in Kapitel 6 zusammenfassend bewertet. Abschließend wird ein kurzer Ausblick gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stofftransport im dual-porösen Medium

Der Stofftransport in doppelt-porösen Medien wird in den hochpermeablen Klüften im Wesentlichen durch einen schnellen advektiven Fluss und im Bereich der geringdurchlässigen porösen Matrix durch die langsame Diffusion zwischen dem mobilen Kluft- und dem in der Regel stagnierenden Matrixwasser bestimmt (z.B. Bear 1988). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten eozänen und kretazischen Kalkgesteine stammen aus einem dänischen, israelischen und deutschen Kluftgrundwasserleiter. Sie weisen allesamt eine hohe Matrixporosität von durchschnittlich 29-42% auf. Neben den für den Stofftransport dominierenden Hohlraumssystemen der Matrix- und Kluftporosität in geklüftet-porösen Medien existieren für den Kreidekalk nach Bloomfield (1999) noch die erhöhte Kluft-, gefüllte Kluft- und modifizierte Matrixporosität in Verbindung mit Klüften.

Matrixporosität

Die Matrixporosität ist nach Grisak & Pickens (1981) der Anteil der Porosität, der mit den Klüften in Verbindung steht. Eine positive Korrelation zwischen der Matrixporosität und der hydraulischen Durchlässigkeit wurde u.a. durch Hill (1984) und Brown (1987) ermittelt. Im Kreidekalk nimmt der Matrixporenraum mit einer im allgemeinen hohen Porosität von 30-40% trotz der geringen Durchlässigkeit der Matrix von 10^{-9} bis 10^{-8} m/s aufgrund der kleinen Porendurchmesser von $< 10 \mu\text{m}$ (Price et al. 1993) am Schadstofftransport durch die Diffusion von den Klüften in die Matrix teil und stellt dabei einen wichtigen Retardationsprozess dar (Bansemer 2000). Damit der Porendurchmesser durchflusswirksam ist, muss dieser mindestens 3-8 μm betragen (Lang-

guth & Voigt 2004).

Abhängig von der Ausbildung des Matrixporenraumes angrenzend an eine Kluft (Zementation, Erhöhung Porenhalsdurchmesser) nimmt die Porosität ab oder zu. Beobachtungen durch Bloomfield (1999) ergaben einen generellen Trend der Abnahme der Porosität in der näheren Umgebung von Klüften, was eine Herabsetzung des Retardationspotentials der Matrixdiffusion bedeutet (Modifizierte Matrixporosität in Verbindung mit Klüften).

Kluftporosität

Mit 0,01% haben die Klüfte im Kreidekalk nur einen geringen Anteil an der Gesamtporosität, weisen aber aufgrund von Kluftöffnungen bis zu mehreren Millimetern mit 10^{-5} bis 10^{-3} m/s eine deutlich höhere Durchlässigkeit als der Matrixporenraum auf (Price et al. 1993). Kreidekalk wäre ohne das hydraulisch wirksame Kluftnetz aufgrund der niedrigen Durchlässigkeit der Matrix ein Grundwassernichtleiter.

Kreidekalk stellt idealisiert einen dual-porösen Grundwasserleiter dar (poröse Matrix und Kluftnetzwerk). Price et al. (1993) stellten hieraus einen Zusammenhang zwischen Kluftabstand, -öffnung, Porosität und hydraulischer Durchlässigkeit her. Die Berechnung der Durchlässigkeit bzw. des Volumenstroms Q durch eine Kluft zwischen zwei ebenen planparallelen Platten basiert auf dem *cubic-law*, (Louis 1967):

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

Q	Volumenstrom
g	Erdbeschleunigung
ν	kinematische Viskosität
b	mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite
∇h	Gradient der Standrohrspiegelhöhe

Nach dem *cubic law* hat die hydraulische Kluftöffnungsweite einen großen Einfluss auf die Schadstoffausbreitung. In der Natur variieren die Kluftöffnungsweiten und es treten Makrorauigkeiten der Klüfte auf, was zu einem konzentrierten Abfluss entlang bevorzugter Fließpfade führt (sog. *channeling*, z.B. Dykhuizen 1992).

Bloomfield (1999) unterscheidet folgende Bruchsysteme innerhalb des Kreidekalks:

Schichtparallele Klüfte, die vermutlich durch Mergel- oder Flintlagen, *hardgrounds* oder aufgrund von Dichteunterschieden im Gestein entstehen und innerhalb der gesättigten Zone die vorwiegende Abflussrichtung beschreiben sowie Klüfte und Störungen.

Besonders chemische Lösungen der Kluftwände und untergeordnet Abrasion führen zu einer erhöhten Kluftporosität. Bei israelischen Kreidekalken ermittelten Weisbrod et al. (1998) eine Abrasion an den Kluftwänden, wodurch es verstärkt zu einem bevorzugten Abfluss und relativ hohen Durchlässigkeiten gekommen war.

Im Kreidekalk treten abhängig von den klimatischen Bedingungen, den überlagernden Schichten sowie der hydraulischen Tiefenentwicklung verschiedene Kluftfüllungen wie z.B. Ton (Erhöhung Sorptionspotential von anorganischen Schadstoffen), silikatisches Material, Calcit oder Gips (vgl. Abb. 5.1, Kap. 5.1.4) auf. Diese Füllungen entstehen durch Verwitterung und Ausfällung. Sie verringern die Kluftporosität und -öffnungsweite und somit die hydraulische Durchlässigkeit (Gefüllte Kluftporosität). Avigour & Bahat (1990) stellten z.B. Kluftfüllungen aus Calcitkristallen und feinem, weichem Karbonatmaterial (vereinzelt mit Fe- und Mn-Oxiden) im eozänen Kreidekalk Israels fest.

2.2 Prozesse im dual-porösen Medium

Der Stofftransport durch eine Kluft in einer gesättigten porösen Matrix wird durch einen advektiven und dispersiven Fluss, der Diffusion von der Kluft in die poröse Matrix und der Sorption der gelösten Wasserinhaltsstoffe innerhalb des Kluft-Matrix-Systems kontrolliert (Abb. 2.1).

Die mathematische Beschreibung des zweidimensionalen Transportes ist nach Tang et al. (1981) und Lever et al. (1985) gegeben durch:

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

i, j	Laufindizes der Richtungen (x, z)
R_f	Retardationskoeffizient der Kluftoberfläche
\tilde{C}	Mittlere Konzentration im mobilen Kluftwasser
\tilde{v}_a	Mittlere Fließgeschwindigkeit
$D_{h_{ij}}$	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient
C^*	Konzentration im Porenwasser der Matrix
D_e	Effektiver Diffusionskoeffizient
λ	Zerfallskonstante oder Abbaurrate

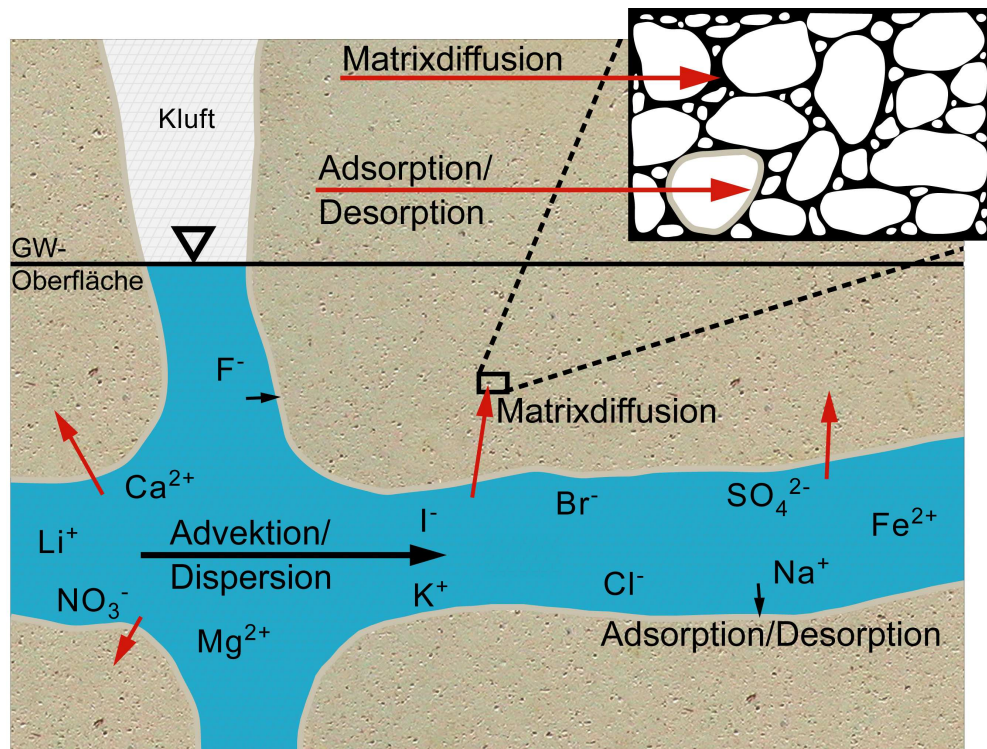


Abb. 2.1: Transportprozesse in einem hochporösen Kluftgrundwasserleiter. Hintergrund: Foto weiße israelische Kreide.

Voraussetzung für ein zuverlässiges Ergebnis ist hier eine deutliche Abgrenzung der Einflüsse der einzelnen Prozesse auf den Stofftransport (Lever & Bradbury 1985, Carrera et al. 1998).

Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der konkurrierenden Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in hochporösen Kreiden. Die Prozesse der Advektion, Dispersion sowie der radioaktive Zerfall und der biologische Abbau sind nicht Gegenstand der hier angewendeten Laboruntersuchungen und werden somit im

Folgenden nur kurz beschrieben (s. jeweilige Verweise auf weiterführende Literatur).

Die Matrixdiffusion senkrecht zur Kluftebene kann bei Vernachlässigung des advektiven, dispersiven Flusses über folgende Gleichung beschrieben werden:

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

R_p Retardationskoeffizient der Matrix
 ε Matrixporosität

2.2.1 Advektion

Die Advektion charakterisiert den Transport gelöster Wasserinhaltsstoffe entsprechend der Fließrichtung und -geschwindigkeit des Grundwassers (Fetter 1998). Dabei wird die Grundwasserströmung durch eine hydrostatische Potentialdifferenz hervorgerufen, die nach dem Gesetz von *Darcy* durch die Differenz in der hydrostatischen Höhe beschrieben werden kann (Freeze & Cherry 1979). In einem porösen Medium ist demnach der Durchfluss einer Wassermenge Q durch eine bestimmte Querschnittsfläche A proportional zum hydraulischen Gradienten dh/dl und lässt sich wie folgt bestimmen:

$$Q = -k_f \frac{dh}{dl} A \quad (2.4)$$

Q Durchfluss
 k_f Durchlässigkeitsbeiwert
 dh/dl Hydraulischer Gradient
 A Querschnittsfläche

Der Durchlässigkeitsbeiwert k_f ist abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Grundwassers, wie Dichte und Viskosität, und der hydraulischen Leitfähigkeit des Gesteins, der Permeabilität. Durch Division der Gleichung 2.4 mit der Querschnittsfläche A ergibt sich die Filtergeschwindigkeit v_f und durch weitere Division mit der effektiven Porosität die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a (Mattheß & Ubell 2003, Hölting & Coldewey 2009):

$$v_f = -k_f \frac{dh}{dl} \quad (2.5)$$

$$v_a = -\frac{k_f}{\varepsilon_e} \frac{dh}{dl} \quad (2.6)$$

- v_f Filtergeschwindigkeit
- v_a Mittlere Abstandsgeschwindigkeit
- ε_e Effektive Porosität

Unter der mittleren Abstandsgeschwindigkeit v_a wird die Geschwindigkeit verstanden, die ein Wasserteilchen bei der Bewegung von einem Ort zum anderen parallel zum hydraulischen Gradienten ohne Berücksichtigung der Fließumwege um die einzelnen Mineralkörner erreicht. In einem porösen Medium ergeben sich diese Umwege aufgrund der Tortuosität τ , dem Verhältnis zwischen dem effektiven Weg um die Körner und dem direkten Weg zwischen zwei Punkten entlang des Gradienten (Iversen & Jørgensen 1993, Fetter 1998).

2.2.2 Dispersion

Die hydrodynamische Dispersion D_h beschreibt die Ausbreitung einer mit dem Grundwasser transportierten Schadstoffwolke mit zunehmender Fließdistanz aufgrund der hydromechanischen Dispersion D_d und der molekularen Diffusion D_m . Die molekulare Diffusion ist proportional zum Konzentrationsgradienten und unabhängig von der Grundwasserströmung, die hydromechanische Dispersion proportional zur Fließgeschwindigkeit des Grundwassers.

Die Fließwege einzelner Partikel besitzen durch die Heterogenität des Aquifers (Porengröße bzw. Breite der Fließwege, Tortuosität bzw. Länge der Fließstrecke, Reibung in den Poren) unterschiedliche Geschwindigkeiten und es kommt zu Verdünnungsprozessen zwischen einer Stoffwolke und dem Grundwasser. Diese werden als mechanische Dispersion bezeichnet und nehmen vom Zentrum der Schadstoffwolke zu den Rändern hin zu. Die mechanische Dispersion wird durch den Dispersionskoeffizienten ausgedrückt und besteht aus einem longitudinalen (in Fließrichtung) und einem transversalen (senkrecht zur Fließrichtung) Anteil (Fetter 1998). Hierbei ist die longitudinale

Dispersion deutlich größer als die transversale (z.B. Grathwohl 1997).

2.2.3 Diffusion

Der diffusive Massenfluss charakterisiert einen Ausgleichsprozess aufgrund der thermischen Eigenbewegung von Teilchen entlang eines Konzentrationsgradienten zwischen dem mobilen Kluft- und dem weitgehend immobilen Porenwasser der Gesteinsmatrix. Matrixdiffusion ermöglicht einen Stofftransport zu einem großen Porenvolumen und folglich zu Sorptionsplätzen. Sie führt daher selbst für ideale Tracer zu einer Retardation in Form einer Speicherung in der Matrix und einer zeitlich stark verzögerten Freisetzung. In zahlreichen Studien zum Transportverhalten radioaktiver oder anderer wasserlöslicher Abfälle bzw. Reststoffe und deren ober- und unterirdischen Ablagerung wurde die Matrixdiffusion als zentraler Prozess erkannt (z.B. Neretnieks 1980, Lever & Bradbury 1985, Moreno & Neretnieks 1993, Baltès et al. 1999). Demzufolge ist der Stofftransport in geklüftet-porösen Medien neben Forschungen in der Erdöl-Geologie oder zu Sanierungskonzepten sowie für zur Trinkwasserversorgung genutzten Aquiferen (z.B. Witthüser et al. 2001, Polak et al. 2002, Geric 2003) vor allem im Hinblick auf die Endlagerung radioaktiver Stoffe in den letzten vier Jahrzehnten auf nationaler und internationaler Ebene in den Mittelpunkt gerückt. Der aktuell in der Öffentlichkeit und Politik stattfindende Dialog um ein mögliches Endlager für hochradioaktive Abfälle in Deutschland (z.B. BMU und BfS 2010, Fachzeitschrift Umwelt 2011, siehe z.B. www.gorlebendialog.de) rückt das Interesse an geologischen und geotechnischen Erkundungen zu idealen Standorten und deren Langzeitsicherheit erneut in den Fokus der Allgemeinheit.

Diffusion im freien Wasser

Die Diffusion beschreibt den mit einem Stofftransport verbundenen Ausgleichsprozess infolge der *Brown'schen* Molekularbewegung von einem Ort höherer zu einem anderen niedrigerer Konzentration (durch negatives Vorzeichen in Gleichung 2.7 angezeigt).

Der stationäre diffusive Massenstrom J_d über eine Einheitsfläche ist dabei propor-

tional zu dem zeitlich stabilen Konzentrationsgradienten über diese Fläche (Grisak & Pickens 1980, Crank 1986) und wird durch das erste *Fick'sche* Gesetz (1-D) (Gleichung 2.7) (Bradbury & Green 1985, Lever et al. 1985) ausgedrückt:

$$J_d = -D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.7)$$

J_d Diffusiver Massenstrom
 D_m Molekularer Diffusionskoeffizient

Bei Umkehr des Gradienten durch Ausbleiben einer weiteren Stoffzufuhr findet eine Freisetzung der gespeicherten Substanzen in die Klüfte statt (Neretnieks 1980, Carrera et al. 1998). Der diffusive Massenfluss hängt - abgesehen vom Konzentrationsgradienten - von den physikochemischen Eigenschaften des Systems ab (Frick 1993) und beschreibt, wie viele Teilchen sich je Zeiteinheit durch eine Querschnittsfläche bewegen (Atkins & Höpfner 2002). Bei der Diffusion im freien Wasser, auch als molekulare Diffusion bezeichnet, sind diese Eigenschaften die Temperatur und Viskosität des Wassers sowie Konzentration, Molekülradius, Ladung und Hydratisierungsenergie der diffundierenden Substanzen. Diese Eigenschaften spiegeln sich in einer Proportionalitätskonstanten, dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_m , wider. Der molekulare Diffusionskoeffizient kann z.B. nach der *Stokes-Einstein-Gleichung* folgendermaßen berechnet werden (Atkins & Höpfner 2002):

$$D_m = \frac{K_B T}{6\pi r_m \eta} \quad (2.8)$$

K_B Boltzmann-Konstante
 r_m Effektiver Molekülradius
 η Dynamische Viskosität

Es existieren weitere Methoden zur Abschätzung des molekularen Diffusionskoeffizienten (siehe z.B. Kapitel 4.1). Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen mit ihrer Dipolladung und den gelösten Ionen bewirkt eine Reduktion der molekularen Beweglichkeit (Frick 1993). Infolge der Abhängigkeit der molekularen Diffusion von der Molekülgröße der diffundierenden Teilchen findet der diffusive Massenfluss für kleinere Teilchen im Vergleich zu größeren leichter statt. Bei der Dif-

fusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe ist dabei zu beachten, dass sich der effektive Ionenradius in Lösung infolge der Erzeugung eines elektrischen Feldes aus dem Ionenradius plus seiner Solvathülle ergibt (Atkins & Höpfner 2002).

Diffusion im porösen Medium

Die molekulare Beweglichkeit eines Teilchens im porösen Medium verläuft langsamer als im freien Wasser, da sie von weiteren Faktoren beeinflusst wird, die die Diffusionspfade verlängern (z.B. Van Brakel & Heertjes 1974). Neben den geometrischen Eigenschaften des porösen Mediums sind dies die physikochemischen Eigenschaften der Feststoffphase, die in Wechselwirkung mit den diffundierenden Teilchen tritt (Frick 1993). Alle Eigenschaften werden durch den Porendiffusionskoeffizienten D_p und, unter Berücksichtigung der transportwirksamen Porosität ε_t , durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D_e beschrieben. Die Diffusion im freien Wasser muss daher von der in porösen Medien unterschieden werden. Für den stationären Fall findet die Matrixdiffusion in einem verzweigten, tortuosen Netzwerk aus miteinander verbundenen Poren statt und ist durch das erste *Fick'sche* Gesetz gegeben (hier: Gleichung 2.9, im freien Wasser: Gleichung 2.7) (Frick 1993):

$$J_d = -D_e \frac{\partial C^*}{\partial x} = -D_p \varepsilon_t \frac{\partial C^*}{\partial x} = -D_m \underbrace{\frac{\delta}{\tau^2} \varepsilon_t}_{D'} \frac{\partial C^*}{\partial x} \quad (2.9)$$

D_p	Porendiffusionskoeffizient
D'	Relative Diffusivität
ε_t	transportwirksame Porosität
δ	Konstriktivität
τ	Tortuosität

Die entscheidenden geometrischen Faktoren für die Reduktion gegenüber der molekularen Diffusion sind demnach die Porosität, Tortuosität und Konstriktivität, die durch die relative Diffusivität beschrieben werden. Die relative Diffusivität ist somit ausschließlich von den Gesteinseigenschaften wie Porengeometrie und Porenhalsverteilung abhängig und beschreibt die diffusiven Eigenschaften des porösen Mediums. Die Konstriktivität charakterisiert die Verschiedenartigkeit des Querschnitts der Porenkanäle

(Boving & Grathwohl 2001). Tortuosität ($\tau \geq 1$) und Konstriktivität ($\delta \leq 1$) sind in Diffusionszellenversuchen nicht einzeln bestimmbar und werden daher zum Geometriefaktor ($0 \leq G > 1$) subsumiert. Die Matrixporosität wird nach Lever et al. (1985) in die transportwirksame Porosität ε_t und die *dead-end*-Porosität ε_d unterteilt. Die Charakterisierung des zur Verfügung stehenden Porenvolumens erfolgt durch die transportwirksame Porosität. Die *dead-end*-Poren stellen neben der Sorption, die auch hier stattfinden kann (Grathwohl 1998), eine zusätzliche Retardation dar. Sie verlängern somit die Dauer der instationären Phase. Das zweite *Fick'sche* Gesetz (1-D) (Gleichung 2.10) gilt bei instationären Bedingungen und beschreibt den transienten Stofftransport in einer porösen Matrix unter zeitlich variablen Konzentrationsgradienten (Bradbury & Green 1985, Fetter 1998, Witthüser 2002):

$$\underbrace{(\varepsilon + \rho_d K_d)}_{\alpha} \frac{\partial C^*}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

ρ_d Trockendichte
 K_d Verteilungskoeffizient
 α Gesteinskapazitätsfaktor

Nach Grathwohl (1998) können im porösen Medium folgende verschiedene Diffusionsmechanismen stattfinden: Neben der Matrixdiffusion sind Filmdiffusion, Oberflächendiffusion, Intrapartikeldiffusion sowie Intrasorbentdiffusion zu unterscheiden. Die Filmdiffusion stellt den diffusiven Fluss durch den immobilen Haftwasserfilm einer mobilen Phase des freien Kluft- oder Porenwassers dar. Die Oberflächendiffusion findet unter Ausbildung einer Adsorptionsschicht an den Porenwänden und bei Vorliegen eines Konzentrationsgradienten zwischen Adsorptionsschicht und Matrixlösung statt. Die Intrapartikeldiffusion beschreibt den Transport in die Mikroporen von Körnern oder Gesteinsfragmenten. Unter Intrasorbentdiffusion wird der Transport in die organische Substanz abhängig vom Mengenanteil und der Struktur verstanden.

Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten

Die zeitaufwändige experimentelle Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten (s. Abschnitt 5.3.2) kann mittels der durch Archie (1942) hergeleiteten Beziehung zwi-

schen der relativen elektrischen Leitfähigkeit (σ/σ_0) und der relativen Diffusivität bzw. Porosität in porösen Medien abgeschätzt werden. Die Reduktion des diffusiven Flusses und der elektrischen Leitfähigkeit in einem porösen Medium gegenüber freiem Wasser beruht auf der transportwirksamen Porosität und dem Geometriefaktor. Durch diese Analogie zwischen relativer Diffusivität und relativer elektrischer Leitfähigkeit ist das Gesetz von *Archie* auch für den diffusiven Stofftransport anwendbar (Witthüser 2002):

$$F_f = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{D_e}{D_m} = D' = a \varepsilon^m \quad (2.11)$$

- F_f Formationsfaktor
- σ Leitfähigkeit des gesättigten Gesteins
- σ_0 Leitfähigkeit der Porenlösung
- a Empirischer Faktor
- m Zementationsfaktor

Der empirische Faktor a wird hierbei zumeist gleich 1 gesetzt (Boving & Grathwohl 2001). Der Zementationsfaktor hängt wie die relative Diffusivität lediglich von den Eigenschaften des porösen Mediums ab. Hierdurch wird die Voraussetzung für einen Vergleich der diffusiven Eigenschaften verschiedener Gesteine geschaffen. Das Gesetz von *Archie* ist somit von erheblicher praktischer Bedeutung, da es hierdurch beispielsweise möglich ist, bei Kenntnis des Zementationsfaktors aus Diffusionsversuchen effektive Diffusionskoeffizienten oder mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessungen relative Diffusivitäten (z.B. Ohlsson et al. 2001) auf Basis der Porosität abzuschätzen (Gl. 2.12):

$$D_e = D_m D' = D_m \varepsilon^m (\text{bei } a = 1) \quad (2.12)$$

Demnach können mit Hilfe von *Archie's* Gesetz generell schwer (z.B. relative Diffusivität) oder nicht bestimmbare Größen (z.B. Konstriktivität, transportwirksame Porosität) in Zusammenhang mit einfach zu bestimmenden Größen wie der Porosität gebracht werden.

Bei einem homogenen porösen Medium resultieren aus dem Verhältnis zwischen effektiven Diffusionskoeffizienten und dem Kapazitätsfaktor α der scheinbare Diffusi-

onskoeffizient D_a und aus dem Verhältnis zwischen effektiven Diffusionskoeffizienten und der Porosität der Porendiffusionskoeffizient (Bradbury & Green 1985) wie folgt:

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} = \frac{D_p \varepsilon_t}{(\varepsilon + \rho K_d)} \quad (2.13)$$

$$D_p = \frac{D_e}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

D_a Scheinbarer Diffusionskoeffizient

Der Kapazitätsfaktor (*rock capacity factor*) α charakterisiert das Speichervermögen eines Gesteins, indem er den gespeicherten Schadstoffanteil der gelösten und sorbierten Teilchen pro Matrixvolumen angibt (Grathwohl 1997). Das Verhältnis von Gesteinskapazitätsfaktor und Matrixporosität ergibt den Retardationsfaktor R wie folgt (Frick 1993):

$$R = \frac{\alpha}{\varepsilon} = 1 + \frac{\rho K_d}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

R Retardationsfaktor

Für ideale Tracer, also nicht sorbierende Stoffe ($K_d = 0$), wird $R = 1$ und somit $\alpha = \varepsilon$ und folglich $D_a = D_p$ (Grathwohl 1998, Kozaki et al. 1999).

2.2.4 Sorption

Der Prozess der Sorption führt zu einer Partitionierung von Molekülen, Atomen oder Ionen zwischen einer Flüssigkeits- und Feststoffphase. Dabei werden unter Sorption alle Vorgänge verstanden, die aufgrund verschiedener chemischer und physikalischer Wechselwirkungen zu einer Festlegung (Sorption) bzw. Freisetzung (Desorption) von Teilchen (Sorbit) aus einem Fluid an bzw. von einer Oberfläche oder in die Feststoffphase (Sorbent oder Substrat) hinein bzw. aus dieser heraus führen (z.B. Fetter 1998, Atkins & Höpfner 2002). Die beteiligten Wechselwirkungen sind neben der physikalischen Sorption durch *Van-der-Waals* oder *Coulombsche* Kräfte die chemische Sorption durch Ausbildung chemischer Bindungen (kovalente oder Wasserstoffbrückenbin-

dungen), die Intrapartikeldiffusion, die Sorption an inneren Oberflächen (Wood et al. 1990) sowie der Ionenaustausch. Die physische Sorption weist meist nur schwache Kräfte zwischen Sorbat und Sorbent auf und ist aus diesem Grund i.d.R. reversibel. Infolge stärkerer Wechselwirkungen bei der Chemisorption kann das Sorbat durch die Bindung mit der Feststoffphase beschädigt werden (Atkins & Höpfner 2002) und die Sorption ist irreversibel.

Freeze & Cherry (1979) unterteilen die Sorption in doppelt-porösen Medien in solche, die an den Kluftoberflächen stattfinden und solche, die abhängig von den Poreneintrittsgrößen an den Kornoberflächen der Matrix.

Im Rahmen von Laborversuchen kann im Allgemeinen nicht zwischen der Adsorption an Oberflächen und der Absorption in die Feststoffphase hinein unterschieden werden. Aus diesem Grund werden die beiden Vorgänge unter dem Begriff *Sorption* zusammengefasst (Grathwohl 1998).

Sorptionsisothermen

Bei gleicher Geschwindigkeit von Sorption und Desorption stehen alle festgelegten Teilchen mit denen, die sich in Lösung befinden, im dynamischen Gleichgewicht (dann ist bei Gleichung 2.16 $K_d = 1$). Der Verlauf der sorbierten Stoffmasse kann unter konstanten Temperaturbedingungen als Funktion der Gleichgewichtslösung in Batchversuchen (s. Kap. 4.3) bestimmt und als Sorptionsisotherme dargestellt werden. Für deren Quantifizierung stehen verschiedene Modellansätze zur Verfügung. Dabei ist die *Henry-Isotherme* das einfachste Modell, das von einem linearen Zusammenhang zwischen sorbierter Stoffmasse C_s und Gleichgewichtskonzentration C_l ausgeht (Henry 1922):

$$C_s = K_d \cdot C_l \quad (2.16)$$

- C_s Sorbierte Stoffmenge bezogen auf das trockene Feststoffgewicht
- C_l Stoffkonzentration in der Gleichgewichtslösung

Der Proportionalitätsfaktor, der K_d -Wert, gibt dabei das Verhältnis zwischen sorbiertem (Sorbit) und frei in wässriger Lösung befindlichem (Sorbiv) Stoffanteil an. Lineare

Isothermen kommen meist bei der Sorption von unpolaren organischen Verbindungen an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org}) vor, was auch als *partitioning* bezeichnet wird (Grathwohl 1998, s. Abschnitt Sorption unpolarer organischer Stoffe).

Ein konzentrationsabhängiger Verlauf von Sorptionsisothermen wird mit nichtlinearen Modellansätzen beschrieben. Während das *Freundlich*-Modell (Freundlich 1926, Gleichung 2.17) verschiedene nichtgleichwertige Sorptionsmechanismen (z.B. *pore-filling* im niedrigen und *partitioning* im höheren Konzentrationsbereich) berücksichtigt (z.B. Rügner 1998), beschreibt das *Langmuir*-Modell (Langmuir 1918, Gleichung 2.18) die Nichtlinearität aufgrund der bei der chemischen Sorption auftretenden begrenzten Anzahl an Sorptionsplätzen. Bei geringer Konzentration verläuft die *Langmuir*-Isotherme linear; mit zunehmender Konzentration nähert sie sich asymptotisch der maximalen Sorptionskapazität C_{max} . Die *Freundlich*-Isotherme verläuft hingegen exponentiell.

$$C_s = K_f C_l^N \quad (2.17)$$

$$C_s = \frac{K_l C_{max} C_l}{1 + K_l C_l} \quad (2.18)$$

K_f	Sorptionskonstante
N	Sorptionsexponent
K_l	Langmuir-Koeffizient
C_{max}	Maximale Sorptionskapazität des Sorbenten

Eine weitere nichtlineare Sorptionsisotherme, die BET-Isotherme (Brunauer et al. 1938), berücksichtigt neben der Chemisorption auch die Physisorption, die eine mehrlagige Sorption von organischem Material zulässt (Herbert 1992). Somit wirken die organischen Verbindungen selbst als Sorbenten.

Sorption unpolarer organischer Stoffe

Der Sorptionsmechanismus des *partitioning* beruht auf relativ schwachen physikalischen Wechselwirkungen und ist aus diesem Grund i.d.R. reversibel (Schwarzenbach & Westall 1981). Er stellt einen signifikanten Prozess bei der Sorption unpolarer or-

organischer Verbindungen aus einer wässrigen Lösung (auch hydrophobe Sorption genannt) dar und resultiert aus dem hydrophoben und lipophilen Charakter der unpolaren organischen Moleküle, die mit zunehmender Molekülgröße von einer größeren Hülle aus strukturierten Wassermolekülen umgeben sind. Bei der Sorption spalten sich diese Wasserhüllen ab, was zu einer Entropieerhöhung und somit einem thermodynamisch günstigeren Zustand führt (Grathwohl 1998). Aus diesem Grund tendieren größere Moleküle verstärkt zur hydrophoben Sorption (Rügner 1998).

Prozesse, wie z.B. die Adsorption an Mineraloberflächen (Chiou et al. 1983, Rutherford et al. 1992) oder an Partikeln im Wasser, sind nebensächlich. Der Verteilungskoeffizient K_d und der organisch gebundene Kohlenstoff im Boden f_{oc} können mit folgender Formel beschrieben werden (Stumm & Morgan 1996):

$$K_d = b f_{oc} K_{ow}^a \quad (2.19)$$

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

Der K_{ow} -Wert ist dabei ein Maß für die Hydrophobizität einer organischen Verbindung, wobei gilt: je hydrophober eine Substanz ist, desto eher findet *partitioning* statt. In Tabelle 2.1 sind Literaturwerte für den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (teilweise divergierende Angaben (Herbert 1992)) für einige organische Verbindungen aufgelistet, die größtenteils im Rahmen der Laborversuche als Tracer verwendet worden sind. Charakterisierend weisen hierbei die Aromaten Naphthalin und o-Xylol gegenüber den polaren Stoffen Tribromoneopentyl-Alkohol (TBNPA) und Dibromoneopentyl-Glycol (DBNPG) höhere K_{ow} -Werte und deutlich geringere Wasserlöslichkeiten S_w auf.

In der Literatur werden diverse empirische Korrelationen zwischen K_{ow} und K_{oc} sowie Abschätzverfahren beschrieben (z.B. Schwarzenbach & Westall 1981, Wefer-Roehl et al. 2001):

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (2.20)$$

Kapitel 2. Theoretische Grundlagen

Tab. 2.1: K_{ow} -Werte für ausgewählte organische Verbindungen. Werte für die Aromaten nach Schwarzenbach et al. (2003) und für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe nach Ezra et al. (2006).

	$\log K_{ow}$	S_w
	[-]	[g/l]
Naphthalin	3,36	0,03
o-Xylol	3,12	0,2
TBNPA	2,25	2
DBNPG	1,08	20

K_{oc} Organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient

Das K_{oc} -Konzept berücksichtigt ausschließlich den Sorptionsmechanismus des *partitioning*. Analog zu anderen Lösungsmittel-/Wasser-Verteilungskoeffizienten beschreibt der K_{oc} -Verteilungskoeffizient die Verteilung eines Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln C_{org} und Wasser. Der K_{oc} einer gewissen Verbindung kann daher aus der Verteilung desselben Stoffes zwischen Octanol und Wasser abgeschätzt werden (Schwarzenbach & Westall 1981).

Das K_{oc} -Konzept unterliegt signifikanten Einschränkungen. So setzt es eine lineare Sorption ausschließlich an organischen Bestandteilen des Festgesteins unter Vernachlässigung einer anorganischen Sorption an Mineraloberflächen sowie Gleichgewichtsbedingungen voraus (Rügner 1998). Sowohl eine Differenzierung des organischen Materials als auch qualitative Unterschiede in dessen Sorptionskapazität werden nicht berücksichtigt (Garbarini & Lion 1986). Diese Bedingungen sind naturgemäß nicht gegeben. Aus diesem Grund können K_{oc} -Werte stark von den prognostizierten nach dem K_{oc} -Konzept abweichen. Viele der empirischen Gleichungen sind nur auf bestimmte Bodenproben mit einer lokalen Gültigkeit zurückzuführen. Die organische Sorption hängt von der Art der unpolaren organischen Verbindungen (Grathwohl 1989) und deren Diagenese ab. Mit zunehmender Diagenese des organisch gebundenen Kohlenstoffs nimmt das Sauerstoff-/Kohlenstoff-Atomverhältnis ab (polar/unpolar). In Folge dessen vergrößert sich der unpolare Anteil an den funktionellen Gruppen (Grathwohl 1990, Rutherford et al. 1992) und die Sorptionskapazität des C_{org} für unpolare

organische Verbindungen steigt an. Bei geringem f_{oc} -Anteil von $< 0,001$ sowie einer großen spezifischen Oberfläche der Matrix stellten Curtis et al. (1986) fest, dass die anorganische Sorption nicht vernachlässigt werden kann. Mader et al. (1997) zeigten eine Abhängigkeit der anorganischen Sorption von der Art der Mineraloberflächen.

Sowohl die sehr hohen K_{oc} -Werte, die weit über den Prognostizierten liegen, als auch die Nichtlinearität der Sorptionsisothermen lassen sich nicht ausschließlich durch die unterschiedliche Sorptionskapazität des C_{org} beim *partitioning* erklären (Grathwohl & Kleineidam 2000). Neben dem *partitioning* ist der Mechanismus des *pore-filling* besonders im niedrigen Konzentrationsbereich (Nichtlinearität der Isothermen) von Bedeutung (z.B. Xing & Pignatello 1997, Xia & Ball 1999, Grathwohl & Kleineidam 2000, Grathwohl & Rahman 2002). Unter *pore-filling* wird die Intrapartikeldiffusion eines Stoffes in die Mikroporen der Körner hinein verstanden. Die Sorptionsplätze befinden sich hierbei in den hydrophoben Bereichen der Mikroporen (Rügner 1998).

2.2.5 Abbau

Die Prozesse des biotischen und abiotischen Abbaus sowie der radioaktive Zerfall finden nach Gleichung 2.2 direkt proportional zur Konzentration des jeweiligen Stoffes statt. Dabei wird beim Abbau organischer Schadstoffe und/oder organischer Substanz der Matrix vorausgesetzt, dass zusätzliche Reaktionspartner keinen Einfluss auf den Transportprozess nehmen. Der Abbau durch Mikroorganismen (z.B. Bakterien, Algen, Pilze, Protozoen) erfolgt katabolisch oder cometabolisch unter Ausbildung eines Biofilms an den Grenzflächen (Kluft- und Kornoberflächen der Matrix). Im Zusammenhang mit der Langzeitsicherheit von Endlagern fanden verschiedene Untersuchungen zum Transport radioaktiver Substanzen statt (z.B. Skagius & Neretnieks 1986, Frick 1993, Ohlsson et al. 2002).

