

Verbundvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen

Teilvorhaben 60

Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Bau- stoffen für die Altlastensanierung

Prof. Dr. U. Förstner
Dr. R. Wienberg
Dr. J. Gerth

Projektleitung:

Projektträgerschaft:

Forschungsförderung:

Förderkennzeichen:

Bundesanstalt für Materialforschung
und -prüfung (BAM), Berlin

Umweltbundesamt

BMBF, Referat 424

1440 569A5 - 60

Hamburg, Dezember 1995

Berichtsblatt

1. ISBN	2. Berichtsart Forschungsbericht	3.
4. Titel des Berichts Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung		
5. Autoren, Namen, Vornamen Prof. Dr. Ulrich Förstner Dr. Reinhard Wienberg Dr. Joachim Gerth	6. Abschlußdatum des Vorhabens 1.1.1995 ----- 7. Veröffentlichungsdatum 17.2.1996	
8. Durchführende Institutionen (Name, Adresse) Technische Universität Hamburg Harburg Arbeitsbereich Umweltschutztechnik Eißendorfer Straße 40 21071 Hamburg <i>gemeinsam mit</i> Büro und Labor Dr. R. Wienberg Gotenstraße 4 20097 Hamburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution ----- 10. Förderkennzeichen 1440 569A5 - 60 ----- 11. Seitenzahl 231 ----- 12. Literaturangaben 93	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) Postfach 200706 53137 Bonn	14. Tabellen 38 ----- 15. Abbildungen 75	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, 17.2.1996		
18. Kurzfassung Untersucht wurden verschiedene Dichtwandbaustoffe, darunter Mischungen unter teilweisem Ersatz des Na-Bentonits durch Distearyl-dimethylammonium (DSDMA) substituierten Bentonit sowie Dichtwandmischungen mit Zugabe von Organosilanen. Die Sorption von 2,4-D, Toluol und 1,2-Dichlorbenzol ist nur sehr schwach. Anthracen wird von allen Massen stärker sorbiert. Der Ersatz von 2 bis 30 % des Na-Bentonits durch Organoton ergibt eine deutliche Steigerung bis um den Faktor ca. 10. Eine erhöhte Sorptivität zeigte sich auch bei der mit dem Organosilan-Hydrogel-System gebundenen Zweitmasse. Hier ließ sich der sorptiv gebundene Schadstoff durch konsequente Desorptionsversuche praktisch nicht mehr mobilisieren. Die Diffusionsversuche ergaben sehr niedrige Diffusionskoeffizienten, die mindestens drei Zehnerpotenzen unter denjenigen in reinem Wasser lagen. Die höchste Diffusivität fand sich bei 2,4-D und Toluol; bei 1,1,2-Trichlorethan waren die Diffusionskoeffizienten dagegen wesentlich geringer. Die Diffusivität von Dichlorbenzol ist noch geringer und von Anthracen am geringsten. Die Bestimmung der Impedanz (im wesentlichen = Tortuosität) ergab unerwartet niedrige Werte; sie lagen bei feststoffangereicherten Massen um 0,01, bei Na-Bentonit-haltigen Massen um 0,03. Es wurden einfache Ausbreitungsberechnungen durch eine Dichtwand mit und ohne hydraulische Gradienten bzw. einem Gegengradienten auf der Grundlage einer analytischen Lösung der Transportgleichung durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Modifizierung durch Organoton und somit die erhöhte Sorptivität nur von geringer Relevanz ist. Andererseits ist die Schadstoffretardation bei den Massen mit geringer Tortuosität auch besonders hoch. Bei inversem Gradienten findet bei denjenigen Massen mit der geringsten Durchlässigkeit der stärkste diffusive Gegendtransport statt. Die biochemische Dauerbeständigkeit der in Dichtwandbaustoffen verwendeten organischen Zusatzstoffe DSDMA und Propylsilan ist sowohl unter belüfteten als auch unter unbelüfteten Bedingungen gewährleistet. Die mikrobielle Abbaubarkeit stellt keinen begrenzenden Faktor für den Einsatz dieser Verbindungen in den jeweiligen Baustoffmischungen dar. Das Bentonit-gebundene DSDMA wird erst dann zu größeren Anteilen abgebaut, wenn der Baustoff durch Carbonatisierung des alkalischen Bindemittels destabilisiert wird. Die Si-C-Bindung von Propylsilan, das in eine chemikalienresistente Wasserglas/Polyphosphat-Matrix eingebunden ist, kann auch bei hoher mikrobieller Aktivität als langzeitstabil angesehen werden kann.		
19. Schlagwörter Organotone, Organosilane, Dichtwand-Baustoffe, Sorption, Diffusion, Schadstoffretardation, Ausbreitungsberechnung, biochemische Dauerbeständigkeit, mikrobieller Abbau, ¹⁴C-markierte Verbindungen, organisch modifizierte Deponiebaustoffe, Alkylammonium		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN	2. Type of Report Research Report	3.
4. Report Title Biochemical resistance and contaminant attenuation of innovative construction materials for waste containment barriers		
5. Authors, Family Names, First Names Prof. Dr. Ulrich Förstner Dr. Reinhard Wienberg Dr. Joachim Gerth	6. End of Project 1.1.1995 ----- 7. Publication Date 17.2.1996	
8. Performing Organizationsn (Name, Adress) Technische Universität Hamburg Harburg Arbeitsbereich Umweltschutztechnik Eißendorfer Straße 40 21071 Hamburg <i>together with</i> Büro und Labor Dr. R. Wienberg Gotenstraße 4 20097 Hamburg	9. Originator's Report No. ----- 10. Reference No. 1440 569A5 - 60 ----- 11. No. of Pages 231 ----- 12. No. of References 93	
13. Sponsoring Agency (Name, Adress) Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) Postfach 200706 53137 Bonn	14. No. of Tables 38 ----- 15. No. of Figures 75	
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date) Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, 17.2.1996		
18. Abstract Different waste containment barrier construction materials were investigated. Some of these materials contain Na-bentonite partially substituted by distearyl-dimethyl-ammonia (DSDMA) modified organoclay, another group contains hydrogels with organosilanes. Low sorption was found for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, toluene and 1,2-dichlorobenzene, whereas anthracene was more strongly bound by all materials. Substitution of the Na-bentonite by between 2 to 30 % organoclay caused by a factor of 10 increase in contaminant sorption. Materials with hydrogel/organosilane also exhibited a higher sorption, irreversible even after consecutive desorption steps. Diffusion coefficients in these materials were at least three orders of magnitude lower than the corresponding free aqueous diffusivities, with decreasing values in the order 2,4-dichlorophenoxyacetic acid = toluene > 1,1,2-trichloroethane > 1,2-dichlorobenzene > anthracene. The impedance (mainly tortuosity) was unexpectedly low, with values of around 0.01 for hydrogel/organosilane high solid content materials and around 0.03 for materials containing Na-bentonite/alkaline binder. Contaminant migration through the barrier was modelled for different hydraulic gradients and inverse gradients using an analytical solution of the transport equation. The results showed that the presence of organoclays and increased sorptivity are of little relevance to diffusive transport. Contaminant retardation is mainly affected by tortuosity. At inverse hydraulic gradients, diffusive transport is greatest in materials with least hydraulic conductivity. The biochemical durability of the organic modifiers DSDMA and propylsilane can be taken for granted under aerobic and reducing conditions. Their stability against microbial decomposition does not limit their use in the particular construction material. Bentonite-bound DSDMA is decomposed only after the alkaline binder has become destabilized by carbonate formation. As part of a chemically resistant hydrogel/polyphosphate matrix, propylsilane with its Si-C bond can be viewed as possessing long-term stability even under great microbial activities.		
19. Keywords Organoclays, organosilanes, alkylammonia, construction materials for slurry trenches, sorption, diffusion, contaminant retardation, transport modelling, stability against biochemical attack, microbial degradation, ¹⁴ C-labelled substances, organically modified liners.		
20. Publisher	21. Price	

Inhalt 1

1	Aufgabenstellung und Ziele	1
2	Einführung	2
2.1	Schadstofftransport	2
2.1.1	Schadstofftransport durch Dichtwände	2
2.1.2	Berechnung des Schadstofftransportes	4
2.1.3	Die transportbestimmenden Parameter	10
2.1.3.1	Sorption von Schadstoffen an Feststoffen	10
2.1.3.2	Diffusion von Schadstoffen in porösem Material	14
2.1.3.2.1	Grundlagen, Definitionen und Größen	14
2.1.3.2.2	Stationäre Diffusion	16
2.1.3.2.3	Instationäre Diffusion	17
2.2	Biochemische Dauerbeständigkeit	25
2.2.1	Grundlagen	25
2.2.1.1	Aufbau und Zusammensetzung der reinen organischen Wirkstoffe (Modifizierungsreagenzien)	25
2.2.1.2	Assoziation von Ammoniumalkylionen mit aufweitbaren Dreischichttonmineralen	26
2.2.1.3	Einbindung von Organosilan in die Wasserglasmatrix	28
2.2.1.4	Biochemische Umsetzungsprozesse	31
2.2.1.3.1	Die abbauenden Mikroorganismen	31
2.2.1.3.2	Milieubedingungen	32
2.2.1.3.3	Abbaukinetik	34
2.2.1.3.4	Mikrobieller Abbau der eingesetzten Substanzen	36
3	Material und Methoden	41
3.1	Die eingesetzten Dichtwandmischungen	41
3.2	Herstellung der Dichtwandmischungen	47
3.3	Hilfsstoffe für Reaktorversuche	47
3.4	Auswahl der verwendeten Schadstoffe	48

Inhalt 2

3.5	Verwendete Chemikalien	50
3.5.1	Radioaktive Stoffe	50
3.5.2	Inaktive Stoffe	51
3.6	Messung der Radioisotope	52
3.7	Ansatz der Schadstofflösungen	55
3.8	Bestimmung der pH-Werte von Feststoffen	55
3.9	Roentgendiffraktometrische Untersuchungen	56
3.10	Herstellung und Kennzeichnung organophiler Bentonite	57
3.10.1	Herstellung	57
3.10.2	Bestimmung der Ionenaustauschkapazitäten	59
3.11	Durchführung der Sorptions- und Desorptionsversuche	63
3.11.1	Aufnahme der Sorptionskinetiken	63
3.11.2	Aufnahme der Sorptions- und Desorptionsisothermen	64
3.12	Diffusionsversuche	64
3.12.1	Diffusionsversuch in Anlehnung an die amerikanische Norm ANS-16.01 (out-diffusion)	64
3.12.2	Diffusionsversuch mit ummanteltem Probekörper (in-diffusion)	69
3.12.3	Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode	71
3.12.3.1	Diffusionsversuche nach van der Sloot mit Frischsuspensionen	71
3.12.3.1	Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material	73
3.13	Abbauversuche	74
3.13.1	Verwendeter Testtyp	74
3.13.2	Aufbau und Funktion der eingesetzten Apparaturen	75
3.13.2.1	Reaktorlinie	75
3.13.2.2	Batch-Apparatur	76
3.13.3	Versuchsansätze	78
3.13.3.1	Ohne Substratkonkurrenz	78
3.13.3.2	Mit Substratkonkurrenz	79
3.13.3.3	Anaerobe Reaktorversuche	79
3.13.3.4	Sterilansätze	80

Inhalt 3

3.13.4	Beprobung und Bilanzierung	81
3.13.5	Untersuchungsschritte	81
4	Ergebnisse	83
4.1	Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen	83
4.1.1	Sorptionskinetiken	83
4.1.2	Sorptionsisothermen und konsekutive Desorptions- versuche	88
4.1.2.1	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	89
4.1.2.2	Toluol	91
4.1.2.3	1,1,1-Trichlorethan	94
4.1.2.4	1,2-Dichlorbenzol	96
4.1.2.5	Anthracen	98
4.1.3	Exkurs: Sorption an kolloiden Teilchen und Makro- molekülen	102
4.2	Diffusionsversuche	104
4.2.1	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 (out-Diffusion)	104
4.2.1.1	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Bromid: Bestimmung der Impedanzfaktoren	104
4.2.1.2	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit 2,4-D (Dichlorphenoxyessigsäure)	107
4.2.1.3	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Toluol	109
4.2.1.4	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit 1,1,2-Tri- chlorethan und mit 1,2-Dichlorbenzol	111
4.2.1.5	Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Anthracen	112
4.2.2	Diffusionsversuche mit ummantelten Probekörpern (in-diffusion)	116
4.2.2.1	Diffusionsprofile mit ^{36}Cl	116
4.2.2.2	Berechnung der Diffusionskoeffizienten für ^{36}Cl	122
4.2.2.3	Diffusionsversuche mit $^3\text{H}_2\text{O}$	130
4.2.2.4	Diffusionsversuche mit ^{14}C -Toluol und ^{14}C -Anthra- cen	133

Inhalt 4

4.2.3	Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode	136
4.2.3.1	Diffusionsversuche nach van der Sloot mit ¹⁴ C- 2,4-D, ¹⁴ C-Anthracen und ³⁶ Cl an Frischsuspensionen	136
4.2.3.2	Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material	142
4.3	Biochemische Abbaubarkeit organischer Baustoff- komponenten	147
4.3.1	Voruntersuchungen zur Methodenentwicklung	147
4.3.1.1	Reproduzierbarkeit	147
4.3.1.2	Einfluß der Substratkonzentration	149
4.3.1.3	pH-Abhängigkeit des biochemischen Abbaus	151
4.3.2	Untersuchungen mit Distearylmethylammonium (DSDMA)	152
4.3.2.1	Assoziation von DSDMA mit Bentonit	152
4.3.2.2	Abbau von DSDMA im bindemittelfreien System	156
4.3.2.2.1	Alkylkettenabbau: Milieu Normsand	157
4.3.2.2.2	Abbau der Alkylketten und Methylgruppen: Vergleich Normsand und Kompost	159
4.3.2.3	Abbau in bindemittelhaltigem Baustoff	161
4.3.2.3.1	Vorversuch mit Glucose/Kompost	161
4.3.2.3.2	Abbau von DSDMA	163
4.3.3	Untersuchungen mit Propylsilan	167
4.3.3.1	Stabilität organosilanhaltiger Wasserglas- mischungen	167
4.3.3.1.1	Wasserabgabe	167
4.3.3.1.2	Struktur von organosilanhaltigen Wasserglas- mischungen	169
4.3.3.2	Abbauversuche mit ¹⁴ C-Glucose in Organosilan- modifizierten Dichtwandmassen bei variierenden Wasserglas/Organosilan-Verhältnissen	171
4.3.3.3	Abbau von Propylsilan	172
4.3.3.3.1	Nicht gebundenes Propylsilan	172
4.3.3.3.2	Abbau in Baustoffmischung	175
4.3.4	Anaerober Abbau von DSDMA und Propylsilan	179
4.3.4.1	Abbau von Hexadecan/DSDMA	180
4.3.4.2	Abbau von Propylsilan	180

Inhalt 5

5	Besprechung der Ergebnisse	182
5.1	Schadstofftransport	182
5.1.1	Zu den transportbestimmenden Parametern	183
5.1.1.1	Resistierender Anteil der Sorption	183
5.1.1.2	Sorptionskapazität	191
5.1.1.3	Zusammenhang Impedanz - Tortuosität - Sorptivität und Porosität	195
5.1.1.4	Vergleich der Schadstoffretardation aus den Sorptionsversuchen und den Diffusionsversuchen	202
5.1.2	Schadstofftransport	205
5.1.2.1	Einfluß der Einzelparameter	205
5.1.2.2	Schadstoffausbreitungsberechnung für die untersuchten Dichtwandmassen.	215
5.2	Biochemische Abbaubarkeit organischer Baustoffkomponenten	218
5.2.1	Übertragbarkeit und langfristige Prognose	218
5.2.2	Stabilität von DSDMA	218
5.2.3	Stabilität von Propylsilan	219
5.2.4	Abschließende Bewertung	220
6	Zusammenfassung	223
7	Literatur	227
8	Anhang	231

Danksagung

Das Forschungsvorhaben, dessen Abschlußbericht hiermit vorliegt, wurde im Büro und Labor Dr. R. Wienberg sowie an der Technischen Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, bearbeitet.

Für die intensive Mitwirkung bei den experimentellen Untersuchungen danken wir Frau Dipl. Ing. Luzia Nordlohne, Herrn Dipl. Ing. J. Strube, Frau Monika Fusz, und den Herren Marco Silla, Sven Tietze und Volker Kleinschmidt.

Die Auswahl der Baustoffe erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Teilvorhaben 59. Für die gute Zusammenarbeit danken wir Prof. Dr. Ing. Müller-Kirchenbauer, Universität Hannover, sowie seinen Mitarbeitern, Herrn Dr. Ing. Rogner, Herrn Dr. Ing. Schlötzer und Herrn Dr. Ing. Friedrich (IGH Hannover).

Besonderen Dank möchten wir der Firma Hüls AG, Troisdorf, Herrn Dr. Hass und Herrn Dr. Orliä für die Bereitstellung des ¹⁴C-markierten Organosilans sagen. Wir danken auch der Firma Süd-Chemie AG, München, Herrn Dr. Düsel und Herrn Dr. Schall, für die Mithilfe bei der Beschaffung der ¹⁴C-markierten Alkylammoniumverbindung sowie für die Hilfe bei der Herstellung organisch modifizierter Tone.

Wir danken Herrn Dr. Meggyes, BAM Berlin, für zahlreiche Hinweise und Hilfestellungen bei der Durchführung des Projektes.

Dieses Forschungsvorhaben wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie finanziert (BMBF, Referat 423, Förderkennzeichen: 1440 569A5 - 60) und unter der Projektleitung der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, bearbeitet. Die Projektträgerschaft lag beim Umweltbundesamt.

1 Aufgabenstellung und Ziele

Bei Baustoffen wie Injektionsgelen für Sohldichtungen, Dichtwandsuspensionen, Austauschmassen für Dichtwände im Zweimassenverfahren, Bodenmörtel und Deponieabdeckungen sowie für die Neuanlage von Deponien wurden und werden neuartige Stoffsysteme und Modifizierungsmittel eingesetzt bzw. vorgeschlagen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die organosilanmodifizierten Hydrogele sowie die quarternären Alkylammoniumverbindungen.

Die Organosilane sind in der Lage, chemische Reaktionen mit den silikatischen Oberflächen der Baustoffe einzugehen, wodurch sowohl das bauphysikalische Verhalten als auch das Schadstoffrückhaltevermögen nachhaltig verändert wird. Derartig modifizierte Baustoffe gelten als besonders schadstoffbeständig und wurden bereits bei einigen Vorhaben im großtechnischen Maßstab eingesetzt (z.B. Dichtwand Gerolsheim; HASS, 1988).

Die quarternären Ammoniumverbindungen werden als kationische Substanzen von Tonmineralen durch Ionenaustausch stark gebunden, z.T. in die Mineralzwischen-schichten eingebaut (WEISS, 1969); auch hier erfolgt eine Veränderung der Grenzflächeneigenschaften der Tone (vor allem Bentonite).

Die Modifizierungsmittel können, wie z.B. bei den Alkylammoniumverbindungen, durch Veränderungen der Alkylreste vielfach variiert und somit auf bestimmte Schadstoffe hin optimiert werden. Durch quarternäre Ammoniumverbindungen modifizierte Bentonite werden als Sorptionsmittel in der Abwasserreinigung oder auch als Zusatz für mineralische Deponieabdichtungsmaterialien eingesetzt. Für Bodenmörtel wurden Laborversuche anlässlich eines Phenol-Sanierungsfalles mit diesen Baustoffen durchgeführt (WIENBERG, 1989a). In einer neuen Monographie berichtet WIEDEMANN, 1995, über den Einsatz von organisch modifizierten Tonen in der Umwelttechnik.

Bei der Entwicklung und Erprobung derartiger organisch modifizierter und auf die Gegebenheiten einer Altlast spezifisch angepaßter Baustoffe besteht ein erheblicher Forschungsbedarf bezüglich der Langzeitbeständigkeit dieser Baustoffe. Bei organisch modifizierten Baustoffen gilt dies im besonderen Maße für die biochemische Stabilität. Außerdem liegen wenig gesicherte Erkenntnisse über die Immobilisierung von Schadstoffen in derartig modifizierten Baustoffen vor. So ist z.B. nicht bekannt, ob ein Transport von Schadstoffen aus oder durch diese Baustoffe langfristig genügend unterbunden werden kann.

Dieses Vorhaben hatte daher zum Ziel,

- die Beständigkeit der organischen Modifizierungsmittel gegenüber biochemischem Abbau unter extremen und praxisrelevanten Bedingungen zu untersuchen. Die Ergebnisse sollten Prognosen für die Langzeitstabilität der organischen Zusatzstoffe ermöglichen.
- Außerdem war es das Ziel, den Einfluß von Sorption und Tortuosität auf die Schadstoffretardation beim Stofftransport in organisch modifizierten Baustoffen zu kennzeichnen. Insbesondere der Tortuosität (geometrische Behinderung bei der Diffusion) kommt für die 'Dichtigkeit' von Baustoffen ein herausragende Bedeutung zu. Das Ziel der Untersuchungen ist es, durch die Bestimmung des Retardationsverhaltens ein weiteres Bewertungskriterium für die Auswahl geeigneter Dichtmassenrezepturen zu erhalten.

Um diesen Fragen nachzugehen, wurden Reaktorversuche zum biochemischen Stoffabbau sowie Sorptions- und Diffusionsuntersuchungen durchgeführt.

2 Einführung

2.1 Schadstofftransport

2.1.1 Schadstofftransport durch Dichtwände

Dichtmassen für die Einkapselung von Altlasten sollen nach MÜLLER-KIRCHENBAUER et al. (1993) folgende Eigenschaften aufweisen:

1. aufbereitungs- und einbaufähig,
2. ausreichend lange verarbeitbar,
3. im abgebundenen Zustand von der Substanz- bzw. Systemdurchlässigkeit her ausreichend impermeabel,
4. gegenüber den auftretenden Schadstoffen bzw. den Testsickerwässern so weitgehend resistent, daß die Impermeabilitätsdaten langfristig ausreichend gesichert sind,
5. gegenüber den wesentlichen (toxischen und grundwassergefährdenden) Sickerwasserkomponenten in hohem Maße adsorptiv, damit Schadstofftransporte entsprechend retardiert werden.

Somit interessiert der Stofftransport unter zwei Aspekten: zum einen ist der Fortschritt degenerativer Veränderungen von der Oberfläche ins Innere einer Dichtwand zu bearbeiten, um Prognosen zur Standdauer des Bauwerks zu machen. 1985 veröffentlichten WEIß und WINTER ein "Verfahren für die Abschätzung der Lebensdauer von Dichtungswänden in betonangreifenden Wässern", wobei die betonangreifenden Stoffe der DIN 4030 (kalklösende Kohlensäure, Ammonium, Magnesium und Sulfat) betrachtet wurden und nur der konvektive, nicht der diffusive Schadstoffeintrag in das Bauwerk berücksichtigt wurde. MÜLLER KIRCHENBAUER et al. (1988 und 1991) gingen dagegen davon aus, daß der Schadstoffeintrag in Baustoffe geringer Durchlässigkeit hauptsächlich durch Diffusion bedingt ist. Ihr Berechnungsansatz zeigte, daß sich die Zeiten zum Erreichen verschiedener diffusiver Eindringtiefen verhalten wie die Quadrate der zugehörigen Wege.

FRIEDRICH und MÜLLER-KIRCHENBAUER (1988) untersuchten den Fall, daß in einer Einschließung durch Wasserhaltungsmaßnahmen ein von außen nach innen in den belasteten Bereich gerichteter hydraulischer Gradient (Inversionsströmung) dafür sorgt, daß der konvektive Schadstofftransport unterbunden wird. In diesem Fall wird mit zunehmender Dichtigkeit der Schlitzwand der diffusive Transport maßgeblich; dieser läßt sich durch die Inversionsströmung jedoch nur bei Einhaltung einer Mindestabsenkung Δh_i bzw. einem entsprechenden hydraulischen Inversgradienten retardieren oder unterbinden, darüber hinaus schreitet der Transport gegen den Porenwasserstrom voran. Daraus folgert FRIEDRICH (1989): "Die theoretischen Überlegungen zeigen, daß sich die zur Minimierung konvektiver Schadstofftransporte i.a. angestrebten möglichst absolut dichten Barrieren bezüglich einer Retardierung diffusiver Transporte durch eine Inversionsströmung eher nachteilig auswirken können".

Aufbauend auf den Arbeiten von MÜLLER-KIRCHENBAUER und FRIEDRICH stellte sich ROGNER (1993) das Ziel, den diffusiven Schadstoffangriff mit einem einfachen Testverfahren zu erfassen. Dazu wählte er Einlagerungsversuche in schadstoffhaltige Medien, bei denen der Angriff einseitig über die offene Stirnfläche von zylindrischen, ansonsten in ihrer Schalung arretierten Probekörpern erfolgte. Der Schadstoffangriff wurde durch Messung des Aufweichungsfortschrittes mit dem Vicat-Nadelgerät ermittelt. Auf der Grundlage einer theoretischen Lösung zur Auswertung der Messungen erfolgte die Formulierung nichtlinearer Ansatzfunktionen für eine statistische Bearbeitung. Er legte ein theoretisch begründetes halbempirisches Modell für die Beschreibung des Aufweichungsfortschrittes vor, mit dessen Hilfe die Kenngrößen des diffusiven Transportes bestimmt werden.

Der zweite Aspekt betrifft die von Müller-Kirchenbauer genannte Aufgabe des Bauwerkes, ökotoxikologisch bedenkliche Kontaminanten möglichst effektiv zu retardieren. Auf diesen Aspekt soll in folgendem näher eingegangen werden.

Für Schadstofftransportuntersuchungen bieten sich grundsätzlich Lysimeter- oder Säulenversuche bzw. in-Situ-Messungen an. Bei gering leitenden Substraten wird auch mit Triaxialzellen, Ödometern oder HPLC-Systemen gearbeitet. Allerdings sind derartige Versuchsansätze bei den hier untersuchten Dichtwandmaterialien nicht erfolgversprechend: aufgrund ihrer geringen Wasserdurchlässigkeiten (Durchlässigkeitsbeiwerte z.T. $\ll 10^{-10}$ m/s) würden insbesondere die sorptiveren Schadstoffe nur in sehr großen Zeiträumen eine nachweisbare Wanderung zeigen. Selbst bei Vorversuchen mit stark erhöhten Druckgradienten mit Hilfe eines HPLC-Systems mit dem Ziel, den konvektiven Transport zu beschleunigen, kam es lediglich zu einer weiteren Verdichtung des Materials, so daß keine Durchlässigkeit mehr festzustellen war. Da also Säulenversuche hier ausschieden, ist es für die Ermittlung des Transportverhaltens erforderlich, die wichtigsten transportbestimmenden Faktoren gesondert zu untersuchen und sie dann im Rahmen einer Modell-Ausbreitungsberechnung wieder zusammenzufassen.

2.1.2 Berechnung des Schadstofftransportes

Die antreibenden Bedingungen für den Transport von Schadstoffen in porösen Medien und somit auch in Dichtwänden sind entweder physikalische Gradienten, oder chemische Konzentrationsgradienten. Sie führen zu einem Massentransport, der sich mathematisch mit Hilfe einer Transportgleichung darstellen läßt. Die Transportgleichung leitet sich aus der allgemeinen Kontinuitätsbeziehung ab. In ihr sind alle Einzelprozesse, die zu einem Transport oder zu Massenzuwächsen bzw.-verlusten führen, enthalten. Die Änderung der Masse pro Zeiteinheit in einem Volumenelement muß gleich sein der Differenz der über die Randflächen des Volumenelements hinein- und herausfließenden Massenflüsse einschließlich Massenzuwachs bzw. -reduzierung durch Phasenübergänge bzw. Abbau/Produktion.

In vektorieller Form ist eine allgemeine Transportgleichung in Formel 2.1 angegeben (BEAR, 1972). Diese Transportgleichung enthält als wesentliche Einzelprozeßbeschreibende relevante Termen die hydrodynamische Dispersion (Diffusion und mechanische Dispersion), die Konvektion, die Sorptivität und schließlich die Reaktion (z.B. chemischer oder biologischer Abbau). Auf diese Einzelprozesse wird unten genauer eingegangen.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } C) - v \text{ grad } C - \frac{\rho}{n_e} \frac{\partial S}{\partial t} - KC \quad (2.1)$$

Dispersion + Diffusion Konvektion Sorption Reaktion

- C: Konzentration des Stoffes in der Lösung [ML⁻³]
 D: hydrodynamischer Dispersionskoeffizient (mechanische Dispersion + effektive Diffusion) [L²T⁻¹]
 v: Abstandsgeschwindigkeit [LT⁻¹]
 ρ: Trockenrohddichte [ML⁻³]
 n_e: Porenvolumen [-]
 S: Sorbierte Konzentration [MM⁻¹]
 t: Zeit [T]
 K: Reaktionskonstante, Abbaukoeffizient für eine Kinetik erster Ordnung [T⁻¹]

Bei einer Altlasteneinkapselung mit einer Dichtwand kann man vereinfachend davon ausgehen, daß an der Innenseite großflächig homogene Konzentrationsverteilungen auftreten und sich Quertransporte gegenseitig aufheben, so daß mit einem eindimensionalen Modell gearbeitet werden kann.

In gesättigten Porenwasserleitern läßt sich der Transport im eindimensionalen Fall nach VAN GENUCHTEN et al. (1974) durch die in Formel 2.2 dargestellte partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung beschreiben. Sie gibt die zeitliche Änderung der Konzentration durch die vier Prozesse Diffusion, Konvektion, Sorption und Reaktion für jeden Punkt der Entfernung x vom Ausgangspunkt an.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{n_e} \frac{\partial S}{\partial t} - KC \quad (2.2)$$

- x: Transportweg [L]

Im einfachsten Fall läßt sich die Sorption durch einen einfachen Proportionalitätsfaktor beschreiben (lineare Sorption, Formel 2.3):

$$S = K_p * C \quad (2.3)$$

so daß sich Formel 2.2 umformen läßt zu:

$$0 = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \left(1 + \frac{\rho K_p}{n_e}\right) \frac{\partial C}{\partial t} - KC \quad (2.4)$$

Diffusion Konvektion Sorption Reaktion

Der Term $R = 1 + (\rho/n_e) * K_p$ wird als **Retardationskoeffizient** bezeichnet. Er gibt an, um das Wievielfache ein Wasserkörper weiter gewandert ist, als die im Wasser gelöste und durch Sorption/Desorption zurückgehaltene Substanz. Die hydrodynamische Dispersion D umfaßt die effektive molekulare Diffusion und die mechanische Dispersion. Letztere kann wegen der bei Dichtwandmaterialien in der Regel sehr geringen Durchlässigkeiten und hydraulischen Gradienten vernachlässigt werden, so daß sich der Dispersionsterm auf die Diffusivität beschränkt.

Die Transportgleichung Formel 2.4 läßt sich nicht allgemein, sondern nur für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen lösen. Es gibt für verschiedene Randbedingungen numerische und analytische Lösungen. Um mit einer analytischen Lösung arbeiten zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein, ansonsten muß mit halb-analytischen oder numerischen Modellen gearbeitet werden:

1. die Sorption/ Desorption verläuft reversibel,
2. die Fließgeschwindigkeiten sind langsam genug, daß sich in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit die notwendigen Gleichgewichte ausbilden,
3. die Sorption läßt sich durch lineare Sorptionskoeffizienten beschreiben.

Im folgenden wird mit einer analytischen Lösung nach BANKS und ALI (1964) gearbeitet, wobei die Reaktivität mit einbezogen wird (UCHRIN UND LEWIS 1988). Es gelten für die Konzentration C an der Stelle x und zur Zeit t ($C = C(x,t)$) folgende Bedingungen:

Anfangsbedingung: $C(x,0) = 0, x > 0$;
 obere Randbedingung $C(0,t) = C_0, t \geq 0$;
 untere Randbedingung $C(\infty,t) = 0, t \geq 0$.

Diese Anfangs- und Randbedingungen beschreiben bei einer Dichtwand folgendes Szenario:

- Zu Beginn der Betrachtung ist die Konzentration an der Stelle $x=0$, der Dichtwandinnenseite, gleich der Konzentration C_0 und der Schadstoff ist noch nicht in die Dichtwand vorgedrungen.
- Die Konzentration an der Dichtwandinnenseite verändert sich während der Betrachtungsdauer nicht. Innerhalb der Dichtwand befindet sich somit eine "unendliche Schadstoffquelle". Eine derartige Betrachtung ist näherungsweise meist gerechtfertigt, wenn die Schadstoffmasse so groß und der betrachtete Zeitraum so klein ist, daß sich die Schadstoffmasse an der Quelle durch den Abtransport höchstens geringfügig ändert.
- Schließlich ist die betrachtete Strecke x so klein, daß es darüber hinaus immer einen Punkt gibt, bis zu welchem noch kein Schadstoff migriert ist ("halbunendliche Geometrie").
- An der Außenseite der Dichtwand, an der Stelle $x=l$, findet kein beschleunigter Abtransport und keine Verdünnung des durchtretenden Schadstoffes durch zuströmendes Wasser statt.

Bei Verwendung folgender Substitutionen: $v' = v/R$; $D' = D/R$; $K' = K/R$, lautet die analytische Lösung (Formel 2.5):

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} \left(\exp \left[\frac{xv'}{2D'} - \frac{x}{\sqrt{D'}} \sqrt{\frac{v'^2}{4D'} + K'} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D'}t} - \sqrt{\left(\frac{v'^2}{4D'} + K' \right) t} \right] \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\exp \left[\frac{xv'}{2D'} + \frac{x}{\sqrt{D'}} \sqrt{\frac{v'^2}{4D'} + K'} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D'}t} + \sqrt{\left(\frac{v'^2}{4D'} + K' \right) t} \right] \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

$\operatorname{erfc}(x)$ ist die komplementäre Errorfunktion, es gilt: $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$ und $\operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x)$. Das Gaussche Fehlerintegral $\operatorname{erf}(x)$ ist in Formel 2.6 angegeben.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (2.6)$$

Es kann mit Hilfe der Potenzreihe in Formel 2.7 gelöst werden.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{-1^p x^{(2p+1)}}{(2p+1)p!} \quad (2.7)$$

Für den Fall, daß der Abbau zu vernachlässigen ist, vereinfacht sich die Lösung in Formel 2.5 zu Formel 2.8:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{x - v't}{2\sqrt{D't}} \right] + \exp \left[\frac{xv'}{D'} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x + v't}{2\sqrt{D't}} \right] \right) \quad (2.8)$$

Bei der Schadstoffausbreitung mit entgegengesetztem konvektiven und diffusiven Transport erhält v ein negatives Vorzeichen. Dies ist z.B. der Fall bei einer Altlasteneinschließung mit einer Wasserhaltung im Inneren, so daß sauberes Wasser von außen den von innen diffusiv migrierenden Schadstoffen entgegenströmt.

Eine weitergehende Vereinfachung erfährt die Formel, wenn der hydraulische Gradient und die Porenwassergeschwindigkeit 0 ist und kein konvektiver Transport, sondern nur Diffusion stattfindet (Formel 2.9).

$$\frac{C}{C_o} = \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D't}} \right] \quad (2.9)$$

Von besonderem Interesse ist der stationäre Fall. Rechnerisch ergibt er sich bei sehr großen Zeiten t . Die komplementäre Errorfunktion $\operatorname{erfc}(a)$ (Gaußsches Fehlerintegral) hat die Eigenschaft, bei sehr großem a den Wert 0, bei 0 den Wert 1 und bei sehr großem a für $-a$ den Wert 2 anzunehmen. Daraus folgt, daß beim gleichgerichteten konvektiven und diffusiven Transport sowie in dem Fall, daß der hydraulische Gradient 0 ist, $[C/C_o]_{\max}$ mit der Zeit gegen 1 strebt, d.h. es erfolgt früher oder später der volle Schadstoffdurchbruch. Lediglich in dem Fall, daß ein inverser Gradient vorhanden ist, wird $[C/C_o]_{\max}$ kleiner 1. Im stationären Fall gilt dann (Formel 2.10):

$$\left[\frac{C}{C_o} \right]_{\max} = \exp \left(\frac{xv'}{D'} \right) = \exp \left(\frac{xv}{D} \right) \quad (2.10)$$

Für den stationären Fall gibt FRIEDRICH (1989) an, wie groß die inverse Strömung v_{\min} sein muß, und - bei Ersetzung von v durch $k_f \cdot \Delta h_i / n_e$ (Darcy-Gesetz) - welches Maß die Mindestabsenkung $(\Delta h_i)_{\min}$ haben muß, damit ein vorgegebenes C/C_o nicht überschritten wird (Formeln 2.11 bis 2.13):

$$\frac{C}{C_o} = \exp\left(\frac{xv_{\min}}{D}\right); \quad (2.11)$$

$$v_{\min} = \frac{D}{l} \ln\left(\frac{C}{C_o}\right); \quad (2.12)$$

$$(\Delta h_i)_{\min} = \frac{Dn_e}{k_f} \ln\left(\frac{C}{C_o}\right). \quad (2.13)$$

Statt der Bedingungen der halbumendlichen Geometrie dürften die Schadstoffkonzentrationen an der Außenseite der Dichtwand häufig durch anströmendes Grundwasser stark vermindert werden oder gegen 0 gehen. Es findet zwar ein Massentransport, nie jedoch ein voller Schadstoffdurchbruch wie im obigen Fall statt. Dafür wurde eine analytische Lösung von ROWE und BOOKER (1985) entwickelt. In der Terminologie wie in Formel 2.5 lautet sie auf der Grundlage folgender Randbedingungen (Formel 2.):

Anfangsbedingung: $C(x,0) = 0, x > 0$;

obere Randbedingung $C(0,t) = C_o, t \geq 0$;

untere Randbedingung $C(x=d,t) = 0, t \geq 0$ (d = Dicke der Dichtwand):

$$\frac{c}{c_o} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{p=0}^{\infty} \left(\exp\left[\frac{xv' - dv' - pdv'}{D'}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{2d(p+1) - x - v't}{2\sqrt{D't}}\right] + \exp\left[\frac{dv' + pdv'}{D'}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{2d(p+1) - x + v't}{2\sqrt{D't}}\right] \right) - \sum_{p=0}^{\infty} \left(\exp\left[\frac{-pdv'}{D'}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{2pd + x - v't}{2\sqrt{D't}}\right] + \exp\left[\frac{xv' + pdv'}{D'}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{2pd + x + v't}{2\sqrt{D't}}\right] \right) \right\} \quad (2.14)$$

In diesem Fall erhält die Formel unter der Bedingung, daß der hydraulische Gradient und die Porenwassergeschwindigkeit 0 ist und kein konvektiver Transport, sondern nur Diffusion stattfindet, folgende Form (Formel 2.15):

$$\frac{c}{c_0} = - \sum_{p=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2d(p+1)-x}{2\sqrt{D't}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{2pd+x}{2\sqrt{D't}} \right) \right] \quad (2.15)$$

2.1.3 Die transportbestimmenden Parameter

In die analytischen Lösungen der Transportgleichung gehen zum einen die den Schadstofftransport direkt oder indirekt bestimmenden Substrateigenschaften (Durchlässigkeit, Trockenrohdichte, Porosität und Tortuosität), zum anderen die Sorptivität, Diffusivität und Reaktivität ein. In folgendem soll auf diese Einzelparameter eingegangen werden.

2.1.3.1 Sorption von Schadstoffen an Feststoffen

Für die Rückhaltung der Schadstoffe im Untergrund stellt die Sorption den wichtigsten, gegenüber der reinen Wasserbewegung verzögernden Faktor dar. Der Gesetzgeber benutzt in den Technischen Anweisungen zum Abfallgesetz die Begriffe Adsorptionsvermögen und Schadstoffrückhaltepotential offensichtlich als Synonyme, und sie sind als Eignungsanforderungen für die geologische Barriere von Deponiestandorten zu beachten. Ein direkt handhabbares Kriterium für das Sorptionsvermögen wird allerdings nicht angegeben; indirekt wird die Anforderung durch die Vorgabe, daß ein Mindestanteil an Tonmineralen vorhanden sein muß, ausgefüllt, wobei vorausgesetzt wird, daß die Tone die wesentlichen Sorbenten darstellen.

Unter Adsorption versteht man die auf Grund molekularer Kräfte stattfindende Anlagerung von Gasen und gelösten Stoffen (Adsorbate) an Phasengrenzflächen, d.h. an der Oberfläche eines festen Stoffes oder an flüssigen Grenzflächen (Adsorbenten). Der umgekehrte Vorgang, die Ablösung sorptiv gebundener Stoffe von den Phasengrenzflächen, ist die Desorption.

Zur Theorie der Sorption liegen zusammenfassende Arbeiten für Gewässersedimente (WIENBERG et al., 1987), Böden und Deponietone (WIENBERG, 1990), aber auch für Baustoffe wie mineralische Verfestigungsprodukte oder Bodenmörtel (WIENBERG und CALMANO, 1989) vor, auf die hier verwiesen wird. In folgendem soll lediglich eine kurze Einführung gegeben werden.

Abhängig von den Bindungsenergien unterscheidet man bei der Sorption zwischen Physisorption und Chemisorption.

Bei der **Physisorption** wirken Van-der-Waals-Kräfte mit Sorptionsenthalpien im Bereich von 4 bis 8 kJ/mol. Als Van-der-Waals-Kräfte versteht man dabei elektrostatische Kräfte als Folge von Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen oder zwischen permanenten und induzierten Dipolen, sowie elektrokinetische Kräfte, bei denen durch Fluktuation in der Elektronenhülle zeitlich begrenzte Dipole entstehen. Physisorptiv angelagerte Teilchen sind meist vollständig reversibel gebunden.

Bei der **Chemisorption** liegen die Sorptionsenthalpien mit 60 bis 200 kJ/mol im Bereich chemischer Bindungen. Bindungsmechanismen sind hier ionische und koordinative Bindungen. Die Desorption erfordert häufig Aktivierungsenergien die größer sind als die Sorptionsenthalpien; stehen diese nicht zur Verfügung so wird ein Teil des Sorbates "irreversibel" gebunden. Eine Zwischenstellung zwischen Physi- und Chemisorption nehmen die Wasserstoffbrückenbindungen mit Bindungsenthalpien von 12 bis 40 kJ/mol ein.

In der physikalischen Chemie sind Untersuchungen an definierten Phasengrenzflächen unter möglichst eindeutigen Bedingungen üblich, um Auskunft über die im einzelnen wirkenden Sorptionsmechanismen zu erhalten. Bei der Untersuchung der Sorption an geogenem Material hat man es dagegen nie mit einheitlichen Grenzflächen zu tun, die Randbedingungen sind vielfältig und oft nicht bis ins einzelne erfaßbar und es wirken meist mehrere Mechanismen zur gleichen Zeit. Dennoch sind die Sorptionsphänomene einer wissenschaftlichen Untersuchung zugänglich und die Sorptionsuntersuchungen ergeben Gesetzmäßigkeiten, die z.B. im Rahmen von Schadstoffausbreitungsuntersuchungen in der Praxis verwertbar sind.

Bei Sorptionsuntersuchungen wird üblicherweise so vorgegangen, daß bekannte Feststoffmengen (hier: Dichtwandmaterial) mit wäßrigen Lösungen der zu untersuchenden Schadstoffe ins Gleichgewicht gebracht (equilibriert) werden. Danach wird jeweils der Anteil, der sich in der Lösung befindet und derjenige, der an den Feststoffen sorbiert vorliegt, bestimmt. Die Darstellung der Beziehung dieser beiden Fraktionen wird als **Sorptionsisotherme** bezeichnet: zur Darstellung der Isothermen wird der unter Gleichgewichtsbedingungen am Feststoff sorbierte Schadstoffanteil gegen die Konzentration in der Lösung aufgetragen (Abbildung 2.1).

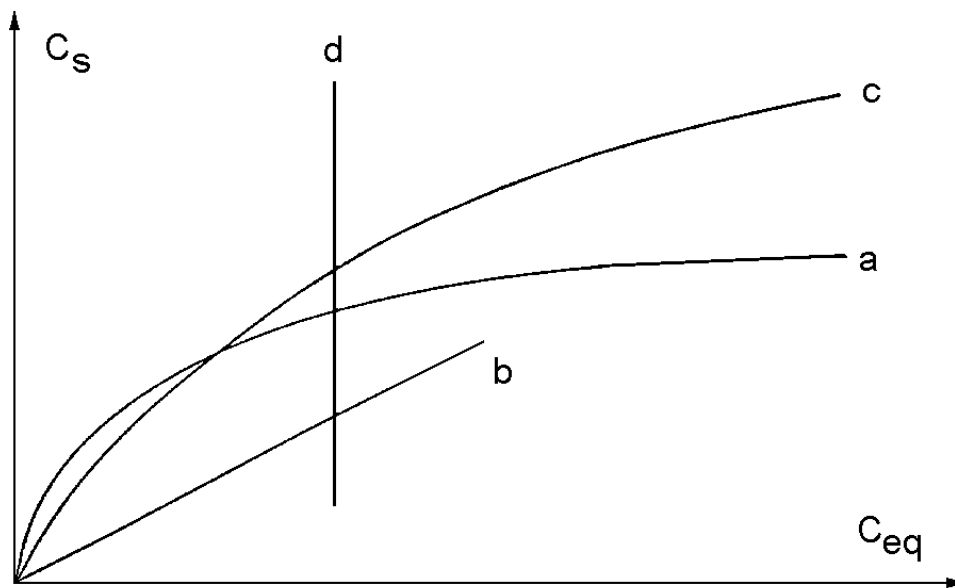


Abbildung 2.1: Verschiedene Sorptionsisothermen (aus WIENBERG, 1989b): c_s : am Feststoff sorbierter Anteil; c_{eq} : Konzentration der Lösung bei Gleichgewichtsbedingungen. a: Langmuir-Isotherme; b: lineare Isotherme; c: Freundlich-Isotherme; d: Fällungs-Auflösungsbeziehung

Das Sorptionsverhalten kann je nach Verlauf der Isothermen mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Die **Langmuir-Isotherme** (Fall a) zeigt mit zunehmenden Gehalt des Sorbats in der Lösung einen Plateaubereich (eine weitergehende Sorption findet nicht statt) und ist typisch für Fälle, bei denen die Zahl der Sorptionsplätze (z.B. durch die Ionenaustauschkapazität) begrenzt ist (Formel 2.16).

Langmuir-Isotherme:

$$c_s = \frac{Q_o * b c_{eq}}{1 + b c_{eq}} \quad (2.16)$$

c_{eq} : Konzentration in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [ML^{-3}]

c_s : am Feststoff sorbierter Anteil [MM^{-1}]

Q_o : maximal mögliche Sorption [MM^{-1}]

b: Sorptionskoeffizient der Langmuir-Isothermen, Ausdruck für Sorptionsenthalpie [L^3M^{-1}].

Die vorliegenden Ergebnisse werden am besten durch die **Freundlich-Isotherme** charakterisiert (Fall c). Hier geht man davon aus, daß die in einer MehrschichtSORPTION sorbierten Teilchen selbst wieder mit dem gelösten Sorbat in Wechselwirkung treten (Formel 17).

Freundlich-Isotherme:

$$c_s = K_F * c_{eq}^{1/n} \quad (2.17)$$

c_s : am Feststoff sorbierter Anteil [MM^{-1}]

c_{eq} : Konzentration in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [ML^{-3}]

K_F : empirische Konstante [$(L^3M^{-1})^n$]

n : empirische Konstante [-]

Häufig und insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und kleinen Konzentrationsspannen in der Lösung ist n nahezu oder gleich 1 und es liegt eine **lineare Sorptionsisotherme** vor (Fall b) (Formel 18).

Lineare Sorptionsisotherme:

$$c_s = K_p * c_{eq} \quad (2.18)$$

In diesem Fall wird der Proportionalitätsfaktor K_p als **linearer Sorptionskoeffizient** (oder in folgendem oft einfach als K_p -Wert, Einheit: [L^3M^{-1}]) bezeichnet.

Findet ausschließlich **Fällung/Auflösung** statt, stellt sich bei jeder Konzentration am Feststoff die gleiche Sättigungskonzentration in der Lösung ein (Fall d).

Bei der Aufnahme der **Sorptionskinetiken** werden die Sorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Equilibrier-Zeit (Stunden bis hin zu Wochen) gemessen. Sie dient dazu, den Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung des Schadstoffes zwischen Feststoff und der Lösung zu ermitteln. Bei der graphischen Darstellung wird der Verteilungskoeffizient K_p (c_s/c_{eq}) gegen die Zeit aufgetragen.

Bei aufeinanderfolgenden (konsekutiven) **Desorptionsversuchen** gilt das Augenmerk der Frage, ob mit jedem Desorptionsschritt die Verteilungskoeffizienten zunehmen; ist dies der Fall, kann es als Hinweis auf "resistierende Komponenten" der Sorption genommen werden; zumindest ein Teil des Sorbats wird nicht nur sorbiert, sondern an den Feststoffen "irreversibel" gebunden und diese Feststoffe würden somit eine Schadstoffsenke darstellen.

2.1.3.2 Diffusion von Schadstoffen in porösem Material

2.1.3.2.1 Grundlagen, Definitionen und Größen

Durch die Brown'sche Molekularbewegung befinden sich gelöste Moleküle in stetiger, ungerichteter Bewegung. Sobald Konzentrationsgradienten auftreten, führt ein statistischer Ausgleichsprozeß auf molekularer Ebene zum Bestreben, die Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Dieser Prozeß ist die Diffusion.

Die Geschwindigkeit des diffusiven Ausgleichs läßt sich durch die Stoffmenge Q ausdrücken, die in der Zeiteinheit t durch eine Fläche A hindurchgeht. Nach den Fick'schen Gesetzen ist die Stoffflußdichte dQ/Adt dem Konzentrationsgradienten proportional; die Proportionalitätskonstante D (Einheit: $[L^2T^{-1}]$, Fläche/Zeit, also z.B. m^2/s) ist der Diffusionskoeffizient. Das 1. Fick'sche Gesetz (Formel 2.19) beschreibt den Transport an einer Stelle mit konstantem Konzentrationsgefälle (stationärer Fall).

$$dQ = - D * A * \frac{dC}{dx} * dt \quad . \quad (2.19)$$

Das 2. Fick'sche Gesetz (Formel 2.20) berücksichtigt den Fall, daß sich die Konzentration an der Stelle x während des Diffusionsvorganges ändert (instationärer Fall).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

(Q : Stoffmenge $[M]$; D : Diffusionskoeffizient $[L^2T^{-1}]$; A : Fläche $[L^2]$; c : Stoffmengenkonzentration $[MM^{-1}]$ oder $[ML^{-3}]$; x : Weg $[L]$; t : Zeit $[T]$).

Der Diffusionskoeffizient D ist abhängig von der Temperatur, der Viskosität der Lösung und der Molekülgröße. Für Wasser und bei $20^\circ C$ bzw. $25^\circ C$ gibt es für viele Substanzen tabellierte Diffusionskonstanten D_0 .

Die Diffusion im **Porenraum eines porösen Baustoffes** unterscheidet sich grundsätzlich nicht von der in freiem Wasser. Hier steht jedoch für die Diffusion nicht der gesamte, sondern nur der wassergesättigte Anteil des Porenraums zur Verfügung. Auch wird die Diffusion durch die Gestalt des Porenraums beeinflusst, indem der Diffusionsweg um die Feststoffpartikel herumführt und damit im Vergleich zum freien Wasser deutlich verlängert wird. Diese geometrisch bedingte Behinderung der Diffusion wird als **Tortuosität** bezeichnet. Bei der Diffusion von Ionen können zusätzlich Behinderungen durch Anionenausschlußeffekte an negativ geladenen Oberflächen auftreten.

Zudem ergeben sich aufgrund starker Wasserspannungen in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche Veränderungen in der Viskosität des Wassers und damit eine zusätzliche Beeinträchtigung der Diffusion. Die Summe aller den Diffusionsvorgang behindernden Faktoren wird durch den **Impedanzfaktor** ausgedrückt (SCHNEIDER und GÖTTNER, 1991). Der Tortuosität kommt dabei nach NYE (1979) die größte Bedeutung zu. Unter Einbezug dieser Faktoren ergibt sich bei der Diffusionsmessung in porösen Medien der effektive Diffusionskoeffizient, D_{eff} . Er wird aus dem Diffusionskoeffizienten der freien Lösung D_0 mit Hilfe des Impedanzfaktors γ nach Formel 2.19 erhalten. Die Bestimmung des Impedanzfaktors erfolgt in einem Diffusionsversuch mit Hilfe eines nicht retardierten Tracers, wie z.B. Cl^- , Br^- oder mit tritiiertem Wasser nach Formel 2.21.

$$D_{eff} = D_0 \gamma ; \quad \gamma = \frac{D_{eff}}{D_0} . \quad (2.21)$$

Meist unterliegen ionare Moleküle zusätzlich sorptiven Wechselwirkungen, die bei der experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen sind. Je stärker die Sorption, desto geringer wird scheinbar die Diffusion. Der unter dem Einfluß von Sorptionseffekten gemessene apparente (d.h. scheinbare) Diffusionskoeffizient D_a muß um den Retardationsfaktor R (Sorptionsterm) korrigiert werden, um den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zu erhalten. (Formeln 2.22 und 2.23)

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n_e} . \quad (2.22)$$

$$D_a = \frac{D_{eff}}{R} = \frac{D_0 \gamma}{R} = \frac{D_0 \gamma n_e}{n_e + \rho_d K_d} . \quad (2.23)$$

Dabei bezeichnet ρ_d die Trockendichte [ML^{-3}], n_e die Porosität [-] und K_d [L^3M^{-1}] den Verteilungskoeffizienten der Spezies zwischen der Flüssig- und der Oberflächenphase.

Bei bekannter Impedanz läßt sich aus der apparenten Diffusion eines Stoffes der Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizient K_d wie folgt berechnen (Formel 2.24):

$$R = \frac{D_{eff}}{D_a} ; \quad K_d = \frac{n_e}{\rho_d} (R-1) . \quad (2.24)$$

K_d -Werte können auch aus Batch-Versuchen erhalten werden. In der Regel ergeben K_d -Werte für unpolare organische Substanzen, die aus Diffusionsversuchen und die aus Batch-Versuchen bestimmt werden, in der Größenordnung gute Übereinstimmungen (GERTH, 1991). Dagegen fand WAGNER, 1992, bei Schwermetallen sehr starke Abweichungen.

2.1.3.2.2 Stationäre Diffusion

Der stationäre Zustand ist dann erreicht, wenn durch die untersuchte Feststoffprobe in gleichen Zeiteinheiten gleiche Mengen an chemischen Migranten diffundieren. Die Zeitdauer bis zur Einstellung des stationären Zustandes in einer wenige Zentimeter dicken Tonschicht ist beträchtlich. Sie kann je nach migrierender Spezies ein bis sechs Monate oder mehr betragen. Im stationären Zustand stehen die Sorptions- und Desorptionsvorgänge derart im Gleichgewicht, daß nur geometrische, aber keine Sorptionseffekte beschrieben werden können. Untersuchungen im stationären Zustand ergeben daher immer den effektiven Diffusionskoeffizienten, D_{eff} .

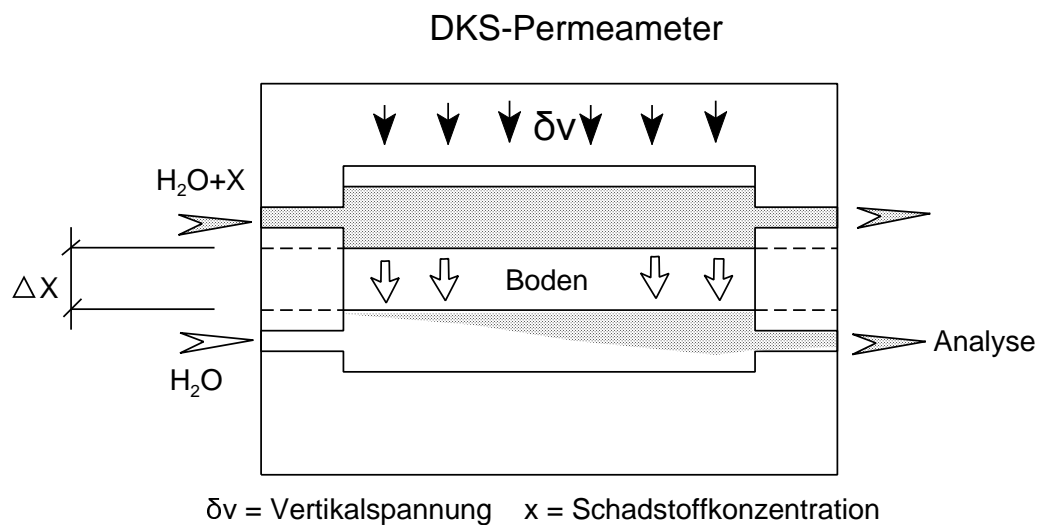


Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau einer Meßzelle für Diffusionsmessungen im stationären Zustand. DKS-Permeameter, aus JESSBERGER et al., 1993

Die Untersuchung der stationären Diffusion geschieht üblicherweise in Versuchsanordnungen, bei denen sich die Probe zwischen zwei Durchflußzellen befindet. Dabei strömt auf der einen Seite der Probe eine schadstoffhaltige Lösung, auf der anderen Seite der Probe destilliertes Wasser (Abbildung 2.2). Aufgrund dieses Konzentrationsunterschiedes findet Diffusion statt. Die Konzentrationszunahme im destillierten Wasser wird analytisch erfaßt. Häufig wird Chlorid als Tracer für derartige Untersuchungen eingesetzt, da in der Regel angenommen werden kann, daß eine Sorption nicht oder nur sehr geringfügig stattfindet, und sich somit relativ bald stationäre Verhältnisse einstellen. Prinzipiell sind aber auch andere organische wie anorganische Verbindungen einsetzbar, die chemisch über den Beobachtungszeitraum stabil sind.

Solange sich noch kein stationärer Zustand eingestellt hat, lautet für diesen Fall die Lösung der Transportgleichung (Formel 2.25):

$$\frac{c}{c_0} = - \sum_{p=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2d(p+1) - x}{2\sqrt{D't}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{2pd + x}{2\sqrt{D't}} \right) \right] \quad (2.25)$$

Nach Einstellung des stationären Zustandes erfolgt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach dem ersten Fick'schen Gesetz aus Gleichung 2.26. Es gilt:

$$D_{\text{eff}} = - \left(\frac{\Delta Q}{A \Delta t} \right) / \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right) \quad (2.26)$$

Dabei ist ΔQ die Menge an Substanz i , die in der Zeiteinheit Δt durch die effektive Diffusionsfläche A einer Feststoffprobe der Dicke Δx transportiert wird. Δc ist der Konzentrationsunterschied zwischen konzentrierter und verdünnter Lösung.

2.1.3.2.3 Instationäre Diffusion

Im instationären Zustand diffundieren je nach Tiefe und Diffusionsdauer in gleichen Zeiteinheiten unterschiedliche Stoffmengen durch eine Feststoffprobe. Bei Versuchen im instationären Zustand erhält man lediglich bei nicht sorptiven Substanzen, wie z.B. beim Chlorid, den effektiven Diffusionskoeffizienten, D_{eff} , ansonsten jedoch den apparenten Diffusionskoeffizienten, D_a . Mit dem instationären Aufbau werden Ergebnisse schneller als mit dem stationären Aufbau erhalten. Darüberhinaus können mit dem instationären Aufbau Aussagen zur Sorptivität gewonnen werden. Im instationären Aufbau wird auch die ursprüngliche Oberflächenbelegung der Minerale und pseudomorphen Phasen weit weniger geändert, der gesamte Versuchsaufbau ist realitätsnäher.

Für die Bestimmung des Diffusionsverhaltens im instationären Zustand kommen grundsätzlich zwei verschiedene Versuchsanordnungen in Frage. Im ersten Fall - von WAGNER, 1992, als **1- oder 2-Kammeranordnung** bezeichnet - wird eine zylindrische Probe mit ihrer offenen Stirnfläche entweder einer Schadstofflösung ausgesetzt (**in-diffusion**, zur Bestimmung der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe wird die Feststoffprobe in entsprechend dünne Scheiben geschnitten) oder aber der Probekörper enthält bereits die Schadstoffe und das Wasser ist zu Versuchsbeginn unbelastet (**out-diffusion**, das Wasser wird in regelmäßigen Abständen analysiert).

Die zweite, grundsätzlich verschiedene Versuchsanordnung ist die **Halbzellen-Methode**. In diesem Fall wird ein unbelasteter Probekörper mit seiner Stirnfläche gegen einen mit den Schadstoffen kontaminierten Probekörper gesetzt, so daß die Schad-

stoffe von der einen in die andere Halbzelle migrieren können. Ein typisches Beispiel für die Halbzellen-Methode stellt der Röhrenversuch nach VAN DER SLOOT et al., 1989, dar (Abbildung 2.3). In diesem Fall wird in ein Rohr ein unkontaminierter Substratanteil und mit einem Stempel ein kontaminiertes Gegenstück eingebracht. Die Kontaktfläche wird mit Thullium als interface-marker gekennzeichnet. Nach einer vorgegebenen Lagerungsdauer wird das Material mit einem Stempel herausgepreßt und in Scheiben geschnitten. Die Scheiben werden extrahiert und die Schadstoffe bestimmt.

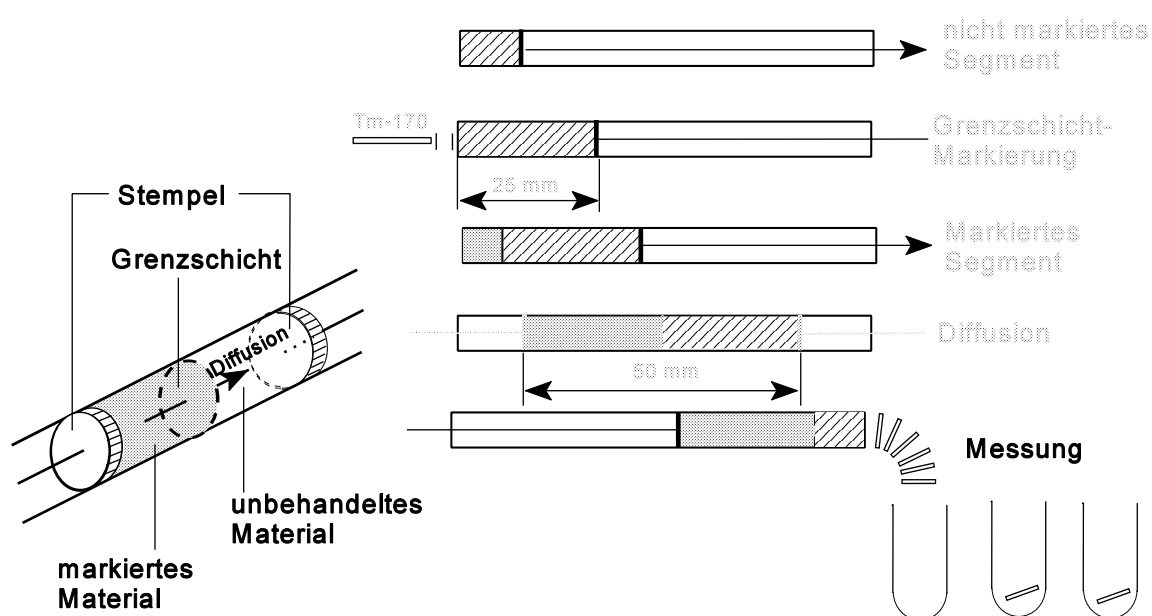


Abbildung 2.3 Schematische Ansicht der Diffusionsröhre und Durchführung der Messungen nach VAN DER SLOOT und DE GROOT, 1988

Bei einer anderen Varianten der Halbzellenmethode sind die Substrate in beiden Halbzellen unbelastet und der Schadstoff wird durch Einbringen einer sehr dünnen, mit dem Tracer imprägnierten Tonscheibe oder eines Filterpapiers zugegeben.