3 Materialien

3.1 Geologischer Rahmen

Aufgrund des großen Verbreitungsgebietes in Deutschland wie auch in Europa und ihrer aktuellen sowie potentiellen Nutzung als Trinkwasserreservoir wurden zur Beschreibung konkurrierender Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe in hochporösen Festgesteinen Kalksteine der Oberkreide (Cenoman-Turon und Maastricht) sowie des Alt-Tertiärs (Eozän) herangezogen.

Die paläogeographische Entwicklung der Kreide in Mittel-Europa wurde im Oberen Jura eingeleitet. Mit dem Aufstieg der Mitteldeutschen Landbrücke wurde das Jura-Meer in ein S- und N-deutsches Becken zerlegt. Der N-deutsche Senkungsraum gehört zum weiteren Nordsee-Bereich, zu dem das Nordsee-, das Niedersächsische und Südmecklenburg-Brandenburgische sowie das Dänisch-Mittelpolnische Becken gehören. Der Dänisch-Mittelpolnische Trog befand sich am SW-Rand von Fennoskandia. Mit der oberen Unterkreide setzte die größte Transgression der nachkambrischen Zeit ein und erreichte im Cenoman-Turon einen ersten, im Campan-Maastricht einen zweiten Höhepunkt (Brinkmann & Krömmelbein 1991). Hierbei vereinten sich das S- und das N-deutsche Becken zu einem epikontinentalen Flachmeer mit einer Tiefe von 200-300 m (Stanley 1994). Demzufolge sind die Sedimente der Kreide zumeist marin entwickelt. Wahrscheinlich bedingt durch ein Ansteigen der Temperatur nimmt der Kalkanteil innerhalb der Kreide gegen oben zu. Die Unterkreide besteht größtenteils aus dunklen Schiefertonen und Sandsteinen, die Oberkreide aus hellen Kalken (Brinkmann & Krömmelbein 1991).

An der Basis des Cenoman treten noch dunkle, tonig-mergelige, randlich auch glau-

Konkurrierende Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen

konitische Sedimente auf. Darauf folgen zunehmend karbonatische Sedimente als Mergel- und Kalksteine (Graber 1998). Abhängig vom Grad der Diagenese liegen die vielfach abgelagerten Foraminiferen-, Bryozoen- und Coccolithen-Schlämme des Cenoman als Schreibkreide (Chalk) oder Plänerkalke vor. Weit verbreitet treten Lagen von Feuerstein-Konkretionen schichtparallel auf (Brinkmann & Krömmelbein 1991). Die Chalk-Ablagerungen der Oberkreide des Dänisch-Mittelpolnischen Troges sind etwa 800 m mächtig (Schmidt 1990). Die Ablagerungen des nachfolgenden Turon beginnen mit einem rosafarbenen, mergeligen Kalkstein. Der sog. Rotpläner wird durch eine sauerstoffreiche und kalte Meeresströmung erklärt. In der weiteren Abfolge treten überwiegend die typischen Plänerkalksteine auf. Die Scaphiten-Schichten (nach der Ammonitenart *Scaphites* benannt) enthalten oft Lagen von glaukonitischen, sandigen Kalksteinen und werden dem höheren Turon zugerechnet. Danach erfolgte ein Fazieswechsel zu einer feinerklastischen Sedimentation (Tonmergelsteine) (Graber 1998). Die Regression des Coniac und Santon wurde durch die Subherzynischen Bewegungen der Alpidischen Orogenese hervorgerufen (Schmidt 1990).

Zu den Hauptleitfossilien der Kreidezeit zählen Ammoniten, Belemniten, Inoceramen und Foraminiferen. Die Formenfülle der Ammoniten nahm in der Oberkreide deutlich ab. Gattungen mit stark vereinfachter Lobenlinie, riesenwüchsige sowie solche, die von der Ammoniten-Spirale abweichen (z.B. *Scaphites*), kommen gehäuft vor. Bereits im Jura traten die skeletttragenden planktischen Algen vermehrt auf. Vor allem die Coccolithen, mikroskopische Kalkscheiben, die die Zelle der Kalkalgen der Ordnung Coccolithophorida (Haptophyta) panzern, erscheinen regelrecht gesteinsbildend (Schreibkreide) (Brinkmann & Krömmelbein 1991).

Während des Tertiärs wich das Meer sukzessive in die jetzigen Grenzen zurück. Aus diesem Grund sind die marinen Ablagerungen des Tertiärs größtenteils in der Nähe der heutigen Küstengebiete vorzufinden. Das Eozän war gekennzeichnet durch eine große Transgression (W- und NW-Europa, Alpen, Mittelmeer-Gebiet, N-Afrika) und beinahe tropische Temperaturen. Danach kühlte es sich zunehmend ab, wodurch sich der Gürtel der kalkreichen pelagischen Ablagerungen verkleinerte.

Zu den besten Leitfossilien in den marinen Ablagerungen gehören kalkiges Nannoplankton, Foraminiferen und Mollusken.

Der Einbruch der Großen Gräben (vom Jordan-Land über das Rote Meer bis nach Ost-Afrika) begann im mittleren Tertiär (Brinkmann & Krömmelbein 1991).

3.2 Lokalität der Kalksteinstandorte

Um allgemein gültige Aussagen bezüglich der konkurrierenden Diffusion in hochporösen Kreidesteinen treffen zu können, wurden für die Laborversuche Gesteinsproben von einem dänischen (Sigerslev), einem israelischen (Negev, weiß und Negev, grau) und einem deutschen Standort (Söhlde) verwendet. Aus den beiden erfolgreich abgeschlossenen internationalen Forschungsprojekten (*Fracflow*, *Fracflux*) liegen der Arbeitsgruppe Hydrogeologie am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn bereits Kreideproben aus Dänemark und Israel vor.

3.2.1 Dänische Kreide

Die dänische Kreide stammt aus einem aktiven Schreibkreidesteinbruch der Firma Faxekridt A/S nahe der Ortschaft Sigerslev ca. 60 km Luftlinie südlich von Kopenhagen auf der Insel Seeland (55°19'N/12°26'O, Abb. 3.1).

Die hier aufgeschlossene Kreide wurde während des Maastricht (ca. 70,6 - 65,5 Mio. Jahre) am Südrand des dänischen Beckens abgelagert und wird nach Frykman (2001) aus bis zu 40 m mächtigem, überwiegend weißem bis hellgrauem, nahezu horizontal geschichtetem Kalk mit variierendem Fossilienanteil und vereinzelt auftretenden Flintlagen aufgebaut. Die schichtparallelen Lagen aus knolligem Feuerstein kommen in Abständen von 1-3 m vor und nehmen ungefähr 5% des Gesamtvolumens ein. Die Kalkbänke weisen Mächtigkeiten von 20 bis 50 cm auf.

Der Steinbruch liegt entlang der Küstenlinie von Stevns Klint (Abb. 3.2). Die Kreide-Tertiär-Grenze ist hier durch eine bis zu mehrere Zentimeter mächtige Tonlage mit anomal hoher Iridiumkonzentration (der sog. *fish clay*) aufgeschlossen, die aufgrund von Erosion im Steinbruch nicht mehr aufzufinden ist (Skjernaa 1998, Bansemmer 2000).



Abb. 3.1: Schreibkreidesteinbruch Dänemark (links: Ausbisskarte der Kreidekalkvorkommen (weiß) in Europa (Blum 2000) und rechts: Satellitenansicht (©Google Earth)).

Im Hangenden steht das Dan zuerst mit einer dünnmächtigen Schicht aus Cerithium Kalk (bis zu 0,5 m) an, gefolgt von 20 m bryozoischen Kalksteinen (Frykman 2001). Die mittlere Mächtigkeit des Kreidekalks beläuft sich auf 300-350 m, die abgelagerte Sedimentmächtigkeit des Kreidekalks im Maastricht auf 200-700 m (Blum 2000). Der Kreidekalk formt die lithostratigraphische Einheit des Chalk und besteht aus einem sehr feinkörnigen mikritischen Kalkstein, der zum größten Teil aus Calcitlamellen eines Algenskeletts (Haptophyta) aufgebaut wird. Nach Hancock (1993) stellt sich die charakteristische Zusammensetzung des weißen Kreidekalks folgendermaßen dar: 96-99% biogene Bestandteile (davon 80-92% Haptophyta-Algen, 5-10% Foraminiferen, 0-5% Muscheln (überwiegend *Inoceramus*), 0-5% Bryozoen) und anorganische Bestandteile (davon 1-4% Tonminerale und 1-2% Silikatminerale und Feuersteine).

Der Kreidekalk ist intensiv geklüftet. Das lokale Kluftsystem weist horizontale und vertikale Klüfte auf. Die horizontalen Entlastungsklüfte sind Folge einer isostatischen Hebung (Oberkreide bis Tertiär) aufgrund starker Erosion (ca. 1000 m Sediment).

Kapitel 3. Materialien



Abb. 3.2: Lage des Sigerslev Steinbruchs am Stevns Klint (verändert nach Frykman 2001).

Die vertikalen Klüfte sind durch präpleistozäne tektonische Aktivität im Bereich des Tornquist-Lineaments entstanden. Es besteht die Annahme, dass der Chalk vor dem Uplift wenigstens 500 m tief ragte (Jaspen 1993, Jaspen & Bidstrup 1999). Die schichtparallelen Klüfte besitzen einen Abstand von 0,2-0,7 m und werden häufig durch vertikal stehende Klüfte gekreuzt. Das vertikale Klüftensystem weist vier Hauptorientierungsrichtungen mit 20° , 60° , 145° und 175° auf. Die Multi-layer Klüfte treten vorwiegend bei 20° und 175° auf, die 60° -Richtung stellt zumeist intra- und single-layer Klüfte dar (Witthüser 2002). Thermographische Untersuchungen der Geologischen Forschungsanstalt für Dänemark und Grönland (GEUS) ergaben, dass die bevorzugte Abflussrichtung in den horizontalen Klüften mit verstärktem Abfluss in N-S-Richtung auftritt. Tracerversuche im Rahmen des *Fractflow*-Projektes bestätigten eine primäre Abflussrichtung von NE-SW (20°) (Bansemer 2000, Blum 2000, Witthüser 2002). Geophysikalische Wärmepulsmessungen sowie die Sichtung von Bohrlochkernen ergaben einen verstärkten Wasserzutritt im Bereich von Flintlagen durch deren stauende Wirkung und folglich einen größeren horizontalen Abfluss oberhalb dieser (Blum 2000). Die lo-

kale Bildung von Sedimentschichten aus knolligen Kreidekalken (*nodular chalks*) und Emersionsflächen (*hardgrounds*) ist eine Form der Diagenese, die eine größere Klüftung und folglich eine höhere Durchlässigkeit aufweist (Price et al. 1977).

Hardgrounds, Flint-, Mergel- und Glaukonitlagen dienen als Leithorizonte. Eine Verfeinerung dieser Gliederung erfolgt über Fossilien.

3.2.2 Israelische Kreide

Der israelische Standort Ramat Hovav in der nördlichen Negev-Wüste liegt im Bereich der Beer-Sheva Synklinale ($31^{\circ}09'N/34^{\circ}44'O$; Geologische Karte of Northern Negev, Ausschnitt s. Abb. 3.3). Diese ist Teil des syrischen Bogens (Bahat 1987), der sich von Syrien entlang der östlichen Grenze Israels bis in den Sinai erstreckt (Geological Survey of Israel 2006).

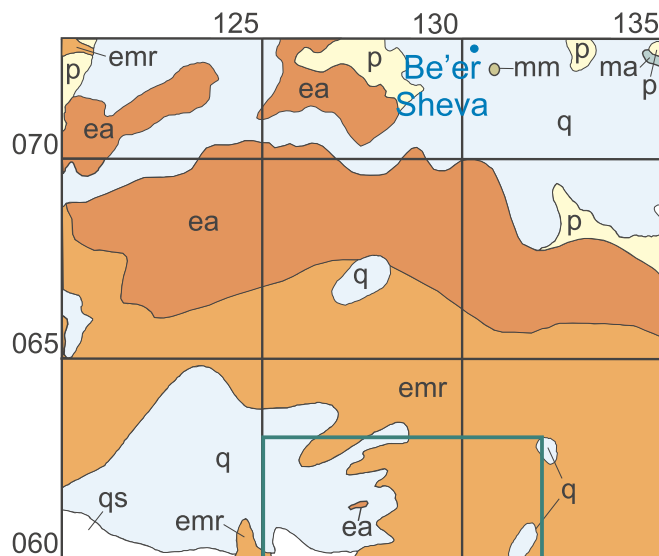


Abb. 3.3: Kleiner Ausschnitt der geologischen Karte of Northern Negev des Geological Survey of Israel - verändert. Bereich des Industriekomplexes Ramat Hovav s. grünes Rechteck - q: Quartär (Kies, Sand, Silt, Löss), qs: Quartär (Kies, Sand, Silt), emr: mittleres Eozän (Chalk), ea: unteres - mittleres Eozän (Chalk, Chert).

Der Aquifer wird von pelagischen eozänen (ca. 55,8 - 33,9 Mio. Jahre) Kreideablagerungen der Avdat Formation aufgebaut und ist in eine weiße und graue Fazies

unterteilt (Wefer-Roehl et al. 2001, Wefer-Roehl et al. 2002, Graber & Borisover 2003, Witthüser et al. 2003). Die Mächtigkeit der Avdat Gruppe beläuft sich auf 150-285 m, wobei die weiße Kreide mit bis zu 40 m Tiefe die obere Einheit darstellt (Bahat & Shavit 1997). Die im Liegenden anstehende graue Kreide ist bis zu 200 m mächtig. Im Hangenden der weißen Kreide stehen neogene Konglomerate (< 19 m) sowie quartäre Sande und Lössen an.

Der eozäne Kreideaquifer der Avdat Formation ist von 2 Hauptklufsystemen (multi- und single-layer Klüfte) durchkreuzt, die generell mit 60° und 310° streichen (Bahat & Grossmann 1988) (Abb. 3.4).

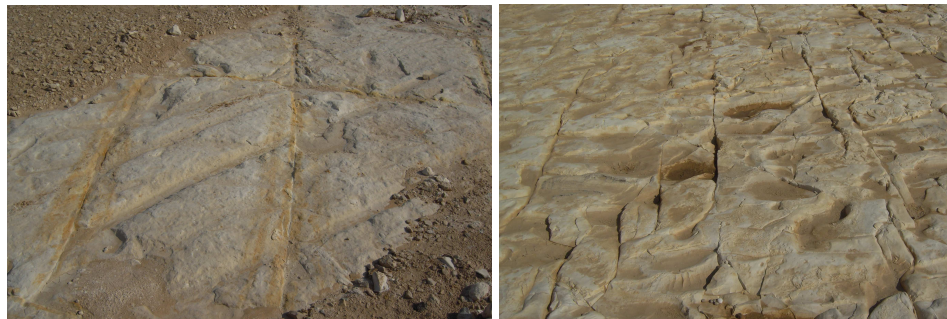


Abb. 3.4: Klufsystem der eozänen Kreide der Avdat Gruppe.

Die Betrachtung der Schadstoff-Verhältnisse als Tracer für hydrogeologische Systeme durch Ezra et al. (2006) deutet übereinstimmend mit anderen Studien in diesem Bereich auf effektive Kluftöffnungsweiten von 200 bis $350 \mu\text{m}$ hin.

In den 70iger Jahren wurde die geologische Barriere zum Grundwasserschutz aufgrund der niedrigen Matrixdurchlässigkeit des eozänen Kreidekalks mit $10^{-8} - 10^{-6} \text{m/s}$ und des ariden Klimas als ausreichend erachtet (Dagan 1977, Polak et al. 2002). Angesichts dessen siedelten sich im nördlichen Negev zahlreiche chemische Industrien sowie die nationale Sondermülldeponie Israels an bzw. siedelten hierhin um (Nativ et al. 2003) (Abb. 3.5). Die Abwässer der Anlagen wurden - und werden immer noch - in Verdunstungsbecken eingeleitet, wobei erst die jüngeren Becken eine Basisabdichtung aufweisen (Abb. 3.6).

Infolge der hauptsächlichen Wasserbewegung und Grundwasserneubildung über die



Abb. 3.5: Industriegebiet Ramat Hovav.



Abb. 3.6: Verdunstungsbecken in Ramat Hovav.

Klüfte aufgrund der niedrigen Permeabilität der Kreidematrix ist die geologische Barriere jedoch nicht wirksam und es wurden bereits 1985 erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen und organischen Schadstoffen festgestellt (Nativ & Nissim 1992, Nativ et al. 1995, Nativ et al. 1999). Das Grundwasser der Avdat Formation ist brackisch ($1,3-12,75 \text{ mS/cm}$) und aus diesem Grund nicht für die Wasserversorgung geeignet. Durch die Grundwasserabflussrichtung von NW besteht aber ein Gefährdungspotential für den abstromigen Küstenaquifer der Kurkar Gruppe und aufgrund des Stofftransportes über das Klufnetz auch für den im Liegenden dolomitischen Aquifer der Judea Formation (Abb. 3.7).

Die verwendeten Proben stammen beide aus dem Wadi Secher, nordwestlich der Verdunstungsbecken des Industriekomplexes gelegen, aus den Bohrlöchern mit den Nummern 23 und 123 (Abb. 3.8). Die weiße israelische Kreide stammt aus einer Teufe von 23,0 bis 26,5 m (RH 23), die Graue aus 95 bis 99 m Teufe (RH 123). Die Vertei-

Kapitel 3. Materialien

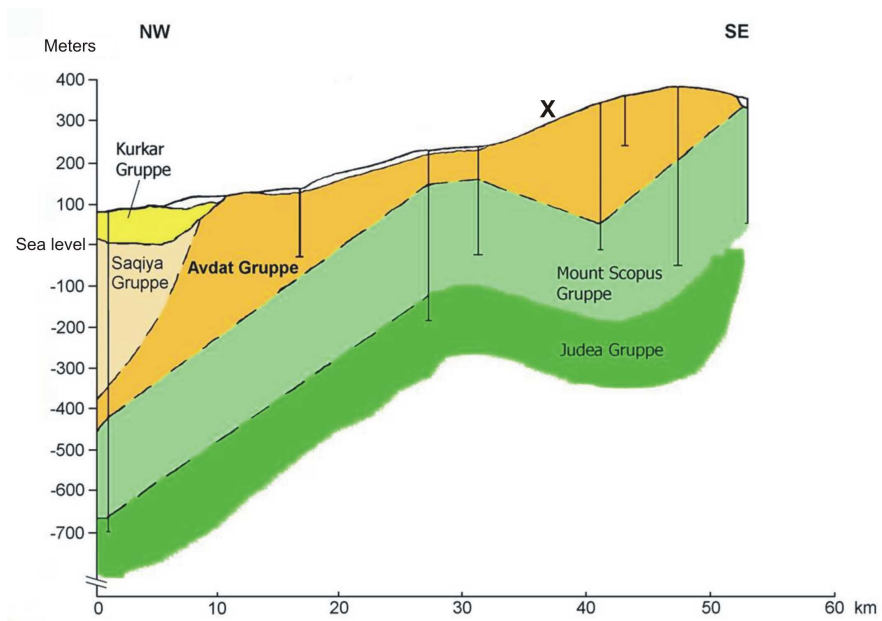


Abb. 3.7: Geologisches Profil im Bereich des Industriekomplexes Ramat Hovav (als x markiert) in der nördlichen Negev-Wüste (Nativ et al. 1995).

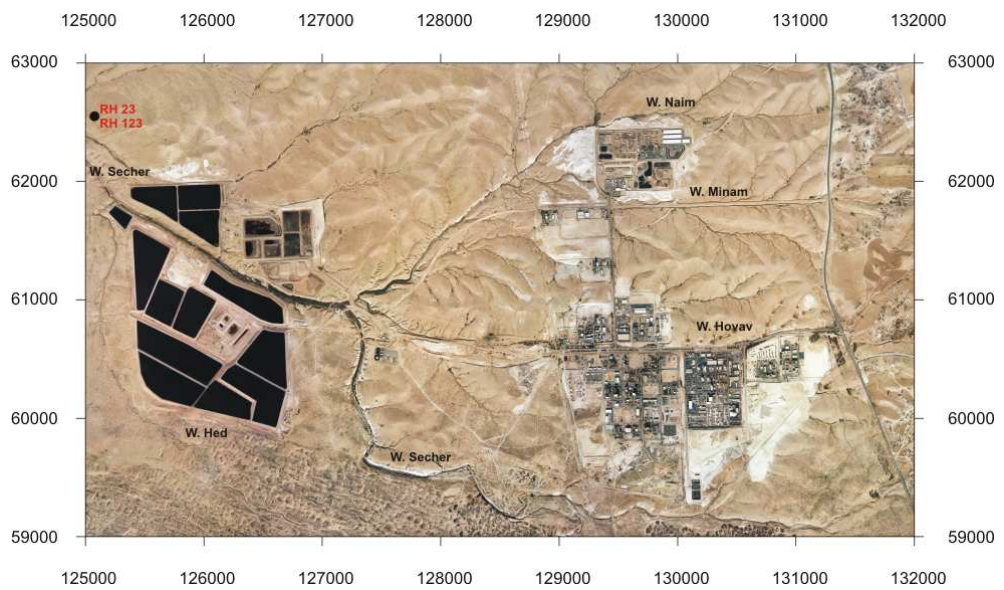


Abb. 3.8: Industriegebiet Ramat Hovav (Satellitenausschnitt) mit den Bohrungen für Negev, weiß und grau (oben links RH 23 und RH 123) (von Adar, E. 2006 freundlicherweise zur Verfügung gestellt).

lung der grauen Kreide ist inhomogen. Obwohl sie meist als massive Lage vorkommt, ist sie vereinzelt auch in dünnen Lagen innerhalb der weißen Fazies vorzufinden (Ezra et al. 2006).

Dünnschliffaufnahmen von Steger (1998) lassen für die weiße und graue Fazies einen hohen Fossilienanteil sowie eine mikritische Matrix (Radiolarien, Seeigelstachel, Foraminiferen, Schalen aus sparitischem Calcit) erkennen. Die Matrix der grauen Kreide ist jedoch deutlich dunkler als die der weißen, was sich mit einem höheren Organikanteil für Negev, grau erklären lässt (s. Kap. 5.1.2).

3.2.3 Deutsche Kreide

Die deutsche Kreide stammt aus einem der drei Werke der Vereinigten Kreidewerke Dammann KG in der Nähe der Stadt Söhlde, Norddeutsches Tiefland ($52^{\circ}10'N/10^{\circ}14'O$; Geologische Karte Blatt 3926: Bad Salzdetfurth, Abb. 3.9). Die hier abgebaute Kreide wird zu der Plänerkalk-Gruppe gezählt.



Abb. 3.9: Kreidesteinbruch Deutschland (links: Ausbisskarte der Kreidekalkvorkommen (weiß) in Europa (Blum 2000) und rechts: Satellitenansicht (©Google Earth)).

Nach Neuweiler & Bollmann (1990) stellt die Plänerkalk-Gruppe (Cenoman-Turon ca. 99,6 - 89,3 Mio. Jahre) (Abb. 3.10) eine Abfolge von harten, rhythmisch gebankten, mikritischen Kalk- und Mergelgesteinen von NW-Deutschland dar. Sie lässt sich in folgende Litho-Unterstufen gliedern: An der Basis des Obercenoman treten helle,

mergelige Coccolithen-Kalke, der Cenoman-Kalk, auf. Gegenüber der Schreibkreide (Chalk) der borealen Provinz des nördlichen Europas als stratigraphischem Äquivalent der Plänerkalke dürfte er sich nur diagenetisch differenzieren. Die darauf folgende Schwarzweiße Wechselfolge umfasst eine Wechsellagerung dunkler, schwach an C_{org} angereicherter Mergel und Kalkmergel (Al-Malazi 1972) mit gelblichen Mergelkalken (Obercenoman - Unterturon). Die Rotplänerfolge steht dieser gegenüber (Ernst et al. 1984). Die weitere Abfolge des Unterturon bis Mittelturon besteht aus Mergelkalken. Abschließend steht der Weißpläner, eine monotone Folge heller, mergeliger Kalksteine mit Einlagerung von Calcisphären-Wacke-/Packstone-Laminae an (hauptsächlich biogene Komponenten sowie daneben Bioklasten planktonischer Foraminiferen, Inoceramen und biomorphe planktonische Formaminiferen; Matrix: Mikrit, vereinzelt mit Tonmineralien durchsetzt).

Die Mächtigkeit der Plänerkalke liegt im Bereich von 10er Metern bis zumindest 500 m (Lengerich bei Osnabrück) (Wiese et al. 2004a) und beläuft sich im Mittel auf 100 bis 300 m. Nach Wiese et al. (2004a) können die Plänerkalke lithologisch als bioklastische pelagische Coccolith-/Calcisphären-Sedimente beschrieben werden, die überwiegend aus Coccolithen (Matrix), Calcisphären, planktonischen Foraminiferen und Bioklasten (zweischalige Mollusken und Stachelhäuter) bestehen. Die lithostratigraphische Unterteilung der Plänerkalke basiert auf Bentonit-Lagen. Wiese et al. (2004a) beschreiben, dass derzeit fünf Bentonitlagen des Turon von N-Deutschland mit großer Sicherheit zu englischen korreliert werden können.

Das Ing.-Büro Dr. Köhler & Dr. Pommerening, Harsum, wurde 2002 von der Vereinigten Kreidewerke Dammann KG beauftragt, die hydrogeologischen Verhältnisse der Kreidekalklagerstätte Söhlde zu untersuchen. Der Festgesteinsuntergrund im Untersuchungsgebiet stellt sich hiernach folgendermaßen dar: An der Basis des Cenoman treten Ton- und Mergelsteine als sehr gering durchlässige Schichten mit einer Mächtigkeit > 100 m auf. In der weiteren Abfolge stehen Kalk- und Mergelsteine zuerst als sog. arme rhotomagenese Kalke (100 m mächtig), gefolgt von Rotpläner (18 m mächtig) als vergleichsweise gut durchlässige Schichten an (Festgesteinsgrundwasserleiter 2). Im Hangenden folgen Weißpläner (Kalk- und Mergelsteine) mit einer Mächtigkeit

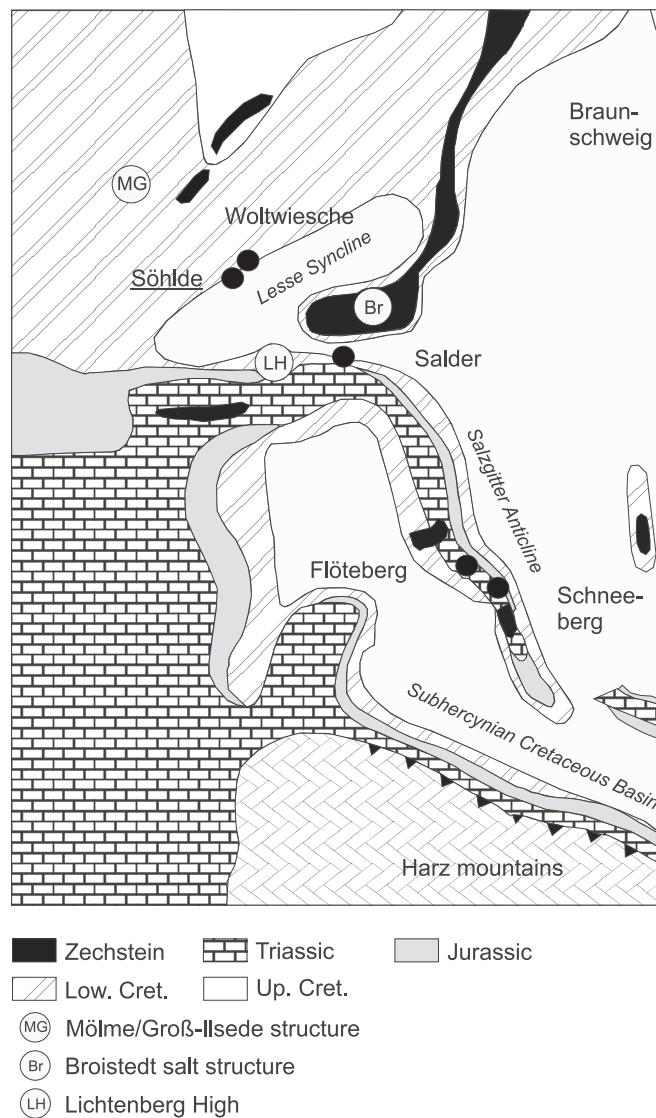


Abb. 3.10: Lage des deutschen Steinbruchs Söhlde (verändert nach Wiese et al. 2004b).

von 120 m sowie Mergel- und Kalksteine des Turon (Grauweiße Wechselfolge, 75 m mächtig und Turon-Mergel, > 100 m mächtig) mit einer mäßigen Durchlässigkeit (Festgesteinsgrundwasserleiter 1). Bedingt durch die unterschiedlichen Durchlässigkeiten des Rotpläners und Weißpläners existiert ein steiles Grundwassergefälle im Übergangsbereich zum Rotpläner. Zwischen dem oberflächennahem Grundwasserfluss in der Ortslage Söhlde und dem Festgesteinsfluss im Bereich des Steinbruchs besteht keine hydraulische Verbindung (Pommerening 2003).

3.3 Verwendete Tracer

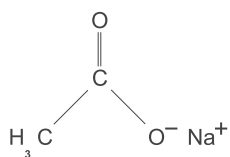
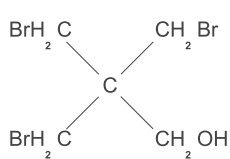
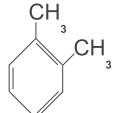
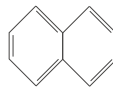
Zur Quantifizierung des Einflusses der Ionenstärke auf die effektiven Diffusionskoeffizienten und zur Untersuchung einer wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion ionarer Stoffe fanden Laborversuche mit Bromid, Chlorat und Acetat statt. Die Anionen wurden in Form von Salzen, Kalium-Salze der Bromwasserstoffsäure (HBr) und der Chlorsäure ($HClO_3$) als "anorganische Salze" sowie Natrium-Salz der Essigsäure ($C_2H_4O_2$) als "organisches Salz", zugegeben.

Für die Erfassung einer möglichen Beeinflussung der Diffusion organischer Schadstoffe wurden aufbauend auf den Ergebnissen von Witthüser (2002) Diffusionszellenversuche mit o-Xylol (C_8H_{10} , Vertreter der light non aqueous phase liquids) und Naphthalin ($C_{10}H_8$, Vertreter der dense non aqueous phase liquid) als Modellsubstanzen für organische Schadstoffe in jeweils zwei unterschiedlich hohen Hintergrundkonzentrationen ionarer Grundwasserinhaltsstoffe durchgeführt. In Zusammenarbeit mit der israelischen Partner-Universität (Ben-Gurion University of the Negev) wurde zusätzlich der organische Schadstoff Tribromoneopentyl-Alkohol ($C_5H_9Br_3O$) in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

Als neutraler Referenztracer wurde Deuteriumoxid (D_2O) in konstanter Dotierung verwendet.

Relevante chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Tracer sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tab. 3.1: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Tracer.

Tracer	Chemische Zusammen- setzung	Molare Masse [g/mol]	Dichte (20 °C) [g/cm ³]	Löslichkeit (20 °C) [g/l]	Struktur
<i>Deuteriumoxid</i>	D_2O (2H_2O)	20,03	1,11 ^a		
<i>Kaliumbromid</i>	KBr	119,0	2,75	650	
<i>Kaliumchlorat</i> ^b	$KClO_3$	122,6	2,32	73 ^c	
<i>Natriumacetat</i> ^d	$Na(CH_3COO)$	82,0	1,52	365	
<i>TBNPA</i>	$C_5H_9Br_3O$	324,84	2,2 ^e	2 ^f	
<i>o-Xylol</i> ^{bg}	C_8H_{10}	106,2	0,88 ^h	0,2 ⁱ	
<i>Naphthalin</i> ^b	$C_{10}H_8$	128,2	1,14	0,03 ^{jk}	

^aDeutero GmbH (2011)

^bWGK 2

^c555 g/l bei 100°C: GESTIS-Stoffdatenbank des IFA (2011)

^dwasserfrei; WGK 1

^eSicherheitsdatenblatt TBNPA (Sigma-Aldrich)

^fbei 25°C: Material safety data sheet (MSDS) für TBNPA (1999)

^gGESTIS-Stoffdatenbank des IFA (2011)

^hCRC Handbook of Chemistry and Physics (1975/1976)

ⁱbei 25 °C: Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie (1983)

^jSicherheitsdatenblatt Naphthalin (Merck)

^k0,03 g/100 mL bei 25°C: Kühn (1986)

Während Witthüser (2002) zur Vermeidung eines mikrobiellen Abbaus Natriumazid

(NaN_3 , Connaughton et al. 1993) bzw. Quecksilberjodid (HgI_2) innerhalb der Diffusionszellenversuche einsetzte, wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine Vergiftung mit dem hydrophilen Biozid *Grotan*[®] TK 5 (GTK5) der Fa. Schülke & Mayr GmbH durchgeführt. Der Wirkstoff (Ethylendioxy)dimethanol ($C_4H_{10}O_4$) wurde laut Dosierungsempfehlung Technisches Merkblatt Schülke und Mayr GmbH (2009) ebenfalls in einer Konzentration von 0,1% hinzugegeben. GTK5 (WGK 2) hat sich bei den Versuchen als sehr effektiv erwiesen. Außerdem ist es im Vergleich zu Natriumazid und Quecksilberjodid (Sören 1997) schneller löslich und besser zu entsorgen, da es frei von organischen Chlorverbindungen und bei hinreichender Verdünnung biologisch abbaubar ist. Verwendung findet die organische Substanz GTK5 z.B. als Konservierungsmittel für Haushaltsprodukte. Bei den Batchversuchen fand die Vergiftung zu Beginn noch mit Natriumazid statt (s. Kap. 5.2).

3.3.1 Deuteriumoxid

Deuteriumoxid (D_2O) verhält sich ähnlich wie Wasser (H_2O) und ist massenspektrometrisch gut nachzuweisen. Es unterscheidet sich von Wasser dadurch, dass hier Protium (1H) durch schwere Wasserstoffatome des Isotops Deuterium (D oder 2H) ersetzt sind. Der Deuteriumkern (Deuteron) enthält neben einem Proton ein Neutron. Aufgrund seiner Molmasse und Dichte wird Deuteriumoxid auch als *Schweres Wasser* bezeichnet. Halbschweres Wasser (Hydrodeuteriumoxid, HDO) ist in der Natur viel häufiger als Schweres Wasser vertreten. Überschweres Wasser (Tritiumoxid, T_2O) enthält Tritium (3H : radioaktives Isotop) anstelle Protium. Der Anteil an Deuterium in natürlich vorkommendem Wasserstoff beträgt 0,0115%, an Protium 99,9885%. Deuterium ist ein natürlich vorkommendes, zum Teil auch über Kerntechniken produziertes Umweltisotop (Clark & Fritz 1997). Durch diese natürlichen Markierungsstoffe sind Beobachtungen von hydrologischen Systemen in großen räumlichen und zeitlichen Maßstäben möglich, wie sie durch den Einsatz von künstlichen Tracern generell nicht mehr erfasst werden können (z.B. Stichler 1994). Das Migrationsverhalten von Deuterium wird als konservativ bzw. ideal betrachtet (Maloszewski & Zuber 1990, Clark & Fritz 1997).

3.3.2 Ionen

Salze sind heteropolare Verbindungen, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind, zwischen denen ionische Bindungen vorliegen. Unter Einhaltung der jeweiligen Verhältnisformel bilden sie als Feststoff ein Ionen-/Kristallgitter mit einer bestimmten Struktur. In *anorganischen Salzen* werden die Kationen meist von Metallen bzw. H^+ , die Anionen von Nichtmetallen oder deren Oxiden gebildet. Der Sauerstoff ist bei oxidischen Anionen (z.B. SO_4^{2-}) fest mit dem anderen beteiligten Element durch kovalente Bindungen verbunden. *Organische Salze* sind alle Verbindungen, in denen mindestens ein Anion oder Kation eine organische Verbindung (Proton (H^+) oder Hydroxid (OH^-)) aufweist. Die Anionen dieser Salze stammen von den organischen Säuren ab, wie z.B. die Acetate (CH_3COO^-) als Salze der Essigsäure ($C_2H_4O_2$). Innerhalb der Ionen von organischen Verbindungen liegen kovalente Bindungen vor.

In wässrigen Lösungen unterliegen Salze der Dissoziation (Riedel & Janiak 2011). Unter Dissoziation wird in der Chemie die Zersetzung einer chemischen Verbindung in Moleküle, Atome oder Ionen verstanden. Beispielsweise liegen die Ionen von Natriumchlorid in Wasser fast völlig dissoziiert vor, d. h. voneinander räumlich getrennt (Na^+ und Cl^-); bei Natriumacetat in Wasser hingegen nicht vollständig getrennt (Na^+ und CH_3COO^-). Die Eignung der dissoziierten Ionen für den traceranalytischen Nachweis richtet sich u.a. nach ihren sorptiven Eigenschaften, wobei Anionen generell in wesentlich geringerem Maße der Sorption unterliegen als Kationen. Die Anionen werden durch die negativ geladenen Kornoberflächen des durchströmten Mediums abgestoßen und fließen daher bevorzugt in der Porenraummitte (Bansemmer 2000). Aus diesem Grund wird das Migrationsverhalten von Bromid meist als konservativ betrachtet (Hötzl 1988, Käss 2004).

3.3.3 Tribromoneopentyl-Alkohol - TBNPA

Der polare organische Schadstoff 3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propanol wird zur Gruppe der bromierten Neopentyl-Alkohole gezählt und ist unter dem kommerziellen Namen Tribromoneopentyl-Alkohol (TBNPA) bekannt. TBNPA beinhaltet eine negativ geladene OH^- -Gruppe und (s. Tab. 3.1) ist gut wasserlöslich. Zu TBNPA ist wenig pu-

Kapitel 3. Materialien

bliziert; aufgrund der großen Ähnlichkeit zu anderen chemischen Verbindungen, wie Dibromoneopentyl-Glycol (DBNPG), das krebserregend ist (Dunnick et al. 1997), kann auch TBNPA als umweltschädlich eingestuft werden (Ezra et al. 2005). TBNPA entsteht bei der industriellen Herstellung von Flammschutzmitteln in den verschiedenen chemischen Industrieanlagen in Ramat Hovav. Anhand eines intensiven Monitorings (jährliche Probenahme seit 1997, Bohrlochnetzwerk und Oberflächenpunkte) wurde festgestellt, dass das Grundwasser in der Avdat Formation durch eine teilweise mangelhafte Basisabdichtung der Abwässerverdunstungsbecken sowie die unzureichende geologische Barrierefunktion aufgrund der intensiven Klüftung im Bereich der Beer Sheva Antiklinale bei einer Vielzahl von volatilen und nicht-volatilen organischen Verbindungen, Schwermetallen und halogenierten Anionen verschmutzt ist (Nativ et al. 1999, Nativ & Adar 2003) (Abb. 3.11).

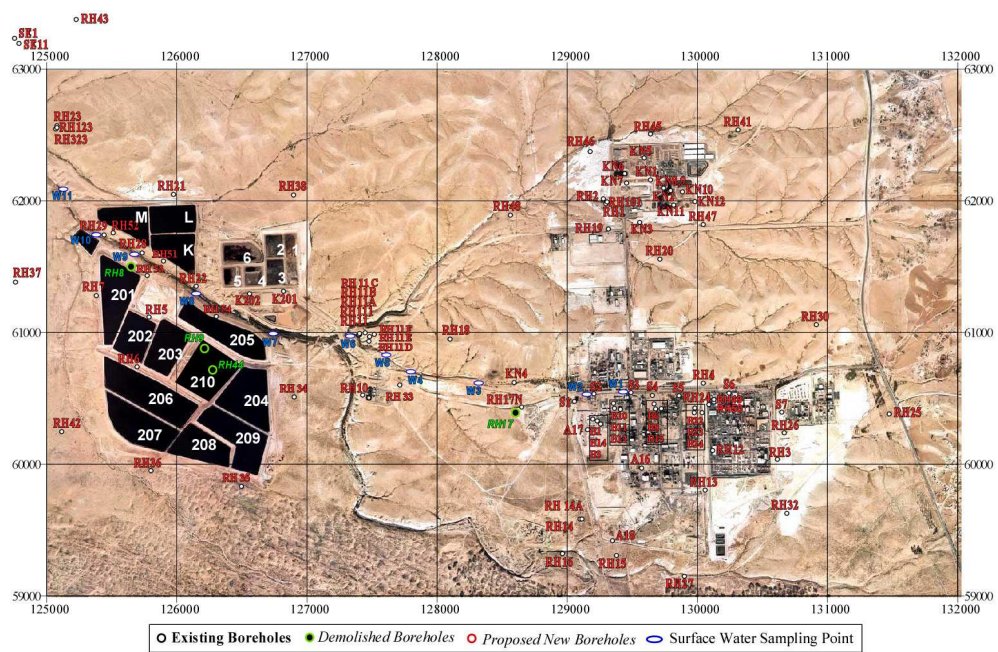


Abb. 3.11: Monitoringpunkte im Industriegebiet Ramat Hovav (Satellitenanschnitt) (von Adar, E. 2006 freundlicherweise zur Verfügung gestellt).

TBNPA und DBNPG sind in deren Verbreitung und Konzentration die meist vertretenen semi-volatilen Verbindungen im stark verschmutzten Aquifer unterhalb des Indus-

trienkomplexes in der nördlichen Negev Wüste, Israel (Nativ & Adar 2003, Ezra et al. 2005). Gründe hierfür sind zum einen die relativ hohe Wasserlöslichkeit von TBNPA mit 2 g/l bei 25°C (Material safety data sheet (MSDS) für TBNPA 1999) sowie die relativ hohe Resistenz gegenüber mikrobiellen Abbau, die nach Ashby et al. (1984) im hohen Grad an Substitutionen an C2 in TBNPA begründet ist. Die Verschmutzung stellt eine große Gefährdung für den abstromigen Küstenaquifer dar.

3.3.4 LNAPL und DNAPL

LNAPL (light non aqueous phase liquids) sind organische Substanzen, die sich nicht oder nur geringfügig in Wasser lösen und eine niedrigere spezifische Dichte als Wasser besitzen. Daher breiten sie sich vor allem an der Wasseroberfläche (Grundwasser, Oberflächenwasser) aus und bilden dort aufschwimmende Phasen. Organische Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, werden als Schwerphase (DNAPL - dense non aqueous phase liquid) bezeichnet und breiten sich verstärkt auf der Wassersohle aus. Eine Schwerphase ist eine relativ wasserunlösliche Flüssigkeit mit einer Löslichkeit von 100-500 mg/l (Lesage & Jackson 1992).

Die meisten nicht-halogenierten Kohlenwasserstoffe (KW) gehören zur Gruppe der LNAPL (z.B. Kraftstoffe, BTEX - Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole), während u.a. fast alle chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) der Schwerphase (z.B. Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe - LCKW, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe - PAK) zuzuordnen sind. DNAPL's gelangen abhängig von den stoffspezifischen Eigenschaften (wie u.a. Oberflächenspannung, Dichte, Löslichkeit, Abbaubarkeit) und der Bodenbeschaffenheit bzw. den gesteinspezifischen Parametern (wie u.a. Porosität, Residualsättigung, Benetzbarkeit) bis ins Grundwasser. Dort lösen sie sich nur langsam. Sie breiten sich meist horizontal aus und nur selten bis in das Gestein unter der Grundwassersohle. Unter bestimmten Milieubedingungen entstehen jedoch kritische Abbauprodukte, die sich ansammeln und im Gestein festsetzen können (hohe Wassergefährlichkeit bzw. hohes Grundwasserverunreinigungspotential, s. Tab. 3.1 WGK 2). Sanierungsmaßnahmen beschränken sich z. Zt. auf Verfahren wie Pump and Treat oder reaktive Systeme. Die durch Stoff-, Gesteins- und Umgebungseigen-

schaften bedingten Prozesse wie Diffusion, Sorption/Desorption spielen daher eine bedeutende Rolle.

Xylole (Xylene, Dimethylbenzene) sind aromatische Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Summenformel C_8H_{10} und werden aus einem Benzolring mit zwei Methylsubstituenten ($-CH_3$) aufgebaut. Durch die unterschiedliche Anordnung der Methylgruppen ergeben sich drei Konstitutionsisomere des Xylols. Die Anordnung der Methylgruppen beim ortho-Xylol (1,2-Xylol, 1,2-Dimethylbenzol) ist der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Naphthalin ist ein bicyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der konventionell zu den PAK gezählt wird und über eine gemeinsame Bindung aus zwei anellierten Benzolringen besteht (kondensiertes Ringsystem, d. h. sie haben zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, Tab. 3.1). Naphthalin ist volatil und würde daher in der Nähe der Bodenoberfläche entweichen. Typisch für DNAPL's bindet es nur schwach an Böden und Gesteinen und gelangt bis ins Grundwasser. Im Boden unterliegt es mikrobiellem Abbau. Aufgrund der Persistenz, Toxizität und ubiquitären Verbreitung hat Naphthalin eine große Bedeutung als Umweltschadstoff und wird daher zu den *Priority Pollutants* der amerikanischen *Environmental Protection Agency* (USEPA) gezählt.

O-Xylol und Naphthalin sind beide unpolar und hydrophob. Das Naphthalin-Molekül ist größer, weniger flüchtig und um eine Größenordnung geringer wasserlöslich als o-Xylol (Tab. 3.1).

4 Methodik

Zur quantitativen Beschreibung der Diffusion entsprechend der Zielsetzung waren verschiedene Laboruntersuchungen erforderlich, die im Folgenden dargestellt werden. Dabei werden die erhaltenen Parameter als repräsentativ für den jeweiligen Standort angenommen. Sie wurden als fixe Kennwerte in Parameterstudien eingesetzt und minimieren folglich die Anzahl der Freiheitsgrade einer Modellierung. Hierdurch kann der Einfluss von Diffusion und Sorption auf den Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen verdeutlicht werden, was zu einer besseren stoff- und milieuspezifischen Prognose der Matrixdiffusion bzw. des Stofftransportes beitragen soll.

4.1 Diffusionszellenversuche

Der diffusive Stoffaustausch zwischen dem mobilen Kluft- und dem generell immobilen Porenwasser der Gesteinsmatrix bestimmt maßgeblich den Stofftransport in doppelporösen Medien. Die Diffusion stellt einen Retardationsprozess in Form einer Zwischenspeicherung und bei Umkehr des Konzentrationsgradienten einer zeitlich stark verzögerten Freisetzung dar. Zur Beschreibung der Diffusion der verwendeten Tracer in den vier Kreideproben wurden diverse Diffusionsparameter durch Diffusionszellenversuche ermittelt.

Versuchsaufbau

Von den unterschiedlichen experimentellen Techniken, die zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten einzelner Substanzen bekannt sind (z.B. Skagius & Neretnieks 1988, Ohlsson et al. 2001, García-Gutiérrez et al. 2004, Wersin et al. 2004), wurden

die *through-diffusion* Experimente in Anlehnung an Feenstra et al. (1984) als adäquater und bereits mehrfach erfolgreich getesteter (Bradbury & Green 1985, Witthüser 2002, Ahmed 2005, Benning & Barnes 2009) experimenteller Ansatz gewählt. Hiernach wird der diffusive Massenfluss eines Tracers aus einer Vorratszelle (auch als Tracer- oder Reservoirzelle bezeichnet) durch eine vollständig gesättigte Gesteinscheibe in eine Messzelle (oder Probenahmezelle) bestimmt (Abb. 4.1). Dabei wird die zeitliche Veränderung der Konzentration in der Messzelle ermittelt und in Form einer Durchbruchkurve dargestellt. Diese lässt sich in eine instationäre und eine stationäre Phase untergliedern. Aus dem stationären Teil können dann die einzelnen Diffusionsparameter bestimmt werden.

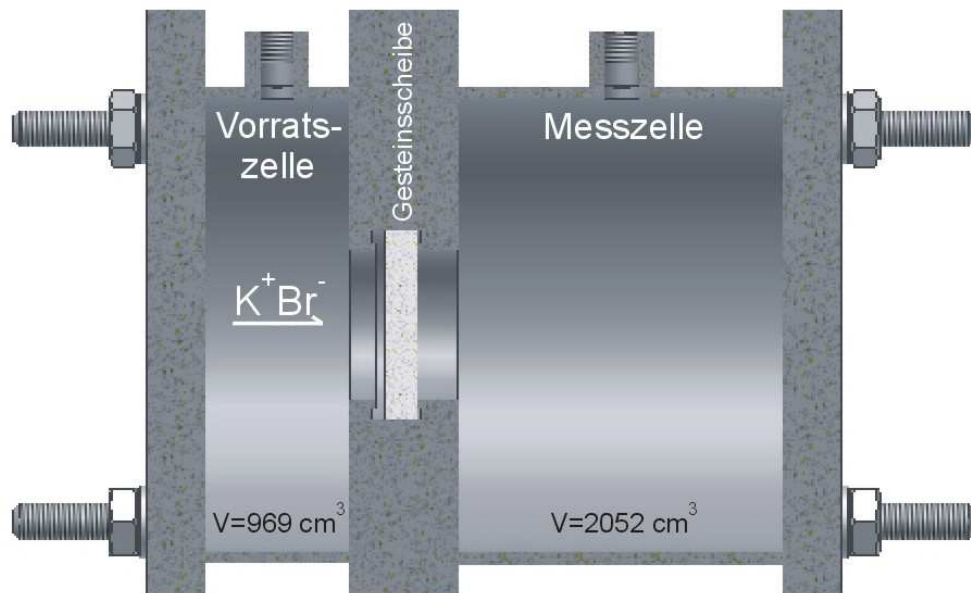


Abb. 4.1: Prinzip einer Diffusionszelle. Querschnitt einer neu angefertigten V5A-Stahlzelle mit den Volumina 969 cm^3 für die Vorratszelle und 2052 cm^3 für die Messzelle.

Versuchsdurchführung

Die Gesteinsscheiben (\varnothing 56 bis 68 mm, $\pm 3,5$ mm) wurden für die Versuche auf eine Dicke von 1 cm ($\pm 0,4$ mm) gesägt, planparallel geschliffen, von Hand mit Sandpa-

pier auf den Durchmesser angepasst und mit demineralisiertem Wasser (Herstellung durch Umkehrosmose und Nachreinigung bis σ von $0,067 \mu\text{S/cm}$) gespült, um möglichst alle Ionen und Moleküle von der Oberfläche zu entfernen. Danach wurde die Gesteinsprobe für 24 h bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend war die Entfernung der Staubpartikel mittels Heißluftgebläse erforderlich, da sie einerseits eine erhöhte spezifische Oberfläche zur Verfügung stellen und andererseits Porenkanäle verstopfen können. Um den gesamten Porenraum für einen diffusiven Fluss zur Verfügung zu stellen und Kapillarkräfte auszuschließen, wurden die Proben zuerst für eine Woche im Exsikkator unter Vakuum aufbereitet. Hierbei wurden die Gesteinscheiben vorher mit Hilfe eines Spatels auf dem Rand eines Becherglases plaziert, das die jeweils angesetzte Lösung enthielt. Anschließend fallen sie - noch unter Vakuum - durch gezieltes Schütteln des Exsikkators in die entsprechenden entgasten Lösungen. Die Sättigungsphase betrug mindestens vier Wochen. Zur Vermeidung osmotisch induzierter Massenströme erfolgte die Aufsättigung der Gesteinsscheiben mit Salzlösungen entsprechend der Ionenaktivitäten (generell bei Anorganik und bei Organik mit Hintergrund) der Vorratszellen (Bradbury & Green 1985). Vor und nach der Aufsättigung wurden die Dicken der Gesteinsscheiben für spätere Berechnungen mittels eines Messschiebers ermittelt. Die so vorbereiteten Gesteinsproben wurden für die Anorganik in Diffusionszellen aus Plexiglas eingebaut. Für die Diffusionszellenversuche mit organischen Schadstoffen mussten aufgrund einer potentiellen Sorption der Schadstoffe an Plexiglas oder anderen Kunststoffmaterialien (z.B. Perbunan-O-Ringe zwischen den einzelnen Segmenten der Diffusionszelle) neue Zellen aus chemisch inertem V5A-Stahl (Kurzbezeichnung: X6CrNiMoTi17-12-2) angefertigt werden, da dem Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn zu Beginn des Projektes nur Messzellen aus Kunststoff zur Verfügung standen. Die neuen Zellen sind jeweils mit Teflonfittings, O-Ringen aus Viton und gasdichten Beprobungszugängen ausgestattet (Abb. 4.2). Bei der Konstruktion wurde besonders auf das Volumen der Messzelle sowie auf das Verhältnis des Volumens Mess- zu Vorratszelle geachtet. Zu kleine Volumina der Messzelle würden die Probenahme limitieren. Bei einem zu großen Volumen wäre der diffusive Fluss so gering, dass die

Kapitel 4. Methodik

Nachweisgrenze der Messmethode unterschritten werden könnte. Technische Skizzen mit Abmessungen der einzelnen Elemente der Diffusionszellen aus V5A-Stahl sind im Anhang (Anhang 1) einzusehen. Vor dem Zusammenbau der Diffusionszellen wurden die Einzelteile mit demineralisiertem Wasser gespült und getrocknet. Die angesetzten Lösungen wurden mit Ausnahme von o-Xylol und Naphthalin (da volatil) im Ultraschallgerät über 2 h entgast.



Abb. 4.2: Diffusionszellen aus V5A-Stahl für Versuche mit flüchtigen Substanzen.

Nach Einbau der gesättigten Gesteinsscheibe und Zusammenschrauben der Segmente mit Hilfe der Gewindestangen (Abb. 4.2) wurde zunächst die Messzelle bei ionaren Tracern mit entgasten Salzlösungen äquivalenter Ionenstärke und bei organischen Tracern ohne Hintergrund mit demineralisiertem Wasser oder mit den jeweiligen Hintergrundlösungen befüllt. Nach einigen Minuten Wartezeit wurde dies auf mögliche Leckagen aufgrund von fehlplatzierten O-Ringen oder einer gebrochenen Gesteinsprobe überprüft. Wenn währenddessen keine Lösung von der Mess- in die Vorratszelle gedrungen war und sonst keine Undichtigkeiten zu erkennen waren, wurde im Anschluss die Vorratszelle mit den entsprechend dotierten Lösungen befüllt. Um einen hydraulischen Gradienten durch mögliche Luftblasen sowie nach den regelmäßigen Probenahmen aus den Messzellen zu vermeiden, wurde das jeweilige Volumen mit

entsprechenden Lösungen bis zum Eichstrich ausgeglichen. Anschließend wurde die Diffusionszelle solange geschüttelt, bis keine Änderung der Pegelstände mehr auftrat. Die Differenz zwischen dem entnommenen Probevolumen (für Deuteriumoxid 0,3 mL in V-Vials, Organik 5 mL in Septumflaschen und Ionen 10 mL in Kunststoffflaschen) und der zugegebenen Menge von durchschnittlich < 1 mL wurde für eine folgende Korrekturrechnung vermerkt. Die Probenahme erfolgte innerhalb der ersten vier Wochen täglich, in den nachfolgenden vier Wochen jeden zweiten Tag und anschließend alle drei Tage. Die ermittelten Konzentrationen mussten vor der Auswertung mathematisch korrigiert werden, da bei jeder Probenahme durch Auffüllen mit demineralisiertem Wasser oder Salzlösungen entsprechend der Ionenaktivitäten eine Minderung der Konzentration in der Messzelle entsteht. Diese beläuft sich nach einer Versuchsdauer von beispielsweise 80 Tagen auf ca. 5%. Nach Ende eines Diffusionszellenversuches wurden die Wasserproben mit einem Ionenchromatographen (IC) bzw. Gaschromatographen (GC) analysiert (s. nachfolgenden Abschnitt zur Analytik). Alle durchgeführten Diffusionsexperimente fanden unter temperaturstabilen Bedingungen bei $18,5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) statt. Als neutraler Referenztracer wurde Deuteriumoxid in konstanter Dotierung zu Beginn in einer Konzentration von 2,5 mL/l und später mit 0,5 mL/l verwendet. Zur Vermeidung eines biologischen Abbaus wurden die angesetzten Lösungen für die Aufsättigungen der Gesteinsscheiben und die Diffusionszellenversuche mit Acetat und den organischen Tracern mittels GTK5 vergiftet.

Versuchsreihen

Zur quantitativen Betrachtung des **Einflusses der Ionenstärke** auf die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden in einer ersten Versuchsreihe Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid (KBr), Kaliumchlorat ($KClO_3$) und Natriumacetat ($Na(CH_3COO)$) in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen durchgeführt.

Darauf aufbauend wurde die **wechselseitige Beeinflussung der Diffusion** insbesondere von KBr in zwei verschiedenen Konzentrationen sowie untergeordnet von $KClO_3$ bei variierenden Gesamtionenaktivitäten der wässrigen Phase, jeweils ohne

und mit einer gezielt eingestellten Hintergrundionenaktivität von 0,001 M $Na(CH_3COO)$ bzw. 0,001 M KBr , in Kreidegesteinen untersucht. Des Weiteren fanden Multitracer- versuche mit Kaliumbromid und -chlorat statt.

Für die Erfassung einer möglichen Beeinflussung der **Diffusion organischer Schadstoffe** in den vier Kreidegesteinen wurden in einer weiteren Versuchsreihe Diffusionszellenversuche mit den organischen Schadstoffen TBNPA, o-Xylol und Naphthalin in jeweils zwei unterschiedlich hohen **Hintergrundkonzentrationen** ionarer Grundwasserinhaltsstoffe von 0,04 und 1 M KCl durchgeführt.

Analytik

Der Nachweis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Tracer erfolgte durch einen Ionenchromatographen am Institut für Pflanzenernährung der Universität Bonn, einen Gaschromatographen am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn und einen Massenspektrometer (MS) am Helmholtz Zentrum München. Die Bestimmungsgrenzen der ausgewählten Analyseverfahren sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Diese beschreiben die unterste Konzentration, die noch mit vertretbarer Präzision zu bestimmen ist, berechnet aus den Daten der Kalibrierkurve nach DIN 32645 (2008) für den Fall einer linearen Funktion.

Tab. 4.1: Analyseverfahren und Bestimmungsgrenzen der verwendeten Tracer.

Tracer	Analyseverfahren	Bestimmungsgrenze [mg/l]
Deuteriumoxid	Massenspektrometrie	keine Angabe
Bromid	Ionenchromatographie	<0,1
Chlorat	Ionenchromatographie	<0,1
Acetat	Ionenchromatographie	<0,1
TBNPA	Gaschromatographie	0,2
o-Xylol	Gaschromatographie	0,01
Naphthalin	Gaschromatographie	0,1

Deuteriumoxid wurde freundlicherweise mittels eines Massenspektrometers von Dipl.-Phys. W. Stichler am Helmholtz Zentrum München ermittelt. Die gemessenen

Konzentrationen in Promille wurden nach Becker & Tyler (2001) für die spätere Auswertung in mg/l umgerechnet.

Die **anionischen Tracer** (Bromid, Chlorat, Acetat) wurden nahezu ausschließlich mit einem Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (high performance liquid chromatography - HPLC) der Firma *Dionex*, IC 20 gemessen, der mit einer 2 mm AS 18 Anionen-Säule (wurde explizit für Parameterumfang und jeweiligen Konzentrationsbereich ausgewählt), einem AS 50 Autosampler und einem EG 40 Eluentengenerator ausgestattet war. Als Eluent kam eine Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) zum Einsatz, deren Konzentration über die Software mittels Gradiententechnik gesteuert wurde. Am IC wurden folgende Grundeinstellungen ausgewählt: Probemenge 25 μ l (Probeschleife), Leitfähigkeitsdetektor mit einer Temperatur von 35°C, Suppressor 50 mA, Eluentenfluss max. 0,4 mL/min., Ofentemperatur im Sommer 40°C und im Winter 30°C. Die Methoden wurden an den zu erwarteten Konzentrationsbereich der Proben und den zu messenden Parameterumfang angepasst. Einige Proben mussten aufgrund zu hoher Einzel- oder Gesamtionenkonzentration verdünnt werden. Die Konzentration wurde aus quadratischen Kalibrierkurven mit mindestens 5 Standards ermittelt.

Die Messung der **organischen Tracer** (TBNPA, o-Xylol, Naphthalin) erfolgte an einem Gaschromatographen der Firma *Hewlett Packard*, HP 5890 II GC anhand der SPME-Methode (Solid Phase Micro Extraction). Als Detektoren kamen ein Elektro-neneinfangdetektor (ECD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz. Der Einfluss der Adsorptionszeit auf die Probenkonzentration der verwendeten SPME-Faser (Supelco PDMS (Polydimethylsiloxan)) wurde vor Beginn der Messreihen in einem Zeitintervall von 1 bis 15 min. untersucht. Hierbei wurde für TBNPA nach ca. 10 min. eine Gleichgewichtseinstellung erreicht, die sich mit der Zeit nicht mehr veränderte. Aus diesem Grund wurde die SPME-Faser für 10 min. (Raumtemperatur und ruhend) in eine 5 mL Probe (in 10 mL braunen Septumflaschen) eingetaucht. Das gewählte Probenvolumen war für eine vollständige Umspülung der Faser ausreichend. Als weitere Einstellungen am GC wurden für die Temperatur Injektor und Detektor 250°C

und für die Desorptionszeit im Injektor 4 min. ausgewählt. Einige Proben mussten für die angewandte Methode mit einem Arbeitsbereich von 0,25 bis 30 mg/l verdünnt werden. Die Kalibrierfunktion ist für TBNPA meist quadratisch; für o-Xylol und Naphthalin linear im Bereich von 0,1 bis 20 mg/l. Hierbei wurden die Kalibrierkurven für o-Xylol und Naphthalin aus einer Stammlösung von 40-50 mg/l o-Xylol bzw. 40 mg/l Naphthalin in Wasser erstellt. Anschließend wurden mit Wasser die jeweiligen Verdünnungsstufen hergestellt. Die Quantifizierung von o-Xylol und Naphthalin erfolgte mit einem Internen Standard aus in Isopropanol gelösten p-Xylol und 2-Methylnaphthalin; die Quantifizierung von TBNPA mit der Methode des externen Standards.

Tab. 4.2: Analytische Methoden für die einzelnen organischen Tracer am Gaschromatographen.

Tracer	Detektor	Säule	Temperaturprogramm	Retentionszeit [min.]
TBNPA	ECD	HP5 30 m, 0,32 mm ID, 0,25 μ m Film	150°C/1 min. 10°C/min. auf 200°C 15°C/min. auf 250°C 250°C/1 min.	5,6
o-Xylol	FID	Macherey & Nagel 2493,8	70°C/1 min. 6°C/min. auf 120°C 20°C/min. auf 170°C 170°C/1 min.	6,2
Naphthalin	FID	Macherey & Nagel 2493,8	80°C/1 min. 20°C/min. auf 220°C 220°C/1 min.	7,3

Auswertung der Durchbruchkurve nach der time-lag Methode

Nach Carslaw & Jäger (1986) lässt sich aus dem zweiten Fick'schen Gesetz (Gleichung 2.10) Gleichung 4.1 ableiten, die entsprechend der *time-lag* Methode zur Beschreibung der Konzentrationsentwicklung innerhalb der Messzelle verwendet wird. Voraussetzung ist dabei eine zeitlich konstante Konzentration C_0 in der Tracerzelle, eine vernachlässigbare Konzentration $C(t)$ in der Messzelle sowie eine anfänglich stofffreie Gesteinsscheibe, was einen konstanten Konzentrationsgradienten und keine Rückdiffusion aus der Messzelle zur Folge hat.

$$C(t) = \frac{A d C_0}{V} \left(\frac{D_e t}{d^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{\alpha d^2}\right) \right) \quad (4.1)$$

- A Fläche der Gesteinsscheibe
- d Dicke der Gesteinsscheibe
- C_0 Konzentration in der Vorratszelle
- V Volumen der Messzelle

Der Exponentialterm kann für stationäre Verhältnisse ($t \rightarrow \infty$) vernachlässigt werden. Es stellt sich ein konstanter Massenfluss ein (Abb. 4.3), der proportional zum effektiven Diffusionskoeffizienten D_e ist (Frick 1993).

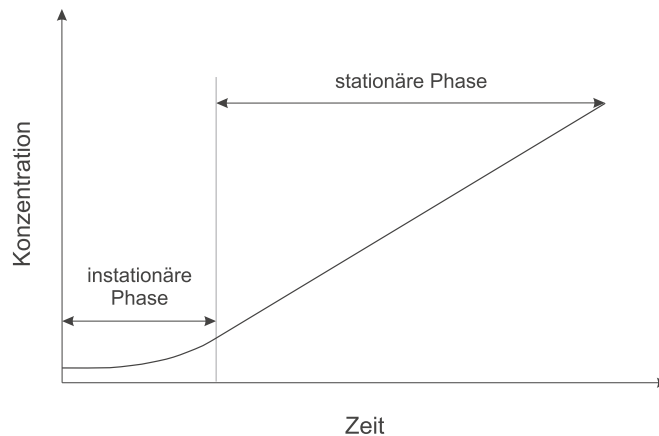


Abb. 4.3: Verlauf der Konzentrationsentwicklung innerhalb der Messzelle.

Durch Umformung lässt sich dieser neben dem Gesteinskapazitätsfaktor α aus der Steigung a bzw. aus dem Ordinatenschnittpunkt b der Geradengleichung 4.2 sowie mit Hilfe der Gleichung 4.3 der Verteilungskoeffizient K_d bestimmen (Bradbury & Green 1985).

$$C(t) = \underbrace{\frac{A C_0 D_e}{V d}}_a t - \underbrace{\frac{\alpha A d C_0}{6V}}_b \quad (4.2)$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_d \quad (4.3)$$

Über den so bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten und den molekularen Dif-

fusionskoeffizienten D_m lässt sich der Formationsfaktor F_f respektive die relative Diffusivität D' und der Zementationsfaktor m nach Archie's Gesetz (Gleichung 2.11) herleiten.

Ziel der Anwendung von Archie's Gesetz ist es, eine allgemeingültige Beziehung zwischen den relativen Diffusivitäten und den Gesteinseigenschaften der untersuchten Kreiden herzustellen. Unter der Hypothese, dass die Abweichungen der beobachteten Diffusivitäten ionarer Grundwasserinhaltsstoffe von den theoretisch erwarteten Werten (Archie's Gesetz) ausschließlich auf den Einfluss der Ionenstärke in der wässrigen Phase zurückzuführen sind, werden diese Abweichungen (Residuen) quantifiziert. Die Darstellung der Residuen in Abhängigkeit von der Ionenstärke der wässrigen Phase erlaubt eine mathematische Beschreibung des Einflusses der Ionenstärke. Der auf der Basis des neutralen Referenztracers (Deuteriumoxid) formulierte Zusammenhang zwischen Porosität und Diffusivität wird um den Faktor a erweitert:

$$D_e = a D_m \varepsilon^m \quad (4.4)$$

Dieser Erweiterungsterm geht in die Berechnung der molekularen Diffusionskoeffizienten nach der Nernst'schen Beziehung ionarer Grundwasserinhaltsstoffe in unendlich verdünnten Lösungen ein (Robinson & Stokes 2002). Gerade die Annahme einer unendlich verdünnten Lösung zur Berechnung der Diffusivitäten ist für höhere Konzentrationsbereiche nicht gültig.

Empirische Abschätzung der stationären Phase

Unabhängig von den Diffusionszellenversuchen können der Beginn t_i und die Steigung a der stationären Phase über die Gleichungen 4.5 und 4.6 abgeschätzt werden. Die lag time stellt hierbei den Schnittpunkt der stationären Phase mit der x-Achse dar und beträgt ca. $2/3 t_i$ (Crank 1986).

$$t_{lag} = \frac{\alpha d^2}{6D_e} = \frac{(\varepsilon + K_d \rho_d) d^2}{6D_m \varepsilon^m} = \frac{2}{3} t_i \quad (4.5)$$

t_{lag} Lag time
 t_i Beginn der stationären Phase

$$a = \frac{A C_0 D_m \varepsilon^m}{V d} \quad (4.6)$$

Der prognostizierte Verlauf der stationären Phase ermöglicht eine Optimierung bzw. Anpassung der benötigten Laufzeit der Diffusionszellenversuche im Vorfeld. Sind die Parameter t_{lag} , t_i und a der stationären Phase bekannt, kann diese auch graphisch dargestellt werden (s. z.B. Mellows 2006).

Abschätzung molekularer Diffusionskoeffizienten

Die molekularen Diffusionskoeffizienten D_m lassen sich u.a. mit den empirischen Gleichungen durch Worch (1993), (Gleichung 4.7) und Hayduk & Laudie (1974) (Gleichung 4.8) abschätzen:

$$D_m = \frac{3,595 \cdot 10^{-7} T}{\eta M^{0,53}} \quad (4.7)$$

M Molare Masse

$$D_m = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\eta^{1,14} V_m^{0,589}} \quad (4.8)$$

V_m Molares Volumen

Dabei wurde das molare Volumen V_m nach Poling et al. (2000) mit den Verfahren von Schroeder und Le Bas abgeschätzt und der Mittelwert hieraus in Gleichung 4.8 eingesetzt.

4.2 Begleitende Untersuchungen

Begleitend zu den Diffusionszellenversuchen wurden für die jeweiligen Gesteinsproben die Porengröße und -verteilung bestimmt. Des Weiteren fanden mineralogische Untersuchungen zur qualitativen und quantitativen Mineralbestimmung sowie zum Kar-

bonat- und Kohlenstoffgehalt der vier Kreideproben statt. Zur Bestätigung einer erfolgreichen Vergiftung wurden exemplarisch mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt. Daneben fanden mit allen Kreiden Elutionstests (Analytik: IC für Anionen und Atomadsorptionsspektrometrie (AAS) für Kationen) statt, um auf Grundlage der Ergebnisse die ionaren Tracer für die Laborversuche auszuwählen. Da die Kunststoffzellen bereits lange Zeit im Einsatz waren, wurde die Haltbarkeit dieser im Vorfeld anhand eines Diffusionszellenversuches mit demineralisiertem Wasser ebenfalls überprüft. In den folgenden Abschnitten wird auf einige der begleitenden Untersuchungen näher eingegangen.

4.2.1 Porositätsbestimmung

Die Porosität der Kreidegesteine ist im Hinblick auf die hydraulischen Parameter von großer Bedeutung, da sie die Wechselwirkung von fester und flüssiger Phase beeinflusst. Daher wurden nach Durchführung der Diffusionszellenversuche die Gesteinscheiben ausgebaut und deren Porositäten bestimmt. Dies war für die Ableitung eines Zusammenhangs zwischen der Gesteinsporosität und Diffusivität nach *Archie's* Gesetz (Archie 1942, Grathwohl 1998, Boving & Grathwohl 2001, Polak et al. 2002, Witthüser 2002) für jede Gesteinsscheibe zwingend erforderlich.

Quecksilberporosimetrie

Die Bestimmung der jeweiligen Porositäten durch Quecksilberintrusion erfolgte nach DIN 66133 (1993) mit dem *AutoPore III Analyser* der Fa. Micromeritics Instrument Corporation am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe. Die Quecksilberporosimetrie ist im Vergleich zur Gas-Adsorption eine relativ schnelle Methode zur Ermittlung der Porengröße und Porenverteilung im Makro- und Mesoporenbereich (360 μm - 3 nm). Eine detaillierte Beschreibung zur Quecksilberporosimetrie (z.B. Porosimeter-Einheiten, Kompensationsfaktoren und Problematik) und zum Messverfahren des *AutoPore III Analyser* findet sich bei Krauß (2000). Die Auswertung basiert auf der Messung des unter steigendem Druck eingepressten Quecksilbervolumens. Für zylindrische Poren können die Porenradien mit Hilfe der *Washburn*-Gleichung

(Washburn 1921) bestimmt werden. Die gemessenen Porengrößen und die Porenverteilungen sind tatsächlich Poreneintrittsgrößen bzw. -eintrittsverteilungen. Bei der Quecksilberintrusion kontrolliert somit der Durchmesser der Porenöffnung den Druck, bei dem sie erfolgt. Das Entleeren erfolgt in Abhängigkeit von der Porengröße.

Trocken- und Korndichte

Die Bestimmung der Trocken- und Korndichte der verwendeten Kreideproben ist für eine optimierte Einstellung des Quecksilberporosimeters erforderlich.

Nach Durchführung der Diffusionszellenversuche wurden die ausgebauten Gesteinscheiben in kleinere geometrische Stücke zersägt, gründlich mit demineralisiertem Wasser vom Schleifstaub gereinigt, im Trocknungsofen bei 105°C für mindestens 24 h getrocknet und danach in einem Vakuumexsikkator abgekühlt. Anschließend wurde die **Trockendichte** nach DIN 18125 Blatt 1 (1972) bestimmt als das Verhältnis:

$$\rho_d = \frac{m_t}{V} \quad (4.9)$$

m_t Feststoffgewicht, trocken
 V Volumen der Probe

Dabei wurde das Volumen jeder Probe durch Quecksilberverdrängung ermittelt, da sich dieses Verfahren auch für feste Proben mit unregelmäßiger Form eignet. Vergleichsweise fand an einigen Proben eine Ermittlung des Volumens durch Ausmessen der Probe statt. Hierbei ergab sich eine empirische Standardabweichung (Abkürzung auch m.F. für mittlerer Fehler) beider Methoden von $< 0,3 \text{ cm}^3$. Folglich führen beide Methoden zur Volumenbestimmung der trockenen Probe zu einem guten Ergebnis. Im Rahmen des Vorhabens wurde die Quecksilberverdrängung aufgrund der schnelleren Durchführungsmöglichkeit priorisiert. Sämtliche Messungen zur Trockendichte fanden am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn statt.