Aus Diffusionsversuchen werden Konzentrations-Zeit- bzw. Konzentrations-Ort-Diagramme erstellt, mit deren Hilfe der Diffusionskoeffizient errechnet werden kann. Die Diffusionskoeffizienten einer Spezies im jeweiligen Porenraummedium lassen sich aus den Konzentrationsprofilen ermittelt, indem für jede Versuchsgeometrie mit ihren Randbedingungen das zweite Fick'sche Gesetz analytisch gelöst wird. Die Diffusionskoeffizienten werden so lange iterativ variiert, bis die Summe der Abweichungsquadrate der Meßwerte von den theoretischen Erwartungswerten ein Minimum erreicht.

Für zahlreiche Diffusions-Szenarien finden sich die analytischen Lösungen bei CRANK, 1975. Zur Orientierung sollen in folgendem die Nummern der Lösungsgleichungen bei CRANK, 1975, mit angegeben werden. Für jede Randbedingung erhält man andere analytische Gleichungssysteme, auf deren Grundlage die Berechnungen durchgeführt werden.

Fall 1: Ein besonders einfacher Fall ist die 1- oder 2-Kammeranordnung mit Schadstoffen im Lösungsreservoir im hohen Überschuß (unendliche Schadstoffquelle) und einer vernachlässigbar geringen Konzentration am unteren Ende der Zelle (halbunendliche Geometrie). In diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient über Formel 2.27 bestimmt (CRANK, 1975, dort Gl. 2.45).

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \quad . \quad (2.27)$$

Dabei ist c die Konzentration in der Porenraumlösung am Ort x und zur Zeit t und c_0 die konstante Konzentration in der Porenraumlösung am oberen Ende des Feststoffkörpers (am Ort "x gleich Null").

Fall 2: Randbedingungen wie oben, Fall 1, jedoch mit erheblicher Konzentration am unteren Ende der Zelle (endliche Geometrie) (CRANK, 1975, dort Gl. 2.67) (Formel 2.28):

$$C = C_0 - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t/l^2] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad . \quad (2.28)$$

Fall 3: wie Fall 2, zusätzlich jedoch Schadstoffmenge im Reservoir begrenzt (CRANK, 1975, dort Gl. 4.45) (Formel 2.29):

$$C = C_{\infty} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+\alpha) \exp(-Dq_n^2 t/l^2)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \frac{\cos(q_n x/l)}{\cos q_n} \right] \quad . \quad (2.29)$$

Dabei sind die q_n die positiven Lösungen ungleich 0 für

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (2.30)$$

$\alpha = a/l$ ist das Verhältnis der Volumina der Lösung und des Probekörpers, und soweit ein Verteilungskoeffizient K_p zu berücksichtigen ist, gilt: $\alpha = a/K_p l$.

Die analytischen Lösungen der Transportgleichungen ergeben in den Fällen 1 bis 3 ohne Wendepunkt abfallende Konzentrations/Weg-Kurven, die sich asymptotisch der

x-Achse (Fall 1) bzw. der Konzentration an der Stelle $x=l$ (Fall 2 und 3) nähern. Soweit keine Sorption stattfindet, muß an der Stelle $x=0$ die Porenwasserkonzentration gleich der Konzentration in der Lösung sein. Typische Diffusionsprofile für die Fälle 1 (soweit die Konzentration C/C_0 an der Stelle $x=l$ nicht wesentlich von 0 unterschiedlich ist), sowie für die Fälle 2 und 3 finden sich in Abbildung 2.4. Die Profile zeigen die Konzentrationsverteilung eines idealen Tracers (ohne Berücksichtigung von Sorptivität und Impedanz) im Porenwasser innerhalb eines 20 mm starken Probekörpers nach einer Diffusionszeit von 14 Tagen und für verschiedene Diffusionskoeffizienten.

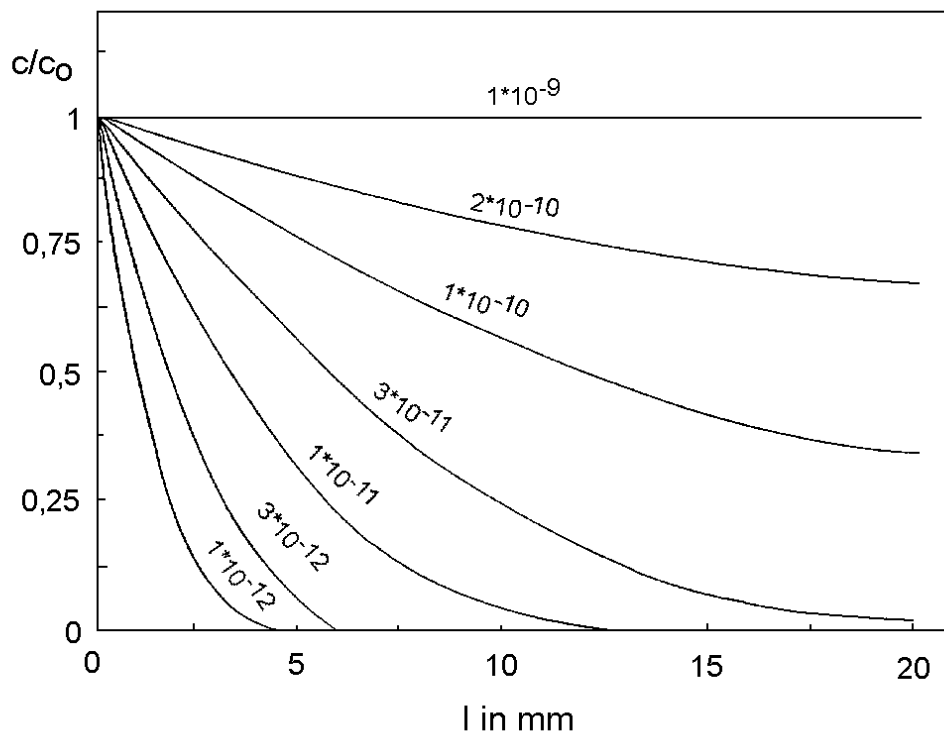


Abbildung 2.4: Diffusionsprofile, Fälle 2 und 3: Konzentrationsverteilung innerhalb eines einseitig an der Stelle $l=0$ mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ beaufschlagten Probekörpers nach 14 Tagen Diffusionszeit bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Fall 4: In zahlreichen Versuchen ergeben sich Diffusionsprofile, wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Dabei findet sich von der exponierten Stirnfläche ausgehend zunächst ein Plateau wie bei einem vollständigen Diffusionsausgleich. In je nach Material und Einlagerungsdauer unterschiedlicher Tiefe beginnt dann ein starker Konzentrationsabfall. Ein derartiges Diffusionsverhalten wird von CRANK, 1975, für folgenden Fall

beschrieben: Eine Folie wird einseitig einer elektrolythaltigen Lösung exponiert. Es kommt nicht nur zu einem diffusiven Massentransport durch die Folie, sondern darüber hinaus quillt sie stark auf. Dieses Quellen führt dazu, daß im gequollenem Bereich eine wesentlich schnellere Diffusion stattfindet als im noch nicht angegriffenen Bereich. Das führt zu einem diffusiven Ausgleich im gequollenem Bereich und einem typischen Diffusionsprofil im nicht gequollenem Bereich. Die Grenzfläche zwischen den beiden Zustandsbereichen schreitet mit der Zeit zur Tiefe hin als **moving boundary** fort. Für diesen Fall gibt CRANK, 1975, folgende analytische Lösung der Transportgleichung an (Formel 2.31):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}} \right] + \exp \left[\frac{xv}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}} \right] \right) \quad (2.31)$$

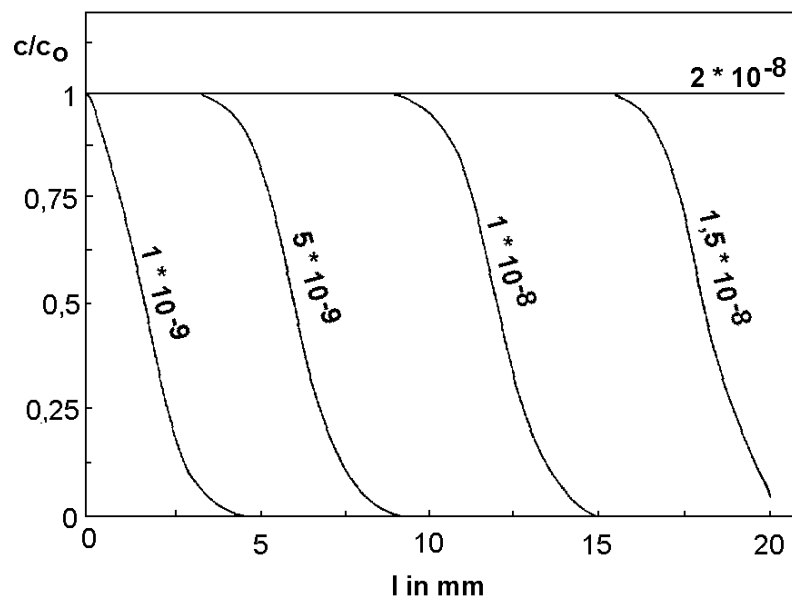


Abbildung 2.5: Diffusionsprofile, Fall4: (Moving boundary) Konzentrationsverteilung innerhalb eines einseitig an der Stelle $l=0$ mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ beaufschlagten Probenkörpers nach 14 Tagen Diffusionszeit bei einem Diffusionskoeffizienten von $5 * 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ und unterschiedlichen Geschwindigkeiten v der Bewegung der Grenzfläche.

Dabei enthält v einen Mobilitätsfaktor und stellt die Geschwindigkeit dar, mit der sich die Grenzfläche zwischen aufgequollenem und nicht beeinträchtigtem Material fortbewegt. Formal gleicht dies Transportgleichung im übrigen vollständig der eindimensionalen Konvektions/Dispersionsgleichung im halburendlichen Fall mit konstanter Konzentration an der Stelle $x=0$ (siehe Formel 2.8).

Fall 5: Halbzellenmethode; erste Halbkammer belastet, zweite unbelastet (CRANK, 1975, dort Gl. 4.58). Die Lösung der Transportgleichung findet sich in Formel 2.32, typische Diffusionsprofile in Abbildung 2.6.

$$C = C_0 \left\{ \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi h}{l} \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2) \cos \frac{n\pi x}{l} \right\} \quad (2.32)$$

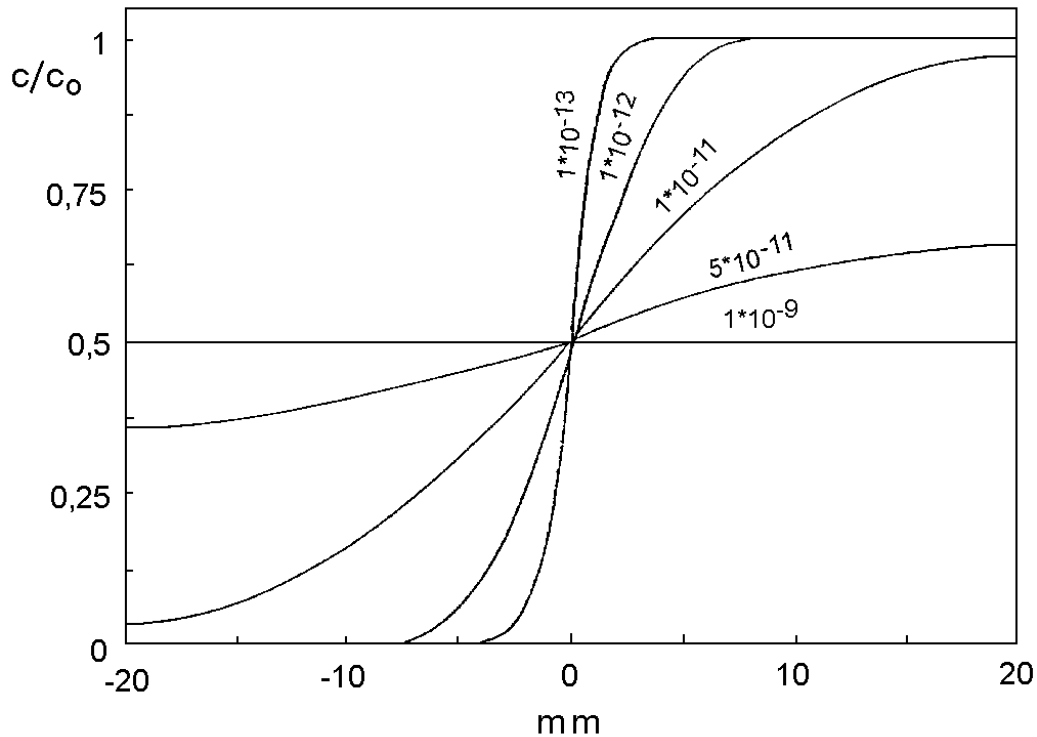


Abbildung 2.6: Diffusionsprofile, Fall 5 (Halbzellenanordnung): Konzentrationsverteilung innerhalb eines Probenkörpers nach nach 56 Tagen Diffusionszeit. Der Bereich zwischen $l=20$ mm bis $l=0$ war zu Versuchsbeginn gleichförmig mit mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ belastet.

Fall 6: wie Fall 5, jedoch beide Halbkammern mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 (z.B. schadstoffbelastete Kammer gestört, schadstofffreie Kammer ungestört eingebaut) (CRANK 1975: Gl. 3.45 und 3.46) Formel 2.33):

$$C_1 = \frac{C_o}{1 + k\sqrt{D_2/D_1}} \left\{ 1 + k\sqrt{D_2/D_1} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right\} ,$$

$$C_2 = \frac{kC_o}{1 + k\sqrt{D_2/D_1}} \operatorname{erfc} \frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}}$$
(2.33)

Bei diesem Fall bleibt das Verhältnis C_2/C_1 an der Stelle $x=0$ während der Versuchszeit konstant. Ein typisches Profil findet sich in Abbildung 2.7.

Fall 7: wie Fall 6, jedoch zusätzlich mit einem Diffusionswiderstand an der Trennfläche zwischen erster und zweiter Kammer (CRANK, 1975: Gl. 3.49 und 3.50.) (Formeln 2.34 und 2.35, Abbildung 2.8):

$$C_1 = \frac{C_o}{1 + \sqrt{D_2/D_1}} \left[1 + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \left\{ \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} + \exp(h_1 x + h_1^2 D_1 t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} + h_1 \sqrt{D_1 t} \right) \right\} \right] ,$$
(2.34)

$$C_2 = \frac{C_o}{1 + k\sqrt{D_2/D_1}} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}} - \exp(h_2 x + h_2^2 D_2 t) \operatorname{erfc} \left[\frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}} + h_2 \sqrt{D_2 t} \right] \right\} .$$

wobei gilt:

$$h_1 = \frac{h}{D_1} (1 + \sqrt{D_1/D_2}) ; \quad h_2 = \frac{h}{D_2} (1 + \sqrt{D_2/D_1}) .$$
(2.35)

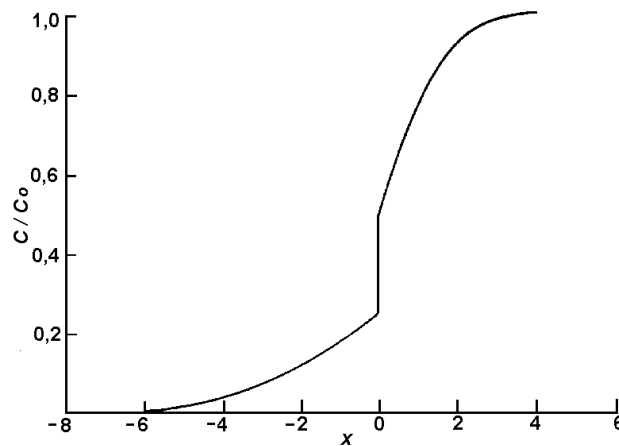


Abbildung 2.7: Diffusionsprofile, Fall 6 (Halbzellenanordnung, beide Halbkammern mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten): Konzentrationsverteilung innerhalb eines Probenkörpers. Der Bereich zwischen $l=40$ bis $l=0$ war zu Versuchsbeginn gleichförmig mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ belastet. $D_1 t = 1$; $D_2 t = 4 D_1$; $k=0,5$. Aus: CRANK, 1975

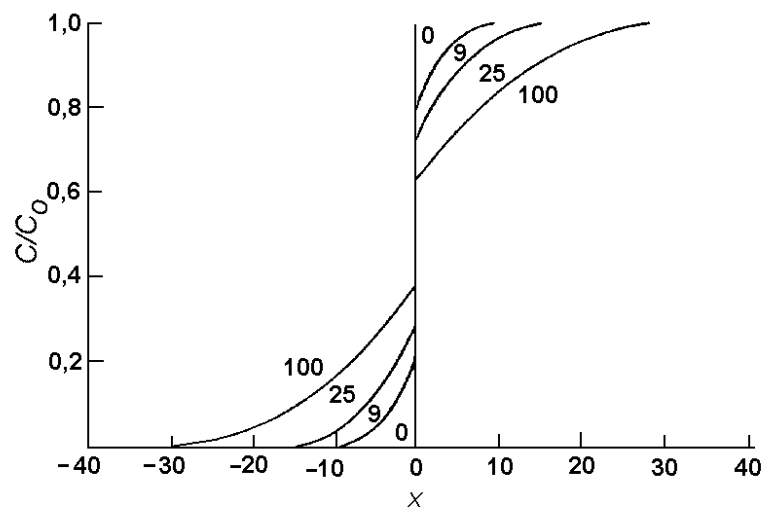


Abbildung 2.8: Diffusionsprofile, Fall 7 (Halbzellenanordnung, beide Halbkammern mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und mit einem Diffusionswiderstand in der Mitte): Konzentrationsverteilung innerhalb eines Probenkörpers. Der Bereich zwischen $l=40$ bis $l=0$ war zu Versuchsbeginn gleichförmig mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ belastet. Die Werte an den Kurven geben $D_1 t$ an. $D_1 t = D_2 t$; $h = 0,1 D_1$. Aus: CRANK, 1975

2.2 Biochemische Dauerbeständigkeit

2.2.1 Grundlagen

2.2.1.1 Aufbau und Zusammensetzung der reinen organischen Wirkstoffe (Modifizierungsreagenzien)

Gegenstand der Untersuchungen ist einerseits das **Distearyldimethylammonium (DSDMA)** sowie andererseits das **Propylsilan**. Beim Distearyldimethylammonium handelt es sich um eine quarternäre Ammoniumalkylverbindung (organisches Kation), die zur Belegung aufweitbarer Tonminerale (Bentonit) verwendet und in dieser gebundenen Form Baustoffmischungen zugesetzt wird.

Der hydrophile Teil dieses kationischen Tensids wird durch zwei Methylgruppen und ein positiv geladenes, zentrales Stickstoffatom gebildet. Zwei C₁₈-Stearylketten bilden den hydrophoben Teil des Moleküls (siehe Abbildung 2.9).

Chemische Formel: $(\text{CH}_3)_2 \text{N}^+ (\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$

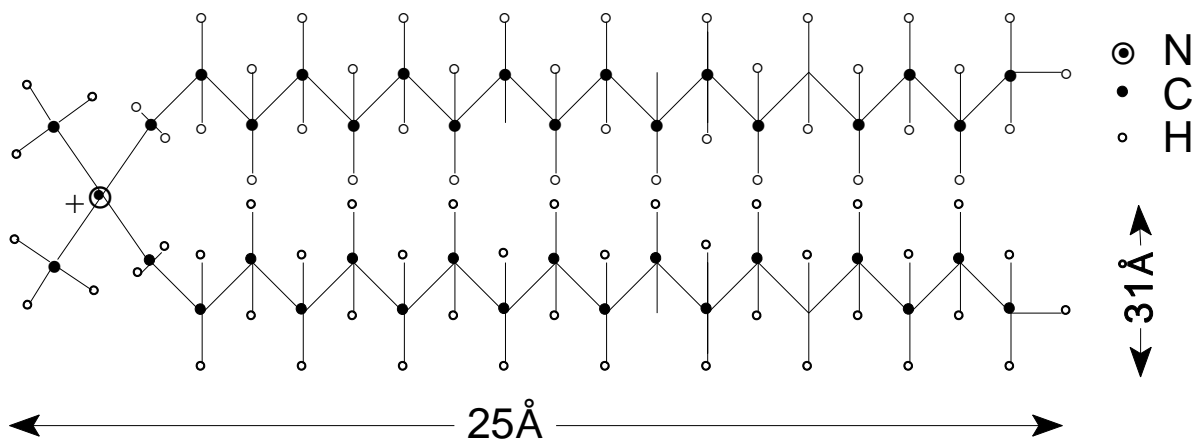


Abbildung 2.9: Strukturformel von Distearyldimethylammonium (DSDMA)

Die Länge des Moleküls beträgt ca. 25 Å (1 Å = 0,1 nm) und der Durchmesser einer Stearylkette ca. 3,1 Å. Daraus ergibt sich eine Stirnfläche von ca. 20 Å² bei einer größten Grundfläche von ca. 155 Å². Diese Maße bestimmen den Platzbedarf des Moleküls sowie die Aufweitung von Tonmineralzwischenschichten bei der Einlagerung in aufweitbare Dreischichtsilikate. In der Praxis kommt eine Verbindung mit C₁₆- und C₁₈-Alkylketten (Ditalkdimethylammonium) zum Einsatz.

Propylsilan wird als Trimethoxy-Propylsilan (s. Abbildung 2.10) Wasserglas zugesetzt und dient als Gelbildner. Es wird dabei in die Wasserglasmatrix eingebunden, die zur Abdichtung des Restporenvolumens in feststoffreichen, meist an alkalischen Bindemitteln freien Deponiebaustoffen dient.

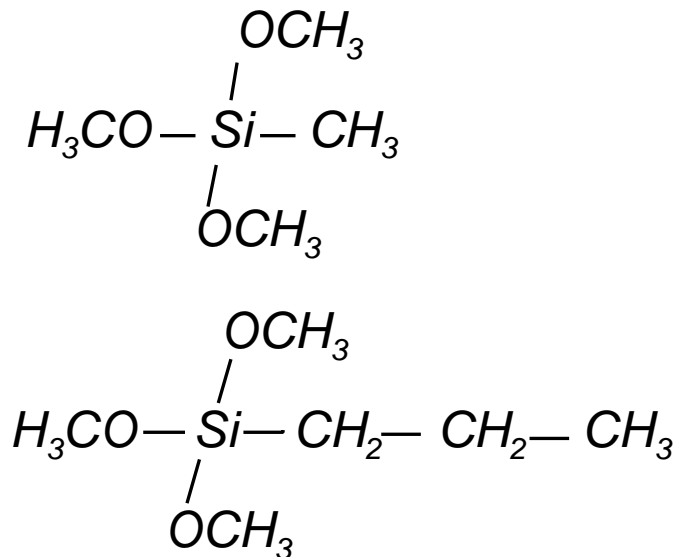


Abbildung 2.10: Struktur des Trimethoxy-Methylsilans (oben) und des Trimethoxy-Propylsilans (unten)

2.2.1.2 Assoziation von Ammoniumalkylionen mit aufweitbaren Dreischichttonmineralen

Die Belegung von Bentonit mit DSDMA erfolgt technisch entweder im kostengünstigen Trockenverfahren durch mechanisches Einkneten von DSDMA-Ionen in feuchten Bentonit, oder in einem Naßverfahren, indem DSDMA in entsprechenden Anteilen einer Bentonitsuspension zugegeben wird. In beiden Fällen werden die DSDMA-Moleküle mit ihrem polaren Teil fest an die negativ geladenen Oberflächen der Schichtpakete sorbiert (STOCKMEYER, 1992).

Der Platzbedarf eingetauschter Ammoniumalkylionen bewirkt eine Aufweitung der Tonmineralzwichenschichten. Die Stärke der Aufweitung ist nach LAGALY (1993) abhängig von der Ladungsdichte der Silicatoberflächen, der Länge (n_c) und Anzahl der Alkylketten, dem Grad der Belegung und sterischen Faktoren.

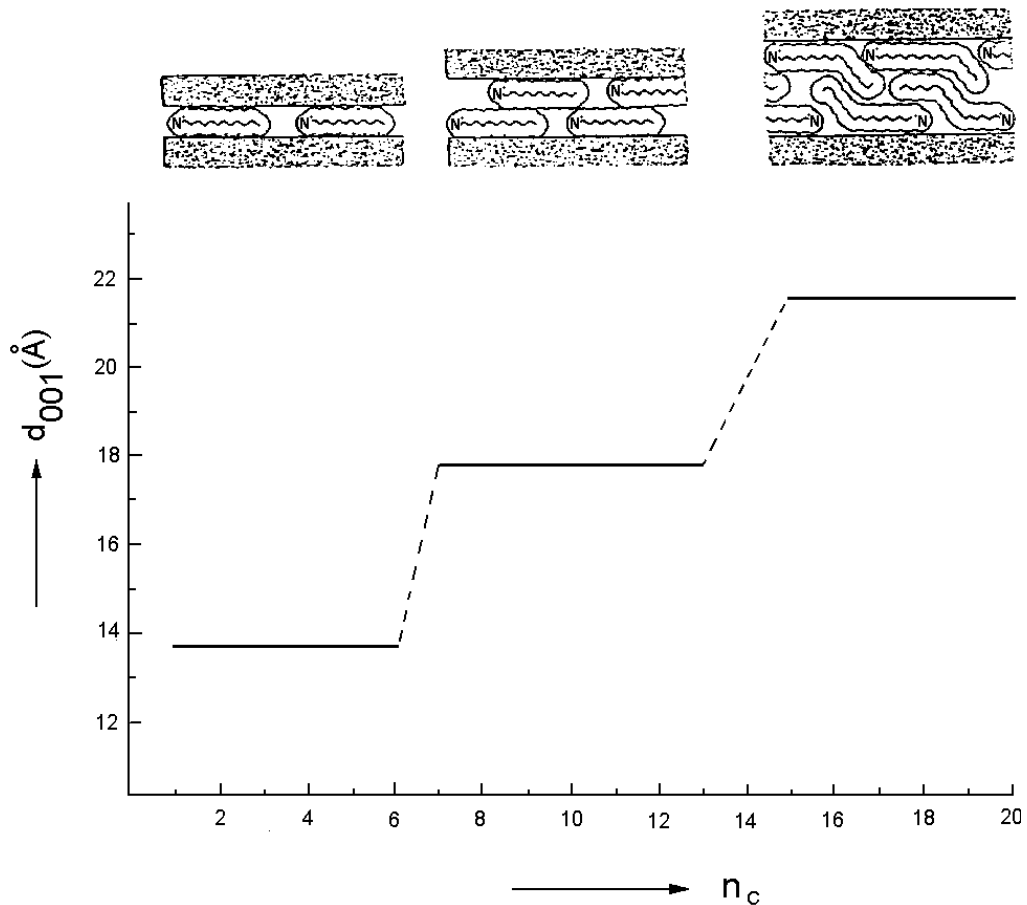


Abbildung 2.11: Änderung des Basisschichtabstandes d_{001} von Smectiten als Funktion der Alkylkettenlänge n_C eingetauschter Ammoniumalkylionen (nach LAGALY, 1993)

Der Schichtabstand von Smectiten als Gruppe der stark aufweitbaren Tonminerale, zu denen auch der Montmorillonit zählt, steigt stufenweise mit der Länge der Alkylketten an (Abbildung 2.11), weil sich die Ammoniumalkylionen parallel zu den Schichten anordnen. Hierbei bilden kurz-kettige Ammoniumalkylionen monomolekulare, länger-kettige bimolekulare und sehr langkettige pseudotrimolekulare Schichten (Abbildung 2.12 a-c). Ammoniumalkylionen mit zwei langen Alkylketten, wie z.B. DSDMA, können eine paraffinartige Anordnung ausbilden (Abbildung 2.12 d). Bei Tonmineralen mit geringer Schichtladung, wie z.B. Montmorillonit, wird dabei ein Winkel von $50-60^\circ$ zwischen Kettenlängsachse und Silicatschicht bevorzugt (LAGALY, 1993).

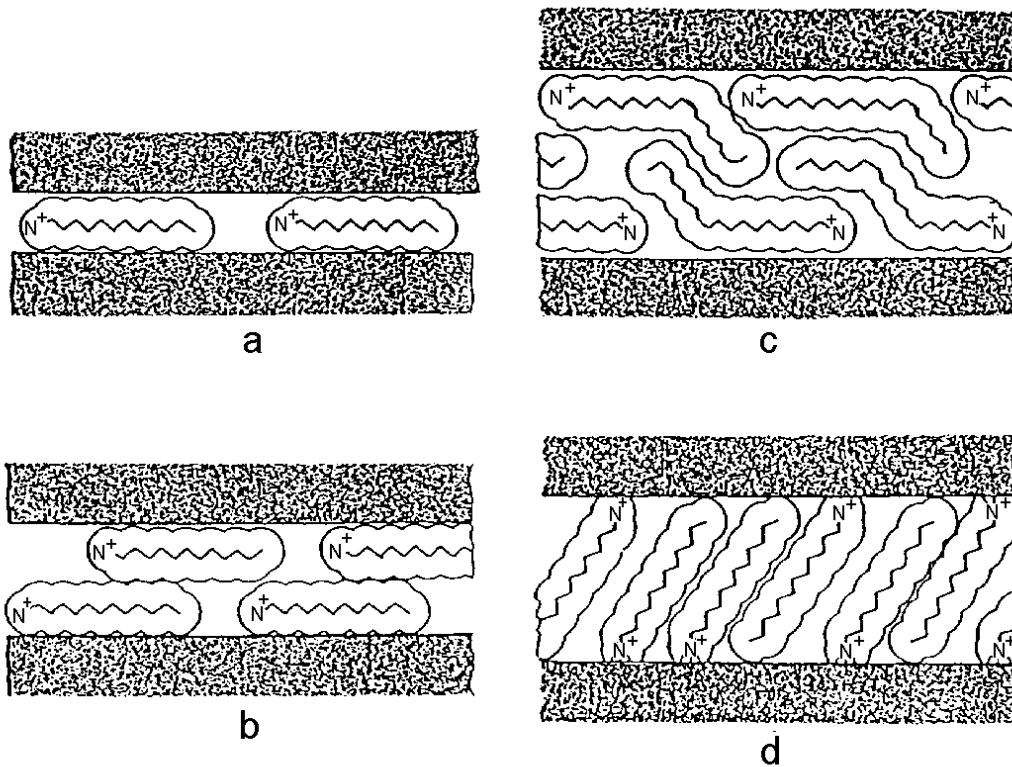


Abbildung 2.12: Anordnung der Ammoniumalkylionen im Schichtzwischenraum: a) monomolekular, b) bimolekular, c) pseudotrimolekular und d) paraffinartig (aus LAGALY, 1993)

Bei der Sorption von hydrophoben organischen Molekülen lagern sich diese an die Alkylketten der Ammoniumalkylionen in den Zwischenschichten an. Kleine Moleküle passen zum Teil in vorhandene Lücken und führen nicht zu einer zusätzliche Aufweitung der Tone. Größere polare Moleküle können infolge größeren Platzbedarfs eine zusätzliche Aufweitung bewirken. Die Ammoniumalkylionen können sich dabei in paraffinartigen Anordnung senkrecht ausrichten oder sogar eine bimolekulare Schicht senkrecht angeordneter Ammoniumalkylionen bilden (LAGALY, 1993).

2.2.1.3 Einbindung von Organosilan in die Wasserglasmatrix

Mit den Zusatzstoffen Propylsilan und Polyphosphat wird aus Wasserglas ein porenfüllendes silanmodifiziertes Hydrosilikatgel, das als Bindemittel und Porenfüller für feststoffreiche Dichtwandmassen eingesetzt wird und sich wie folgt zusammensetzt:

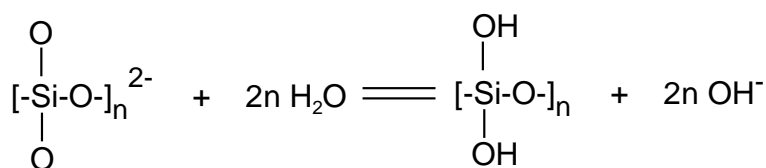
Tabelle 2.2.1: Zusammensetzung eines organosilanmodifizierten Hydrogels als Bestandteil einer feststoffreichen Dichtwandmasse (n. ORLIA 1993)

Bestandteil	Massenanteil
Polyphosphat (DWRA*)	0,12 %
Propylsilan (DWRB*)	0,24 %
Wasserglas (HK 30*)	1,60 %
Wasser	8,04 %

*Handelsbezeichnungen der Firma Hüls AG

Durch die Zusatzstoffe Propylsilan (Handelsbezeichnung: DWRB) und Phosphorsäure/Natriumdihydrogenphosphat (DWRA) wird aus Wasserglas ein beständiges Hydrogel. Sie dienen dazu, die Synärese (den Wasserverlust aus dem Wasserglas) langfristig zu unterbinden und die Stabilität gegenüber aggressiven Chemikalien zu erhöhen. Nach ORLIA (1993) hat sich in dieser Hinsicht als optimal erwiesen, wenn einem Gewichtsanteil Wasserglas 0.15 Anteile DWRB und 0.075 Anteile DWRA zugesetzt werden (Tabelle 2.2.1).

Wasserglas (Natriumpolysilikat-Sol) unterliegt in verdünnter wässriger Lösung der Hydrolyse. Es entstehen dabei kondensierte, kolloidal stabilisierte $(\text{SiO}_2)_n$ -Solteilchen (HASS und HITZE, 1988).



Bei Zusatz von Trimethoxy-Propylsilan (Ester der Alkyl-Kieselsäure) reagieren die Estergruppen ($\text{CH}_3\text{-O-}$) dieses Moleküls mit den OH-Gruppen der Polysilikat-Solteilchen unter Ausbildung einer -Si-O-Si- Bindung sowie unter Abspaltung von Methanol (CH_3OH). Der Propylrest reagiert nicht und wird gewissermaßen als Fremdkörper in die sich bildende Struktur mit eingeschlossen. Benachbarte OH-Gruppen bleiben ebenso erhalten, da eine Kondensation und Abspaltung von Wasser an diesen Störstellen nicht stattfinden kann. Der organische Rest wirkt der Tendenz des Wasserglases entgegen, ständig Wasser abzugeben um schließlich in einen kristallinen Stoff wie Opal überzugehen.

Über die Art der Einbindung des Phosphats liegen keine genaueren Angaben vor. Die OH-Gruppen des Hydrogenphosphats reagieren sowohl mit den Methoxygruppen des Trimethoxy-Propylsilans unter Abspaltung von Methanol als auch mit den OH-Gruppen des Wasserglases unter Abspaltung von Wasser. Phosphat wirkt ebenfalls als Störkomponente bei der Kristallbildung. Nach den in Kapitel 4.3 dargestellten Ergebnissen kommt es unter dem Einfluß von Phosphat zur Ausbildung einer wenig differenzierten Struktur, die zur Stabilisierung des Phosphat-Organosilan-Wasserglaskomplexes beiträgt.

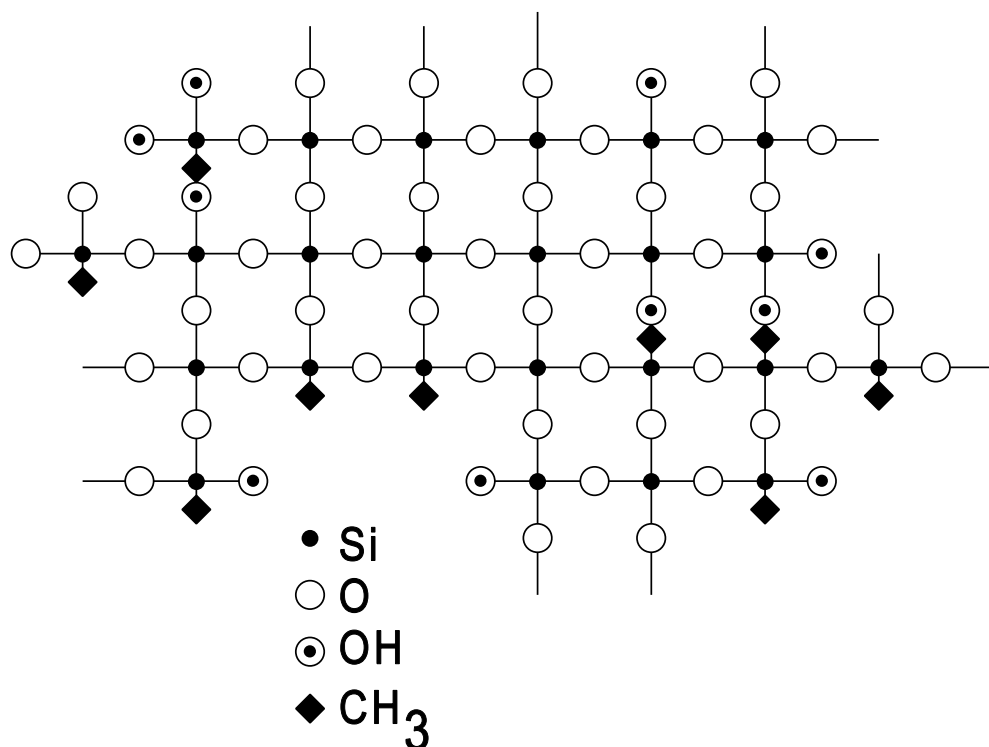


Abbildung 2.13: Zweidimensionales Modell eines organisch modifizierten Wasserglasgels ohne Phosphatzusatz

Die Struktur des sich bildenden organisch modifizierten Gels ist, jedoch ohne Berücksichtigung des Phosphatzusatzes, in Abbildung 2.13 dargestellt. Derartige partiell organisch-modifizierten Kieselsäure-Gele sind gegenüber aggressiven Chemikalien als sehr beständig anzusehen (HASS und ORLIA 1992). Die organische (Alkyl-) Komponente ist chemisch kovalent über eine Si-C-Bindung gebunden und dadurch nicht hydrolysierbar und aus dem Gel auswaschbar.

2.2.1.4 Biochemische Umsetzungsprozesse

2.2.1.3.1 Die abbauenden Mikroorganismen

Mikroorganismen sind maßgeblich für biochemische Umsetzungsprozesse von natürlichen und in der Biosphäre natürlicherweise nicht vorkommenden Stoffen (Xenobiotika) verantwortlich. Die mikrobielle Umsetzung erfolgt dabei durch ein kompliziertes Wechselspiel enzymatisch katalysierter Reaktionen und dient im allgemeinen der Energiegewinnung des Organismus und/oder der Gewinnung von Zwischenabbauprodukten (Metaboliten) zum Aufbau eigener Biomasse. Zu den abbauenden Mikroorganismen gehören Bakterien, Pilze und mycelbildende Strahlenpilze (Actinomyceten) (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1989).

Bakterien sind kleinste (0,5 - <3 µm), einzellige, schleimumgebene Organismen. Sie besitzen aufgrund ihrer Vielfalt und Verschiedenartigkeit ein breites Spektrum an Möglichkeiten zur Stoffumsetzung. Biochemische Umsetzungsprozesse bei sauerstoffarmen Bedingungen sind hauptsächlich auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen.

Pilze durchziehen den Boden mit ihrem Mycel (Pilzfäden), welches aus zylindrischen Hyphen von 3 - <10 µm Durchmesser besteht. Ihre Aktivität ist an das Vorhandensein von freiem Sauerstoff gebunden.

Strahlenpilze oder auch **Actinomyceten** sind Übergangsformen zwischen Bakterien und Pilzen und bilden ebenfalls ein weit verzweigtes Mycel mit Hyphen von ca. 1 µm Durchmesser. Ihre Zellstruktur entspricht der von Bakterien.

Die Fähigkeit, organisches Material abzubauen und als C- oder Energiequelle nutzen zu können, ist nach KÄSTNER et al., 1993) bei Mikroorganismen unterschiedlich ausgeprägt und milieuhabhängig:

- Einige Organismen können aufgrund ihrer enzymatischen Ausstattung nur spezifische Substrate verwerten, andere dagegen eine breite Vielfalt an Stoffen.
- Bei mehrstufigen Abbauvorgängen kann sowohl ein einziger Organismus alle nötigen Enzyme besitzen oder der Abbau kann durch das gemeinsame Wirken von Mikrobengemeinschaften erfolgen.
- Als biologisch nicht abbaubar geltende Stoffe können zum Teil in Gegenwart einer weiteren Substanz, die die nötigen Enzyme induziert, doch metabolisiert werden (Cometabolismus). Obwohl Mikroorganismen aus Cometabolismus keinen stoff-

lichen oder energetischen Nutzen ziehen können, ist dieser vermutlich der wichtigste Abbaumechanismus von Xenobiotika.

Als **Primärabbau** wird der erste Abbauschritt bezeichnet, nach dem die Ausgangssubstanz nicht mehr nachweisbar ist. Bei einem **funktionellen Abbau** hat ein Stoff seine spezifische Eigenschaft verloren; z.B. Verlust der Sorptionsfähigkeit für organische Substanzen von DSDMA durch Abbau der Alkylketten. Bei einem **vollständigen Endabbau (Mineralisation)** wird organisches Material zu einfachen anorganischen Verbindungen abgebaut. Dabei können unter aeroben Bedingungen Wasser, Kohlendioxid, Nitrat, Sulfat und Phosphat entstehen und unter anaeroben Bedingungen die entsprechenden reduzierten Verbindungen.

2.2.1.3.2 Milieubedingungen

Die Abbauleistungen von Mikroorganismen sind von verschiedenen Randbedingungen abhängig. Feuchte, Temperatur, Licht, Nährsalze und Substratkonzentration haben vor allem Einfluß auf die **Abbaugeschwindigkeit**, während sich die **Abbauwege** oft sehr stark in Abhängigkeit vom Sauerstoffangebot und vom pH-Wert ändern.

Feuchte:

Mikroorganismen benötigen Wasser zum Leben. In Böden ist das Porenwasser Transportmedium für Substrat, Nährstoffe und Abbauprodukte. Für Abbauprozesse in Böden durch Bakterien scheint eine Feuchte von 50-80 % der Wasserhaltekapazität optimal zu sein (KÄSTNER et al., 1993). Zu hohe Wassergehalte können dagegen die freie Diffusion von Luft behindern und zu anaeroben Zuständen führen.

Temperatur:

Die meisten Mikroorganismen haben ein Temperaturoptimum zwischen 10 °C und 40 °C, sind aber auch noch bei niedrigeren bzw. höheren Temperaturen aktiv. Die Bodentemperaturen in Mitteleuropa liegen relativ konstant bei 10 °C. In Deponien können Temperaturen von bis zu 70 °C auftreten. Untemperierte biologische Abbauprozesse werden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Nähr- und Mineralstoffe:

Bakterienbiomasse besteht im wesentlichen aus den Elementen C, O, H, N, S und P. Außerdem sind Ca, Fe, Mg, K sowie andere Nährelemente erforderlich, um das osmotische Gleichgewicht in den Zellen und deren Lebensfunktionen aufrecht zu erhalten. Diese Spurenelemente spielen zudem eine wichtige Rolle bei Stofftransportvorgängen in Zellen, durch Zellmembranen hindurch und als Cofaktoren für Enzyme. Verbindungen mit den genannten Elementen werden als Nährstoffe für das Wachstum und den Energiegewinn der Bakterien benötigt. Der erste fehlende Nährstoff wirkt sich limitierend aus.

Die im Grundwasser oder im Boden vorhandenen Stoffe reichen im allgemeinen zum Aufbau einer standortspezifischen Bakterienpopulation aus, sofern sie in einer für Bodenorganismen verfügbaren, also wasserlöslichen bzw. mobilisierbaren Form vorliegen. Außerdem ist eine biologisch abbaubare Kohlenstoffquelle erforderlich. Bei biologischen Abbauversuchen kann es nötig sein, dem abzubauenen Substrat zusätzliche Spurenelemente oder ein leicht umsetzbares Cosubstrat hinzuzugeben.

Sauerstoffangebot:

Mikroorganismen lassen sich in ihrem Verhältnis zu Sauerstoff in mindestens drei Gruppen unterteilen. Obligat aerobe Organismen sind auf das Vorhandensein von molekularem Sauerstoff (O_2) angewiesen, während obligat anaerobe Organismen nur in einem sauerstofffreien Milieu aktiv sind; für sie ist O_2 toxisch. Fakultativ anaerobe Mikroorganismen können sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von O_2 wachsen und zur Energiegewinnung die Atmung (O_2 -Anwesenheit) und/oder die Gärung (O_2 -Abwesenheit) einsetzen.

Viele aerobe Bakterien sind mikroaerophil; sie brauchen Sauerstoff, tolerieren aber nicht den Partialdruck der Luft (0,20 bar), sondern nur 0,01 - 0,03 bar (SCHLEGEL, 1985).

pH-Wert:

Das pH-Optimum von Mikroorganismen liegt im allgemeinen zwischen pH 6 und pH 8. In komplexen Böden mit unterschiedlichen pH-Werten, wachsen bei pH 5 vorwiegend Pilze, bei pH 8 vorwiegend Bakterien. Gegenüber kleinen pH-Schwankungen im Bereich von pH 6 bis pH 9 erweisen sich Bakterien als weitgehend unempfindlich (SCHLEGEL, 1985).

2.2.1.3.3 Abbaukinetik

Unter optimalen Bedingungen ohne limitierende Faktoren vermehren sich Bakterien durch Zweiteilung exponentiell. Das Bakterienwachstum in einem geschlossenen System ohne zusätzliche Zugabe von Nährstoffen oder Entnahme von Stoffwechselprodukten verläuft dagegen in mehreren Phasen, wie sie in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt sind. Der Verlauf des biologischen Abbaus ist mit dem Verlauf der Wachstumskurve nahezu identisch, wenn das abzubauen organische Material als C- oder Energiequelle für die Organismen nutzbar ist und wenn es das einzige Substrat ist.

1. **Anlauf- oder lag-Phase:**

Diese Phase umfaßt den Zeitraum zwischen der Animpfung und dem Erreichen der maximalen Teilungsrate. Die Dauer der Anlaufphase ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z.B. der Art und Herkunft der Impfkultur oder ob zur Anpassung (Adaption) an neue Umweltbedingungen neue Enzyme synthetisiert werden müssen.

2. **Exponentielle Phase:**

Diese Phase ist durch eine konstante maximale Teilungsrate gekennzeichnet, bei der die Wachstumsrate (μ) einer Kinetik 1. Ordnung entspricht. Nach SCHLEGEL (1985) ergeben sich für die Bakteriendichte (B) zum Zeitpunkt t und für die Verdopplungszeit t_d folgende Funktionen:

$$B = B_0 e^{\mu t} \quad (2.36)$$

$$t_d = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (2.37)$$

3. **Statische Phase:**

Der Übergang von der exponentiellen zur statischen Phase erfolgt allmählich durch Abnahme der Wachstumsrate bis hin zum Wachstumsstillstand infolge limitierender Faktoren. Eine Verringerung der Wachstumsrate kann in einer Abnahme der Substratkonzentration, in einer zu hohen Populationsdichte, zu niedrigem O_2 -Partialdruck oder in einer Anhäufung toxischer Stoffwechselprodukte begründet sein.

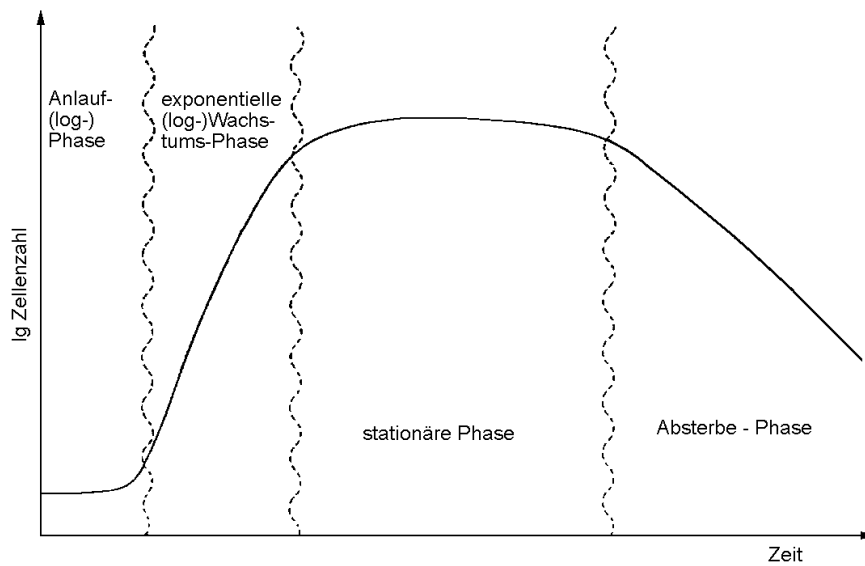


Abbildung 2.14: Schematische Wachstumskurve einer Bakterienkultur (aus WAGNER, 1988)

4. **Absterbe-Phase:**

Infolge weiterer limitierender Faktoren nimmt die Populationsdichte ab. Die Gesetzmäßigkeit und Dauer der Absterbe-Phase ist abhängig von den Mikroorganismen und den Milieubedingungen (SCHLEGEL, 1985).

2.2.1.3.4 Mikrobieller Abbau der eingesetzten Substanzen

Die mikrobielle Abbaubarkeit der organischen Modifizierungsmittel wurde unter Einsatz radioaktiv markierter Stoffe untersucht. So wurde Si-¹⁴C-markiertes **Propylsilan** und Methyl-C-markiertes **DSDMA** eingesetzt. Da aber auch der Alkylkettenabbau untersucht werden sollte und ein an den Alkylketten ¹⁴C-markiertes DSDMA nicht zur Verfügung stand, wurden Untersuchungen mit ¹⁴C-markiertem **Hexadecan** als Tracer durchgeführt. Dieses C₁₆-n-Alkan lagert sich, aufgrund hydrophober Wechselwirkungen, an die Alkylketten des DSDMA an (siehe Kapitel 4.3) und wird dort auf dieselbe Weise mikrobiell abgebaut wie die Stearylketten. Für methodische Voruntersuchungen wurde außerdem ¹⁴C-markierte **Glucose** verwendet.

a) Abbaubarkeit von Distearyltrimethylammonium

Im Gegensatz zu Ammoniumalkyl-modifizierten Bentoniten bzw. kompletten Baustoffmischungen ist der biochemische Abbau von reinen Ammoniumalkylverbindungen gut belegt. Distearyltrimethylammonium (DSDMA) ist aufgrund der großen Verbreitung als oberflächenaktive Substanz in der Waschmittelindustrie bereits mehrfach hinsichtlich seines Abbauverhaltens in Oberflächengewässern, Klärschlamm, Sedimenten und Böden untersucht worden. Eine zusammenfassende Übersicht über den Themenkomplex des biologischen Abbaus oberflächenaktiver Substanzen findet sich bei SWISHER (1987).

In Tabelle 2.2.2 sind einige Ergebnisse von durchgeführten Abbauprobungen mit DSDMA aufgelistet. Daraus geht hervor, daß DSDMA durch Mikroorganismen im allgemeinen rasch abgebaut wird. Je nach den Versuchsbedingungen beträgt die biologische Halbwertszeit oft nur wenige Stunden bis zu einigen Tagen. Es scheint aber auch Faktoren zu geben, die einen biologischen Abbau verhindern; MASUDA (1976), BALEUX (1977) und DEAN-RAYMOND (1977) konnten in ihren Versuchen z.T. keinen Abbau nachweisen (in SWISHER, 1987).

Von besonderer Bedeutung ist die Frage, ob die Sorption von DSDMA an Feststoffe einen Einfluß auf den mikrobiellen Abbau hat. Die Ergebnisse hierzu sind widersprüchlich. KZEMINSKI (1973, in SWISHER, 1987) fand einen erheblich verzögerten Abbau eines quarternären Ammoniumalkylbenzyls bei Zugabe von Schluff. Demgegenüber stellte LARSON (1983, in SWISHER, 1987) einen bemerkenswerten Anstieg der Abbaurate von DSDMA durch Zugabe von Gewässersedimenten fest: von 22 % (ohne Sediment) auf 66 % (mit Sediment) in 9 Wochen. Bei Abbauprobungen mit Belebtschlamm wird im allgemeinen von einer Sorption der Stoffe an die organische Substanz, und damit an den Ort der höchsten biologischen Aktivität ausgegangen.

Der biologische Abbau der Ammoniumalkylverbindungen erfolgt anschließend in sorbiertem Zustand (SWISHER, 1987).

Von SULLIVAN (1983, in SWISHER, 1987) wurden Untersuchungen mit radioaktiv markiertem DSDMA durchgeführt. Zur Bestimmung des Primärabbaus wurde die Methylene-Blau-Methode (MBM) angewandt, welche eine bewährte und empfindliche Nachweismethode für oberflächenaktive Substanzen ist. Der Endabbau wurde mit Hilfe von ^{14}C -markiertem DSDMA bestimmt, indem das bei vollständiger Mineralisation entstehende $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ aufgefangen und die Radioaktivität gemessen wurde. Durch Verwendung von drei unterschiedlich ^{14}C -markierten DSDMA-Verbindungen konnte geklärt werden, ob bzw. welche Gruppen des DSDMA-Moleküls bevorzugt biologisch umgesetzt werden. Eingesetzt wurde ^{14}C -DSDMA mit: ^{14}C -Kohlenstoff in den Methylgruppen ($[^{14}\text{C}]\text{-CH}_3$), an Position 1 der C_{18} -Alkylketten ($[\alpha\text{-}^{14}\text{C}]\text{-C}_{18}$) und statistisch gleichförmig in den Alkylketten verteilt ($[\text{U-}^{14}\text{C}]\text{-C}_{18}$) (siehe Tabelle x).

SULLIVAN (1983) arbeitete mit einem geschlossenen Belebtschlammverfahren mit einmaliger Zugabe des abzubauenen DSDMA und täglicher Zugabe von Zusatzsubstrat. Ein im Kreis geführter Luftstrom beförderte das beim biologischen Abbau entstehende $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ in Sorptionsflaschen und wurde gemessen. Innerhalb der ersten Tage verschwanden 95% des DSDMA aus der Lösung durch Adsorption an den Belebtschlamm und/oder durch Fällungserscheinungen. Innerhalb von 39 Tagen konnte ein Primärabbau von 60-80% und eine Mineralisation zu $^{14}\text{C}\text{-CO}_2$ (Endabbau) von 20-50% festgestellt werden. Die Methylgruppen wurden etwas schneller abgebaut als die Alkylketten, eine Anreicherung von Zwischenabbauprodukten (Metaboliten) fand nicht oder nur in geringem Maße statt.

Quarternäre Ammoniumalkylverbindungen sind zumeist bakterizid. Bereits Konzentrationen im ppm-Bereich können den bakteriellen Abbau erheblich vermindern. So zeigten Untersuchungen, daß Monostearyltrimethylammonium ($\text{C}_{18}\text{Me}_3\text{N}^+$) bei 10 ppm (LARSON, 1982) bzw. 20 ppm (MASUDA, 1976) nicht abgebaut wurde. Demgegenüber konnte RUIZ CRUZ (1979, in SWISHER, 1987) beobachten, daß die Zugabe von 5 ppm der von ihm eingesetzten quarternären Ammoniumverbindung zwar die Mikroorganismenpopulation um 50-75 % dezimiert, aber den Abbau nicht wesentlich beeinträchtigt. Ein Abbau ist sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen (bei letzteren erheblich langsamer) nachzuweisen.

Tabelle 2.2.2: Biologische Abbauraten für Distearyltrimethylammonium (nach SWISHER, 1987)

Abbau [%]	Bemerkung	Abbaumethode	Zeit	Analyse	Autor
0		In	10d	O ₂	Masuda 1976
23		"	25d	MBM	
91-93		B _{kon}	3h	MBM	May 1976, Neufahrt 1976
0		FW	30d	MBM	Baleux 1977
0		In	60d	O ₂	Dean-Raymond 1977
78		B _{kon}	3h	MBM	Gericke 1978
25		In	25d	MBM	Miura 1979
86		TK	-	MBM	Gericke 1982
99±12		"	-	¹⁴ C	
4		In	33d	CO ₂	Larson 1983
43	[U- ¹⁴ C]-C ₁₈	FW	74d	¹⁴ C-CO ₂	
66	" mit Sedimentzugabe	"	62d	¹⁴ C-CO ₂	
61	[α- ¹⁴ C]-C ₁₈	B _{bat}	39d	MBM	Sullivan 1983
>31	"	"	"	¹⁴ C-CO ₂	
81	[U- ¹⁴ C]-C ₁₈	"	"	MBM	
>31	"	"	"	¹⁴ C-CO ₂	
77	[¹⁴ C]-CH ₃	"	"	MBM	
>53	"	"	"	¹⁴ C-CO ₂	
73-92		B _{kon}	?	HPLC	Wee 1984

B_{bat} = Belebtschlamm, Batch oder diskontinuierlicher Betrieb

B_{kon} = Belebtschlamm, kontinuierlicher Durchflußbetrieb

FW = dieaway-Test mit Flußwasser

In = natürliches oder synthetisches Medium, angeimpft mit adaptierten oder nicht adaptierten Mikroorganismen

MBM = Metylen-Blau-Methode, Nachweisverfahren für oberflächenaktive Substanzen

TK = Tropfkörper

b) Abbauewege von DSDMA und Hexadecan

Bei der mikrobiellen Abbaubarkeit von DSDMA als organischer Komponente eines modifizierten Bentonits sind vor allem die Abbaumechanismen der langkettigen Kohlenwasserstoffe von Bedeutung. Ein biochemischer Abbau der fest an die Tonmineraloberflächen adsorbierten Methylgruppen des DSDMA ist weniger wahrscheinlich. Viel eher kann der Abbau des DSDMA an den leichter zugänglichen C₁₈-Alkylketten beginnen, dadurch zum Verlust der gewünschten Sorptionsfähigkeit für organische oder polare Stoffe führen und infolgedessen die Funktion der organisch modifizierten Bentonite in einer Deponie zunichte machen. Der mikrobiologische Abbau der Alkylketten von DSDMA erfolgt ebenso wie der Abbau langkettiger Alkane, z.B. Hexadecan, durch Oxidationsreaktionen, die durch Enzyme katalysiert werden (KÄSTNER et al., 1993). Im folgenden werden die für beide Stoffe geltenden Abbauewege dargestellt.

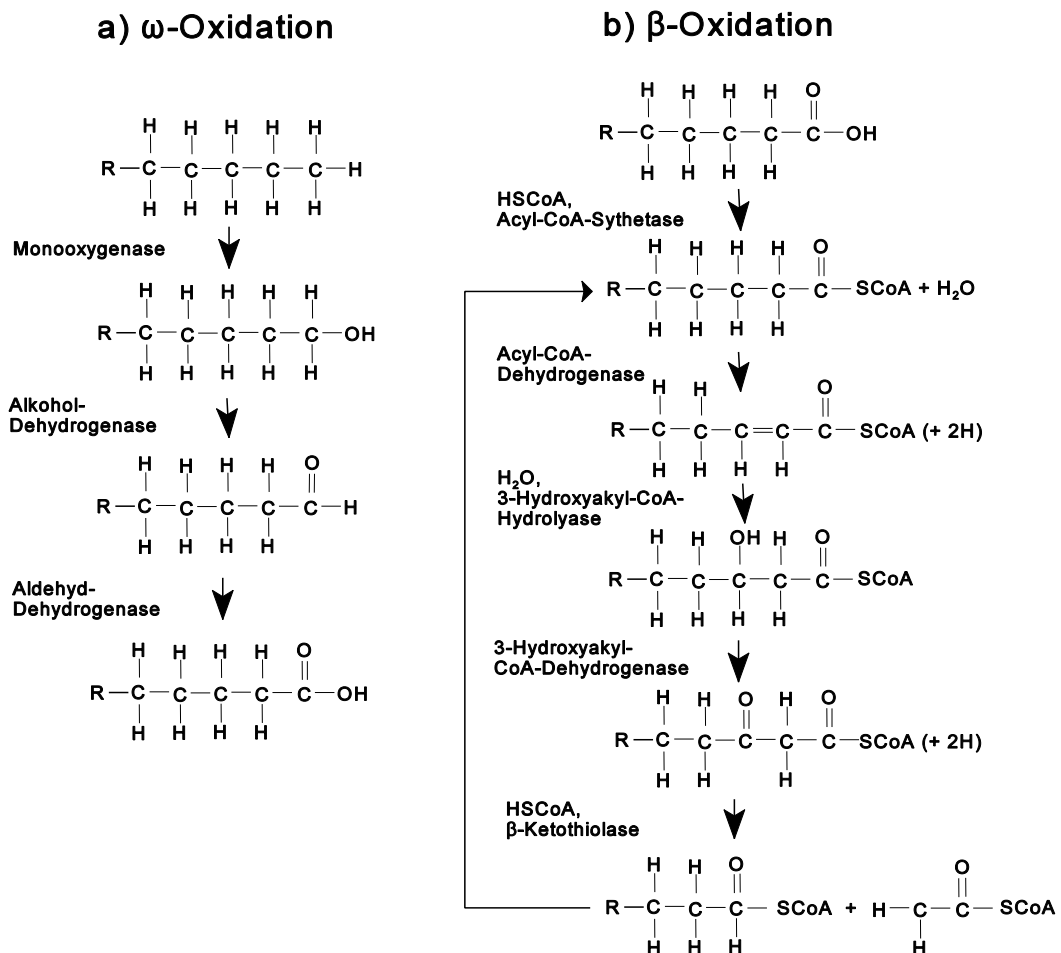


Abbildung 2.15: Zweistufiger Abbau von Alkylketten unter Angabe der katalysierenden Enzyme: a) ω -Oxidation mittels Monoxygenase, b) β -Oxidation zu Acetyl-CoA, (nach SWISHER, 1987 und SCHLEGEL, 1985)

Nach KÄSTNER et al. (1993) erfolgt als erster Abbauschritt zunächst die terminale oder auch ω -Oxidation. Hierbei wird die Alkylkette zuerst an der endständigen Methylgruppe (ω -Position) durch eine Oxydase hydroxyliert. Für diesen Schritt ist immer molekularer Sauerstoff erforderlich. Durch Weiteroxidation entsteht dann das entsprechende Aldehyd und letztendlich die entsprechende Carbonsäure. Die Reaktionen mit Angabe der beteiligten Enzyme sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

Im Anschluß an die ω -Oxidation erfolgt ein weiterer schrittweiser Abbau durch β -Oxidation. Mit Hilfe von speziellen Enzymen und des Coenzym A (HSCoA) wird in mehreren Einzelschritten letztendlich Essigsäure abgespalten, die in den intrazellulären Dicarbonsäuremetabolismus eingeschleust werden kann oder nach weiterer Oxidation der Energiegewinnung der Mikroorganismen dient. Der übriggebliebene Alkylrest kann wieder direkt in den Ablauf der β -Oxidation eingeschleust und somit, wie in Abbildung 2.15 dargestellt, weiter abgebaut werden (KÄSTNER et al., 1993).

c) Abbau von Glucose

Im Rahmen dieses Projekts wurde Glucose als ein biologisch leicht und schnell abzubauenendes Substrat eingesetzt, um durch Kurzzeitversuche grundsätzliche Aussagen über die Brauchbarkeit der verwendeten Abbaumethode zu erlangen. Die mengenmäßig auf der Erde überwiegenden Nährstoffe sind Polysaccharide, Cellulose und Stärke. Glucose ist der monomere Baustein dieser polymeren Verbindungen und von vielen Mikroorganismen nutzbar. Glucosemoleküle werden in die Struktur von Zellmembranen und Zellwänden eingebaut oder dienen als Energiespeicher. Für den Abbau von Glucose sind mehrere Wege bekannt, die an dieser Stelle aber nicht näher erläutert werden sollen. Glucose ist, neben Spurenelementen, eine gängige Komponente in Nährlösungen für biologische Abbauversuche (siehe SCHLEGEL, 1985).

d) Abbau von Organosilanen

Organosilanmodifizierte Binder (Gele) sind zwar hinsichtlich der baustoffphysikalischen Eigenschaften damit aufgebauter Baustoffe und der Dauerbeständigkeit gegenüber dem Angriff von Schadstoffen in Phase und in Lösung gut untersucht worden (HASS 1988). Die Beständigkeit solcher Baustoffe gegen mikrobiellen Angriff wurde dagegen bisher nicht geprüft. Auch zu den Organosilanen selbst lagen bisher im Gegensatz zu den Ammoniumalkylverbindungen kaum Untersuchungsergebnisse vor; so konnte HEINEN, 1978, feststellen, daß verschiedene Organosilane wie Tetraethoxysilan, Diethoxydimethylsilan u.a. von Bakterien als einzige C-Quellen genutzt wurden. Nach Kenntnis dieses Autors wurde aber an diesen Substraten seitdem nirgends weiter gearbeitet (HEINEN, 1990, persönliche Mitteilung).