Die anschließende Bestimmung der **Korndichte** ρ_s erfolgte nach DIN 18124 (1989) mittels Kapillarpyknometer (KP), wonach diese die trockene Masse m_d der Körner des

Bodens bezogen auf das Volumen V_k der festen Einzelbestandteile einschließlich ihrer von der Messflüssigkeit nicht benetzten Hohlräume ist:

$$\rho_s = \frac{m_d}{V_k} \quad (4.10)$$

ρ_s Korndichte
 m_d Trockenmasse (hier: der festen Einzelbestandteile des Bodens)
 V_k Volumen der Körner des Bodens

Hierzu wurde das Probematerial im Achatmörser vorsichtig zerkleinert (< 0,2 mm) und im Trockenschrank bei 105°C für zumindest 24 h getrocknet und danach in einem Vakuumexsikkator abgekühlt. Für sämtliche Proben der Diffusionszellenversuche wurde die Korndichte am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn ermittelt. Zur detaillierteren Bestimmung der Messgenauigkeit der Methode fanden Vergleichsuntersuchungen am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Karlsruhe statt. Diese ließen keinen entscheidenden Unterschied erkennen.

Aus der Bestimmung der Trocken- und Korndichte ergibt sich die **Porosität** wie folgt (Angabe in Volumenprozent):

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_d}{\rho_s} \right) \cdot 100 \quad (4.11)$$

Wassergehalt

Exemplarisch wurde die Porosität nach DIN 18121 Teil 1 (1976) anhand des Wassergehaltes durch Ofentrocknung am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn an einigen Gesteinsproben ebenfalls ermittelt. Hierfür wurden nach Ende der Diffusionszellenversuche die kleingesägten Proben zuerst mit demineralisiertem Wasser vom Schleifstaub gereinigt, dann in einem dicht schließenden Behälter gewogen und anschließend bei geöffnetem Behälter im Trocknungsofen bei 105°C so lange getrocknet, bis sich die Probenmasse nicht mehr veränderte. Danach wurden die Proben in einem Vakuumexsikkator auf Raumtemperatur abge-

kühlt und anschließend erneut gewogen. Dabei entspricht die Massenabnahme der Gesteinsprobe beim Trocknen der Masse des Porenwassers. Der Wassergehalt w [Gew. – %] lässt sich damit aus folgender Beziehung berechnen:

$$w = \frac{m_w}{m_d} \quad (4.12)$$

m_w Masse des im Boden vorhandenen Wassers, das bei 105°C verdampft
 m_d Trockenmasse

4.2.2 Charakterisierung der untersuchten Kreideproben

Nachdem Witthüser (2002) anders als Polak et al. (2002) bereits die Bedeutung der mineralogischen Zusammensetzung seiner Kreideproben (u.a. Sigerslev, Negev, weiß und Negev, grau) für die Transport- und Retardationsprozesse erkannt hatte, wurden ergänzend zu den bereits durchgeführten mineralogischen Untersuchungen durch Bansemer (2000), (Sigerslev) und das Geological Survey of the State of Israel (1998) bei Witthüser et al. (2003), (Negev, weiß und Negev, grau) weitere Analysen durchgeführt werden, um der gegebenen regionalen Variabilität in der Gesteinszusammensetzung (Benjamini 1979, Hancock 1993) gerecht zu werden. Dies war insbesondere für den neuen deutschen Standort in Söhlde notwendig. Des Weiteren stammt ein Teil des israelischen Probematerials aus anderen Forschungsbohrungen. Die zuvor ausgewählten deutschen Standorte in Erwitte und Brilon der Fa. Spenner Zement GmbH & Co. KG wurden aufgrund eines teilweise zu hohen Tongehaltes und der damit verbundenen Sorptionsneigung der Kalksteine bis Kalkmergel durch Söhlde ersetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der vier Kreideproben folgende Untersuchungen durchgeführt: Röntgendiffraktometrieanalysen (RDA), Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA), gasvolumetrische Bestimmungen der Karbonate sowie Bestimmung des Gesamtkohlenstoff- und hierüber des anorganischen und organischen Kohlenstoffgehalts. Hierzu wurde das mit dem Achatmörser/-mühle feingemahlene und gesiebte (< 0,2 mm) Probematerial in 25 mL-große Rollrandgläschen gefüllt, im Trockenschrank bei 105°C für mindestens 24 h getrocknet und im Vakuumexsikkator abgekühlt.

Die Messungen wurden größtenteils am Steinmann-Institut für Geologie, Mineralogie und Paläontologie der Universität Bonn sowie am Institut für Pflanzenernährung der Universität Bonn und am Institute for Groundwater Studies, University of the Free State, Südafrika durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie

Die Messungen zur qualitativen Bestimmung der Minerale wurden mit einem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE der Firma *Bruker AXS* durchgeführt. Hierzu wurden die angefertigten Pulverpräparate der einzelnen Gesteinsproben auf einem Kunststoffträger angedrückt. Die Auswertung erfolgte anhand von charakteristischen Röntgenreflexen, die eine Mineralidentifizierung ermöglichte. Zur Berechnung der ungefähren Mengenanteile wurde die Intensität der Hauptstrahlen mit den mineralspezifischen Faktoren nach Cook et al. (1975) multipliziert.

Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur quantitativen Bestimmung der in den Kreideproben vorhandenen Elemente mittels RFA wurden von dem getrockneten Probengut 4,0 g mit 0,6 g zuvor aufgemahle- nem Wachs (Herzog Mahlhilfe, Wachspillen) eingewogen. Beide Substanzen wurden in einen Achatmörser gegeben, 5 min. homogenisiert und anschließend gleichmä- ßig in eine Alugewindeschale verteilt. Abschließend wurden die Probenschalen mit- tels einer Hydraulikpresse (32 t Presse, 10 sec.) zu sogenannten Pulverpresspillen gepresst. Das Messgerät (*Siemens* Sequenz-Röntgenspektrometer SRS 303) liefert ein Spektrum, anhand dessen die einzelnen Elemente identifiziert werden können. Die Konzentration wird hier durch die Intensität der jeweiligen Strahlung in Bezug auf Standardproben ermittelt. Der mittels der RFA gemessene CaO -Gehalt wird stöchio- metrisch (Faktor 1,785 nach Fischbeck 1969) in $CaCO_3$ umgerechnet.

Karbonatgehalt

Die gasvolumetrische Bestimmung des Karbonatgehalts ($CaCO_3$) einer bestimmten Menge Probenmaterials erfolgte mittels der *Scheibler*-Apparatur nach DIN 18129 (1990)

durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (HCl), bei der Kohlenstoffdioxid (CO_2) entsteht:



Aus dem gemessenen Volumen von CO_2 kann unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdrucks der Gesamtkarbonatgehalt der Probe bestimmt werden.

Gesamtkohlenstoffgehalt

Der prozentuale Gesamtkohlenstoffgehalt (C_{ges}) der eingewogenen Proben wurde ebenfalls durch Ermittlung des CO_2 -Volumens an einem *Leco*-Kohlenstoffanalysator *EC12* nachgewiesen. Kohlenstoffdioxid entsteht hierbei durch Oxidation von Kohlenstoff in einem Hochfrequenz-Induktionsofen.

Der Anteil an anorganischem Kohlenstoff (C_{anorg}) in der Probe ergibt sich aus dem Verhältnis der molekularen Massen von $CaCO_3$ und C_{ges} , der organische Kohlenstoffanteil aus:

$$C_{org} = C_{ges} - C_{anorg} \quad (4.13)$$

Bei der Bestimmung von C_{anorg} treten aufgrund von Ableseungenauigkeiten der Gasburette und im Messverfahren selbst zum Teil Fehler von bis zu 2% auf. Wenn sehr geringe C_{org} -Gehalte vorliegen, kann es auch hier zu Fehlern kommen, da dabei zwei unterschiedliche Messverfahren voneinander abgezogen werden. Nach Blume et al. (2010) kann unter Annahme eines mittleren Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz von 58% der C_{org} -Gehalt in den Anteil an organischer Substanz folgendermaßen umgerechnet werden:

$$\text{Organische Substanz} = 1,724 (C_{ges} - C_{anorg}) \quad (4.14)$$

Organisch gebundener Kohlenstoffgehalt - TOC

Der organisch gebundene Kohlenstoffgehalt (TOC) wurde mit einem CHNS-O Elementar Analysator der Firma *EuroVector* durch Verbrennung bei 1020°C und gaschromatographischer Trennung bestimmt. Das zuvor zerkleinerte Probengut (Einwaage 1 bis 2,5 mg) wurde mit 25 μl einer 20%igen Salzsäure versetzt, bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend im Exsikkator bis zur Analyse aufbewahrt. Die Nachweisgrenze der Messmethode wird für Kohlenstoff mit 0,01 μg angegeben.

4.3 Batchversuche

Beim Transport gelöster Stoffe in geklüfteten Festgesteinen stellt neben der Matrixdiffusion die Sorption einen entscheidenden Retardationsprozess durch Zwischenspeicherung und zeitlich stark verzögerte Freisetzung dar. Daher mussten ergänzend zu den Diffusionszellenversuchen Batchversuche zur Ermittlung der jeweiligen Sorptionsneigung der Substanz bzw. der Sorptionskapazität des Gesteins durchgeführt werden. Nur durch die quantitative Bestimmung der Sorption ist die Trennung der diffusionslimitierten Festlegung von einer kinetischen Sorption möglich.

Bei Batchversuchen werden Tracerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit den zerkleinerten Gesteinen in Suspensionen gebracht und danach in einer Glasampulle geschüttelt. Da sich innerhalb der gewählten Schütteldauer ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Sorbat und Sorbent einstellt, kann die maximale Sorptionskapazität eines Gesteins gegenüber dem Lösungsinhalt ermittelt werden. Von den fein zerkleinerten Kreideproben wurde nur die Fraktion < 0,2 mm verwendet. Nach Trocknung des Probenguts im Trockenschrank bei 40°C für zumindest 24 h wurden diese mit einem Feststoff - Lösungsverhältnis von 1 : 4 (2,5 g Kreide zu 10 mL Tracerlösung, die im Falle von TBNPA und der anionischen Tracer zusätzlich entgast und bei Chlorat und der Organik vergiftet wird) in eine Glasampulle gefüllt, bei konstanten Temperaturbedingungen unter Lichtabschluss für gut 72 h bis zum Erreichen eines dynamischen Gleichgewichts geschüttelt, danach für ca. 45 min. mit 3600 Umdrehungen pro min.

zentrifugiert und die überstehende Lösung bei den Anionen zeitnah abfiltriert (Porenweite Membranfilter: 0,2 μm) bzw. bei den organischen Substanzen dekantiert und schließlich am IC bzw. am GC analysiert (s. Abschnitt 4.1).

4.4 Parameterstudien

Abhängig von der Fragestellung stehen unterschiedliche Modellansätze für den Stofftransport in geklüfteten Medien zur Verfügung (z.B. Gerke & Van Genuchten 1993, Zhang et al. 2000, Zhou 2001). Im Rahmen dieses Projektes galt es anhand von Fallstudien zu untersuchen, welchen Einfluss variierende Ionenstärken und Ionenaktivitäten auf die Matrixdiffusion bzw. den Stofftransport in doppelt-porösen Medien ausüben. Für die Diskussion der Konzentrations- und Hintergrundabhängigkeit der Matrixdiffusion war es entscheidend, eine Überlagerung des diffusiven Stofftransportes durch advektiv-dispersive Transportvorgänge in der Matrix deutlich einzuschränken. Das Modell musste gewährleisten, dass der Schadstofftransport innerhalb des Matrixkörpers ausschließlich über die Diffusion erfolgt und keine advektiv-dispersiven Transportvorgänge in der Matrix auftreten.

Das für die durchgeführte Modellierung ausgewählte Softwarepaket *HydroSphere*[®] (Therrien et al. 2005) erlaubt durch seinen für ein planparalleles Kluffmodell implementierten Austauschterm zwischen Matrix und Kluft eine hinreichend genaue Abbildung der diffusionsbestimmten Transportprozesse. Es bietet die Möglichkeit, die Fließgeschwindigkeit in der Matrix auf Null zu setzen, womit ein advektiv-dispersiver Transport innerhalb der Matrix verhindert wird. Die Verwendung eines planparallelen Kluffmodells stellt zwar eine starke Abstraktion der natürlichen Klüftigkeit dar, ist jedoch im Hinblick auf die notwendige direkte Vergleichbarkeit der Standorte bewusst gewählt worden, da nur so die Abhängigkeit der Matrixdiffusion von Konzentration und Gestein erfasst werden kann.

Für eine erste funktionelle Überprüfung von *HydroSphere*[®] wurde das von Witthüser (2002) publizierte Modell nachkonstruiert. Die durchgeführten Simulationen weisen eine exzellente Übereinstimmung zwischen beiden Modellansätzen auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass mit *HydroSphere*[®] ein funktionsfähiges Tool

für die Parameterstudien zur Verfügung steht (Steenpass 2007).

Für die numerische Modellierung des Stofftransportes wurde ein dreidimensionales, rechtwinkeliges Finite-Differenzen-Netz in Anlehnung an Witthüser (2002) erarbeitet. Die Berücksichtigung des diffusiven Stofftransportes in der Matrix erforderte im Vergleich zum schnellen advektiv-dispersiven Transport in der Kluft eine wesentlich feinere Diskretisierung der Matrix senkrecht zur Kluftfläche. Während das Modellgebiet senkrecht zur Kluftfläche einheitliche Schrittweiten aufweist, wurden die Gitterweiten in der Matrix parallel zur Kluftfläche logarithmisch mit Schrittweiten zwischen 0,01 bis 0,1 m abgestuft.

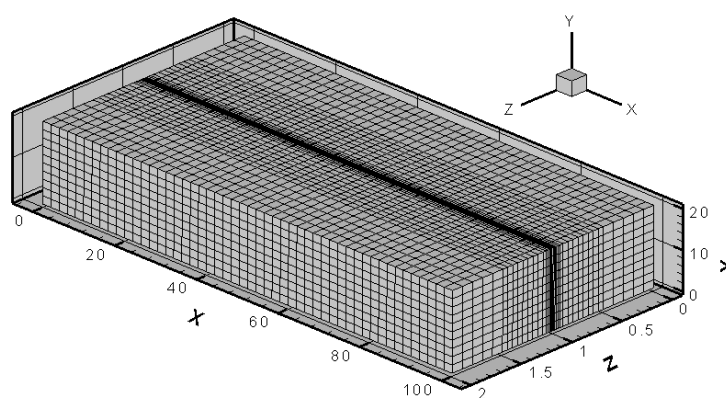


Abb. 4.4: Für die Fallstudien verwendetes Finite-Differenzen-Netz (Witthüser 2002).

Das Modellgebiet beinhaltet bei einer Länge von 100 m (x-Achse), einer Höhe von 20 m (y-Achse) und einer Breite von 2 m (z-Achse) 29.835 Knoten und 26.600 Elemente (Abb. 4.4). Die zur x-Ebene parallele Kluft erstreckt sich über das gesamte Modellgebiet, wobei sie zu beiden Seiten von 1 m mächtigen Matrixblöcken begrenzt wird. Die Modellrechnung simuliert den Grundwasserbereich, so dass gesättigte Bedingungen für die gesamte Modellierung angenommen werden. Die Konzentrationsentwicklung wurde an einem unterstromigen Beobachtungspunkt gemessen ($x = 100$ m, $z = 1$ m, $y = 4$ m). Vergleichbar zu Witthüser (2002) wurde für die durchgeführten Fallstudien das Szenario einer langjährigen Kontamination in einem hochporösen geklüfteten Kreide-

Konkurrierende Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen

grundwasserleiter mit anschließender Entfernung des Schadensherdes gewählt. Dies wurde in dem Modell durch einen zehnjährigen Stoffeintrag bestimmter Konzentration in eine anfänglich schadstofffreie Kluft mit der Weite $342 \mu m$ und einem hydraulischen Gradienten in der Kluft von 0,04% realisiert. Nach 10 Jahren wurde der Stoffeintrag gestoppt und die Konzentrationsentwicklung in Abhängigkeit von Tracer und Gestein an dem eingerichteten Beobachtungspunkt bis zu 10.000 Jahren aufgezeichnet.

5 Ergebnisse

5.1 Begleitende Untersuchungen

5.1.1 Porosität

Die mit der Quecksilberporosimetrie ermittelten durchschnittlichen Porositätswerte liegen für die dänische Kreide bei 42%, für die deutsche Kreide bei 29%. Entsprechend ihrer großen faziellen Heterogenität zeichnet sich die dänische Kreide durch eine höhere Variabilität der Porosität mit einer empirischen Standardabweichung von 2,1% gegenüber der generell mineralogisch homogenen deutschen Kreide (mittlerer Fehler von 1,5%, abgekürzt m.F.) aus. Die ebenso hohe fazielle Variabilität der beiden israelischen Kreiden wirkt sich auch auf die Porositäten aus, die abhängig von der Bohrkerntiefe deutlich variieren. Für die weiße israelische Kreide liegen die Werte zwischen 32% (25,5 m) und 41% (26,5 m) mit einem m.F. von 6,7%. Für die graue Kreide wurden bei einem geringeren m.F. von 2,5% Werte zwischen 35% (99 m) und 40% (97 m) gemessen.

Literaturwerte für die Porosität bestätigen die im Rahmen dieser Arbeit Gemessenen gut: So beläuft sich die Matrixporosität der dänischen Kreide bei Bansemmer (2000) auf 44 bis 51% und bei Frykman (1994) auf 42 bis 50%. Blum (2000) beschreibt, dass mit dem Grad der Diagenese (mechanische und chemische Kompaktion/Drucklösung) eine Abnahme der Porosität einhergeht (von 75-80 auf 40-65%). Nach Frykman (2001) haben sich bei der Interpretation der Untersuchungen hinsichtlich Variabilität und räumlicher Verteilung der Porosität und Permeabilität im Sigerslev-Steinbruch Hinweise auf kleinskalige Heterogenitäten im 15 bis 25 cm-Bereich in horizontaler und vertikaler Richtung ergeben. Die ebenfalls relativ hohe Porosität der

Kreidematrix der Avdat-Gruppe mit 35 bis 45% bestätigt die Werte bei Nativ & Nissim (1992), Polak et al. (2002), Witthüser et al. (2003), Ezra et al. (2006). Die quecksilberporosimetrische Bestimmung der Porosität der israelischen Kreideproben bei Steger (1998) (Mitteilung durch Bloomfield, J., British Geological Survey) weist gleichermaßen eine fazielle Variabilität mit Werten für Negev, weiß von 35 bis 39% und für Negev, grau von 44 bis 45% auf.

Die beiden hier angewendeten Messmethoden zur Bestimmung der Porosität mittels Quecksilberporosimetrie und aus der Bestimmung der Trocken- und Korndichte nach den jeweiligen DIN-Normen (erarbeiteter freiwilliger Standard des Deutschen Institutes für Normung) ergeben eine empirische Standardabweichung von < 7%. Für die weitere Auswertung der Laborversuche wurden die ermittelten Werte der Quecksilberporosimetrie verwendet. Die gemessenen Korndichtewerte liegen sehr nah beieinander und belaufen sich für die dänische Kreide auf einen Mittelwert von 2,62 mit einer Standardabweichung von $0,05 \text{ g/cm}^3$ (abgekürzte Schreibweise: $\emptyset 2,62 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$), für Negev, weiß auf $\emptyset 2,55 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ und Negev, grau $\emptyset 2,56 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ sowie für die deutsche Kreide auf $2,58 \text{ g/cm}^3$.

Die nur exemplarisch durchgeführte Bestimmung der Porosität über das Volumen und die Masse (Wassergehalt) einzelner, getrockneter und wassergesättigter Gesteinscheiben, wie sie beispielsweise Boving & Grathwohl (2001) durchgeführt haben, bestätigt die Präzision der Porositätsbestimmung mit der Quecksilbermethode gut, wobei diese dennoch eher als schnelle und überschlägige Variante angesehen werden sollte.

5.1.2 Charakterisierung der untersuchten Kreideproben

Die Ergebnisse der verschiedenen Messverfahren zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der vier Proben sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Diese bestätigen die durch Witthüser et al. (2003) festgestellten, deutlichen Unterschiede zwischen den israelischen Kreiden und der dänischen, wobei sich die weiße und graue israelische Kreide in der Zusammensetzung der Hauptbestandteile kaum voneinander unterscheiden. Der neu untersuchte Standort der deutschen Kreide weist eine recht

hohe Ähnlichkeit der Mineralogie mit dem Dänischen auf. Im Allgemeinen spiegeln die mineralogischen Variationen Unterschiede in den Ablagerungsräumen wider.

Tab. 5.1: Mineralogische Zusammensetzung der vier Kreideproben.

	Sigerslev	Negev, weiß	Negev, grau	Söhle
Mineral	Anteil [Gew. - %]			
Calcit	99,0	86,5	85,8	98,0
Quarz	0,61	0,63	1,06	1,79
Cristobalit	0	10,2	9,58	0,08
Klinoptilolith	0,35	1,93	3,53	0
Tonminerale	0,47 ^a	2,0 ^b	2,0 ^b	-
Hämatit	0,06	1,3	0,63	0,48
Rutil	0,03	0,13	0,08	0,07
<i>C_{org}</i>	0,05	0,08	0,92	0,1

^aBansemer (2000)

^bWitthüser et al. (2003)

Dänische Kreide

Bei makroskopischer Betrachtung ist die dänische Kreide nahezu vollkommen weiß mit vereinzelt auftretenden gelblich-braunen Belägen, die aufgrund der Resultate der mineralogischen Untersuchungen auf oxidiertes Eisen aus organischer Substanz schließen lassen. Nach Dünnschliffaufnahmen durch Bansemer (2000) ist die dänische Kreide im Vergleich zu den israelischen Kreidekalkproben aufgrund einer schwachen Diagenese deutlich weniger verfestigt und das Gefüge ist primär erhalten (weder Zementationsprozesse oder Lamination, noch Mineraltransformation). Daneben weist sie eine höhere Anzahl von Mikrofossilien auf. Die Matrix ist homogen mikritisch ausgebildet und besteht aus lithifiziertem Karbonatschlamm. Diese Karbonatschlämme werden überwiegend durch Skelettfragmente der Coccolithophoriden aufgebaut (Füchtbauer 1988) sowie untergeordnet durch Bioklasten wie Foraminiferen und Mollusken, die in die Matrix eingebettet sind. Der dänische, biogenführende Mikrit weist mit 99 Gew.-% den höchsten Calcitgehalt der hier untersuchten Kreideproben auf. Von untergeordneter Bedeutung treten Quarz (0,61 Gew.-%) und der Zeolith Klinoptilolith (0,35 Gew.-%)

auf. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ist mit 0,05 Gew.-% ebenso wie die Anteile an Hämatit und Rutil sehr gering (Tab. 5.1). Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen durch Bansemer (2000) sind nahezu identisch. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Probe wies jedoch keine Tonminerale auf.

Israelische Kreide

Die Färbung der grauen Kreide resultiert aus dem vergleichsweise deutlich erhöhten Organikanteil von 0,92 Gew.-% (Tab. 5.1). Aufgrund der Dominanz von aliphatischen Verbindungen (Wefer-Roehl et al. 2001) liegt eine hohe Sorptionskapazität vor. Im Gegensatz dazu ist die weiße israelische Kreide vergleichbar zur dänischen und deutschen Kreide mit 0,08 Gew.-% arm an organischem Kohlenstoff. Dünnschliffaufnahmen beider israelischer Kreiden durch Steger (1998) bestätigen den deutlich geringeren Organikanteil der weißen israelische Kreide, der in oxidiert Form vorliegt und mehrere funktionelle Gruppen aufweist (Wefer-Roehl et al. 2001, Graber & Borisover 2003). Nach Ezra et al. (2006) unterscheiden sich die beiden Kreiden der Avdat Formation vor allem im größeren Gehalt an nicht-klastischen Mineralen (Quarz, opal-CT, Zeolithen, Ton) im weißen Kalk und im mehr als eine Größenordnung höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff im grauen Kalk (Negev, grau 0,46 Gew.-% und Negev, weiß <0,1 Gew.-% C_{org}). Die Messergebnisse der mineralogischen Zusammensetzung der israelischen Kreiden durch das Geological Survey of the State of Israel bei Witthüser et al. (2003) bestätigen dies. Die im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen (Tab. 5.1) weisen bezüglich des Anteils an nicht-klastischen Mineralen ein anderes Bild auf, was vermutlich in der Herkunft des israelischen Probematerials aus anderen Forschungsbohrungen begründet ist. Die Gehalte an Quarz und Klinoptilolith sind in der grauen israelischen Kreide etwas höher als in der weißen israelischen Kreide. Klinoptilolith ist als überdurchschnittlich guter Ionenaustauscher für einige anorganische Schadstoffe bekannt. Für Cristobalit (ca. 10 Gew.-%) und die Tonminerale (2 Gew.-%) Smektit, Palygorskit (Witthüser et al. 2003) und Vermiculit (eigene Messung: Negev, weiß) wurden nahezu identische Werte festgestellt. Die Tonminerale besitzen eine hohe Sorptionskapazität.

Der Calcitgehalt beider israelischen Kreiden beläuft sich auf ca. 86 Gew.-%. Die weiße israelische Kreide weist am Rand von Porenkanälen sichtbare rötliche Verfärbungen auf. Diese erklären den Anteil von 1,3% Hämatit sowie die im Rahmen des Elutions-tests (s. Kapitel 5.1.4) mittels der Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) gemessenen Eisengehalte von > 1 Gew.-%.

Deutsche Kreide

Für die Laborversuche wurden ausschließlich Proben der weißen Kreide der Plänerkalk-Gruppe verwendet, die einen hohen Calcitgehalt von 98 Gew.-% aufweisen. Im Vergleich zu der dänischen Kreide mit einem Calcitgehalt von 99 Gew.-% ist die deutsche Kreide jedoch deutlich mehr verfestigt. Neben Calcit finden sich hauptsächlich Quarz mit 1,79 Gew.-% und Hämatit mit 0,48 Gew.-%. Mit einem Anteil von nur 0,1 Gew.-% organischem Kohlenstoff ist die deutsche Kreide ebenso wie die dänische und die weiße israelische Kreide arm an organischem Kohlenstoff.

5.1.3 Mikrobiologie

Nach Beendigung der Diffusionszellenversuche war vereinzelt eine grünliche Verfärbung dänischer Kreideproben, die nicht mittels GTK5 vergiftet wurden, festzustellen. Hier wurde zunächst davon ausgegangen, dass es zu einem Wachstum von Algen gekommen war. Dies wäre jedoch aufgrund der kompletten Dunkelheit während des Experimentes ungewöhnlich. Da ein vermehrtes Algen- und/oder Pilzwachstum aber eventuell zu einem biologischen Abbau der eingesetzten Tracer bei den Zellenversuchen hätte beitragen können, wurden von da an Wasserproben nach der Aufsättigung, also vor dem Zellenbau, sowie nach Ende des Experimentes von der Oberfläche der Gesteinsscheiben genommen. Bei Auffälligkeiten fanden mikroskopische Untersuchungen statt, aufgrund derer ein Algen- und/oder Pilzwachstum aber eindeutig ausgeschlossen werden konnte.

5.1.4 Auswahl der zu untersuchenden Ionenpaare

Die ersten Diffusionszellenversuche zeigten, dass unerwartet hohe Konzentrationen von Chlorid und Sulfat freigesetzt wurden, die deutlich über denen der eingegebenen Tracerlösung lagen. Für die Quantifizierung dieser Ionenabgabe, vor allem auch im Hinblick auf die Auswahl entsprechender Ionenpaare für die geplanten Diffusionszellenversuche, mussten Elutionstests (Methodik vergleichbar zu den Batchversuchen, s. Abschnitt 4.3) mit allen Kreideproben durchgeführt werden.

Die Elutionstests (Tab. 5.2) zeigten, dass vor allem Chlorid, Sulfat und Fluorid abgegeben wurden. Insbesondere die weiße und graue israelische Kreide zeichneten sich durch hohe Chlorid- (167,3 und 188,5 mg/l) und Sulfatabgaben (136,1 und 286,6 mg/l) aus. Die dänische und deutsche Kreide wiesen nur für Nitrat erhöhte Elutionskonzentrationen von über 50 mg/l auf, die auf eine anthropogene Überprägung der beiden Aquifere schließen lässt.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Elutionstests - Anionen.

	Sigerslev	Negev, weiß	Negev, grau	Söhle
Anionen	Konzentration [mg/l]			
Fluorid	2,3	2,9	1,7	0,55
Acetat	8,8	23,1	12,2	0,3
Format	4,5	15	13,7	<0,1
Chlorid	2,8	167,3	188,5	2,8
Nitrit	0,4	<0,1	<0,1	<0,1
Bromid	<0,1	0,6	0,6	<0,1
Nitrat	51,2	23,4	34,5	62,8
Karbonat	2,1	2,1	2	2,1
Chlorat	<0,1	0,7	0,7	<0,1
Sulfat	24,5	136,1	286,6	15,2

Die deutliche Auswaschung von Sulfat bei den israelischen Kreiden kann nur teilweise über erhöhte Sulfatgehalte der Kluftbeläge am Standort (Wefer-Roehl et al. 2001) erklärt werden. Einen signifikanten, geogenen Beitrag zu der verstärkten Sulfatauswaschung leistet zudem die Gipslösung aus den in der Avdat-Formation gelegentlich vorkommenden Gipseinschlüssen (Abb. 5.1). Entscheidender dürften jedoch Unterschiede im Sulfatgehalt abhängig vom Grad der Kontamination des zirkulierenden



Abb. 5.1: Gipseinschaltung in weißer israelischer Kreide.

Grundwassers in Ramat Hovav sein. Während die Sulfatgehalte im Grundwasser in der Regel zwischen 700 und 1.500 mg/l liegen, weisen stark kontaminierte Bereiche Spitzenwerte bis 5.000 mg/l auf (freundliche Mitteilung von Ezra, S. im August 2005). Die erhöhte Chloridauswaschung aus den israelischen Kreiden kann mit den natürlichen Chloridgehalten um 2.000 mg/l der in der Avdat-Formation zirkulierenden Grundwässer (Livshitz 2001) erklärt werden. Diese sind, typisch für aride Gebiete, brackisch und lassen sich nach Ezra et al. (2005) als Mg-Cl-Typ mit einem hohen Anteil an Calcium und Sulfat beschreiben. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die hohen Elutionsraten von Sulfat und Chlorid beider israelischer Kreiden, die von Bohrungen aus stark kontaminierten Zonen stammen, sowohl durch geogene Hintergrundkonzentration als auch anthropogener Überprägung bedingt sind.

5.2 Batchversuche

Bei den durchgeführten Batchversuchen mit den Anionen Bromid, Acetat und Chlorat in allen vier Kreidegesteinen war erwartungsgemäß keine Veränderung der Ausgangslösung zu beobachten. Demzufolge fand hier keine Sorption statt.

Die organischen Tracer TBNPA (außer mit der deutschen Kreide im Rahmen einer Diplomarbeit innerhalb des DFG-Projektes durchgeführt: Mellows 2006), o-Xylol

und Naphthalin zeigen hingegen abhängig vom Gesteinstyp eine geringe bis deutliche Sorptionstendenz. Diese kann bei der dänischen, weißen israelischen und deutschen Kreide durch lineare Henry-Isothermen gut beschrieben werden (Abb. 5.2) und ist mit Verteilungskoeffizienten von $< 0,1$ bis maximal $0,3$ l/kg relativ gering (Tab. 5.3).

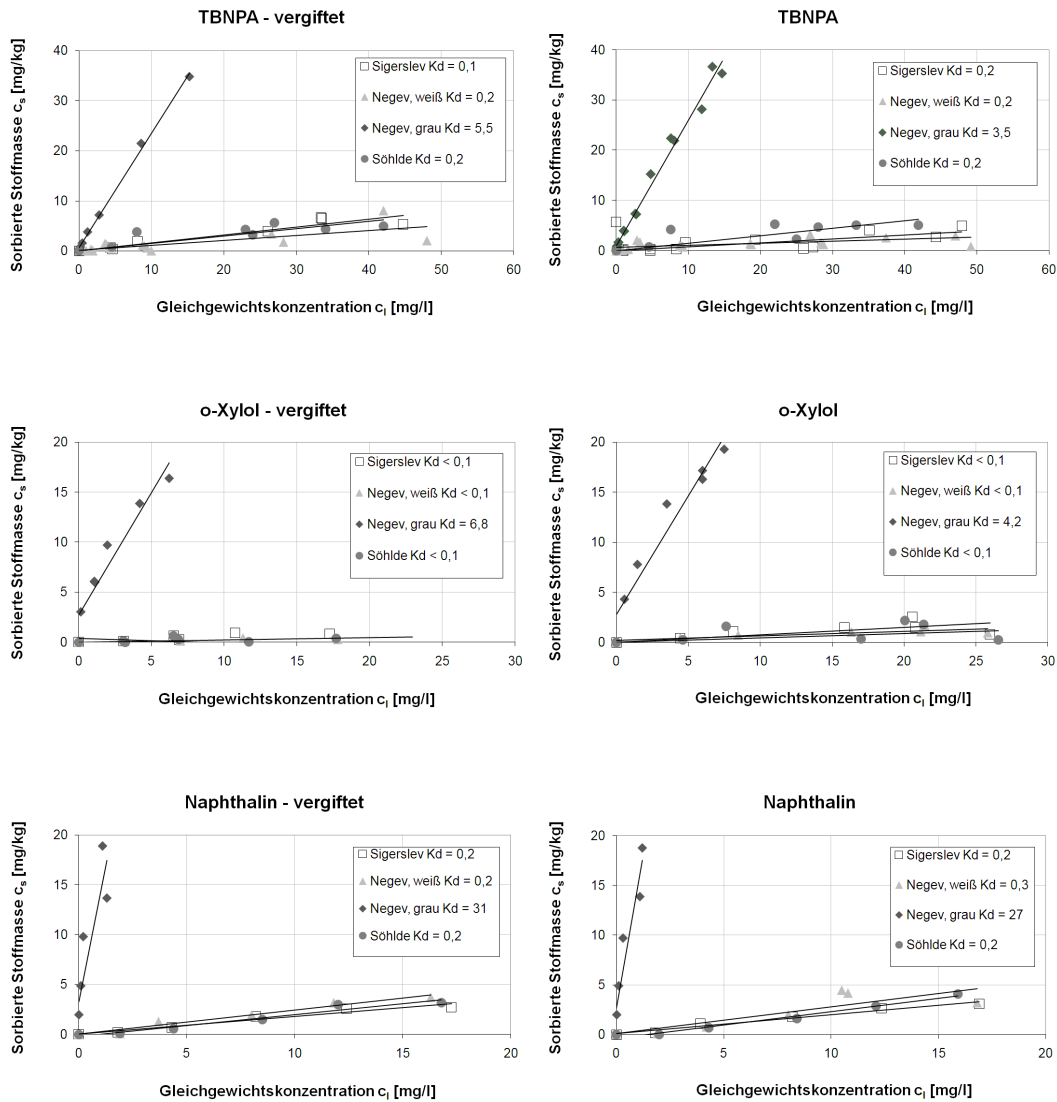


Abb. 5.2: Henry-Isothermen für TBNPA, o-Xylol und Naphthalin für alle vier Kreidproben (TBNPA-Daten mit Ausnahme Söhlde verändert nach Mellows 2006).

Aufgrund der Größe und Art des C_{org} -Anteils (s. Kap. 5.1.2) fand bei den organischen Tracern in der grauen israelischen Kreide im Vergleich zu den anderen Kreiden eine deutlich höhere Festlegung statt. Mit Verteilungskoeffizienten von $3,5$ bis 31

l/kg liegen die erzielten Ergebnisse im Bereich der Literaturwerte (z.B. Wefer-Roehl et al. 2001). Die beobachteten Variationen zwischen den unvergifteten und vergifteten Proben liegen im Rahmen der Messgenauigkeit oder resultieren insbesondere in der grauen israelischen Kreide aus deren großer fazieller Heterogenität (Tab. 5.3, Abb. 5.2). Aufgrund der unterschiedlichen Hydrophobizität der unpolaren organischen Tracer (s. Tab. 2.1) neigt Naphthalin vor o-Xylol im Gegensatz zum polaren TBNPA zum *partitioning*. Hierdurch lassen sich die deutlich höheren Verteilungskoeffizienten für Naphthalin erklären (Tab. 5.3). Für den Sorptionsprozess des *partitioning* können lineare Henry-Isothermen beschrieben werden. Die Sorption der grauen israelischen Kreide ist bei Ezra et al. (2006) eine Größenordnung höher als die der weißen israelischen Kreide, entsprechend der Sorption von TBNPA gegenüber DBNPG. Dies ist wahrscheinlich in einer effizienteren Abnahme von der Kluft in die Porenmatrix und dort in einem schnelleren Abbau aus dem Matrixporenwasser begründet.

Tab. 5.3: Verteilungskoeffizienten (Henry-Isotherme) der untersuchten Stoffe für alle vier Kreidetypen (TBNPA-Daten mit Ausnahme Söhle nach Mellows 2006).