3 Material und Methoden

3.1 Die eingesetzten Dichtwandmischungen

Die Materialien, Rezepturen und Anrührvorschriften für die Herstellung der Dichtwandmassen werden im folgenden beschrieben. Es handelte sich dabei um folgende Massen (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1: Bezeichnung und Kurzbeschreibung der Dichtwandmassen: Gesamtübersicht

Masse	Kurzbeschreibung der Masse
KT1	Feststoffangereicherte Einphasenmasse mit Organosilan zur Steuerung der Rheologie (Typ Gerolsheim GH 79C)
KT2	Konventionelle Einphasenmasse, Na-Bentonit-Zement
KT3	wie KT2, jedoch 3 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert
KT3A	wie KT2, jedoch 30 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert
KT4	Feststoffangereicherte Einphasenmasse, Fertigmischung I
KT5	Einphasenmasse auf Na-Bentonitbasis, Fertigmischung II
KT6	Betonähnliche Zweitmasse mit Kalksplitt und -mehl als Zuschlag
KT7	Zementfreie Zweitmasse mit Organosilan-Hydrogel als Bindemittel
KT7A	wie KT7, jedoch Sand und Kies durch Feinsand ersetzt
KT7B	wie KT7A, jedoch geringerer Feststoffanteil

KT1.- Feststoffangereicherte Einphasenmasse mit Organosilan zur Steuerung der Rheologie (Typ Gerolsheim GH 79C). Die Rezeptur KT1 entspricht weitgehend der Dichtwandmasse GH-79C, die erstmalig an der Sonderabfalldéponie Gerolsheim eingesetzt wurde (MÜLLER-KIRCHENBAUER et al., 1987). Die Rezeptur KT1 zählt zu den feststoffangereicherten Dichtmassen, bei denen der Feststoffgehalt mit rund 490 kg je m³ Suspension im Vergleich zu einer konventionellen Einphasensuspension mehr als verdoppelt werden konnte. Bei den eingesetzten Zuschlagstoffen handelt es sich einerseits überwiegend um gering quellende Bentonite auf Calciumbentonit-Basis sowie um den tonigen Füllstoff Secursol, andererseits um das nicht als Zement genormte hydraulische Dichtwandbindemittel Solidur 1039, das infolge des extrem hohen Gehaltes

an speziell ausgesuchten Hüttensanden einen hohen Widerstand gegen den chemischen Angriff von Sickerwässern sowie eine lange Verarbeitungszeit ermöglichen soll. Weiterhin enthält die Rezeptur KT1 einen geringen Anteil des Dichtwandreaktivs DWR-C auf Organosilanbasis (Trimethoxymethylsilan), das die aufbereitete Suspension zunächst verflüssigt und anschließend den Erstarrungsprozeß stark verzögert; dadurch wird die hohe Feststoffearbeitung überhaupt erst möglich. In der abgebundenen Dichtmasse sollen die silikatischen Feststoffoberflächen vom DWR-C hydrophobiert und durch das Organosilan-Coating besonders schadstoffstabil werden.

KT2.- Konventionelle Einphasenmasse, Natriumbentonit-Zement-Wasser-Gemisch. Die Rezeptur KT2 entspricht einer klassischen Einphasen-Dichtwandmasse, die aus den Komponenten Natriumbentonit, Zement und Wasser besteht. Der Feststoffanteil liegt bei 240 kg je m³ Suspension, die Dichte bei etwa 1,1 Mg/m³. Diese und ähnliche Rezepturen wurden bereits in vielen Fällen zur Abdichtung gegen Grundwasser, aber auch zur Sicherung von kontaminierten Standorten eingesetzt. Bei der Komponente Aquadur handelt es sich um einen Spezial-Hochofenzement HOZ 35L-NW-HS gemäß DIN 1164 mit über 70 % Hüttensandanteil.

KT3.- wie KT2, jedoch 3 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert. Die Rezeptur KT3 entspricht weitgehend der Mischung KT2, allerdings wurden 2 % des Natriumbentonits Tixoton CV 15 durch den organophilen Bentonit Tixosorb ersetzt. Die Variation der Rezeptur soll das Retardationsvermögen für organische Schadstoffe erhöhen. Prinzipiell kann auch die Dichtmasse KT3 den Einphasensuspensionen auf Natriumbentonit-Basis zugerechnet werden.

KT3A.- wie KT2, jedoch 30 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert. Bei der Masse KT3A wurde der Anteil des organophilen Bentonits Tixosorb im Vergleich zur Mischung KT3 erheblich gesteigert; 30 % des Natriumbentonits Tixoton CV 15 wurden durch den organophilen Bentonit Tixosorb ersetzt.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung unterschiedlich belegter organophiler Bentonite mit ¹⁴C-Markierung zur Verwendung in reiner Form oder zur Anmischung von Rezeptur KT3 bzw. KT3A für **Abbauversuche** wurde hochgereinigter Natriumbentonit eingesetzt, der von der Firma Südchemie, München, zur Verfügung gestellt wurde. Das Unternehmen setzt diesen Bentonit zur Herstellung von vollständig belegten organophilen Bentoniten für Spezialanwendungen ein. Das Material ist von Nicht-Tonmineralen und Verunreinigungen gereinigt und enthält hauptsächlich Na-Montmorillonit. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde vom Lieferanten mit 85 mmol_c/100 g angegeben und in einem eigenen Versuch experimentell mit 84 mmol_c/100 g bestätigt. In der Praxis wird zur Vergütung von organisch modifizierten Deponiebaustoffen der in

Tabelle 3.2 angegebene Tixoton CV 15 eingesetzt, ein Na-Bentonit geringeren Reinheitsgrades. Dieser ist als Tixosorb nicht vollständig, sondern nur zu 50 % seiner KAK mit DSDMA belegt.

KT4.- Feststoffangereicherte Einphasenmasse, Fertigmischung I. Dieses Material wird als fertig angemischtes pulverförmiges Produkt angeliefert und enthält als weitere Komponente lediglich das Anmachwasser. Der Feststoffgehalt der fertig angemischten Suspension beträgt 500 kg/m^3 ; es handelt sich demnach wie bei Masse KT 1 um eine feststoffangereicherte Masse. Eine Einzelstoffrezeptur liegt nicht vor. Die Masse enthält Ca-Bentonit und als Füllstoff wahrscheinlich Kalksteinmehl. Das Bindemittel ist wahrscheinlich ähnlich oder gleich demjenigen der Masse KT 1.

KT5.- Einphasenmasse auf Na-Bentonitbasis, Fertigmischung II. Auch für diese Fertigmischung liegt keine Einzelstoffrezeptur vor. Nach ihrem Verhalten handelt es sich um eine Na-Bentonit-Masse. Der Feststoffgehalt liegt wie bei den Massen KT2 bis KT3A bei etwa 230 kg/m^3 . Das Bindemittel ist besonders arm an Freikalk, was zu einer guten Verträglichkeit des Bindemittels mit dem Bentonit führen soll.

KT6.- Betonähnliche Austauschmasse für das Zweiphasenverfahren mit Kalksteinmehl und -splitt als Zuschlag. Bei dieser Masse handelt es sich um eine Neuentwicklung. Sie wurde konzipiert, um eine Masse zu erhalten, die eine hohe Resistenz gegen den Angriff saurer Schadstoffe haben soll. Säuren verursachen einen lösenden Angriff auf den Zementstein unter Bildung von leicht löslichen Calcium- Aluminium- und Eisensalzen sowie kolloidaler Kieselsäure. Um ein möglichst hohes Pufferungsvermögen gegen Säuren zu erhalten und die Zementauflösung zeitlich zu verzögern, wurde der Masse etwa 75 % Kalksteinmehl und -splitt beigegeben.

KT7.- Zementfreie Zweitmasse mit Organosilan-Hydrogel als Bindemittel. Die Rezeptur KT7 entspricht ebenfalls einer Zweiphasen-Dichtwandmasse (Austauschmasse). Sie zeichnet sich aus durch besonders hohen Feststoffanteil (90 %, darunter Kies, Sand, Steinkohlen-Flugasche und Tonmehl) und das Fehlen eines hydraulisch erhärtenden (z.B. zementöse) Bindemittels aus. Sie enthält keine quellfähigen Tone. Eine Wasserglas/Organosilan-Formulierung bildet ein organosilikatisches Hydrogel und wirkt als Bindemittel und Porenfüller. Diese Masse wurde bereits in mehreren Fällen zur Herstellung von Dichtwänden eingesetzt. Aufgrund des hohen Anteils an groben Bestandteilen wurde sie in dieser Form jedoch nicht für die Abbauersuche verwendet (s. KT7A und KT7B).

Das Tonmehl SSD enthält neben 41 % Kaolinit 47 % Quarz und 12 % Glimmer. Die Flugasche Steafill ist eine Elektrofilterasche aus dem Kraftwerk Herne, Block III und enthält als Hauptkomponenten 50,9 % SiO_2 , 26,6 % Al_2O_3 , 9,0 % C, 8,0 % Fe_2O_3 , 4,0 % K_2O und 2,4 % CaO. Das Wasserglas HK 30 ist ein Na-Wasserglas von der Firma Henkel. Die Komponenten DWRA (NaH_2PO_4) und DWRB (Trimethoxy-Propylsilan) wurden von der Firma Hüls AG bezogen.

KT7A.- wie KT7, jedoch Sand und Kies durch Feinsand ersetzt. Diese Rezeptur entspricht der Masse KT7, wobei jedoch der Sand- und Kiesanteil durch Feinsand ersetzt wurde. Die auf diese Weise stark vergrößerte Oberfläche des Feststoffanteils führte dazu, daß die Plastizität der Masse stark abnahm. Daher wurde sie in dieser und in leicht abgewandelter Form nur für Vorversuche zur mikrobiellen Abbaubarkeit von Glukose im Mehrkomponentensystem eingesetzt (s. Kap. 4.3.1).

KT7B.-wie KT7A, jedoch geringerer Feststoffanteil. Diese Rezeptur enthält die gleichen Komponenten wie KT7A, jedoch mit verringertem Feststoffanteil (81,8 %) und entsprechend höheren Anteilen an Wasser, Wasserglas und Zusatzstoffen. Ähnlich zusammengesetzte Formulierungen werden als Vergußmassen für z.B. Sohdichtungen eingesetzt (ORLIA, 1993).

Für die **Abbauversuche** wurden die in Tabelle 3.2 angegebenen und beschriebenen **Dichtwandformulierungen** eingesetzt. Teilweise wurden auch deren Einzelkomponenten (Bentonit, Wasserglas und Begleitkomponenten) sowie deren Mischungen in variierender Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung, Mischungsabfolge und Rührgerät und -zeit für die Dichtwandmischungen. D: Rührgerät Dispergierer (Ultra-Turrax); F: Flügelmischer.

Dichtwandmasse		Bestandteil	Masse, Gew.- %	Rührge- rät Drehzahl	Zeit min
KT1	Geroldsheim GH-79C mit reduziertem DWR-C-Anteil	Cebo-Bentonit	4,68	D 10000	10
		Calcigel	7,015	F 500	3
		Secursol 3301	11,70	F 500	3
		Solidur 1039	14,04	F 500	3
		Dynagrout DWR-C Wasser	0,115 62,45	F 500	10
KT2	konventionelle Natri- umbentonit-Mischung	Tixoton CV 15	3,45	D 10000	5
		Aquadur	17,29	F 1000	5
		Wasser	79,26		
KT3	wie KT2, jedoch 2 % des Bentonits als Tixosorb	Tixoton CV 15	3,39	D 10000	5
		Tixosorb	0,069	F 1000	3
		Aquadur	17,29	F 1000	2
		Wasser	79,25		
KT3A	wie KT2, jedoch 30 % des Bentonits als Tixosorb	Tixoton CV 15	2,415	D 10000	5
		Tixosorb	1,035	F 1000	3
		Aquadur	17,29	F 1000	2
		Wasser	79,25		
KT4	Fertigmischung I Feststoffangereichert	Solidur 275	38,02	F 1000	2
		Wasser	61,98	D 10000	2
KT5	Fertigmischung II Na-Bentonit-Mi- schung	DiWa-Mix Wasser	80,0 20,0	D 10000	5
KT6	Zwei-Phasenmi- schung mit Kalksplitt	Calcigel	2,69	F 500	3
		Kalksplitt	53,86	F 500	2
		Hehlen-Füller	21,72	F 500	3
		Solidur 1039	4,34	F 500	3
		Wasser	17,38		

Tabelle 3.2: Fortsetzung: Zusammensetzung, Mischungsabfolge und Rührgerät und -zeit für die Dichtwandmischungen. D: Rührgerät Dispergierer (Ultra-Turrax); F: Flügelmischer.

Dichtwandmasse		Bestandteil	Masse, Gew.- %	Rührgerät Drehzahl	Zeit min
KT7	Zwei-Phasen-System Dynagrout Originalmischung	Tonmehl SSD	13,00	F 500	*
		Flugasche	2,30	F 500	
		Sand (0-2 mm)	29,70	F 500	
		Kies (2-8 mm)	45,00	F 500	
		Wasserglas HK30	1,60	F 500	
		Dynagrout DWR-A	0,12	F 500	
		Dynagrout DWR-B	0,24	F 500	
		Wasser	8,04		
KT7A	wie KT7, Sand- und Kiesanteil jedoch durch Feinsand (Quarzmehl: 0,063-0,2 mm) ersetzt	Tonmehl SSD	13,00	F 500	*
		Flugasche	2,30	F 500	
		Feinsand	74,70	F 500	
		Wasserglas HK30	1,60	F 500	
		Dynagrout DWR-A	0,12	F 500	
		Dynagrout DWR-B	0,24	F 500	
		Wasser	8,04		
		KT7B	wie KT7A, jedoch fließfähiger durch verringerten Feststoffanteil	Tonmehl SSD	
Flugasche	3,00			F 500	
Feinsand	64,82			F 500	
Wasserglas HK30	2,90			F 500	
Dynagrout DWR-A	0,22			F 500	
Dynagrout DWR-B	0,44			F 500	
Wasser	14,62				

*1.) DWRA (NaH_2PO_4) und DWRB (Trimethoxypropylsilan) mit 2 % des Anmachwassers versetzen und solange rühren, bis keine Trübung und kein Methanolgeruch mehr vorhanden ist.

2.) Das restliche Wasser vorlegen, den Ton und die Flugasche zufügen und das ganze Gemisch mit dem Propellerrührer homogenisieren. Zu dieser Mischung dann unter Rühren etwas Feinsand geben (ca. 1/4 der Gesamtmenge). Dann die unter 1.) gelösten Chemikalien langsam unter Rühren zufügen. Anschließend wird das Wasserglas zugegossen und die Mischung wird flüssig. Nach intensivem Durchmischen (ca. 20 min) wird dann der restliche Sand untergerührt.

3.2 Herstellung der Dichtwandmischungen

Zur Herstellung der Dichtwandmassen wurden ein Dispergiergerät Ultraturrax und ein Rührwerk RW 20 DZM mit vierflügeligem Propellerrührer, beide IKA-Labortechnik, Staufan verwendet.

Zum Aushärten wurden die Dichtwandmassen in unten mit Klebeband verschlossene Kunststoffringe (Höhe: 40 mm, Durchmesser: 35 mm) gefüllt. Die Proben für die Sorptions- und Desorptionsversuche wurden unter Wasser gelagert. Bei den Proben für die Diffusionsversuche, bei denen das Anmachwasser bereits die Schadstoffe enthält, war diese Lagerung nicht möglich, weil sonst bereits während der Aushärteperiode die Schadstoffe entwichen wären. Hier wurden die Dichtwandmassen in einer feuchten Kammer (mit feuchten Tüchern ausgelegten verschlossenem Glasbehälter) gelagert.

Für die Mischung KT6 wurden beim Kalksplitt die größeren Partikel (>2 mm) abgesiebt, um bei der geringen Größe der Probekörper eine möglichst homogene Probe zu erhalten. Der Siebdurchgang wurde beim Anmischen in den für das Grobkorn vorgesehenen Mengen zugeschlagen.

Nach 28 Tagen Lagerung ist die Aushärtung der Proben weit fortgeschritten, und sie wurden nach dieser Aushärtezeit für die einzelnen Versuche aufbereitet.

Für die Abbauprobe wurde das Material nach dem Anmischen in zylindrische, einseitig geöffnete Kunststoffformen gefüllt (Durchmesser: 46 mm, Höhe: 20 mm) und zur Aushärtung über einen definierten Zeitraum in einer Feuchtekammer gelagert. Nach Aushärtung wurden die Probekörper für die unterschiedlichen Abbauprobe entweder in der Form belassen oder aus der Kunststoffform entfernt und zermörsert, um anschließend mit dem jeweils verwendeten Medium (Sand oder Kompost) überschichtet oder vermischt zu werden.

3.3 Hilfsstoffe für Reaktorversuche

Bei den biologischen Abbauprobe in Reaktorgefäßen wurde als Trägermaterial zunächst **Normsand**, im fortgeschrittenen Stadium des Projekts dann **Feinsand** eingesetzt. Mit der Verwendung eines Trägermaterials sollten stets gleiche physikalische Bedingungen wie ausreichende Durchlüftung und definierte Oberflächen für den jeweiligen Substratabbau gewährleistet sein. Der Normsand wurde als CEN-Normsand, entsprechend der Europäischen Norm EN 196-1 (DIN 1164) von der Normsand GmbH, Beckum, bezogen und enthält einen Massenanteil an Siliciumdioxid von mindestens

98 % mit einem Korngrößenspektrum zwischen 0,08 und <2,00 mm. Die genaue Korngrößenverteilung ist der angegebenen Norm zu entnehmen. Die maximale Wasserhaltekapazität wurde mit $WK_{\max} = 18,5 \%$ bestimmt. Der Feinsand wurde von der gleichen Firma bezogen und bestand ausschließlich aus der Feinsandfraktion (0,063 - 2 mm). Aufgrund der engeren Korngrößenverteilung (größere Homogenität) wurden mit letzterem höhere Reproduzierbarkeiten bei der Bestimmung von Restaktivitäten im Gemisch Trägermaterial/Baustoff erzielt als mit Normsand.

Als Trägermaterial und gleichzeitig Co-Substrat für Abbauversuche mit Substratkonzurrenz wurde anstelle von Sand 6 Monate gereifter **Kompost** aus Garten- und Grünabfällen verwendet. Das Material wurde von der Kompostierungsanlage Hamburg-Wilhelmsburg bezogen.

3.4 Auswahl der verwendeten Schadstoffe

Für die experimentellen Untersuchungen wurden stellvertretend für die Vielzahl an organischen umweltrelevanten Schadstoffen fünf "Modellsubstanzen" ausgewählt. Kriterien für deren Auswahl waren ein voraussichtlich möglichst unterschiedliches Sorptionsverhalten, eine möglichst geringe Toxizität und eine einfache Handhabung unter Laborbedingungen, ihr Vorkommen als umweltrelevante Schadstoffe sowie auch ihre Verfügbarkeit als ^{14}C -markierte Verbindungen.

Im Hinblick auf ihre physikochemischen Eigenschaften lassen sich organische Stoffe in folgende Kategorien einteilen:

Unpolare flüchtige bis nicht flüchtige Stoffe.- In dieser Gruppe variiert die Stärke der Sorption sehr stark. Toluol beispielsweise wird an Tonmineralen nicht oder nur sehr gering sorbiert, Hexachlorbenzol dagegen wird meist sehr stark sorbiert. Als wichtigste Stoffeigenschaft bestimmt hier die Wasserlöslichkeit das Maß der Sorption. Je geringer die Wasserlöslichkeit, desto stärker ist die Sorption.

Polare, nicht ionische Stoffe.- Es handelt sich um eine sehr heterogene Stoffgruppe mit stark polaren Substituenten (z.B. Hydroxyl-, Carbonyl- Carboxyl- Nitro- oder Thiogruppen). Das Sorptionsverhalten ist sehr unterschiedlich; einerseits wird häufig (z.B. bei kurzkettigen Alkoholen und Carbonsäuren) keinerlei Sorption an geogenen Oberflächen gemessen, andererseits kommt es z.B. bei Formaldehyd durch kovalente Bindungen an organischen Bestandteilen der Sorbenten zu einer extrem starken, "irreversiblen Sorption". Zu beachten ist auch die Reaktivität der Sorbate; das recht gut untersuchte Parathion ist auf Grund seiner Nitro- und Thio-Gruppe in der Lage,

Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. In alkalischen Baustoffen hydrolysiert es jedoch rasch zu p-Nitrophenol und ist allenfalls sehr gering sorptiv. Aus der Stoffgruppe der polaren Substanzen wurde hier keine Modells substanz für die Untersuchungen ausgewählt.

Saure Schadstoffe.- Die Sorption dieser Stoffe ist stark pH-abhängig. Die Säureanionen werden von den ebenfalls negativ geladenen Tonpartikeln abgestoßen, so daß sie kaum oder nicht gebunden werden. Erst wenn mit sinkendem pH-Wert die Zahl der undissoziierten Moleküle zunimmt, kommt es auch zur Sorption.

Kationische Substanzen und organische Basen.- Diese Stoffe werden stark an die negativ geladenen Tone gebunden. Die Bindung ist besonders fest an inneren Tonoberflächen. Beim Montmorillonit sind die Wechselwirkungen so stark, daß die Zwischenschicht bis auf die Molekülgröße des Sorbates zusammenschumpft und das Hydratwasser entweicht. Das so in die Tonstruktur eingelagerte Sorbat wird praktisch irreversibel gebunden [8].

Für die experimentellen Untersuchungen wurden folgende Modells substanz ausgewählt.

- **2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)** als Vertreter der organischen Säuren.
- **Toluol** als Vertreter der BTEX-Aromaten,
- **1,1,2-Trichlorethan** aus der Klasse der LCKW.

Toluol und 1,1,2-Trichlorethan sind leicht flüchtig und relativ gut wasserlöslich. Daher wird eine eher geringe Sorption erwartet.

- **1,2-Dichlorbenzol** als Vertreter der CKW

Dieser Schadstoff ist als wesentlich sorptiver einzustufen, wie sich anhand einiger chemisch-physikalischer Kennwerte (z.B. Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser, Adsorptionskoeffizient) ableiten läßt.

- **Anthracen** als Vertreter der schwerflüchtigen lipophilen Substanzen.

Anthracen ist schwerflüchtig, gering wasserlöslich und dürfte daher von den Modells substanz die höchste Sorptivität besitzen.

3.5 Verwendete Chemikalien

3.5.1 Radioaktive Stoffe

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-Carboxy-¹⁴C : Sigma Chemie, Deisenhofen. Produkt-Nr. D 8274, Reinheit >98 %, spezifische Aktivität 2,07 GBq/mmol.

Toluol-Ring-UL-¹⁴C: Sigma Chemie, Deisenhofen. Produkt-Nr. 31,435-8, Reinheit >98 %, spezifische Aktivität 377 MBq/mmol.

1,1,2-Trichlor[U-¹⁴C]ethan: Amersham Buchler, Braunschweig. Produkt-Nr. CFQ.4172, radiochemische Reinheit 97 %, spezifische Aktivität 962 MBq mCi/mmol.

1,2-Dichlor[U-¹⁴C]benzol: Amersham Buchler, Braunschweig. Produkt-Nr. CFQ.5588, radiochemische Reinheit 98,2 %, spezifische Aktivität 1,55 GBq/mmol.

(9)-¹⁴C-Anthracen : Amersham-Buchler, Braunschweig. Produkt-Nr. CFA 337, spezifische Aktivität 559 MBq/mmol.

¹⁴C-2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, ¹⁴C-Toluol, ¹⁴C-1,1,2-Trichlorethan und C-Anthracen sind in Ethanol, ¹⁴C-1,2-Dichlorbenzol in Methanol gelöst.

D-[U-¹⁴C]-Glucose: Amersham Buchler, Braunschweig. Radiochemische Reinheit 99,6 %, spezifische Aktivität 600 MBq/mmol, Lösungsmittel H₂O mit 3 % Ethanol.

[1-¹⁴C]-Hexadecan: Sigma Chemie, Deisenhofen, spezifische Aktivität 185 MBq/mmol, Lösungsmittel Toluol.

¹⁴C-Distearyl-dimethylammonium (für die Versuche zur Abbaubarkeit der Methylgruppen) als Distearyl-di-[¹⁴C]-methylammoniumbromid (DSDMA): Hoechst, Frankfurt. spezifische Aktivität 176 MBq/mmol, radiochemische Reinheit 98 %, Lösungsmittel Isopropanol.

Trimethoxy-[1-¹⁴C]-Propylsilan: Amersham Buchler, Braunschweig; von der HÜLS AG, Rheinfelden, zur Verfügung gestellt. Die radioaktive Markierung befindet sich an demjenigen C-Atom, welches mit dem Si-Atom verbunden ist. Spezifische Aktivität 20,8 MBq/mmol, radiochemische Reinheit 97,8 %, Lösungsmittel inaktives Trimethoxy-Propylsilan.

Natrium-[³⁶Cl]-Chlorid: Amersham Buchler, Braunschweig. Spezifische Aktivität 26,8 MBq/mmol_{Cl}, Lösungsmittel H₂O.

3.5.2 Inaktive Stoffe

1,1,2-Trichlorethan : Aldrich Chemie, Steinheim. Produkt-Nr. T 5,475-5, Gehalt 98 %.

1,2-Dichlorbenzol: Merck-Schuchardt, Hohenbrunn. Artikel-Nr.803238, Gehalt >98 %.

Lithiumbromid : E. Merck, Darmstadt. Artikel-Nr. 5669, Gehalt >99,0 % (reinst).

Distearyldimethylammonium (DSDMA): Für die Herstellung unterschiedlich belegter organophiler Bentonite sowie zur Verwendung in reiner Form bei Abbaueversuchen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

a) Genamin[®]-Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC), Hoechst, Frankfurt; dieses Präparat wird auch in der Praxis zur Herstellung von organophilen Bentoniten verwendet und besitzt hauptsächlich C₁₈-Alkylketten; nach Informationen des Herstellers können allerdings auch C₁₆-Alkylketten im Produkt vorliegen.

b) Distearyldimethylammoniumbromid (DSDMAB) der Reinheit 'zur Analyse', Fluka Chemie, Buchs/CH.

DSDMAC wurde als Träger in Verbindung mit dem Alkylkettentracer ¹⁴C-Hexadecan, DSDMAB dagegen zusammen mit dem Tracer Methyl-¹⁴C-DSDMA verwendet.

n-Hexadecan: Merck, Darmstadt, Art. 820633. Das C₁₆-Alkan wurde bei der Herstellung einiger organophiler Bentonite eingesetzt. Röntgenographische Untersuchungen sollten klären, ob Hexadecan mit in die Tonmineralzwischenschichten eingelagert wird und sich somit als Tracer eignet.

Trimethoxymethylsilan (DWR): Diese Substanz wurde als DYNAGROUT DWR-C von der Firma Hüls AG, Rheinfelden, bezogen.

Trimethoxy-Propylsilan (DWR-B): Diese Substanz wurde als N-Propyltrimethoxysilan, DYNAGROUT DWR-B, von der HÜLS AG, Rheinfelden, bezogen (EEC-No. 213-926-7, UN-Nr. 1993, VbF: AII).

Natriumdihydrogenphosphat (DWR-A): Diese Substanz wurde als Polyphosphat, DYNAGROUT DWR-A, ohne weitere Herstellerangaben von der HÜLS AG, Rheinfelden, bezogen.

Für die Durchführung der Abbauprobungen (Betrieb der Reaktoren und Aufbereitung der Feststoffproben) wurden zusätzlich folgende **Chemikalien** verwendet: Natronlauge zur Analyse (Merck, Art. Nr. 6498); Salzsäure 32 %ig zur Analyse (Merck, Art. Nr. 1.00319); Paraffin flüssig (Merck, Art. Nr. 7162); Chloroform zur Analyse (Merck, Art. Nr. 2445).

Alle weiteren verwandten Chemikalien sind, soweit nicht anders vermerkt, Produkte der Fa. E. Merck, Darmstadt und haben den Reinheitsgrad "zur Analyse".

3.6 Messung der Radioisotope

Der Einsatz ^{14}C -markierter Schadstoffe für die Versuche bietet den Vorteil einer einfachen Analytik mit einer besonders hohen Empfindlichkeit. Somit ist auch ein Nachweis geringer Konzentrationen relativ einfach möglich. Die chemischen Eigenschaften der ^{14}C -markierten Substanzen unterscheiden sich nicht gegenüber unmarkierten, so daß auch keine Unterschiede im Sorptions- oder Diffusionsverhalten der eingesetzten Stoffe zu erwarten sind. Die Halbwertszeit von ^{14}C beträgt 5760 Jahre. Dadurch tritt auch bei längerer Versuchsdauer kein nennenswerter Substanzverlust durch Zerfall auf. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß nur die Konzentration der ^{14}C -Atome bestimmt werden kann. Dadurch ist eine Aussage, ob es während der Versuche möglicherweise zu einer Metabolisierung der eingesetzten Schadstoffe kommt, nicht ohne weiteres möglich.

Das Prinzip der Szintillations-Spektrometrie besteht darin, daß die ausgestrahlten β -Teilchen mit bestimmten Molekülen zusammenstoßen, die dabei Licht aussenden. Die radioaktive Substanz wird in einem Szintillationscocktail, der aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem Szintillator besteht, gelöst oder suspendiert. Es kommt zu Kollisionen zwischen den emittierten β -Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen, wobei das Lösungsmittelmolekül eine bestimmte Energiemenge aufnimmt und in einen angeregten Zustand übergeht. Die Zusammenstöße wiederholen sich so oft, bis das β -Teilchen soviel Energie verloren hat, daß es eingefangen wird. Die aufgenommene Energie kann entweder auf ein anderes Lösungsmittelmolekül übertragen oder als Phosphoreszenz abgestrahlt werden. Diese Strahlung hat eine sehr kurze Wellenlänge (260-340 nm) und wird vom Gerät nicht gemessen. Der Szintillationscocktail enthält deshalb eine zweite Komponente, den Szintillator. Der Szintillator ist eine fluoreszierende Verbindung, die die Phosphoreszenz-Strahlung des Lösungsmittels aufnimmt und Licht einer höheren Wellenlänge (340-400 nm) aussendet. Diese Fluoreszenzstrahlung kann vom Szintillationszähler verarbeitet werden (COOPER, 1981).

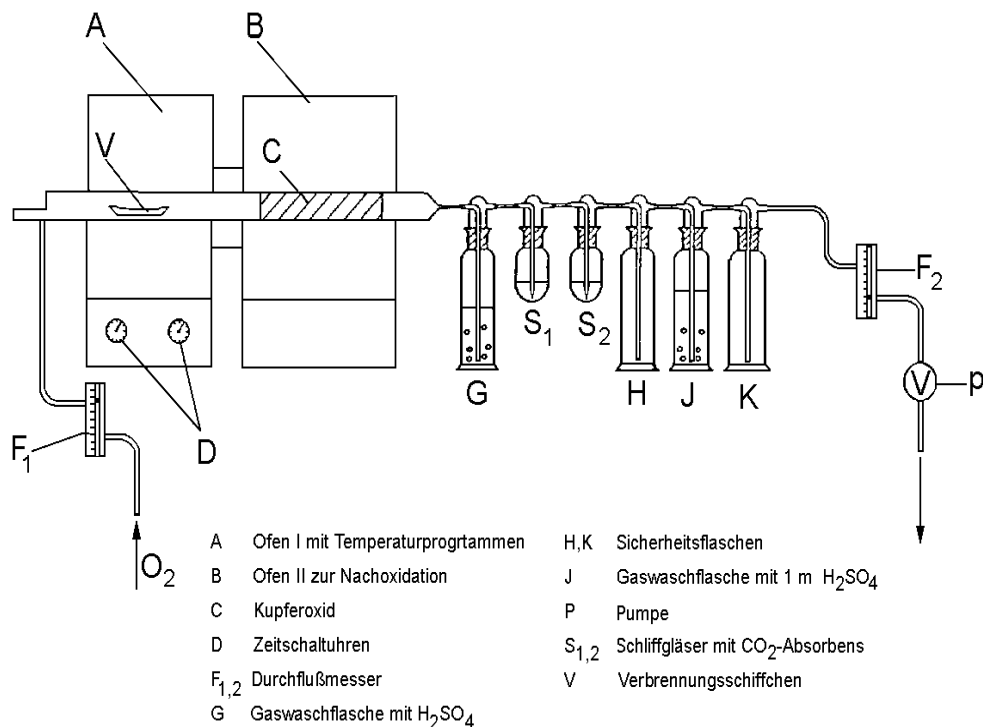
Die Messung der Proben erfolgt gegen einen Blindwert, wobei die Blindprobe in ihrer Zusammensetzung der Probe ohne den Schadstoff entspricht. Der Blindwert wird vom Gerät als Hintergrundstrahlung von den Ergebnissen der Proben abgezogen. Die Proben werden 10 Minuten oder bis zum Erreichen von 10 000 Zählimpulsen gemessen.

Verwendetes Gerät: Liquid Scintillation Analyser Tri Carb-1600 TR, Szintillationscocktail: Pico-Fluor TM 40, außerdem: Hionic Fluor; CO₂-Absorberflüssigkeit für das bei Verbrennung von ¹⁴C-markiertem Dichtwandmaterial entstehende sowie das durch HCl-Behandlung ausgetriebene carbonatisch gebundene ¹⁴C-CO₂: Carbo-Sorb; Probegefäße: 6 ml und 20 ml Scintillation-Vials aus Polyethylen, alles Fa. Canberra-Packard, Frankfurt/Main).

Die Quenchkorrektur der zu vermessenden Lösungen erfolgte mit Hilfe von Quenchkurven, die aus mehreren Lösungsansätzen gleicher Aktivität, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen des jeweiligen Quenchverursachers (Säure, Salzgehalt, org. Lösungsmittel, gelöste färbende Stoffe) erstellt wurden.

Radioaktivitätsbestimmung in Feststoffen durch Verbrennung: Dieses Verfahren war bei mikrobiellen Abbauversuchen generell erforderlich, weil die eingesetzten ¹⁴C-markierten Substanzen nicht vollständig umgesetzt wurden (s. Kap 4.2). Auch bei Sorptions- und Diffusionsversuchen wurde eine Verbrennung der Feststoffe vorgenommen, wenn nur auf diesem Wege eine Gesamtbilanz der eingesetzten Radioaktivität aufgestellt werden konnte. Dazu wurden 1-2 g Probe in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen und in einer Spezialapparatur verbrannt. Dabei wurden alle organischen Substanzen, also auch die radioaktiv markierten, zu CO₂ bzw. ¹⁴C-CO₂ oxidiert, das in Carbosorb aufgefangen und anschließend im β-Szintillationszähler quantitativ bestimmt wurde. Der schematische Aufbau der benutzten Verbrennungsanlage der Firma Ströhlein (I-05/RP und D-02 GTE) ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Apparatur besteht aus zwei Öfen (A und B). Im ersten Ofen (A) wird zuerst das Wasser aus der Probe verdampft und anschließend der Feststoff verbrannt. Über zwei Zeitschaltuhren (D) wird das Zeitprogramm für das Vorheizen (2 min bei 150 °C) und das Verbrennen (10 min bei 1000 °C) eingestellt. Im zweiten Ofen (B) erfolgt die Nachoxidation der Verbrennungsgase mit Kupferoxid als Katalysator (C) bei ca. 900 °C. Durch eine Pumpe (P) werden die entstehenden Gase ständig durch die Apparatur gesaugt. Dabei wird der Volumenstrom am Durchflußmesser (F2) um ein Drittel geringer eingestellt als der Sauerstoffstrom (F1) für den ersten Ofen, damit die Verbrennung mit reinem Sauerstoff erfolgt. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche (G) entzieht den Verbrennungsgasen die Feuchtigkeit.



Anschließend wird das ¹⁴C-CO₂ vom Absorbens (jeweils 5 ml Carbosorb), das sich in zwei Schließzentrifugengläsern (S₁ und S₂) befindet, aufgefangen. Die nachgeschalteten leeren Gaswaschflaschen (H und K) sowie die mit 1M H₂SO₄ gefüllte Flasche (J) dienen zum Schutz der Pumpe vor eindringender Flüssigkeit und vor Dämpfen des CO₂-Absorbens.

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Verbrennungsapparatur für ¹⁴C-markierte Feststoffe

Nach der Verbrennung wurde das in den Zentrifugengläsern enthaltene Carbosorb in ein 20 ml-Szintillationsgefäß pipettiert. Das Glas wurde dreimal mit je 4 ml Szintillationscocktail nachgespült, die zur Messung mit dem ¹⁴C-haltigen Carbosorb intensiv vermischt wurden.

Austreiben von carbonatisch gebundenem CO₂: Aufgrund der zum Teil hohen pH-Werte in den Versuchsansätzen der Abbauversuche war davon auszugehen, daß das entstehende CO₂ nicht nur als Gas austritt, sondern auch oder sogar überwiegend als Carbonat in der Feststoffmatrix gebunden wird. Um den Anteil des carbonatisch gebundenen CO₂ an der ermittelten Restaktivität bestimmen zu können, wurde das CO₂ durch Ansäuern mit HCl ausgetrieben und aufgefangen. Dazu wurde die in Abbildung 3.1 dargestellte Verbrennungsanlage modifiziert. Anstelle der Verbrennungsöfen wurde eine Gaswaschflasche ohne Fritte an die CO₂-Sorptionsflaschen

der restlichen Apparatur angeschlossen. Die Flasche wurde mit ca. 50 g Feststoff (Reaktormaterial) befüllt. Nach Inbetriebnahme der Pumpe und Einleiten von 50 ml 1M HCl wurde das ausgetriebene CO₂ durch den Luftstrom in die Sorptionsflaschen transportiert. Nach fünf Minuten wurden die Flaschen abgenommen und die Aktivität im Absorbens gemessen.

3.7 Ansatz der Schadstofflösungen

Alle Schadstofflösungen wurden mit Leitungswasser in Braunglasflaschen mit Schliffstopfen angesetzt. Zu der gewünschten Wassermenge wurde je nach benötigter Aktivität und Konzentration der Schadstofflösung radioaktiver Schadstoff und gegebenenfalls noch inaktive Substanz zugegeben. Die Flaschen wurden zusätzlich mit Parafilm verschlossen und mehrere Stunden auf einem Magnetprüher gestellt.

Zur Ermittlung der benötigten Menge an aktivem Schadstoff wurden 10 µl aktive Stammlösung und 990 µl deionisiertes Wasser mit 4 ml Szintillationscocktail versetzt und die Aktivität gemessen. Über das Volumen und die gewünschte Aktivität der Schadstofflösung ergibt sich die Menge aktiver Substanz.

Für die gewünschten Konzentrationen der Schadstofflösungen wird die Menge an aktiver Substanz über die spezifische Aktivität und die molare Masse der Schadstoffe berechnet und gegebenenfalls eine entsprechende Menge an inaktiver Substanz zugegeben.

Zur Bestimmung der tatsächlichen Aktivität der Schadstofflösung wurde 1 ml der Lösung szintillometrisch vermessen (Mehrfachbestimmung).

Ein Einfluß des als Lösungsmittel verwendeten Ethanol bzw. Methanol auf die Sorption der Schadstoffe kann vernachlässigt werden. Bei Untersuchungen von WIENBERG und HEINZE, 1986, über den Einfluß von Ethanol auf die Sorption von Hexachlorbenzol konnte auch bei wesentlich höheren Ethanolkonzentrationen kein Einfluß auf die Sorption festgestellt werden.

3.8 Bestimmung der pH-Werte von Feststoffen

Zur Messung des pH-Wertes wurde die nach 28 Tagen ausgehärtete Dichtwandmasse aufgemörsert. Von der Probe wurden 4,00 g ± 0,01 g in ein Becherglas eingewogen, 20

ml deionisiertes Wasser hinzupipettiert und die Suspension 30 min auf einem Magnetrührer bewegt. Anschließend wurde der pH-Wert mit einer Einstabmeßkette bestimmt. In gleicher Weise wurden die pH-Werte der Reaktorinhalte ermittelt, die überwiegend aus lockerem Material bestanden (pH-Meter: WTW pH 90, Elektrode: WTW Typ E 50, beide Wissenschaftlich-technische Werkstätten, Weilheim). Eine Zusammenstellung der pH-Werte von Dichtwandmassen findet sich in Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: pH-Werte der Dichtwandmassen (Feststoffeinwaage 4 g, 20 ml Wasser)

Probe	pH-Wert
KT1	12,03
KT2	12,22
KT3	12,19
KT3A	12,19
KT4	11,97
KT5	12,20
KT6	
KT7	10,36

3.9 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Röntgenbeugungsanalysen waren hauptsächlich zur Kennzeichnung der Assoziation von organischem Modifizierungsmittel mit der Mineralphase (Organosilane, org. modifizierte Bentonite) erforderlich und wurden mit einem Röntgendiffraktometer Siemens D 500/501 vorgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit einer Cu-Anode im step-scan-Verfahren zwischen $2^\circ 2\theta$ und $20^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,05^\circ 2\theta$ und einer Meßzeit von 1 s pro Schritt.

Die Anfertigung von Strukturpräparaten erfolgte in Anlehnung an eine Methode von TRIBUTH (1991) durch Aufsaugen der zu messenden Stoffe aus einer Suspension auf einen keramischen Träger. Die keramischen Plättchen (2,5 cm Durchmesser) aus "Diapor G 30" (Firma Schumacher, Umwelt- und Trenntechnik, Crailsheim) wurden dazu in Deionat gewässert und in eine Absaugvorrichtung eingespannt. Aus den Feststoff-suspensionen wurden die entsprechenden Volumina entnommen, um 10 mg Bentonit auf die Plättchen aufzubringen. Die Flüssigkeit wurde durch den keramischen Träger

hindurch abgesaugt und das Plättchen mit dem Bentonit anschließend bei 65 % relativer Luftfeuchte getrocknet.

3.10 Herstellung und Kennzeichnung organophiler Bentonite

Für Untersuchungen zum Austauschverhalten sowie zur Abbaubarkeit wurden organophile Bentonite mit einer DSDMA-Belegung zwischen 50 % und 150 % der Kationenaustauschkapazität (KAK) hergestellt. Ausgehend von der These, daß die Einlagerung von DSDMA in die Tonmineralzwischen-schichten organophiler Bentonite bereits einen physikalischen Schutz vor einem biologischen Abbau durch Mikroorganismen bietet, wurde die mikrobielle Abbaubarkeit von DSDMA in Abhängigkeit vom Belegungsgrad des Bentonits untersucht.

Daneben wurden organophile Bentonite mit Zusätzen von inaktivem Hexadecan für röntgendiffraktometrische Untersuchungen hergestellt. Diese sollten zeigen, ob Hexadecan zusammen mit DSDMA in die Tonmineral-Zwischenschichten eingelagert werden. Für die Versuche zum Abbau der Alkylketten von DSDMA wurde ¹⁴C-markierte Hexadecan als Alkylketten-Tracer eingesetzt. Daher mußte geprüft werden, ob dieser Stoff auch tatsächlich mit den Alkylketten assoziiert ist.

3.10.1 Herstellung

Im Suspensionsverfahren wurden jeweils 0,5 g Natriumbentonit mit 50 %, 80 %, 100 %, 120 %, und 150 % der KAK mit DSDMA belegt und mit B50 %, B80 %, u.s.w. bezeichnet. Daneben wurden noch drei organophile Bentonite mit Zusatz von Hexadecan hergestellt (Bezeichnungen B50 %HD, B100 %HD und B150 %HD), wobei Hexadecan (HD) mit DSDMA im Mol-Verhältnis von 1 : 2 versetzt wurde.

Die Belegung erfolgte nach einer Methode von SCHALL (Fa. Südchemie, mündliche Mitteilung 1992). Dazu wurde eine 2-3 gew. %-ige Bentonitsuspension aus 10 g hochgereinigtem Natriumbentonit und 500 ml Wasser vorgelegt. Nach 5-minütiger Behandlung mit einem Stabdispergierer der Firma IKA, Typ Ultra-Turrax bei ca. 10000 U/min wurde die Suspension 20 Minuten zur Quellung stehen gelassen. Nach abermaligem Dispergieren (5 Minuten) und 60 minütigem Nachquellen wurde in einem 10 ml-Aliquot der Feststoffanteil bestimmt. Durch Entnahme eines entsprechenden Volumens wurden 0,5 g Bentonit in 50 ml-Bechergläser gefüllt und auf ca. 60 °C erwärmt.

Die Herstellung der organophilen Bentonite mit und ohne Hexadecan erfolgte in zwei getrennten Ansätzen:

DSDMA-Lösung:

2 g DSDMA wurden als Chlorid-Salz (DSDMAC) in 10 g Isopropanol (Gew.-Verhältnis 1 : 5) durch Erwärmen gelöst. Der DSDMAC-Gehalt dieser Lösung betrug 151 mg/ml.

DSDMA/HD-Lösung:

Wie DSDMA-Lösung mit zusätzlich 0,5 ml Hexadecan. 1 ml dieser Lösung enthielt 146 mg DSDMAC und 28,2 mg Hexadecan (HD) im Verhältnis 1 mol HD : 2 mol DSDMA.

Die zur Herstellung der verschiedenen organophilen Bentonite benötigten Mengen (siehe Tabelle 3.4) an DSDMAC und Hexadecan wurden den Bentonitsuspensionen in den entsprechenden Volumina der DSDMA- bzw. DSDMA/HD-Lösungen zugegeben. Dabei trat eine spontane Ausflockung der entstandenen hydrophoben Bentonitaggregate auf, die über einem Porzellanfilter abfiltriert und anschließend bei maximal 60 °C getrocknet wurden. Der bis auf einen Restwassergehalt von 1-2 % eingetrocknete organophile Bentonit wurde in einem Achatmörser feingemörtert.

Tabelle 3.4: Benötigte Mengen an Distearyltrimethylammoniumchlorid (DSDMAC) und Hexadecan (HD) für die Belegung von 1 g Bentonit bei verschiedenen Belegungsgraden, (KAK = 85 mmol_c/100 g, M_{DSDMAC} = 586,55 g/mol)

DSDMA-modifizierte Bentonite						
Belegungsgrad (% der KAK)		50 %	80 %	100 %	120 %	150 %
DSDMAC (mg/g _{Bent})		249,2	398,8	498,6	598,2	747,8
DSDMA-modifizierte Bentonite mit Hexadecan (1 mol HD : 2 mol DSDMA)						
Belegungsgrad (% der KAK)		50 %		100 %		150 %
DSDMAC (mg/g _{Bent})		249,2		498,6		747,8
Hexadecan (mg/g _{Bent})		48,2		96,2		144,4

Die in Tabelle 3.4 angegebenen Mengen an DSDMA und Hexadecan zur Belegung von 1 g Bentonit mit einem gewünschtem Belegungsgrad X wurden nach Formel 3.1 berechnet:

$$m_{DSDMAC} = \frac{X}{100\%} \cdot 1 g_{Bent} \cdot \frac{KAK}{100} M_{DSDMAC} \quad (3.1)$$

m_{DSDMAC} = benötigte Menge an DSDMA als DSDMA-Chlorid (mg)

X = Belegungsgrad (% der KAK)

KAK = Kationenaustauschkapazität des Bentonits (mmol_c/100g)

M_{DSDMAC} = Molgewicht von DSDMAC (g/mmol)

3.10.2 Bestimmung der Ionenaustauschkapazitäten

Die negative Oberflächenladung von unmodifiziertem Na-Bentonit und von unterschiedlich belegten organophilen Bentoniten wurde als Kationenaustauschkapazität (KAK in mmol_c/100g, C = charge) bestimmt. In mehreren Schritten, bei denen der Bentonit mit CaCl₂-Lösungen gewaschen wird, verdrängen Ca²⁺-Ionen die ursprünglichen Kationen in den Zwischenschichten und auf den Oberflächen, nicht aber das fest sorbierte DSDMA. In weiteren Rücktauschschritten mit stärker eintauschenden Ba²⁺-Ionen werden anschließend die Ca²⁺-Ionen wiederum verdrängt und können quantitativ in der Lösung bestimmt werden. Aus der Gesamtsumme der freigesetzten Ca²⁺-Ionen ergibt sich unter Berücksichtigung der Wertigkeit und der Bentoniteinwaage die Kationenaustauschkapazität.

KAK von unmodifiziertem Bentonit:

Die Bestimmung der KAK von unmodifiziertem Natriumbentonit wurde in Anlehnung an Versuche von GILLMAN (1984) folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst wurde eine ca. 2 %ige Bentonitsuspension hergestellt und mit 0,01M HCl auf pH 6 eingestellt. Der Feststoffgehalt von 1 ml Suspension betrug 18,45 mg Bentonit/ml. Die Versuche wurden mit drei Parallelproben durchgeführt.

5 ml der Bentonitsuspension, entsprechend 92,3 mg Bentonit, wurden in 30 ml-Zentrifugengläser aus Glas pipettiert, deren Leergewicht zuvor bestimmt wurde. Danach wurden vier aufeinanderfolgende Belegungsschritte mit zweimal 0,1M CaCl₂-Lösung (B1, B2), zweimal 0,002M CaCl₂-Lösung (B3, B4) und anschließend vier Rücktauschschritte mit 0,1M BaCl₂-Lösung (R1 bis R4) durchgeführt. Je Schritt wurden 25 ml der

entsprechenden Lösung in das Zentrifugenglas pipettiert, der Bentonit kurz aufgeschüttelt, anschließend für 1,5 h auf einem Überkopfschüttler geschüttelt und das Gesamtgewicht festgehalten. Danach wurden die Zentrifugengläser für 10 Minuten bei 2500 U/min zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abdekantiert. Von den abdekantierten Lösungen des letzten Belegungsschrittes (B4) und der vier Rücktauschschritte (R1 bis R4) wurde die Ca-Konzentration mittels ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) ermittelt. Vor Zugabe weiterer 25 ml der entsprechenden Lösung für den nächsten Schritt (B2 bis R4) wurde das Zentrifugenglas mit der nicht abdekantierbaren Restflüssigkeit gewogen, um bei der Auswertung des Versuchs die Ca^{2+} -Verschleppung berücksichtigen zu können.

KAK organophiler Bentonite:

Im Unterschied zu unmodifiziertem Na-Bentonit werden organophile Bentonite von Wasser nur benetzt, wenn z.B. eine alkoholische Komponente als Vermittler zugegeben wird. Die zuvor beschriebene Methode wurde deshalb in folgenden Punkten modifiziert:

Die benötigten CaCl_2 - und BaCl_2 -Lösungen wurden mit einem Wasser-Isopropanol-Gemisch (80:20 Vol.-%) angesetzt. Bestimmt wurde die KAK der organophilen Bentonite B50 %, B80 %, B100 %, B120 % und B150 % als Doppelparallele.

Es wurden jeweils ca. 100 mg feingemörserter Bentonit in 30 ml-Zentrifugengläser eingewogen. Bei den Belegungsschritten wurden weiterhin 25 ml der 0,1M bzw. 0,002M CaCl_2 -Lösung (80/20) eingesetzt, bei den Rücktauschschritten mit 0,1M BaCl_2 -Lösung (80/20) allerdings nur 15 ml, um eine höhere Ca^{2+} -Konzentration zu erhalten und dadurch die Analyse zu vereinfachen. Nach Zugabe der jeweiligen CaCl_2 - bzw. BaCl_2 -Lösung wurde die Probe von Hand kurz aufgeschüttelt, dann für 10 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben, um den Bentonit besser zu dispergieren, und anschließend für 1 h in einen Überkopfschüttler eingespannt (10 U/min).

Anionenaustauschkapazität (AAK) bei unterschiedlicher DSDMA-Belegung:

Unmodifizierter Bentonit hat keine nennenswerten positiven Oberflächenladungen, die sich als Anionenaustauschkapazität bestimmen lassen würden. Dagegen bietet der hydrophile Teil des DSDMA mit dem zentralen N^+ -Ion bei organophilem Bentonit Anlagerungsmöglichkeiten für Anionen, wenn er nicht an negativen Mineraloberflächen sorbiert vorliegt. Dementsprechend ist eine AAK theoretisch erst bei Überbelegung zu erwarten.

Im Prinzip erfolgt die Bestimmung der AAK nach demselben Schema wie bei der KAK. Durch mehrfaches Waschen mit verschiedenen NaCl-Lösungen werden alle zur Verfügung stehenden positiven Anlagerungsplätze mit Cl⁻ besetzt. Durch anschließendes Waschen mit einer Na₂SO₄-Lösung werden die Cl⁻-Ionen durch SO₄²⁻-Ionen verdrängt und quantitativ bestimmt. Aus der Gesamtsumme der freigesetzten Cl⁻-Ionen und der Bentoniteinwaage wird die Anionenaustauschkapazität berechnet.

Die AAK wurde bei verschiedenen organophilen Bentoniten unter Einsatz von radioaktivem ³⁶Cl als Doppelbestimmung (außer B50 %) durchgeführt. Die Menge des freigesetzten Cl⁻ wurde durch Bestimmung der Aktivität des ³⁶Cl⁻ ermittelt.

Für die Untersuchungen wurde eine 0,05M NaCl-Lösung mit einem Wasser-Isopropanol-Gemisch (85:15) hergestellt und radioaktives ³⁶Chlor als Tracer zugesetzt. Aus dieser Lösung wurde weiterhin durch Verdünnung eine 0,00173M NaCl-Lösung angesetzt. Die spezifische Aktivität dieser Lösungen betrug $A_{sp} = 202670 \text{ dpm/mmol}_{Cl}$.

Für die Versuche wurden ca. 10 mg organophiler Bentonit in 6 ml-Glasfläschchen (Vials) eingewogen. Bei allen Austauschschritten wurden 2,5 ml Lösung zugegeben. Während einer achtfach wiederholten Belegung wurde der Bentonit viermal mit 0,05M Na³⁶Cl-Lösung (B1 - B4) und viermal mit 0,00173M Na³⁶Cl-Lösung (B5 - B8) behandelt. Der Rücktausch erfolgte in vier Schritten mit 0,1 m Na₂SO₄-Lösung (R1 - R4). Bei B50 % und B80 % wurde nach dem zweiten Rücktauschschritt abgebrochen, da keine Aktivität im zweiten Eluat gemessen wurde. In den abdekantierten Lösungen wurde die Aktivität in einem 1 ml-Aliquot bestimmt.

Berechnung der Austauschkapazitäten:

Die Auswertung der Meßergebnisse zur Bestimmung der Kationen- und Anionenaustauschkapazität erfolgt gleichermaßen nach den Formeln 3.* bis 3.*. Bei der AAK-Bestimmung muß zuerst noch die in den Lösungen gemessene Aktivität an ³⁶Cl in die entsprechende Ionenkonzentration umgerechnet werden (Formel 3.*).

$$C_{Lsg} = \frac{A_{Lsg}}{A_{sp}} \quad (3.2)$$

A_{Lsg} = Gemessene Aktivität in der Lösung (dpm/ml)

A_{sp} = Spezifische Aktivität der mit aktivem und inaktivem Chlor hergestellten Cl-Lösungen(dpm/mmol_{Cl})

Die Verschleppung X_{VS} von Ionen aus dem **letzten Belegungsschritt** in den ersten Rücktauschschritt (R1) errechnet sich für die Austauschkapazitäten dann allgemein nach:

$$X_{VS} = \frac{G_{Rück} - (G_{Glas} + G_{Bent})}{\rho_B} C_{Lsg} \quad (3.3)$$

C_{Lsg} = Ionen-Konzentration in der abdekantierten Lösung (mmol/l)

G_{Bent} = Bentoniteinwaage (g)

G_{Glas} = Gewicht des leeren Glases (g)

$G_{Rück}$ = Rückwaage Zentrifugenglas nach dem Abdekantieren (g)

ρ_B = Dichte der Lösung des letzten Belegungsschrittes (g/ml)

X_{VS} = Verschleppung von Ionen in den nächsten Schritt (μmol)

Dagegen errechnet sich die Verschleppung X_{VS} von Ionen von einem **Rücktauschschritt** aufgrund einer anderen Dichte der Rücktauschlösung ρ_R nach:

$$X_{VS} = \frac{G_{Rück} - (G_{Glas} + G_{Bent})}{\rho_R} C_{Lsg} \quad (3.4)$$

ρ_R = Dichte der Rücktauschlösung (g/ml)

Die je Rücktauschschritt wieder freigewordene Menge an Ionen X_I , unter Berücksichtigung der Verschleppung aus dem vorangegangenen Schritt, errechnet sich nach:

$$X_I = \frac{G_{ges} - (G_{Glas} + G_{Bent})}{\rho_R} C_{Lsg} - X_{VS} \quad (3.5)$$

X_I = Menge der rückgetauschten Ionen, Verschleppung berücksichtigt (μmol)

Unter Berücksichtigung der Wertigkeit z der Ionen und der Bentoniteinwaage berechnet sich bei Kationen die Kationenaustauschkapazität (KAK), bzw. bei Anionen die Anionenaustauschkapazität (AAK) aus der Summe der rückgetauschten Ionen wie folgt:

$$KAK \text{ bzw. } AAK = \frac{\sum X_I}{G_{Bent}} \cdot z \cdot 100 \quad (3.6)$$

z = Wertigkeit (mmol_c/mmol)

3.11 Durchführung der Sorptions- und Desorptionsversuche

Die Sorptionsversuche erfolgten in Anlehnung an die OECD-Norm 106 Adsorption-Desorption (1981). Für die Sorptionsversuche härteten die frischen Dichtwandmischungen 28 Tage unter Wasser aus und wurden anschließend aufgemörsert. 1-4 g des so aufbereiteten Dichtwandmaterials wurde dann mit 20 ml einer wässrigen Schadstofflösung bekannter Konzentration und Aktivität ins Gleichgewicht gebracht. Die Versuche zur Sorption und Desorption wurden in Zentrifugengläsern mit Schliffstopfen (Volumen 25 ml) durchgeführt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben auf einem Flügelrotationsschüttler bei 10 U/min geschüttelt. Durch Zentrifugation wurden Feststoff und Schadstofflösung getrennt und die Konzentrationsänderung in der Lösung bestimmt. Die Schadstoffe wurden ^{14}C -markiert eingesetzt und β -scintillometrisch analysiert. Die Trennung von Feststoff und Schadstofflösung erfolgte in einer Zentrifuge der Firma Heraeus Sepatech, Omnifuge 2.ORS bei 2500 U/min.

Nach dem letzten Sorptions- bzw. Desorptionsschritt wurden die Proben dekantiert, mit 20 ml Ethanol aufgefüllt und in einem Ultraschallbad 15 min. extrahiert. Abschließend wurden die Proben erneut zentrifugiert und vermessen. Gelegentlich erfolgte die Bestimmung des sorbierten Anteils durch Probenverbrennung bei 1000°C im Sauerstoffstrom. Das entstandene CO_2 wurde in Carbosorb aufgefangen und scintillometrisch bestimmt (s. Kap. 3.6).

3.11.1 Aufnahme der Sorptionskinetiken

Um die Sorptionsgleichgewichte der sechs Dichtwandmischungen mit jeder der drei Schadstofflösungen zu bestimmen, wurden die Sorptionskinetiken aufgenommen. Die 28 Tage unter Wasser ausgehärteten Dichtwandproben wurden zunächst sorgfältig aufgemörsert. Bei der Zweitmasse KT 7 mußten die groben Kiespartikel ($>2\text{mm}$) mit einem Analysensieb vorher abgetrennt werden, um eine mit den anderen Massen vergleichbar homogene Probe zu erhalten. Dann wurde jeweils genau 4 g Probe in Zentrifugengläsern eingewogen und mit 20 ml Schadstofflösung mit bekannter Aktivität und Konzentration versetzt. Die Konzentration von Toluol betrug 30 mg/l , diejenige von 2,4-D; 1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol 10 mg/l . Anthracen wurde mit der Konzentration seiner Wasserlöslichkeit, $40\text{ }\mu\text{g/l}$, eingesetzt. Die Probengefäße wurden verschlossen und auf einen Flügelrotationsschüttler (10 U/min) gesetzt. Nach folgenden Zeiten (2 Std., 4 Std., 8 Std., 1 Tag, 2 Tage, 4 Tage, 7 Tage, 14 Tage, z.T. auch 28 Tage) wurde jeweils eine Probe (Doppelbestimmung) vom Schüttler genommen und bei 2500 U/min 20 Minuten zentrifugiert. Von der überstehenden Schadstofflösung wurde

1 ml in ein Szintillationsgefäß pipettiert, mit 4 ml Szintillationscocktail versetzt und gegen einen Blindwert mit Wasser die Restaktivität der Lösung gemessen.

Zur graphischen Darstellung der Sorptionskinetik wird der lineare Verteilungskoeffizient K_p gegen die Sorptionszeit t aufgetragen. Ändern sich die K_p -Werte bei zunehmender Zeit nicht mehr, so ist das Sorptionsgleichgewicht erreicht.

3.11.2 Aufnahme der Sorptions- und Desorptionsisothermen

Die Durchführung erfolgte hier zunächst ebenso wie bei den Versuchen zur Sorptionskinetik. Allerdings wurden hier vier verschiedene Konzentrationen (z.B. 0,03; 0,3; 3 und 30 mg/l) je Schadstofflösung eingesetzt und die Proben in der Regel 20 Stunden (mindestens bis zum Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung) geschüttelt. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert (20 min bei 2500 U/min) und die Aktivität von 1 ml der Lösung mit 4 ml Cocktail gemessen.

Die konsekutiven Desorptionsversuche wurden bei 2,4-D und bei Anthracen nachfolgend auf den Sorptionsschritt der Sorptionsisothermen als vollständige Desorptionsisothermen bestimmt. Bei Toluol, 1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol wurde nur mit einer Schadstoffkonzentration, 0,3 mg/l, gearbeitet. Für diese Versuche wurde die überstehende Schadstofflösung bis auf ein Restvolumen von etwa 2 ml abdekantiert und mit 20 ml deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Die Proben wurden dann auf den Flügelrotationsschüttler gesetzt und nach 20 Stunden Schüttelzeit abgenommen und zentrifugiert. Von der Lösung wurde 1 ml vermessen. Dieser Vorgang wurde für insgesamt drei Desorptionsschritte noch zweimal wiederholt. Nach dem dritten Desorptionsschritt wurden die Proben statt mit Wasser mit 20 ml Ethanol aufgefüllt und in einem Ultraschallbad 15 min. extrahiert. Abschließend wurden die Proben erneut zentrifugiert und 1 ml der Lösung gegen einen Ethanol-Blindwert vermessen.

3.12 Diffusionsversuche

3.12.1 Diffusionsversuch in Anlehnung an die amerikanische Norm ANS-16.01 (out-diffusion)

Die ANS-16.01 Norm wurde ursprünglich von der American Nuclear Society für die Beurteilung der Verfestigung von radioaktiven Abfällen entwickelt (ANS, 1986). Die amerikanische Umweltbehörde übernahm diesen Test als "Uniform Leach Procedure"

mit einigen Modifikationen, um bei verfestigten Abfällen den diffusiven Transport über die Feststoffoberfläche ins umgebene Wasser zu bestimmen (US EPA, 1982). Das Verfahren basiert darauf, daß ein schadstoffhaltiger, zylindrischer Probekörper bekannter Größe und Oberfläche (hier: Zylinder mit 36 mm Durchmesser und 40 mm Länge, Oberfläche 65,6 cm²) in Wasser getaucht wird. Das Volumen der Lösung in ml soll etwa 10 mal so groß sein wie die Oberfläche des Körpers in cm² (Volumen der Lösung bei unseren Versuchen: konstant 656 ml). Das Wasser wird nach einem vorgegebenen Zeitschema gewechselt, und jeweils die Schadstoffkonzentrationen bzw. ¹⁴C-Aktivitäten werden bestimmt.

Für die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten wurde der zu untersuchende Schadstoff direkt mit dem Anmachwasser in die Dichtwandmasse eingemischt. Die frischen Dichtwandsuspensionen wurden sofort in Rohrstutzen der o.g. Abmessung gefüllt, die Stirnseiten verschlossen und nach Verschuß 28 Tage feucht (nicht unter Wasser) gelagert. Eine Unterwasser-Lagerung, wie sonst nach den GDA-Richtlinien für die Prüfung von Dichtwandmaterial vorgesehen, ist hier nicht möglich, da sonst bereits während der Erhärtungszeit der Schadstoff diffusiv aus dem Probekörper ausgetreten wäre. Bei den sehr flüchtigen Stoffen Toluol und 1,1,2-Trichlorethan wurden statt der Rohrstutzen Rollrandgläser mit der Abmessung 26mm Länge und 50 mm Höhe verwandt. Nach der 28-tägigen Erhärtungsphase wurden die Proben "ausgeschalt" (d.h. die Rollrandgläschen wurden getrümmert). Die zylindrischen Probekörper wurden in einem mit deionisiertem Wasser gefüllten Drahtbügelglas auf ein Lagergestell gelegt, so daß sie von allen Seiten von der Flüssigkeit umgeben waren.

Nach folgendem Zeitschema (kumulativ angegeben) wurden die Proben in ein neues, mit unkontaminiertem Wasser gefülltes Bügelglas umgesetzt: 30 Sek.; 2 Std.; 7 Std.; 24 Std.; 2 Tage; 3 Tage; 4 Tage; 5 Tage; 7 Tage; 10 Tage; 14 Tage. Die ersten 30 Sekunden dienen dazu, eventuell außen anhaftendes Material abzuspielen. Der Schadstoffgehalt dieser Lösung geht nicht in die Berechnung ein und wird deshalb nicht bestimmt. Bei allen anderen Schritten wurden 4 ml der Lösung abpipettiert, in einem Szintillationsgefäß mit 12 ml Szintillationscocktail versetzt und die Aktivität der Lösung bestimmt.

Zur Bestimmung des Restschadstoffgehaltes in den Probekörpern wurden die ¹⁴C-haltigen Proben aufgemörsert und anschließend zu jeweils 0,5 g bei 1000 °C im Sauerstoffstrom verbrannt.

Da die geprüften organischen Schadstoffe z.T. sehr flüchtig sind, war während der Lagerungsdauer zur Aushärtung vor den eigentlichen Diffusionsversuchen mit Verlusten zu rechnen. Daher wurden die Ausgangsgehalte in den Probekörpern nicht aus den zugegebenen Aktivitäten berechnet, sondern die nach Versuchsende aus Ver-

brennung und den Wasserkonzentrationen bilanzierte Gesamtaktivität wurde in die Berechnungen eingesetzt.

Für die Bestimmung der Impedanz wurden die Diffusionsversuche mit inaktivem Bromid durchgeführt. Die Versuche zur Bestimmung der Impedanzfaktoren erfolgten in gleicher Weise wie die anderen Diffusionsversuche nach ANS-16.01. Zu diesem Zweck wurden die Probekörper mit 2 g LiBr/kg Suspension angemischt. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde der Gehalt an Br⁻-Ionen in den Lösungen mit einer Bromidelektrode Br 500 und der dazugehörigen Bezugslektrode R 502 der Firma WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim gemessen.

Für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten geht die US EPA, 1982, von folgender Annäherungslösung der Transportgleichung aus, wobei der Probekörper als halbunendliches Medium betrachtet wird,

$$\frac{\sum A_n}{A_0} = \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{D_a}{\pi}} \sqrt{t_n} \quad (3.7)$$

- A_n = Aktivität bzw. Masse der im n-ten Zeitabschnittes freigesetzten Substanz
 $\sum A_n$ = Summe der insgesamt in allen bis einschließlich zum n-ten Elutionsschritt freigesetzten Substanz
 A_0 = Anfänglich im Probekörper enthaltene Substanzmenge
 S = Oberfläche des Probekörpers
 V = Volumen des Probekörpers
 D_a = apparenter Diffusionskoeffizient
 t_n = Teit bis zum Ende des n-ten Zeitabschnittes

woraus sich der apparente Diffusionskoeffizient nach folgender Umstellung ergibt:

$$D_a = \frac{\pi}{4} \left(\frac{\sum A_n V}{A_0 S} \right)^2 \frac{1}{t_n} \quad (3.8)$$

Eine andere Lösung der US EPA geht nicht von der Summe der insgesamt eluierten Substanz, sondern von den inkrementalen Eluatmengen des jeweiligen Einzelschrittes aus, so daß sich eine fehlerbehaftete Einzelmessung nicht auf alle Eluatwerte fortpflanzt. Aus allen erhaltenen inkrementalen Einzelwerten wird anschließend der Mittelwert gebildet.

$$D_a = \pi \left(\frac{A_n V}{A_0 S} \right)^2 \left[\frac{t_n - \left(\frac{t_n - t_{n-1}}{2} \right)}{(t_n - t_{n-1})^2} \right] \quad (3.9)$$

Der Berechnungsweg nach ANS 16.01 unterscheidet sich bei der Berücksichtigung der Zeiten, was sich jedoch bei den Ergebnissen der Berechnung kaum auswirkt:

$$D_a = \pi \left(\frac{A_n V}{A_0 S} \right)^2 \left[\frac{\frac{1}{4} (\sqrt{t_n} + \sqrt{t_{n-1}})^2}{(t_n - t_{n-1})^2} \right] \quad (3.10)$$

Da die Berechnungen jeweils näherungsweise von einem halbumendlichen Medium ausgehen, wird von der US EPA vorgegeben, daß Versuche, bei denen mehr als 25 % der anfänglich enthaltenen Substanz eluiert wurde, nicht zu bewerten sind. Dagegen gibt die ANS16.01-Vorschrift für Eluatmengen > 20 % eine Berechnungstabelle vor. In dieser Tabelle sind zum einen die kumulativen Eluatmengen $F = \sum A_n/A_0$ von 0,2 bis 0,99 (20 bis 99 %) in Schritten von 0,01 aufgelistet. Denen zugeordnet wird ein dimensionsloser Zeitfaktor G, Formel 3.11. Die Probekörper werden durch ihr Längen/Durchmesser-Verhältnis, l/d , charakterisiert, wobei Werte von 0,3 bis 5 in der Tabelle enthalten sind. Zwischen den einzelnen Tabellenwerten wird linear interpoliert. Die Tabelle findet sich im Anhang.

Der dimensionslose Zeitfaktor lautet bzw. der apparente Diffusionskoeffizient ergibt sich zu:

$$G = \frac{D_a t_n}{d^2} ; \quad D_a = \frac{G d^2}{t_n} \quad (3.11)$$

G = dimensionsloser Zeitfaktor
d = Durchmesser des Probezylinders

Für die statistische Absicherung der Befunde sieht die ANS-16.01 die Berechnung des 99,9 %-Vertrauensbereichs und des Korrelationskoeffizienten aus den dekadisch logarithmierten, dimensionslos gemachten Diffusionswerten der Einzelschritte vor. In der älteren Fassung von 1984 wird ein Streuungsparameter P_s und Tendenzparameter P_T in folgender Form berechnet:

$$P_s = \left| \left(\begin{array}{c} \log \frac{1}{D_{\min}} \\ \frac{\log \frac{1}{D_{\min}}}{\log \frac{1}{D_{\max}}} \cdot 100 \end{array} \right) - 100 \right| \quad (3.12)$$

$$P_T = \left| \left(\begin{array}{c} \log \frac{1}{D_{1..4}} \\ \frac{\log \frac{1}{D_{1..4}}}{\log \frac{1}{D_{n-3..n}}} \cdot 100 \end{array} \right) - 100 \right| \quad (3.13)$$

- P_s = Streuungsparameter
 P_T = Tendenzparameter
 D_{\min} = kleinster Diffusionskoeffizient
 D_{\max} = größter Diffusionskoeffizient
 $D_{1..4}$ = Mittelwert der Diffusionskoeffizienten, 1. bis 4. Schritt
 $D_{n-3..n}$ = Mittelwert der vier letzten Diffusionskoeffizienten

Dabei darf P_s nicht den Wert 25 und P_T nicht den Wert 5 überschreiten.

Bei unseren Versuchen wurde grundsätzlich bei Eluatwerten < 20 % der Diffusionskoeffizient nach Formel 3.10 berechnet, bei Werten > 20 % das Tabellenverfahren der ANS (Formel 3.11) benutzt. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse wurde nach den Streuungs- und Tendenzparametern (Formeln 3.12 und 3.13) beurteilt.

Die Berechnung der Impedanzfaktoren aus den Diffusionsversuchen mit Bromid erfolgt nach der oben in Kapitel 2 angegebenen Formel (2.21):

$$D_{\text{eff}}(\text{Br}) = D_o(\text{Br}) * \gamma \quad ; \quad \gamma = \frac{D'_{\text{eff}}(\text{Br})}{D_o(\text{Br})} \quad (3.14)$$

- $D_o(\text{Br})$ = Diffusionskoeffizient von Brom in Wasser; $D_o(\text{Br}) = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
 D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient von Brom im wassererfüllten Porenraum des Probekörpers
 γ = Impedanzfaktor

3.12.2 Diffusionsversuch mit ummanteltem Probekörper (in-diffusion)

Die Versuche wurden als instationäre Diffusionsuntersuchungen nach Kap. 2.1.3.2.3 durchgeführt. Es wurde der von WAGNER, 1992, als 1- oder 2-Kammeranordnung bezeichnete Versuchsansatz gewählt. ROGNER, 1994, verwendet diesen Ansatz als "arretierte Probenlagerung". Dabei wird eine zylindrische ummantelte Probe mit ihrer offenen Stirnfläche einer Schadstofflösung ausgesetzt (in-diffusion). Die zweite Stirnfläche ist wasserdicht verschlossen, so daß die Diffusion nur einseitig erfolgen kann. Zur Bestimmung der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe wird die Feststoffprobe nach einer definierten Lagerungszeit in dünne Scheiben geschnitten.

Für die Herstellung der Probekörper wurden Kunststoffstutzen mit einem Innendurchmesser von 46 mm, Außendurchmesser von 50 mm und Höhe von 20 mm eingesetzt. Einseitig waren diese Stutzen mit einem Polyacrylglasplättchen, 60 x 60 x 2 mm mit Hilfe eines Kontaktklebers (Super Alleskleber Loctite) verschlossen. Dieser Kleber ergab einerseits eine zuverlässig wasserdichte Abdichtung, andererseits war die Bodenplatte nach Ende des Versuches mit geringem Kraftaufwand zum Zwecke der Probenzerteilung entfernbar. Die Dichtwandfrischsuspension wurde in diese Stutzen leicht überhäuft eingefüllt, anschließend bis zum Erreichen genügender Frühfestigkeit 2-3 Tage in einer Feuchtekammer gelagert. Danach wurde die Probe an der Stirnseite bündig abgeglättet und die Lagerung unter Wasser bis zum eigentlichen Versuchsbeginn nach 28 oder 56 Tagen Aushärtung fortgesetzt.

Als Diffusionstracer zur Bestimmung der effektiven Diffusion wurde Chlorid als radioaktives Chlorisotop, ^{36}Cl , eingesetzt. Ein rein massenmäßig völlig zu vernachlässigender Teil des Chlorids wurde dazu bei allen Lösungen - auch beim Kontrollversuch mit demineralisiertem Wasser - in gleicher Aktivität als ^{36}Cl in Form von Natriumchlorid hinzugegeben. Weiterhin wurden einige Diffusionsversuche in Ergänzung zu den ANS-16.01-Versuchen auch mit ^{14}C -Toluol und ^{14}C -Anthracen durchgeführt.

Die Probekörper wurden nach Ablauf der 28 bzw. 56-tägigen Aushärtung einzeln in Drahtbügelgläsern mit jeweils 200 ml Prüflösung eingelagert. Die Aktivität betrug jeweils etwa 10^6 cpm/200 ml Lösung und wurde zu Versuchsbeginn sowie bei Versuchsende scintillometrisch genau ermittelt. In einer ersten Versuchsserie betrug die Versuchszeit bei der Masse KT1 28 Tage, bei den übrigen 14 Tage. Da es in dieser Zeit bei den meisten Proben zu einem vollständigen diffusiven Konzentrationsausgleich im Probekörper gekommen war, wurden die Zeiten bei den Natriumbentonithaltigen Massen bis auf 2 Tage reduziert.

Nach Abschluß der Lagerung im Prüfmedium wurden die Probekörper entnommen und von Ihrer Grundplatte befreit. Dann wurden sie mit Hilfe einer Schneideapparatur in 1 mm Segmente zerteilt. Der Probekörper wird so in die Schneideapparatur eingespannt, daß seine bei der Einlagerung offene Stirnseite an der Öffnung der Apparatur liegt. Von hinten drückt ein Stempel die Probe aus ihrer Schalung und aus der vorderen Öffnung. Ein Gewindebolzen mit einer Gewindesteigung von 1 mm regelt den Vorschub des Stempels. Eine Umdrehung entspricht damit 1 mm. Jeweils der überstehende Teil des Probekörpers wird bündig mit einem Messer abgetrennt und für die weitere Analytik bereit gestellt.

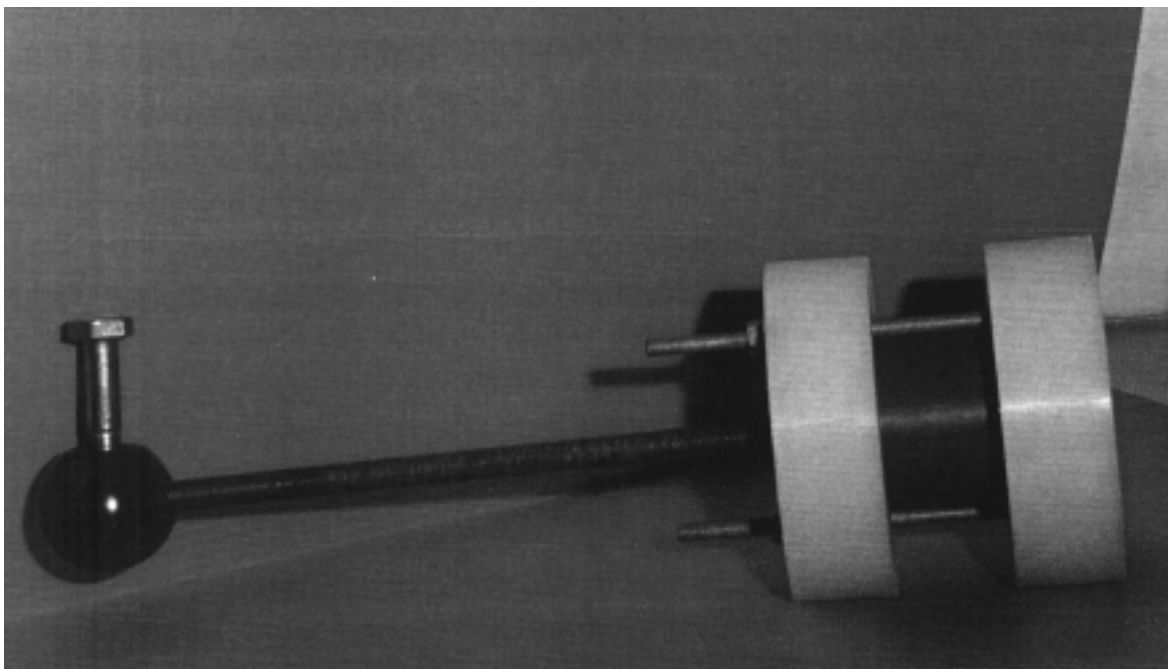


Abbildung 3.2: Schneideapparatur für die Stratigraphierung der Diffusions-Probekörper.

Es folgte eine konsekutive Feststoffextraktion, zunächst mit demineralisiertem Wasser, dann mit 10 %iger HNO_3 . Letzterer Schritt sollte darüber Aufschluß geben, ob das Chlorid evtl. in schwer löslichen Mineralphasen gebunden ist oder in schwer zugänglichen Teilen des Dichtwandmassen-Gefüges vorliegt.

Es ergab sich folgendes Schema für die Probenaufbereitung:

1. Das Segment wird in ein Plastik-Vial eingewogen,
2. 20 ml destilliertes Wasser werden zugegeben.
3. Kurzes Durchmischen auf einem Vibrationsmischer.
4. 10 min. Behandlung im Ultraschallbad.
5. 20 min. Zentrifugieren bei 2500 UPM.
6. 0,5 ml des klaren Überstandes wird entnommen, mit 4 ml Scintillationscocktail Hionic Fluor versetzt und β -scintillometrisch die Aktivität vermessen,
7. weitere 1,5 ml des klaren Überstandes werden entnommen und verworfen.
8. Die insgesamt entnommenen 2 ml werden durch die gleiche Menge konz. HNO_3 ersetzt.
9. Kurzes Durchmischen auf einem Vibrationsmischer.
10. 10 min. Behandlung im Ultraschallbad.
11. 20 min. Zentrifugieren bei 2500 UPM.
12. 0,5 ml des klaren Überstandes des sauren Aufschlusses wird entnommen, mit 4 ml Scintillationscocktail Hionic Fluor versetzt und β -scintillometrisch die Aktivität vermessen.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt durch eine iterative Anpassung der Meßergebnisse an die Erwartungswerte der analytischen Lösung der Transportgleichung; in Betracht kommen hier die Lösungen nach Formel 2.27 bis 2.31, Kapitel 2.1.3.2.3.

3.12.3 Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode

3.12.3.1 Diffusionsversuche nach van der Sloot mit Frischsuspensionen

Bei den Versuchen nach VAN DER SLOOT und DE GROOT, 1988, wird der effektive Diffusionskoeffizient über die Diffusion des Schadstoffes aus einem kontaminierten in ein unbelastetes Dichtwandsegment bestimmt. Der Versuch wurde ursprünglich für Mobilitätsuntersuchungen mit anorganischen Kationen in Böden und Sedimenten entwickelt.

Ein Glasröhrchen (Innendurchmesser: 8 mm; Länge: 70 mm) wurde auf der einen Seite mit einem Teflonstopfen (Länge: 10 mm) verschlossen und die Mitte des Rohres (25 mm vom Ende des Stopfens) markiert. Zunächst wurde frisch angerührte, nicht schadstoffbelastete Dichtwandmasse mittels einer Einwegspritze bis zur Mitte des Röhrchens eingefüllt. Eventuell beim Einfüllen entstehende Verunreinigungen im oberen Bereich des Röhrchens wurden sorgfältig entfernt. Dann wurde frische, mit Schadstofflösung angerührte Dichtwandmasse mit einer Einwegspritze in den oberen

Teil (25 mm) des Röhrchens gefüllt. Die obere Seite wurde dann ebenfalls mit einem Teflonstopfen verschlossen (Abbildung 2.3).

Die Zweitmasse KT 7 wurde ohne den Kies angerührt, da die bis zu 8 mm großen Partikel bei einem Rohrrinnendurchmesser von 8 mm zu einer erheblichen Behinderung der Diffusion führen würden. Die Röhrchen werden dann bei konstant 25 °C zwischen 1 Tag (Cl) und 64 Tagen (Anthracen) gelagert. Nach der entsprechenden Lagerzeit wurde das Röhrchen eingespannt, die Masse aus dem Röhrchen herausgeschoben und jeweils ein 2 mm dickes Segmentstück mit einer Rasierklinge abgeschnitten. Auf diese Weise lassen sich allerdings nur nach kurzer Lagerungszeit noch nicht ausgehärtete Dichtwandmassen und die Zweitmasse M 7 aus den Röhrchen schieben. Alle zementhaltigen Einphasenmischungen reagieren aufgrund des hohen pH-Wertes beim Aushärten mit der Oberfläche der Glaswand und die Massen lassen sich dann nicht mehr aus den Röhrchen herauschieben. In solchen Fällen wurde das Glasröhrchen mit einem Glasschneider zwischen markiertem und nicht markiertem Segment aufgeschnitten. Aus den Röhrchenhälften wurden jeweils 5 mm dicke Segmentstücke mit Hilfe eines Spatels herausgeholt. Die Dichtwandsegmente wurden in Glasgefäße eingewogen und die mit organischen Schadstoffen belasteten Segmente mit 4 ml Ethanol, die ³⁶Cl-haltigen Segmente mit 4 ml deionisiertem Wasser 30 min im Ultraschallbad extrahiert und anschließend zentrifugiert (20 min bei 3000 U/min) Nach der Zentrifugation wurde 1 ml der Lösung abgenommen, mit 4 ml Cocktail in ein Szintillationsgefäß gegeben und vermessen.

Als Berechnungsgrundlage kommen grundsätzlich zwar die Lösungen der Transportgleichung Formel 2.32 bis 2.35 in Betracht (Kapitel 2.1.3.2.3), allerdings wurde in diesem Fall einer einfachen graphischen Auswertung nach van der Sloot der Vorzug gegeben. Van der Sloot benutzt für diesen Fall folgende Näherungslösung¹:

$$A = \frac{1}{2} \frac{A_t}{M\sqrt{\pi D_e t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D_e t}\right) \quad (3.15)$$

- A = Aktivität bzw Konzentration an der Stelle x
 A_t = Gesamtaktivität
 M = Querschnittsfläche des Röhrchens

¹ Diese Lösung gilt eigentlich nur für folgende Geometrie: der Schadstoff befindet sich zur Zeit T₀ in einem schmalen Streifen an der Grenzfläche zwischen belastetem und unbelasteten Teil. Dennoch ist diese Lösung mit noch akzeptabler Genauigkeit auch auf die Zweikammeranordnung anwendbar.

Nach logarithmieren erhält man daraus eine Geradengleichung der Form $y = a - bx$ mit:

$$b = \frac{1}{4 D_{eff} t} ; \quad D_{eff} = \frac{1}{4 b t} \quad (3.16)$$

Die Steigung b erhält man aus einer graphischen Darstellung des Diffusionsprofils. Dabei wird der natürliche Logarithmus der Aktivität gegen das Quadrat des Diffusionsweges aufgetragen. Von dem Geradenabschnitt im Bereich der ursprünglich nicht kontaminierten Masse wird die Steigung bestimmt. Bei sorptiven Substanzen erhält man den apparenten, ansonsten den effektiven Diffusionskoeffizienten.

3.12.3.1 Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material

Die Versuche mit dem Diffusionsröhrchen nach van der Sloot ließen sich nur mit nicht erstarrten Frischsuspensionen ansetzen. Um aber nach der Halbzellenmethode auch mit ausgehärtetem Material arbeiten zu können, wurde eine weitere Versuchsanordnung nach der Halbzellenmethode entwickelt.

Wie bei den Versuchen nach Kap. 3.12.2 wurden für die Herstellung der Probekörper Kunststoffstutzen mit einem Innendurchmesser von 46 mm, Außendurchmesser von 50 mm und Höhe von 20 mm eingesetzt. Die Dichtwandfrischsuspension wurde in diese Stutzen leicht überhäuft eingefüllt, anschließend bis zum Erreichen genügender Frühfestigkeit 2-3 Tage in einer Feuchteammer gelagert. Danach wurde die Probe an der Stirnseite bündig abgeglättet. Ein Teil der Proben wurde unter Zumischung von ^{36}Cl , wie bei den ANS-Ansätzen, hergestellt. Ein weiterer Teil enthielt keinen Diffusions-tracer. Die mit ^{36}Cl -kontaminierten Proben wurden weiterhin in feuchten Kammern, die unbelasteten unter Wasser bis zum eigentlichen Versuchsbeginn nach 28 Aushärtung gelagert.

Nach der Aushärtung wurden jeweils ein belasteter und ein unbelasteter Probekörper bündig Stirnseite an Stirnseite gesetzt und unter leichtem Druck miteinander verbunden. Dieser Doppelkörper wurde anschließend je nach Versuch und Masse 14 bis 56 Tage in einer feuchten Kammer gelagert. Anschließend wurde mm-weise stratigraphiert. Die Probenzerteilung, Aufbereitung incl. Feststoffextraktion und Messung erfolgte wie im Kapitel 3.12.2 beschrieben.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgt durch eine iterative Anpassung der Meßergebnisse an die Erwartungswerte der analytischen Lösung der Transportgleichung; in Betracht kommen hier die Lösungen nach Formel 2.27 bis 2.31, Kapitel 2.1.3.2.3. Auf die Auswahl der zutreffenden Lösung wird im Ergebnisteil näher eingegangen.

3.13 Abbauversuche

3.13.1 Verwendeter Testtyp

Die mikrobielle Abbaubarkeit der zu untersuchenden organischen Modifizierungsmittel wurde mit Hilfe eines diskontinuierlichen Testverfahrens, dem sogenannten **die-away-Test** (Abklingtest), bei geringer Animpfrate untersucht. Gekennzeichnet ist diese Methode dadurch, daß eine einmal vorgegebene Ausgangskonzentration an Substrat durch einmalige Zugabe einer geringen Impfmeng an Mikroorganismen abgebaut wird. Bei der geringen Animpfmeng handelt es sich um eine polyvalente Mischpopulation, wie sie in der Regel in Sedimenten, Abwasser, Schlamm oder Erdsuspensionen zu finden ist. Im Laufe des Versuchs vermehren sich diejenigen Organismen, für welche die vorgegebenen Bedingungen günstig sind, bzw. die bei fehlendem Cosubstrat das Testsubstrat nutzen können (WAGNER, 1988).

Die nötigen Mikroorganismen zum Animpfen der Reaktoren wurden aus einem Bodenextrakt gewonnen. Dazu wurde eine Bodensuspension aus ca. 100 g homogenisierten Erdmaterials aus den obersten 15 cm eines Oberbodens und 100 ml Leitungswasser hergestellt und 30 Minuten auf einem Magnetrührer gut durchmischt. Nach einer Sedimentationsdauer von 24 h konnte aus dem klaren Überstand die Animpflösung entnommen werden.

Bei einem Teil der durchgeführten mikrobiellen Abbauversuche war das abzubauenende Testsubstrat (Glucose, Hexadecan, DSDMA oder Propylsilan) die einzige C-Quelle, d.h. der Abbau erfolgt nicht durch Comatabolismus. Diese Ansätze wurden angeimpft. Zum Teil wurde den Ansätzen jedoch auch Kompost als Cosubstrat zugesetzt. Hierbei war keine zusätzliche Animpfung erforderlich.

3.13.2 Aufbau und Funktion der eingesetzten Apparaturen

3.13.2.1 Reaktorlinie

Der Substratabbau wird durch Messung von $^{14}\text{C-CO}_2$ ermittelt, welches bei der Veratmung der eingesetzten ^{14}C -markierten Testsubstanzen entsteht. Dazu wurde in Anlehnung an SCHEUNERT und GEYER (1989) eine Reaktorlinie eingesetzt, die als geschlossenes System betrieben wurde und sich aus den in Abbildung 3.3 dargestellten Grundelementen zusammensetzt. Die Reaktorlinie ermöglicht eine Bilanzierung des Abbaus, ist leicht zu beproben und gewährleistet den Schutz des Laborpersonals.

Der Stoffabbau wird durch Auffangen der bei Mikroorganismen-tätigkeit entstehenden Gase in einem geschlossenen Reaktorsystem ermittelt, das aus dem Reaktorgefäß, einem Gasvorratsbehälter, mehreren Gaswaschflaschen und einer Schlauchpumpe besteht, die das Gasvolumen ständig umwälzt.

Kernstück der Apparatur ist ein doppelwandiges 250 ml-Reaktorgefäß aus Glas mit Bodenablaufhahn (2), welches ein Trägermaterial mit dem abzubauenen Substrat aufnimmt. Glaswolle verhindert das Eindringen des Reaktorinhalts in den Bodenablaufhahn. Der Schliffdeckel ist mit vier Kegelschliffbohrungen versehen und wird mit einem Teflondichtring und einem äußeren Klemmring aus Stahl gasdicht mit dem Reaktorgefäß verbunden. Der Reaktor ist zum einen über eine Waschflasche, die als Gassperre dient (in Abbildung 3.3 nicht dargestellt), mit einem sauerstoffgefüllten Gassack aus Aluminiumfolie (1) verbunden. Zum anderen ist an den Reaktor eine Serie von Gaswaschflaschen angekoppelt. Das beim **aeroben Abbau** des Testsubstrats im Reaktorgefäß entstehende CO_2 wird in den mit 100 ml 1M Natronlauge gefüllten Gaswaschflaschen durch Bildung von Carbonat quantitativ gebunden (5). Der dabei entstehende Gasverlust und der gleichzeitige Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen bewirken einen leichten Unterdruck im System, der für ein Nachströmen von Sauerstoff aus dem Gassack sorgt. Während des Reaktorbetriebs bleibt die Gaszusammensetzung annähernd gleich. Die Umwälzung des Gasvolumens sorgt außerdem für eine ausreichende Durchlüftung des Trägermaterials und des Substrats. Zwei zusätzliche Gaswaschflaschen (3) enthalten Paraffin, um eventuell entstehende flüchtige organische Stoffe zu binden und zu quantifizieren. Flasche 4 und 6 sind leer und dienen als Sicherheitsgefäß. Falls bei den biochemischen Umsetzungsprozessen mit der Entstehung leicht flüchtiger Metaboliten zu rechnen ist, können noch zusätzliche Waschflaschen mit geeigneten Sorptionsmitteln angebracht werden. Die letzte Flasche ist über eine Schlauchpumpe (7) mit dem Bodenablaufhahn des Reaktorgefäßes verbunden. Somit ist die Apparatur geschlossen.

Bei Abbauprobungen unter **anaeroben und stark reduzierenden Bedingungen** entsteht Methan, das sich in keine Flüssigkeit wirksam einbinden lässt und daher nur durch direkte Beprobung der Gasphase mit Hilfe eines zusätzlich in den Kreislauf eingebauten und abkoppelbaren Gasgefäßes (Gasmaus, in Abbildung 3.3 nicht dargestellt) bestimmt werden kann.

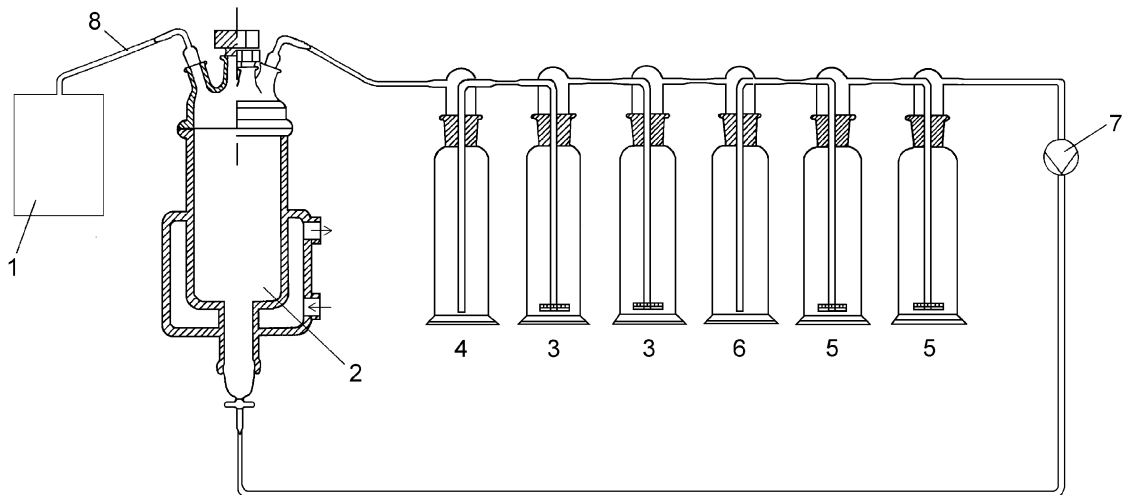


Abbildung 3.3: Reaktorlinie für biologische Abbauprobungen (Erklärung im Text)

3.13.2.2 Batch-Apparatur

Unter bestimmten Voraussetzungen können Abbauprobungen auch mit einem stark vereinfachten Reaktorsystem durchgeführt werden, das lediglich aus einem Reaktorgefäß mit darin enthaltenem Substrat und einem Innengefäß zur Aufnahme der CO_2 -Absorptionsflüssigkeit besteht (Abbildung 3.4). Zusätzlich wird unter dem Gefäßdeckel eine Falle für flüchtige organische Stoffe in Form eines mit Paraffin getränkten Wattebausches eingebaut. Dieses System ist vor allem dann gut einsetzbar, wenn geringe Abbauraten gemessen werden und eine Beprobung der Absorptionsflüssigkeit nur in mehrtägigen oder mehrwöchigen Intervallen erforderlich ist. Dies ist vor allem bei Abbauprobungen mit intakten Probekörpern der Fall, die, sofern sie alkalische Bindemittel enthalten, den größten Teil des entstehenden CO_2 als Carbonat binden und insgesamt nur relativ geringe Abbauraten aufweisen.

Batch-Reaktoren sind im Prinzip technisch vereinfachte Ausführungen des mit Gasumwälzung betriebenen Reaktorsystems und wurden mit den in Abbildung 3.4 dargestellten Elementen ausgestattet. Der aus Glas bestehende Versuchsbehälter ist über einen Gummiring gasdicht mit einem Glasdeckel verschlossen, der mit einer Bohrung versehen ist. Über eine Waschflasche (4), die als Gassperre dient, ist das Reaktionsgefäß mit einem sauerstoffgefüllten Gassack (5) verbunden. In dem Gefäß befindet sich sowohl das Trägermaterial mit der abzubauenen Testsubstanz (3), als auch ein Becherglas mit 20 ml einer 1M Natronlauge zur Sorption von CO_2 (2). Das beim mikrobiellen Abbau entstehende CO_2 wird auch hier von der Natronlauge aus dem Gasraum sorbiert und als Carbonat gebunden. Um eventuell entstehende flüchtige organische Stoffe zu binden und zu quantifizieren enthält das Gefäß Paraffin-getränkte Glaswolle (1). Verbrauchter Sauerstoff wird durch den entstehenden Unterdruck aus dem Gassack nachgeliefert.

Der Vorteil dieses Versuchsansatzes ist, im Vergleich zur Reaktorlinie, der geringe technische Aufwand und der geringere Platzbedarf. Nachteilig ist, daß der ganze Versuchsbehälter geöffnet werden muß, wenn die NaOH beprobt wird, und daß das Trägermaterial nicht ständig durchlüftet wird. Für den Fall, daß die Aufnahmekapazität der NaOH für CO_2 erschöpft ist, was sich durch Absinken des pH-Wertes andeutet, können beim Öffnen des Behälters Verluste auftreten.

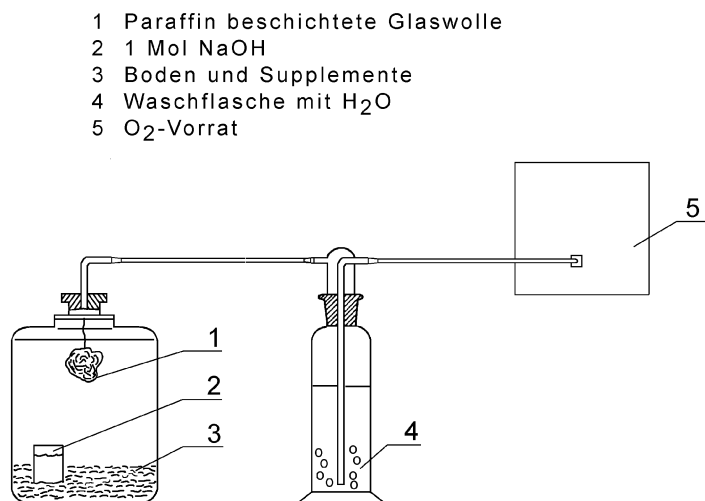


Abbildung 3.4: Batch-Apparatur für biologische Abbauersuche

3.13.3 Versuchsansätze

3.13.3.1 Ohne Substratkonkurrenz

Das Testsubstrat (organische Komponente allein, mit Teilkomponenten oder als Teil der vollständigen Baustoffmischung) wird in zerkleinerter Form mit Sand vermischt und mit einer wässrigen Lösung versetzt. In ihrer Giesform belassene und nur mit einer Stirnseite exponierte integrale Probekörper werden analog dazu mit Sand überschichtet. Die Lösung enthält Nährsalze sowie aus Bodenextrakten unspezifisch gewonnene Animpfbakterien. Das Gemisch aus Testsubstrat und Trägermaterial ist luftdurchlässig, so daß ein ungehinderter Gasaustausch gewährleistet ist.

Bei der Untersuchung von reinem DSDMA wurde die Substanz in Isopropylalkohol gelöst und mit dem Sand verrührt. Vor Versuchsbeginn wurde der Alkohol vollständig abgedampft. Nach Einfüllen in das Reaktorgefäß wurde die **Nähr- und Pufferlösung** zugesetzt, die lebensnotwendige Nährstoffe und Spurenelemente, aber keine zusätzliche C-Quelle enthält (siehe Tabelle 3.5). Über die zugegebene Menge an Pufferlösung wird der gewünschte Wassergehalt von 50 - 80 % der Wasserhaltekapazität des Trägermaterials eingestellt. Zur **Beimpfung** des Mediums wird 1 ml eines Bodenextraktes mit einer breit gefächerten Mikroorganismenpopulation (s. Kapitel 3.13.1) auf dem Trägermaterial verteilt. Danach wird der Reaktor geschlossen und die Schlauchpumpe in Betrieb genommen.

Tabelle 3.5: Komponenten einer einfachen synthetischen Nähr- und Pufferlösung nach SCHLEGEL, 1985

K_2PO_4	0,5 g/l
NH_4Cl	1,0 g/l
$MgSO_4 \times 7 H_2O$	0,2 g/l
$FeSO_4 \times 7 H_2O$	0,01 g/l
$CaCl_2 \times 2 H_2O$	0,01 g/l

3.13.3.2 Mit Substratkonkurrenz

Das Testsubstrat (organische Komponente allein, mit Teilkomponenten oder als Teil der vollständigen Baustoffmischung) wird in zerkleinerter Form mit Kompost aus Laubstreu und Gartenabfällen versetzt und mit Wasser bis zu 80 % der maximalen Wasserhaltekapazität befeuchtet. Integre Probekörper werden analog dazu mit Kompost überschichtet. Nährstoffe und Animpfbakterien sind im Kompost im Überschuß vorhanden und werden nicht zugesetzt. Das Gemisch aus Testsubstrat und Trägermaterial ist ebenfalls gut luftdurchlässig, so daß auch bei dieser Variante ein ungehinderter Gasaustausch gewährleistet ist. Dieser Ansatz simuliert nährstoffreiche Verhältnisse und die Gegenwart anderer gut abbaubarer organischer Stoffe.

3.13.3.3 Anaerobe Reaktorversuche

Unter Deponiebedingungen herrschen meist reduzierende Verhältnisse vor, unter denen mikrobielle Abbauvorgänge in der Regel weitaus weniger intensiv ablaufen als im belüfteten Milieu. Die Untersuchungen zum Abbau von DSDMA und Organosilan sind daher zur Simulation besonders ungünstiger Bedingungen für die Baustoffbeständigkeit, d.h. bei oxidierenden Bedingungen durchgeführt worden. Zu Vergleichszwecken wurden jedoch auch Abbautests unter reduzierenden Bedingungen (< -200 mV) vorgenommen. Dazu wurde die Mischung aus Trägermaterial und zu testender Substanz auf die jeweils maximale Wasserhaltekapazität mit einer speziell für anaerobe Bedingungen zusammengestellten Nährstoff- und pufferlösung (s. Tabelle 3.6) eingestellt. Beimpft wurde mit einer N₂-gespülten Vorkultur aus Hafenschlick (beinhaltet eine große Anzahl sulfatreduzierender Bakterien).

Die Reaktorlinie wurde in der Weise modifiziert, daß der Gasvorratsbehälter Stickstoff enthielt und zur Beprobung des Gasraums in die Reaktorlinie abkoppelbare 100ml-Gasmäuse integriert wurden. Ziel war es, die Redoxpotentiale in den Reaktoren bei ungefähr -250mV einzustellen. Zwar weisen bereits Werte unter +400 mV auf beginnende reduzierende Bedingungen hin, doch entsteht Methan erst bei -240mV und einem pH um 7, also unter extrem stark reduzierenden Bedingungen. Zur Detektion des ¹⁴C-Methans wurde das eingefangene Gasvolumen durch Ankoppelung der Gasmaus an die Verbrennungsapparatur (Abbildung 3.1) und langsames Austreiben aus dem Gefäß zu CO₂ verbrannt und über das ¹⁴C-CO₂ szintillometrisch bestimmt.

Tabelle 3.6: Komponenten einer synthetischen Nähr- und Pufferlösung für anaerobe Bedingungen nach AHLF (1993)

MgSO ₄ x 7 H ₂ O	2,47 g/l
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	2,78 g/l
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	1,47 g/l
NH ₄ Cl	0,535 g/l
Na ₂ SO ₄	1,42 g/l
K ₂ HPO ₄	0,872 g/l
NH ₄ - Acetat	0,77 g/l
Na - Acetat	1,64 g/l
Glycin	3,75 g/l
Salicylsäure	0,967 g/l

3.13.3.4 Sterilansätze

Zur Unterscheidung von eventuell auftretender chemischer Zersetzung von biologischen Abbauvorgängen wurden Reaktorversuche mit sterilisiertem Testsubstrat durchgeführt. Das zu sterilisierende Material wurde in Glasgefäße abgefüllt, zusammen mit ca. 40 ml Chloroform in einen Exsikkator gestellt und dieser mit einer Wasserstrahlpumpe so lange evakuiert, bis das mit Siedesteinchen versetzte Chloroform 60 Sekunden lang siedete. Um eine möglichst vollständige Diffusion des Chloroforms in das Substrat zu ermöglichen, wurde dieses 24 h in der Chloroformatmosphäre stehen gelassen. Das behandelte Material wurde direkt in den entsprechenden Versuchen eingesetzt.

3.13.4 Beprobung und Bilanzierung

Die Ausgangsaktivität im Reaktor A_0 wurde durch Verbrennung einer beim Ansetzen des Reaktors entnommenen Probe des Lockersubstrats ermittelt werden. Der Abbau der Testsubstanz wurde in der Regel durch Szintillationsmessung der ^{14}C - CO_2 -Aktivität in der Natronlauge ermittelt. Dazu wurden in gewissen Zeitabständen die Waschflaschen zur Entnahme eines 1ml-Aliquots kurz geöffnet und nach Zugabe von 1 ml frischer NaOH zum Volumenausgleich wieder verschlossen. Spätestens nach Erreichen eines Plateaubereichs beim Abbau wurde die Restaktivität der nicht zu ^{14}C - CO_2 umgesetzten Testsubstanz durch Verbrennung bestimmt und eine Gesamtbilanz aufgestellt.

Nur mit einer Stirnfläche exponierte integrale Probekörper wurden nach Versuchsablauf in 2mm-Scheiben zerlegt. Jedes Segment wurde mit Salzsäure behandelt, um für eine vollständige Bilanz das carbonatisch gebundene CO_2 zu erfassen.

Für Untersuchungen mit zerkleinerten Probekörpern wurde eine Aggregatgröße von <2 mm gewählt, um bei Vermischung mit der Trägersubstanz ein möglichst homogenes Material zu erhalten. Zur Bestimmung der Restaktivität war so nur die Entnahme und Analyse von wenigen Gramm erforderlich.

3.13.5 Untersuchungsschritte

Nach methodischen Vorversuchen zur Erprobung der Reaktorlinien sowie zum Einfluß ausgewählter Versuchsparameter wurde die Dauerbeständigkeit der organischen Modifizierungsmittel gegenüber mikrobiellem Abbau nach folgendem abgestuften Konzept untersucht:

Zunächst war zu prüfen, ob die zu testende Substanz in reiner Form abbaubar ist. Eine eventuell vorliegende Abbauresistenz kann entweder durch die Molekülstruktur oder durch Überschreiten einer bestimmten bakterientoxischen Konzentration bedingt sein.

Bei Vorliegen einer Abbaubarkeit wurde in weiteren Schritten geprüft, welche Bedeutung der Assoziation mit einzelnen Baustoffkomponenten für die Dauerbeständigkeit zukommt. So ist z.B. DSDMA in den Zwischenschichten von aufweitbaren Tonmineralen eingelagert und damit vor mikrobiellem Angriff weitgehend abgeschirmt.

Schließlich wurde die Abbaubarkeit der organischen Komponente als Bestandteil der gesamten Baustoffmischung geprüft. In zementhaltigen Baustoffmischungen (z.B. Masse KT3A) wird die mikrobielle Aktivität durch das alkalische Bindemittel beeinflusst.

4 Ergebnisse

4.1 Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen

4.1.1 Sorptionskinetiken

Die Aufnahme von Sorptionskinetiken dient zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung des Schadstoffes zwischen der flüssigen Phase und dem Feststoff. Ein Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn sich der lineare Verteilungskoeffizient K_p mit zunehmender Sorptionszeit nicht mehr wesentlich ändert. Die Sorptionskinetiken sind in der Abbildung 4.1 und 4.2 dargestellt. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten K_p -Werte für alle fünf Sorbate nach 24 Stunden Versuchszeit angegeben.

Bei **2,4-D** liegt eine Gleichgewichtseinstellung bei allen Dichtwandmischungen bereits nach einer halben Stunde vor (Abbildung 4.1 und 4.2). Die Verteilungskoeffizienten steigen bei den bentonithaltigen Massen mit zunehmender Sorptionszeit geringfügig an. Die K_p -Werte sind sehr niedrig und liegen zwischen 0,2 und 1,3 l/kg (Tabelle 4.1). Die geringe Sorption hängt mit der Azidität von 2,4-D ($pK_a=2,73$) und den hohen pH-Werten der Dichtwandmassen (siehe Tabelle 3.3) zusammen. Im basischen Bereich liegt 2,4-D vollständig dissoziiert vor und die negativ geladenen 2,4-D-Anionen werden von den ebenfalls negativ geladenen Flächen der Tonpartikel abgestoßen (WIENBERG, 1989b). Allerdings findet sich eine im Vergleich zu den anderen Massen leicht erhöhte Sorption gerade bei den Na-bentonithaltigen Mischungen KT 2 und KT 3.

Beim **Toluol** hat sich ein Sorptionsgleichgewicht bei allen Dichtwandmischungen bereits nach einer halben Stunde eingestellt (Abbildung 4.1 und 4.2). Die Sorption von Toluol ist ähnlich wie bei 2,4-D sehr gering (Tabelle 4.1) und entspricht seiner relativ guten Wasserlöslichkeit (WIENBERG, 1989b). Sehr niedrige K_p -Werte sind insbesondere bei flüchtigen Substanzen nur schwierig zuverlässig zu messen; dementsprechend streuen die Einzelwerte stark und ergeben gelegentlich sogar rechnerisch negative Werte. Die Verteilungskoeffizienten K_p liegen nach 24 h, mit Ausnahme der Mischungen KT 3A und KT 6, bei allen Massen bei etwa 0,2 - 0,4 l/kg. Diese sehr kleinen Werte werden durch Sorptionsuntersuchungen, die ZIECHMANN und MÜLLER-WEGENER, 1990, mit Toluol an Tonmineralen durchführten, bestätigt. Sie stellten fest, daß keine Zwischenschichtadsorption von Toluol bei Montmorillonit (Bentonit) stattfindet und auch die äußere Oberfläche keine erhebliche Rolle spielt.

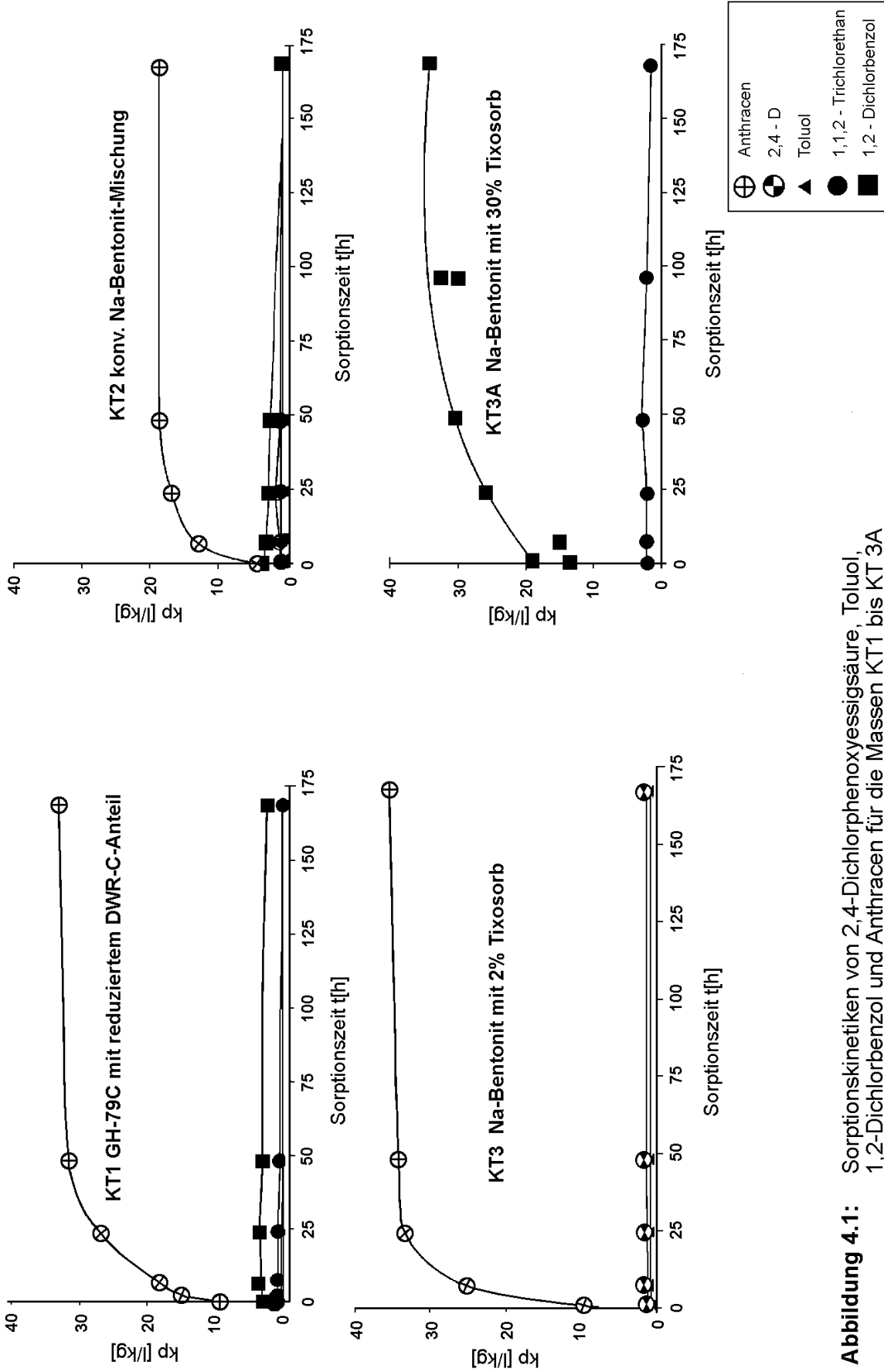


Abbildung 4.1: Sorptionskinetiken von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen für die Massen KT1 bis KT 3A

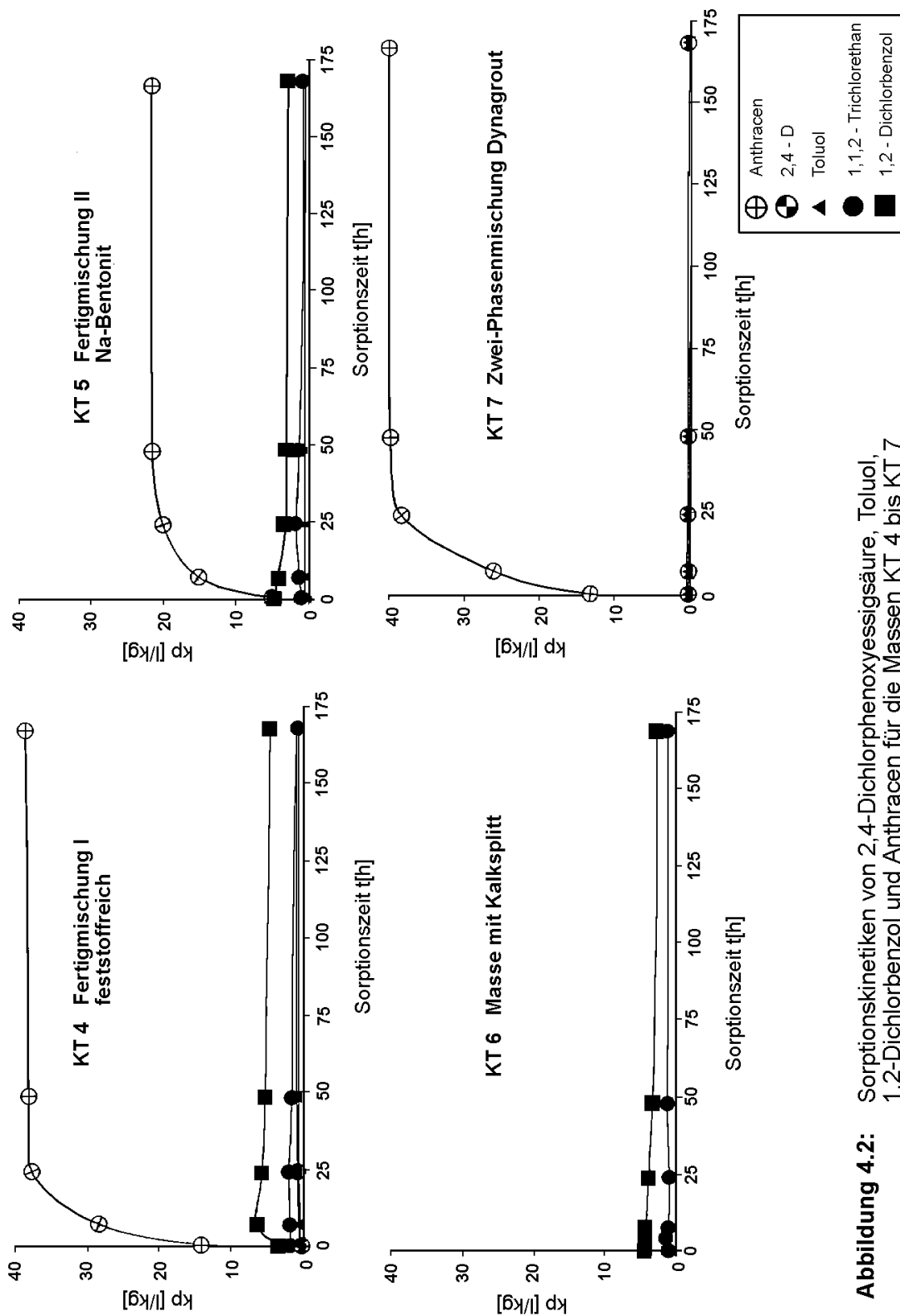


Abbildung 4.2: Sorptionskinetiken von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen für die Massen KT 4 bis KT 7

Tabelle 4.1: Feststoff-/Wasser-Verteilungskoeffizienten, K_p , für die Sorption von Toluol, 1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol an Dichtwandbaustoffen, Versuche zur Sorptionskinetik, hier Mittelwerte nach 24 Stunden Equilibrierzeit (ng = nicht gemessen).

Dichtmasse		Sorptionkoeffizienten (K_p , 24 h; l/kg)				
		2,4-D	Toluol	1,1,2-Trichlor-ethan	1,2-Di-chlor-benzol	Anthra-cen
KT 1	GH-79C mit red. DWR-C-Anteil	0,7	0,3	1,4	4,3	32
KT 2	konv. Na-Bentonit-Mischung	1,1	0,3	1,9	2,8	16
KT 3	Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	1,3	0,9	ng	ng	34
KT 3A	Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	ng	1,7	2,1	26	ng
KT 4	Fertigmischung I Feststoffreich	0,7	0,2	2,1	5,7	38
KT 5	Fertigmischung II Na-Bentonit	0,6	0,4	1,2	3,4	20
KT 6	Masse mit Kalksplitt	ng	(-0,3)	1,0	3,9	ng
KT 7	Zementfreie Zweiphasen-masse mit DWR-B	0,3	0,5	ng	ng	39

Bei der Mischung KT 6 (Masse mit Kalksplitt) ergeben die Versuche Verteilungskoeffizienten um null, es kann also keine Sorption des Toluols beobachtet werden (durch die Streuung der Daten ergeben sich rechnerisch in diesem Fall häufiger negative Werte). Ursache hierfür ist wahrscheinlich der geringe Anteil an Tonen (Calcigel) und der große Anteil (54%) an Kalksplitt, bei dem aufgrund seiner im Vergleich zu den Tonen geringen spezifischen Oberfläche keine nennenswerte Sorption stattfindet. Bei der Mischung KT 3A die einen durch quartäre Ammoniumalkylverbindungen organophil modifizierten Bentonit (Tixosorb) enthält, liegen die Verteilungskoeffizienten mit Werten von 1,7 l/kg dagegen deutlich höher. Das Toluol kann hier an die hydrophoben Enden der Ammoniumalkylverbindungen angelagert werden.

Die schon beim 2,4-D zu beobachtende geringere Sorption an der Zweiphasen-Mischung KT 7 entsteht vermutlich durch den hohen Anteil an Kies und Sand, sowie durch das Fehlen von tonigen Zuschlagstoffen. Kies und Sand haben aufgrund ihrer Teilchengröße eine sehr viel kleinere spezifische Oberfläche als z.B. Bentonite. Dadurch ist die Zahl an möglichen Sorptionsplätzen geringer als bei den anderen Mischungen. Aufgrund der Oberflächenmodifikation durch Organosilane wäre hier allerdings eine stärkere Sorption zu erwarten gewesen. Offensichtlich ist der Anteil von 0,24 Gew.-% des Organosilans DWR-B an der Dichtwandmasse zu gering, um sich bei der Sorption von Toluol erkennbar auszuwirken.

Bei **1,1,2-Trichlorethan** liegt eine Gleichgewichtseinstellung ebenfalls bereits nach einer halben Stunde vor (Abbildung 4.1 und 4.2). Die K_p -Werte liegen für alle Massen deutlich höher als für Toluol (zwischen 1,0 und 2,0 l/kg, ein Bereich, in dem bereits sehr zuverlässig und reproduzierbar gemessen werden kann) (Tabelle 4.1). Sie nehmen mit zunehmender Zeit langsam ab. Die niedrigsten Verteilungskoeffizienten wurden auch hier für die Masse mit Kalksplitt (KT 6) ermittelt. Der Zusatz von Tixosorb zur Masse KT 3A scheint keinen wesentlichen Einfluß auf die Sorption von 1,1,2-Trichlorethan zu haben. Insgesamt wird 1,1,2-Trichlorethan also deutlich stärker als Toluol, aber doch nur gering sorbiert.

Auch bei **1,2-Dichlorbenzol** liegt eine Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes bereits nach einer halben Stunde vor. Nur bei der Masse KT 3A stellt sich ein Gleichgewicht erst nach etwa 24 bis 48 Stunden ein (Abbildung 4.1 und 4.2). Die in Tabelle 4.1 angegebenen Verteilungskoeffizienten liegen - mit Ausnahme der Mischung KT 3A - nach 24 h bei allen Massen zwischen 2,8 und 5,8 l/kg. Bei der Masse KT 3 liegt der K_p -Wert mit etwa 26 l/kg im Vergleich zu den anderen Massen um den Faktor 5 - 10 höher. Hier führt der Zusatz des organisch-modifizierten Bentonits (Tixosorb) zu einer erheblichen Steigerung der Sorption von 1,2-Dichlorbenzol, dabei stellt sich aber das Sorptionsgleichgewicht langsamer ein. Dagegen kommt es durch den Zusatz eines Organosilans in der Masse KT 1, wie bei den anderen Schadstoffen auch, zu keiner erkennbaren Steigerung der Sorption.