	Sigerslev	Negev, weiß	Negev, grau	Söhle
Tracer	K_d , Henry-Isotherme [l/kg]			
Bromid	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acetat	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Chlorat	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
TBNPA	0,2	0,2	3,5	0,2
TBNPA + NaN_3	0,1	0,2	5,5	0,2
o-Xylol	<0,1	<0,1	4,2	<0,1
o-Xylol + GTK5	<0,1	<0,1	6,8	<0,1
Naphthalin	0,2	0,3	27	0,2
Naphthalin + GTK5	0,2	0,2	31	0,2

Verteilungskoeffizienten können auch mit Hilfe von Diffusionszellenversuchen bestimmt werden (s. Kap. 4.1). Abbildung 5.3 zeigt eine typische Durchbruchkurve von TBNPA in der grauen israelischen Kreide, die sich durch eine zeitlich ausgedehnte instationäre Phase auszeichnet. Die für die Auswertung notwendige Stationarität ist nach der empirischen Abschätzung mit Hilfe von Gleichung 4.5 erst nach 75 Tagen und tatsächlich nach etwa 64 Tagen erreicht. Aus dem Ordinatenschwerpunkt b der asymptotischen

Lösung (vgl. Gl. 4.2 und 4.3) wurde ein mit den Ergebnissen der Batchversuche (Tab. 5.3: TBNPA vergiftet 5,5 l/kg) vergleichbarer K_d -Wert mit 5,29 l/kg bestimmt.

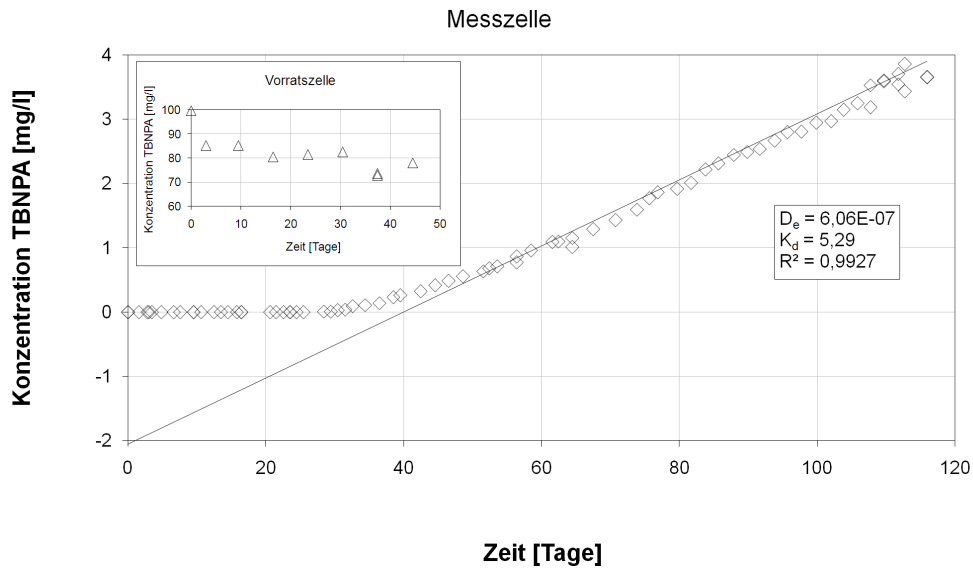


Abb. 5.3: Durchbruchkurve für TBNPA (C_0 : 100 mg/l; Hintergrundionenaktivität: 1 M KCl; vergiftet) in grauer israelischer Kreide. Nach nur 45 Tagen findet in der Vorratszelle (oben links) eine TBNPA-Konzentrationsabnahme von etwa 30 mg/l statt.

Eine derartige Bestimmung des Verteilungskoeffizienten ist allerdings im Falle einer geringen Sorptionskapazität der Matrix (weiße israelische, dänische und deutsche Kreide) aufgrund der in der Regel sehr kurzen instationären Phase nicht empfehlenswert. Hier muss die jeweilige Sorptivität mit Hilfe von Batchversuchen bestimmt werden. Bei idealen Tracern, also nicht sorbierenden Stoffen (z.B. Bromid, Deuteriumoxid), ist $K_d = 0$ (somit $\alpha = \varepsilon$). Die aus den Diffusionszellenversuchen mit den Ionen ermittelten K_d -Werte liegen alle bei Null. Demzufolge hat keine Sorption stattgefunden. In Ergebnis ist festzustellen, dass die anhand der Batchversuche mit den anorganischen Tracern gewonnenen Ergebnisse (Tab. 5.3) durch die Diffusionszellenversuche bestätigt werden.

5.3 Diffusionszellenversuche

5.3.1 Abschätzung molekularer Diffusionskoeffizienten

Die für die Berechnung der relativen Diffusivitäten D' aus den Diffusionszellenversuchen verwendeten molekularen Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tab. 5.4: Abschätzung der molekularen Diffusionskoeffizienten D_m der innerhalb der Laborversuche verwendeten Tracer. Die für die Berechnung der relativen Diffusivitäten D' aus den Diffusionszellenversuchen verwendeten D_m sind unterstrichen.

Tracer	D_m^a	D_m^b	D_m^c	D_m
	[cm ² /s]			
Deuteriumoxid	2,41E-5	2,15E-5	2,28E-5	<u>2,13E-5^d</u>
Bromid	1,82E-5	1,03E-5	<u>1,43E-5</u>	2,01E-5 ^e
Chlorat	1,39E-5	1,01E-5	<u>1,20E-5</u>	
TBNPA	5,89E-6	4,92E-6	<u>5,41E-6</u>	
o-Xylol	7,21E-6	8,86E-6	8,04E-6	<u>7,19E-6^d</u>
Naphthalin	7,00E-6	8,02E-6	7,51E-6	<u>6,98E-6^d</u>

^aBerechnung nach Hayduk & Laudie (1974) bei 20°C

^bBerechnung nach Worch (1993) bei 20°C

^cMittelwert aus Berechnung nach ^a und ^b

^dWerte aus Witthüser (2002) bei 20°C

^eWert aus Li & Gregory (1974) bei 25°C

Diese wurden zum einen der o.g. Literatur entnommen und zum anderen durch zwei empirische Abschätzverfahren nach Hayduk & Laudie (1974) und Worch (1993) berechnet. Dabei sind die abgeschätzten D_m von den gewählten empirischen Methoden abhängig und die berechneten Werte weichen voneinander ab (Tab. 5.4). Welche der beiden empirischen Gleichungen eine genauere Abschätzung liefert, ist statistisch nicht belegt. Aus diesem Grund wurden für die Auswertung Mittelwerte verwendet. Folglich sind die verwendeten molekularen Diffusionskoeffizienten lediglich als eine Abschätzung zu betrachten, die von den tatsächlichen Werten abweicht. Zur optimalen Vergleichbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Kennwerte der Diffusionszellenversuche zu denen bei Witthüser (2002) wurden die hier bereits genannten D_m für Deuteriumoxid, o-Xylol und Naphthalin bei der Auswertung eingesetzt, wobei

diese relativ nah an den Mittelwerten nach Hayduk & Laudie (1974) und Worch (1993) liegen.

Mellows (2006) hat für jeden Diffusionszellenversuch D_m in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Temperatur berechnet. Hierbei zeigte sich, dass Temperaturschwankungen bei der Durchführung von Diffusionszellenversuchen ebenfalls Einfluss auf die Abschätzung der molekularen Diffusionskoeffizienten haben und diese nicht zu vernachlässigen sind. Beispielsweise führt eine Temperaturerhöhung von 5°C zu einem Anstieg des D_m um 15%. Auch aus diesem Grund sind temperaturstabile Bedingungen während der Laborversuche von Bedeutung.

5.3.2 Auswertung der Diffusionszellenversuche

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionszellenversuche wurden entsprechend der Zielsetzung in drei experimentelle Versuchsreihen zur quantitativen Beschreibung des Einflusses der Ionenstärke auf effektive Diffusionskoeffizienten, der wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion ionarer Stoffe und der Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der ionaren Hintergrundkonzentration gegliedert. Bei der Diffusion organischer Schadstoffe wurden einige Experimente mit TBN-PA im Rahmen einer Diplomarbeit innerhalb des DFG-Projektes durchgeführt: Mellows (2006). Innerhalb dieser Abschnitte wird auf die Ergebnisse der verwendeten Tracer der einzelnen Standorte zuerst getrennt voneinander eingegangen; diese werden später miteinander verglichen. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten für Deuteriumoxid als idealer Tracer werden zusammenfassend am Ende des Kapitels dargestellt.

Die Experimente wurden jeweils mit den Gesteinsproben Sigerslev, Negev (weiß), Negev (grau) und Söhle durchgeführt. Hierbei wurde der diffusive Massenfluss eines Tracers anhand des Konzentrationsanstiegs in der Messzelle bestimmt und in Form einer Durchbruchkurve dargestellt (Abb. 5.3 bis 5.5). Die aus den Durchbruchkurven ermittelten Kennwerte (effektiver Diffusionskoeffizient D_e , relative Diffusivität D' bzw. Formationsfaktor F_f , Zementationsfaktor m und Bestimmtheitsmaß der stationären Phase des Konzentrationsanstiegs R^2) sind in den Tabellen 5.5 bis 5.12 aufgelistet.

Für die Darstellung der Ergebnisse der Versuchsreihe zur Erfassung einer möglichen Beeinflussung der Diffusion von TBNPA, o-Xylol und Naphthalin abhängig von der Hintergrundkonzentration ionarer Stoffe wurden die relativen Diffusivitäten gegen die Porositäten als Gesetz von *Archie* aufgetragen (Abb. 5.7 bis 5.10).

Die Untersuchungen zur Haltbarkeit der Kunststoffzellen mit demineralisiertem Wasser belegen eindeutig, dass die genutzten Diffusionszellen keinerlei Substanzen abgeben. Aus diesem Grund wurden sie für die Experimente mit ionaren Tracern verwendet.

Insgesamt wurden 111 Diffusionszellenversuche mit einer durchschnittlichen Dauer von 88 Tagen (mindestens 55 Tage bei o-Xylol mit Negev, weiß und maximal 152 Tage bei o-Xylol mit Negev, grau) durchgeführt (Sigerslev: 25, Negev (weiß): 36, Negev (grau): 25 und Söhlde: 25), wovon 91 Experimente ausgewertet werden konnten (Sigerslev: 19, Negev (weiß): 29, Negev (grau): 21 und Söhlde: 22). Der Tabelle 1 im Anhang können die hier bestimmten Parameter entnommen werden. Die Kennwerte von Deuteriumoxid, der als neutraler Referenztracer in konstanter Dotierung der Ausgangslösung in der Vorratszelle hinzugefügt wurde, aber nur anhand einiger exemplarischer Versuche am Helmholtz Zentrum München gemessen werden konnte, sind extra aufgeführt (Tab. 2). Die restlichen 20 Experimente mussten aufgrund von auftretenden Instabilitäten der Gesteinsscheiben, insbesondere bei der dänischen Kreide (trotz aller Vorsicht sind sowohl beim Zusammenbau der Diffusionszellen als auch vereinzelt im Laufe des Zellenversuches einige Scheiben gebrochen) und der Konzentration der Natriumacetatlösung verworfen werden. Mit der weißen israelischen Kreide fanden im Vergleich zu den anderen Kreidestandorten mehr Diffusionszellenversuche statt, da hier Mehrfachversuche eines Tracers mit der gleichen Konzentration zur Beschreibung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durchgeführt wurden (s. nächstes Kapitel).

Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Um die Präzision der im Labor mittels Diffusionszellenversuchen bestimmten D_e 's abschätzen zu können, wurden Diffusionszellenversuche mit Ausgangskonzentrationen

C_0 von 10 und 40 mg/l Kaliumbromid am Beispiel der weißen israelischen Kreide jeweils 5 mal durchgeführt.

Tab. 5.5: Kennwerte der Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid mit den Ausgangskonzentrationen C_0 von 10 und 40 mg/l in weißer israelischer Kreide: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß. Aufgrund einer zu kurzen stationären Phase konnte der D_e eines Versuches mit 10 mg/l nicht zufriedenstellend aus der Geradensteigung nach der time-lag Methode ermittelt werden; das Ergebnis wurde verworfen.

Konzentration [mg/l]	ε	D_e [cm^2/s]	D'	m	R^2
10	0,353	9,95E-07	0,070	2,56	0,988
10	0,270	6,16E-07	0,043	2,40	0,996
10	0,301	6,34E-07	0,044	2,59	0,998
10	0,288	8,71E-07	0,061	2,25	0,998
40	0,451	1,30E-06	0,090	3,02	0,997
40	0,307	6,83E-07	0,048	2,58	0,998
40	0,310	5,58E-07	0,039	2,77	0,999
40	0,302	5,56E-07	0,039	2,71	0,999
40	0,291	4,65E-07	0,033	2,78	0,995

Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten weisen bei allen vier auswertbaren Diffusionszellenversuchen mit 10 mg/l (6,16E-07 bis 9,95E-07 cm^2/s) und vier der fünf Experimente mit 40 mg/l (4,65 bis 6,83E-07 cm^2/s) nur geringe Abweichungen auf. Das Bestimmtheitsmaß der Geradensteigung des Konzentrationsanstiegs in der Messzelle ist mit 0,988 bis 0,999 zufriedenstellend (Tab. 5.5). Eines der Diffusionszellenexperimente mit 10 mg/l musste verworfen werden. Der Konzentrationsanstieg in der Messzelle war hier ungewöhnlich schnell und die stationäre Phase relativ kurz, so dass der D_e nicht zufriedenstellend aus der Geradensteigung nach der time-lag Methode (s. Kap. 4.1) bestimmt werden konnte. Dieser steile Konzentrationsanstieg kann nicht mit Diffusionsprozessen erklärt werden. Vielmehr müssen vorhandene Mikrorisse innerhalb der weißen israelischen Kreide zu bevorzugten Fließwegen von Bromid geführt haben. Mikrorisse spielen jedoch im Gegensatz zu der deutlich weniger verfestigten dänischen Kreide in den israelischen Kreiden aufgrund ihrer Diagenese nur eine untergeordnete Rolle. Mellows (2006) erhielt für die fragile dänische Kreide beim

Diffusionszellenversuch mit dem organischen Tracer TBNPA aufgrund von Mikrorissen Konzentrationen, die die empirische Prognose um etwas mehr als das Doppelte übersteigen.

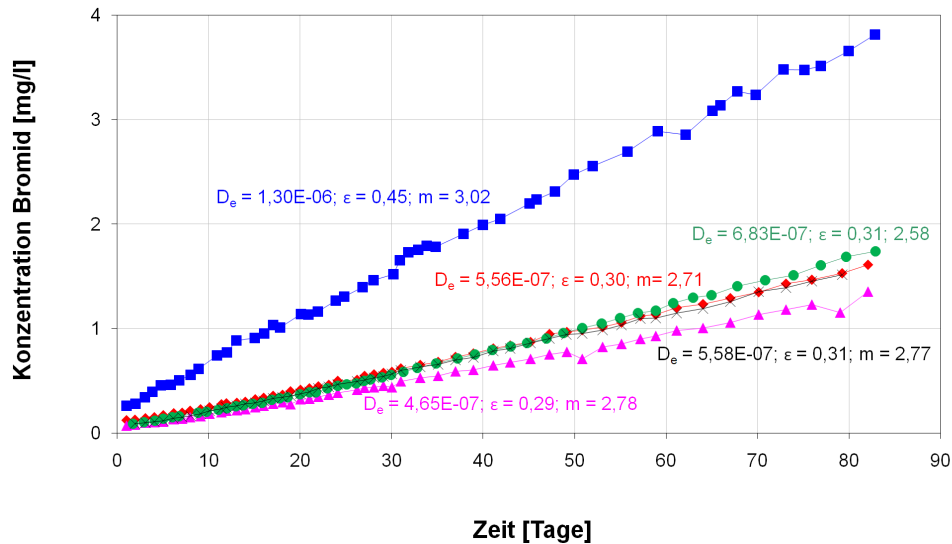


Abb. 5.4: Bromid-Durchbruchkurven ($C_0 = 40$ mg/l) in weißer israelischer Kreide unterschiedlicher Porositäten (ϵ) sowie berechnete effektive Diffusionskoeffizienten (D_e).

In Abbildung 5.4 ist eindeutig zu erkennen, dass einer der fünf Versuche mit 40 mg/l einen deutlich höheren D_e aufweist. Vier der fünf Durchbruchkurven liegen entsprechend der geringen Abweichungen zwischen den ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten sehr nah beieinander. Die verwendeten Gesteinsscheiben für diese Versuche stammen aus demselben faziellen Abschnitt (RH 23 - Bohrteufe von 25,5 m - $\emptyset \epsilon = 0,32$) und weisen aufgrund dessen vergleichbare Porositäten von 29 bis 31% auf. Im Gegensatz dazu zeichnet sich die fünfte Probe, die einer Bohrteufe von 23 m ($\emptyset \epsilon = 0,39$) entnommen wurde, durch eine deutlich höhere Porosität von 45% und folglich einen steileren Durchbruchverlauf und einen höheren Diffusionskoeffizienten mit $1,30E-06 \text{ cm}^2/s$ aus. Bei den Versuchen mit 10 mg/l stammen die Gesteinsproben mit Porositäten von 27 bis 30% ebenfalls aus einer Bohrteufe von 25,5 m und die Probe mit der höheren Porosität von 35% aus einem anderen faziellen Abschnitt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Präzision des Messverfahrens bei Homogenität der jeweiligen Kreideproben zufriedenstellend ist. Die starke Abweichung der fünften Probe ist ganz offensichtlich auf die höhere Porosität zurückzuführen, deren maßgeblicher Einfluss auf den effektiven Diffusionskoeffizienten damit eindrucksvoll bestätigt wurde. Gleichzeitig verdeutlichen diese Versuche jedoch auch die durch die faziellen Unterschiede bedingte Variabilität der Porosität innerhalb der ausgewählten Gesteine und definieren damit auch die Grenzen der quantitativen Bewertung. Benning & Barnes (2009) haben ebenfalls Diffusionszellenversuche mit unterschiedlichen Porositäten verschiedener Gesteinsproben (1.: 13,7 und 16,8%, 2.: 40,9%) durchgeführt und dabei relative Diffusivitäten mit einer Differenz von einer Größenordnung ermittelt.

Einfluss der Ionenstärke

Zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die effektiven Diffusionskoeffizienten fanden Versuche mit Kaliumbromid, Kaliumchlorat und Natriumacetat in unterschiedlichen Konzentrationen (*KBr*: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 200 und 400 mg/l (deutsche Kreide: 20, 50, 200 und 400 mg/l); *KClO₃* und *Na(CH₃COO)*: 20, 50 und 200 mg/l sowie *KClO₃* und deutsche Kreide zusätzlich mit 400 mg/l) mit den Gesteinsproben Sigerslev, Negev (weiß), Negev (grau) und Söhle statt (alle ausgewerteten Versuche s. Anhang 1). Die im Rahmen des DFG-Projektes bei der Antragstellung vorgesehenen Versuche mit Natriumchlorid und Kupfersulfat konnten aufgrund der hohen Auswaschungsraten von Sulfat und Chlorid (vgl. 5.1.4) nicht ausgewertet werden. Zusätzlich mussten die Ergebnisse der Experimente mit Natriumacetat bei einer konstanten Vergiftung der angesetzten Lösungen aufgrund von Instabilitäten der Konzentration der Natriumacetatlösung verworfen werden, da sich kein stationärer Konzentrationsanstieg einstellte.

Bromid zeigte in den Diffusionszellenversuchen nahezu ideale Migrationseigenschaften, wie der direkte Vergleich zu dem Referenztracer Deuteriumoxid belegt (Abb. 5.5). Jedoch änderten sich in erster Linie bei den durchgeführten Versuchen mit der weißen israelischen Kreide im Gegensatz zum Deuteriumoxid die effektiven Diffu-

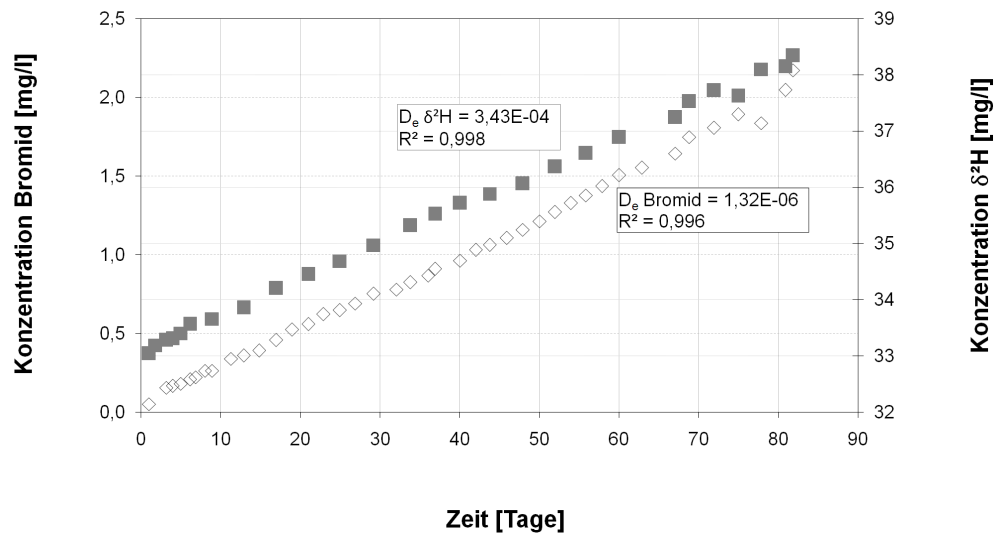


Abb. 5.5: Durchbruchkurven für Deuteriumoxid ($C_0 = 0,5 \text{ mL/l}$, gefüllte Quadrate) und Bromid ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$, leere Rauten) sowie berechnete effektive Diffusionskoeffizienten D_e eines Diffusionszellenversuches in deutscher Kreide.

sionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Hier konnte die bereits von Frick (1993) bei unterschiedlichen finnischen Studien und von Valkiainen (1992) auf Basis von Diffusionsexperimenten mit Chlorid in zwei verschiedenen Ionenstärken (0,0044 M und 1 M NaCl) beobachtete Zunahme der effektiven Diffusionskoeffizienten bei höher konzentrierten Ausgangslösungen als Trend bestätigt werden. Während zwischen einzelnen Konzentrationsschritten wie z.B. von 10 auf 40 mg/l (in diesen beiden Konzentrationen fanden jeweils die Mehrfachversuche zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse statt) oder 200 auf 400 mg/l kein Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten ersichtlich war, führten relativ hohe Bromidkonzentrationen gegenüber geringen generell zu einer Erhöhung (Tab. 5.6). Der Mittelwert der ermittelten D_e 's der Konzentrationen 5 bis 50 mg/l beläuft sich auf $9,65\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$ und liegt somit gering unter dem der Ausgangslösungen von 200 und 400 mg/l mit $1,05\text{E-}06 \text{ cm}^2/\text{s}$. Aufgrund der vielen ausgewerteten Versuche mit Negev, weiß (16: s. Anhang 1) und der Nähe der empirischen Prognose zur tatsächlichen Diffusion (vgl. auch Mellows 2006) ist dieser Trend zwar hinreichend zu beschreiben, aber unter Be-

rücksichtigung der faziellen Heterogenität und der gegebenen Messgenauigkeit nicht quantifizierbar. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten liegen für Kaliumbromid mittels der weißen israelischen Kreide zwischen $4,65\text{E-}07$ und $2,88\text{E-}06 \text{ cm}^2/\text{s}$ (\emptyset $9,74\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$).

Tab. 5.6: Kennwerte ausgewählter Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid unterschiedlicher Ionenstärke in weißer israelischer und deutscher Kreide: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Konzentration [mg/l]	ε	D_e [cm^2/s]	D'	m	R^2
Negev, weiß					
10	0,288	8,71E-07	0,061	2,25	0,998
40	0,310	5,58E-07	0,039	2,77	0,999
200	0,398	1,06E-06	0,074	2,83	0,906
400	0,409	1,04E-06	0,073	2,93	0,995
Söhle					
20	0,280	1,32E-06	0,092	1,90	0,998
50	0,302	1,32E-06	0,092	1,99	0,996
200	0,286	1,63E-06	0,114	1,73	0,998
400	0,269	1,53E-06	0,107	1,79	0,990

Die D_e 's sämtlicher Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid in deutscher Kreide weisen bei um ca. eine Zehnerpotenz steigenden Ionenstärken eine sehr leichte Erhöhung auf (Tab. 5.6). Gleichzeitig sind bei relativ niedrigen Unterschieden (ca. Verdoppelung) der Ausgangskonzentration von 20 und 50 mg/l wie auch von 200 und 400 mg/l recht ähnliche Diffusivitäten zu beobachten. Demzufolge sind die Ergebnisse der Diffusionszellenversuche ähnlicher Konzentrationsbereiche gut vergleichbar bzw. reproduzierbar (s. auch Negev, weiß). Zur Quantifizierung des Einflusses der Ionenstärke müssten jedoch höhere Konzentrationsunterschiede gewählt werden (vgl. Valkiainen 1992).

Bei den ausgewerteten Diffusionszellenversuchen mit Kaliumbromid in der grauen israelischen Kreide (8 Versuche s. Anhang 1) ist kein Trend feststellbar. Dies liegt sehr wahrscheinlich in deren Heterogenität begründet, da gerade die Experimente im höheren Konzentrationsbereich von 200 (RH 123 - 95 m) und 400 mg/l (RH 123

Kapitel 5. Ergebnisse

Tab. 5.7: Kennwerte ausgewählter Diffusionszellenversuche mit Kaliumbromid unterschiedlicher Ionenstärke in grauer israelischer Kreide: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Konzentration [mg/l]	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
20	0,408	1,54E-06	0,108	2,49	0,997
50	0,413	2,03E-06	0,142	2,21	0,990
200	0,371	1,83E-06	0,128	2,07	0,999
400	0,368	1,36E-06	0,095	2,35	0,999

- 99 m) mittels Gesteinsproben aus faziellen Abschnitten mit einer vergleichsweise niedrigen Porosität von 37% stattfanden, während der Durchschnitt für ε der restlichen Versuche mit Negev, grau und *KBr* 0,4 beträgt (Tab. 5.7). Der signifikante Einfluss der Porosität auf den effektiven Diffusionskoeffizienten wird daher verdeutlicht (vgl. Ausreißer Mehrfachversuche Kaliumbromid 40 mg/l mit Negev, weiß). Die ermittelten Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten sind mit 1,36E-06 bis 2,19E-06 cm²/s (\emptyset 1,80E-06 cm²/s) relativ einheitlich und sprechen bei keinem merklichem Einfluss der Ionenstärke für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die Experimente der dänischen Kreide zeigen gleichermaßen keinen Anstieg des D_e für Kaliumbromid bei Erhöhung der Ionenstärke. Ursache hierfür sind womöglich vorkommende Mikrorisse (vgl. auch Mellows 2006), da die Porositäten der hier verwendeten Gesteinsproben mit \emptyset 42 +/- 1,68 relativ homogen sind, die effektiven Diffusionskoeffizienten aber mit Werten von 9,50E-07 bis 4,26E-06 (\emptyset 2,00E-06 cm²/s) vergleichsweise weit auseinander liegen. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mittels der dänischen Kreide (9 Experimente, s. Anhang 1) zur Beschreibung des Einflusses der Ionenstärke auf die Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe zu vernachlässigen.

Die Diffusion von Bromid ist mit Negev, weiß am niedrigsten, was durch eine generell höhere Porosität bei der grauen israelischen Kreide (ε Negev, grau: 0,39 und Negev, weiß: 0,36) und Mikrorisse innerhalb der dänischen Kreide erklärt werden kann.

Bei den insgesamt 13 ausgewerteten Versuchen mit **Chlorat** in den vier Kreidege-

steinen ist keine Einwirkung der Ionenstärke auf den effektiven Diffusionskoeffizienten festzustellen. Die ermittelten D_e 's sind abhängig von der Höhe der Porosität für die deutsche Kreide mit $\bar{\varnothing}$ $9,87E-07 \text{ cm}^2/s$ am niedrigsten und für die dänische Kreide mit $\bar{\varnothing}$ $3,25E-06 \text{ cm}^2/s$ am höchsten. Die israelischen Kreiden liegen mit Werten von $1,61E-06 \text{ cm}^2/s$ für Negev, weiß und $1,76E-06 \text{ cm}^2/s$ für Negev, grau im Mittelfeld und nah beieinander. Zwar weist die dänische Kreide mit 42% die höchste Porosität auf, jedoch ist die vergleichsweise hohe Diffusivität nicht ausschließlich hierauf zurückzuführen. Diese wird offensichtlich durch Mikrorisse begünstigt, s. beispielsweise Versuche mit Chlorat und in den Konzentrationen 50 und 200 mg/l .

Generell sind die ermittelten D_e 's der Diffusionszellenversuche mit den ionaren Tracern **Bromid und Chlorat** in den israelischen Kreiden mit durchschnittlich $1,34E-06 \text{ cm}^2/s$ mit denen von Polak et al. (2002), ($1,2$ bis $2,55E-06 \text{ cm}^2/s$) gut vergleichbar. Wie bereits Witthüser (2002) beobachtete, der jedoch Bromid und Chlorat nicht untersucht hat, zeichnet sich die dänische Kreide durch generell höhere Diffusionskoeffizienten aus. Hier liegt der durchschnittliche D_e mit $2,31E-06 \text{ cm}^2/s$ sogar um nahezu das Doppelte höher. Die deutsche Kreide liegt mit einem durchschnittlichen effektiven Diffusionskoeffizienten von $1,18E-06 \text{ cm}^2/s$ in der Größenordnung von Negev, weiß mit $1,07E-06 \text{ cm}^2/s$. Obwohl die dänische Kreide aufgrund ihrer generell höheren Porosität die höchsten Diffusivitäten aufweist, müssen für die häufig deutlich über den prognostizierten Werten liegenden Resultate andere Ursachen bedacht werden. Die dänische Kreide ist im Vergleich zu den anderen Kreiden mechanisch am instabilsten, so dass trotz größter Sorgfalt bei der Vorbereitung der Gesteinsscheibe und beim Einbau in die Diffusionszelle die Möglichkeit von Mikrorissen besteht, was zu einem hydraulischen Kontakt zwischen der Reservoir- und der Probenahmezelle führen kann, wie sie zumindest in einer der ausgebauten Kreidescheiben unter dem Mikroskop nachgewiesen wurden.

Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Geradensteigung des Konzentrationsanstiegs in der Messzelle aller Diffusionszellenversuche zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf effektive Diffusionskoeffizienten ionarer Grundwasserinhaltsstoffe in hochporösen Kreidegesteinen ist mit $\bar{\varnothing}$ 0,99 zufriedenstellend.

Der zu beschreibende Trend vor allem bei der weißen israelischen Kreide mit Kaliumbromid belegt zwar die Gouy-Chapman-Theorie, nach der die diffusive Doppelschicht an den Oberflächen mit höherer Ionenstärke kleiner und die Beweglichkeit im restlichen Porenwasser dadurch größer wird (Morel 1983). Eine Quantifizierung des beobachteten, nicht nachhaltig zu verfolgenden Trends ist jedoch unter Berücksichtigung der faziellen Heterogenität insbesondere der israelischen Kreideproben, die zu einer relativ großen Schwankungsbreite in der Messgenauigkeit führt, nicht zulässig. Auch wenn die Ergebnisse mit der deutlich homogeneren deutschen Kreide die Prognosesicherheit für die Abschätzung des Einflusses der Ionenstärke auf den effektiven Diffusionskoeffizienten erhöhen, ist auf der Basis der hier durchgeführten Versuche keine fundierte quantitative Betrachtung möglich.

Wechselseitige Beeinflussung der Diffusion

Um den potentiellen Einflussfaktor einer variierenden Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase auf die Matrixdiffusion zu untersuchen, wurden Diffusionszellenversuche insbesondere mit KBr in den Konzentrationen 50 und 400 mg/l (Tab. 5.8) und exemplarisch von $KClO_3$ (Tab. 1) bei variierenden Gesamtionenaktivitäten der wässrigen Phase, jeweils ohne und mit einer gezielt eingestellten Hintergrundionenaktivität von 0,001 M $Na(CH_3COO)$ bzw. 0,001 M KBr , in Kreidesteinen durchgeführt. Daneben fanden Multitracerversuche mit Kaliumbromid und -chlorat in gleicher Konzentration von 400 mg/l statt (Tab. 5.9).

Im Rahmen dieser Arbeit ist anhand der durchgeführten Experimente keine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion festgestellt worden. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten der Versuche mit den ionaren Tracern **Bromid und Chlorat mit Hintergrundionenaktivität** weichen von denen ohne nicht merklich ab, wie anhand der Mittelwerte für D_e mit Hintergrundaktivität gut zu erkennen ist: Für die dänische Kreide liegt dieser mit $2,25E-06 \text{ cm}^2/s$ im Vergleich zur deutschen Kreide mit $1,37E-06 \text{ cm}^2/s$ und den israelischen Kreiden mit $1,21E-06 \text{ cm}^2/s$ ebenfalls um ca. das Doppelte höher. Geringe Unterschiede in den Diffusivitäten liegen innerhalb der gegebenen Messgenauigkeit bzw. sind auf die fazielle Heterogenität der Kalkgesteine

zurückzuführen und weisen keinen einheitlichen Trend auf (Tab. 5.8).

Betrachtet man ausschließlich die Experimente von Bromid mit 0,001 M $Na(CH_3COO)$, fällt eine geringe Erhöhung des D_e mit Zunahme der Ionenstärke bei der dänischen und den israelischen Kreiden auf, die jedoch mit Vorsicht zu werten und nicht quantifizierbar ist.

Tab. 5.8: Kennwerte von Diffusionszellenversuchen aller vier Kreiden mit Bromid mit und ohne Hintergrund ($C_0 = 50$ und 400 mg/l mit und ohne Hintergrund (0,001 M Natriumacetatlösung)): ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Gestein	Hintergrund	Konzentration [mg/l]	ε	D_e [cm^2/s]	D'	m	R^2
Sigerslev		50	0,425	1,16E-06	0,081	2,94	0,956
Sigerslev	0,001 M $Na(CH_3COO)$	50	0,433	1,32E-06	0,092	2,85	0,967
Sigerslev		400	0,426	9,50E-07	0,066	3,18	0,969
Sigerslev	0,001 M $Na(CH_3COO)$	400	0,421	3,18E-06	0,222	1,74	0,982
Negev, weiß		50	0,419	8,67E-07	0,061	3,22	0,999
Negev, weiß	0,001 M $Na(CH_3COO)$	50	0,265	5,08E-07	0,036	2,51	0,978
Negev, weiß		400	0,409	1,04E-06	0,073	2,93	0,995
Negev, weiß	0,001 M $Na(CH_3COO)$	400	0,428	1,27E-06	0,089	2,85	0,995
Negev, grau		50	0,413	2,03E-06	0,142	2,21	0,990
Negev, grau	0,001 M $Na(CH_3COO)$	50	0,411	1,07E-06	0,075	2,92	0,985
Negev, grau		400	0,368	1,36E-06	0,095	2,35	0,999
Negev, grau	0,001 M $Na(CH_3COO)$	400	0,378	1,59E-06	0,111	2,26	0,992
Söhlde		50	0,302	1,32E-06	0,092	1,99	0,996
Söhlde	0,001 M $Na(CH_3COO)$	50	0,292	1,51E-06	0,106	1,83	0,996
Söhlde		400	0,269	1,53E-06	0,107	1,79	0,990
Söhlde	0,001 M $Na(CH_3COO)$	400	0,322	1,29E-06	0,090	2,12	0,990

Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Geradensteigung des Konzentrationsanstiegs in der Messzelle der **Multitracereperimente** (Tab. 5.9) ist zufriedenstellend und die Diffusivitäten liegen weitgehend sehr nah bei denen der Singleversuche (vgl. Tab. 1), so dass eine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion mittels der hier durchgeführten Diffusionszellenversuche ausgeschlossen werden kann. Der ermittelte D_e des Multitracerversuches für Bromid in Negev, weiß ist beispielsweise mit $1,00E-06$ cm^2/s recht ähnlich zu den D_e 's der Einzelexperimente mit 400 mg/l ohne Hintergrundaktivität von $1,04E-06$ cm^2/s und mit Hintergrundaktivität von $1,27E-06$ cm^2/s . Die bestimmten

Kapitel 5. Ergebnisse

Diffusivitäten der anderen drei Kreidegesteine weisen für beide Tracer ein gleichartiges Bild auf, wobei der Vergleich der D_e 's Multi zu Single für Chlorat zumeist über einen Durchschnittswert erfolgt, da im allgemeinen mit Chlorat keine Einzelversuche mit 400 mg/l stattgefunden haben. Der D_e für Chlorat mit der weißen israelischen Kreide beim Multitracerversuch beläuft sich auf $1,64E-06 \text{ cm}^2/s$ und entspricht somit sehr genau dem Mittelwert aller Singleexperimente mit Chlorat und Negev, weiß von $1,61E-06 \text{ cm}^2/s$. Die bei Multitracerexperimenten beobachteten Abweichungen der ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten anionischer (höher) und kationischer (niedriger) Tracer von Witthüser (2002) konnten innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Bei Gegenüberstellung der bestimmten Diffusivitäten und Porositäten der einzelnen Kreiden (Tab. 5.9) wird deutlich, dass die D' in der dänischen Kreide vermutlich aufgrund von bevorzugten Fließwegen in Form von Mikrorissen innerhalb der Gesteinsscheibe in etwa doppelt so groß sind wie bei vergleichbar hohen Porositäten der beiden israelischen Kalke.

Tab. 5.9: Kennwerte von Multitracer-Diffusionszellenversuchen aller vier Kreiden mit Bromid und Chlorat ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$): ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Gestein	ε	D_e [cm^2/s]	D'	m	R^2
Bromid					
Sigerslev	0,433	4,09E-06	0,286	1,50	0,994
Negev, weiß	0,435	1,00E-06	0,070	3,19	0,996
Negev, grau	0,406	1,52E-06	0,107	2,48	0,998
Söhlde	0,282	1,40E-06	0,098	1,84	0,998
Chlorat					
Sigerslev	0,433	3,50E-06	0,292	1,47	0,995
Negev, weiß	0,435	1,64E-06	0,137	2,39	0,981
Negev, grau	0,406	1,77E-06	0,147	2,12	0,982
Söhlde	0,282	1,97E-06	0,164	1,43	0,968

Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der Hintergrundkonzentration

Die Beeinflussung der Matrixdiffusion organischer Schadstoffe durch variierende Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase wurde anhand von Experimenten mit TBNPA, o-Xylol und Naphthalin mit zwei unterschiedlichen Hintergrundkonzentrationen (0,04 und 1 M KCl) untersucht. Zur Vermeidung eines biologischen Abbaus wurden die angesetzten Lösungen für die Aufsättigungen der vier Gesteinsscheiben sowie die Diffusionszellenversuche mit GTK5 vergiftet. Die aus den Durchbruchkurven ermittelten Kennwerte sind in den Tabellen 5.10-5.12 aufgelistet. Für die Darstellung der Ergebnisse wurden die relativen Diffusivitäten gegen die Porositäten als Gesetz von Archie aufgetragen (Abb. 5.7 bis 5.10).

Tab. 5.10: Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit TBNPA ($C_0 = 100$ mg/l) mit und ohne Hintergrund (0,04 oder 1 M KCl) in den vier Kreideproben: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Gestein	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Sigerslev		0,444	1,58E-06	0,293	1,51	0,989
Sigerslev	0,04 M KCl	0,417	2,81E-06	0,519	0,75	0,988
Negev, weiß		0,309	3,53E-07	0,065	2,33	0,989
Negev, weiß		0,322	4,15E-07	0,077	2,13	0,994
Negev, weiß	0,04 M KCl	0,387	7,39E-07	0,137	2,10	0,995
Negev, weiß	1 M KCl	0,294	6,49E-07	0,120	1,73	0,992
Negev, grau		0,364	2,38E-07	0,044	3,09	0,974
Negev, grau	0,04 M KCl	0,380	3,16E-07	0,058	2,94	0,979
Negev, grau	1 M KCl	0,390	6,07E-07	0,112	2,32	0,993
Söhlde		0,281	6,94E-07	0,128	1,62	0,995
Söhlde	0,04 M KCl	0,281	6,32E-07	0,117	1,69	0,991
Söhlde	1 M KCl	0,311	8,83E-07	0,163	1,55	0,988

Bei Betrachtung der bestimmten Diffusivitäten der Diffusionszellenversuche mit dem polaren organischen Tracer **TBNPA** ($C_0 = 100$ mg/l) ist mit Erhöhung der Hintergrundionenaktivität weitgehend eine Zunahme zu erkennen (Tab. 5.10). Dies lässt sich auch anhand der Mittelwerte für den D_e ohne und mit Hintergrundaktivität gut beschreiben: Abgesehen von den Werten für die dänische Kreide liegt dieser für die

Versuche ohne Hintergrund mit $4,25\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$ am niedrigsten, gefolgt von den Experimenten mit einer Hintergrundlösung aus 0,04 M KCl mit $5,62\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$ und bei 1 M KCl mit $7,13\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$. Folglich verläuft der Konzentrationsanstieg innerhalb der Messzelle bei einer Hintergrundlösung aus 0,04 M und 1 M KCl schneller als es die empirische Prognose erwarten lässt. Grund hierfür könnte eine chemische oder physikalische Wechselwirkung der Ionen entweder mit dem Tracer oder der festen Phase sein. Dieser Trend ist insbesondere bei der weißen israelischen Kreide gut zu beschreiben, wobei ein Anstieg der Diffusivität mit Erhöhung der Gesamtionenaktivität bei den Versuchen mit 0,04 M auf 1 M KCl vermutlich aufgrund einer niedrigeren Porosität nicht zu verzeichnen ist. Beim Vergleich der ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten der vier Kreiden (Tab. 5.10) fällt auf, dass die Diffusivitäten der dänischen Kreide wahrscheinlich aufgrund bevorzugter Fließwege in Form von Mikrorissen um bis zu eine Größenordnung höher liegen.

Tab. 5.11: Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit o-Xylol ($C_0 = 35 \text{ mg/l}$) mit und ohne Hintergrund (0,04 oder 1 M KCl) in den vier Kreideproben: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Gestein	Hintergrund	ε	D_e [cm^2/s]	D'	m	R^2
Negev, weiß	0,04 M KCl	0,408	1,09E-06	0,152	2,10	0,927
Negev, weiß	1 M KCl	0,412	5,59E-07	0,078	2,88	0,676
Negev, grau	0,04 M KCl	0,404	3,49E-07	0,049	3,34	0,954
Negev, grau	1 M KCl	0,332	6,12E-07	0,085	2,24	0,984
Söhlde		0,275	6,10E-07	0,085	1,91	0,898
Söhlde	0,04 M KCl	0,308	6,05E-07	0,084	2,10	0,961
Söhlde	1 M KCl	0,262	4,95E-07	0,069	2,00	0,886

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe **o-Xylol** und **Naphthalin** zeigen hingegen keine Beeinflussung durch eine variierende Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase auf die effektiven Diffusionskoeffizienten (Tab. 5.11 und 5.12). Die bestimmten Diffusivitäten weichen nicht merklich voneinander ab (z.B. $\emptyset D_e$ für o-Xylol ohne Hintergrund $6,10\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$, mit 0,04 M KCl $6,81\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$ und 1 M KCl $5,55\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$) und geringe Unterschiede liegen innerhalb der gegebenen Messgenauigkeit bzw. lassen

sich auf die fazielle Heterogenität der einzelnen Kalkproben zurückführen.

Tab. 5.12: Ergebnisse der Diffusionszellenversuche mit Naphthalin ($C_0 = 20$ mg/l) mit und ohne Hintergrund (0,04 oder 1 M KCl) in den vier Kreideproben: ε : Porosität, D_e : effektiver Diffusionskoeffizient, D' : relative Diffusivität, m : Zementationsfaktor und R^2 : Bestimmtheitsmaß.

Gestein	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Sigerslev	0,04 M KCl	0,425	4,10E-07	0,059	3,31	0,957
Sigerslev	0,04 M KCl	0,408	1,42E-06	0,203	1,78	0,984
Negev, weiß	0,04 M KCl	0,303	2,17E-07	0,031	2,91	0,879
Negev, weiß	1 M KCl	0,441	1,22E-06	0,174	2,13	0,901
Negev, grau	1 M KCl	0,384	6,93E-08	0,010	4,83	0,953
Söhlde		0,290	4,71E-07	0,067	2,18	0,976
Söhlde	0,04 M KCl	0,294	5,13E-07	0,074	2,13	0,982
Söhlde	0,04 M KCl	0,290	4,92E-07	0,070	2,14	0,932
Söhlde	1 M KCl	0,281	4,77E-07	0,068	2,12	0,664

Bei Überführung der im Projektkontext ermittelten Werte der Kalkproben in die von Witthüser et al. (2003) aufgestellte Beziehung zwischen relativer Diffusivität und Porosität unter Verwendung eines mittleren Zementationsfaktor von 2,36 nach Archie's Gesetz $D' = \varepsilon^{2,36}$ (mit $a = 1$) wird deutlich, dass diese mit Ausnahme der Experimente in der dänischen Kreide zufriedenstellend beschrieben werden (Abb. 5.6). Demnach können hiermit relative Diffusivitäten für Kreidekalke auf Basis der Porosität hinreichend genau abgeschätzt werden. Der mittlere Zementationsfaktor von 2,36 beruht auf verschiedene Arbeiten im Kreidekalk mit zum Teil unterschiedlichen Ansätzen (Multi- und Singletracerversuche). Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmte mittlere Wert für m anhand sämtlicher ausgewerteter Diffusionszellenversuche beläuft sich auf 2,31 und bestätigt somit den von Witthüser et al. (2003) ermittelten kreidespezifischen Zementationsfaktor.

Bei einem Vergleich der diffusiven Eigenschaften der vier verwendeten Kalkgesteine über die bestimmten mittleren Zementationsfaktoren mit 2,59 für Negev, weiß, 2,48 für Negev, grau, 2,13 für Sigerslev und 1,93 für Söhlde sowie bei Betrachtung ihrer mineralogischen Zusammensetzung (5.1.2) ist ein Zusammenhang zwischen der Ähnlichkeit der Zementationsfaktoren und der Mineralogie für die beiden israelischen

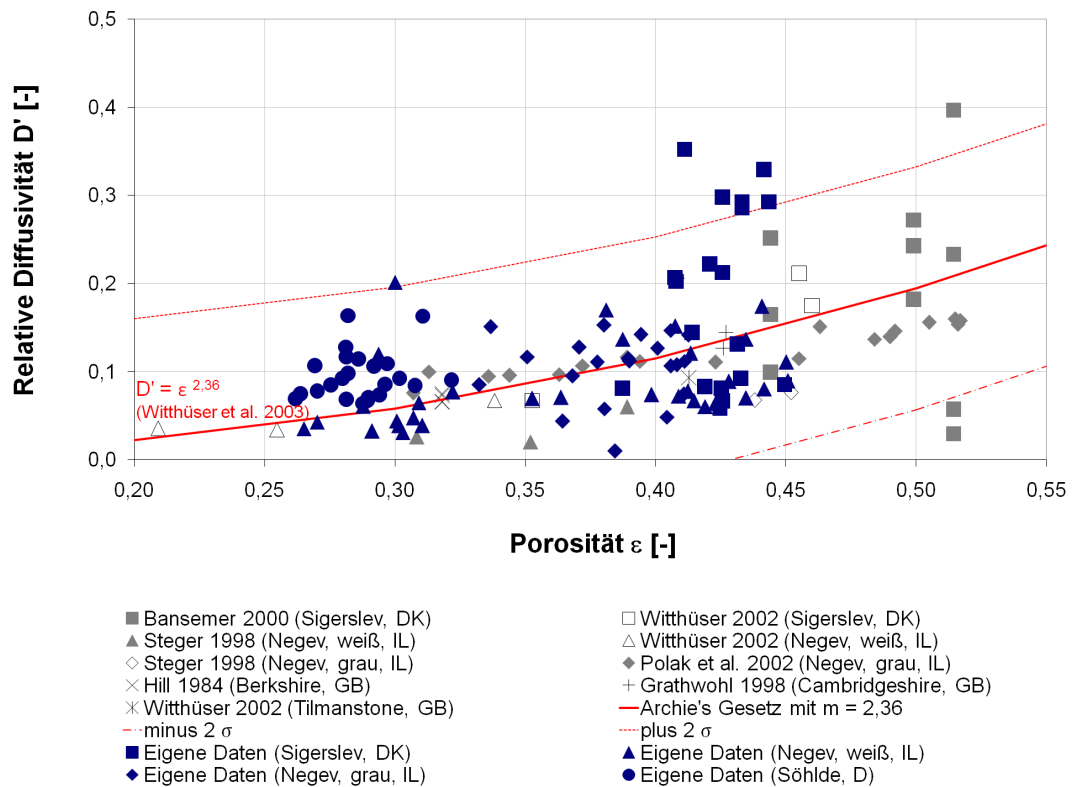


Abb. 5.6: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität aller bisher ausgewerteten Versuche im Diagramm von Witthüser et al. (2003), ($\sigma = 0,07$).

sowie für die deutsche mit der dänischen Kreide offensichtlich. Mittels dieser standortspezifischen Zementationsfaktoren und *Archie's Gesetz*

$$D' = \varepsilon^m (Standort) \quad (\text{mit } a = 1) \quad (5.1)$$

ist eine relativ genaue Abschätzung der Diffusivität auf Basis der Porosität für die verschiedenen Fazies möglich.

Für eine übersichtliche Darstellung der Ergebnisse der Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der Hintergrundkonzentration wurden die relativen Diffusivitäten gegen die Porositäten als Gesetz von *Archie* mit einem Mittelwert aller ausgewerteten Versuche für $m_{Negev, weiß \text{ und grau}}$ mit 2,55 und $m_{Sigerslev/Söhle}$ mit 2,03 aufgetragen. Abweichungen zur Darstellung mittels der vier standortspezifischen Ze-

mentationsfaktoren sind vernachlässigbar klein.

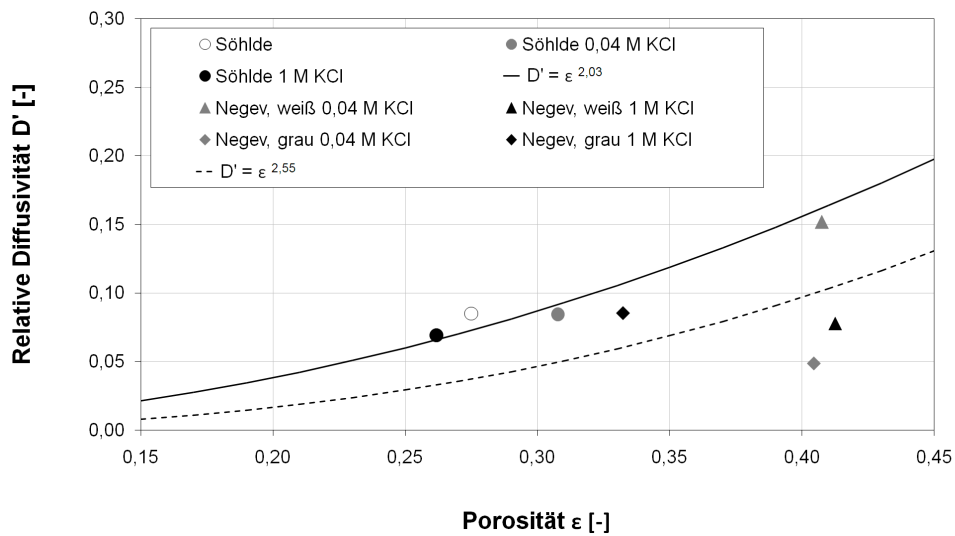


Abb. 5.7: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität für die Diffusionszellenversuche mit o-Xylol ($C_0 = 35 \text{ mg/l}$, vergiftet). Mit Ausnahme der Ausreißer bei den israelischen Kreiden können insbesondere die Versuche mit Söhlde mit einem standortspezifischen Mittelwert $m = 2,03$ für Sigerslev/Söhlde (durchgezogene Linie) und $m = 2,55$ für Negev, weiß und grau (gestrichelte Linie) hinreichend beschrieben werden. Symbole: leer: demineralisiertes Wasser, grau gefüllt: 0,04 M KCl und schwarz gefüllt: 1 M KCl.

Bei Betrachtung der Abbildungen 5.7 und 5.8 für die beiden leicht flüchtigen Aromate **o-Xylol** und **Naphthalin** ist keine Beeinflussung durch eine variierende Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase auf die Diffusion feststellbar. Insbesondere die ermittelten Diffusivitäten in der deutschen Kreide liegen bei beiden Tracern sehr nah beieinander und weisen keinen Trend auf. Der gemittelte Zementationsfaktor für Negev, weiß und grau wird als gestrichelte Linie und der für Sigerslev/Söhlde durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Die unpolaren organischen Schadstoffe o-Xylol und Naphthalin neigen zum *partitioning*, was durch den hohen Anteil und die Art an organisch gebundenem Kohlenstoff in der grauen israelischen Kreide eine zeitlich ausgedehnte instationäre Phase der Durchbruchkurve zur Folge hat. Vor allem der Diffusionszellenversuch mit Naphthalin weist eine relativ geringe Diffusivität auf. Dieser Wert muss als unsicher angesehen werden, da das Experiment aufgrund der ausge-

prägten Instationarität des Konzentrationsanstiegs innerhalb der Messzelle trotz einer Versuchsdauer von 106 Tagen evtl. noch zu kurz gewählt wurde. Um sicher sein zu können, müsste der Versuch über einen längeren Versuchszeitraum nochmals wiederholt werden.

Bei den Versuchen mit **o-Xylol** ist für die weiße israelische Kreide ein Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten mit Zunahme der Hintergrundaktivität von 0,04 auf 1 M KCl und für die graue israelische Kreide trotz Abnahme der Porosität eine Zunahme der relativen Diffusivität mit Erhöhung der Gesamtionenaktivität festzustellen. Der Versuch in der weißen israelischen Kreide mit 1 M KCl ist allerdings aufgrund eines Bestimmtheitsmaßes von 0,676 für die Auswertung zu vernachlässigen. Um eine gesicherte Aussage treffen zu können, müsste der Versuch daher wiederholt werden.

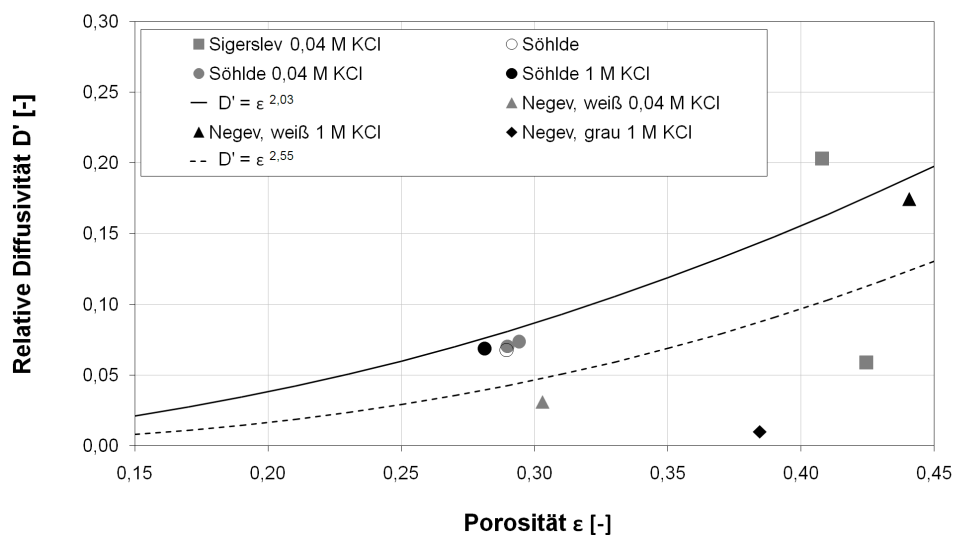


Abb. 5.8: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität für die Diffusionszellenversuche mit Naphthalin ($C_0 = 20$ mg/l, vergiftet). Mit Ausnahme der dänischen sowie der grauen israelischen Kreide werden die Versuche mit einem standortspezifischen Mittelwert $m = 2,03$ für Sigerslev/Söhle (durchgezogene Linie) und $m = 2,55$ für Negev, weiß und grau (gestrichelte Linie) akzeptabel beschrieben. Symbole: leer: demineralisiertes Wasser, grau gefüllt: 0,04 M KCl und schwarz gefüllt: 1 M KCl.

Naphthalin weist eine Zunahme der Diffusivität mit Erhöhung der Gesamtionenaktivität von 0,04 auf 1 M KCl in der weißen israelischen Kreide auf. Diese Zunahme

liegt höchstwahrscheinlich in der höheren Porosität begründet. Auch bei diesen Versuchen stellt die dänische Kreide einen Extremfall dar (Abb. 5.8). Witthüser et al. (2003) schlussfolgerten aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Multitracerversuche mit Anionen und Kationen in der dänischen Kreide (s. Werte Bansemer 2000 für die dänische Kreide in Abb. 5.6) eine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe. Dies kann anhand der ausgewerteten Versuche innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Ursache für die Abweichungen von *Archie's* Gesetz mit dem kreidespezifischen Zementationsfaktor von 2,36 ist vielmehr in den bevorzugten Fließwegen durch vorhandene Mikrorisse zu vermuten. Die große Differenz in den ermittelten Diffusivitäten von Naphthalin mit 0,04 M KCl als Hintergrund kann nur mit einer ausgeprägten Heterogenität der beiden Proben erklärt werden. Beide Versuche verliefen ohne erkennbare Probleme und die Auswertungen sind im Hinblick auf ihr Bestimmtheitsmaß korrekt. Im Gegensatz zur dänischen weist die deutsche Kreide anhand der zwei Diffusionszellenversuche mit einer Gesamtionenaktivität von 0,04 M KCl eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf.

Im Projektkontext konnte eine Quantifizierung der beobachteten Zunahme des D_e mit steigender Hintergrundionenaktivität (Tab. 5.10) bei den Diffusionszellenversuchen mit **TBNPA** abhängig von ihrer Stärke durch die Erweiterung mit entsprechenden Vorfaktoren a zu *Archie's* Gesetz berücksichtigt werden. Die veränderten Diffusivitäten aufgrund unterschiedlicher Hintergrundaktivitäten lassen sich mit den jeweiligen Vorfaktoren a sowie mit den standortspezifischen Mittelwerten für m hinreichend beschreiben (Abb. 5.9 und 5.10). Ohne Hintergrund ist *Archie's* Gesetz durch die Erweiterung mit einem Vorfaktor von $a = 1,3$ gültig, bei einem Hintergrund von 0,04 M KCl mit $a = 1,73$ und bei 1 M KCl mit $a = 1,86$. Mit dieser Erweiterung steht ein wesentlich verbessertes Prognosetool zur Verfügung.

Kapitel 5. Ergebnisse

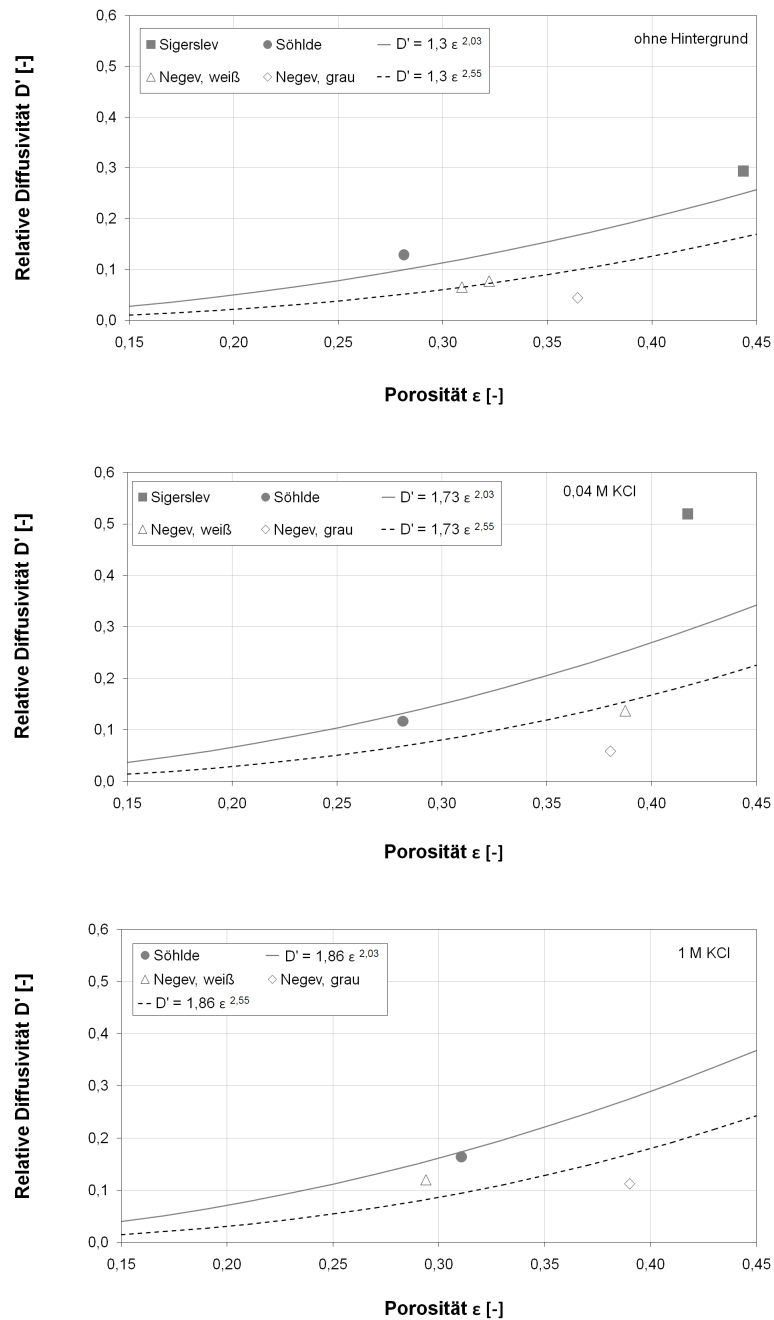


Abb. 5.9: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität mit Archie's Gesetz für die Diffusionszellenversuche mit TBNPA ($C_0 = 100$ mg/l, vergiftet). Veränderte D_e 's aufgrund erhöhter Hintergrundaktivitäten werden mit den entsprechenden Vorfaktoren a sowie mit standortspezifischen Mittelwerten $m = 2,03$ für Sigerslev/Söhlide (durchgezogene Linie) und $m = 2,55$ für Negev, weiß und grau (gestrichelte Linie) hinreichend beschrieben.

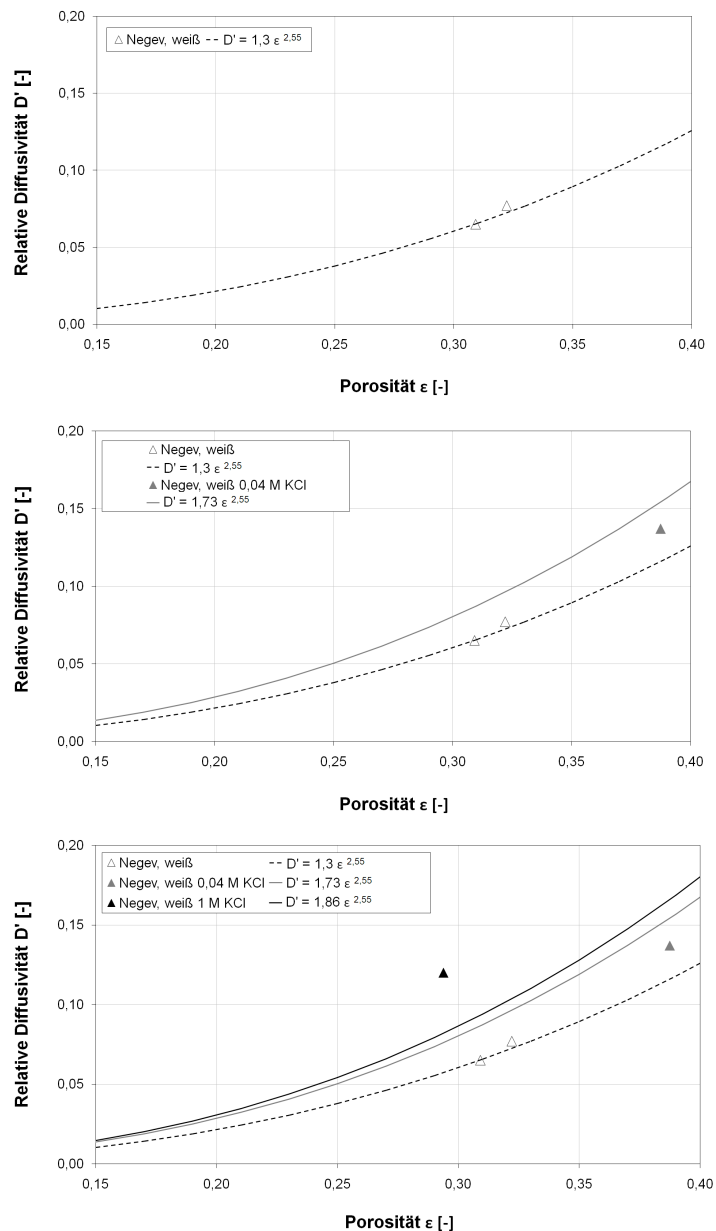


Abb. 5.10: Relative Diffusivität in Abhängigkeit von der Porosität mit *Archie's* Gesetz für die Diffusionszellenversuche mit TBNPA in weißer israelischer Kreide ($C_0 = 100 \text{ mg/l}$, vergiftet). Veränderte D_e 's aufgrund erhöhter Hintergrundaktivitäten werden mit den entsprechenden Vorfaktoren a sowie mit standortspezifischen Mittelwerten $m = 2,03$ für Sigerslev/Söhlde (durchgezogene Linie) und $m = 2,55$ für Negev, weiß und grau (gestrichelte Linie) zufriedenstellend beschrieben. Abb. oben: mit demineralisiertem Wasser (leeres Symbol), Mitte: mit demineralisiertem Wasser und 0,04 M KCl (grau gefülltes Symbol), unten: mit demineralisiertem Wasser, 0,04 M KCl und 1 M KCl (schwarz gefülltes Symbol).

Das Bestimmtheitsmaß R^2 der Geradensteigung des Konzentrationsanstiegs in der Messzelle sämtlicher Diffusionszellenversuche zur Untersuchung der Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der Hintergrundkonzentration ist mit $\bar{\emptyset}$ 0,94 zufriedenstellend.

Neben den durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen bestätigen auch die berechneten Durchbruchkurven, dass im Gegensatz zu Witthüser (2002) kein mikrobieller Abbau - oder wenn doch nur untergeordnet - stattgefunden hat. Für die stationäre Phase lässt sich ein exponentieller Konzentrationsanstieg innerhalb der Messzelle über den gesamten Versuchszeitraum beschreiben, der in etwa den prognostizierten Verlauf einnimmt.

Deuteriumoxid

Der innerhalb der Diffusionszellenversuche in konstanter Dotierung eingesetzte und anhand einiger exemplarischer Versuche (Bromid, Acetat, TBNPA mit Hintergrundionenaktivität in verschiedenen Konzentrationen und Gesteinen) bestimmte, neutrale Referenztracer Deuteriumoxid weist erwartungsgemäß ideale Migrationseigenschaften auf. Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten liegen bei $\bar{\emptyset}$ $3,15E-04 \pm 6,43E-05 \text{ cm}^2/\text{s}$ (s. Tab. 2). Daher kann eine Beeinflussung der Diffusion von Deuteriumoxid durch Experimente mit unterschiedlichen Tracern und in verschiedenen Gesteinen oder infolge einer Änderung der Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase ausgeschlossen werden.

5.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Bei den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die effektiven Diffusionskoeffizienten mit Kaliumbromid und -chlorat war ein geringer Anstieg der Diffusivität ausschließlich für Bromid bei Erhöhung der Ausgangskonzentration um ca. eine Zehnerpotenz festzustellen. Dieser Trend ist unter Berücksichtigung der faziellen Heterogenität und der gegebenen Messgenauigkeit nicht quantifizierbar. Hierfür müssten evtl. höhere Konzentrationsunterschiede gewählt und mehr Experimente durchgeführt werden. Diffusionszellenversuche mit der dänischen Kreide sind aufgrund bevor-

zugter Fließwege in Form von Mikrorissen als ungeeignet anzusehen. Die Versuche mit Chlorat lassen keine Einwirkung der Ionenstärke auf den effektiven Diffusionskoeffizienten erkennen. Gründe hierfür könnten beispielsweise ein chemischer Abbau von Chlorat während der Experimente oder die größere Molekülgröße von Chlorat gegenüber Bromid in Abhängigkeit von den Porenhalsdurchmessern der einzelnen Gesteine sein. Möglicherweise wurden bisher auch zu wenig Versuche mit Chlorat durchgeführt.

Um die wechselseitige Beeinflussung der Diffusion zu untersuchen, wurden Versuchsreihen mit Kaliumbromid und -chlorat bei einer Hintergrundionenaktivität von 0,001 M $Na(CH_3COO)$ bzw. 0,001 M KBr sowie Multitracerexperimente mit Kaliumbromid und -chlorat durchgeführt. Anhand dieser war kein Einfluss einer variierenden Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase auf die Matrixdiffusion festzustellen. Die Diffusivitäten der Multitracerexperimente liegen weitgehend sehr nah an denen der Singleversuche, so dass die durch Witthüser (2002) beobachteten Abweichungen bei Multitracerexperimenten aufgrund einer angenommenen wechselseitigen Beeinflussung der Diffusion mittels der hier durchgeführten Diffusionszellenversuche nicht bestätigt werden können. Geringe Unterschiede der ermittelten Diffusivitäten liegen innerhalb der gegebenen Messgenauigkeit bzw. sind auf die fazielle Heterogenität der Kalkgesteine zurückzuführen. Um eine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion sicher ausschließen zu können, müssten jedoch Versuche mit höheren Gesamtionenaktivitäten der wässrigen Phase durchgeführt werden.

Anhand der durchgeführten Experimente mit TBNPA, o-Xylol und Naphthalin wurde die Beeinflussung der Matrixdiffusion organischer Schadstoffe durch variierende Hintergrundaktivität (0,04 und 1 M KCl) untersucht. Für TBNPA ist bei Erhöhung der Hintergrundionenaktivität überwiegend eine Zunahme der Diffusivität festzustellen. Grund für den im Vergleich zur Prognose schnelleren Konzentrationsverlauf innerhalb der Messzelle bei einer Hintergrundlösung aus 0,04 M und 1 M KCl könnte eine chemische oder physikalische Wechselwirkung der Ionen entweder mit dem Tracer oder der festen Phase sein.

Hingegen zeigen o-Xylol und Naphthalin keine Beeinflussung der Diffusion in Abhängigkeit von der Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase. Warum die Diffusion von TBNPA im Gegensatz zu o-Xylol und Naphthalin in Abhängigkeit von der Hintergrundkonzentration erfolgt, kann folgende Gründe haben: TBNPA ist polar, die Aromaten o-Xylol und Naphthalin sind unpolar. Daneben unterscheidet sich TBNPA von o-Xylol und Naphthalin durch eine gute Wasserlöslichkeit und ist nicht volatil. Aufgrund dieser chemischen Eigenschaften konnte die Ausgangslösung für TBNPA im Gegensatz zu o-Xylol und Naphthalin immer exakt angesetzt werden. Folglich sind die einzelnen Experimente mit TBNPA für einen Standort zur Untersuchung der Abhängigkeit der Diffusion organischer Schadstoffe von der Hintergrundaktivität besser vergleichbar. Daneben wurden die Ausgangskonzentrationen für o-Xylol und Naphthalin entsprechend deren Löslichkeit geringer gewählt. Daher fielen die gemessenen Konzentrationen geringer aus und eine mögliche Zunahme der Diffusion mit Erhöhung der Hintergrundaktivität liegt innerhalb der gegebenen Messgenauigkeit und der faktuellen Heterogenität. Um eine gesicherte Aussage des Einflusses der Diffusion organischer Stoffe durch unterschiedliche Hintergrundaktivitäten treffen zu können, müssten weitere Versuche mit höheren Ausgangskonzentrationen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden, was infolge ihrer geringen Löslichkeit nicht möglich ist. Daneben neigen die beiden unpolaren organischen Schadstoffe Naphthalin und o-Xylol zum *partitioning*, was durch den hohen Anteil und die Art des C_{org} in der grauen israelischen Kreide eine zeitlich ausgedehnte instationäre Phase der Durchbruchkurve verursacht. Deshalb müssten Diffusionszellenversuche mit o-Xylol und Naphthalin in der grauen israelischen Kreide über einen vergleichsweise längeren Zeitraum durchgeführt werden.

Die ermittelten Werte für die Diffusivitäten der einzelnen Kalkproben sämtlicher Diffusionszellenversuche wurden in die durch Witthüser et al. (2003) aufgestellte Beziehung zwischen relativer Diffusivität und Porosität unter Verwendung eines kreidespezifischen Zementationsfaktor von 2,36 überführt. Mit Ausnahme der dänischen Kreide angesichts bevorzugter Fließwege durch vorhandene Mikrorisse können diese zufried-

denstellend beschrieben werden. Der im Projektkontext bestimmte Zementationsfaktor liegt mit 2,31 sehr nah an den durch Boving & Grathwohl (2001) und Witthüser et al. (2003) ermittelten.

Eine positive Korrelation zwischen der mineralogischen Zusammensetzung und den ermittelten Zementationsfaktoren für die beiden israelischen sowie für die deutsche und die dänische Kreide ist hier offensichtlich. Die standortspezifischen Zementationsfaktoren mit $m = 2,59$ für Negev, weiß, $2,48$ für Negev, grau, $2,13$ für Sigerslev und $1,93$ für Söhlde ermöglichen eine relativ genaue Abschätzung der Diffusivität auf Basis der Porosität für die verschiedenen Fazies.

Die veränderten Diffusivitäten aufgrund unterschiedlicher Hintergrundaktivitäten bei den Versuchen mit TBNPA lassen sich durch eine Erweiterung mit entsprechenden Vorfaktoren a zu Archie's Gesetz sowie mit den standortspezifischen Mittelwerten für m hinreichend beschreiben. Archie's Gesetz ist ohne Hintergrund durch die Erweiterung mit einem Vorfaktor von $a = 1,3$ gültig, bei einer Hintergrundkonzentration von $0,04$ M KCl mit $a = 1,73$ und bei 1 M KCl mit $a = 1,86$. Mit dieser Erweiterung steht ein wesentlich verbessertes Prognosetool zur Verfügung. Um eine gesicherte Aussage dieser Quantifizierung treffen zu können, müssten jedoch weitere Versuche vorzugsweise in der weißen israelischen Kreide durchgeführt werden.