Wie Abbildung 4.1 und 4.1 zeigt, tritt die Gleichgewichtseinstellung für **Anthracen** bei allen sechs geprüften Dichtwandmischungen nach 24 bis spätestens 48 Stunden ein. Anthracen wird auf Grund seiner geringen Wasserlöslichkeit relativ stark sorbiert. Während die Verteilungskoeffizienten bei der konventionellen Na-Bentonit-Mischung (KT 2) und der Fertigmischung II (KT 5) bei etwa 20 l/kg liegen, sind die K_p -Werte für die modifizierten Dichtwandmischungen (KT 1, KT3 und KT 7) mit Werten zwischen 30 und 40 l/kg fast doppelt so groß (Tabelle 4.1; Abbildung 4.1 und 4.2). Die etwas stärkere Sorption bei der Masse KT 3 ist sehr wahrscheinlich auf den Zusatz von organisch-modifiziertem Bentonit (Tixosorb) zurückzuführen. Das Anthracen kann hier an

die hydrophoben Enden der Ammoniumalkyl-Verbindungen angelagert werden. Bei den Mischungen KT 1 und KT 7 wird die stärkere Sorption durch die mit Organosilanen modifizierten Oberflächen der Baustoffe möglich.

Die Verteilungskoeffizienten bei der Fertigmischung I, KT 4, zu der keine genauen Angaben zu den Inhaltsstoffen vorlagen, liegen ebenfalls bei etwa 40 l/kg. Hier liegt die Vermutung nahe, daß diese Masse ebenfalls sorptive Zusatzstoffe enthält.

4.1.2 Sorptionsisothermen und konsekutive Desorptionsversuche

Bei der **Sorption** stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Schadstoff in der Lösung und der am Feststoff sorbierten Substanz ein; wird der Sorptionsversuch mit mehreren Konzentrationsschritten durchgeführt, so resultiert eine Sorptionsisotherme. Alle für diese Arbeit erstellten Isothermen lassen sich gut mit der Freundlich-Isotherme $c_S = K_F \cdot c_{eq}^{1/n}$ (bzw. als lineare Beziehung in den logarithmierten Form $\log c_S = \log K_F + 1/n \cdot \log c_{eq}$) beschreiben.

Nach KUKOWSKI, 1989, läßt sich das Sorptionsverhalten nach den K_F -Werten der Freundlich-Isotherme folgendermaßen beurteilen:

$K_F < 2$: sehr geringe Sorption, $K_F = 2 - 20$: geringe Sorption, $K_F = 20 - 50$: mittlere Sorption, $K_F = 50 - 200$: starke Sorption, $K_F > 200$: sehr starke Sorption.

Eine Sorption organischer Schadstoffe ist hauptsächlich an organischen Bestandteilen bzw. Beimengungen der Feststoffe zu erwarten. An Zement dürfte nur eine geringe Sorption der Schadstoffe stattfinden. Nach Untersuchungen von WIENBERG et al., 1986, findet z.B. keine Sorption von Toluol an Zement statt, das gering wasserlösliche und ansonsten hochsorptive Hexachlorbenzol wird in diesem Fall nur gering sorbiert.

Die **Desorption** der Schadstoffe ist abhängig von der Stärke der Bindungen am Feststoff. Bei schwachen Bindungen stellt sich bei der Sorption und der Desorption der selbe Gleichgewichtszustand ein (vollständige Desorption). Die Sorptions- und Desorptionsisothermen sind in diesem Fall deckungsgleich (WIENBERG, 1989b). Eine Verschiebung zwischen Sorptions- und Desorptionsisothermen tritt auf, wenn die Sorption nicht vollständig reversibel ist. Geringe Abstände zwischen Sorptions- und Desorptionsisothermen deuten auf schwächere Bindungen, größere Abstände auf stärkere Bindungen hin.

4.1.2.1 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure

Die Sorptionsisothermen von **2,4-D** entsprechen einer Freundlich-Isotherme (Tabelle 4.2). Die K_F -Werte der Sorptionsisothermen sind bei allen Massen mit Werten zwischen 0,10 und 1,18 sehr niedrig, 2,4-D wird also nur sehr gering sorbiert. Eine Erklärung für die geringe Sorption ist, wie in 4.1.1 beschrieben die Azidität von 2,4-D und die Basizität der zementhaltigen Dichtwandmassen. Die stärkste Sorption findet an den Na-bentonithaltigen Massen KT 2 und KT 3 statt.

Tabelle 4.2: Freundlich-Parameter der Sorptions- und Desorptionsisothermen für **2,4-D**. K_F , n: empirische Konstanten. r: Korrelationskoeffizient.

2,4-D		K_F	1/n	r
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C- Anteil	Sorption	0,7	1,01	1,000
	1.Desorption	0,8	0,93	0,987
	2.Desorption	0,2	0,37	0,752
	3.Desorption	0,3	0,31	0,634
KT 2 konv. Na- Bentonit- Mischung	Sorption	0,9	1,02	0,999
	1.Desorption	0,8	0,93	1,000
	2.Desorption	0,1	0,35	0,755
	3.Desorption	ng		
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	Sorption	1,2	0,95	1,000
	1.Desorption	1,1	0,88	0,998
	2.Desorption	0,5	0,39	0,982
	3.Desorption	0,6	0,29	0,993
KT 4 Fertigmi- schung I Feststoff- reich	Sorption	0,6	1,02	0,983
	1.Desorption	0,4	0,87	0,982
	2.Desorption	0,6	0,66	0,942
	3.Desorption	1,4	0,61	0,918
KT 5 Fertigmi- schung II Na-Bentonit	Sorption	0,6	0,97	1,000
	1.Desorption	0,7	0,92	0,995
	2.Desorption	0,3	0,39	0,884
	3.Desorption	0,3	0,32	0,758
KT 7 Zementfreie Zweipha- se masse mit DWR-C	Sorption	0,1	1,41	0,988
	1.Desorption	0,2	0,77	0,979
	2.Desorption	0,2	0,45	0,959
	3.Desorption	0,2	0,33	0,918

Die geringsten Sorptionswerte finden sich bei der Masse KT 7 ($K_F = 0,10$). Ob dieser sehr geringe Wert signifikant von 0 unterschiedlich ist, lässt sich nicht sagen. Diese geringe oder nicht nachweisbare Sorption ist wahrscheinlich auf das Fehlen von stark quellfähigen tonigen Bestandteilen zurückzuführen. Die in der Masse enthaltene Flugasche sowie das Organosilan-Hydrogel spielen offensichtlich als Sorbent für 2,4-D ($K_{OC} \approx 20$ (RIPPEN, 1991) keine erkennbare Rolle.

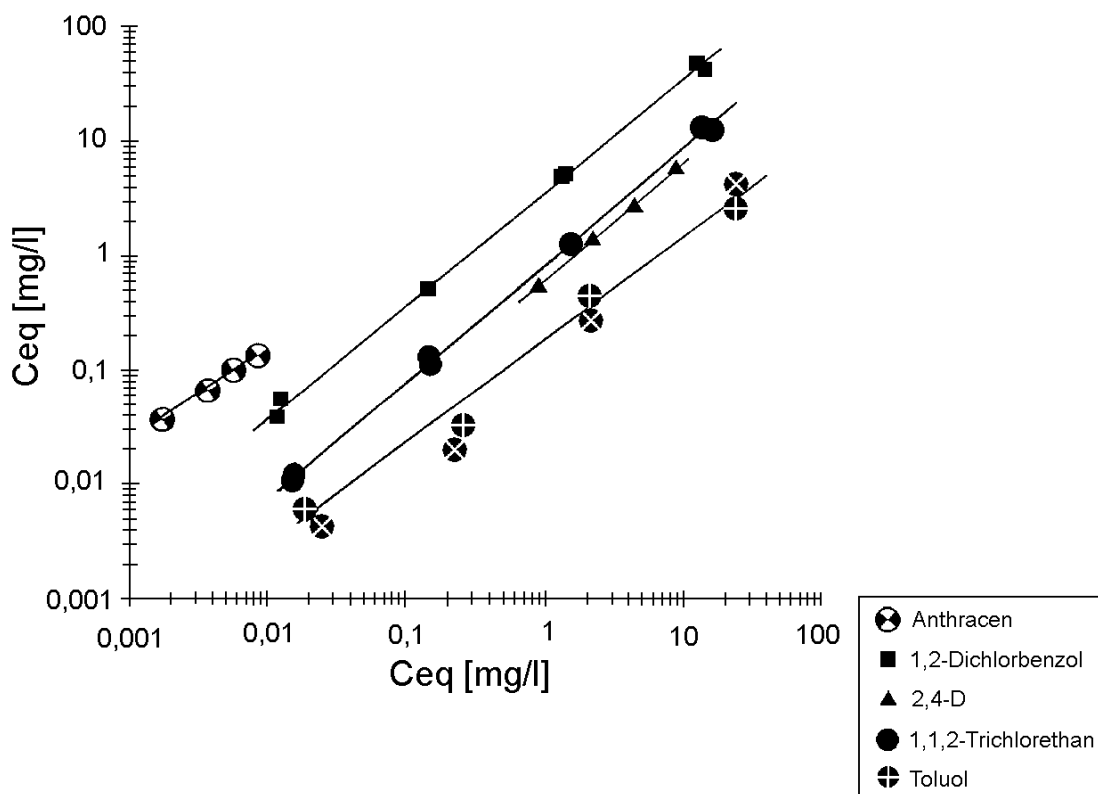


Abbildung 4.3: Sorptionsisothermen für 2,4-D, Toluol, 1,1,2-Trichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen, dargestellt am Beispiel der Dichtwandmasse KT 1 (GH 79C, Geroldsheim)

In Abbildung 4.3 findet sich für alle geprüften Substanzen und somit auch für 2,4-D die Sorptionsisotherme beispielhaft für die Masse KT 1 (GH 79C, Geroldsheim). Im doppellogarithmischen System ergibt sich eine Gerade, was einer Freundlich-Isotherme entspricht. Weiterhin haben die Geraden augenscheinlich eine Steigung von 1, somit liegt eine lineare Sorptionsisotherme vor. Dies bestätigen die Freundlich Exponenten in der Tabelle 4.2: sie liegen für den Sorptionsschritt mit Ausnahme des Wertes bei KT 7 nahe bei 1, d.h. die Sorptionsisotherme ergibt eine lineare Beziehung. Der mit 1,4 erhöhte Wert bei KT 7 ist wahrscheinlich lediglich auf die Unsicherheiten der Bestimmung extrem geringer Sorptionswerte zurückzuführen.

Die Desorption von **2,4-D** zeigt von der Sorption bis zur zweiten Desorption in der Regel keine zunehmenden Verteilungskoeffizienten (Tabelle 4.2). Lediglich bei der Fertigmischung I, KT 4, und im dritten Desorptionsschritt steigen die Verteilungskoeffizienten scheinbar an; dies ist jedoch wahrscheinlich ein Artefakt. Bei mehrmaliger Desorption und sehr geringer Sorptivität werden die feststoffgebundenen Konzentrationen äußerst gering und bereits geringste Substanzverluste führen zu scheinbar erhöhten Verteilungskoeffizienten.

4.1.2.2 Toluol

Die **Sorptionsisothermen von Toluol** lassen sich gut mit der Freundlich-Isotherme beschreiben, obwohl die Korrelationskoeffizienten (Tabelle 4.3) mit Werten zwischen 0,87 und 0,99 geringer sind als bei den Versuchen mit 2,4-D, 1,2-Dichlorbenzol und 1,1,2-Trichlorethan. Der Freundlich-Exponent $1/n$ liegt in allen Fällen nahe bei 1, so daß sich näherungsweise lineare Sorptionsisothermen ergeben und die Freundlich-Konstante K_F auch dem linearen Sorptionskoeffizienten K_p gleich gesetzt werden kann. Dies gilt auch - wie Abbildung 4.3 am Beispiel der Masse KT 1 zeigt - über sehr weite Konzentrationsbereiche. Die Verteilungskoeffizienten für die Sorption liegen für die Tixosorbhaltigen Massen KT 3 und KT 3A bei 1,61 und 1,33, für die übrigen Massen zwischen 0,07 und 0,63, was nach KUKOWSKI, 1989, einer sehr geringen Sorption entspricht.

Die **Desorptionsversuche mit Toluol** (Tabelle 4.4) zeigen ein uneinheitliches Bild: von der Sorption bis zur zweiten Desorption findet sich bei KT 1, KT 4 und KT 6 eine Zunahme, bei den anderen Massen sind dagegen keine deutlich zunehmenden Verteilungskoeffizienten zu erkennen (Tabelle 4.4). Im dritten Desorptionsschritt steigen die Verteilungskoeffizienten auch bei KT 2 und KT 5 scheinbar an, während bei KT 1 und KT 4 die Tendenz rückläufig zu sein scheint; die Sicherheit dieser Feststellungen

Tabelle 4.3: Freundlich-Parameter der Sorptionsisothermen für **Toluol**. K_F , n : empirische Konstanten. r : Korrelationskoeffizient.

Toluol	K_F	$1/n$	r
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	0,16	0,938	0,995
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	0,41	1,004	0,997
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	1,61	0,859	0,998
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	1,33	1,024	0,999
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	0,10	1,041	0,967
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	0,14	0,842	0,976
KT 6 Masse mit Kalksplitt	0,07	1,113	0,880
KT 7 Zementfreie Zweiphasenmasse mit DWR-C	0,63	0,898	0,993

ist jedoch nur gering, bei mehrmaliger Desorption und sehr geringer Sorptivität werden die feststoffgebundenen Konzentrationen äußerst klein und bereits geringste Substanzverluste führen zu scheinbar erhöhten Verteilungskoeffizienten.

Bei der anschließenden Extraktion mit Ethanol läßt sich nur eine geringe Menge Toluol vom Feststoff entfernen. Aufgrund der Wiederfindungsraten von etwa 80 % und der relativ großen Flüchtigkeit von Toluol liegt die Vermutung nahe, daß die in der Bilanz fehlenden Mengen an Toluol nicht am Feststoff sorbiert sind, sondern sich trotz aller Vorsicht während des Versuches verflüchtigt haben. Die Verluste sind sehr wahrscheinlich bereits während der Gleichgewichtseinstellungen bei der Sorption und den Desorptionen aufgetreten. Bei der Extraktion mit Ethanol im Ultraschallbad ist trotz einer Erwärmung der Lösung aufgrund der vollständigen Mischbarkeit mit Ethanol nur eine vernachlässigbar geringe Verflüchtigung des Toluols zu erwarten. Sind die

Verluste bereits während der Sorption bzw. Desorption aufgetreten, so wären die berechneten Verteilungskoeffizienten insbesondere der letzten Desorptionsschritte zu hoch und die tatsächliche Sorption somit noch geringer als berechnet.

Tabelle 4.4: Lineare Verteilungskoeffizienten für **Toluol** an den Dichtwandbaustoffen im konsekutiven Sorptions- und Desorptionsversuch. Sorbat-Ausgangskonzentration: 0,3 mg Toluol/l

Toluol	Sorption	1. Desorp.	2. Desorp.	3. Desorp.
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	0,80	1,20	3,40	1,70
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	0,90	1,00	1,30	6,00
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb *	1,61	1,51	0,87	3,05
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	2,30	2,10	2,40	2,90
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	0,60	2,40	8,50	2,40
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	0,90	1,00	0,90	6,20
KT 6 Masse mit Kalksplitt	0,20	0,80	1,90	3,60
KT 7 Zementfreie Zweiphasenmasse mit DWR-C *	0,60	0,70	0,60	2,60

* statt K_p -Werte hier Freundlich-Parameter K_f der Sorptions- und Desorptionsisothermen

4.1.2.3

1,1,1-Trichlorethan

Die **Sorptionsisothermen von 1,1,2-Trichlorethan** entsprechen ebenfalls einer Freundlich-Isotherme (Tabelle 4.5, Abbildung 4.3). Wie beim Toluol, so ist auch hier der Freundlich-Koeffizient $1/h$ sehr nahe bei 1, so daß sich eine lineare Sorptionsisotherme mit $K_p \approx K_F$ ergibt. Die K_F -Werte der Sorptionsisothermen sind bei allen Massen mit Werten zwischen 0,62 und 1,88 niedrig. 1,1,2-Trichlorethan wird also nur gering sorbiert. Die stärkste Sorption findet auch hier an der Tixosorb-haltigen Masse KT 3 statt und ist mit einem K_F -Wert von 1,88 etwa doppelt so stark, wie bei den anderen untersuchten Massen.

Tabelle 4.5: Freundlich-Parameter der Sorptionsisothermen für **1,1,2-Trichlorethan**. K_F , n : empirische Konstanten. r : Korrelationskoeffizient.

1,1,2-Trichlorethan	K_F	$1/n$	r
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	0,84	1,009	1,000
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	1,05	0,958	0,996
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	1,88	1,036	0,999
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	0,62	1,058	0,992
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	0,78	0,985	0,998
KT 6 Masse mit Kalksplitt	1,31	0,996	0,999

Bei **1,1,2-Trichlorethan** ist die **Desorption** bei allen Massen unvollständig (Tabelle 4.6). Die K_F -Werte der Desorption steigen von der 1. bis zur 3. Desorption signifikant an, was darauf hindeutet, daß ein Teil des 1,1,2-Trichlorethan fester gebunden ist. Bei allen Massen zeigt sich von der Sorption bis zur dritten Desorption eine Zunahme der Verteilungskoeffizienten um den Faktor 10 bis 15 (Tabelle 4.6).

In der Bilanzrechnung ergeben sich für 1,1,2-Trichlorethan Wiederfindungsraten zwischen 50 und 65 %. Ursache für die geringen Bilanzausbeuten kann zum einen, ähnlich wie beim Toluol, die Flüchtigkeit von 1,1,2-Trichlorethan sein. Damit läßt sich aber die im Vergleich zum Toluol um etwa 20 % geringere Wiederfindung nicht erklären. Ein Teil des Schadstoffs scheint hier also auch durch die Extraktion mit Ethanol nicht aus den Dichtwandmassen entfernt werden zu können, und es muß dementsprechend zu einer festeren Bindung zwischen 1,1,2-Trichlorethan und den Dichtwandmassen kommen. Dies wird durch Extraktions- und Verbrennungsversuche bestätigt, die im Rahmen der Diffusionsversuche ausgeführt wurden und auf die im Kapitel *4.2.5 eingegangen wird.

Tabelle 4.6 Lineare Verteilungskoeffizienten für **1,1,2-Trichlorethan** an den Dichtwandbaustoffen im konsekutiven Sorptions- und Desorptionsversuch. Sorbat-Ausgangskonzentration: 0,3 mg 1,1,2-Trichlorethan/l

1,1,2-Trichlorethan	Sorption	1. Desorp.	2. Desorp.	3. Desorp.
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	2,3	6,1	15	30
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	2,2	9,8	12	25
KT3A Na-Bentonit mit Tixosorb	1,9	6,6	14	24
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	2,1	4,2	7,5	33
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	3,8	5,5	13	27
KT 6 Masse mit Kalksplitt	1,8	5,8	14	29

4.1.2.4 1,2-Dichlorbenzol

Die Sorptionsisothermen der Versuche mit **Dichlorbenzol** lassen sich sehr gut mit der Freundlich-Isotherme beschreiben, wie die Korrelationskoeffizienten r (Tabelle 4.7) zeigen (r fast immer sehr nahe 1). Auch in diesem Fall ist $1/n$ fast gleich 1 und es ergeben sich - als Sonderfall der Freundlichisothermen - ebenfalls lineare Isothermen mit $K_p \approx K_F$. Die K_F -Werte der Sorptionsisotherme liegen, mit Ausnahme von Masse KT 3, für alle übrigen Mischungen im Bereich von 2 bis 4, was nach KUKOWSKI, 1989, einer geringen Sorption entspricht. Die mit Tixosorb modifizierten Massen KT 3 und KT 3A sorbieren 1,2-Dichlorbenzol mit K_F -Werten um 20 weit stärker, was einer mittleren Sorption entspricht.

Tabelle 4.7: Freundlich-Parameter der Sorptionsisothermen für **1,2-Dichlorbenzol**. K_F , n : empirische Konstanten. r : Korrelationskoeffizient.

1,2-Dichlorbenzol	K_F	$1/n$	r
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	3,61	0,997	1,000
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	3,41	1,006	1,000
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	18,1	1,064	0,989
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	22,78	1,002	1,000
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	3,17	0,958	0,998
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	2,35	1,007	0,999
KT 6 Masse mit Kalksplitt	3,70	0,961	0,994
KT 7 Zementfreie Zweiphasenmasse mit DWR-C	1,57	0,951	0,945

Tabelle 4.8 Lineare Verteilungskoeffizienten für **1,2-Dichlorbenzol** an den Dichtwandbaustoffen im konsekutiven Sorptions- und Desorptionsversuch. Sorbat-Ausgangskonzentration: 0,3 mg 1,2-Dichlorbenzol/l

1,2-Dichlorbenzol	Sorption	1. Desorp.	2. Desorp.	3. Desorp.
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	3,7	14	38	56
KT 2 konv. Na-Bentonit-Mischung	2,9	9,0	19	43
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb *	18	30	26	ng
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	25	35	40	48
KT 4 Fertigmischung I Feststoffreich	2,8	6,4	17	29
KT 5 Fertigmischung II Na-Bentonit	2,3	7,6	18	36
KT 6 Masse mit Kalksplitt	2,6	14	38	73
KT 7 Zementfreie Zweiphasenmasse mit DWR-C *	1,6	5,1	2,5	ng

* statt K_p -Werte bei 0,3 mg hier Freundlich-Parameter K_f der Sorptions- und Desorptionsisothermen

Die **Desorption** von **1,2-Dichlorbenzol** ist, wie bei 1,1,2-Trichlorethan in allen Fällen unvollständig. Sie zeigt, mit Ausnahme der sorptivsten Masse KT 3, von der Sorption bis zur dritten Desorption bei allen Massen eine Zunahme der Verteilungskoeffizienten um den Faktor 10 bis 20. Bei der Masse KT 3 nehmen die Verteilungskoeffizienten bis zur dritten Desorption dagegen nur um den Faktor 2 zu; bei der dritten Desorption unterscheidet sich KT 3 nicht mehr wesentlich von allen anderen Massen (Tabelle 4.8).

Auch bei 1,2-Dichlorbenzol ergeben sich Minderbefunde in der Bilanzrechnung. Die Ausbeute liegt hier zwischen 75 und 85 % der eingesetzten Mengen. Aufgrund der gegenüber den anderen verwendeten Schadstoffen geringeren Flüchtigkeit scheint auch hier ein Teil des 1,2-Dichlorbenzol so fest an die Dichtwandmassen gebunden zu werden, daß es nicht mit Ethanol extrahiert werden kann; dies wird durch die Verbrennungsversuche (Kap. 4.2.1.4) bestätigt.

4.1.2.5 Anthracen

In Abbildung 4.4 sind die **Sorptionsisothermen für Anthracen** und die geprüften Dichtwandmassen dargestellt. Je höher die Sorptivität ist, desto mehr verschiebt sich die Isotherme nach links oben zu geringeren Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung und höheren sorbierten Konzentrationen. Die Darstellung zeigt zwischen den einzelnen Massen keine gravierenden Unterschiede mit Ausnahme der Masse KT 3A, die wesentlich sorptiver als alle anderen ist.

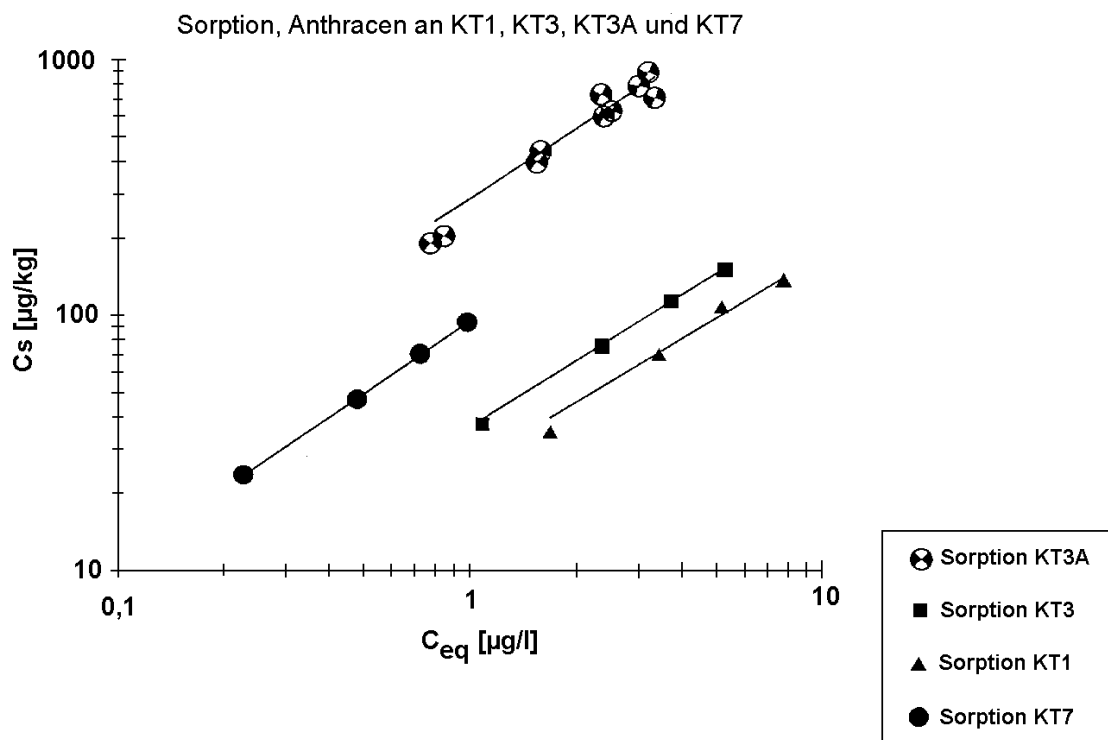


Abbildung 4.4: Sorptionsisothermen für Anthracen und die geprüften Dichtwandmassen

Die Sorptionsisothermen für Anthracen lassen sich sehr gut mit der Freundlich-Isotherme beschreiben, wie die Abbildung 4.4 und die Korrelationskoeffizienten R in der Tabelle 4.9 zeigen (R fast immer sehr nahe 1). Die K_F -Werte der Sorptionsisotherme liegen für die Fertigmischung II (KT 5) und die konventionelle Na-Bentonit-Mischung (KT 2) im Bereich von 15, was nach KUKOWSKI, 1989, einer geringen Sorption entspricht. Die modifizierten Massen KT 1, KT 3 und KT 7 sorbieren Anthracen mit K_F -Werten zwischen 20 und 40 etwas stärker. Am stärksten wird Anthracen von der Masse mit 30 % Ersatz des Na-Bentonits durch Tixosorb, KT 3A, sorbiert. Der K_F -Wert für die Sorptionsisotherme beträgt hier 245, was einer starken Sorption entspricht.

Die stärkere Sorption durch die modifizierten Massen ist, wie in 4.1.1 beschrieben, auf den Zusatz von Ammoniumalkyl-Verbindungen bzw. Organosilanen zurückzuführen. Die starke Sorption an der Zweiphasen-Mischung kann daneben zusätzlich durch die in der Masse enthaltene Flugasche erklärt werden. Flugasche enthält etwa 3% organischen Kohlenstoff in Form von hochsorbiven feinsten Restkoksteilchen. Für die Sorption von Anthracen an organischem Kohlenstoff liegt der K_{OC} -Wert bei 21 000 (RIPPEN, 1991), was auf eine sehr starke Sorption an der Flugasche schließen läßt.

Die **Desorption** ist bei allen Massen unvollständig (Tabelle 4.9, Abbildung 4.5). Die K_F -Werte der Desorptionsisothermen steigen von der 1. bis zur 3.Desorption an, was darauf hindeutet, daß ein Teil des Anthracens fester gebunden ist. Mit Ausnahme der sorptivsten Masse KT 7 liegt bei den Verteilungskoeffizienten zwischen der Sorption und dem dritten Desorptionsschritt ein Faktor von 2 bis 3.

Am stärksten sind die Bindungen bei der Zweiphasen-Mischung KT 7. Das sorbierte Anthracen läßt sich praktisch nicht wieder desorbieren: die Verteilungskoeffizienten der Sorption liegen um 100, die der dritten Desorption dagegen bereits bei 4 000 bis 9 000 (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Spanne der gemessenen Feststoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_p für Anthracen an der zementfreien Zwei-Phasen-Masse KT 7 im konsekutiven Desorptionsversuch

Sorption	1. Desorption	2. Desorption	3. Desorption
92 - 102	398 - 614	1 610 - 4 300	4 300 - 8 570

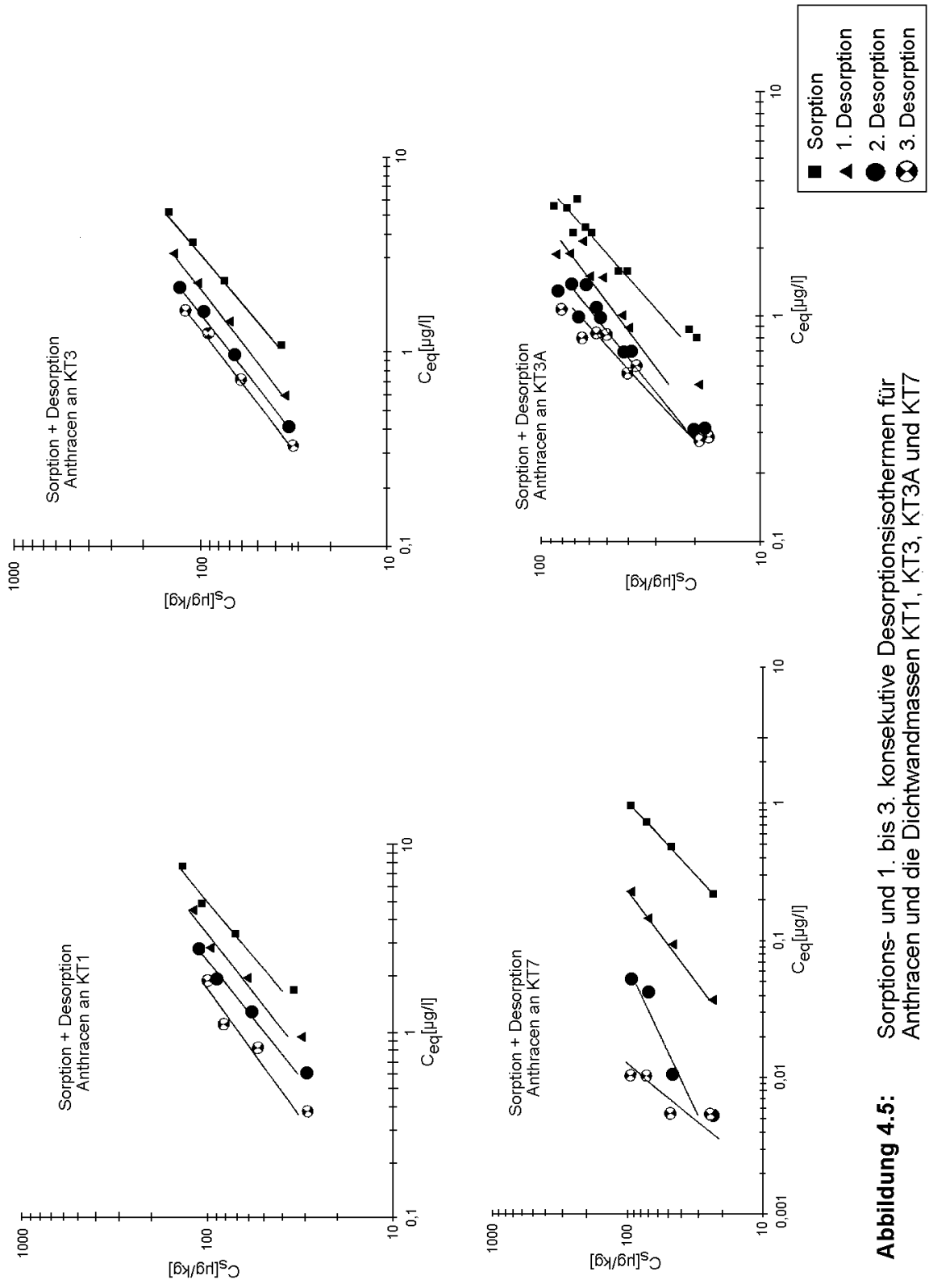


Abbildung 4.5: Sorptions- und 1. bis 3. konsekutive Desorptionsisothermen für Anthracen und die Dichtwandmassen KT1, KT3, KT3A und KT7

Tabelle 4.9: Freundlich-Parameter der Sorptions- und Desorptionsisothermen für **Anthracen**. K_F , n: empirische Konstanten. r: Korrelationskoeffizient.

Anthracen		K_F	1/n	r
KT 1 GH-79 C mit reduz. DWR-C- Anteil	Sorption	22	0,89	0,995
	1.Desorption	33	0,86	0,991
	2.Desorption	44	0,85	0,995
	3.Desorption	62	0,80	0,990
KT 2 konv. Na- Bentonit- Mischung	Sorption	14	0,81	1,000
	1.Desorption	19	0,76	0,998
	2.Desorption	24	0,80	0,999
	3.Desorption	30	0,75	0,999
KT 3 Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	Sorption	34	0,87	1,000
	1.Desorption	52	0,80	1,000
	2.Desorption	66	0,79	1,000
	3.Desorption	77	0,78	0,999
KT3A Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	Sorption	245	1,00	0,980
	1.Desorption	231	0,92	0,968
	2.Desorption	310	0,92	0,974
	3.Desorption	512	0,97	0,969
KT 4 Fertigmi- schung I Feststoff- reich	Sorption	40	0,90	0,999
	1.Desorption	53	0,84	1,000
	2.Desorption	63	0,95	1,000
	3.Desorption	71	0,82	1,000
KT 5 Fertigmi- schung II Na-Bentonit	Sorption	16	0,89	0,999
	1.Desorption	25	0,87	1,000
	2.Desorption	37	0,86	1,000
	3.Desorption	49	0,81	0,999
KT 6 Masse mit Kalksplitt	Sorption	67	0,71	0,965
	1.Desorption	103	0,74	0,957
	2.Desorption	147	0,78	0,959
	3.Desorption	70	0,82	0,973
KT 7 Zementfreie Zweiphasen- masse mit DWR-C	Sorption	91	0,93	1,000
	1.Desorption	287	0,77	0,999
	2.Desorption	403	0,52	0,966
	3.Desorption	>1000	1,3	0,861

Durch die Extraktion mit Ethanol kann das Anthracen nicht vollständig aus den Dichtwandmassen entfernt werden. Auch in diesem Fall zeigt sich die stärkste Bindung bei Masse KT 7; in der Bilanzrechnung ergibt sich in diesem Fall eine Ausbeute, die lediglich bei 18 % der eingesetzten Menge liegt (Tabelle 4.11).

Tabelle 4.11: Bilanzausbeute (in %) beim konsekutiven Desorptionsversuch mit Anthracen und Dichtwandmassen mit Extraktion nach dem letzten Desorptionsschritt mit technischem Ethanol. 2 Versuchsp parallelen.

Dichtwandmasse	KT 1	KT 2	KT 3	KT 4	KT 5	KT 7
Bilanz-	51,3	68,2	68,6	57,9	59,5	17,5
Ausbeute, in %	53,2	69,9	72,7	57,6	58,6	20,0

Für die nicht desorbierbaren Anteile (sogenannte "bound residues") ist möglicherweise die Ausbildung von kovalenten Bindungen mit den organischen Reaktiven verantwortlich. Anthracen hat die ausgeprägte Neigung zu Additionsreaktionen an den beiden p-ständigen C-Atomen des mittleren Ringes, da auf diese Weise zwei stark mesomeriestabilisierte aromatische Sechsringe gebildet werden können (CHRISTEN, 1982).

4.1.3 Exkurs: Sorption an kolloiden Teilchen und Makromolekülen

Die Ergebnisse der Sorptions/Desorptionsversuche zeigen, daß die Sorption des Anthracens, einer besonders sorptiven lipophilen Substanz, kein vollständig reversibler Prozess ist. Ein Teil des Schadstoffs muß hier relativ schwach gebunden sein und läßt sich dementsprechend wieder desorbieren, während ein anderer Teil der Stoffe so fest gebunden wird, daß er nicht oder nur schwer desorbiert werden kann. Aufgrund der Schwierigkeit mechanistische Erklärungen für dieses Sorptionsverhalten zu finden, stellt sich die Frage, ob es sich hierbei um Versuchsartefakte handelt. GESCHWEND und WU, 1985 stellten bei Sorptions/Desorptionsuntersuchungen mit polychlorierten Biphenylen (PCB) an Gewässersedimenten fest, daß ein Teil der Schadstoffe an nicht absetzbaren Mikropartikeln und Makromolekülen gebunden wird, die sich durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht aus der flüssigen Phase entfernen lassen. Nach Geschwend und Wu ist dies die Ursache für die "nicht vollständig reversible Sorption der Schadstoffe", da hier mit der Lösung an Feststoff gebundener Schadstoff entfernt wird, der in der Berechnung der Verteilungskoeffizienten falsch, nämlich als gelöst berücksichtigt wird. Um zu klären, ob dieser Fall auch auf die Untersuchungen in dieser Arbeit zutrifft, wurde überprüft, ob nach einer Sorption von ^{14}C -Anthracen an einer der

Dichtwandmassen-Proben die Aktivität an kolloide Teilchen im Überstand gebunden vorliegt. Dazu wurde die Probe 20 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Im Überstand wurde mit Phosphatpufferlösung ein pH-Wert von etwa 7 eingestellt. Ein Teil der Lösung wurde dann mit Aluminiumsulfat-Lösung versetzt, um eventuell vorhandene Kolloide auszufällen und erneut zentrifugiert (Aluminiumsulfat wird in der Wasserreinigung als Flockungsmittel eingesetzt).

Die Schadstoffkonzentration in der so behandelten Lösung und der nur mit Pufferlösung behandelte Teil des Überstandes wurden im Szintillationszähler bestimmt. Bei diesem Versuch konnte kein Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Lösungen festgestellt werden. In einem zweiten Versuch wurde die Probe eine Stunde lang zentrifugiert, um so ein besseres Absetzen eventuell vorhandener Kolloide aus der Lösung zu erreichen. Es konnte kein Unterschied zu der nur 20 Minuten zentrifugierten Probe festgestellt werden. Man muß also davon ausgehen, daß tatsächlich ein Teil der organischen Schadstoffe fester an die Dichtwandmassen gebunden wird.

4.2 Diffusionsversuche

4.2.1 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 (out-Diffusion)

4.2.1.1 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Bromid: Bestimmung der Impedanzfaktoren

Bei den Diffusionsuntersuchungen nach ANS-16.01 wurde zur Bestimmung der Impedanz (Tortuosität) mit Bromid gearbeitet. Eingesetzt wurden die gleichen Massen wie für die Sorptionsversuche; bei der Zweiphasen-Mischung KT 7 konnten mit diesem Versuch keine Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, da die zementfreie Masse ohne Stützung keine für die Versuchsdurchführung hinreichende Festigkeit besaß.

Es ist üblich, als Diffusionstracer zur Bestimmung der Impedanzfaktoren (Tortuositäten) in Böden LiBr einzusetzen, wobei sowohl das Li⁺- als auch das Br⁻-Ion zur Bestimmung herangezogen werden. Bromid gilt zum einen als besonders geeignet, weil die geogenen Ausgangsbelastungen der Böden im Gegensatz z.B. zum Chlorid in der Regel nur sehr gering sind. Zum anderen sollen beide nur in vernachlässigbarem Umfang mit den Bodenbestandteilen interagieren. Allerdings haben eigene Untersuchungen gezeigt, daß diese Voraussetzung bei zementgebundenen Feststoffen nicht zutreffen muß; Li⁺ bildet schwerlösliche Karbonate und beim Br⁻ kann u.a. die Bildung von schwer löslichen sog. Friedelschen Salzen eine Rolle spielen. Allerdings läßt sich Bromid dennoch zur Bestimmung der Impedanz heranziehen, da meist nur ein Teil des Bromids schwerlöslich gebunden wird.

Der nicht gebundene, mobile Teil des Bromids kann aus der Massenbilanz im Diffusionsversuch errechnet werden. In Abbildung 4.6 sind die nach ANS-16.1 eluierten Bromidmengen als Summenkurven gegen die Versuchszeit aufgetragen. Dabei nähert sich diese Funktion mit Ausnahme der Masse KT 4 (Fertigmischung I, feststoffreich) einem Plateauwert (Abbildung 4.6). Dieser Plateauwert, gibt die maximal mögliche Diffusion von Br⁻ aus dem Probekörper an. Er liegt bei der Masse KT 6 (Zweitmasse mit Kalksplitt und -mehl) deutlich unter dem Gesamtgehalt an Br⁻ in den Probekörpern. Setzt man allein die mobile Fraktion als "Ausgangskonzentration" bei der Berechnung der Bromid-Diffusion ein, so erhält man in einigen Fällen bis zum achtfachen höhere Werte für die Impedanz. In der Tabelle 4.12 finden sich die nach Formel 2.21 ermittelten unkorrigierten und korrigierten Diffusionskoeffizienten und die daraus ermittelten Impedanzen. Der Diffusionskoeffizient für das Br⁻-Ion in freiem Wasser beträgt $2,08 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

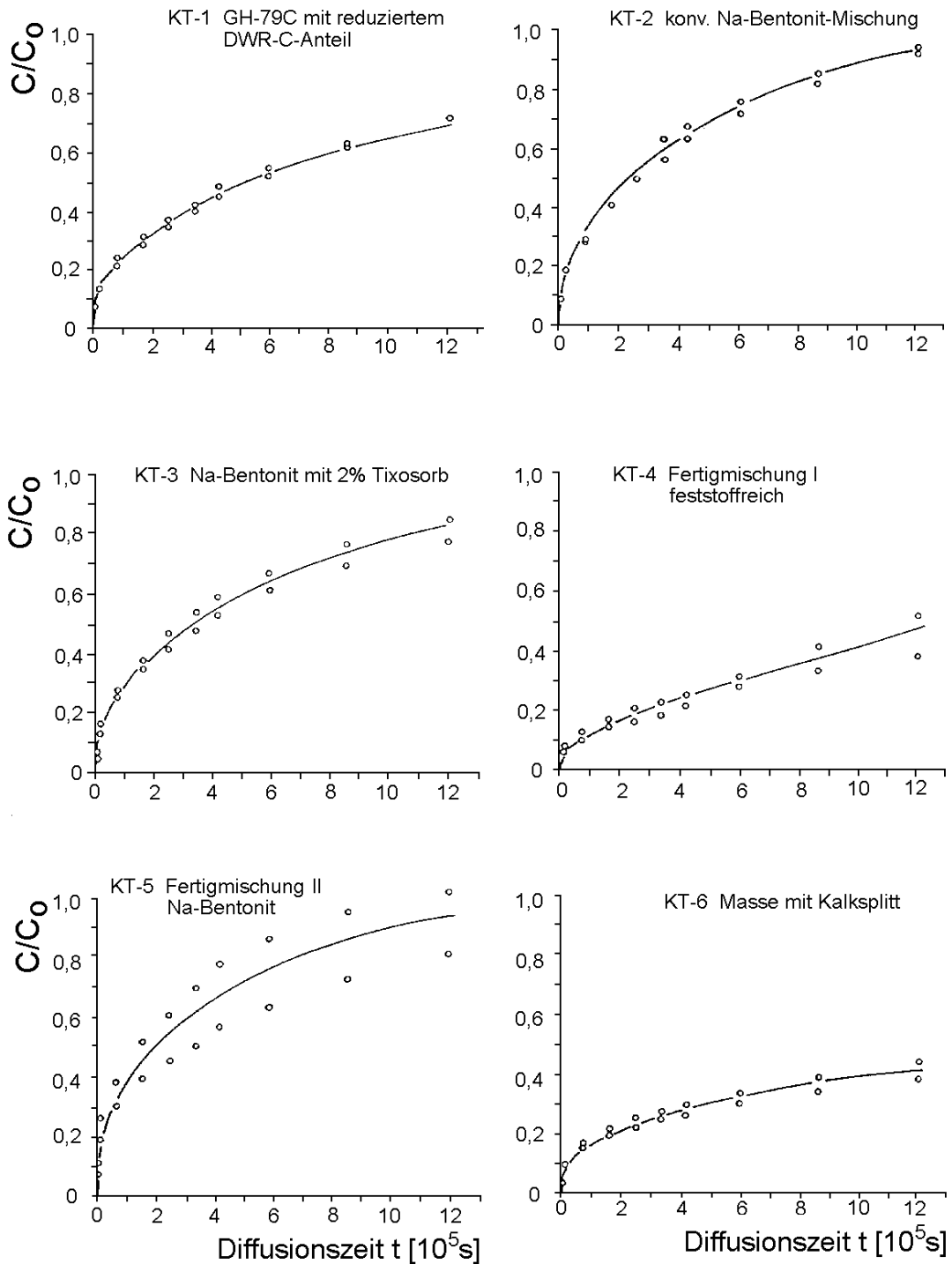


Abbildung 4.6: Diffusionsversuch nach ANS-16.01 (Bestimmung der Impedanzfaktoren). Eluierte Menge **Bromid** (angegeben als Anteil der Eluatkonzentration C von der Ausgangskonzentration C_0) als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

Tabelle 4.12: Im Diffusionsversuch nach ANS-16.01 ermittelte effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} sowie die auf den Plateau-Wert korrigierten Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff}, \text{Pt}}$ (s. Text) für Bromid-Ionen und die daraus berechneten Impedanzfaktoren (Tortuositäten) bei Dichtwandbaustoffen; jeweils zwei Versuchsp parallelen.

	Dichtmasse	$D_{\text{eff}} [\cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}]$		Impedanz [-]	
		(Br)	(B-)	τ (Br)	$\tau(\text{Br}, \text{Pt})$
KT 1	GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil	1,49	3,00	0,0072	0,014
		1,67	3,35	0,0080	0,016
KT 2	konv. Na-Bentonit- Mischung	3,60	3,76	0,017	0,018
		4,31	5,76	0,021	0,028
KT 3	Na-Bentonit mit 2 % Tixosorb	0,67	4,05	0,0032	0,019
		1,08	2,64	0,0052	0,013
KT3A	Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	2,16	3,38	0,010	0,016
		2,96	3,73	0,014	0,018
KT 4	Fertigmischung I feststoffreich	0,42	n.s.*	0,0020	--
		0,43	n.s.	0,0021	--
KT 5	Fertigmischung II Na-Bentonit	6,23	6,11	0,030	0,029
		2,67	4,22	0,013	0,021
KT 6	Masse mit Kalksplitt	0,68	4,22	0,0033	0,020
		0,53	4,51	0,0025	0,021

* n.s.: nicht signifikant, da kein Plateau

Nach Tabelle 4.12 ergeben sich für die Dichtwandmassen durchweg besonders kleine Diffusionskoeffizienten. Sie liegen mit Diffusionskoeffizienten um 10^{-11} bis $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ um zwei bis drei Zehnerpotenzen niedriger als derjenige des Bromids in Wasser. Daraus errechnen sich extrem kleine Impedanzen im Bereich zwischen 0,002 (KT 4) und 0,03 (KT 5). Die auf den Plateauwert korrigierten Impedanzen liegen zwischen 0,013 und

0,029. Auch diese Impedanzfaktoren sind immer noch besonders gering. Bei natürlichen Lockergesteinen finden man dagegen Werte um 0,4, bei besonders dicht gelagerten wasserarmen Tonen bis herab zu 0,1. Die vorliegenden Ergebnisse werden aber durch Untersuchungen von DE GROOT und VAN DER SLOOT (1992) bestätigt, die Auslaugversuche nach der ANS-16.01-Norm mit verschiedenen Verfestigungsprodukten und Zementen durchgeführt haben und dabei Impedanzen zwischen 0,001 und 0,1 ermittelten.

Die niedrigsten Impedanzen wurden für die Masse KT 6 (Zweiphasenmasse mit Kalksplitt), KT 4 (Fertigmischung I, feststoffreich) und KT 1 (GH-79 C mit reduz. DWR-C-Anteil) festgestellt. Bei allen untersuchten Dichtwandmassen wird, wie die niedrigen Impedanzen zeigen, der diffusive Schadstofftransport also stark behindert.

4.2.1.2 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit 2,4-D (Dichlorphenoxyessigsäure)

Beim Diffusionsversuch konnte bei allen Proben 2,4-D in der Lösung nachgewiesen werden, so daß mit Ausnahme der Zweitmasse KT 7 für alle Dichtwandmassen Diffusionskoeffizienten berechnet werden konnten. Trägt man die im Diffusionsversuch eluierte 2,4-D-Menge als Summenkurve gegen die Zeit auf, so nähert sich diese Funktion bei den Massen KT 1 (Gerolsheim GH-79 C), KT 5 (Fertigmischung II, Na-Bentonit) und KT 4 (Fertigmischung I, feststoffreich) einem Plateauwert (Abbildung 4.7). Der Plateauwert, der die maximal mögliche Diffusion an Schadstoff aus dem Probekörper angibt, liegt deutlich unter dem Gesamtgehalt an 2,4-D in den Probekörpern.

Die Auslaugraten bezogen auf diesen Plateauwert liegen zwischen 6% (KT 4) und 9% (KT 1). Damit kann, wie schon bei den Sorptions/Desorptionsversuchen, festgestellt werden, daß ein Teil des 2,4-D nur schwach gebunden wird und rasch aus dem Probekörper herausdiffundiert, während das restliche 2,4-D fester gebunden ist und in der Dichtwandmasse verbleibt. Der Anteil des fester gebundenen 2,4-D ist jedoch höher, als bei den Sorptions/Desorptionsuntersuchungen festgestellt wurde. Ursache hierfür kann die Tatsache sein, daß der Schadstoff bereits mit dem Anmachwasser zugesetzt wurde und so eine stärkere Einbindung bei der Aushärtung der Zementphase möglich ist. Zudem werden die Sorptions/Desorptionsversuche mit aufgemörsertem Dichtwandmaterial durchgeführt, was zu einer größeren Oberfläche führt. Bei einer Desorption steht gegenüber der Diffusion somit eine größere Reaktionsfläche zwischen Wasser und gebundenem Schadstoff zur Verfügung.

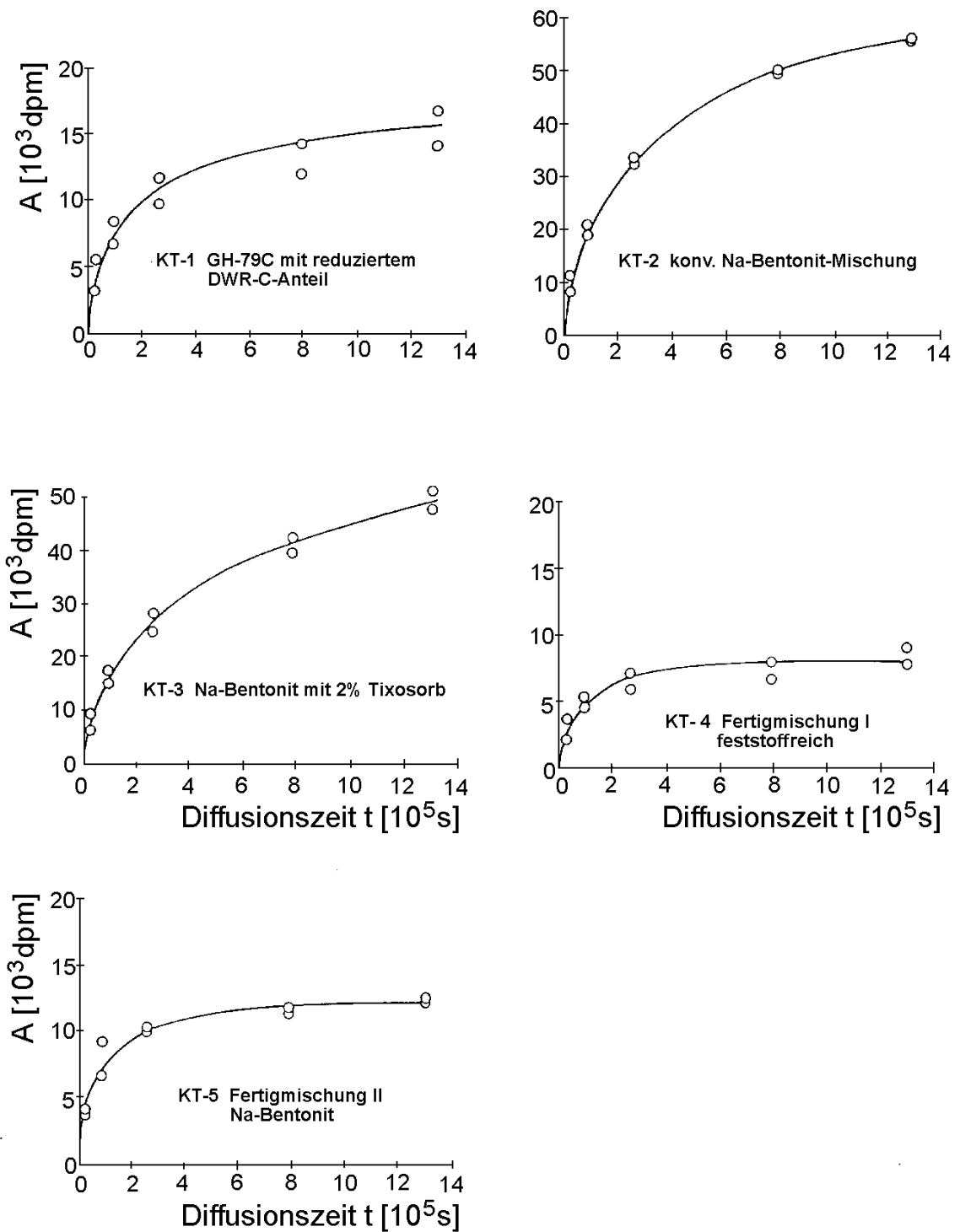


Abbildung 4.7: Diffusionsversuch nach ANS-16.01. Eluierte Menge **2,4-D** als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

Tabelle 4.13: Apparente Diffusionskoeffizienten D_a für verschiedene gebräuchliche Dichtwandmischungen. Jeweils Mittelwerte aus zwei Versuchsp parallelen

Dichtwand-Masse	Diffusionskoeffizienten D_a [m^2/s]					
	2,4-D	Toluol	1,1,2-Tri-chlorethan	1,2-Dichlorben-zol	Anthracen	Bromid
KT 1	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
KT 2	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$9,2 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$
KT 3	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$8,7 \cdot 10^{-12}$
KT 3A	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$
KT 4	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$9,3 \cdot 10^{-15}^*$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$
KT 5	$4,6 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$9,4 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$
KT 6	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$9,8 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$

* Tendenzparameter nach ANS-Kriterien zu hoch

Einen anderen Verlauf zeigt die Summenkurve für die Na-bentonithaltigen Proben KT 3 und KT 2. Mit zunehmender Diffusionszeit wird die Steigung zwar geringer, ein Plateauwert zeichnet sich aber nicht ab. Hier scheint ein größerer Teil des 2,4-D mobil zu sein und die Diffusion verläuft vergleichsweise langsam. Die Auslaugraten liegen bei Versuchsende bei 36% für KT 3 und bei 40% für die Masse KT 2.

4.2.1.3 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Toluol

Die Ergebnisse der Diffusionsversuche mit **Toluol** finden sich als Diffusionskoeffizienten in Tabelle 4.13. In Abbildung 4.8 sind die eluierten Toluolmengen gegen die Versuchszeit aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Diffusivität der drei Na-Bentonithaltigen Massen KT 2, KT 3 und KT 3A am höchsten liegt. Bei allen anderen Massen liegen die Diffusionskoeffizienten mindestens um eine Größenordnung niedriger. Dies überrascht aus zwei Gründen: zum einen handelt es sich bei der Fertigmischung II auf Na-Bentonit-Basis, KT 5, offensichtlich ebenfalls um eine Na-Bentonit enthaltende Masse, dennoch ist in diesem Fall der Diffusionskoeffizient nur ca. 1/50 desjenigen von dem der Massen KT 2, KT 3 und KT 3A; zum anderen besitzt KT 3A die höchste Sorptivität; da aber, wie im Kapitel 2.2 gezeigt, die Sorptivität als Kehrwert mit in die Berechnung der effektiven Diffusion eingeht, müßte man bei dieser Masse eine besonders niedrige Diffusivität erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall.

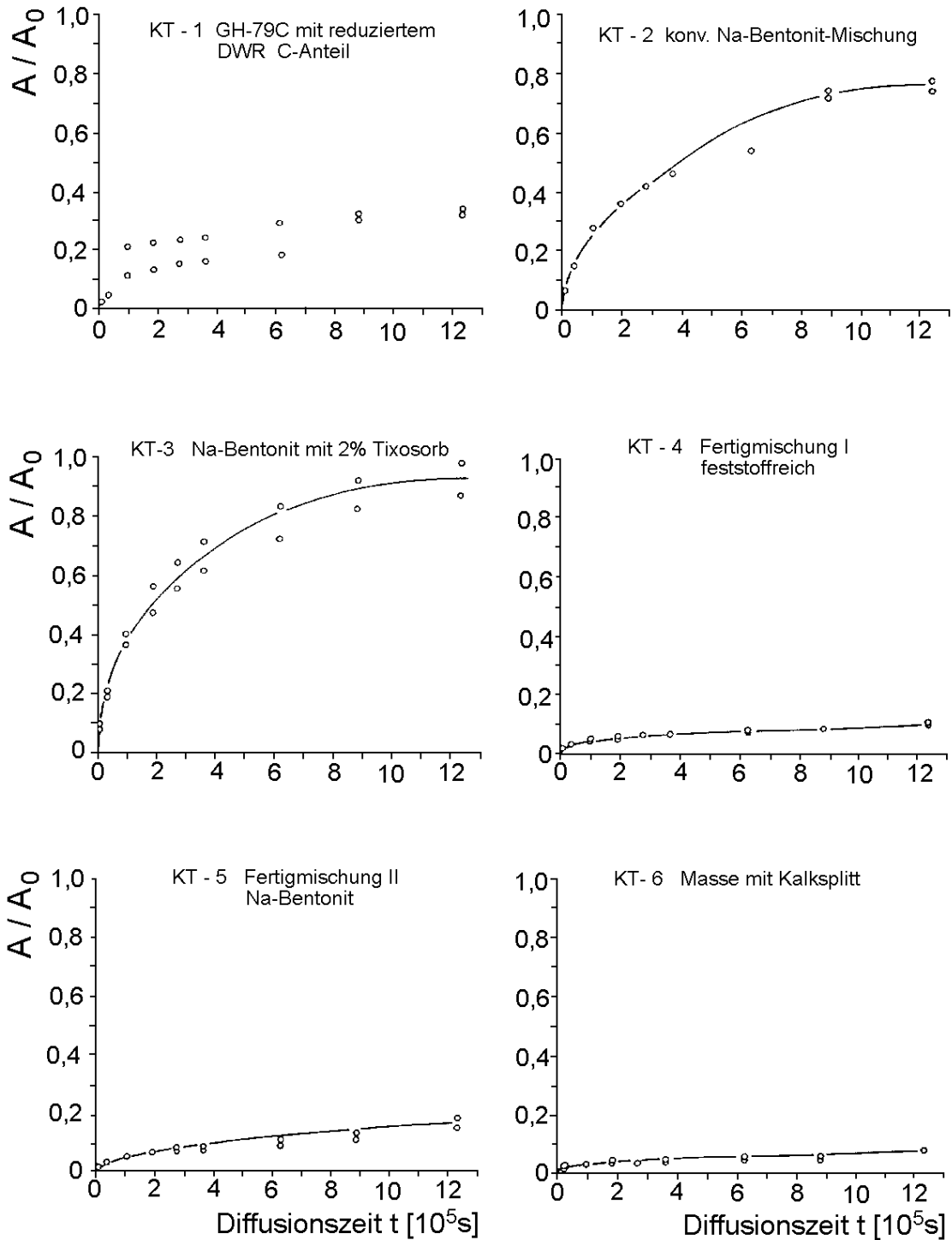


Abbildung 4.8: Diffusionsversuch nach ANS-16.01. Eluierte Menge **Toluol** (angegeben als Anteil der Eluataktivität A von der Ausgangsaktivität A₀) als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

Am stärksten wird der diffusive Transport von Toluol durch die kalksplitthaltige Zweiphasenmasse KT 6 und die Fertigmischung I (feststoffreich), KT 4, behindert.

4.2.1.4 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit 1,1,2-Trichlorethan und mit 1,2-Dichlorbenzol

Besonders niedrig sind die in Tabelle 4.13 angegebenen Diffusionskoeffizienten für **1,1,2-Trichlorethan**. Dies überrascht insofern, als daß diese Substanz eine ähnliche Wasserlöslichkeit besitzt wie Toluol und somit ein ähnliches Verhalten haben sollte. Auch die Sorptionsversuche ergaben nur eine geringe Sorption dieser Substanz an den Dichtwandmassen, so daß auch nur eine geringe Retardation zu erwarten wäre. Trägt man die im Diffusionsversuch eluierte 1,1,2-Trichlorethan-Menge als Summenkurve gegen die Zeit auf, so wird die Steigung der Kurve mit der Zeit geringer, ein Plateauwert, der die maximal mögliche Diffusion an Schadstoff aus der Probe angibt, wird aber nicht erreicht (Abbildung 4.9). Ein Teil des 1,1,2-Trichlorethans scheint hier in allen Massen noch mobil zu sein, lediglich in der Menge des bis zum Versuchsende diffundierten Schadstoffs gibt es zwischen den einzelnen Massen erhebliche Unterschiede. Die Auslaugraten liegen für die Na-Bentonit-Massen (KT 2, KT 3, KT 3A und KT 5) bei knapp 10 % und damit deutlich höher als bei den übrigen Massen. Für KT 1, KT 4 und KT 6 liegen die Auslaugraten zwischen 2,5 und 3,5 %. Trotz des bei allen Massen noch nicht erreichten Endes der Diffusion deuten die niedrigen Auslaugraten, die nach 14-tägiger Versuchszeit erreicht werden, auf einen hohen Anteil an fester eingebundenem 1,1,2-Trichlorethan in den Dichtwandmassen hin.

1,2-Dichlorbenzol zeigt in diesem Diffusionstest ein sehr ähnliches Verhalten wie 1,1,2-Trichlorethan. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung (Tabelle 4.13). Auch hier hat die Summenkurve des bis zum Versuchsende diffundierten Schadstoffs noch keinem Plateauwert erreicht und ein Teil des 1,2-Dichlorbenzol ist entsprechend mobil (Abbildung 4.10). Die Auslaugraten sind für Dichlorbenzol noch etwas niedriger als bei Trichlorethan und auch hier sind die Auslaugraten der Na-Bentonit-Massen (KT 2, KT 3, KT 3A) mit 6 % bis ca. 8 % am höchsten. Die übrigen Massen haben Auslaugraten im Bereich von 1,9 % bis 3,5 %.

Im Anschluß an die Diffusionsversuche nach ANS-16.01 wurden die Probekörper aus den Versuchen mit 1,1,2-Trichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol aufgemörsert und etwa 0,5 bis 1 g verbrannt. Über das dabei entstehende $^{14}\text{C-CO}_2$ wird die Restmenge an organischem Schadstoff in den Dichtwandmassen bestimmt. Bei 1,1,2-Trichlorethan wurde bei allen Massen etwa 45 %, bei 1,2-Dichlorbenzol etwa 65 % der ursprünglich eingesetzten Schadstoffmenge wiedergefunden. Dazu kommen noch die Schadstoffmengen, die während der Diffusionsversuche aus den Probekörpern ausgelaugt

wurden und zwischen 2 und 10 % liegen. Diese relativ geringen Wiederfindungsraten können mit der Flüchtigkeit dieser Schadstoffe und der langen Aushärtezeit (28 Tage) vor Beginn der Diffusionsversuche erklärt werden.

Parallel zu der Verbrennung wurden die aufgemörserten Proben mit Ethanol extrahiert. Analog zu den Sorptions-/Desorptionsversuchen wurden 4 g Dichtwandmaterial mit 20 ml Ethanol 15 min. im Ultraschallbad extrahiert. Im Gegensatz zur Extraktion im Anschluß an die Sorptionsversuche mit Wiederfindungsraten zwischen 50 und 80 % und der Verbrennung liegt die Wiederfindung hier nur bei 1 bis 2 %. Eine Erklärung wäre ein Abbau der Schadstoffe zu CO_2 während des Einmischens in die Dichtwand-suspensionen und der 28-tägigen Aushärtung. Das entstehende radioaktive CO_2 würde im Gegensatz zur Verbrennung bei der Extraktion nicht erfaßt werden. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurde ein Teil des aufgemörserten Dichtwandmaterials in 10%iger HCl aufgelöst und die entstehenden Gase in einem Adsorptionsmittel (Carbosorb) für CO_2 aufgefangen. Bei diesem Versuch wurden geringe Mengen an aktivem CO ² gefunden, die aber nur etwa 1 % der eingesetzten Schadstoffmenge entsprechen, so daß eine Zersetzung zu CO_2 kein wesentlicher Grund für die geringe Wiederfindung bei der Extraktion sein kann.

4.2.1.5 Diffusionsversuche nach ANS-16.01 mit Anthracen

Die Diffusionskoeffizienten liegen am höchsten für die gering sorptiven Massen auf Na-Bentonit-Basis, KT 2 und KT 5 (Fertigmischung II) ($3 \cdot 10^{-14}$ und $9 \cdot 10^{-14}$ m^2/s). Etwas niedriger liegen die Werte bei der feststoffangereicherten Fertigmischung I, KT 4, und bei den sorptiveren, Tixosorb enthaltenden Massen KT 3 und KT 3A. Bei der organosilanmodifizierten Masse KT 1 (Gerolsheim GH-79 C) liegt der Diffusionskoeffizient mit $3 \cdot 10^{-15}$ m^2/s noch deutlich niedriger (Tabelle 4.13). Anthracen wird von den Dichtwandmassen so fest eingebunden, daß nur eine langsame Diffusion aus den Probekörpern stattfindet. Zudem ist zu erwarten, daß nur ein geringer Teil des in den Probekörpern vorhandenen Anthracens mobilisiert wird. Durch Zusatz von Organosilanen (KT 1) scheint die Einbindung von Anthracen noch wesentlich verbessert werden zu können.

Bei der abschließenden Extraktion mit Ethanol wurden zwischen 60 und 80% des eingesetzten Anthracens wiedergefunden. Die Wiederfindungsraten entsprechen dabei denen der Sorptions/Desorptionsversuche. Auch hier läßt sich annehmen, daß ein Teil des Anthracens nicht mit dem Ethanol extrahiert wurde und als "bound residues" auch nicht extrahiert werden kann.

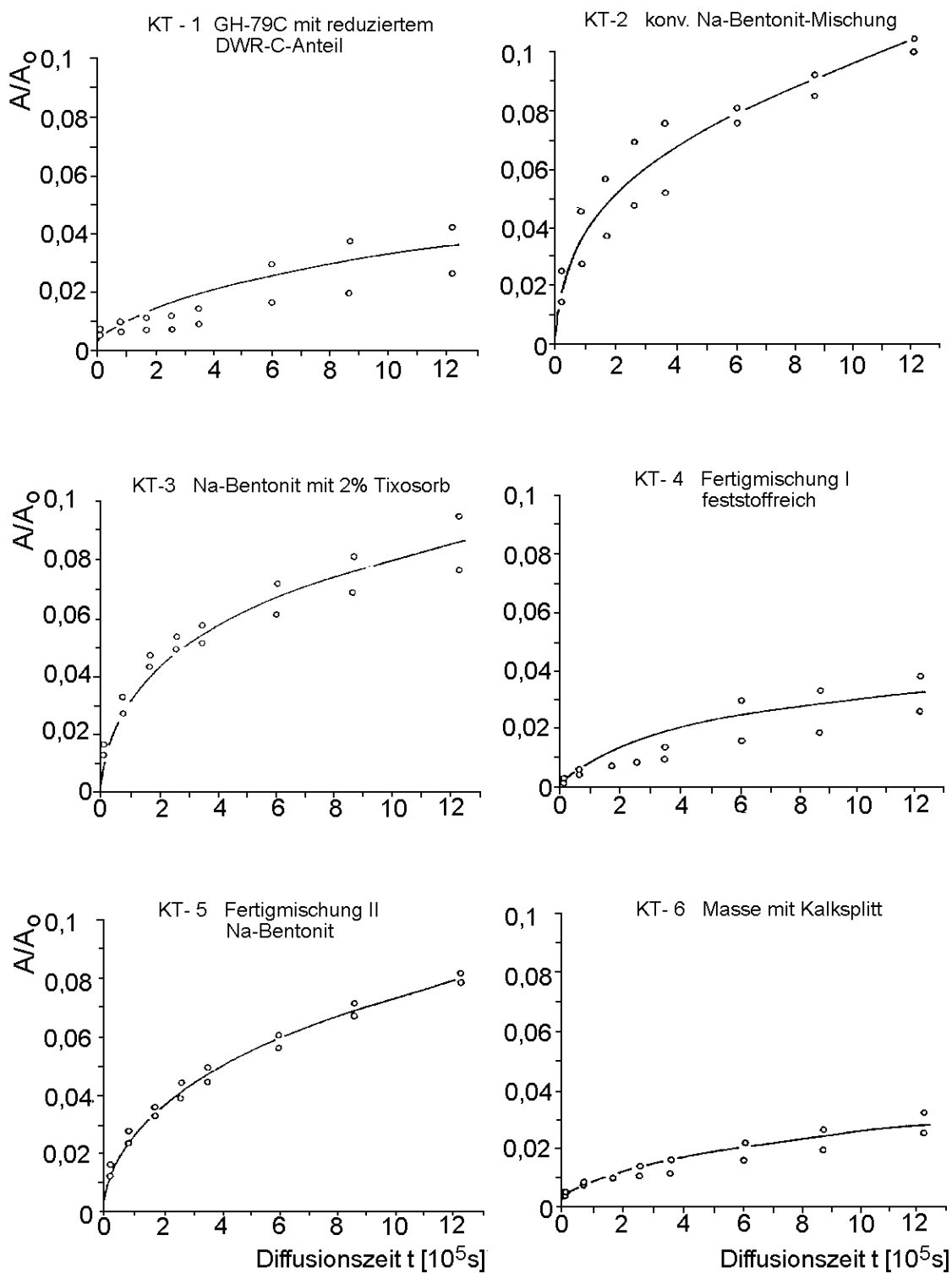


Abbildung 4.9: Diffusionsversuch nach ANS-16.01. Eluierte Menge **1,1,2-Trichlor-ethan** (angegeben als Anteil der Eluataktivität A von der Ausgangsaktivität A_0) als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

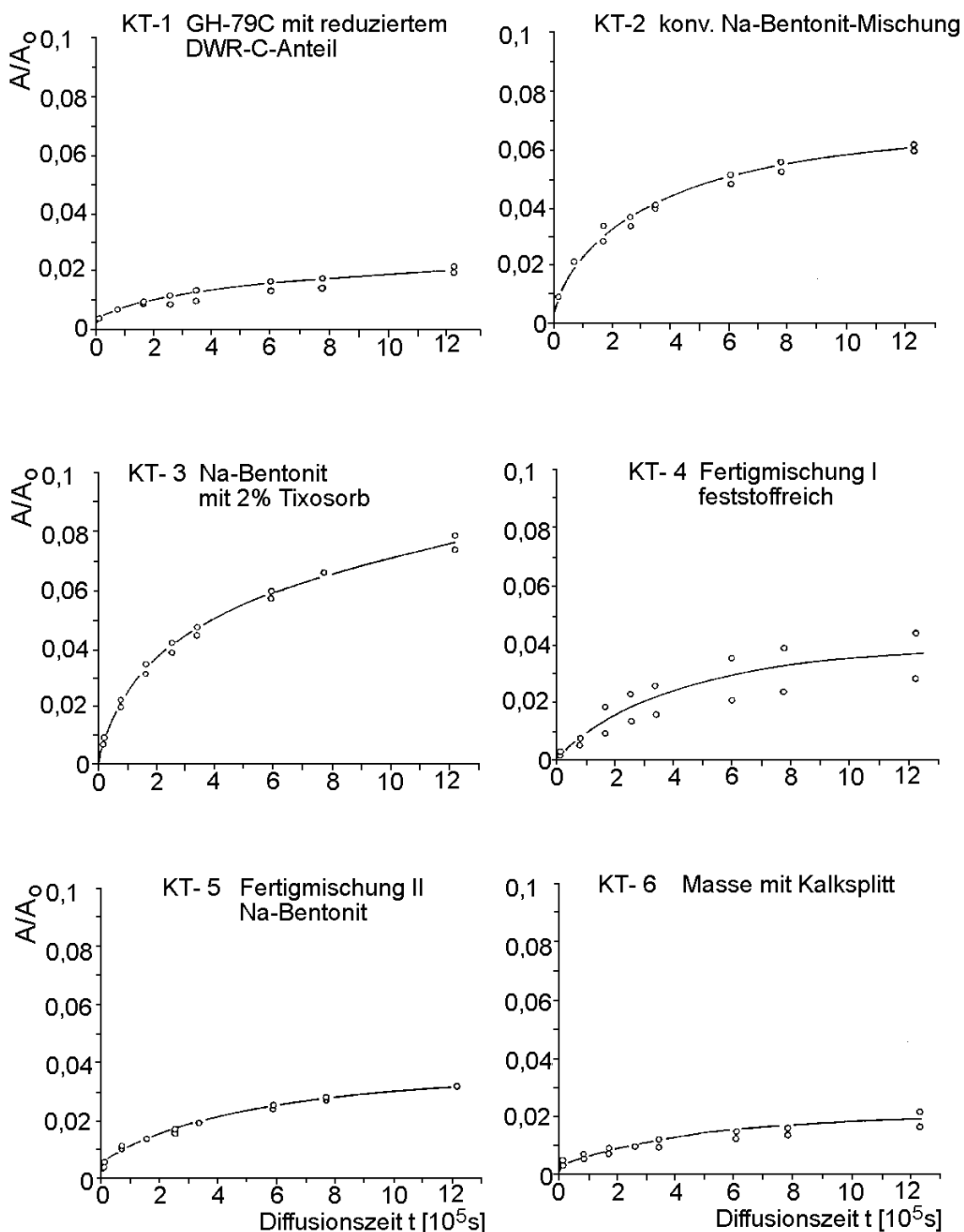


Abbildung 4.10: Diffusionsversuch nach ANS-16.01. Eluierte Menge **1,2-Dichlorbenzol** (angegeben als Anteil der Eluataktivität A von der Ausgangsaktivität A_0) als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

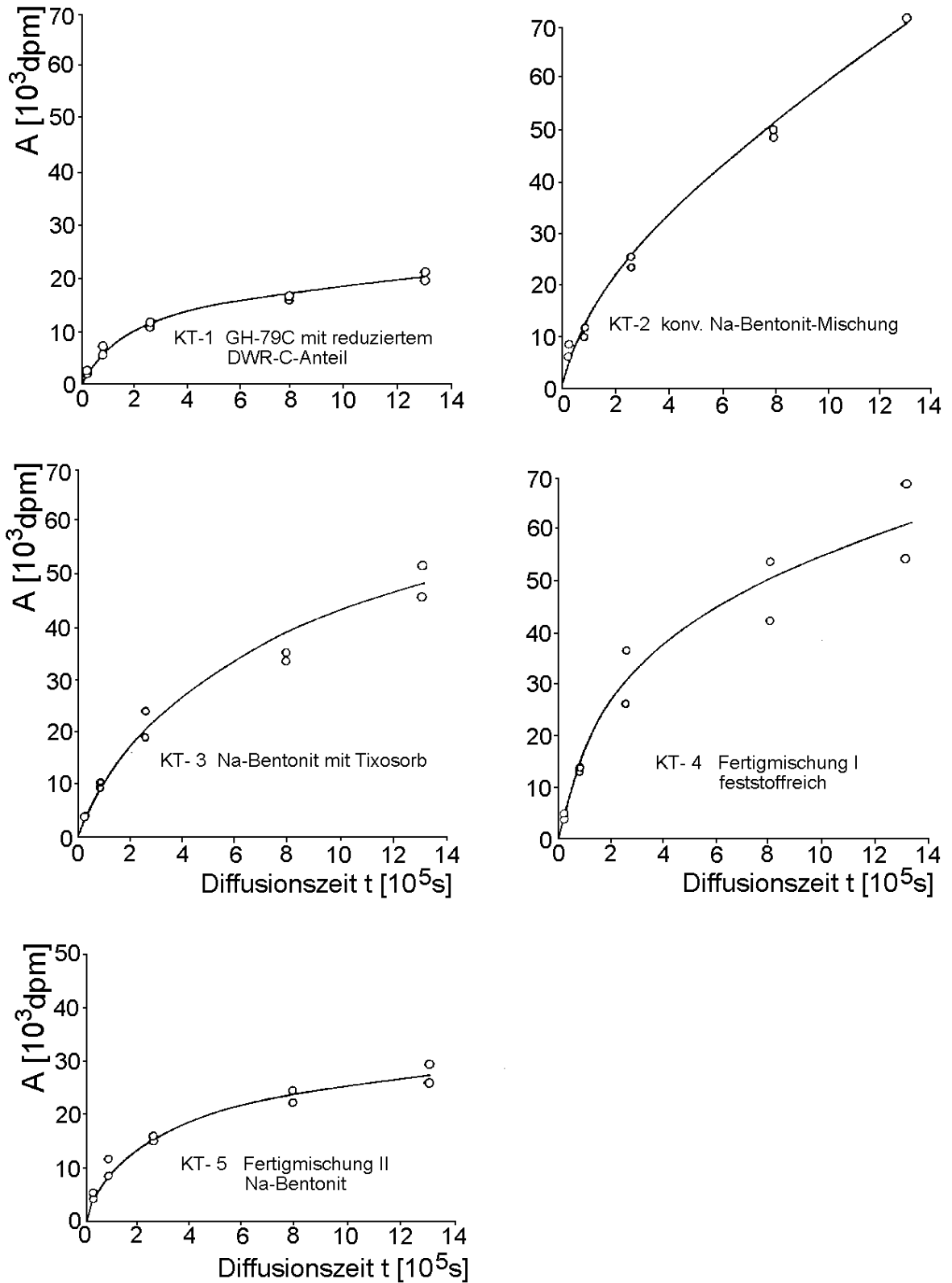


Abbildung 4.11: Diffusionsversuch nach ANS-16.01. Eluierte Menge **Anthracen** als Summenkurve gegen die Versuchszeit aufgetragen

4.2.2 Diffusionsversuche mit ummantelten Probekörpern (in-diffusion)

4.2.2.1 Diffusionsprofile mit ^{36}Cl

Bei jedem Versuch wurde ein sog. Diffusionsprofil aufgenommen. Dazu wurden die an der Stirnseite offenen Probekörper im Anschluß an die Einlagerung aus ihrer Ummantelung ausgeschalt und in 1mm-Scheiben stratigraphiert. Die ^{36}Cl -Gehalte wurden durch wäßrige und durch saure Extraktion ermittelt. Trägt man als Diffusionsprofile die Konzentration gegen die Probentiefe auf, so ergeben sich vier typische Verläufe.

1. Profil A zeigt ohne Wendepunkt abfallende Konzentrations/Weg-Kurven, die sich asymptotisch der x-Achse (Fall 1) bzw. der Konzentration an der Stelle $x = l$ nähern. (Abbildung 4.12, A). An der Stelle $x=0$ muß die Porenwasserkonzentration gleich der Konzentration in der Lösung sein.

2. Profil B: In einer Reihen von Einzelversuchen ergaben die Diffusionsprofile den Grenzfall für sehr lange Zeiträume: es hatte sich innerhalb des Probekörpers ein vollständiger Diffusionsausgleich eingestellt, so daß die Diffusionskurve praktisch x-achsenparallel verläuft (Abbildung 4.12, B).

3. Profil C ergibt von der Stirnfläche ausgehend zunächst ein Plateau wie bei einem vollständigen Diffusionsausgleich. In je nach Material und Einlagerungsdauer verschiedener Tiefe beginnt dann ein starker Konzentrationsabfall. Für ein derartiges Diffusionsverhalten wird in Teil 2.1.3.2.3 unter Fall 4 ein Wirkungsszenario als "moving boundary" beschrieben. Dabei schreitet zur Tiefe hin eine Grenzfläche eines Bereiches mit stark erhöhter Diffusivität fort, z.B. indem das Einlagerungsmedium ein Quellen verursacht.

4. Profil D zeigt von der Stelle $x=0$ an mit zunehmendem x zunächst einen Anstieg und nach einem Maximum einen starken Abfall. Häufig liegt das Maximum weit oberhalb der Konzentration in der freien Lösung, so daß sorptive Erscheinungen wirksam gewesen sein müssen. Diese Erscheinung tritt vor allem bei den Versuchen mit Chlorid nur in aktiver Form und in massenmäßig äußerst geringer Konzentration auf. Beispiele für ein derartiges Verhalten (und auch eine mathematische Beschreibung dieses Phänomens) liegen uns aus der Literatur nicht vor. Wahrscheinlich wird das Phänomen dadurch verursacht, daß während des Versuches sorptionsbeeinflussende Bestandteile (z.B. Hydroxylionen oder Ca^{2+} -Ionen) aus dem Baustoff hinaus in das

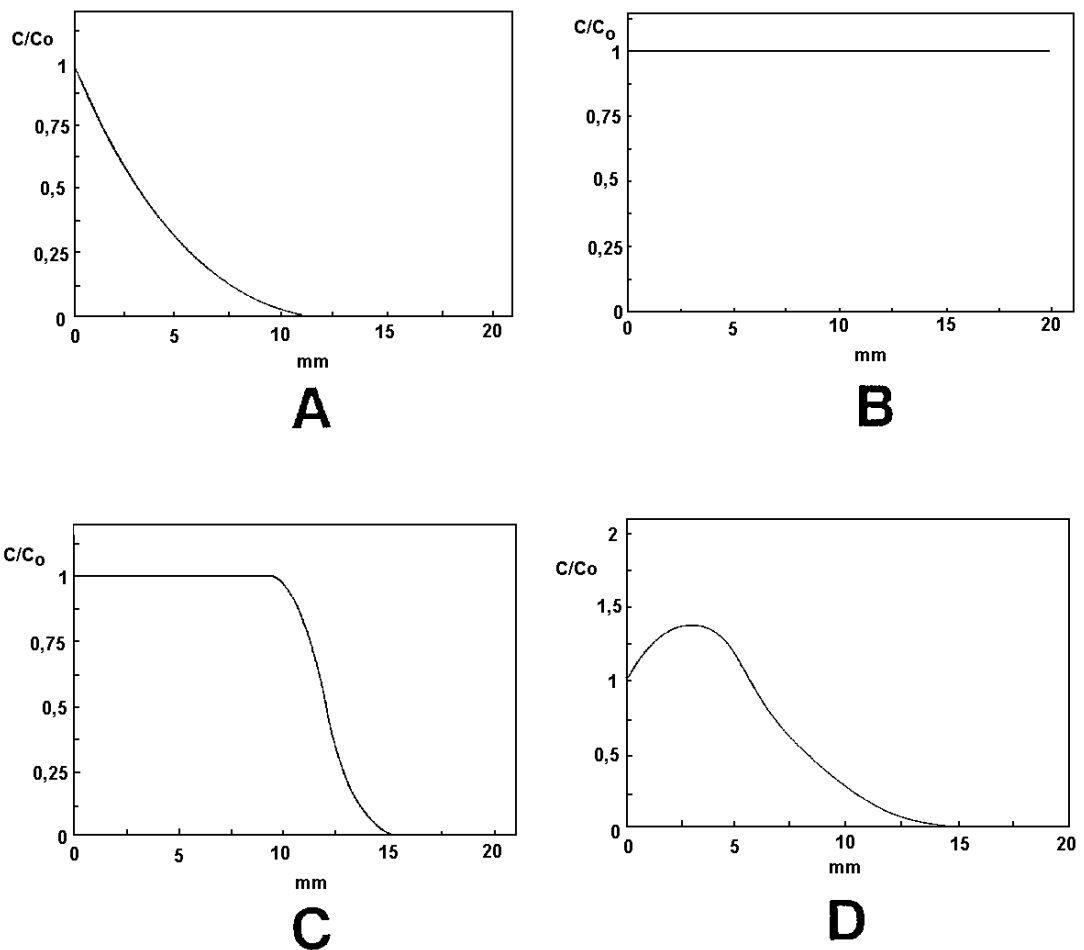


Abbildung 4.12 Typische Diffusionsprofile: Konzentrationsverteilung innerhalb eines einseitig an der Stelle $x=0$ mit der relativen Konzentration $C/C_0 = 1$ beaufschlagten Probekörpers.

Profil A: typisches Profil in einem sich nicht verändernden homogenen Medium

Profil B: vollständiger diffusiver Konzentrationsausgleich

Profil C: "Moving boundary", zur Tiefe hin fortschreitende Grenzfläche eines Bereiches mit stark erhöhter Diffusivität

Profil D: Häufig auftretendes, untypisches Profil, wahrscheinlich durch simultane out-Diffusion sorptionsbestimmender Bestandteile der Dichtwandmasse

umgebene Wasser diffundieren. Dadurch nimmt die Sorptivität des Dichtwandmaterials zur offenen Stirnfläche hin sehr stark ab.

In Abbildung 4.13 und 4.14 sind die Diffusionsprofile aus den ersten Versuchsansätzen für die Massen KT 1 und KT 3A dargestellt. Um abzu prüfen, ob die für das Chloridanion unerwartete deutliche Sorption konzentrationsabhängig ist und um evtl. Konzentrationseffekte bei der Diffusion zu erkennen, wurden Versuche mit immer gleichen Aktivitäten des ^{36}Cl unter Hinzugabe inaktiven Chlorids durchgeführt. Die Konzentration des aktiven Chlorids ist dabei völlig zu vernachlässigen; da sich chemisch aktives genau wie inaktives Chlorid verhält, ist die Aktivität in der stratigraphierten Probe jeweils ein Maß für den Gesamt-Chloridgehalt. Eingesetzt wurden Lösungskonzentrationen von 0 (nur aktives Chlorid, Stoffmengenkonzentration vernachlässigbar), 1 g/l und 20 g/l. Zusätzlich wurde bei zwei Versuchen zu 1g/l Chlorid als weitere Komponente in zwei Konzentrationsschritten Sulfat hinzudosiert, und zwar in Konzentrationen von 1g/l und 20 g/l. Das Ziel dieses Versuchsteiles war es, festzustellen, ob durch die Bildung von Calcium-Aluminat-Sulfatphasen bei der Zementhydratation Konkurrenzreaktionen ablaufen, die eine Sorption verhindern. Die Ergebnisse sind sowohl für die wäßrige Elution der Probenkörper als auch für die saure Elution mit HNO_3 angegeben.

Bei der Masse **KT 1** (Typ Gerolsheim GH 79C) zeigt sich bei dem Versuch ohne Zugabe von inaktivem Chlorid ein typischer Konzentrationsverlauf des Profils D. Die Aktivitäten nehmen in den ersten vier Scheiben stark zu, wobei es durch sorptive Prozesse zu einer deutlichen Anreicherung kommt. Erst ab der vierten Scheibe findet sich ein absteigendes Diffusionsprofil. Der wäßrig und sauer eluierbare Anteil des Chlorides unterscheiden sich nicht voneinander (Abbildung 4.13, A).

Der Versuch mit Zugabe von 1 g/l inaktivem Chlorid zeigt den gleichen Kurvenverlauf wie derjenige ohne inaktives Chlorid, allerdings ist die sorptive Anreicherung bis zur 3. Scheibe wesentlich geringer (Abbildung 4.13, B). Auch hier zeigen die identischen Werte bei wäßriger und zusätzlicher saurer Elution, daß keine Einbindung in besonders schwer lösliche Phasen stattgefunden haben kann. Bei zusätzlicher Zugabe von 1g/l Sulfat nimmt die Anreicherung in der dritten und vierten Scheibe noch etwas weiter ab (Abbildung 4.13, C). Bei der Erhöhung der Sulfatzugabe auf 20 g/l findet sich keine Anreicherung mehr und das Profil entspricht dem Typ C mit einem bis zur 6. Scheibe reichenden Plateaubereich (Abbildung 4.13, D).

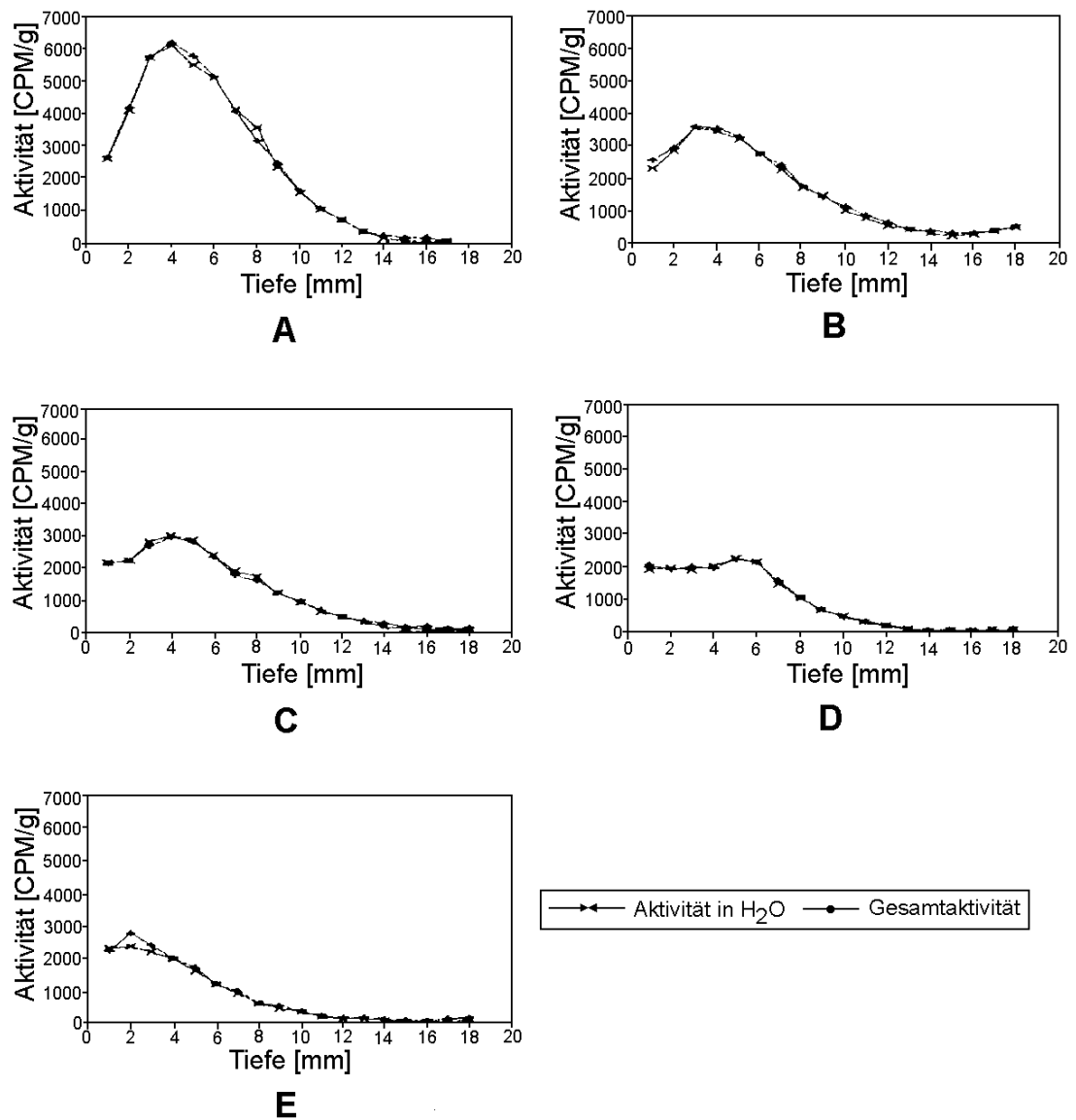


Abbildung 4.13: Diffusionsprofile für die Masse KT 1 nach 28-tägiger Lagerung in ³⁶Cl-haltigen wässrigen Lösungen bei gleichzeitiger Zugabe von inaktivem Chlorid.

A: 0 g/l inaktives Chlorid

B: 1 g/l inaktives Chlorid

C: 1 g/l inaktives Chlorid und 1g/l Sulfat

D: 1 g/l inaktives Chlorid und 20 g/l Sulfat

E: 20 g/l inaktives Chlorid

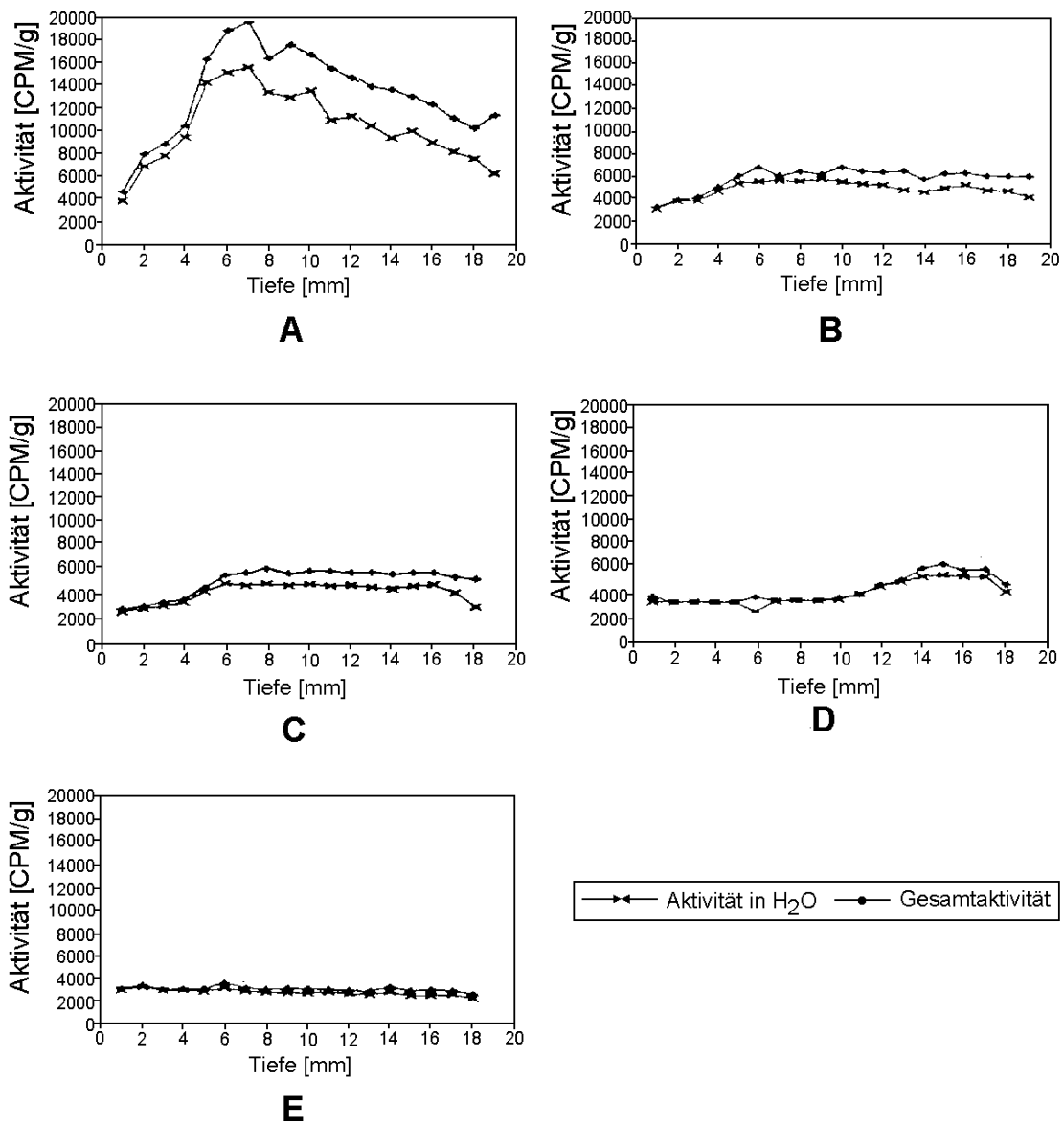


Abbildung 4.14: Diffusionsprofile für die Masse KT 3A nach 14-tägiger Lagerung in ³⁶Cl-haltigen wäßrigen Lösungen bei gleichzeitiger Zugabe von inaktivem Chlorid.

A: 0 g/l inaktives Chlorid

B: 1 g/l inaktives Chlorid

C: 1 g/l inaktives Chlorid und 1g/l Sulfat

D: 1 g/l inaktives Chlorid und 20 g/l Sulfat

E: 20 g/l inaktives Chlorid

Bei Zugabe von 20 g/l inaktivem Chlorid geht das Profil - zumindest für den wäßrig eluierbaren Teil - in den Typ Profil C (moving boundary) über. Lediglich in der zweiten Scheibe scheint sich bei der sauer eluierbaren Konzentration noch eine schwache Anreicherung anzudeuten (Abbildung 4.13, E).

Bei der Masse **KT 3A** hat innerhalb der 14 tägigen Einlagerung in der Regel ein vollständiger diffusiver Ausgleich stattgefunden (Profil B). Lediglich bei alleiniger Zugabe von aktivem Chlorid zeigt sich im Profil nach starker sorptiver Anreicherung bis zur 7. Scheibe noch ein absteigender Ast; allerdings liegen die Konzentrationen selbst in der letzten Scheibe immer noch weit über der Konzentration, die sich ohne Sorption aus der Lösungskonzentration ergeben würde. Ein deutlicher Anteil der Aktivität läßt sich nur durch die Salpetersäure eluieren (Abbildung 4.14, A).

Bei Zugabe von 1 g/l inaktivem Chlorid zeigt sich ein zunächst ansteigender Ast und ab der 6. Scheibe ein bis zum Ende des Probenkörpers reichendes Konzentrationsplateau, welches einem vollständigen Diffusionsausgleich entspricht (Abbildung 4.14, B). Auch in diesem Fall läßt sich ein Teil des Chlorids nur durch den Einsatz von Salpetersäure eluieren. Die Konzentration des Plateaus entspricht einer etwa doppelten Anreicherung des Chlorids. Die zusätzliche Gabe von 1 g/l Sulfat ergibt keine Veränderung (Abbildung 4.14, C). Dagegen wird bei Zugabe von 20 g/l Sulfat der obere Plateaubereich auf die letzten 5 Scheiben verschoben (Abbildung 4.14, D).

Die Zugabe von 20 g/l inaktivem Chlorid findet sich keinerlei sorptive Anreicherung mehr. Auch unterscheiden sich die Kurvenverläufe für wäßrig und zusätzlich sauer eluierbares Chlorid nicht voneinander (Abbildung 4.14, E).

Nicht dargestellt sind die Profile für die Massen KT 2 und KT 3. Die Profile bei KT 3 gleichen praktisch vollkommen denjenigen der Masse KT 3A. Bei KT 2 finden sich ebenfalls sehr ähnliche Kurvenverläufe, allerdings sind hier die Unterschiede zwischen wäßrig und zusätzlich sauer eluierbarem Chlorid in der Regel stärker ausgeprägt.

Zusammenfassend zeigen diese ersten Versuchsansätze, daß bei sehr geringen Chloridkonzentrationen z.T. erhebliche sorptive Chloridanreicherungen stattfinden. Diese nehmen bei zunehmender Chloridkonzentration stark ab. Ein Teil der Anreicherungen ist auf Einbindung in schwerlösliche, nur sauer eluierbare Phasen zurückzuführen. Dieser Anteil nimmt stark ab, wenn gleichzeitig Sulfat im hohen Überschuß zugegeben wird.

4.2.2.2 Berechnung der Diffusionskoeffizienten für ^{36}Cl

Bei den Untersuchungen war es nicht möglich, das Porenwasser zu gewinnen und allein zu vermessen, vielmehr wurden die Aktivitäten in den feuchten Feststoffproben durch Extraktion bzw. durch Probenverbrennung ermittelt. Dabei wird naturgemäß auch der an den Feststoffen sorbierte Anteil mit erfaßt. Um aber das Diffusionsverhalten berechnen zu können, muß auf die Porenwasserkonzentration, (Massenkonzentration C_P [ML^{-3}] oder spezifische Aktivität A_P [AL^{-3}]) bezogen werden. Da somit die Sorption zu berücksichtigen ist und die Aktivitäten bzw. Konzentrationen auch an den Feststoffen und nicht im Porenwasser allein gemessen werden, sind sämtliche auf die feuchten Feststoffe bezogenen Konzentrationen C_{FG} [MM^{-1}] bzw. Aktivitäten A_{FG} [AM^{-1}] mit dem Korrekturglied $R \cdot W_g$ nach Formel 4.2 zu berechnen. Da gilt:

$$C_{FG} = \frac{1}{\rho_W} \left(\frac{n_e \rho_W}{n_e \rho_W + \rho_d} C_P \right) + \left(\frac{\rho_d}{n_e \rho_W + \rho_d} C_P K_p \right) \quad (4.1)$$

Porenwasser + *Feststoff*

folgt daraus:

$$C_P = C_{FG} \frac{\rho_W + \frac{\rho_d}{n_e}}{1 + \frac{\rho_d}{n_e} K_p} = \frac{C_{FG}}{R W_G} \quad (4.2)$$

wobei W_g der gravimetrische Wassergehalt bezogen auf das Feuchtgewicht [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$], ρ_d die Trockenrohddichte [ML^{-3}], n_e die Porosität [-], ρ_W die Dichte des Wassers [ML^{-3}] (≈ 1 g/ml), K_p der Sorptionskoeffizient [$\text{L}^3 \text{M}^{-1}$] und R der Retardationskoeffizient [-] ist.

Die Diffusionskoeffizienten wurden berechnet, indem die Diffusionskoeffizienten selbst, die Sorptionskoeffizienten in dem Korrekturglied und die Mobilitätsfaktoren v so lange iterativ variiert wurden, bis die Summe der Abweichungsquadrate der berechneten Aktivitäten von den gemessenen Aktivitäten ein Minimum erreichten. Obwohl bei der Ermittlung der Porenwasserkonzentration die Sorption bereits berücksichtigt wurde, ergaben die Berechnungen immer die apparenten Diffusionskoeffizienten, welche die Sorptivität noch einmal mit enthalten. Bei nicht sorptiven Substanzen läßt sich aus Formel 4. 2 abschätzen, welcher Anteil des Porenraumes als diffusionswirksamer Porenraum für den Stofftransport zur Verfügung steht. Dementsprechend wurde bei einer Reihe von Versuchen die Modellanpassung auch unter iterativer Variation des Porenvolumens unter gleichzeitiger Festlegung von R auf 1 durchgeführt.

Die Güte der Anpassung wurde mit Hilfe der Berechnung eines nichtlinearen Regressionskoeffizienten ermittelt (SACHS, 1984).

Am unproblematischten ist die Berechnung der Diffusionskoeffizienten bei Profil A: Dieses Profil läßt sich mit der analytische Lösung der Transportgleichungen Fall 1 bis Fall 3 (Kap. 2.1.3.2.3, Formeln 2.27, 2.28 und 2.29) rechnerisch gut anpassen. In der Regel ergaben sich gute Anpassungen mit Korrelationskoeffizienten über 0,9 bei ca. 20 Meßwerten.

Nach einem vollständigen diffusiven Konzentrationsausgleich, Profil B, ist eine Berechnung eines Diffusionskoeffizienten nicht mehr möglich. Allerdings läßt sich aus der Konzentrationshöhe C_{FG} bzw. A_{FG} besonders einfach der Retardationskoeffizient berechnen, indem in Formel 4.2 C_p mit der Wasserkonzentration C_0 gleich gesetzt wird:

$$R = \frac{1}{W_G} \frac{C_{FG}}{C_0} \quad (4.3)$$

Für den für das Diffusionsprofil Profil C beschriebenen Fall ("moving boundary") gibt Crank, 1975, die analytische Lösung der Transportgleichung an, welche in Kapitel 2.1.3.2.3, Gleichung 2.30 wiedergegeben ist. Die rechnerische Anpassung ergab meist sehr gute Anpassungen und nichtlineare Korrelationskoeffizienten nahe 1.

Problematisch ist die Berechnung bei den Diffusionsprofilen des Typs Profil D. Die Modellanpassung der Meßdaten ergibt bei Verwendung der Transportgleichung für die Fälle 1-3 (Formeln 2.27 bis 2.29) keine sinnvolle Anpassung (Abbildung 4.15, A). Läßt man jedoch die ersten drei bis fünf Meßpunkte und damit den aufsteigenden Ast des Diffusionsprofils unberücksichtigt, so ergibt sich eine recht gute Anpassung für den absteigenden Ast (Abbildung 4.15, B). Die erzielten Diffusionskoeffizienten stimmen meist gut mit Erwartungswerten aus Parallelversuchen mit anderer Geometrie - soweit vorhanden - überein. Allerdings wird der aufsteigende Ast des Diffusionsprofils nunmehr nach oben extrapoliert, so daß sich rechnerisch sehr hohe und wahrscheinlich falsche Sorptionswerte ergeben.

In Abbildung 4.15, C, ist das Ergebnis eines empirischen Anpassungsversuches dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen daß dieses Diffusionsprofil dadurch verursacht wird, daß während des Versuches sorptionsbeeinflussende Bestandteile aus dem Baustoff in das umgebene Wasser herausdiffundieren. Dadurch nimmt die Sorptivität des Dichtwandmaterials zur offenen Stirnfläche hin sehr stark ab. Rechnerisch wird dies derart umgesetzt, daß der Sorptionskoeffizient K_p 'als Funktion des Ortes x zur Tiefe des Probenkörpers hin zunimmt und rasch seinem Endwert entgegen strebt. Dies wird durch folgende Korrektur erreicht:

$$k_p' = f(x) = \frac{k_p kx}{1 + kx} \quad (4.4)$$

Durch diese empirische Korrektur wurden z.T. gute bis sehr gute Anpassungen mit Korrelationskoeffizienten nahe 1 und plausiblen Diffusionskoeffizienten erreicht. Allerdings liegen die Sorptionskoeffizienten K_p bei dieser Anpassung in der Regel noch höher als beim Fall der Abbildung 4.15, B und sind daher wahrscheinlich erst recht nicht richtig.

Geht man davon aus, daß das Profil D einen Sonderfall des Profils B (moving boundary) darstellt, wobei das Konzentrationsmaximum der o.g. "Grenzfläche zwischen aufgequollenem und nicht beeinträchtigtem Material" entspricht und lediglich der aufsteigende Ast der Diffusionskurve eine Besonderheit darstellt, so lassen sich Diffusionskoeffizienten nach dem Modell der "moving boundarys" anpassen, indem die ersten drei bis fünf 1mm-Scheiben bei der Berechnung nicht mit berücksichtigt werden. Dieses Vorgehen brachte z.T. gute bis sehr gute Anpassungen des absteigenden Astes der Diffusionskurve mit plausiblen Diffusions- und Sorptionswerten.

Die **Ergebnisse der Diffusionsversuche** mit ummantelten Probekörpern (in-diffusion) mit ^{36}Cl ohne weitere Zugabe inaktiven Chlorids finden sich in Tabelle 4.14. Angegeben sind dort jeweils der apparente Diffusionskoeffizient für das Chlorid, D_a , sein Feststoff/-Wasser-Verteilungskoeffizient K_p und bei der Berechnung nach dem Modell "moving boundary" der Mobilitätsfaktor v . Die Güte der Anpassung der Meßwerte an die Erwartungswerte ist mit dem nicht-linearen Korrelationskoeffizienten $R(\text{nl})$ angegeben. In der Tabelle 4.14 finden sich die nach den in Abbildung 4.15 unter A bis D angegebenen Modellanpassungen berechneten Werte. Bei dieser Berechnung wurde vereinfachend der volumetrische Wassergehalt dem Porenvolumen gleichgesetzt.

Vergleicht man die verschiedenen Modellanpassungen einer Masse miteinander, so ergeben die Anpassungen A nur in drei Fällen augenscheinlich akzeptable Übereinstimmungen der Meßwerte mit den berechneten Erwartungswerten. Grundsätzlich finden sich hier die geringsten Korrelationskoeffizienten. Die Anpassungen B und C ergeben etwas niedrigere Diffusionskoeffizienten, dafür aber sehr hohe und unrealistische Sorptivitäten. Die Korrelationskoeffizienten sind sehr nahe bei 1. Sehr gute Anpassungen ergeben ebenfalls die Anpassungen D (moving boundary) mit Korrelationskoeffizienten über 0,99. Die Diffusionskoeffizienten liegen bei der Masse KT 1 bis

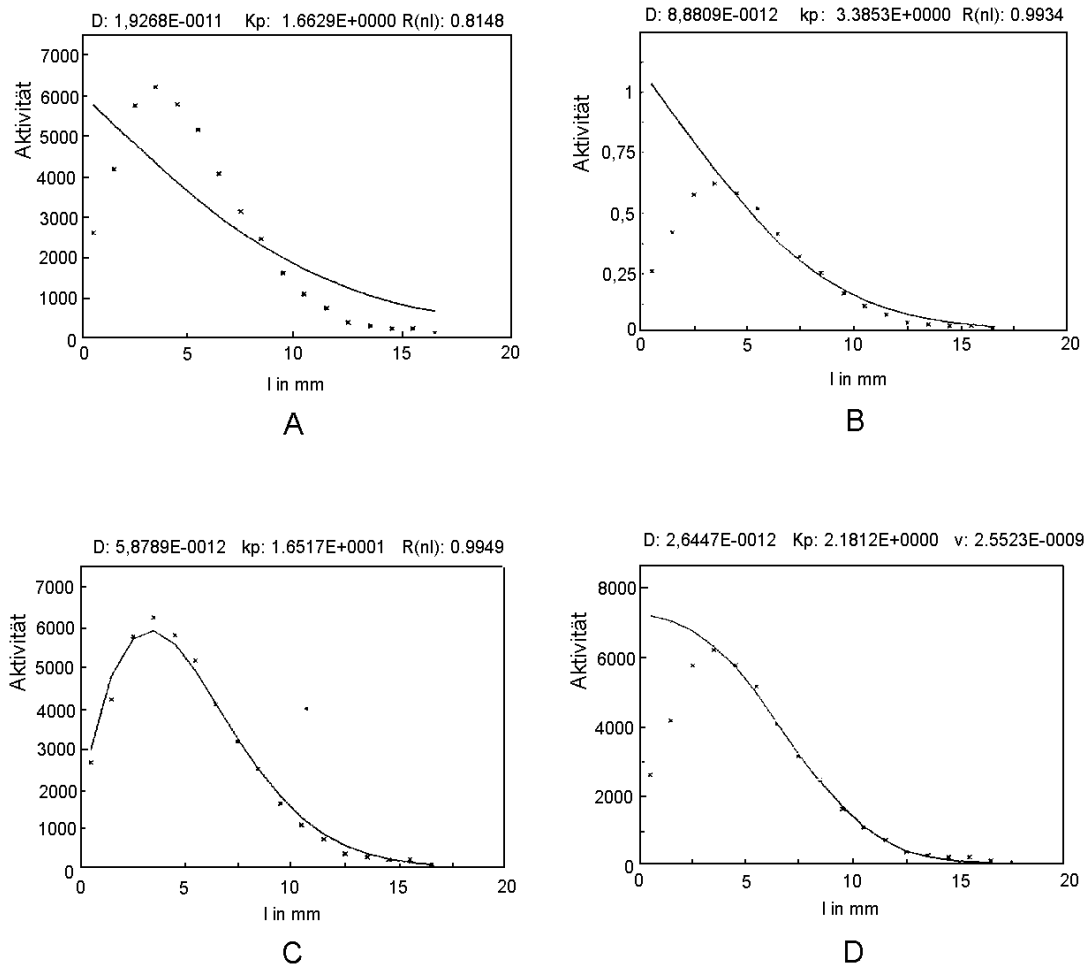


Abbildung 4.15: Ergebnis verschiedener rechnerischer Anpassungen des Diffusionsprofils D am Beispiel eines Probekörpers mit der Dichtwandmasse KT 1, 28 Tage Lagerungsdauer, ^{36}Cl als Diffusionstracer

A: Modellanpassung für den Fall 3 (Formel 2.29), Profil A

B: Modellanpassung für den Fall 3 (Formel 2.29), Profil A, berechnet unter Fortlassung der ersten 4 Meßwerte

C: Modellanpassung für den Fall 3 (Formel 2.29), Profil D, berechnet mit einer empirischen Korrektur insbesondere für die ersten Probenscheiben nach Formel 4.2

D: Modellanpassung für den Fall 4 (Formel 2.30), Profil C (moving boundary), berechnet unter Fortlassung der ersten 4 Meßwerte

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit ^{36}Cl , ohne Zugabe inaktiven Chlorids, mit ummantelten Probekörpern (in-diffusion). Berechnung der apparenten Diffusionskoeffizienten D_a , der Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_p und der Mobilitätsfaktoren v nach den in Abbildung 4.15 unter A bis D angegebenen Modellanpassungen. $R(\text{nl})$: nicht linearer Korrelationskoeffizient.

Masse	Versuchsdauer	Modellanpassung	D_a [m ² /s]	K_p [ml/g]	v [m/s]	$R(\text{nl})$ [-]
KT 1	28 Tage	B	$8,9 \cdot 10^{-12}$	3,4	--	0,993
		C	$5,9 \cdot 10^{-12}$	16,5	--	0,995
		D	$2,6 \cdot 10^{-12}$	2,7	$2,6 \cdot 10^{-9}$	0,999
KT 1	28 Tage	B	$3,1 \cdot 10^{-12}$	11,5	--	0,995
		C	$4,8 \cdot 10^{-12}$	14,0	--	0,926
		D	$4,8 \cdot 10^{-13}$	1,9	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,993
KT 1	14 Tage	A	$3,6 \cdot 10^{-12}$	1,3	--	0,983
		B	$2,3 \cdot 10^{-12}$	2,3	--	0,997
		C	$1,9 \cdot 10^{-12}$	5,4	--	0,998
		D	$5,2 \cdot 10^{-13}$	0,9	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,994
KT 2	14 Tage	A	$8,3 \cdot 10^{-11}$	6,7	--	0,834
		B	$6,6 \cdot 10^{-11}$	8,4	--	0,969
		C	$5,6 \cdot 10^{-11}$	11,8	--	0,950
		D	$3,9 \cdot 10^{-11}$	4,7	$7,5 \cdot 10^{-9}$	0,975
KT 2	3 Tage	D	$2,9 \cdot 10^{-11}$	1,8	$7,9 \cdot 10^{-8}$	0,980
KT 3	14 Tage	A	$7,8 \cdot 10^{-11}$	7,4	--	0,938
		B	$6,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	--	0,995
		C	$5,9 \cdot 10^{-11}$	11,3	--	0,992
		D	$5,5 \cdot 10^{-11}$	5,3	$5,5 \cdot 10^{-9}$	0,990
KT 3	3 Tage	D	$2,3 \cdot 10^{-11}$	2,9	$6,1 \cdot 10^{-8}$	0,990
KT 3A	3 Tage	D	$2,5 \cdot 10^{-11}$	2,0	$6,4 \cdot 10^{-8}$	0,992

zu einer Zehnerpotenz, bei den anderen Massen bis zum zweifachen unter denen der anderen Anpassungen. Die Sorptionskoeffizienten sind bei diesen Anpassungen am niedrigsten, scheinen aber bei Vergleich mit Versuchen, bei denen es zu einem vollen Diffusionsausgleich gekommen ist, am realistischsten zu sein.

Die Geschwindigkeitsfaktoren für die sich bewegende Grenzfläche eines Bereiches mit stark erhöhter Diffusivität v liegen zwischen $2 \cdot 10^{-9}$ m/s (KT 1) und $8 \cdot 10^{-8}$ m/s (KT2 bis KT 3A, 3 Tage Versuchsdauer). Auffällig ist im übrigen, daß die Geschwindigkeitsfaktoren offensichtlich nicht konstant sind, sondern im Laufe der Zeit stark abnehmen. Bei den 14-Tage-Versuchen der Massen KT 2 und KT 3 liegen sie bei ca. $6 \cdot 10^{-9}$, bei den 3-Tage-Versuchen bei ca. $6 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Der Vergleich der Massen zeigt zwischen der feststoffangereicherten Masse KT 1 und den übrigen Massen erhebliche Unterschiede. Betrachtet man die Ergebnisse der Anpassung D , so finden sich bei Masse KT 1 Diffusionskoeffizienten zwischen $5 \cdot 10^{-13}$ und $3 \cdot 10^{-12}$ m²/s während sie bei den Massen KT 2 bis KT 3A um 2 bis $5 \cdot 10^{-11}$ m²/s liegen. Untereinander unterscheiden sich die Na-Bentonithaltigen Massen KT2 bis KT3A nicht wesentlich; offensichtlich hat die Modifizierung der Massen KT 3 und KT 3A mit einem organo-Ton keinen erkennbaren Einfluß auf die Chlorid-Diffusion.

Für die Versuche unter zusätzlicher Hinzudotierung von Chlorid und Sulfat finden sich die eingesetzten Konzentrationen und die Ergebnisse in Tabelle 4.15. Es zeigt sich, daß die Chloridsorption bei Zugabe von inaktivem Chlorid stark zurückgedrängt wird. Lediglich die Masse KT 1 zeigt auch noch nach Zugabe von 1 g/l Chlorid zur Einlagerungslösung eine deutliche Sorption. Bei allen anderen Massen ist eine eindeutige Sorption nur bei Einlagerung ohne Zugabe inaktiven Chlorides festzustellen.

Die Diffusionskoeffizienten werden bei der Masse KT 1 durch die Zudosierungen kaum beeinflusst; lediglich die Kombination 1g/l Chlorid und 1g/l Sulfat ergab einen mit $9 \cdot 10^{-13}$ m²/s eine besonders geringe Diffusivität. Bei den drei Na-Bentonithaltigen Massen zeigt sich durch die Zudosierung von 1 g/l Chlorid und bis zu 20 g/l Sulfat kein erkennbarer Einfluß. Lediglich die extrem hohe Zudosierung von 20 g/l Chlorid führt bei allen Massen zu etwa 1 Größenordnung höheren Diffusivitäten.

Bei der Berechnung wurde im ersten Zuge annäherungsweise als Porosität der volumetrische Wassergehalt zugrunde gelegt. Dies ergab jedoch bei den Versuchsergebnissen ohne nachweisbarer Sorption schlechte Anpassungen mit Porenwasserkonzentrationen an der Stelle $x=0$, die weit unterhalb der Konzentration im Einlagerungsmedium lagen. Dies bedeutet, daß nur ein Teil des volumetrischen Wassergehaltes als diffusionswirksamer Porenraum zur Verfügung stehen kann. Dieser Anteil

Tabelle 4.15: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit ^{36}Cl mit ummantelten Probekörpern (in-diffusion) bei gleichzeitiger Zugabe inaktiven Chlorids und von Sulfat zur Einlagerungslösung. Berechnung der apparenten Diffusionskoeffizienten D_a , der Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_p und der Mobilitätsfaktoren v nach der in Abbildung 4.15 unter D angegebenen Modellanpassung (moving boundary). $R(\text{nl})$: nicht linearer Korrelationskoeffizient.

Masse	Versuchsdauer	Zugabe [g]		D_a [m ² /s]	K_p [ml/g]	v [m/s]
		Chlorid	Sulfat			
KT 1	28 Tage	0	0	$2,6 \cdot 10^{-12}$	2,7	$2,6 \cdot 10^{-9}$
		1	0	$4,2 \cdot 10^{-12}$	1,0	$2,2 \cdot 10^{-9}$
		1	1	$4,1 \cdot 10^{-12}$	0,5	$2,5 \cdot 10^{-9}$
		1	20	$8,8 \cdot 10^{-13}$	< 0,1	$3,1 \cdot 10^{-9}$
		20	0	$2,8 \cdot 10^{-12}$	< 0,1	$1,9 \cdot 10^{-9}$
KT 2	3 Tage	0	0	$2,9 \cdot 10^{-11}$	1,8	$7,9 \cdot 10^{-8}$
		1	0	$3,5 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$8,3 \cdot 10^{-8}$
		1	1	$4,0 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$7,3 \cdot 10^{-8}$
		1	20	$4,2 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$7,9 \cdot 10^{-8}$
		20	0	$3,4 \cdot 10^{-10}$	< 0,1	$3,4 \cdot 10^{-8}$
KT 3	3 Tage	0	0	$2,3 \cdot 10^{-11}$	2,9	$6,1 \cdot 10^{-8}$
		1	0	$2,3 \cdot 10^{-11}$	0,3	$6,9 \cdot 10^{-8}$
		1	1	$2,3 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$6,4 \cdot 10^{-8}$
		1	20	$3,3 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$6,4 \cdot 10^{-8}$
		20	0	$1,1 \cdot 10^{-10}$	< 0,1	$4,0 \cdot 10^{-8}$
KT 3A	3 Tage	0	0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	2,0	$6,4 \cdot 10^{-8}$
		1	0	$1,7 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$7,2 \cdot 10^{-8}$
		1	1	$2,4 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$6,8 \cdot 10^{-8}$
		1	20	$2,7 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	$7,6 \cdot 10^{-8}$
		20	0	$1,4 \cdot 10^{-10}$	< 0,1	$3,9 \cdot 10^{-8}$

wurde durch iterative Variation der Porosität bei Festlegung des Retardationskoeffizienten R auf $R=1$ ermittelt. Dabei wurden sehr gute Anpassungen mit Korrelationskoeffizienten nahe bei 1 erreicht. Das Ergebnis findet sich in Tabelle 4.16.

Demnach ist bei der Masse KT 1 lediglich etwa 40 bis 65 % des volumetrischen Wassergehaltes diffusionswirksam. Bei den drei Na-Bentonit-haltigen Massen liegt dieser Anteil zwischen etwa 20 und 50 %, wobei die Tendenz festzustellen ist, daß der diffusionswirksame Porenraum bei zunehmender Beaufschlagung mit Sulfat abnimmt. Wahrscheinlich bildet das Sulfat mit dem Zement wasserreiche, voluminöse, die Poren teilweise füllende oder versperrende Hydratationsphasen wie z.B. Ettringit oder Monosulfat und behindert dadurch die Diffusion.

Tabelle 4.16: Durch iterative Variation des Porenraumes ermittelter Anteil des diffusionswirksamen Porenraums am volumetrischen Wassergehalt

Zugabe [g] Chlorid Sulfat		Anteil diffusionswirksamer Porenraum am volumetrischen Wassergehalt			
		KT 1	KT 2	KT 3	KT 3A
0	0	--*	--*	--*	--*
1	0	--*	0,49	0,45	0,53
1	1	--*	0,25	0,50	0,48
1	20	0,39	0,17	0,30	0,26
20	0	0,66	0,38	0,46	0,32

* nicht berechenbar, da $K_p > 0$

In der Tabelle 4.17 sind die aus den Diffusivitäten und der Porosität ermittelten Impedanzen (überwiegend Tortuositäten) angegeben. Die Impedanzen liegen generell besonders niedrig. Bei wassererfüllten Lockergesteinen erwartet man - wie oben dargestellt - Werte um 0,4, bei dicht gepackten, wasserarmen Tonen um 0,1. Am niedrigsten liegen die Werte bei der Masse KT 1. Mit Ausnahme eines besonders niedrigen Wertes bei zusätzlicher Beaufschlagung mit 20 g/l Sulfat umfaßt die Spanne der Werte etwa einen Faktor von zwei, und die Versuche können somit auch als sehr gut reproduzierbar gelten. Ein Konzentrationseinfluß ist außer bei dem erwähnten Extremwert nicht zu erkennen. Bei den Natriumbentonit-haltigen Massen KT2 bis KT3A liegen die Impedanzen um etwa eine Zehnerpotenz höher als bei KT 1, im Vergleich mit natürlichen Lockergesteinen aber immer noch sehr niedrig. Deutlich erhöhte

Impedanzen finden sich bei einer Belastung des Lagerungsmediums mit 20 g/l Chlorid. Alle anderen Werte liegen in einem engen Bereich innerhalb einer Spanne des etwa Zweifachen.

Tabelle 2.17: Aus den für ^{36}Cl ermittelten Diffusivitäten, dem Diffusionskoeffizienten für Chlorid im Wasser ($D_0 = 2,03 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$), der Trockenrohichte und der Porosität ermittelten Impedanzen

Zugabe [g] Chlorid Sulfat		Impedanzen			
		KT 1	KT 2	KT 3	KT 3A
0	0	0,0034	0,021	0,020	0,018
1	0	0,0032	0,017	0,011	0,009
1	1	0,0026	0,020	0,011	0,012
1	20	0,0004	0,021	0,016	0,013
20	0	0,0014	0,16	0,056	0,068

4.2.2.3 Diffusionsversuche mit $^3\text{H}_2\text{O}$

Zusätzlich zu den Versuchen mit ^{36}Cl wurden mit den Massen KT 1 bis KT 3A Diffusionsversuche mit Hilfe tritiiertem Wassers, $^3\text{H}_2\text{O}$, ausgeführt. Der Diffusionskoeffizient für tritiiertes Wasser in Wasser beträgt $D_0 = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$. Da die Proben zu Versuchsbeginn bereits 28 Tage unter Wasser ausgehärtet waren, ist eine Einbindung zusätzlichen Wassers als Hydratationswasser nicht zu erwarten. Auch haben sich alle Sorptionsgleichgewichte so weit ausgebildet, daß in diesem Fall von vorn herein davon ausgegangen werden kann, daß $^3\text{H}_2\text{O}$ einen nicht retardierten Diffusionstracer darstellt, d.h. der Sorptionskoeffizient k_p ist 0 und der Retardationskoeffizient R ist 1.