5.4 Parameterstudien

Im Rahmen einer Diplomarbeit innerhalb des DFG-Projektes wurden einige Untersuchungsergebnisse mit den Tracern Bromid und TBNPA in Parameterstudien mit dem numerischen Modell *HydroSphere*[®] dargestellt, um so die Bedeutung der einzelnen Parameter (z.B. Einfluss der durch konkurrierende Ionendiffusion veränderten Diffusivitäten) auf den Stofftransport in geklüfteten hochporösen Festgesteinen (Sigerslev, Negev, weiß und grau) aufzuzeigen (Steenpass 2007).

Für die Verdeutlichung der Änderung der Transportvorgänge durch veränderte Diffusionskoeffizienten in Folge höherer Ionenaktivität würden bei einer Darstellung der tatsächlich gemessenen Konzentrationen die diffusionsbedingten Unterschiede durch die erhöhten Stoffmengen deutlich überlagert (Abb. 5.11).

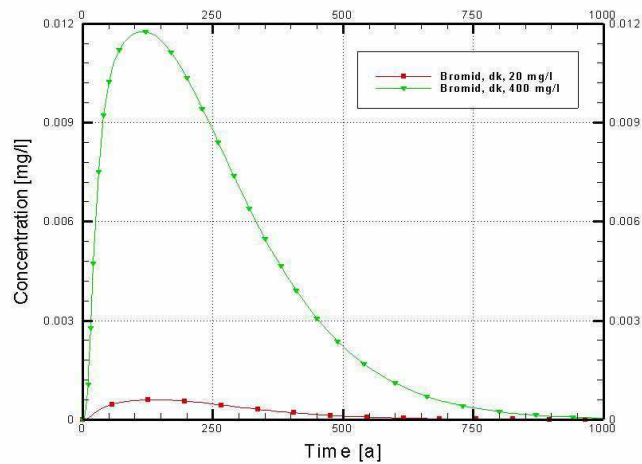


Abb. 5.11: Bromid-Durchbruchkurven mit zwei Ionenstärken (20 und 400 mg/l) in dänischer Kreide (Steenpass 2007).

Aus diesem Grund wurde für die Darstellung der Konzentrationsentwicklungen am Beobachtungspunkt eine Normierung gewählt, bei der die gemessene Konzentration C zu jedem Zeitpunkt durch der Ursprungskonzentration C_0 dividiert wird (s. z.B. Abb. 5.12).

Einfluss der Ionenstärke

Anhand der mit *HydroSphere*[®] modellierten Durchbruchkurven war bei einer Erhöhung der Ionenstärke eine leichte Änderung im Transportverhalten von Bromid zu beobachten. Geringe Erhöhungen, z.B. von 20 auf 50 mg/l, zeigten dies nur noch sehr abgeschwächt (Abb. 5.12). Für alle hier untersuchten Standorte bewirkte die größere Ionenstärke eine Erhöhung der maximalen Konzentration sowie ein etwas verzögertes Ansteigen der Konzentration. Während der 10-jährigen Kontaminationsphase findet bei erhöhter Bromidkonzentration eine verstärkte Diffusion in die Matrix statt. Nach der Entfernung der Schadstoffquelle besteht daher ein höherer Konzentrationsgradient zwischen dem immobilen Matrixwasser und dem bromidfreien Kluftwasser, so dass eine verstärkte Rückdiffusion stattfindet. Aufgrund der idealen Transporteigenschaften von Bromid erfolgt diese Rückdiffusion aus der Matrix spontan. Auch wenn

dieser Trend die bereits aus den Diffusionszellenversuchen abgeleiteten Ergebnisse bestätigt, reichen die vorliegenden Resultate nicht für eine Quantifizierung aus.

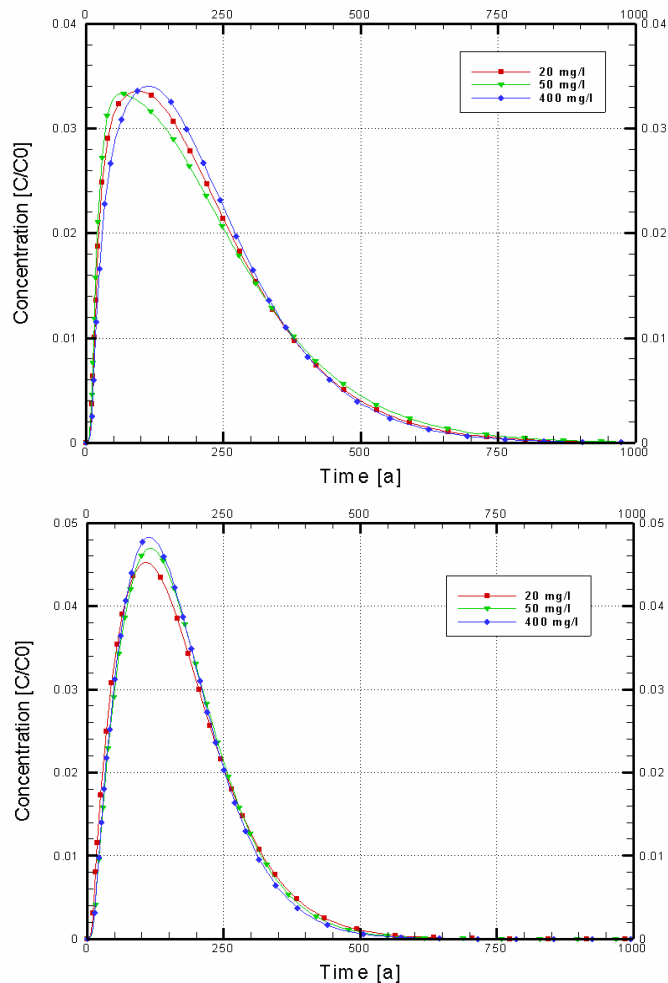


Abb. 5.12: Bromid-Durchbruchkurven mit variablen Ionenstärken in weißer israelischer Kreide (oben) und deutscher Kreide (unten) (Steenpass 2007).

Die unterschiedliche Höhe der normalen Peaks (vgl. Abb. 5.12) ist auf die unterschiedlichen Porositäten zurückzuführen. Bei direktem Vergleich der Bromid-Durchbruchkurven ($C_0 = 400 \text{ mg/l}$) in der dänischen und deutschen Kreide wird dies besonders deutlich (Abb. 5.13). So zeigt die dänische Kreide mit einer mittleren Porosität von 42% ein deutlich reduziertes Maximum im Vergleich zur deutschen Kreide mit einer Porosität von 29%. Bedingt durch die höhere Porosität stellt die dänische Kreide das größere Reservoir dar. Während der Kontaminationsphase kann mehr Bromid in die Matrix dif-

fundieren und eine reduzierte Bromidkonzentration erreicht die Beobachtungsstelle. Die anschließende Rückdiffusion aus dem größeren Reservoir der dänischen Kreide führt im Vergleich zu der deutschen Kreide über einen längeren Zeitraum zu einem ausgesprochenen *tailing*.

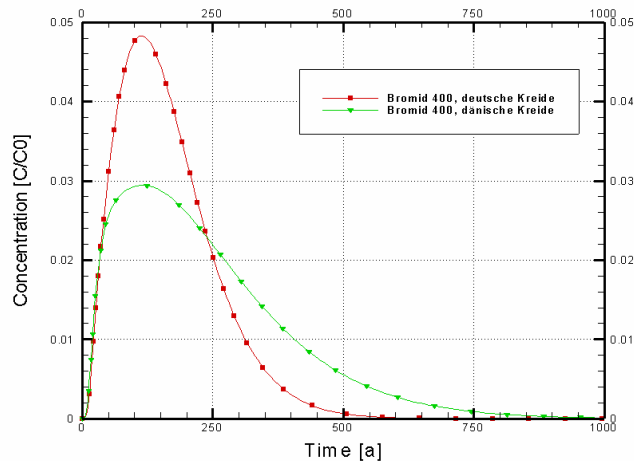


Abb. 5.13: Bromid-Durchbruchkurven in deutscher und dänischer Kreide (Steenpass 2007).

Wechselseitige Beeinflussung der Diffusion

Für den Tracer Bromid lässt sich keine gesicherte Aussage über den Effekt eines Hintergrunds auf den D_e und damit auf den Stofftransport treffen, da beide modellierten Durchbruchkurven der deutschen Kreide mit und ohne Hintergrund nahezu deckungsgleich sind (Abb. 5.14). Nur die Bromidkurve ohne Hintergrund weist ein minimal höheres Maximum auf.

Wegen der Messgenauigkeit der angewandten Methoden zur Bestimmung von D_e und ε sowie der Berechnung der Durchbruchkurven sind die Beobachtungen nicht aussagekräftig für den Einfluss einer Hintergrundionenaktivität auf die Diffusion in geklüfteten Medien. Auch die Durchbruchkurven der anderen Standorte zeigen keinerlei Trend auf.

Um gesicherte Aussagen über den Einfluss einer Hintergrundkonzentration auf den Stofftransport von Bromid in einer Einzelkluft machen zu können, müssten die Diffusi-

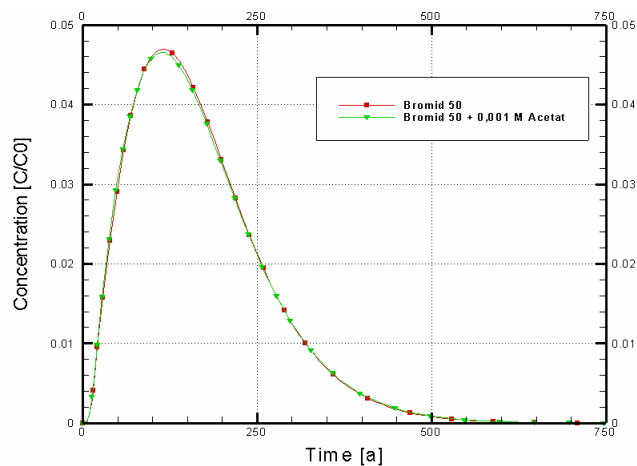


Abb. 5.14: Bromid-Durchbruchkurven ($C_0 = 50 \text{ mg/l}$) mit und ohne Hintergrund in deutscher Kreide (Steenpass 2007).

onzellenversuche und die Modellrechnung mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten wiederholt werden, dem eine höher konzentrierte Acetatlösung zugrunde liegt.

Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der Hintergrundkonzentration

Die in den Laborexperimenten mit TBNPA nachgewiesene, quantifizierte Zunahme des D_e bei erhöhter Hintergrundionenaktivität führt bei den Parameterstudien zu signifikant veränderten Durchbruchkurven. Mit Ausnahme der dänischen Kreide rief die Erhöhung der Hintergrundkonzentration eine deutliche Erniedrigung des Durchgangsmaximums hervor (Abb. 5.15). Diese Erniedrigung des Maximums beruht auf einer durch KCl hervorgerufenen konkurrierenden Diffusion aus der Kluft in die Matrix. Der Anstieg der Molarität führt zu einer erhöhten Diffusion des TBNPA in die Matrix. Hierdurch verbleibt weniger Tracersubstanz in der Kluft und das Maximum am Beobachtungspunkt ist geringer. Nach einem Stopp der Tracerinjektion kehrt sich der Konzentrationsgradient um und es findet eine Rückdiffusion aus der Matrix in die Kluft statt, die nachhaltiger ausfällt, wenn zuvor eine erhöhte Diffusion in die Matrix stattgefunden hat. Dies erklärt das ausgedehntere *tailing* der Durchbruchkurven mit TBNPA bei einer

erhöhten Hintergrundkonzentration. Weiterhin findet ein Konzentrationsanstieg am Beobachtungspunkt bei einer höher konzentrierten Kaliumchloridlösung erst später statt. Auch dieser Effekt lässt sich durch die erhöhte Diffusion in die Matrix erklären, die die Tracerkonzentration in der Kluft schneller verringert und so erst nach einer längeren Zeitspanne zu einer messbaren Stoffkonzentration am Beobachtungspunkt führt. Am Beispiel der grauen Kreide (Abb. 5.15) wird deutlich, dass die diffusiven Prozesse jedoch zusätzlich durch Sorptionsvorgänge (5.2) überlagert sind.

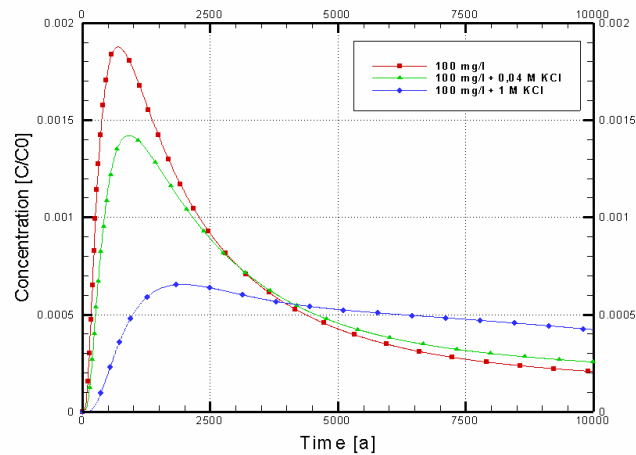


Abb. 5.15: TBNPA-Durchbruchkurven bei unterschiedlichen Hintergrundionenaktivitäten in grauer israelischer Kreide. Generell ist festzustellen, dass die numerischen Modellierungen die Aussagen der Diffusionszellenversuche bezüglich der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Einflüsse bestätigen (Steenpass 2007).

Generell ist festzustellen, dass die exemplarisch durchgeführten numerischen Modellierungen die Aussagen der Laborversuche bezüglich der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Einflüsse bestätigen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Der Stofftransport in dual-porösen Medien wird durch eine Vielzahl von Prozessen gesteuert. Die Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser wird hierbei entscheidend durch die Diffusion von der Kluft in die poröse Matrix und der Sorption der gelösten Wasserinhaltsstoffe innerhalb des Kluft-Matrix-Systems kontrolliert. Matrixdiffusion führt daher selbst für ideale Tracer zu einer Retardation in Form einer Speicherung in der Matrix und einer zeitlich stark verzögerten Freisetzung. Demzufolge stellt die Matrixdiffusion auch im Hinblick auf die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Kluftgrundwasserleitern einen wesentlichen Prozess dar. Eine bessere stoff- und milieuspezifische Prognose der Matrixdiffusion bzw. des Stofftransportes in geklüfteten Festgesteinen ist für die Bewertung von Umweltmaßnahmen bzw. für die Wahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens somit von zentraler Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Beschreibung „Konkurrierender Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen“ Batch- und Diffusionszellenversuche an Kalkgesteinsproben eines dänischen (Sigerslev), israelischen (Negev, weiß und Negev, grau) und deutschen Standorts (Söhlde) für verschiedene anorganische und organische Tracer durchgeführt. Im Anschluss dienen die Untersuchungsergebnisse als Fitparameter für eine exemplarisch durchgeführte Modellierung des Stofftransportes.

Als anorganische Tracer wurden Bromid und Chlorat, als organische Tracer o-Xylol, Naphthalin sowie Tribromoneopentyl-Alkohol eingesetzt. TBNPA gehört zu den meist vertretenden semi-volatilen Verbindungen im stark verschmutzten Aquifer unterhalb des Industriekomplexes in der nördlichen Negev Wüste. Die aromatischen Kohlen-

wasserstoffe o-Xylol und Naphthalin wurden als Vertreter der LNAPL's bzw. DNAPL's gewählt. Die jeweils für die Laborversuche angesetzten Lösungen konnten zur Vermeidung eines biologischen Abbaus erfolgreich mit GTK5 vergiftet werden.

Die mineralogischen Untersuchungen haben ergeben, dass sich die israelischen Kreiden in der Zusammensetzung der Hauptbestandteile kaum voneinander unterscheiden und die deutsche Kreide eine recht hohe Ähnlichkeit mit der Dänischen aufweist, wobei der deutsche Kalk deutlich mehr verfestigt ist. Der Calcitgehalt bei der israelischen Kreiden beläuft sich auf ca. 86 Gew.-%; während Art und Größe des Organikanteils differieren. Negev, grau zeichnet sich durch einen relativ hohen organischen Kohlenstoffanteil von 0,92 Gew.-% bei einer Dominanz von aliphatischen Verbindungen aus, was eine hohe Sorptionskapazität zur Folge hat. Die weiße israelische Kreide ist vergleichbar zur dänischen und deutschen Kreide mit 0,08 Gew.-% arm an organischem Kohlenstoff.

Die anhand von Batchversuchen bestimmten Verteilungskoeffizienten für die Anionen Bromid, Acetat und Chlorat in allen vier Kreidegesteinen ließen erwartungsgemäß keine Veränderung der Ausgangslösung beobachten. Die organischen Tracer TBNPA, o-Xylol und Naphthalin zeigen hingegen abhängig vom Gesteinstyp eine geringe bis deutliche Sorptionstendenz, die bei der dänischen, weißen israelischen und deutschen Kreide durch lineare Henry-Isothermen mit Verteilungskoeffizienten von $< 0,1$ bis maximal $0,3$ l/kg gut beschrieben werden kann. Aufgrund der Größe und Art des organischen Kohlenstoffanteils fand bei den organischen Tracern in der grauen israelischen Kreide im Vergleich zu den anderen Kreiden eine deutlich höhere Festlegung mit Verteilungskoeffizienten von $3,5$ bis 31 l/kg durch ungleichwertige Sorptionsmechanismen statt. Im niedrigen Konzentrationsbereich ($c_l/S_w < 0,1$) verlaufen die Isothermen vermutlich aufgrund von *pore-filling* nicht linear; für hohe Konzentrationen ($c_l/S_w > 0,1$) durch *partitioning* linear. Aufgrund der unterschiedlichen Hydrophobizität der verwendeten organischen Tracer neigt Naphthalin am stärksten zum *partitioning*, was sich hier in deutlich höheren Verteilungskoeffizienten niederschlägt.

Die Diffusionsparameter wurden entsprechend der Zielsetzung in drei getrennten Phasen zur Quantifizierung des Einflusses der Ionenstärke, der wechselseitigen Be-

Konkurrierende Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen

einflussung der Diffusion ionarer Grundwasserinhaltsstoffe sowie der Diffusion organischer Schadstoffe in Abhängigkeit von der ionaren Hintergrundkonzentration durch Zellenversuche ermittelt.

Bei den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die effektiven Diffusionskoeffizienten mit Kaliumbromid und -chlorat war ein geringer Anstieg der Diffusivität ausschließlich bei Erhöhung der Ausgangskonzentration um ca. eine Zehnerpotenz für Bromid festzustellen. Dieser Trend ist aufgrund der faziellen Heterogenität hinsichtlich der Variabilität der Porosität, aber auch wegen Mikrorissen besonders innerhalb der fragilen dänischen Kreide und der gegebenen Messgenauigkeit nicht quantifizierbar.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihen mit Kaliumbromid und -chlorat bei einem Hintergrund aus 0,001 M Natriumacetat bzw. Kaliumbromid sowie der Multitracerversuche mit Kaliumbromid und -chlorat konnte kein Einfluss einer variierenden Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase auf die Matrixdiffusion beobachtet werden.

Um die Beeinflussung der Matrixdiffusion organischer Schadstoffe durch variierende Hintergrundaktivität zu untersuchen, wurden Experimente mit TBNPA, o-Xylol und Naphthalin durchgeführt. Bei Erhöhung der Hintergrundionenaktivität ist für TBNPA zu meist eine Zunahme der Diffusivität festzustellen. Hingegen lassen o-Xylol und Naphthalin keine Beeinflussung der Diffusion in Abhängigkeit von der Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase erkennen.

Die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten liegen zwischen $6,93E-08$ und $4,26E-06 \text{ cm}^2/s$. Bei Homogenität der jeweiligen Kreideproben ist die Genauigkeit der Messmethode zufriedenstellend. Starke Abweichungen in der Porosität der Kreideproben eines Standortes (z.B. Negev, weiß mit einer Porosität von 30 und 45 %) führen unter gleichen Versuchsbedingungen zu deutlichen Unterschieden der berechneten Diffusivitäten um ca. eine Größenordnung. Hierdurch konnte der maßgebliche Einfluss der Porosität auf den effektiven Diffusionskoeffizienten eindrucksvoll bestätigt werden. Gleichzeitig verdeutlichen diese Experimente die durch die faziellen Unterschiede bedingte Variabilität der Porosität innerhalb der ausgewählten Gesteine und definieren damit auch die Grenzen der quantitativen Bewertung.

Kapitel 6. Zusammenfassung und Ausblick

Der im Projektkontext bestimmte Zementationsfaktor liegt bei 2,31. Für die einzelnen Standorte ergeben sich Werte von $m = 2,59$ für Negev, weiß, 2,48 für Negev, grau, 2,13 für Sigerslev und 1,93 für Söhlde. Aufgrund der gegebenen Ähnlichkeit in der Mineralogie können hier standortspezifische Mittelwerte für m für die israelischen Kreiden und für den dänischen und deutschen Kalk beschrieben werden.

Anhand der veränderten Diffusivitäten aufgrund unterschiedlicher Hintergrundaktivitäten bei den Versuchen mit TBNPA kann das Gesetz von *Archie* mit entsprechenden Vorfaktoren a ergänzt werden. Somit existiert ein erweitertes Abschätzverfahren zur Prognose effektiver Diffusionskoeffizienten für die untersuchten Standorte:

$$D_e = a D_m \varepsilon^m$$

Archie's Gesetz ist ohne Hintergrund durch die Erweiterung mit einem Vorfaktor von $a = 1,3$ gültig, bei einer Hintergrundkonzentration von 0,04 M KCl mit $a = 1,73$ und bei 1 M KCl mit $a = 1,86$. Mit dieser Erweiterung steht ein wesentlich verbessertes Prognosetool zur Verfügung.

Insgesamt lässt sich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus den Diffusionszellenversuchen bei Homogenität der jeweiligen Kreideproben als zufriedenstellend beschreiben. Eine Beeinflussung der Diffusion von Deuteriumoxid mit unterschiedlichen Tracern und Gesteinen oder infolge einer Änderung der Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase wurde nicht festgestellt.

Die im Rahmen dieses DFG-Projektes exemplarisch durchgeführten Fallstudien für die Tracer Bromid und TBNPA wurden mit dem numerischen Modell *HydroSphere*[®] dargestellt. Hierfür wurde ein dreidimensionales, rechtwinkeliges Finite-Differenzen-Netz verwendet. Das Modellgebiet beinhaltet bei einer Länge von 100 m (x-Achse), einer Höhe von 20 m (y-Achse) und einer Breite von 2 m (z-Achse) 29.835 Knoten und 26.600 Elemente.

Es wurde das Szenario eines zehnjährigen Stoffeintrags bestimmter Konzentration in einem anfänglich schadstofffreien, hochporösen Klufftgrundwasserleiter mit anschließender Entfernung des Schadensherdes gewählt. Die Konzentrationsentwicklung wurde in Abhängigkeit von Tracer und Gestein an einem eingerichteten Beob-

achtungspunkt bis zu 10.000 Jahren aufgezeichnet.

Anhand der mit *HydroSphere*[®] modellierten Durchbruchkurven war bei Erhöhung der Ionenstärke um ca. eine Zehnerpotenz eine leichte Änderung im Transportverhalten von Bromid zu beobachten. Höhere Bromidausgangslösungen bewirkten eine Erhöhung der maximalen Konzentration sowie ein etwas verzögertes Ansteigen der Konzentration. Während der 10-jährigen Kontaminationsphase findet eine verstärkte Diffusion in die Matrix; nach Entfernung der Schadstoffquelle eine verstärkte Rückdiffusion statt.

Die in den Laborexperimenten mit TBNPA nachgewiesene, quantifizierte Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Hintergrundionenaktivität führt bei den Parameterstudien mit Ausnahme der dänischen Kreide zu einer deutlichen Erniedrigung des Durchgangsmaximums am Beobachtungspunkt und zu einer erhöhten Diffusion des TBNPA in die Matrix. Nach Stopp der Tracerinjektion kehrt sich der Konzentrationsgradient um und es findet eine verstärkte Rückdiffusion aus der Matrix in die Kluft statt. Weiterhin findet ein Maximum am Beobachtungspunkt bei einer höherkonzentrierten Kaliumchloridlösung erst später statt.

In Ergebnis ist festzustellen, dass die aus den im Labor gewonnenen Daten abgeleiteten Aussagen zu den untersuchten Einflüssen auf die Matrixdiffusion hochporöser Kalkgesteine durch die numerischen Modellierungen bestätigt werden.

6.2 Ausblick

Mit den durchgeführten Diffusionszellenversuchen und den numerischen Modellierungen zum Einfluss der Ionenstärke konnte der beobachtete Trend für Bromid im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht quantifiziert werden. Auch konnte nicht zufriedenstellend geklärt werden, ob eine wechselseitige Beeinflussung der Diffusion sicher ausgeschlossen werden kann. Aus diesen Gründen müssten die Zellenversuche und Parameterstudien mit höheren Konzentrationsunterschieden bzw. Hintergrundaktivitäten wiederholt werden. Bei einer höher gewählten Gesamtionenaktivität der wässrigen Phase sind dabei generell folgende limitierende Faktoren zu berücksichtigen: Die mögliche Maximalkonzentration des Messgerätes bzw. der Messmethode, bei erforderli-

cher Verdünnung der Proben ggf. die Fehleranfälligkeit, ein zu hohes Hintergrundrauschen bei der Versuchsauswertung sowie die Gültigkeit der Nernst'schen Beziehung nur für unendlich verdünnte Lösungen. Zur Absicherung der Erweiterung mit entsprechenden Vorfaktoren zu *Archie's* Gesetz zum Einfluss der Diffusion organischer Stoffe durch unterschiedliche Hintergrundaktivitäten und den bei den Parameterstudien festgestellten signifikanten Veränderungen der Durchbruchkurven müssten weitere Versuche mit höheren Ausgangskonzentrationen für die aromatischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden, was infolge ihrer geringen Löslichkeit aber nicht möglich ist. Aus diesem Grund könnten beispielsweise jeweils 5 Versuche unter gleichen Bedingungen wie Gestein, Hintergrund und Konzentration durchgeführt und dann die Mittelwerte miteinander verglichen werden. Dabei sind allerdings die Heterogenität der Gesteinsproben, die Genauigkeit des Messverfahrens und die gewählte Ausgangskonzentration aufgrund der Volatilität von *o*-Xylol und Naphthalin sowie der Zeitaufwand abzuwägen. Entsprechend der Zielsetzung, einer vergleichenden Parameterstudie der Gesteins- und Stoffeigenschaften auf den Stofftransport, sollten im Rahmen folgender Forschungsarbeiten die Modelldurchläufe für alle Kreidearten und Tracer durchgeführt werden. Hierbei wäre besonders vor dem Hintergrund einer möglichst präzisen Simulation des numerischen Reservoirmodells eine Charakterisierung des deutschen Kalkaquifers sowie eine Kartierung der Kluftnetzwerke zur Beschreibung von Kluftöffnungen und -oberflächen als Grundlage für die Modellierung von Interesse.

Weitere Versuche sind vorzugsweise mit der weißen israelischen Kreide durchzuführen. Diffusionszellenversuche mit der fragilen dänischen Kreide sind aufgrund bevorzugter Fließwege in Form von Mikrorissen als ungeeignet anzusehen. Experimente mit der grauen Kreide und organischen Tracern weisen aufgrund der hohen Sorption einen vergleichsweise langen Versuchszeitraum auf. Aus diesen Gründen wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit auf eine genauere Untersuchung dieser Gesteinsproben verzichtet und/oder die Versuchsdauer angepasst. Des Weiteren wurden die Abstände der Ausgangskonzentrationen bei den anorganischen Tracern erhöht bzw. höhere Unterschiede der Hintergrundkonzentrationen bei den organischen Verbindungen gewählt. In Zukunft könnten bei Experimenten mit anorganischen Tracern in der weißen

Konkurrierende Diffusion geladener Grundwasserinhaltsstoffe in Festgesteinen

israelischen und der deutschen Kreide die Probenahmen sowie die Versuchsdauer weiter reduziert werden.

Literaturverzeichnis

- Ahmed, F., 2005. *Contaminant transport in fractured chalk aquifer characterised by tracer techniques. Sigerslev, Denmark*, Ph.D. thesis, Universität Bonn (Germany).
- Al-Malazi, A., 1972. *Sedimentologische und geochemische Untersuchungen der schwarz-weißen Wechselfolge des Unterturon im Raum Hannover*, Ph.D. thesis, Universität Hamburg (Germany).
- Archie, G. E., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, **146 (1)**, 54–62.
- Ashby, J., Callander, R. D., & Gilman, D., 1984. Lack of mutagenicity to *S. typhimurium* of neopentyl bromide and pentaerythrityl tetrachloride: relation to chemical structure, *Mutation Research Letters*, **140 (2-3)**, 71–74.
- Atkins, P. W. & Höpfner, A., 2002. *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Avigour, A. & Bahat, D., 1990. Chemical weathering of fractured Eocene chalks in the Negev, Israel, *Chemical Geology*, **89 (1-2)**, 149–156.
- Bahat, D., 1987. Jointing and fracture interactions in middle eocene chalks near Beer Sheva, Israel, *Tectonophysics*, **136 (3-4)**, 299–321.
- Bahat, D. & Grossmann, H. N. F., 1988. Regional jointing and paleostresses in eocene chalks around Beer Sheva, *Israel Journal of Earth-Sciences*, **37**, 1–11.
- Bahat, D. & Shavit, R., 1997. Fracture in the Beer Sheva syncline (Ramat Hovav).
- Baltes, B., Fischer-Appelt, K., Larue, P. J., Javeri, V., Thein, J., Veerhoff, M., Paas, N., Justen, A., Navarro, M., Obermann, P., Himmelsbach, T., Witthüser, K., Harnischmacher, S., Zobel, J., Schmid, G., König, C., Rosen, B., Wendland, E. C., Müller, W., Rüterkamp, P., Klinger, C., & Hewig, R., 1999. Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein, Abschlußbericht (Hauptband), Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH.
- Bansemer, K., 2000. *Sorption und Diffusion in geklüfteter poröser Kreide*, Master's thesis, Universität Bonn (Germany) - unveröffentlicht.
- Bear, J., 1988. *Dynamics of fluids in porous media*, Dover Publications.
- Becker, M. W. & Tyler, B. C., 2001. Technical Note. Use of deuterated water as a conservative artificial groundwater tracer, *Hydrogeology Journal*, **9 (5)**, 512–516.
- Benjamini, C., 1979. Facies relationships in the Avedat Group (Eocene) in the Northern Negev, Israel, *Israel Journal of Earth Sciences*, **28 (2/3)**, 47–69.

- Benning, J. L. & Barnes, D. L., 2009. Comparison of modeling methods for the determination of effective porosities and diffusion coefficients in through-diffusion tests, *Water Resources Research*, **45**.
- Bloomfield, J. P., 1999. *Fracflow* - Geological State-of-the-Art, Review WD/99/13, British Geological Survey Report, Keyworth, Nottinghamshire.
- Blum, P., 2000. *Sorptions- und Diffusionsverhalten organischer Verbindungen in israelischen und europäischen Kreidekalken*, Master's thesis, Universität Karlsruhe (Germany) - unveröffentlicht.
- Blume, H. P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K., & Wilke, B. M., 2010. *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, Springer Verlag, Berlin.
- BMU und BfS, 2010. Weiterkundung des Salzstocks Gorleben.
- Boving, T. B. & Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity, *Journal of Contaminant Hydrology*, **53 (1-2)**, 85–100.
- Bradbury, M. H. & Green, A., 1985. Measurement of important parameters determining aqueous phase diffusion rates through crystalline rock matrices, *Journal of Hydrology*, **82 (1-2)**, 39–55.
- Brinkmann, R. & Krömmelbein, K., 1991. *Abriß der Geologie - Band 2: Historische Geologie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Brown, D. A., 1987. The flow of water and displacement of hydrocarbons in fractured chalk reservoirs, in *Fluid flow in sedimentary basins and aquifers*, edited by J. C. Goff & B. P. J. Williams, vol. 34, pp. 201–218, Geological Society, London, Special Publications.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319.
- Carrera, J., Sánchez-Vila, X., Benet, I., Medina, A., Galarza, G., & Guimerà, J., 1998. On matrix diffusion: formulations, solution methods and qualitative effects, *Hydrogeology Journal*, **6 (1)**, 178–190.
- Carslaw, H. S. & Jäger, J. C., 1986. *Conduction of heat in solids*, University Press, Oxford.
- Chiou, C. T., Porter, P. E., & Schmedding, D. W., 1983. Partition equilibriums of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water, *Environmental Science and Technology*, **17 (4)**, 227–231.
- Clark, I. & Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*, Lewis Publishers, Boca Raton, New York.
- Connaughton, D. F., Stedinger, J. R., Leonard, W. L., & Shuler, M. L., 1993. Description of time-varying desorption kinetics: release of naphthalene from contaminated soils, *Environmental Science and Technology*, **27 (12)**, 2397–2403.

- Cook, H. E., Johnson, P. D., Matti, J. C., & Zemmels, I., 1975. Methods of sample preparation and x-ray diffraction data analysis.
- Crank, J., 1986. *The mathematics of diffusion*, University Press, Oxford.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1975/1976. CRC Press.
- Curtis, G. P., Reinhard, M., & Roberts, P. V., 1986. Sorption of hydrophobic organic compounds by sediments, in *Geochemical processes at mineral surfaces*, edited by J. A. Davis & K. F. Hayes, pp. 191–216, American Chemical Society, Washington.
- Dagan, G., 1977. Hydrological analysis of BS5 und BS10 exploratory wells data and summary of hydrological results of Ramat Hovav area.
- Deutero GmbH, 2011. Internetquelle: www.deutero.de.
- DIN 18121 Teil 1, 1976. Baugrund. Untersuchung von Bodenproben. Wassergehalt. Bestimmung durch Ofentrocknung.
- DIN 18124, 1989. Baugrund. Versuche und Versuchsgeräte. Bestimmung der Korndichte. Kapillarpyknometer - Weithalspyknometer.
- DIN 18125 Blatt 1, 1972. Baugrund. Untersuchung von Bodenproben. Bestimmung der Dichte des Bodens. Labormethoden.
- DIN 18129, 1990. Baugrund. Versuche und Versuchsgeräte. Kalkgehaltsbestimmung.
- DIN 32645, 2008. Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN 66133, 1993. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion.
- Dunnick, J. K., Heath, J. E., Farnell, D. R., Prejean, J. D., Haseman, J. K., & Elwell, M. R., 1997. Carcinogenic activity of the flame retardant, 2,2-bis(bromomethyl)-1,3-propanediol in rodents, and comparison with the carcinogenicity of other NTP brominated chemicals, *Toxicologic Pathology*, **25 (6)**, 541–548.
- Dykhuizen, R. C., 1992. Diffusive matrix fracture coupling including the effects of flow channeling, *Water Resources Research*, **28 (9)**, 2447–2450.
- Ernst, G., Wood, C. J., & Hilbrecht, H., 1984. The cenomanian - turonian boundary problem in NW-Germany with comments on the north-south correlation to the Regensburg area, *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **33**, 103–113.
- Ezra, S., Feinstein, S., Bilkis, I., Adar, E., & Ganor, J., 2005. Chemical transformation of 3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)-propanol under basic conditions, *Environmental Science and Technology*, **39 (2)**, 505–512.
- Ezra, S., Feinstein, S., Yakirevich, A., Adar, E., & Bilkis, I., 2006. Retardation of organobromides in a fractured chalk aquitard, *Journal of Contaminant Hydrology*, **86 (3-4)**, 195–214.
- Fachzeitschrift Umwelt, 2011. Gorleben-Dialog im Internet.