Die Diffusionsprofile ergaben ohne Wendepunkt abfallende und gegen 0 fallende Kurvenverläufe, wie sie in Abbildung 4.12 als Profil A dargestellt sind. Ein typisches Diffusionsprofil für eine der drei Na-Bentonit enthaltenden Dichtwandmassen findet sich in Abbildung 4.16. Die Anpassung gelang - ebenso wie bei denjenigen Versuchen mit Chlorid, bei denen offensichtlich keine Sorption erfolgte - nur unter iterativer Variation des Porenraumes. In Abbildung 4.16 ist zu sehen, daß bei der Berechnung unter Einbezug aller einzelner Aktivitäten der stratigraphierten Einzelproben nur eine schlech-

te Anpassung gelingt, bei der die Migration in die Probentiefe unterschätzt wird. Dagegen scheint aber ein Teil des $^3\text{H}_2\text{O}$ dem Kurvenverlauf vorauszuweichen. Nimmt man jedoch jeweils die ersten vier Werte für sich und die Ergebnisse der 5. bis zur letzten Scheibe für sich, so ergeben sich zwei sehr gute Anpassungen mit nichtlinearen Korrelationskoeffizienten nahe 1. Lediglich bei der Masse KT 1 war eine derartiges "Vorausweichen" nicht festzustellen und damit eine Trennung in verschiedene Bereiche nicht sinnvoll. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.18. In der Tabelle sind zusätzlich die ermittelten Impedanzen und die Faktoren, um die die volumetrischen Wassergehalte zu mindern sind, um den diffusionswirksamen Porenraum zu erhalten, angegeben.

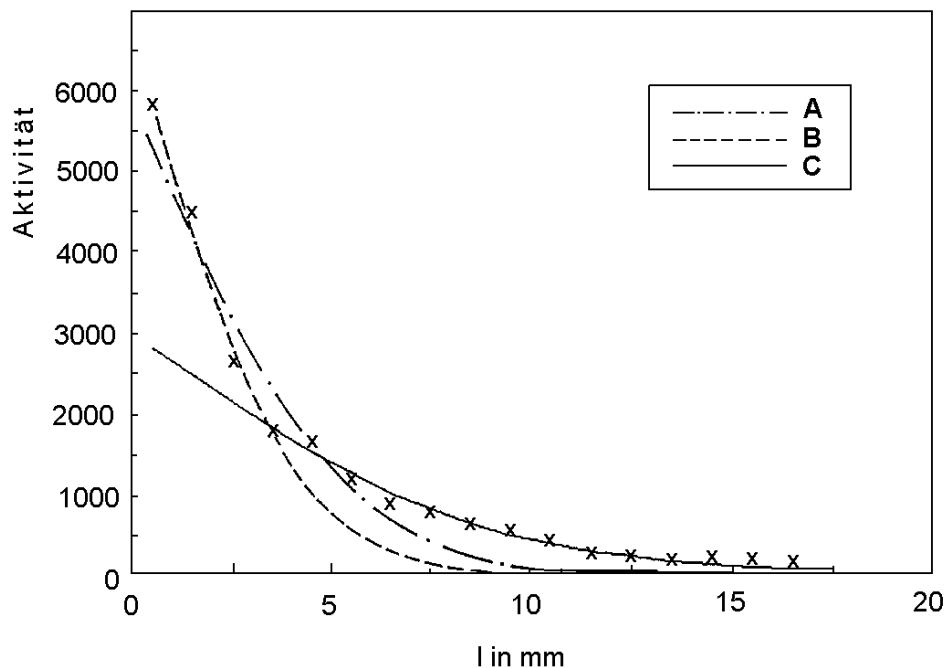


Abbildung 4.16: Typisches Diffusionsprofil für eine der drei Na-Bentonit enthaltenden Dichtwandmassen KT 3. Berechnung für den Fall 3, Formel 2.29.

A: Berechnung für alle Meßwerte

B: Berechnung nur für die ersten 4 Meßwerte

C: Berechnung für den 5. bis letzten Meßwert

Tabelle 4.18: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit tritiiertem Wasser. Berechnung unter Nutzung der ersten, der letzten und aller Meßpunkte. Angabe des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} , der Impedanzen γ , des Anteils des diffusionswirksamen Porenraums am volumetrischen Wassergehalt Q sowie des nichtlinearen Korrelationskoeffizienten $R(\text{nl})$

Masse	Meßpunkte	D_{eff}	γ	Q	$R(\text{nl})$
KT 1	alle	$2,7 \cdot 10^{-11}$	0,005	0,50	0,944
KT 2	alle	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0,005	0,21	0,992
	1.-4.	$2,3 \cdot 10^{-11}$	0,004	0,23	0,998
	5.-Ende	$6,5 \cdot 10^{-11}$	0,011	0,07	0,9999
KT 3	alle	$3,7 \cdot 10^{-11}$	0,007	0,23	0,979
	1.-4.	$2,1 \cdot 10^{-11}$	0,004	0,30	0,999
	5.-Ende	$1,0 \cdot 10^{-10}$	0,019	0,08	0,999
KT 3A	alle	$2,8 \cdot 10^{-11}$	0,005	0,19	0,982
	1.-4.	$2,1 \cdot 10^{-11}$	0,004	0,21	0,993
	5.-Ende	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,022	0,04	0,999

Die Ergebnisse in der Tabelle 4.18 zeigen, daß die Diffusionskoeffizienten der ersten vier Meßpunkte etwa um einen Faktor 3 bis 5 kleiner sind als diejenigen der letzten Meßwerte. Während bei ersteren etwa 20 bis 30 % des volumetrischen Wassergehaltes auch diffusionswirksamer Porenraum ist, sind dies bei der Berechnung aus dem 5. bis zum letzten Meßwert nur noch 4-8 %. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen deuten: offensichtlich existiert ein Porensystem mit relativ großen Porenradien, in welchem sich das tritiierte Wasser weniger behindert ausbreitet. Dieses System entspricht den genannten 4-8 % des Wassergehaltes. Der übrige, diffusionswirksame Porenraum, in der Summe einschließlich der "Groporen" bis etwa 30 % des volumetrischen Wassergehaltes, ermöglicht durch seine Porengeometrie nur eine wesentlich langsamere diffusive Ausbreitung, so daß ein Teil der Kontamination der Diffusionsfront stark verzögert als zweite Diffusionsfront nachfolgt.

Direkt mit den Ergebnissen der Diffusionsversuche mit ^{36}Cl lassen sich nur die Impedanzen und diffusionswirksamen Porenräume, nicht jedoch die Diffusionskoeffizienten selbst vergleichen. Bei der Masse KT 1 decken sich die Impedanzen und die bei den Versuchen ohne Sorptionseinfluß gefundenen diffusionswirksamen Porenräume aus

den Chlorid- und $^3\text{H}_2\text{O}$ -Versuchen praktisch vollständig. Bei den übrigen Massen ergibt sich ein differenzierteres Bild: die Impedanzen für die Berechnungsweise unter Ausschluß der ersten 4 Meßwerte ergab eine sehr weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Chloriddiffusion aus Tabelle 4.17 (lediglich die Ergebnisse bei Hinzudotierung von 20 g/l Chlorid weichen deutlich ab). Umgekehrt ergab für den diffusionswirksamen Porenraum gerade die Berechnung des gesamten Porenraumes und nicht nur der "Grobporen" mit ausschließlich der ersten 4 Meßwerten des Diffusionsprofils einen Faktor vergleichbarer Größe.

4.2.2.4 Diffusionsversuche mit ^{14}C -Toluol und ^{14}C -Anthracen

In Ergänzung zu den Versuchen nach der Norm ANS-16.01 wurden auch nach der Methode der In-Diffusion in ummantelte Probenkörper und abschließender Probenstratigraphierung Versuche mit Toluol und Anthracen durchgeführt. Anders als bei den Versuchen mit Chlorid und tritiiertem Wasser wurden die Proben nicht extrahiert, sondern die Aktivitäten durch Verbrennung ermittelt.

Beim Toluol kam es während der Einlagerungszeit zu erheblichen Verflüchtigungsverlusten. Bekannt ist jeweils die Aktivität A_0 zu Beginn und Ende der Versuche. Im Vergleich der Meßwerte aus den stratigraphierten Proben mit den niedrigen Endwerten zeigt sich, daß eine relevante sorptive Anreicherung in der Dichtwandmasse nicht stattgefunden haben kann. Erfahrungsgemäß wirken sich die Konzentrationen bzw. Aktivitäten A_0 zwar auf die Sorption und die diffusionswirksamen Porenräume, weniger jedoch auf die Diffusionskoeffizienten aus, so daß für Toluol nur letztere hinreichend sicher angegeben werden können.

In Abbildung 4.17 findet sich als typisches Ergebnis das Diffusionsprofil für die Masse KT 2. Beim Toluol zeigt sich in noch deutlicherer Form das für Tritium beschriebene Phänomen: offensichtlich diffundiert das Toluol in größeren Porenkanälen relativ rasch in die Probentiefe. Ein erheblicher Porenanteil ist dagegen wesentlich schlechter zugänglich und wird von den migrierenden Molekülen langsamer aufgefüllt, so daß eine zweite Diffusionsfront der ersten zeitversetzt langsam folgt.

Mit keiner der analytischen Lösungen der Transportgleichung läßt sich die diffusive Migration im gesamten Probekörper befriedigend berechnen. Wie beim $^3\text{H}_2\text{O}$ ergeben allerdings die Anpassungen unter Trennung der ersten 3 bis 5 und der letzten "4 bis Ende"- Meßwerte jeweils für sich sehr gute Anpassungen mit Korrelationskoeffizienten nahe 1.

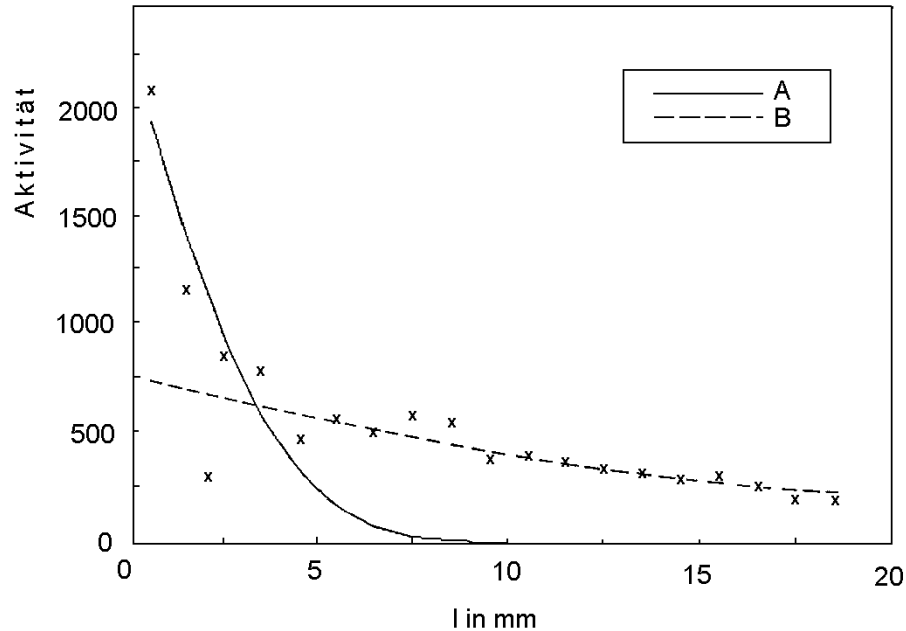


Abbildung 4.17: Diffusionsprofil für ^{14}C -Toluol und die Masse KT 3A mit ummantelten Probekörpern (in-Diffision) und Probenstratigraphierung. Einlagerungsdauer: 2-3 Tage
A: Berechnung nur mit den ersten 5 Meßwerten
B: Berechnung mit dem 5. bis letzten Meßwert

Die Diffusionskoeffizienten für Anthracen liegen erwartungsgemäß sehr niedrig, wobei mit $4 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ der niedrigste Wert - wie bei den ANS-16.01-Versuchen - bei der Masse KT 1 (GH 79 C) festzustellen war. In allen Fällen ergeben sich erhebliche Sorptivitäten. Die höchste Sorptivität fand sich mit $K_p = 69$ bei der mit dem organo-Ton Tixosorb modifizierten Masse KT 3. Lediglich bei der Masse KT 2 ließ sich das für $^3\text{H}_2\text{O}$ und für ^{14}C -Toluol beschriebene Phänomen der zwei aufeinander folgenden Diffusionsfronten zeigen; bei den anderen Massen ergaben sich steil abfallende Diffusionsprofile, die sich entsprechend den Berechnungsfall 3 mit Korrelationskoeffizienten sehr nahe 1 gut anpassen ließen.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit ^{14}C -Toluol und ^{14}C -Anthracen. Berechnung unter Nutzung der ersten, der letzten und aller Meßpunkte. Angabe des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a , der Sorptionskoeffizienten K_p , sowie des nichtlinearen Korrelationskoeffizienten $R(\text{nl})$

Dichtwandmasse/ Schadstoff		Meß- punkte	D_a [m ² /s]	K_p [ml/g]	R(nl)
<u>Toluol</u>					
KT 1	GH-79C mit red. DWR- C-Anteil	1-3	$6,8 \cdot 10^{-13}$	< 0,1	0,910
		4-Rest	$3,6 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	0,998
KT 2	konv. Na-Bentonit- Mischung	1-3	$7,2 \cdot 10^{-13}$	< 0,1	0,981
		4-Rest	$6,2 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	0,997
KT 3	Na-Bentonit mit 2 % Ti- xosorb	1-3	$2,2 \cdot 10^{-13}$	< 0,1	0,988
		4-Rest	$5,5 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	0,999
KT 3A	Na-Bentonit mit 30 % Tixosorb	1-4	$2,0 \cdot 10^{-12}$	< 0,1	0,980
		4-Rest	$4,3 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	0,994
KT 7	Zementfreie Zweipha- senmasse	Alle	$9,6 \cdot 10^{-11}$	< 0,1	0,910
<u>Anthracen</u>					
KT 1	GH-79C mit red. DWR- C-Anteil	Alle	$4,3 \cdot 10^{-14}$	27	1,000
KT 2	konv. Na-Bentonit- Mischung	1-5	$1,3 \cdot 10^{-12}$	28	0,993
		5-Rest	$1,9 \cdot 10^{-11}$	--	0,999
KT 3	Na-Bentonit mit 2 % Ti- xosorb	Alle	$6,2 \cdot 10^{-13}$	69	0,995
KT 7	Zementfreie Zweipha- senmasse	Alle	$1,9 \cdot 10^{-13}$	18	1,000

4.2.3 Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode

4.2.3.1 Diffusionsversuche nach van der Sloot mit ^{14}C -2,4-D, ^{14}C -Anthracen und ^{36}Cl an Frischsuspensionen

Bei den Diffusionsversuchen nach van der Sloot werden die Schadstoffe wie bei der ANS-16.01-Methode bereits mit dem Anmachwasser in die Dichtwandmischungen eingerührt. Im Unterschied zum ANS-16.01-Versuch wird hier der Diffusionskoeffizient für die Migration aus einem schadstoffbelasteten Dichtwandsegment in ein unbelastetes Segment bestimmt. Der Diffusionsversuch beginnt direkt nach dem Befüllen der Diffusionsröhrchen.

Bei längerer Versuchsdauer härten die zementhaltigen Massen in den Röhrchen aus und reagieren mit der Glaswandung. Diese Massen können nicht wie vorgesehen aus dem Röhrchen herausgedrückt werden. Dadurch ist hier nur eine Aufteilung der Massen in wenige Segmentstücke möglich. Van der Sloot verwendet für Versuche mit anorganischen Tracern Röhrchen aus Polyethylen. Die Versuche dementsprechend in PE-Röhrchen durchzuführen, erschien aufgrund der zu erwartenden Sorption der organischen Schadstoffe am Polyethylen nicht sinnvoll.

Die Zweiphasen-Mischung KT 7 wurde ohne den Kiesanteil angerührt, da aufgrund der Teilchengröße (2-8 mm) und dem Rohrinnendurchmesser (8 mm) sonst keine sinnvollen Diffusionsergebnisse zu erwarten wären.

2,4-D.- Die Lagerungszeit für die 2,4-D-haltigen Proben betrug für die Masse KT 1 26 Tage, für alle anderen Massen 27 Tage. Mit der Fertigmischung KT 5 wurden keine Diffusionsröhrchen hergestellt.

Die Diffusion des 2,4-D in den Röhrchen ist innerhalb der Versuchszeit sehr weit fortgeschritten. Es konnten aber mit Ausnahme der Zweitmasse KT 7 für alle Massen noch Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Die über eine Regressionsanalyse ermittelten Steigungen der in der Abbildung 4.18 eingezeichneten Geraden und die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 4.20 zusammengefaßt. Die Korrelationskoeffizienten der Geraden sind wegen der geringen Zahl an Meßpunkten nur in einigen Fällen mit Werten von 0,99 gut und weichen bei Doppelbestimmungen teilweise etwas voneinander ab.

Tabelle 4.20: Diffusionsversuch nach van der Sloot; Schadstoff: 2,4-D

Probe		Diff.-zeit [s]	Zahl der Meßwerte	Steigung b	R	D_a * $10^{-11}m^2/s$
KT 3	a	2419200	5	0,060	0,921	17
	b	2419200	5	0,072	0,997	14
KT 1	a	2246400	4	0,112	0,990	10
	b	2246400	4	0,066	0,884	17
KT 2	a	2246400	5	0,052	0,892	22
	b	2246400	5	0,051	0,901	22
KT 7	a	2419200	12	n.s.	0,222	n.s.
	b	2419200	12	n.s.	0,081	n.s.
KT 4	a	2419200	4	0,254	0,986	4,1
	b	2419200	4	0,233	0,886	4,0

n.s.: nicht signifikant

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen zwischen 0,41 und $2,17 \cdot 10^{-11} m^2/s$. Die Diffusionskoeffizienten der Massen KT 1 (Gerolsheim GH-79 C) und KT 4 (Fertigmischung I, feststoffreich) sind dabei wesentlich kleiner als die der Na-bentonithaltigen Massen KT 3 und KT 2. Bei den Massen mit Na-Bentonit ist 2,4-D deutlich mobiler und es kommt hier trotz der Zugabe des Schadstoffes mit dem Anmachwasser zu keiner stärkeren Einbindung in die Massen. Bei der Masse KT 7 ist das 2,4-D bereits bis zum Ende des unbelasteten Abschnitts durchgebrochen.

Toluol.- Die Lagerungszeiten der Diffusionsröhrchen betragen wie bei 2,4-D 26 bzw. 27 Tage. Bei der anschließenden Extraktion der Dichtwandsegmente mit Ethanol konnte kein oder nur so wenig Toluol in den Proben gefunden werden, daß eine graphische Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht möglich war. Wahrscheinlich hat sich das Toluol während des Anmischens und der Lagerung verflüchtigt.

Anthracen.- Die Diffusionsröhrchen wurden zwischen 42 Tagen (KT 3) und 64 Tagen (KT 4) gelagert. Trotz der relativ langen Lagerungsdauer konnten hier keine Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Die Anthracenkonzentrationen in den einzelnen Dichtwandabschnitten sind in der Abbildung 4.19 graphisch dargestellt. Anthracen wird dementsprechend in allen Dichtwandmassen sehr fest eingebunden.

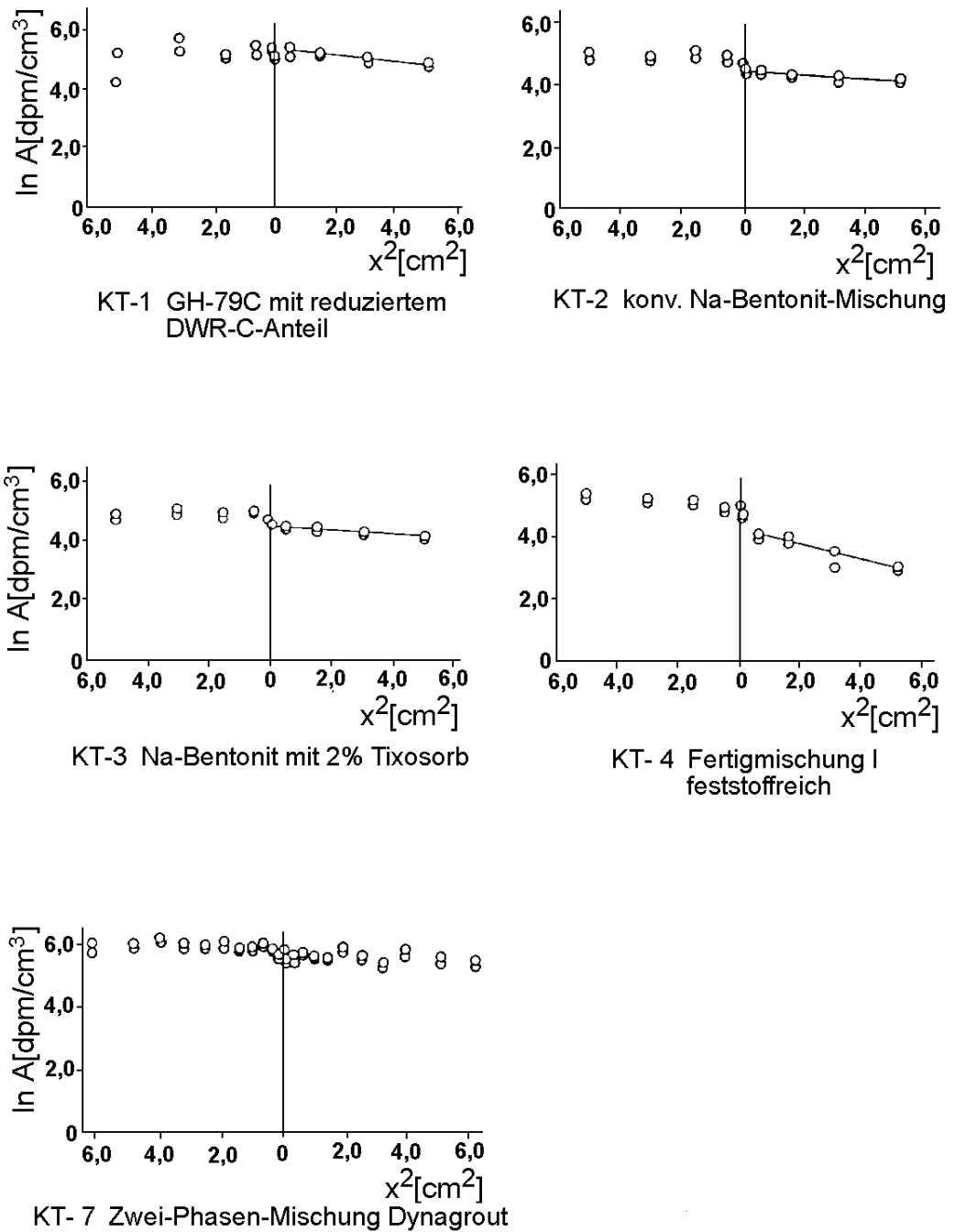


Abbildung 4.18: Diffusion nach van der Sloot für 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure

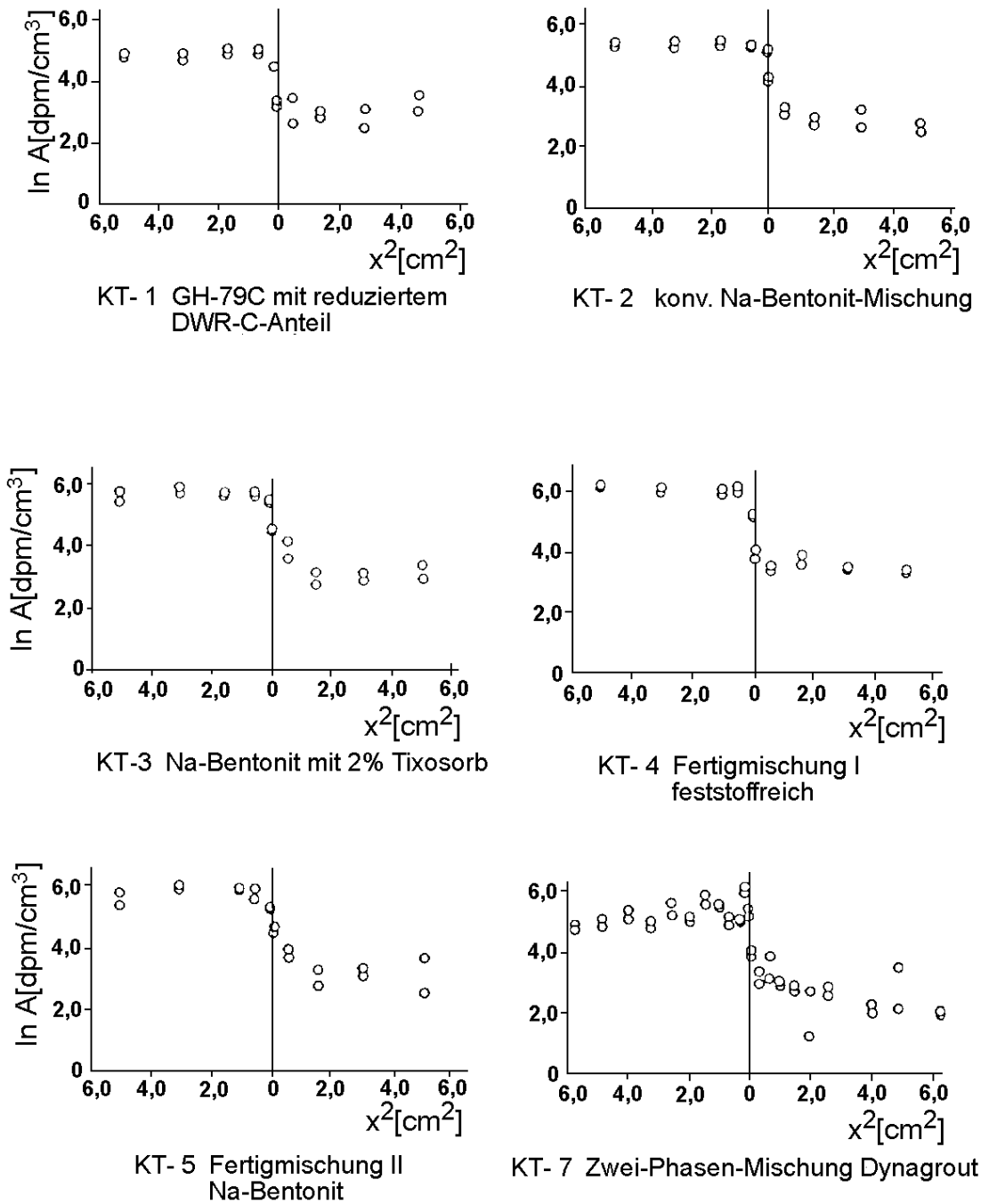


Abbildung 4.19: Diffusion nach van der Sloot für Anthracen

Die Bestimmung der **Impedanz (Tortuosität)** wurde mit dem Diffusionstest nach van der Sloot und ^{36}Cl -Chlorid als Diffusionstracer an den Dichtwandmassen KT 1 und KT 2 durchgeführt (Abbildung 4.20).

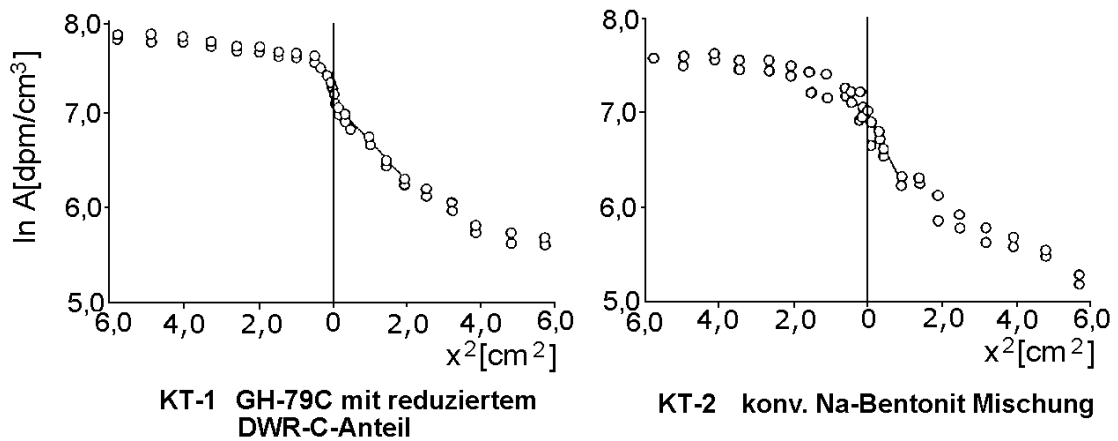


Abbildung 4.20: Diffusion nach van der Sloot für ^{36}Cl

In Tabelle 4.21 sind die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten sowie die daraus berechneten Impedanzen dargestellt. Die Impedanz ist mit Werten zwischen 0,02 und 0,04 im Vergleich zu den Ergebnissen des ANS-16.01-Tests (0,007 bzw. 0,02) relativ hoch, im Vergleich zu Lockergesteinen aber immer noch gering. In Lockergesteinen erwartet man Werte um 0,4; bei sehr dicht gelagerten Tonen können Werte um 0,1 auftreten.

Aufgrund der Tonanteile in den Mischungen wären hier niedrigere Werte zu erwarten gewesen. Eine mögliche Ursache für die hohen Impedanzwerte und damit einer geringen Behinderung der Diffusion kann der hohe Wassergehalt von 63% (KT 1) bzw. 80% (KT 2) in den Dichtwandsuspensionen sein.

Vergleicht man die Diffusionsversuche nach der **ANS-16.01-Norm und van der Sloot**, so liegen die aus den beiden Tests ermittelten Diffusionskoeffizienten für 2,4-D sehr weit auseinander. Beim ANS-16.01-Test liegen die Diffusionskoeffizienten zwischen $0,03$ und $0,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nach van der Sloot wurden Diffusionskoeffizienten zwischen 4 und $22 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Allerdings wurden mit beiden Tests die größten Diffusionskoeffizienten für die Na-bentonithaltigen Massen KT 3 und KT 2 und die niedrigsten Koeffizienten für die Masse KT 4 (Fertigmischung I, feststoffreich) ermittelt. Qualitativ zeigen also beide Tests das gleiche Ergebnis.

Tabelle 4.21: Bestimmung der Impedanz nach van der Sloot. Schadstoff: Chlorid; Diffusionskoeffizient von Cl⁻ in Wasser: $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe	Diff.-zeit [s]	D_{eff} $\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	Impedanz τ	
KT 1	a	86400	6,6	0,033
	b	91800	7,1	0,035
KT 2	a	79200	3,8	0,019
	b	82800	6,5	0,032

Auch für Bromid und Chlorid ergeben sich zumindest für die Masse KT1 etwa um das Fünffache höhere Impedanzen im Versuch nach van der Sloot als im ANS-Versuch. Dagegen liegen die Ergebnisse für KT 2 in der gleichen Größe.

Die Unterschiede in der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Versuchsansätze zurückzuführen. Bei den Diffusionsversuchen nach van der Sloot setzt die Diffusion direkt nach dem Befüllen der Röhren ein. Durch den hohen Wassergehalt von 60 bis 80% in den zementhaltigen Mischungen und der, wie die Sorptionsversuche gezeigt haben, sehr geringen Sorption von 2,4-D kann angenommen werden, daß das 2,4-D zusammen mit dem Anmachwasser zunächst sehr mobil ist. Beim ANS-16.01-Test werden erst die nach 28 Tagen weitgehend ausgehärteten Probekörper verwendet. Dadurch ist ein großer Teil des Wassers zum einen durch die Hydratation der Zementphase und zum anderen durch eine Einlagerung in die Zwischenschichten der Tonminerale gebunden. Außerdem hat die Hydratation des Bindemittels zu einem sehr dichten und zum Teil porenfüllenden bzw. -sperrenden Gefüge geführt. Hier findet eine Diffusion aus dem Probekörper statt, die nicht mehr allein durch einen sehr hohen Wassergehalt in den Massen bestimmt wird.

4.2.3.2 Diffusionsversuche nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material

Diese, nach der im Kapitel 3.12.3.1 im einzelnen beschriebenen Methode durchgeführten Versuche, hatten zwei Ziele: zum einen sollte mit einer zweiten, unabhängigen Methode die in den vorangegangenen Versuchen erhaltenen, unerwartet niedrigen Diffusionskoeffizienten für das Chlorid verifiziert werden. Zum anderen sollten auch die Versuche nach van der Sloot mit 28 Tage ausgehärtetem Material überprüft werden, so daß eine Aussage zum Effekt der zunehmenden Hydratation des Bindemittels gemacht werden kann.

Die Versuche nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material wurden mit den Massen KT1 (Gerolsheim GH 79 C), KT2 (Konventionelle Na-Bentonit-Masse) und KT3 (wie KT2, jedoch mit 2 % des Bentonits in Form von Tixosorb) durchgeführt.

Ein typisches Diffusionsprofil sowie die theoretischen Kurvenverläufe für drei verschiedene Anpassungen finden sich in Abbildung 4.21.

Die Anpassung A erfolgte nach Kapitel 2.1.3.2.3 und ist dort als Fall 5, "Halbzellenmethode, erste Kammer belastet, zweite unbelastet" beschrieben und nach Formel 2.32 zu berechnen. Es ergeben sich symmetrische Sigmoidkurven mit Wendepunkten an der Stelle $x = 0$ und $C/C_0 = 0,5$. Wie Abbildung 4.21 zeigt, trifft diese Anpassung offensichtlich nicht den Verlauf der Meßwerte. Der Diffusive Transport in den unbelasteten Bereich strebt nach dieser Anpassung im Gegensatz zu den gemessenen Konzentrationen rasch gegen 0 und ergibt damit auch falsche Diffusionskoeffizienten.

Die Anpassung B findet sich im Kapitel 2.1.3.2.3 als Fall 6, "Halbzellenmethode, erste Kammer belastet, zweite unbelastet, mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in beiden Halbkammern" und die Berechnung erfolgt nach Formel 2.33. Die Anpassung an diese Lösung der Transportgleichung ergibt eine wesentlich bessere Anpassung für den anfangs unbelasteten Teil; allerdings liegen bis auf den Anfangs- und Endwert die Konzentrationen in der zu Beginn unbelasteten Kammer etwas niedriger als der theoretische Kurvenverlauf.

Die Anpassung C entspricht der Anpassung B, jedoch befindet sich in der Mitte zwischen den beiden Kammern ein Diffusionswiderstand. Diese Anpassung ist im Kapitel 2.1.3.2.3 der Fall 7, zu berechnen nach Formel 2.34 in Verbindung mit Formel 2.35. In dem in Abbildung 4.21 dargestellten Fall ergibt sich eine gradezu ideale Übereinstimmung der Meßwerte mit der theoretischen Kurve.

Die Ergebnisse der Berechnung finden sich in der Tabelle 4.22 sowie in der Abbildung 4.22. In einigen Fällen ergibt die Anpassung B, in anderen C die höheren Korrelations-

koeffizienten. Da diese allerdings nicht nur den maßgebliche Teil, nämlich die zu Beginn unbelasteten Halbschale, sondern auch den anderen Teil berücksichtigen, ist gelegentlich trotz augenscheinlich eindeutig besserer Anpassung ein niedrigerer Korrelationskoeffizient zu finden. In Abbildung 4.22 sind dementsprechend die besten Anpassungen nicht nur an Hand des Korrelationskoeffizienten ausgewählt und dargestellt.

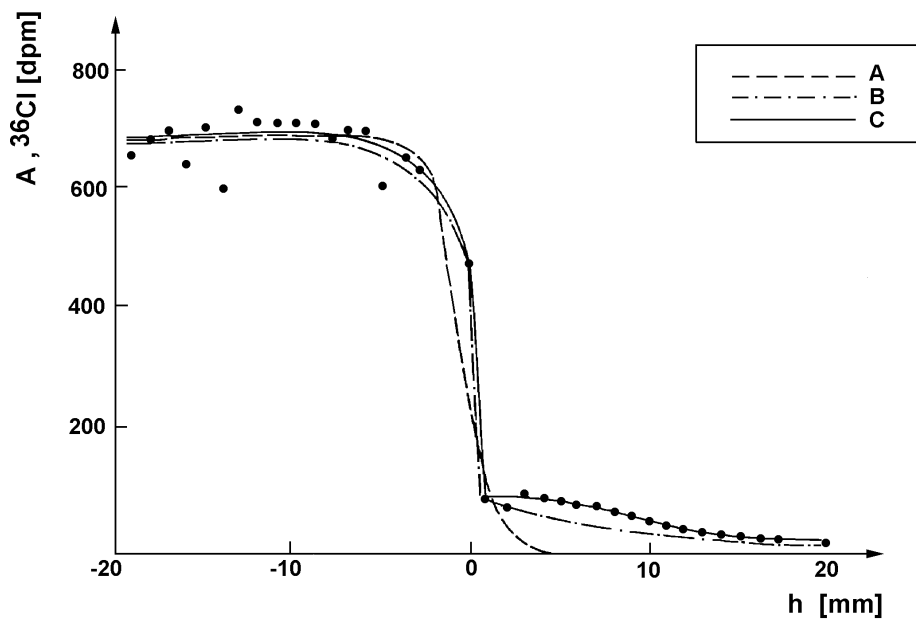


Abbildung 4.21: Diffusionsversuch mit ^{36}Cl nach der Halbzellenmethode und mit 14 Tagen Lagerungsdauer. Diffusionsprofil und Ergebnis der rechnerischen Anpassung an drei verschiedene Lösungen der Diffusions-Transportgleichung für die Masse KT 3.

- A:** Halbzellenmethode, erste Kammer belastet, zweite unbelastet. Formel 2.32
- B:** Halbzellenmethode, erste Kammer belastet, zweite unbelastet, mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in beiden Halbkammern. Formel 2.33
- C:** wie Anpassung B, jedoch befindet sich in der Mitte zwischen den beiden Kammern ein Diffusionswiderstand. Formel 2.34 in Verbindung mit Formel 2.35

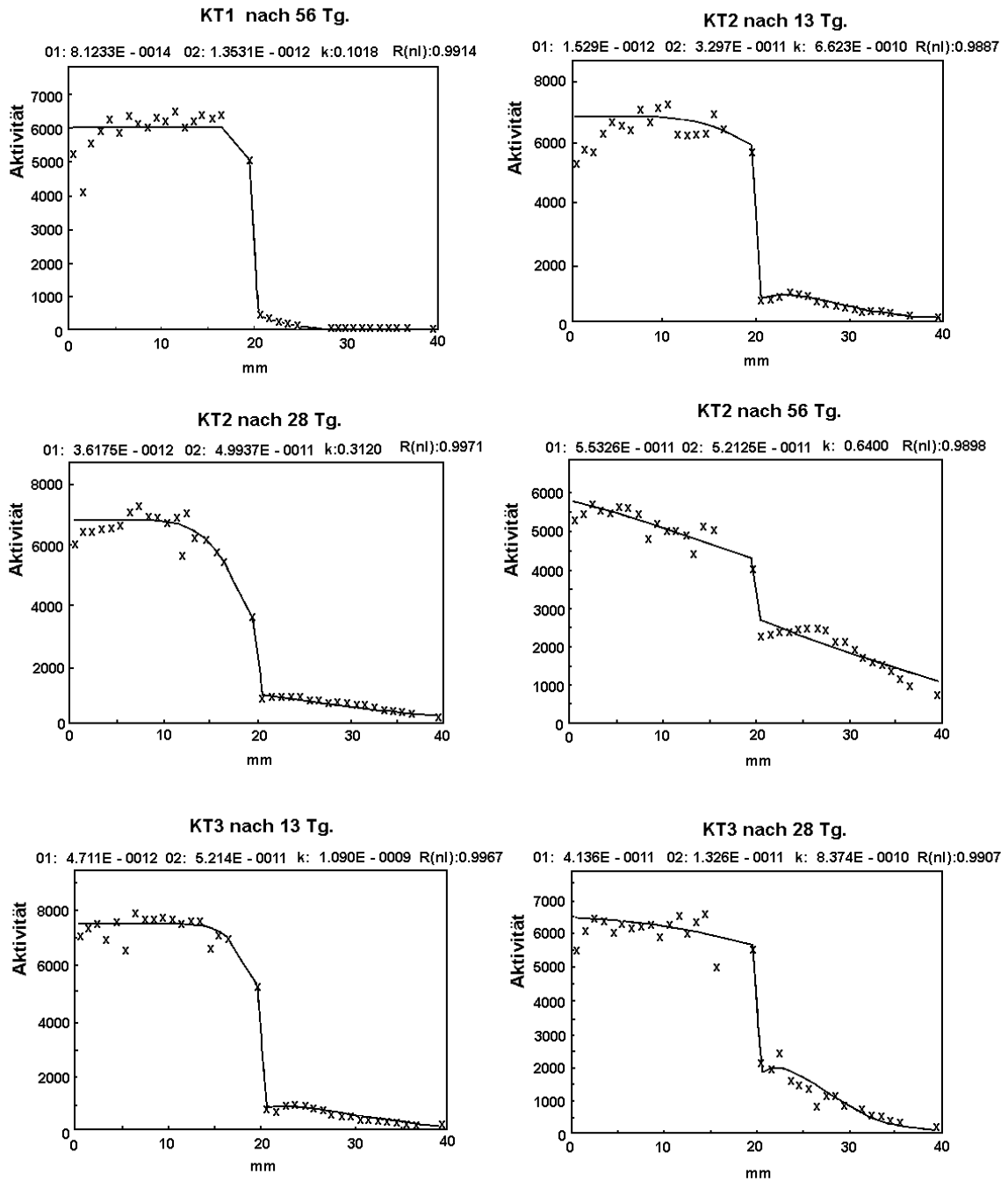


Abbildung 4.22: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit ^{36}Cl nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material mit Angabe der jeweiligen Diffusionskoeffizienten und Angabe der Anpassung für die Berechnung entsprechend Abbildung 4.21

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Diffusionsversuche mit ^{36}Cl nach der Halbzellenmethode mit ausgehärtetem Material und nach unterschiedlichen Versuchszeiten. Berechnung der apparenten Diffusionskoeffizienten D_{a1} (anfangs belastete Halbzelle) und D_{a2} (zu Versuchsbeginn unbelastete Halbzelle) nach den in Abbildung 4.21 unter Anpassung A bis C angegebenen Modellanpassungen. R(nl): nicht linearer Korrelationskoeffizient; τ : Impedanzfaktor, hier unter Vernachlässigung der Retardation berechnet.

Masse	Versuchsdauer	Modellanpassung	D_{a1} [m ² /s]	D_{a2} [m ² /s]	R(nl) [-]	τ
KT 1	56 Tage	B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$8,1 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	0,991	0,0007
			$5,0 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	0,992	0,0002
KT 2	14 Tage	B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,991	0,058
			$1,5 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	0,989	0,016
KT 2	28 Tage	B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	0,997	0,025
			$3,7 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$	0,997	0,045
KT 2	56 Tage	B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	0,990	0,026
			$3,5 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	0,983	0,027
KT 3 14 Ta ge		B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	0,997	0,026
			$4,7 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	0,997	0,026
KT 3 28 Ta ge		B: verschiedene D_a C: + Widerstand	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	0,993	0,010
			$4,1 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	0,991	0,006

Die Berechnungen nach beiden Modellen unterscheiden sich jeweils maximal um den Faktor von etwa 3. Insgesamt ergeben die beiden Na-Bentonit-Zement-Massen KT2 und KT3 ein hohes Maß an Übereinstimmung. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der Größenordnung $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, wobei die kleineren Werte tendenziell nach der längeren Lagerung zu finden sind. Die Werte für die Masse KT 1 liegen etwa eine bis zwei Größenordnungen niedriger, wobei u.E. der höhere Wert von $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Tabelle 4.22, Anpassung B) der glaubwürdigere Wert ist.

Im Vergleich zu den van der Slootschen Röhrenversuchen bestätigen sich die Ergebnisse bei der Masse KT 2 wechselseitig. Bei der Masse KT 1 führt offensichtlich die längere Aushärtung zu geringeren Diffusivitäten.

Da in diesem Versuch anders als bei der in Kapitel 4.2.2 angewandten Methode der Sorptionskoeffizient nicht direkt ermittelt werden kann, sondern nur im apparenten Diffusionskoeffizienten mit enthalten ist, läßt sich hier eine Aussage über die Impedanz nur unter der Voraussetzung machen, daß die Retardation vernachlässigt werden kann. Die unter dieser Einschränkung berechneten Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 4.22.

Der Vergleich der Diffusivitäten aus diesen Versuchen mit denjenigen aus den Versuchen nach ANS-16.01 und nach den Versuchen mit ummantelten Probenkörpern soll im Kapitel 5.1.1.3 erfolgen. Dort sollen auch die aus allen Versuchen gewonnenen Impedanzen verglichen und bewertet werden.

4.3 Biochemische Abbaubarkeit organischer Baustoffkomponenten

4.3.1 Voruntersuchungen zur Methodenentwicklung

Um die Tauglichkeit der eingesetzten Methoden und Apparate zu überprüfen und um geeignete Abbaubedingungen für die vorgesehenen Versuche mit den organischen Modifizierungsmitteln festlegen zu können, wurden Kurzzeittests mit leicht abbaubarer Glucose und ^{14}C -Glucose als Tracer durchgeführt. Getestet wurden die Reproduzierbarkeit der Abbauversuche sowie der Einfluß von Substratkonzentration und pH-Wert auf den Stoffabbau.

Die Reaktoren enthielten 100 g Normsand als Trägermaterial, 10 ml einer glucosehaltigen Lösung sowie 2 ml Animpflösung. Der Feuchtegehalt lag dabei knapp unterhalb des maximalen Wasserhaltevermögens, so daß keine Flüssigkeit aus dem Medium austrat. Das nach Abbruch des Versuchs nicht zu CO_2 umgesetzte ^{14}C wurde durch Verbrennung bestimmt. Stoffbilanzen wurden durch Vergleich der wiedergefundenen (durch Veratmung + durch Verbrennung freigesetztes $^{14}\text{CO}_2$) mit der eingesetzten Aktivität erstellt.

4.3.1.1 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von Abbaukurven wurden durch Parallelbetrieb von 6 Reaktoren bestimmt. Die Veratmungskurven der Reaktoren (befüllt mit je 2 mg Glucose) sind in Abbildung 4.23 dargestellt und die Bilanzen der einzelnen Versuchsansätze in Tabelle 4.23 zusammengefaßt. Bei 5 der eingesetzten Reaktorlinien ergab sich ein hohes Maß an Übereinstimmung. Eine 30 %ige Mineralisation (entspricht etwa dem Wendepunktbereich der sigmoiden Abbaukurven) wurde im Mittel nach $88 \pm 9,6$ h erreicht mit Extremwerten von 80 bis 106 h (s. Tabelle 4.23). Nach ca. 8 Tagen (193 h) wurden $73,2 \pm 7,6$ % des Ausgangssubstrats zu CO_2 veratmet. Dabei betrug die Restaktivität im Reaktor noch durchschnittlich 17,8 % der Ausgangsaktivität. Nach Verbrennung des nicht umgesetzten Substrats ergab sich eine Wiederfindung von $90,9 \pm 6,7$ % mit Extremwerten von 87,8 und 97,5 %. Die Bilanzlücken resultierten vermutlich aus der Inhomogenität der verbrannten Trägermaterialproben.

Tabelle 4.23: Bilanz der Parallelversuche mit 2 mg Glucose zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Abbauversuche, Testdauer 193 h

		Parallelen						Mittelwert
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$
Q_{CO_2}	(%)	71,4	76,2	78,1	78,2	58,5	76,7	$73,2 \pm 7,6$
Q_{vb}	(%)	16,4	18,7	15,7	19,3	20,4	16,4	$17,8 \pm 1,9$
Q_w	(%)	87,8	94,9	93,4	97,5	79,9	93,1	$90,9 \pm 6,7$
Zeit bis $Q_{CO_2} = 30\%$	(h)	80	83	82	88	106	92	$88 \pm 9,6$

- Q_{CO_2} = Anteil an CO_2 , prozentual bezogen auf Substratausgangsmenge (%)
 Q_{vb} = Restsubstrat im Reaktor, ermittelt durch Verbrennung, bezogen auf Substratausgangsmenge (%)
 Q_w = Wiederfindungsrate bezogen auf Substratausgangsmenge (%)
 σ_{n-1} = Standardabweichung

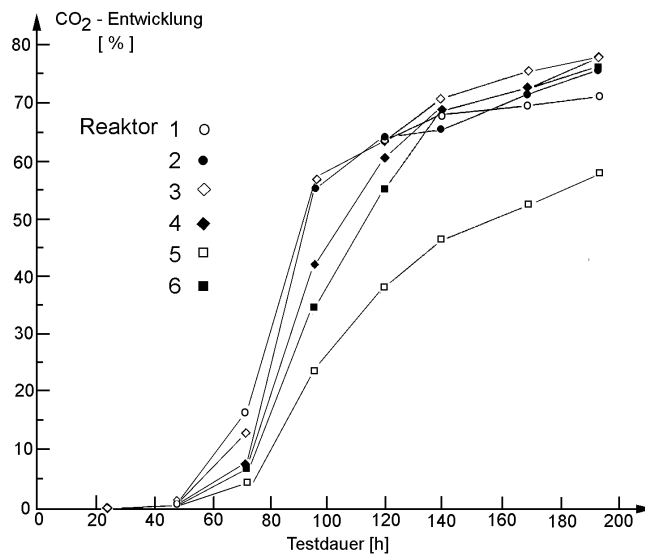


Abbildung 4.23: Glucoseabbau in Abhängigkeit von der Zeit als sechsfache Parallele, $C_0 = 2$ mg Glucose

Die hier angewandte Versuchstechnik liefert insgesamt gut reproduzierbare Ergebnisse, so daß bei Variation der Versuchsparameter in den verschiedenen Reaktoren auch relativ geringe Änderungen in der Lage der Abbaukurven als signifikant einzustufen sind.

4.3.1.2 Einfluß der Substratkonzentration

Der Einfluß der Substratkonzentration auf den biologischen Abbau wurde in Ansätzen mit 0,1 und 100 mg Glucose überprüft. Zusätzlich wurden die Mittelwerte der sechsfachen Parallelen mit 2 mg Glucose (Kapitel 4.3.1.1) in die Betrachtungen mit einbezogen. Bei Versuchsende wurden die Restaktivitäten in den Reaktorlinien durch Verbrennung bestimmt und Bilanzen aufgestellt (s. Tabelle 4.24).

Unterschiedliche Substratmengen verändern Lage und Form der sigmoiden Abbaukurven (s. Abbildung 4.24). Bei Einsatz von 0,1 mg Glucose wurde eine 30 %ige Mineralisation nach ca. 40 h, bei einer Substratmenge von 2 mg nach durchschnittlich 88 h und bei 100 mg erst nach 471 h (ca. 19 d) erreicht. Bei dem 0,1 mg-Ansatz war die höchste Abbaurrate ist zwischen 26 und 48 h meßbar und betrug $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Glucose}}/\text{h}$. Bei 2 mg Glucose ist dieser Wert mit $30 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Glucose}}/\text{h}$ rund 20 mal höher und wurde zwischen 72 und 96 h erreicht. Nach 8 Tagen war die geringste Substratmenge von 0.1 mg in geringerem Umfang zu CO_2 umgesetzt als 2 mg. Möglicherweise wirken sich Festlegungseffekte durch Metabolisierung der vorgelegten Glucose und Einbau des ^{14}C in die Körpersubstanz der Mikroorganismen bei sehr geringen Substratmengen stärker aus.

Bis zu einer Versuchsdauer von 240 h (10 d) wies der 100 mg-Ansatz eine Abbaurrate von ca. $17,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Glucose}}/\text{h}$ auf entsprechend der Größenordnung des 2 mg-Ansatzes. Erst danach stieg die Abbaurrate an und erreichte zwischen 18 und 21 d mit $230 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{Glucose}}/\text{h}$ den maximalen Wert. Im allgemeinen sind die Abbauraten proportional zur Anzahl der Mikroorganismen (SCHLEGEL, 1981). Bei dem 0,1 mg-Ansatz waren zum Erreichen der notwendigen Abbaurrate nur wenige Verdoppelungsschritte der Population nötig, und die Anlaufphase von 7 h war dementsprechend kurz. Die Anlaufphase bei Einsatz von 2 mg Glucose dauerte ca. 2 d. Unklar ist, warum beim 100 mg-Ansatz die Population während der ersten 14 Tage auf einem ähnlichen Niveau verharrte und sich die Mikroorganismen erst danach weiter vermehrten. Möglicherweise lag ein Nährstoffmangel vor.

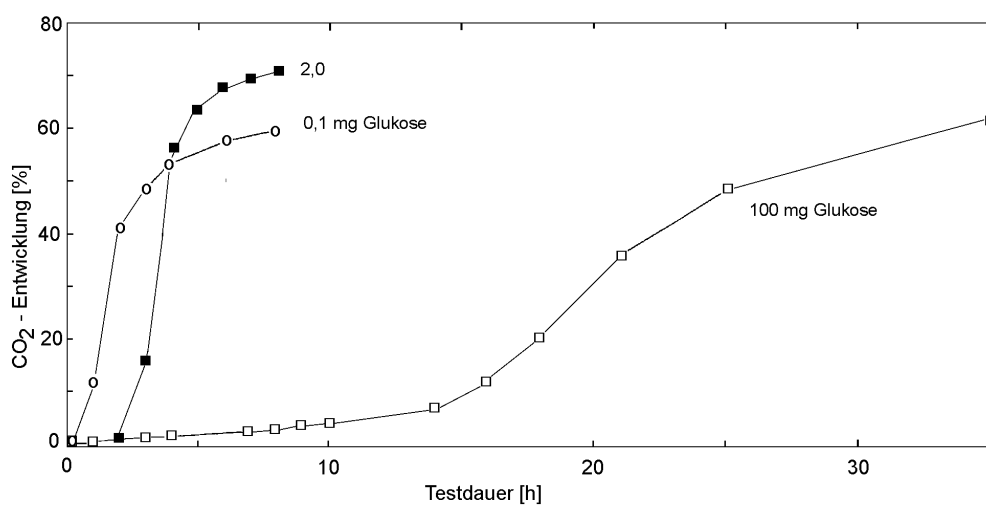


Abbildung 4.24: Glucoseabbau in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlicher Substratmenge

Tabelle 4.24: Bilanz des Glucoseabbaus bei unterschiedlichen Substratmengen zu Versuchsende und bis zum Erreichen 30%iger Mineralisierung, sowie Angabe von Abbauraten

		Substratmengen, Glucose		
		0,1 mg	2 mg ∅ Parallelen 1-6	100 mg
Q_{CO_2}	(%)	59,8	73,2	61,3
Q_{Vb}	(%)	23,4	17,8	19,4
Q_W	(%)	83,2	90,9	80,7
Zeit bis $Q_{CO_2} = 30\%$	(h)	39,5	88	471
mittlere Abbaurate	(mg/h)	$30 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$17,5 \cdot 10^{-3}$
im Zeitintervall	(h)	72 - 96	24 - 48	0 - 240 432 - 504

Q_{CO_2} = Anteil an CO_2 am Versuchsende bei dem die Abbaukurve ein Plateau erreicht hatte, bezogen auf Substratausgangsmenge (%)

Q_{Vb} = Restsubstrat im Reaktor bei Versuchsende, ermittelt durch Verbrennung, bezogen auf Substratausgangsmenge (%)

Q_W = Wiederfindungsrate am Versuchsende bezogen auf Substratausgangsmenge (%)

4.3.1.3 pH-Abhängigkeit des biochemischen Abbaus

Organisch modifizierte Deponiebaustoffe sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dichtwandmasse und den Einwirkungen des umgebenden Sickerwassers unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Dabei können pH-Werte von ca. 12 bei zementhaltigem Material bis zu Werten im Neutralbereich, z.B. nach Auflösung des alkalischen Bindemittels durch Deponiesickerwasser, auftreten. Für die Beurteilung der mikrobiellen Dauerbeständigkeit sollte daher mit Hilfe von Glucose als leicht abbaubarem Substrat geprüft werden, inwieweit die mikrobielle Aktivität durch pH-Veränderungen beeinflusst wird. Dazu wurde angefeuchtetes Trägermaterial (Normsand) in verschiedenen Ansätzen durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf pH 8, 10 und 12 eingestellt und anschließend je pH-Stufe auf zwei Reaktoren verteilt. Die Systeme waren ungepuffert, um die Biologie nicht durch hohe Elektrolytgehalte zu beeinträchtigen. Als Substrat wurden 0.2 mg ^{14}C -markierter Glucose eingesetzt.

Der zeitabhängige Umsatz zu CO_2 ist in Abbildung 4.25 dargestellt und zeigt bei den Ansätzen pH 8 und pH 10 eine sehr gute Übereinstimmung der Versuchsp parallelen. Nach 14 Tagen wurden 59,9 und 62,6 % (pH 8) bzw. 53,9 und 55,2 % (pH 10) der eingesetzten Glucose zu CO_2 umgesetzt. Bei pH 12 betrug der umgesetzte Anteil 38,8 % und nur 0,3 % im Parallelansatz, der damit mikrobiologisch weitgehend inaktiv war.

Während des Reaktorbetriebs wurde das dem Normsand zugesetzte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z.T. durch CO_2 aus dem Substratumsatz bzw. aus der eingeschlossenen Luft carbonatisiert und wahrscheinlich auch durch Reaktion mit dem Normsand teilweise neutralisiert, so daß die pH-Werte bei Versuchsende stark erniedrigt waren (von pH 8 auf pH 6,6, von pH 10 auf pH 7,6 bzw. 7,7 und von pH 12 auf pH 8,1 bzw. pH 8,3). Um zu bestimmen, welche Aktivität in der neu entstandenen Carbonatphase gebunden waren, wurde ein Teil des Trägermaterials mit 0,1M HCl versetzt und das dabei freigesetzte $^{14}\text{CO}_2$ aufgefangen und analysiert. Mit zunehmendem Ausgangs-pH nahm der als Carbonat gebundene Anteil der eingesetzten Gesamtaktivität deutlich zu: pH 8 0,5 %, pH 10 4,3 bzw. 4,8 %, pH 12 10,2 bzw. 0,8 % bei dem schwach aktiven Parallelansatz. Insgesamt wurden maximale Umsätze von 63,1 % (pH 8), 60,0 % (pH 10) und 49,0 % (pH 12) erzielt. Durch Verbrennung des nicht zu CO_2 umgesetzten Substrats ergaben sich Wiederfindungen der eingesetzten Aktivität zwischen 96 und 105 %.

Damit wird die mikrobielle Aktivität mit ansteigendem pH deutlich gehemmt. Möglicherweise liegt das für das Wachstum kritische Grenz-pH im Bereich zwischen 8 und 9, so daß von den mit pH 12 angesetzten Reaktoren nur derjenige mit einem End-pH von 8,1 einen, wenn auch stark verzögerten, Umsatz aufwies, beim Parallelansatz mit

End-pH 8,3 aber bereits kein Abbau mehr stattfinden konnte. In Gegenwart von Zementphasen, die pH-Werte von >12 in der wässrigen Phase hervorrufen, sind mikrobielle Abbauvorgänge wahrscheinlich vollständig gehemmt. Umgekehrt ist nach Auflösung von alkalischen Bindemitteln und pH-Absenkung mit einer deutlich erhöhten mikrobiellen Aktivität zu rechnen.

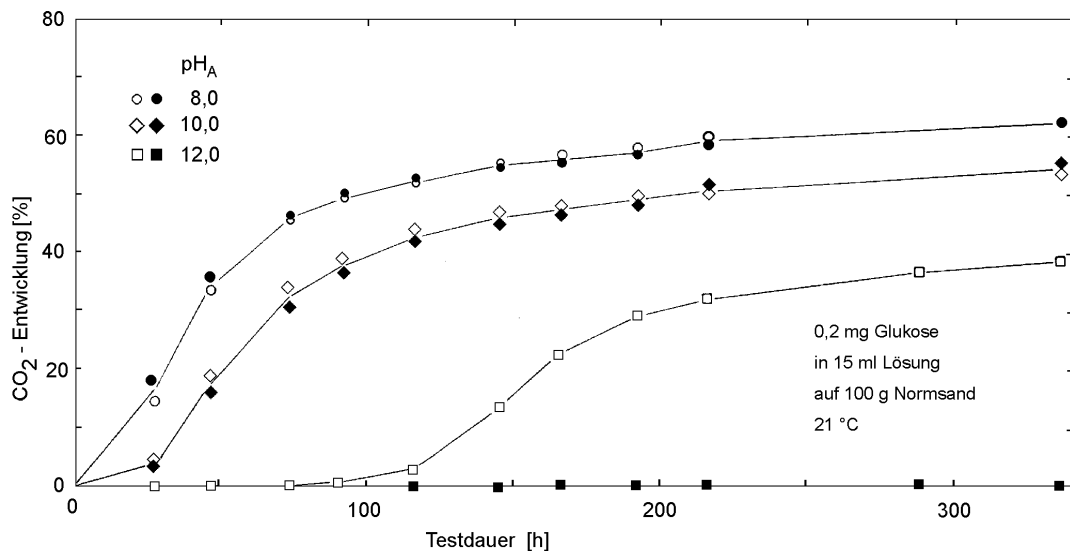


Abbildung 4.25: Glucoseabbau in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten

4.3.2 Untersuchungen mit Distearylmethylammonium (DSDMA)

4.3.2.1 Assoziation von DSDMA mit Bentonit

Austauschverhalten

Für die biochemische Dauerbeständigkeit von DSDMA ist von großer Bedeutung, in welcher Form sich dieses Kation mit Bentonit als Trägermaterial verbindet. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß quarternäre Ammoniumverbindungen durch permanente Ladungen der im Bentonit enthaltenen Dreischichttonminerale adsorbiert und in die aufweitbaren Zwischenschichten eingelagert werden. Die ursprünglich auf der Oberfläche und in den Zwischenschichten befindlichen Metallkationen werden dabei gegen das DSDMA-Ion ausgetauscht, das selbst in nicht austauschbarer Form gebunden wird.