- Feenstra, S., Cherry, J. A., Sudicky, E. A., & Haq, Z., 1984. Matrix diffusion effects on contaminant migration from an injection well in fractured sandstone, *Ground Water*, **22 (3)**, 307–316.
- Fetter, C. W., 1998. *Contaminant Hydrogeology*, Prentice Hall, New Jersey.
- Fischbeck, K., 1969. *Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker*, Gruyter, Walter de GmbH, Berlin, New York.
- Freeze, R. A. & Cherry, J. A., 1979. *Groundwater*, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Freundlich, H., 1926. *Colloid and capillary chemistry*, Methuen, London.
- Frick, U., 1993. Beurteilung der Diffusion im Grundwasser von Kristallingesteinen. Ein Beitrag zur Kristallinstudie 1993. Interner Bericht 92-92, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA), Wettingen.
- Frykman, P., 1994. Variability in petrophysical properties in U. Maastrichtian Chalk outcrops at Stevns, Denmark, Service report 38, Ministry of the Environment, Geological Survey of Denmark (DGU).
- Frykman, P., 2001. Spatial variability in petrophysical properties in Upper Maastrichtian chalk outcrops at Stevns Klint, Denmark, *Marine and Petroleum Geology*, **18 (10)**, 1041–1062.
- Füchtbauer, H., 1988. *Sedimentpetrologie (2): Sedimente und Sedimentgesteine*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Garbarini, D. R. & Lion, L. W., 1986. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene, *Environmental Science and Technology*, **20 (12)**, 1263–1269.
- García-Gutiérrez, M., Mingarro, M., Missana, T., Martín, P. L., Sedano, L. A., & Cormenzana, J. L., 2004. Diffusion experiments with compacted powder/pellets clay mixtures, *Applied Clay Science*, **26 (1-4)**, 57–64.
- Geological Survey of Israel, 2006. Internetquelle: www.gsi.gov.il.
- Gerik, A., 2003. *Numerische Modellierung der Strömung in geklüfteten Gesteinen am Beispiel des Steinbruchs Sigerslev, Dänemark*, Master's thesis, Universität Bonn (Germany) - unveröffentlicht.
- Gerke, H. H. & Van Genuchten, M. T., 1993. A dual porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media, *Water Resources Research*, **29 (2)**, 305–319.
- GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, 2011. Internetquelle: <http://biade.itrust.de>.
- Graber, E. R. & Borisover, M., 2003. Competitive sorption of organic contaminants in chalk, *Journal of Contaminant Hydrology*, **67 (1-4)**, 159–175.
- Graber, H., 1998. *Abriß der Geologie von Nordrhein-Westfalen*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

- Grathwohl, P., 1989. *Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe (Modellversuche)*, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe C, Universität Tübingen (Germany).
- Grathwohl, P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} Correlations, *Environmental Science and Technology*, **24 (11)**, 1687–1693.
- Grathwohl, P., 1997. Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe: Methoden zur Berechnung der in-situ-Schadstoffkonzentration, *Grundwasser*, **2 (4)**, 157–166.
- Grathwohl, P., 1998. *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*, Kluwer Academic, London.
- Grathwohl, P. & Kleineidam, S., 2000. Equilibrium sorption of organic compounds in different types of organic matter: pore-filling vs. partitioning.
- Grathwohl, P. & Rahman, M., 2002. Partitioning and pore-filling: Solubility-normalized sorption isotherms of nonionic organic contaminants in soils and sediments, *Israel Journal of Chemistry*, **42 (1)**, 67–75.
- Grisak, G. E. & Pickens, J. F., 1980. Solute transport through fractured media. 1. The effect of matrix diffusion, *Water Resources Research*, **16 (4)**, 719–730.
- Grisak, G. E. & Pickens, J. F., 1981. An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion, *Journal of Hydrology*, **52 (1-2)**, 47–57.
- Hancock, J. M., 1993. The formation and diagenesis of chalk, in *The hydrogeology of the Chalk in north-west Europe*, edited by R. A. Downing, M. Price, & G. P. Jones, pp. 14–34, Clarendon Press, Oxford.
- Hayduk, W. & Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions, *American Institute of Chemical Engineers*, **20 (3)**, 611–615.
- Henry, D. C., 1922. A kinetic theory of adsorption, *Philosophical Magazine Series 6*, **44 (262)**, 689–705.
- Herbert, M., 1992. Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich, Reihe C 12, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA).
- Hill, D., 1984. Diffusion coefficients of nitrate, chloride, sulphate and water in cracked and uncracked chalk, *Journal of Soil Science*, **35 (1)**, 27–33.
- Hölting, B. & Coldewey, W., 2009. *Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*, Spektrum Akademischer Verlag.
- Hötzl, H., 1988. *Markierung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern - Planung, Durchführung und Auswertung*, chap. Salze und andere wasserlösliche Stoffe, pp. 3.1 – 3.15, DVWK, Bonn.

- Iversen, N. & Jørgensen, B. B., 1993. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57 (3)**, 571–578.
- Jaspen, P., 1993. Influence of lithology and neogene uplift on seismic velocities in Denmark - Implications for depth, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **77 (2)**, 194–211.
- Jaspen, P. & Bidstrup, T., 1999. Quantification of late cenozoic erosion in Denmark based on sonic data and basin modelling, *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **46**, 79–99.
- Käss, W., 2004. *Lehrbuch der Hydrogeologie (9): Geohydrologische Markierungstechnik*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., & Ohashi, H., 1999. Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite, *Journal of Nuclear Materials*, **270 (1-2)**, 265–272.
- Krauß, H., 2000. *Quecksilberporosimetrie toniger Sedimente und Einfluß der Porengröße auf die Elektroosmose*, Master's thesis, Universität Karlsruhe (Germany) - unveröffentlicht.
- Kühn, B., 1986. Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe.
- Langguth, H. R. & Voigt, R., 2004. *Hydrogeologische Methoden*, Springer Verlag, Berlin.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, **40 (9)**, 1361–1403.
- Lesage, S. & Jackson, R. E., 1992. *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites*, CRC Press.
- Lever, D. A. & Bradbury, M. H., 1985. Rock-matrix diffusion and its implications for radionuclide migration, *Mineralogical magazine*, **49**, 245–254.
- Lever, D. A., Bradbury, M. H., & Hemingway, S. J., 1985. The effect of dead-end porosity on rock-matrix diffusion, *Journal of Hydrology*, **80 (1-2)**, 45–76.
- Li, Y. H. & Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38 (5)**, 703–714.
- Livshitz, Y., 2001. *The influence of natural and artificial factors on the chemical composition of the groundwater in northwestern Negev and the southern portion of the Shfela*, Ph.D. thesis, Ben-Gurion University of the Negev (Israel).
- Louis, C., 1967. *Strömungsvorgänge in klüftigen Medien und ihre Wirkung auf die Standsicherheit von Bauwerken und Böschungen im Fels*, Ph.D. thesis, Universität Karlsruhe (Germany).
- Mader, B. T., Uwe-Goss, K., & Eisenreich, S. J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces, *Environmental Science and Technology*, **31 (4)**, 1079–1086.

- Maloszewski, P. & Zuber, A., 1990. *The application of isotope techniques in the study of hydrogeology of fractured and fissured rocks*, chap. Mathematical models for interpreting tracer experiments in fissured aquifers, pp. 287–301, IAEA, Wien.
- Material safety data sheet (MSDS) für TBNPA, 1999. Bromine Compounds Ltd.
- Mattheß, G. & Ubell, K., 2003. *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt. Lehrbuch der Hydrogeologie (1)*, Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart.
- Mellows, J., 2006. *Laboruntersuchungen zur Diffusion und Sorption in poröser Kreide*, Master's thesis, Universität Bonn (Germany) - unveröffentlicht.
- Morel, F. M. M., 1983. *Principles of aquatic chemistry*, John Wiley and Sons.
- Moreno, L. & Neretnieks, I., 1993. Flow and nuclide transport in fractured media: The importance of the flow-wetted surface for radionuclide migration, *Journal of Contaminant Hydrology*, **13 (1-4)**, 49–71.
- Nativ, R. & Adar, E., 2003. Contaminant transport, monitoring and remediation strategies in fractured chalk in northern Negev.
- Nativ, R. & Nissim, I., 1992. Characterization of desert aquitard - hydrologic and hydrochemical considerations, *Ground Water*, **30 (4)**, 598–606.
- Nativ, R., Adar, E., Dahan, O., & Geyh, M., 1995. Water recharge and solute transport through the vadose zone of fractured chalk under desert conditions, *Water Resources Research*, **31 (2)**, 253–261.
- Nativ, R., Adar, E., & Becker, A., 1999. Designing a monitoring network for contaminated groundwater in fractured chalk, *Ground Water*, **37 (1)**, 38–47.
- Nativ, R., Adar, E., Assaf, L., & Nygaard, E., 2003. Characterization of the hydraulic properties of fractures in chalk, *Ground Water*, **41 (4)**, 532–543.
- Neretnieks, I., 1980. Diffusion in the rock matrix: An important factor in radionuclide retardation?, *Journal of Geophysical Research*, **85, B8**, 4379–4397.
- Neuweiler, F. & Bollmann, J., 1990. Sedimentäre Sequenz der Plänerkalk-Gruppe der tiefen Oberkreide von Hilter/Hankenberge (Teutoburger Wald, NW-Deutschland), *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **11**, 1623–1643.
- Ohlsson, Y., Löfgren, M., & Neretnieks, I., 2001. Rock matrix diffusivity determinations by in-situ electrical conductivity measurements, *Journal of Contaminant Hydrology*, **47 (2-4)**, 117–125.
- Ohlsson, Y., Löfgren, M., & Neretnieks, I., 2002. Matrix diffusion. Through-diffusion versus electrical conductivity measurements, in *Geotrap Project - Workshop Proceedings*, vol. 5, pp. 241–246.
- Polak, A., Nativ, R., & Wallach, R., 2002. Matrix diffusion in northern negev fractured chalk and its correlation to porosity, *Journal of Hydrology*, **268 (1)**, 203–213.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P., 2000. *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill Professional, New York.

- Pommerening, J., 2003. Hydrogeologische Untersuchungen im Bereich der Kreidekalklagerstätte Söhlde.
- Price, M., Robertson, A. S., & Foster, S. S. D., 1977. Chalk permeability - a study of vertical variations using water injection tests and borehole logging, *Water services*, **81**, 603–610.
- Price, M., Downing, R. A., & Edmunds, W. M., 1993. The chalk as an aquifer, in *The hydrogeology of the Chalk in North-West Europe*, edited by R. A. Downing, M. Price, & G. P. Jones, pp. 35–58, Clarendon Press, Oxford.
- Riedel, E. & Janiak, C., 2011. *Anorganische Chemie*, Gruyter, Walter de GmbH, Berlin, New York.
- Robinson, R. A. & Stokes, R. H., 2002. *Electrolyte Solutions: Second Revised Edition*, Dover Publications.
- Rügner, H., 1998. Einfluss der Aquiferlithologie des Neckertals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe, *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, **Reihe C**, **39**.
- Rutherford, D. W., Chiou, C. T., & Kile, D. E., 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds, *Environmental Science and Technology*, **26 (2)**, 336–340.
- Schmidt, K., 1990. *Erdgeschichte*, Gruyter, Walter de GmbH, Berlin, New York.
- Schwarzenbach, R. P. & Westall, J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies, *Environmental Science and Technology*, **15 (11)**, 1360–1367.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M., 2003. *Environmental organic chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Sicherheitsdatenblatt Naphthalin, Merck, 2005.
- Sicherheitsdatenblatt TBNPA, Sigma-Aldrich, 2004.
- Skagius, K. & Neretnieks, I., 1986. Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks, *Water Resources Research*, **22 (3)**, 389–398.
- Skagius, K. & Neretnieks, I., 1988. Measurements of cesium and strontium diffusion in biotite gneiss, *Water Resources Research*, **24 (1)**, 75–84.
- Skjernaa, L., 1998. Holtug quarry and road log holtug quarry - Højerslev, in *Mass transport in fractured aquifers and aquitards, excursion guide*, edited by J. Fredericia & L. Skjernaa, pp. 53–56, Geological Institute, University of Copenhagen.
- Sören, T., 1997. PAK in belasteten Böden: Untersuchungen zur Charakterisierung, Optimierung und Prognose des mikrobiellen PAK-Abbaus sowie zur Abschätzung der für Pflanzen verfügbaren PAK-Fraktion, *Bonner bodenkundliche Abhandlungen 22*, Universität Bonn.
- Stanley, S. M., 1994. *Historische Geologie - Eine Einführung in die Geschichte der Erde und des Lebens*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.

- Steenpass, C., 2007. *Numerische Parameterstudien zum Stofftransport organischer und anorganischer Tracer*, Master's thesis, Universität Bonn (Germany) - unveröffentlicht.
- Steger, H., 1998. *Vergleichende Untersuchungen zum Diffusionsverhalten konservativer und kationischer Tracer in unterschiedlichen Festgesteinen*, Master's thesis, Universität Karlsruhe (Germany) - unveröffentlicht.
- Stichler, W., 1994. *Markierung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern - Planung, Durchführung und Auswertung*, chap. Umweltisotope, pp. 117–145, DVWK, Bonn.
- Stumm, W. & Morgan, J. J., 1996. *Aquatic chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Tang, D. H., Frind, E. O., & Sudicky, E. A., 1981. Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a single-fracture, *Water Resources Research*, **17 (3)**, 555–564.
- Technisches Merkblatt Schülke und Mayr GmbH, 2009. *Grotan*® TK 5.
- Therrien, R., McLaren, R. G., Sudicky, E. A., & Panday, S. M., 2005. HydroSphere. A three-dimensional numerical model describing fully integrated subsurface and surface flow and solute transport, Draft edition, University of Waterloo (Canada).
- Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 1983.
- Valkiainen, M., 1992. Diffusion in the rock matrix - a review of laboratory tests and field studies, Tech. Rep. YJT-92-04, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki.
- Van Brakel, J. & Heertjes, P. M., 1974. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **17 (9)**, 1093–1103.
- Washburn, E. W., 1921. The dynamics of capillary flow, *Physical Review*, **17 (3)**, 273–283.
- Wefer-Roehl, A., Graber, E. R., Borisover, M. D., Adar, E., Nativ, R., & Ronen, Z., 2001. Sorption of organic contaminants in a fractured chalk formation, *Chemosphere*, **44 (5)**, 1121–1130.
- Wefer-Roehl, A., Graber, E. R., Adar, E., Yakirevich, A., & Ronen, Z., 2002. Retardation of organic contaminants in natural fractures in chalk, *Ground Water*, **40 (3)**, 291–301.
- Weisbrod, N., Nativ, R., Ronen, D., & Adar, E., 1998. On the variability of fracture surfaces in unsaturated chalk, *Water Resources Research*, **34 (8)**, 1881–1887.
- Wersin, P., Van Loon, L. R., Soler, J. M., Yllera, A., Eikenberg, J., Gimmi, T., Hernán, P., & Boisson, J. Y., 2004. Long-term diffusion experiment at mont terri: first results from field and laboratory data, *Applied Clay Science*, **26 (1-4)**, 123–135.
- Wiese, F., Wood, C. J., & Kaplan, U., 2004a. 20 years of event stratigraphy in NW Germany; advances and open questions, *Acta Geologica Polonica*, **54 (4)**, 639–656.

- Wiese, F., Wood, C. J., & Kaplan, U., 2004b. New advances in the stratigraphy and geochemistry of the German Turonian (late Cretaceous) tephrostratigraphic framework, *Acta Geologica Polonica*, **54** (4), 657–671.
- Witthüser, K., 2002. *Untersuchungen zum Stofftransport in geklüfteten Festgesteinen unter besonderer Berücksichtigung der Matrixdiffusion*, Schriften Angewandte Geologie, Karlsruhe, Universität Karlsruhe (Germany).
- Witthüser, K., Reichert, B., & Hötzl, H., 2001. Prognosis of contaminant transport processes in fractured chalk: Laboratory experiments and numerical studies, in *New Approaches Characterizing Groundwater Flow*, edited by K. P. Seiler & S. Wohnlich, vol. 2, pp. 1085–1089.
- Witthüser, K., Reichert, B., & Hötzl, H., 2003. Contaminant transport in fractured chalk: Laboratory and field experiments, *Ground Water*, **41** (6), 806–815.
- Wood, W. W., Kraemer, T. F., & Hearn, P. P., 1990. Intragranular diffusion: An important mechanism influencing solute transport in clastic aquifers?, *Science*, **247**, 1569–1572.
- Worch, E., 1993. Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe, *Vom Wasser*, **81**, 289–297.
- Xia, G. & Ball, W. P., 1999. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent, *Environmental Science and Technology*, **33** (2), 262–269.
- Xing, B. & Pignatello, J. J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter, *Environmental Science and Technology*, **31** (3), 792–799.
- Zhang, D., Andricevic, R., Sun, A. Y., Hu, X., & He, G., 2000. Solute flux approach to transport through spatially nonstationary flow in porous media, *Water Resources Research*, **36** (8), 2107–2120.
- Zhou, W., 2001. Numerical simulation of two-phase flow in conceptualized fractures, *Environmental Geology*, **40** (7), 797–808.

Anhang

Tab. 1: Daten aller ausgewerteten Diffusionszellenversuche ohne Deuteriumoxid.

Gestein	Tracer	Konz. [mg/l]	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Sigerslev	Bromid	5		0,414	2,06E-06	0,144	2,20	0,988
	Bromid	10		0,419	1,19E-06	0,083	2,86	0,959
	Bromid	20		0,387	1,16E-06	0,081	2,65	0,968
	Bromid	30		0,408	2,96E-06	0,207	1,75	0,981
	Bromid	40		0,426	4,26E-06	0,298	1,42	0,992
	Bromid	40		0,426	3,04E-06	0,213	1,81	0,996
	Bromid	50		0,425	1,16E-06	0,081	2,94	0,956
	Bromid	200		0,449	1,22E-06	0,086	3,07	0,977
	Bromid	400		0,426	9,50E-07	0,066	3,18	0,969
Negev, weiß	Bromid	5		0,364	1,02E-06	0,071	2,62	0,972
	Bromid	10		0,353	9,95E-07	0,070	2,56	0,988
	Bromid	10		0,270	6,16E-07	0,043	2,40	0,996
	Bromid	10		0,301	6,34E-07	0,044	2,59	0,998
	Bromid	10		0,288	8,71E-07	0,061	2,25	0,998
	Bromid	20		0,423	9,20E-07	0,064	3,19	0,989
	Bromid	30		0,442	1,15E-06	0,081	3,08	0,999
	Bromid	40		0,451	1,30E-06	0,090	3,02	0,997
	Bromid	40		0,307	6,83E-07	0,048	2,58	0,998
	Bromid	40		0,310	5,58E-07	0,039	2,77	0,999
	Bromid	40		0,302	5,56E-07	0,039	2,71	0,999

Gestein	Tracer	Konz. [mg/l]	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Negev, weiß	Bromid	40		0,291	4,65E-07	0,033	2,78	0,995
	Bromid	50		0,415	9,59E-07	0,067	3,07	0,997
	Bromid	50		0,419	8,67E-07	0,061	3,22	0,999
	Bromid	200		0,398	1,06E-06	0,074	2,83	0,906
	Bromid	400		0,409	1,04E-06	0,073	2,93	0,995
Negev, grau	Bromid	5		0,394	2,04E-06	0,142	2,10	0,979
	Bromid	10		0,390	1,64E-06	0,115	2,30	0,996
	Bromid	20		0,408	1,54E-06	0,108	2,49	0,997
	Bromid	30		0,401	1,81E-06	0,127	2,26	0,995
	Bromid	40		0,380	2,19E-06	0,153	1,94	0,996
	Bromid	50		0,413	2,03E-06	0,142	2,21	0,990
	Bromid	200		0,371	1,83E-06	0,128	2,07	0,999
	Bromid	400		0,368	1,36E-06	0,095	2,35	0,999
Söhlde	Bromid	20		0,280	1,32E-06	0,092	1,90	0,998
	Bromid	50		0,302	1,32E-06	0,092	1,99	0,996
	Bromid	200		0,286	1,63E-06	0,114	1,73	0,998
	Bromid	400		0,269	1,53E-06	0,107	1,79	0,990
Sigerslev	Chlorat	20		0,432	1,57E-06	0,131	2,42	0,994
	Chlorat	50		0,411	4,23E-06	0,353	1,17	0,998
	Chlorat	200		0,442	3,95E-06	0,329	1,36	0,997

Gestein	Tracer	Konz. [mg/l]	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Negev, weiß	Chlorat	20		0,381	2,04E-06	0,170	1,84	0,969
	Chlorat	50		0,413	1,45E-06	0,121	2,39	0,909
	Chlorat	200		0,450	1,33E-06	0,111	2,75	0,998
Negev, grau	Chlorat	20		0,351	1,40E-06	0,117	2,05	0,985
	Chlorat	50		0,408	2,48E-06	0,206	1,76	0,981
	Chlorat	200		0,337	1,81E-06	0,151	1,72	0,996
Söhlde	Chlorat	20		0,296	1,03E-06	0,085	2,02	0,948
	Chlorat	50		0,264	8,94E-07	0,075	1,95	0,992
	Chlorat	200		0,288	7,71E-07	0,064	2,20	0,997
	Chlorat	400		0,270	9,32E-07	0,078	1,95	0,990
Sigerslev	Bromid	50	0,001 M Na-Acetat	0,433	1,32E-06	0,092	2,85	0,967
	Bromid	400	0,001 M Na-Acetat	0,421	3,18E-06	0,222	1,74	0,982
Negev, weiß	Bromid	50	0,001 M Na-Acetat	0,265	5,08E-07	0,036	2,51	0,978
	Bromid	400	0,001 M Na-Acetat	0,428	1,27E-06	0,089	2,85	0,995
Negev, grau	Bromid	50	0,001 M Na-Acetat	0,411	1,07E-06	0,075	2,92	0,985
	Bromid	400	0,001 M Na-Acetat	0,378	1,59E-06	0,111	2,26	0,992
Söhlde	Bromid	50	0,001 M Na-Acetat	0,292	1,51E-06	0,106	1,83	0,996
	Bromid	400	0,001 M Na-Acetat	0,322	1,29E-06	0,090	2,12	0,990
Negev, grau	Chlorat	50	0,001 M KBr	0,411	1,34E-06	0,112	2,46	0,987

Gestein	Tracer	Konz. [mg/l]	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
Söhlde	Chlorat	50	0,001 M KBr	0,297	1,31E-06	0,109	1,82	0,990
Sigerslev	Bromid +	400		0,433	4,09E-06	0,286	1,50	0,994
	Chlorat	400		0,433	3,50E-06	0,292	1,47	0,995
Negev, weiß	Bromid +	400		0,435	1,00E-06	0,070	3,19	0,996
	Chlorat	400		0,435	1,64E-06	0,137	2,39	0,981
Negev, grau	Bromid +	400		0,406	1,52E-06	0,107	2,48	0,998
	Chlorat	400		0,406	1,77E-06	0,147	2,12	0,982
Söhlde	Bromid +	400		0,282	1,40E-06	0,098	1,84	0,998
	Chlorat	400		0,282	1,97E-06	0,164	1,43	0,968
Sigerslev	TBNPA	100		0,444	1,58E-06	0,293	1,51	0,989
	TBNPA	100	0,04 M KCl	0,417	2,81E-06	0,519	0,75	0,988
Negev, weiß	TBNPA	100		0,309	3,53E-07	0,065	2,33	0,989
	TBNPA	100		0,322	4,15E-07	0,077	2,13	0,994
	TBNPA	100	0,04 M KCl	0,387	7,39E-07	0,137	2,10	0,995
	TBNPA	100	1 M KCl	0,294	6,49E-07	0,120	1,73	0,992
	TBNPA	100		0,364	2,38E-07	0,044	3,09	0,974
Negev, grau	TBNPA	100	0,04 M KCl	0,380	3,16E-07	0,058	2,94	0,979
	TBNPA	100	1 M KCl	0,390	6,07E-07	0,112	2,32	0,993
Söhlde	TBNPA	100		0,281	6,94E-07	0,128	1,62	0,995
	TBNPA	100	0,04 M KCl	0,281	6,32E-07	0,117	1,69	0,991

Gestein	Tracer	Konz. [mg/l]	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	D'	m	R^2
	TBNPA	100	1 M KCl	0,311	8,83E-07	0,163	1,55	0,988
Sigerslev	Naphthalin	20	0,04 M KCl	0,425	4,10E-07	0,059	3,31	0,957
	Naphthalin	20	0,04 M KCl	0,408	1,42E-06	0,203	1,78	0,984
Negev, weiß	Naphthalin	20	0,04 M KCl	0,303	2,17E-07	0,031	2,91	0,879
	Naphthalin	20	1 M KCl	0,441	1,22E-06	0,174	2,13	0,901
Negev, grau	Naphthalin	20	1 M KCl	0,384	6,93E-08	0,010	4,83	0,953
	Naphthalin	20		0,290	4,71E-07	0,067	2,18	0,976
Söhlde	Naphthalin	20	0,04 M KCl	0,294	5,13E-07	0,074	2,13	0,982
	Naphthalin	20	0,04 M KCl	0,290	4,92E-07	0,070	2,14	0,932
	Naphthalin	20	1 M KCl	0,281	4,77E-07	0,068	2,12	0,664
Negev, weiß	o-Xylol	35	0,04 M KCl	0,408	1,09E-06	0,152	2,10	0,927
	o-Xylol	35	1 M KCl	0,412	5,59E-07	0,078	2,88	0,676
Negev, grau	o-Xylol	35	0,04 M KCl	0,404	3,49E-07	0,049	3,34	0,954
	o-Xylol	35	1 M KCl	0,332	6,12E-07	0,085	2,24	0,984
	o-Xylol	35		0,275	6,10E-07	0,085	1,91	0,898
Söhlde	o-Xylol	35	0,04 M KCl	0,308	6,05E-07	0,084	2,10	0,961
	o-Xylol	35	1 M KCl	0,262	4,95E-07	0,069	2,00	0,886

Tab. 2: Daten aller ausgewerteten Diffusionszellenversuche mit Deuteriumoxid.

Gestein	Konz. [ml/l]	<i>2.Tracer</i>	Konz.	Hintergrund	ε	D_e [cm ² /s]	R^2
Sigerslev	2,5	Bromid	30		0,408	1,79E-04	0,951
	2,5	Bromid	20		0,423	3,25E-04	0,990
Negev, weiß	2,5	Bromid	30		0,442	3,42E-04	0,993
	0,5	TBNPA	100	1 M KCl	0,294	2,65E-04	0,981
Negev, grau	2,5	Bromid	30		0,401	3,87E-04	0,993
	0,5	Acetat	20		0,338	3,36E-04	0,987
Söhlde	0,5	Bromid	50		0,302	3,43E-04	0,998
	0,5	Bromid	400		0,269	3,42E-04	0,999

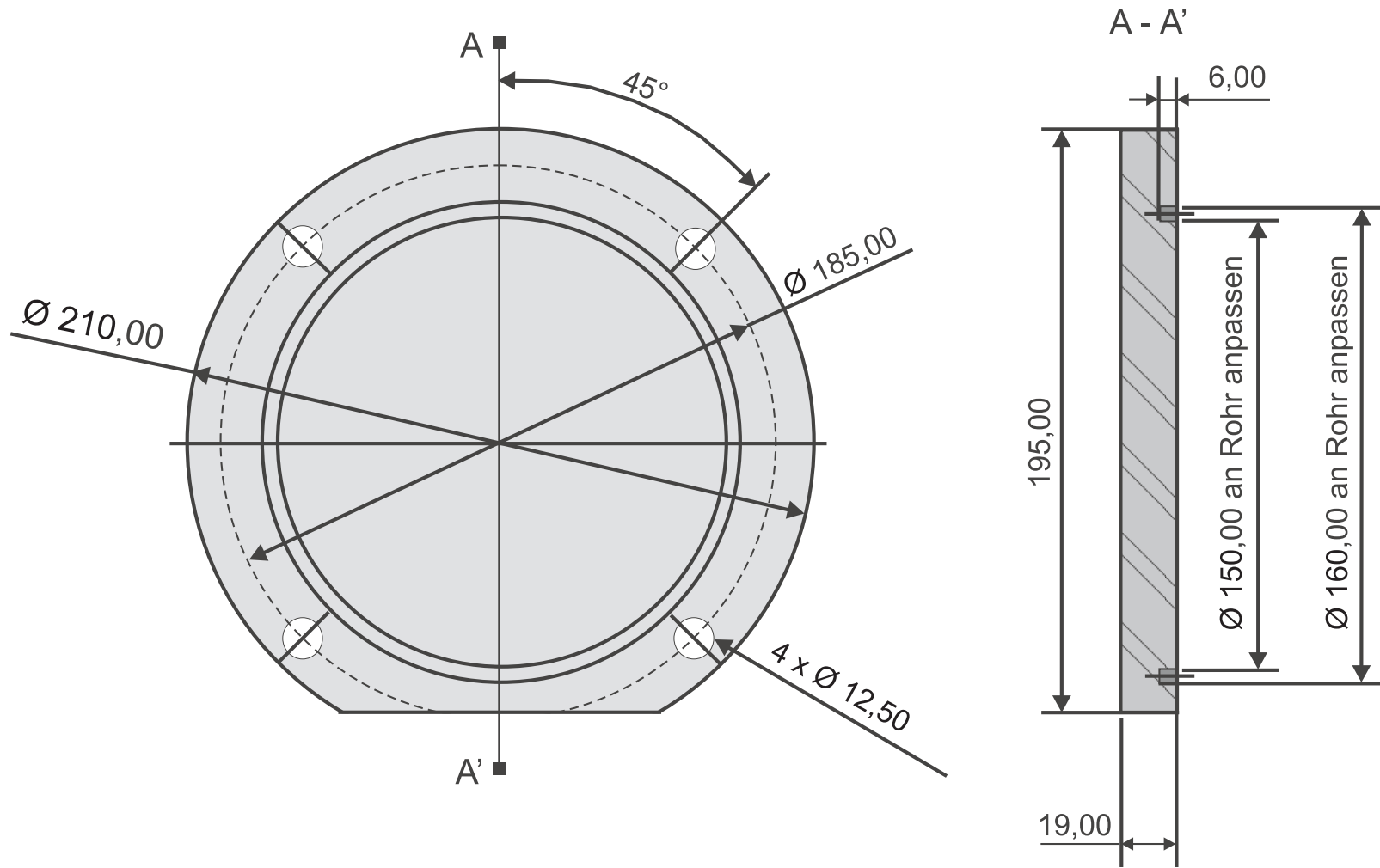


Abb. 1: Technische Konstruktionspläne für V5A-Stahlzelle (s. auch Abb. 4.1). Deckel. Maße Rohre: klein 60 mm bzw. groß 120 mm in der Länge und \emptyset von 151 mm innen bzw. 159 mm außen. Maße Gewinde: \emptyset von 11,7 mm innen bzw. 22 mm außen und eine Höhe von 18 mm, davon 10 mm Gewinde.

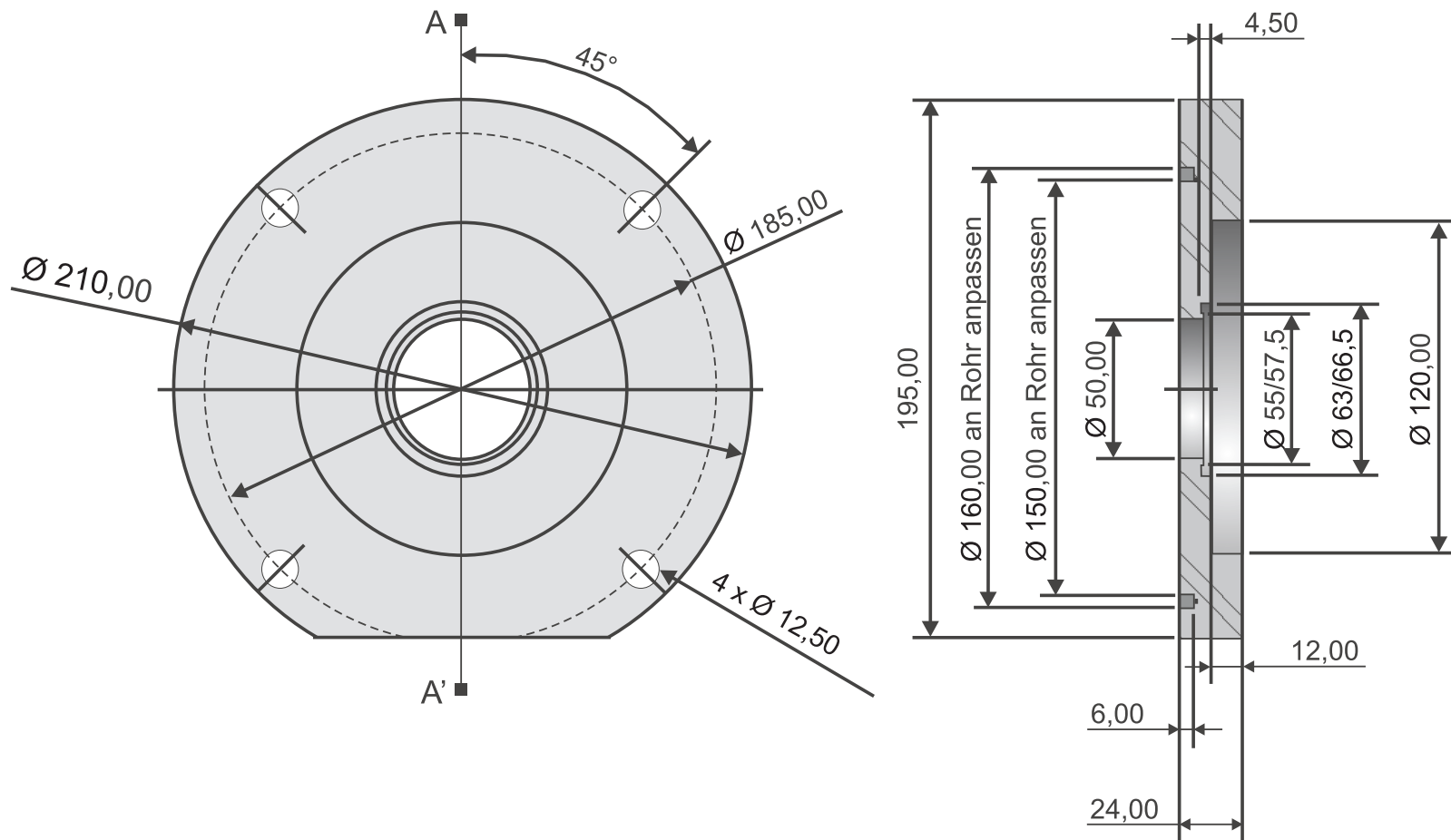


Abb. 1.1: Technische Konstruktionspläne für V5A-Stahlzelle. Obere Mittelscheibe.

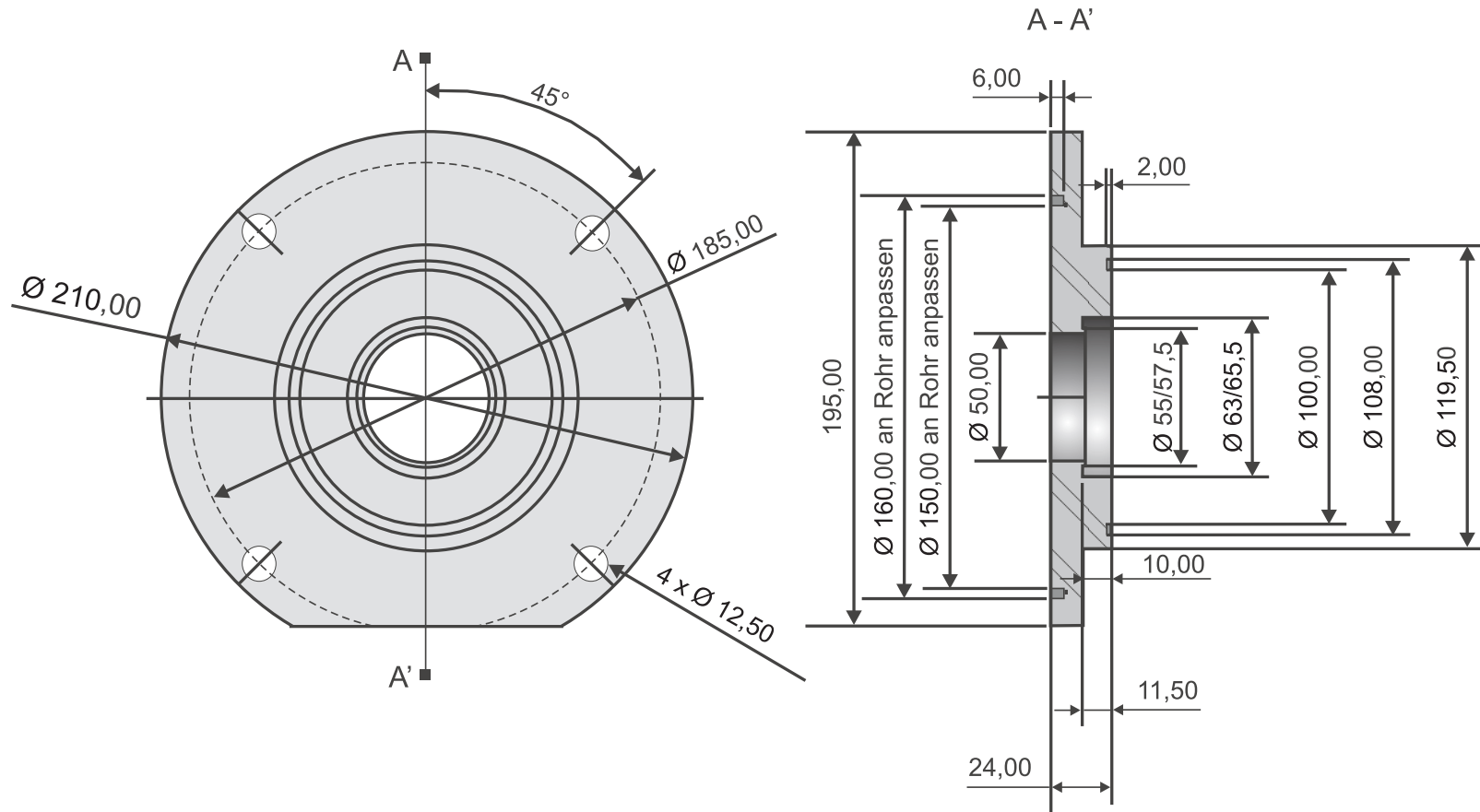


Abb. 1.2: Technische Konstruktionspläne für V5A-Stahlzelle. Untere Mittelscheibe, in welche Gesteinsprobe platziert wird. Für Gesteinsprobe Negev, weiß \emptyset von 63 mm; Negev, grau \emptyset 65,5 mm.