Die Ladung des Bentonits wurde als Kationenaustauschkapazität (KAK in $\text{mmol}/100\text{g}$) durch Belegung mit Ca^{2+} - und anschließendem Rücktausch mit dem stärker eintauschenden Ba^{2+} -Ion ermittelt (s. Kapitel 3). Nach Beaufschlagung des Bentonits mit unterschiedlichen Anteilen der KAK entsprechenden Menge an DSDMA-Ionen wurde der noch verbliebene Anteil an KAK ermittelt. Die erwartete Rest-KAK entspricht der Gesamt-KAK minus der durch die DSDMA-Ionen belegten Ladungsäquivalente und ist in Abbildung 4.26 durch die gestrichelte diagonale Linie dargestellt. Wie diese Abbildung zeigt, weicht die meßbare KAK bei unterschiedlicher DSDMA-Belegung z.T. beträchtlich von der erwarteten Restladung ab. Bei 50%iger Belegung mit DSDMA beträgt die meßbare Ladung des Bentonits nur etwa 75 % der theoretisch vorhandenen. Damit sind die verbliebenen "freien" Austauschplätze für Ca^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen teilweise unzugänglich. Möglicherweise wird ein Teil der Ladungen durch die relativ langen Alkylketten des DSDMA-Ions (Gesamtlänge 25 Å) abgeschirmt.

Mit weiterer Belegung durch DSDMA-Ionen nimmt die Ladung dann weniger stark ab als erwartet, so daß die meßbare KAK oberhalb einer 80%igen Belegung größer ist als der Erwartungswert. Selbst bei einer theoretisch vollständigen Absättigung aller Ladungen sowie bei 20 und 50%iger "Überbelegung" ist eine KAK von 9 - 12 $\text{mmol}/100\text{g}$ meßbar. Oberhalb einer 50%igen Belegung werden DSDMA-Ionen wahrscheinlich zunehmend durch Anlagerung ihrer hydrophoben Alkylreste an die entsprechenden Gruppen der bereits gebundenen Ionen über hydrophobe Wechselwirkungen gebunden. Die negativen Ladungen des Bentonits bleiben dadurch teilweise ungesättigt und sind daher als KAK meßbar.

Andererseits werden auch die positiven Ladungen der hydrophob gebundenen DSDMA-Ionen nicht neutralisiert. Dies zeigt sich anhand der Anionenaustauschkapazität (AAK: bestimmt durch Belegung mit $^{36}\text{Cl}^-$ und anschließendem Rücktausch mit SO_4^{2-}), die sich bei einer "Überbelegung" mit DSDMA-Kationen entwickelt (s. Abbildung 4.26). Die AAK ist dabei stets geringer als theoretisch möglich, da die Ladungen wahrscheinlich bei der Anlagerung weiterer DSDMA-Ionen teilweise überdeckt werden.

Das Ionenaustauschverhalten des Bentonits bei unterschiedlich starker Belegung erlaubt damit Rückschlüsse auf die Assoziation mit DSDMA. Bei einer DSDMA-Beaufschlagung in Höhe von weniger als 80% der KAK werden die Ladungen der DSDMA-Ionen vollständig durch die permanenten Ladungen des Minerals neutralisiert. Unter diesen Bedingungen ist der weitaus größte Teil des DSDMA in den Zwischenschichten der aufweitbaren Tonminerale gebunden. Bei zunehmender DSDMA-Belegung steigt der Anteil der an den äußeren Partikeloberflächen gebundenen Ionen an, die sich mit ihrer unpolaren Alkylkette an diejenige bereits sorbierter Ionen anlagern und ihre positive Ladung nach außen richten. Während die KAK des Bentonits dabei nicht voll abgesättigt wird, entwickelt sich gleichzeitig eine AAK.

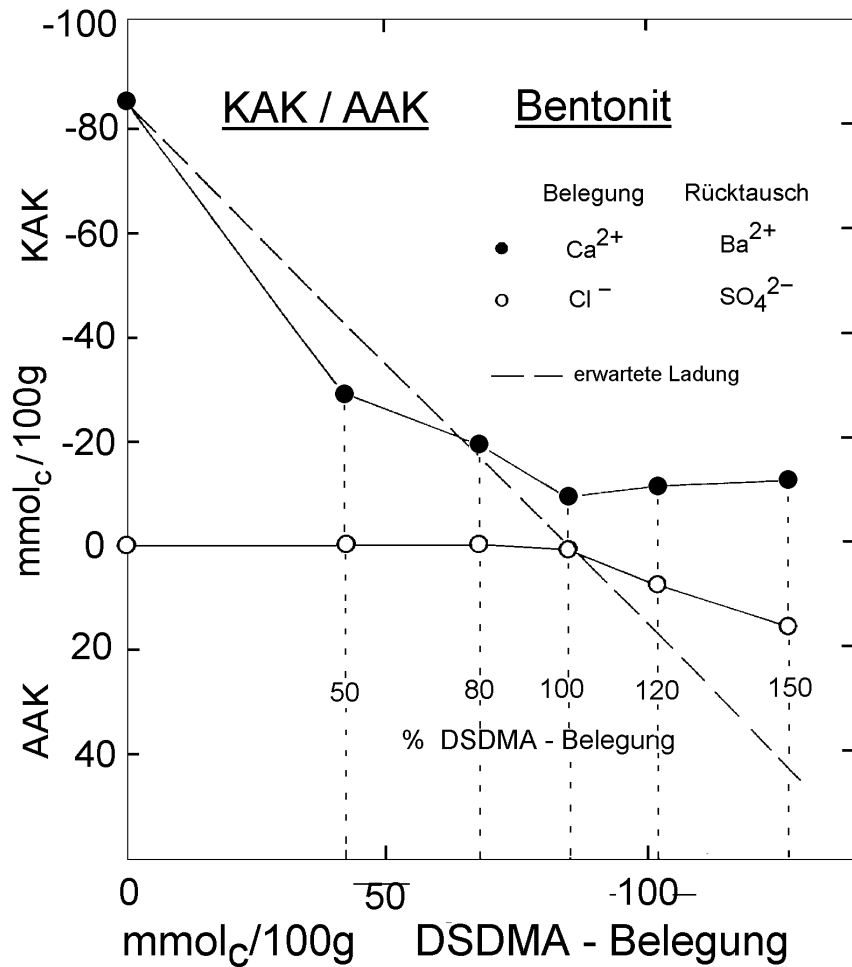


Abbildung 4.26: Kationen- (KAK) und Anionenaustauschkapazität (AAK) eines hochgradig gereinigten Bentonits (Fa. Südchemie) bei unterschiedlicher Belegung mit Distearylmethylammonium (DSDMA)

Basisabstände

Die mit Hilfe des Austauschverhaltens bei unterschiedlicher DSDMA-Belegung gewonnenen Vorstellungen werden durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (XRD) bestätigt. In Abbildung 4.27 ist die Aufweitung als Basisabstand (d) der Smectit-Schichtebene [001] in Abhängigkeit von der DSDMA-Belegung dargestellt. Bei 50 bis 80%iger Belegung liegt der Basisabstand bei ca. 29 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$) und zeigt, daß die DSDMA-Ionen (Länge des Moleküls ca. 25 Å, s. Kap. 2.2.2.1) in den Silikat-Zwischenschichten nahezu senkrecht zur Schichtebene angeordnet sind und damit einen relativ hohen Ordnungsgrad aufweisen. Mit weiterer Belegung nimmt die Aufweitung der Zwischenschichten in Form einer Sättigungskurve zu und erreicht bei 150 % KAK ca.

38 Å. Dieser Anstieg deutet darauf hin, daß die zusätzlich eingelagerten DSDMA-Alkylketten wahrscheinlich in ein bis drei Lagen (Dicke einer Alkylkette ca. 3 Å) parallel zu den Silikatschichten eingelagert werden. Diese eher ungeordnete Einlagerung führt nicht, wie die Ergebnisse zur KAK zeigen, zu einer weiteren Absättigung der negativen Ladungen im Mineral.

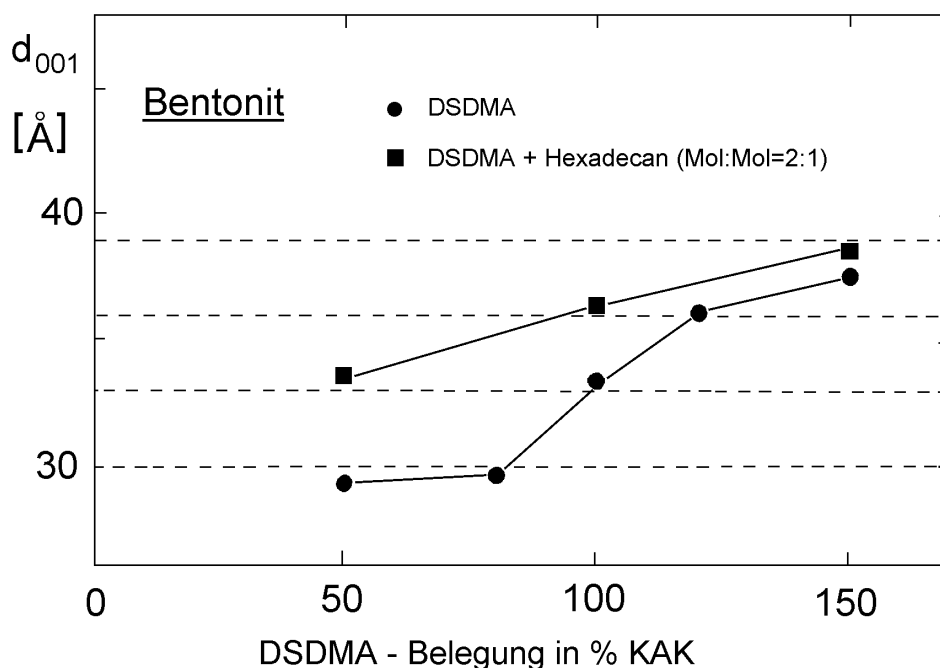


Abbildung 4.27: Basisabstand (d_{001}) der Smectit-Fraktion eines hochgradig gereinigten Bentonits (Fa. Südchemie) bei unterschiedlicher Belegung mit DSDMA und einem DSDMA/Hexadecan-Gemisch

Ein ähnlicher Effekt läßt sich auch erzielen, wenn zum DSDMA größere Anteile des völlig unpolaren Hexadecans zugegeben werden (Abbildung 4.27), das in seiner Größe (C_{16} -Kette) den Alkylresten des DSDMA (zwei C_{18} -Ketten) sehr ähnlich ist. Die immer geringer werdende Zunahme der Aufweitung zeigt außerdem, daß sich mit steigendem Angebot an DSDMA bzw. DSDMA+Hexadecan die Kapazität der Einlagerung erschöpft und daher immer größere Anteile dieser Stoffe an äußeren Oberflächen gebunden werden.

Für die Verwendung von ^{14}C -Hexadecan als Alkylkettentracer ist entscheidend, daß sich diese Substanz an die C_{18} -Ketten des DSDMA anlagert und offensichtlich mit diesen in die Tonmineral-Zwischenschichten eingelagert wird.

4.3.2.2 Abbau von DSDMA im bindemittelfreien System

In einem Langzeitversuch sollte die Abbaubarkeit von DSDMA bei unterschiedlicher Belegung des Bentonits getestet werden. Wie sich im Vorversuch mit Glucose zeigte, wird die mikrobielle Aktivität bei alkalischen Reaktionsbedingungen stark gehemmt. Die Versuche sollten daher ohne Zusatz von zementösem Bindemittel durchgeführt werden, so daß größtmögliche Abbauraten zu erwarten sind. Diese Bedingungen sind für stark angegriffene Dichtwandbereiche relevant, bei denen das Bindemittel durch Einwirkung von Säuren aufgelöst wurde.

Das DSDMA-Ion ist ein langgestrecktes Molekül, bei dem das zentrale N-Atom mit zwei Methylgruppen auf der einen und mit zwei Stearylgruppen⁸ auf der anderen Seite verbunden ist. Die positive Ladung im N-Atom bedingt, daß sich das Molekül mit seinen sehr kurzen Methylgruppen an die Oberflächen von Tonmineralen anlagert. Auf diese Weise wird der Abstand des Stickstoffs zu der negativen Ladung im Silikat minimiert. Durch Anlagerung an die Oberflächen sind die Methylgruppen vermutlich besser vor einem mikrobiellen Angriff geschützt als die abstehenden Stearylreste. Daher sollte zunächst der wahrscheinlichere Fall eines Alkylkettenabbaus untersucht werden.

4.3.2.2.1 Alkylkettenabbau: Milieu Normsand

Das verfügbare ¹⁴C-markierte DSDMA war an den Methylgruppen markiert und konnte daher für die zu untersuchende Fragestellung nicht eingesetzt werden. Als Ersatz für eine ¹⁴C-Markierung der C₁₈-Ketten wurde unmarkiertes DSDMA (200 mg) mit geringen Mengen (37 µg) an [1-¹⁴C]-markiertem Hexadecan (30 kBq) als Tracer versetzt. Wie die Voruntersuchungen zur Einlagerung von DSDMA und Hexadecan in die Tonmineral-Zwischenschichtträume zeigen (s. Kap. 4.3.2.1), kann davon ausgegangen werden, daß sich die C₁₆-Ketten des Hexadecans an die chemisch sehr ähnlichen C₁₈-Ketten des DSDMA parallel anlagern und gemeinsam eingelagert werden. Nach den uns vorliegenden Informationen über das chemische Verhalten und die Abbaubarkeit langkettiger Kohlenstoffverbindungen sind beide Ketten für die abbauenden Mikroorganismen gleich schwer abbaubar.

Der Versuch umfaßte 6 Reaktoren im Parallelbetrieb, die jeweils 95 g Normsand als Trägermaterial, 10 ml einer N und P enthaltenden Pufferlösung sowie 1 ml Animpflösung enthielten. Vier Reaktoren wurden mit je 200 mg DSDMA/¹⁴C-Hexadecan in unterschiedlicher Assoziation mit Bentonit befüllt:

- a) ohne Bentonit,
- b) geringer Bentonitanteil entsprechend einer Belegung von 150 % der KAK
- c) mittlerer Bentonitanteil entsprechend einer Belegung von 100 % der KAK
- d) hoher Bentonitanteil entsprechend einer Belegung von 50 % der KAK.

Zwei weitere Reaktoren, e) und f), wurden nur mit Hexadecan ohne DSDMA und Bentonit befüllt. Dabei wurde die eingesetzte Menge (164 mg) so gewählt, daß die Anzahl der C₁₆-Ketten der Anzahl der C₁₈-Ketten in 200 mg DSDMA entsprach. Auf diese Weise sollte verdeutlicht werden, daß reines Hexadecan ein völlig anderes Abbauverhalten hat als in enger Verbindung mit DSDMA.

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 4.28 zusammengefaßt und zeigen, daß der Abbau des reinen Hexadecans nach Adaptation der Mikroorganismenpopulation relativ stark zunimmt. Nach ca. 80 Tagen sind ca. 25 % der eingesetzten Menge abgebaut.

Als Tracer in Kombination mit DSDMA ist Hexadecan dagegen sehr viel schwerer abbaubar. Dieser Unterschied belegt die enge stoffliche Assoziation mit DSDMA und stützt die Annahme, daß der Umsatz des Hexadecans den Abbau der DSDMA-Alkylketten widerspiegelt. Nach 104 Tagen wurden in Ansatz a) ohne Bentonit 21,7 %, in Ansatz b) mit geringem Bentonitanteil (150 % KAK) 12,5 %, in Ansatz c) mit mittlerem Bentonitanteil (100 % KAK) 14,5 % und im Ansatz d) mit hohem Bentonitanteil (50 % KAK) nur 4,3 % der eingesetzten Aktivität freigesetzt. Die Alkylketten des DSDMA-/Hexadecans sind damit biologisch abbaubar.

Bis zu einer Versuchsdauer von 50 Tagen war der Abbau von DSDMA/Hexadecan bei 100%iger Bentonitbelegung (Ansatz c) am höchsten und wurde erst nach ca. 60 Tagen von der Versuchsvariante ohne Bentonit (Ansatz a) übertroffen. Offenbar gehen vom DSDMA hemmende Wirkungen aus, die durch Einbindung in Bentonit abgeschwächt werden. Erst bei voller Adaptation der Mikroorganismen wird das nicht in Bentonit eingebundene Substrat am stärksten abgebaut. Ähnlichkeiten im Verlauf der Abbaukurven wurden für die Varianten a) und b) (kein bzw. geringer Bentonitanteil) erwartet und waren nur innerhalb der ersten 50 Tage zu beobachten. Über den

gesamten Beobachtungszeitraum wiesen die Ansätze b) und c) ein hohes Maß an Parallelität im Kurvenverlauf auf, wobei der Abbau in Ansatz c) um nahezu konstant 2 % höher lag.

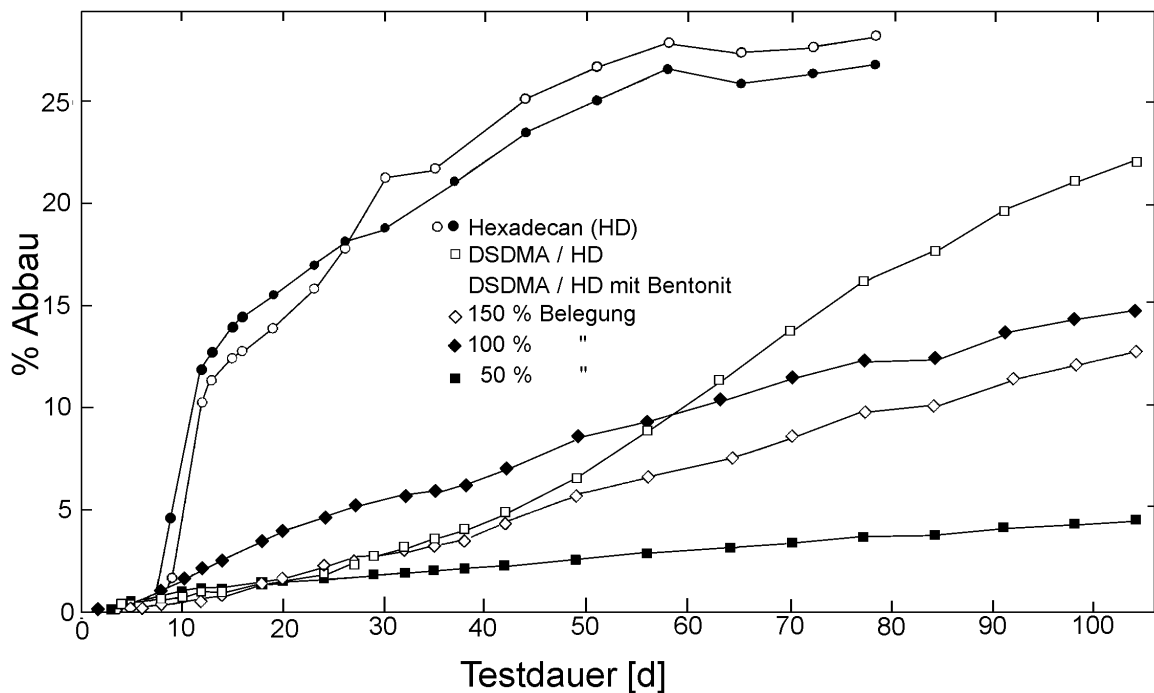


Abbildung 4.28: Abbau von Hexadecan sowie DSDMA/Hexadecan ohne Bentonit und in Assoziation mit unterschiedlichen Bentonitanteilen (Erklärung im Text)

Der Bentonit übt offenbar eine Schutzfunktion aus und begrenzt den Abbau bei einer relativ geringen Belegung von 50 % KAK (Ansatz d) auf wenige Prozent. Diese Belegungsstufe wird auch in Baustoffen eingesetzt und ist daher von besonderem Interesse.

4.3.2.2.2 Abbau der Alkylketten und Methylgruppen: Vergleich Normsand und Kompost

Eine vergleichende Untersuchung zum Abbau der Alkylketten und Methylgruppen des DSDMA wurde bei unterschiedlichen Milieubedingungen und Belegungsstufen des Bentonits und ebenfalls ohne Zusatz von zementösen Bindemitteln vorgenommen. Aufgrund der Molekülstruktur und der Assoziation mit den Silikatpartikeln wurde ein bevorzugter Abbau der C_{18} - (=Stearyl-) Ketten erwartet und nicht der Methylgruppen, die zwischen dem N-Atom und der Silikatschicht eingeschlossen sind.

Das Abbaumilieu wurde im Hinblick auf die Lebensbedingungen der Mikroorganismen folgendermaßen variiert: Versuchsvariante 1 umfaßte den in Kapitel 4.3.2.2.1 beschriebenen Ansatz (Trägermaterial **Normsand**), wobei nach Einmischen des DSDMA-belegten Bentonits bis zur Sättigungsgrenze beimpfte Nährlösung zugegeben wurde; Versuchsvariante 2 enthielt anstelle des Normsand **Kompost** aus einem Hamburger Kompostwerk, der während einer sechsmonatigen Reifezeit aus Gartenabfällen hergestellt worden war und 70 % Wasser enthielt. In beiden Ansätzen war eine gute Durchlüftung des Abbaumediums gegeben. Die Kompostvariante stellte hinsichtlich der Abbaubedingungen (Durchlüftung und Nährstoffversorgung) einen Optimalzustand dar.

Abbau der Alkylketten

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.29a zusammengefaßt. Dabei zeigt sich, daß der Abbau des DSDMA-Moleküls von den Milieubedingungen abhängig ist und bevorzugt an den Alkylketten stattfindet (DSDMA/HD, Abbildung 4.29a). So sind nach einer Testdauer von 140 Tagen bei 50%iger Belegung (d.h. 50 % der Kationenaustauschkapazität mit dem DSDMA-Kation belegt) im Milieu "Normsand" 6 %, im Milieu "Kompost" dagegen 20 % der eingesetzten Aktivität umgesetzt. Wird der Belegungsgrad durch Halbierung des Bentonitanteils auf 100 % erhöht, so beträgt der Abbau nach dieser Versuchsdauer 15 % ("Normsand") bzw. 27 % ("Kompost").

Abbau der Methylgruppen

Der Abbau der Methylgruppen (DSDMA, Abbildung 4.29b) ist dagegen deutlich geringer. Im Milieu "Normsand" wurden selbst nach 140 Tagen kaum meßbare Abbauwerte von 0.05 % (50%ige) bzw. 0.1 % (100%ige Belegung) der eingesetzten Aktivität ermittelt. Demgegenüber wurde im Milieu "Kompost" ein Abbau von 0.7 % und 1.1 % (50 bzw. 100%ige Belegung) gemessen, der eine relativ starke Zunahme darstellt, aber im Vergleich zum Abbau der Alkylketten unter vergleichbaren Bedingungen (20 und 27 %) als eher unbedeutend erscheint. Bedingt durch ihre Anordnung zwischen N-Atom und der Silikatschicht sind damit die Methylgruppen besonders gut gegen mikrobiellen Angriff geschützt. Die Schutzfunktion der Silikatpartikel entfällt jedoch zunehmend, wenn der Bentonit mit mehr DSDMA-Kationen belegt wird als seiner Kationenaustauschkapazität entspricht, die Belegung also über 100 % hinausgeht. Wenn sämtliche Ladungen abgesättigt sind, lagern sich zusätzliche DSDMA-Ionen mit ihren hydrophoben Alkylketten an die bereits sorbierten Alkylketten an, so daß die Methylgruppen mit dem Stickstoffatom eine neue, sekundäre Oberfläche mit positiven Ladungen bilden (s. Kap. 4.3.2.1). Die Methylgruppen sind unter diesen Bedingungen besonders exponiert und müßten relativ gut abbaubar sein. Tatsächlich nimmt die Abbaubarkeit nach 140 Tagen mit dem Belegungsgrad von 100 auf 150 %

unverhältnismäßig stark zu (von 1.1 auf 3.9 %, s. Abbildung 4.29b) gegenüber der Veränderung zwischen 50 und 100%iger Belegung (von 0.7 auf 1.1 %).

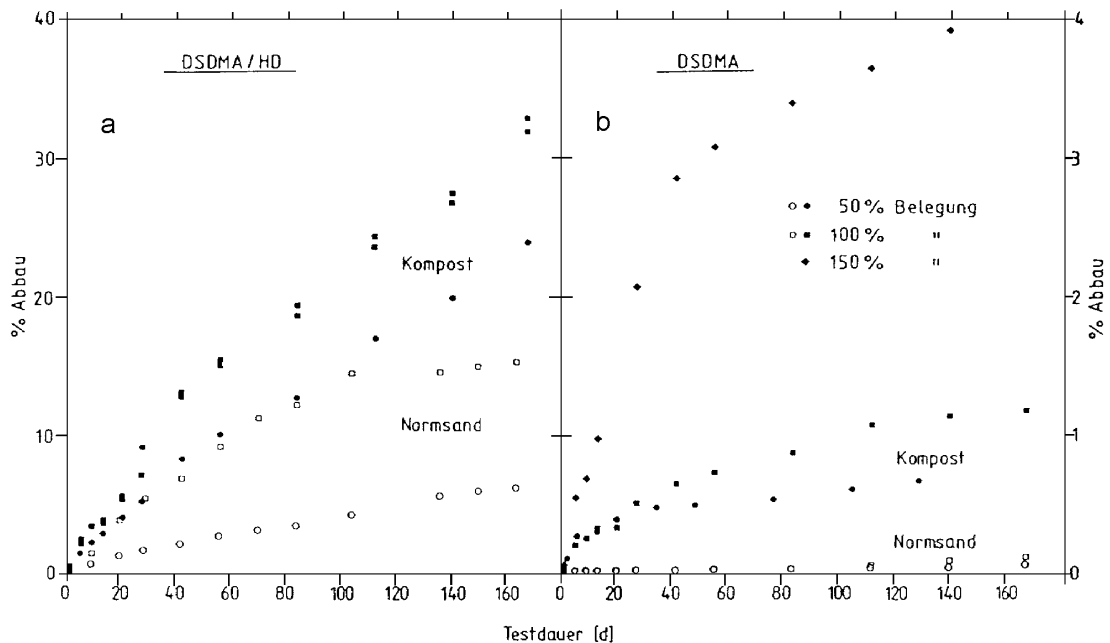


Abbildung 4.29: Abbau von DSDMA bei unterschiedlichem Belegungsgrad des Bentonits in den Systemen "Normsand" und "Kompost": a) Abbau der Alkylketten (DSDMA/Hexadecan); b) Abbau der Methylgruppen (DSDMA)

4.3.2.3 Abbau in bindemittelhaltigem Baustoff

4.3.2.3.1 Vorversuch mit Glucose/Kompost

Aus einer Baustoffmischung bestehend aus 1.03 % Tixosorb (DSDMA-modifizierter Bentonit, 50%ige Belegung), 2.4 % Tixoton (reiner Bentonit), 17.30 % Aquadur (alkalisches Bindemittel) und 79.3 % Wasser (Masse KT3A, s. Kapitel 3) wurden zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von 46 mm und einer Höhe von 20 mm durch Befüllung einer entsprechend dimensionierten Kunststoffform, bestehend aus Mantel und Grundplatte, hergestellt (s. Kapitel 3). Die Körper enthielten zusätzlich eine Aktivität von $23000 \text{ dpm} \cdot \text{g}^{-1}$ an reinem ^{14}C -Glucose-Tracer (entsprechend wenigen Nanogramm Glucose) um zu testen, ob durch mikrobiellen Abbau $^{14}\text{CO}_2$ entsteht.

Die Probekörper wurden in ihrer Kunststoffform nach einer Aushärtezeit von 2 Tagen in einem belüfteten Reaktionsgefäß einseitig mit Kompost überschichtet und 31 Tage inkubiert. Aufgrund des hohen pH-Wertes in der Probenmatrix (ca. pH 12) wurde davon ausgegangen, daß bei einem eventuellen Abbau entstehendes $^{14}\text{CO}_2$ nicht als Gas austritt, sondern vom alkalischen Bindemittel in Carbonat überführt wird. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, daß Glucose unter dem Einfluß des alkalischen Milieus eventuell chemisch zersetzt und ebenfalls carbonatisch gebunden wird. Nach Ablauf der Inkubationszeit wurde die Grundplatte der Kunststoffform entfernt, um den Probekörper mit Hilfe einer speziell konstruierten Apparatur aus der Kunststoffummantelung herauszudrücken. Bei diesem Vorgang wurde der Körper in 2 mm dicke Scheiben zerlegt, von denen je eine Hälfte zur Messung des pH-Wertes mit wenigen Milliliter Wasser und die andere Hälfte mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, um das dabei ausgetriebene $^{14}\text{CO}_2$ quantitativ aufzufangen und zu bestimmen (s. Kapitel 3).

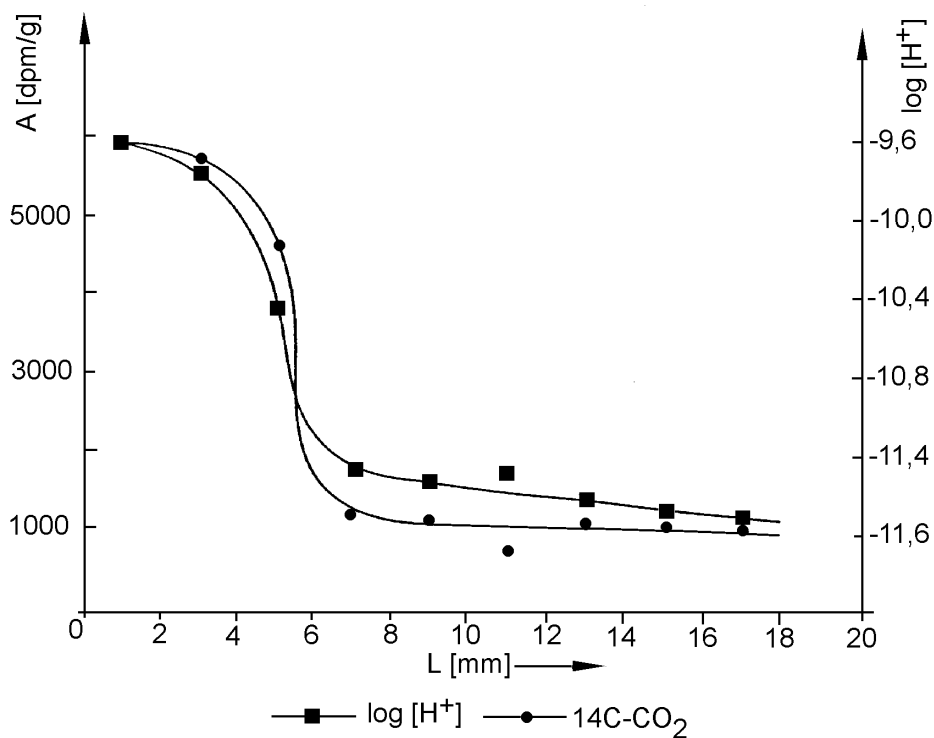


Abbildung 4.30: Tiefenverlauf des als CO_2 mobilisierbaren ^{14}C sowie der Protonenaktivität im Probekörper einer zementhaltigen Dichtwandmasse mit geringen Anteilen an ^{14}C -Glucose nach 31-tägiger Inkubation mit biologisch aktivem Kompost (Erklärung im Text)

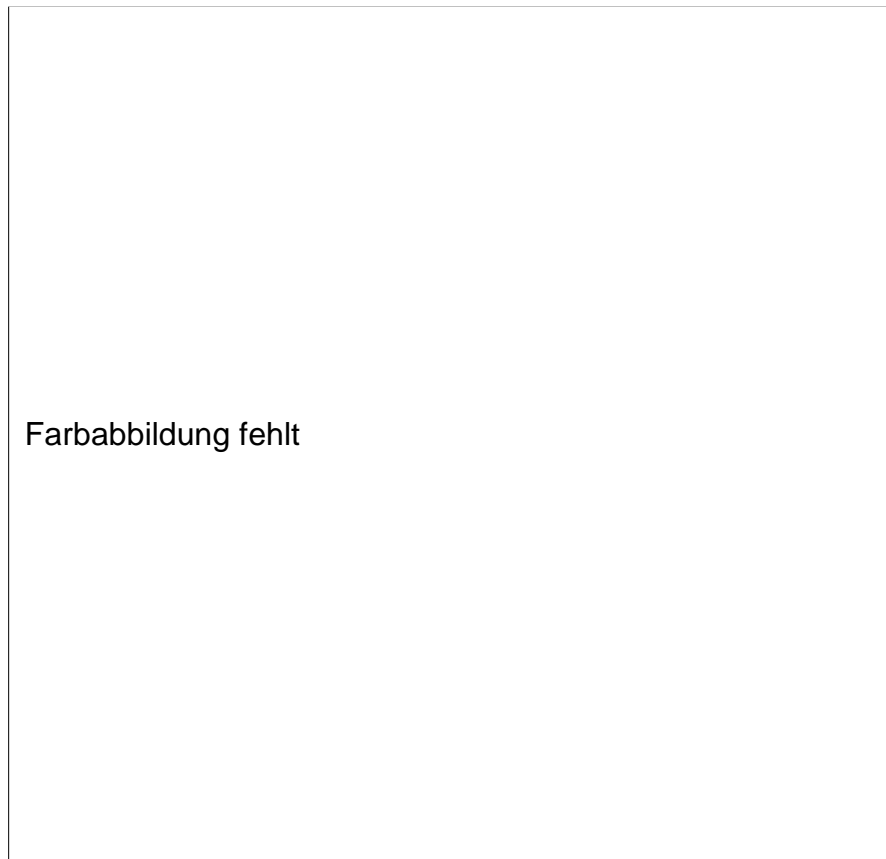


Abbildung 4.31: Oberflächen eines Probekörpers der Mischung KT3A in unterschiedlicher Tiefe nach 31tägiger Inkubation im System "Kompost" (Erklärung im Text)

In Abbildung 4.30 ist der Tiefenverlauf des entstandenen CO_2 sowie der Protonenaktivität dargestellt. Nahe der Oberfläche sind ca. 25 % ($6000 \text{ dpm}\cdot\text{g}^{-1}$) der eingesetzten Aktivität zu CO_2 umgewandelt. Dieser Anteil ist als das Ergebnis mikrobieller Abbauprozesse anzusehen und nimmt, einer sigmoiden Beziehung folgend, bis zu einer Tiefe von 7 mm auf ca. 4 % ($1000 \text{ dpm}\cdot\text{g}^{-1}$) ab. Dieser Betrag bleibt unabhängig von der Tiefe konstant und kann auf den teilweisen chemischen Zersetz von Glucose im hochalkalischen Milieu zurückgeführt werden. Fast parallel dazu nimmt der Logarithmus der Protonenaktivität mit der Tiefe des Probekörpers ab. An der Probenoberfläche ist also der pH-Wert am stärksten erniedrigt (pH 9.6) und liegt bei 7 mm Tiefe mit pH 11.5 nahe dem Matrix-pH von 11.6. Diese Ähnlichkeit im Verlauf beider Kurven ist wahrscheinlich eher zufällig und beruht nicht auf einer Abhängigkeit des pH-Wertes von der CO_2 -Entwicklung aus dem Glucoseabbau. Hierbei entstehen nur wenige Nanomole CO_2 , die das zementöse Bindemittel im Baustoff nicht meßbar neutralisieren. Der Tiefenverlauf des pH-Wertes wird vielmehr durch Carbonatisierung des Baustoffs durch CO_2 aus der Kompostveratmung hervorgerufen. Zusätzlich werden an der Grenzfläche

zum Probekörper durch Einwirkung des alkalischen Milieus Huminsäuremoleküle aus der organischen Substanz abgespalten (sogen. Verseifungsreaktion), die in den Körper hineindiffundieren und so mit zur Veränderung des pH-Wertes in der alkalischen Matrix beitragen (s. Abbildung 4.31). Diesem Vorgang kommt wahrscheinlich eine besondere Bedeutung beim Zersatz von bindemittelhaltigen Dichtwandmassen zu.

4.3.2.3.2 Abbau von DSDMA

Für die Abbauprobversuche mit DSDMA in bindemittelhaltiger Matrix wurde ebenfalls die Na-Bentonit/Zementmasse KT3A eingesetzt. Das in die Dichtwandmasse eingemischte Tixosorb wurde im Labor hergestellt, indem Na-Bentonit zu 50 % seiner Kationenaustauschkapazität (0,85 mval/g) mit inaktivem DSDMA (268 mg/g Bentonit) belegt wurde. Um den Abbau der Methylgruppen von DSDMA zu untersuchen, wurden außer dem inaktiven Kation zusätzlich geringe Mengen ^{14}C -Methyl-markiertes DSDMA (0,2 mg/g Bentonit) als Tracer eingesetzt. Weiterhin wurde der Abbau der Alkylketten des DSDMA untersucht. Zu diesem Zweck wurde bei der Tixosorbherstellung neben dem unmarkierten DSDMA in Spuren ^{14}C -markiertes Hexadecan (HD, 78 $\mu\text{g/g}$ Bentonit) zugefügt. Nach dem Anmischen der mit ^{14}C -Methyl-DSDMA beziehungsweise ^{14}C -Hexadecan markierten Dichtwandmassen wurden diese in zylindrische, einseitig geöffnete Kunststoffformen gefüllt und einen Tag zum Erstarren in einer Feuchtekammer gelagert. In Analogie zu den vorangehenden Untersuchungen, die die Abbaubarkeit von DSDMA **ohne** Bindemittelzusatz beinhalteten, wurden zwei unterschiedliche Versuchsansätze gewählt:

1. Biologischer Abbauprobversuch mit geringer Animpfrate (System Normsand)
2. Biologischer Abbauprobversuch mit hoher Animpfrate (System Kompost)

Für die Abbauprobversuche mit geringer Animpfrate wurden die Probekörper aus der Kunststoffform entfernt, zermörsert und mit **Normsand** in einem Massenverhältnis 1:2 (Feuchtgewicht) vermischt. Die Ursprungsfeuchte der Dichtwand/Normsand-Mischung betrug 52,04 % (bedingt durch den hohen Wassergehalt der Dichtwandmasse). Nach Lufttrocknung der Proben wurden die Ansätze mit einem wäßrigen Extrakt, das bodeneigene Mikroorganismen enthielt, beimpft (pro 100 g Reaktormaterial 1 ml Impflösung). Zusätzlich wurden 10 ml stickstoff- und phosphathaltige Nährstofflösung zugefügt, so daß sich eine Feuchte von insgesamt 15 % ergab. Dieser Wassergehalt entsprach der halben Wasserhaltekapazität der Dichtwand/Normsand-Mischung.

Bei den Abbauprobversuchen mit hoher Animpfrate wurde das zermörserte Dichtwandmaterial mit **Kompost** vermischt. Die Mischung (Kompost:Dichtwandmasse) wurde in einem Massenverhältnis 1:1 (Feuchtgewicht) vorgenommen. Auch bei diesen Ansätzen

wurde die Feuchte auf die Hälfte der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt (entsprechend 45 % Wasser).

Neben den biologischen Abbauprobungen sollte für jede Versuchsvariante in parallelen, **sterilen Ansätzen** untersucht werden, ob abiotische Umwandlungs- bzw. Abbauprozesse stattfinden. Zur Sterilisation der Parallelansätze wurde das Reaktormaterial mit Chloroform begast, um die Mikroorganismenpopulation damit weitgehend zu minimieren.

Die Reaktoren wurden an sechs verschiedenen Terminen (nach 0, 8, 21, 56, 105 und 175 Tagen) beprobt. Bei jeder Beprobung wurde das $^{14}\text{C-CO}_2$, der Wassergehalt und die Gesamtaktivität der Proben bestimmt. Durch den Einsatz des alkalischen Bindemittels lagen die pH-Werte der Normsand/Dichtwand-Mischungen bei 11 und die der Kompost/Dichtwandmischungen bei 10. Aufgrund dieser hohen pH-Werte war zu erwarten, daß das bei einem eventuellen Abbau entstehende $^{14}\text{C-CO}_2$ teilweise carbonatisch in den Mischungen gebunden werden würde. Um diesen Anteil zu quantifizieren, wurde ein Aliquot der entnommenen Proben mit HCl versetzt und das dabei freigesetzte $^{14}\text{C-CO}_2$ in einem Absorptionsmittel aufgefangen und anschließend β -szintillometrisch vermessen. Desweiteren wurde zusätzlich 1 M NaOH eingesetzt, um den Anteil an $^{14}\text{C-CO}_2$ zu erfassen, der frei austritt und nicht als Carbonat im Reaktormaterial eingebunden wird.

Die Abbauprobungen wurden aerob durchgeführt. Zur Kontrolle der Bedingungen wurden nach 175 Tagen Versuchsdauer Redoxmessungen in den Ansätzen vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß die Ansätze mit Normsand einen ähnlichen Belüftungsgrad aufwiesen (Redoxpotentiale zwischen 332 und 410 mV) wie die Ansätze mit Kompost (Redoxpotentiale zwischen 300 und 365 mV).

Abbau der Alkylketten

Die Ergebnisse der Abbauprobungen der mit ^{14}C -Hexadecan/DSDMA-markierten Dichtwandmasse KT3A sind in Tabelle 4.25 zusammengefaßt. Angegeben sind die prozentualen Anteile an $^{14}\text{C-CO}_2$, die bei den unterschiedlichen Beprobungsterminen gemessen wurden. Diese Angaben setzen sich zusammen aus dem im Feststoff carbonatisch gebundenem $^{14}\text{C-CO}_2$ und demjenigen $^{14}\text{C-CO}_2$ -Anteil, der als Gas entweichen konnte und in der vorgelegten NaOH absorbiert wurde.

Die Werte zeigen, daß der Abbau der DSDMA-Alkylketten stark vom Mikroorganismenbesatz abhängt. Beim stark mikrobiell belebten Ansatz mit Kompost steigt die Mineralisierung des eingesetzten $^{14}\text{C-HD/DSDMA}$ -Gemisches von 0,1 % nach 8 Tagen Versuchsdauer bis zu einem Wert von 6,3 % nach 175 Tagen an. Der parallele Ansatz mit Normsand zeigt dagegen einen deutlich niedrigeren Abbau, der nach 56 Tagen 1,9

% beträgt, nach 105 Tagen Versuchsdauer nur noch 1 % und dann nach 175 Tagen auf 3,8 % ansteigt. Diese Unstetigkeit in der Zunahme des Alkylkettenumsatzes zu $^{14}\text{C-CO}_2$ beruht wahrscheinlich auf Inhomogenitäten im Reaktormaterial. Bei den sterilen Parallelansätzen, denen im monatlichen Abstand frisches Chloroform zugesetzt wurde, zeigte sich eine wesentlich geringere $^{14}\text{C-CO}_2$ -Bildung als bei den entsprechenden Versuchen mit nicht vergifteten Proben. Demzufolge können abiotische Umsetzungs- und Zersetzungsprozesse nahezu ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.25: Versuch zum Abbau der Alkylketten von DSDMA in bindemittelhaltiger Matrix bei unterschiedlichen Milieubedingungen (Vermischung mit Kompost bzw. Normsand). Prozentuale Anteile des beim Abbau entstandenen $^{14}\text{C-CO}_2$ bezogen auf die Ausgangsaktivität der Gemische

Versuchsdauer	KT3- $^{14}\text{C-HD/DSDMA}$ vermischt mit Normsand		KT3- $^{14}\text{C-HD/DSDMA}$ vermischt mit Kompost	
	unsteril	steril	unsteril	steril
	$^{14}\text{C-CO}_2$ %	$^{14}\text{C-CO}_2$ %	$^{14}\text{C-CO}_2$ %	$^{14}\text{C-CO}_2$ %
0	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,10	0,00
21	0,27	0,27	0,32	0,21
56	1,92	1,21	1,06	0,39
105	1,00	0,00	5,98	0,79
175	3,79	0,00	6,31	0,41

Die Abbaubarkeit der Alkylketten wurde zum Vergleich auch im unzerkleinerten integren Probekörper (Baustoffmischung KT3A) im System "Kompost" untersucht. Der Abbau der Alkylketten im zerkleinerten Material stabilisierte sich bei etwas über 6 % nach ca. 100 Tagen (s. Abbildung 4.32a), wobei dieser Wert auch im obersten Segment des unzerkleinerten Probekörpers (0-2 mm) gefunden wurde (s. Abbildung 4.32b). Im Probekörper nahm der Abbau mit der Tiefe stark ab, war aber bis 10 mm nachweisbar. Damit ging ähnlich wie beim Vorversuch mit Glucose (s. Abbildung 4.30) eine Erniedrigung des pH-Wertes einher, die wahrscheinlich auf eindringendes CO_2 aus den Umsetzungsvorgängen im Kompost zurückzuführen ist und auf eine Carbonatisierung des Bindemittels hindeutet. Die Umsetzung von DSDMA kann die pH-Erniedrigung

wegen zu geringer Mengenanteile nicht bewirken und wird umgekehrt durch sie wahrscheinlich erst ermöglicht.

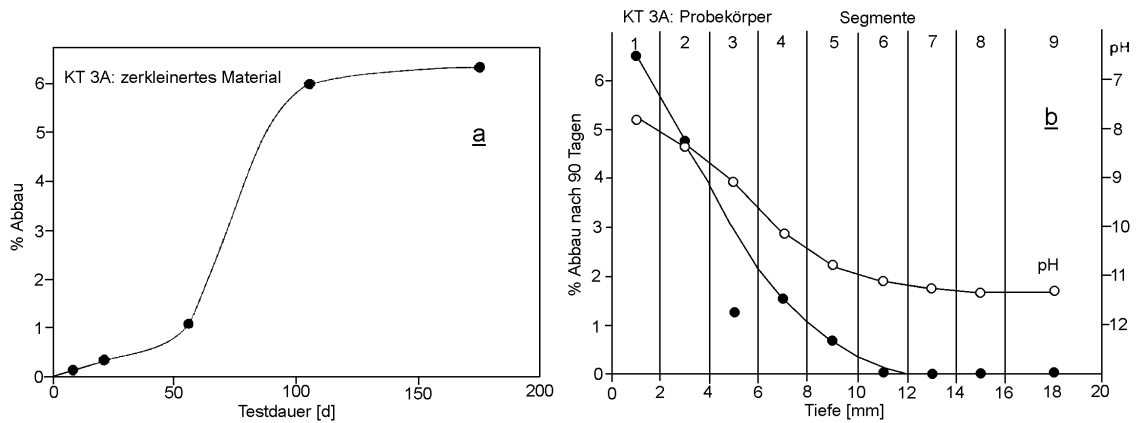


Abbildung 4.32: Versuch zum Abbau von DSDMA (Alkylketten) bei Einbindung in bindemittelhaltige Baustoffmischung im System "Kompost": a) Zeitabhängigkeit des Abbaus in zerkleinertem Material, b) Tiefenabhängigkeit des Abbaus und des pH-Wertes im Probekörper nach 90tägiger Inkubation

Abbau der Methylgruppen

In den Versuchen mit unterschiedlich belegten Bentoniten ohne Zusatz alkalischer Bindemittel konnte bereits gezeigt werden, daß die Methylgruppen durch die enge Assoziation an die Silikatschichten weitgehend vor einem mikrobiellen Angriff geschützt sind. Demzufolge war zu erwarten, daß insbesondere im alkalischen Milieu (verursacht durch das Bindemittel in der Dichtwandmasse) kein Abbau der Methylgruppen erfolgt. Diese Erwartungen wurden durch die Abbauprobversuche bestätigt. Nach Ablauf der Versuchsdauer konnte in keinem der untersuchten Ansätze (Normsand und Kompost sowie zerkleinertes und unzerkleinertes Probekörper) eine Mineralisierung festgestellt werden.

4.3.3 Untersuchungen mit Propylsilan

4.3.3.1 Stabilität organosilanhaltiger Wasserglasmischungen

4.3.3.1.1 Wasserabgabe

Wasserglas wird als Komponente von Zweiphasenmassen mit Trimethoxypropylsilan (DWRB, Handelsname der Fa. Hüls AG) und Phosphorsäure/Natriumdihydrogenphosphat (DWRA, Handelsname der Fa. Hüls AG) versetzt. Diese Zusätze dienen dazu, die Synärese (den Wasserverlust aus dem Wasserglas) möglichst gering zu halten und die Stabilität gegenüber aggressiven Chemikalien zu erhöhen. Nach Angaben der Firma Hüls AG hat sich in dieser Hinsicht als optimal erwiesen, wenn einem Gewichtsanteil Wasserglas 0.15 Anteile DWRB und 0.075 Anteile DWRA zugesetzt werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte dennoch geprüft werden, inwieweit sich Veränderungen dieses Mischungsverhältnisses auf unterschiedliche Eigenschaften dieser Baustoffkomponente auswirken. Zunächst wurde die Wasserabgabe bei 60°C untersucht. Dazu wurden zunächst die im folgenden genannten sieben Mischungen hergestellt:

1. Originalrezeptur:
Wasserglas:DWRB:DWRA 1 : 0.150 : 0.075
2. Wasserglas:DWRB:DWRA 1 : 0.225 : 0.075
3. Wasserglas:DWRB:DWRA 1 : 0.075 : 0.075
4. Reines Wasserglas
5. Wasserglas:DWRB 1 : 0.150 (ohne DWRA)
6. Wasserglas:DWRB 1 : 0.225 (ohne DWRA)
7. Wasserglas:DWRB 1 : 0.075 (ohne DWRA)

Der während der Trocknung gemessene Gewichtsverlust ist in Abbildung 4.33 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Wasserabgabe ist bei allen Ansätzen nach 24 h nahezu abgeschlossen. Die Mischungen mit DWRA weisen dabei einen höheren Wasserverlust auf als diejenigen ohne diese Komponente. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine chemische Einbindung des Phosphats in die Wasserglasmatrix

unter Abspaltung von Wasser zurückzuführen. Vom DWRB ist bekannt, daß es unter Abspaltung von Methanol und Bildung von -Si-O-Si-Bindungen in die Wasserglasmatrix inkorporiert wird. Ein Teil des Gewichtsverlustes ist daher auch auf die Abgabe von Methanol zurückzuführen. Ohne Phosphat, aber mit unterschiedlichen Anteilen an Organosilan, gibt Wasserglas ähnlich viel Wasser ab wie in reiner Form. Die deutlich höheren Gewichtsverluste bei Zusatz von Phosphat und in Abhängigkeit vom Organosilangehalt sind möglicherweise Anzeichen dafür, daß Wechselwirkungen zwischen beiden Zusatzstoffen vorliegen.

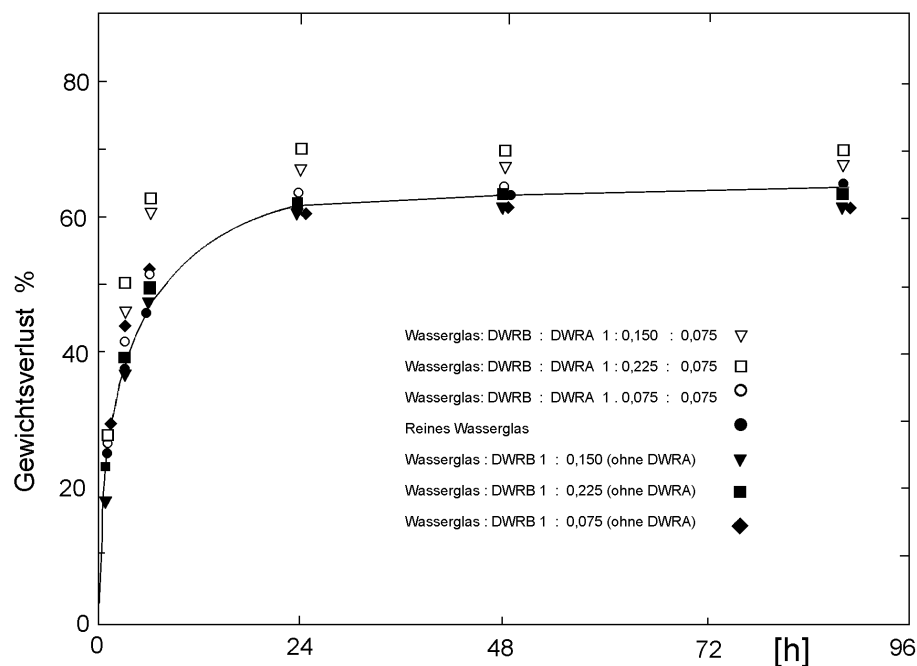


Abbildung 4.33: Gewichtsverlust von Wasserglas/Organosilanpräparaten unterschiedlicher Zusammensetzung bei 60°C in Abhängigkeit von der Trocknungszeit

4.3.3.1.2 Struktur von organosilanhaltigen Wasserglasmischungen

Kennzeichen von Wasserglaspräparaten ist die amorphe Struktur, die maßgeblich die Eigenschaften dieser Stoffgruppe bestimmt. Amorphe Substanzen können aber dennoch aus kleinräumig strukturierten "Untereinheiten" bestehen, die untereinander nicht vernetzt sind und daher keine Gesamtstruktur ergeben. Aufgrund dieser Untereinheiten entstehen bei der Röntgenbeugung von Wasserglas unscharfe, d.h. sehr breite Reflexe geringer Intensität.

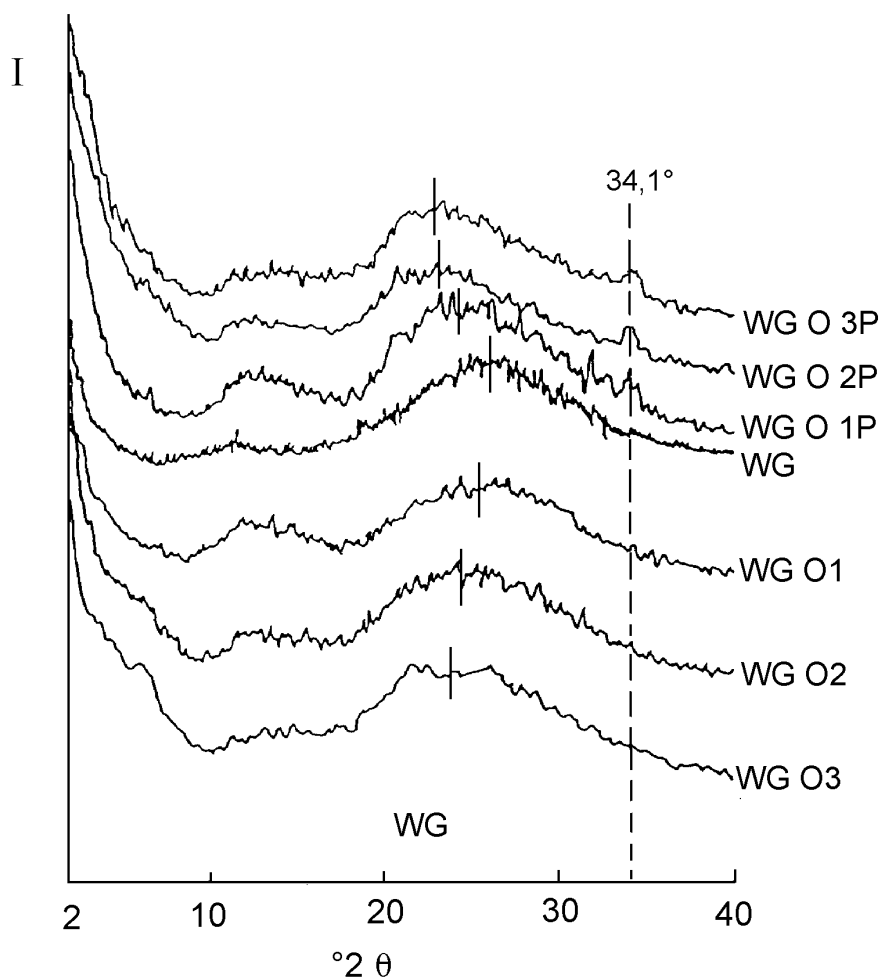


Abbildung 4.34: Röntgenbeugungsdiagramme (Cu-K α -Strahlung) von Wasserglas/Organosilanpräparaten unterschiedlicher Zusammensetzung nach Trocknung bei 90°C (WG=Wasserglas, O=Propylsilan (DWRB), P=Phosphat (DWRA)); Massenverhältnisse: WG/O1 1:0,075, WG/O2 1:0,15, WG/O3 1:0,225; bei Zusatz von Phosphat WG/P stets 1:0,075)

In Abbildung 4.34 sind die Röntgendiagramme der o.g. Wasserglaspräparate nach Trocknung bei 90°C dargestellt. Dabei zeigt sich, daß sich die Lage des zwischen 20 und 30°2 θ auftretenden Reflexes nach kleineren Winkeln hin verschiebt, wenn dem Wasserglas (WG) Trimethoxypropylsilan beigemischt wird. Die Verschiebung nimmt mit dem Anteil des Organosilans (O1 1:0,075; O2 1:0,15; O3 1:0,225) zu. Der kleiner

werdende Reflexionswinkel zeigt an, daß der Abstand zwischen den die Roentgenstrahlen reflektierenden Atomen größer wird. Aufgrund des sehr unspezifischen Reflexes läßt sich aus den Röntgendiagrammen nicht ableiten, welche Form von Substruktur hier vorliegt. Die Ergebnisse können aber als Beleg dafür gewertet werden, daß das Organosilan in die Wasserglasmatrix eingebunden wird.

Diejenigen Präparate, denen Phosphat (P) zugesetzt wurde, zeigen einen weiteren deutlichen Reflex bei $34,1^\circ 2\theta$. Bei den gewählten Meßparametern (Cu-Anode) entspricht dieser Winkel einem Abstand von 0,26 nm. Die Schärfe dieses Reflexes zeigt, daß Phosphat sehr spezifisch in die Matrix inkorporiert wird und wahrscheinlich Vernetzungen zwischen den strukturierten Untereinheiten hervorruft. Der amorphe Charakter der Matrix bleibt jedoch insgesamt erhalten, da die relative Intensität des gemessenen Signals schwach ist und innerhalb des Meßbereichs keine weiteren Reflexe auftreten.

4.3.3.2 Abbauversuche mit ^{14}C -Glucose in Organosilan-modifizierten Dichtwandmassen bei variierenden Wasserglas/Organosilan-Verhältnissen

Für die Abbauversuche von ^{14}C -Glucose in Organosilan-modifizierten Dichtwandmassen wurden in Abwandlung einer Rezeptur der Fa. Hüls AG Mischungen mit variierenden Wasserglas/Organosilan-Verhältnissen (1:0,075, 1:0,15, 1:0,225) hergestellt. Pro Gramm (Feuchtgewicht) Dichtwand(DW)mischung wurden 40000 dpm ^{14}C -Glucose (entsprechend $11,85 \mu\text{g } ^{14}\text{C}$ -Glucose/g DW-Mischung) eingemischt. Die Originalmischung (KT7, s. Kap. 3) besteht aus 13 % Tonmehl, 2,3 % Flugasche, 1,6 % Wasserglas HK 30, 0,12 % DWRA (NaH_2PO_4), 0,24 % DWRB (Trimethoxypropylsilan), 8,04 % Wasser, 29,7 % Sand und 45 % Kies. Abweichend von dieser Originalrezeptur wurde der Kiesanteil durch Feinsand (Quarzsand, 0,063 bis 0,2 mm, Mischung KT7A, s. Kap. 3) ersetzt. Für die Ansätze mit variierenden Wasserglas/Organosilan-Verhältnissen wurden die Absolutmengen der Zuschlagsstoffe (Tonmehl, Sand, Flugasche, Wasserglas HK 30, Wasser) konstant gehalten. Lediglich die Mengen an DWRB wurden variiert. In vier weiteren Parallelansätzen wurde auf die Zugabe von DWRA verzichtet.

Nach dem Anmischen der Massen wurden je 100 g mit der gleichen Menge an gesiebttem Kompost ($d \leq 4 \text{ mm}$) vermischt (Verhältnis DW-Mischung:Kompost 1:1 bezogen auf die Feuchtgewichte). Von diesen Mischungen wurden ca. 150 g in die Reaktoren gefüllt. Der Rest wurde als Rückstellprobe für die Bestimmung der Ausgangsaktivitäten zurückgehalten. Die Wassergehalte der Mischungen wurden auf die Hälfte der Was-

serhaltekapazität eingestellt (entsprechend 45 % Wasser bezogen auf das Trockengewicht der Mischung DW-Masse:Kompost 1:1).

Von der eingesetzten Glucose waren unabhängig von der Zusammensetzung der Mischungen nach 54 Tagen zwischen 50 und 70 % zu CO₂ abgebaut. Höhere Anteile an Organosilan und/oder der Zusatz von Phosphat (DWRA) bewirkten damit keine Veränderungen hinsichtlich der Abbaubarkeit von Glucose. Vom Organosilan-modifizierten Wasserglas gehen weder bakterientoxische noch wachstumsfördernde Wirkungen aus. Dieses Ergebnis belegt die stabile Einbindung der Organosilan- und Phosphatkomponente in die Wasserglasmatrix.

4.3.3.3 Abbau von Propylsilan

Als Prüfkriterium für die biochemische Dauerbeständigkeit des Propylsilans wurde durch entsprechende ¹⁴C-Markierung die Stabilität der Si-C-Bindung gewählt. Die relativ hohe Festigkeit dieser Bindung führt dazu, daß die Abbauraten deutlich geringer sind als bei den endständig ¹⁴C-markierten Alkylketten des DSDMA. Bei letzterem ist ein Abbau lediglich ein Beleg für eine Verkürzung der Kette, wobei ein weitgehender Funktionserhalt des Moleküls durchaus gegeben sein kann. Demgegenüber zeigt der Abbau von Propylsilan unter den gewählten Voraussetzungen einen vollständigen Funktionsverlust bei dem jeweiligen Molekül an. Der wahrscheinlich ebenfalls stattfindende Abbau des randständigen nicht Si-gebundenen sowie des mittleren C-Atoms der Propylgruppe wird bei diesem Verfahren nicht detektiert.

4.3.3.3.1 Nicht gebundenes Propylsilan

Zunächst wurde das reine Propylsilan in nicht Wasserglas-gebundener Form auf seine Abbaubarkeit hin untersucht. Dazu wurde ein Lösungsaliquot des ¹⁴C-Trimethoxy-Propylsilans mit einer Aktivität von 0,33 MBq (0,05 ml der Vorratslösung mit 1,1 mg Propylsilan) mit jeweils 200 g Kompost bzw. Feinsand (jeweils Feuchtwicht) vermischt. Dazu wurde die Substanz, gelöst in 5 ml Wasser mit 0,04 mg Phosphat (DWRA) als Lösungsvermittler, auf ca. 20 g getrockneten Kompost bzw. Sand aufgetropft und durchmischt. Diese Mischung wurde anschließend mit feuchtem Material intensiv verrührt. Der Wassergehalt wurde auf die halbe maximale Wasserkapazität - beim Ansatz mit Feinsand durch Zugabe von Puffer- und Impflösung - eingestellt. In einem weiteren Ansatz wurde die aktive Substanz zunächst mit 5 ml einer Phosphat(DWRA)-Lösung vermischt, der soviel DWRA zugesetzt war, daß sich ein Organosilan/DWRA-Verhältnis von 2:1, also wie in der Baustoffmischung, ergab (zu 1,1 mg

Propylsilan 0,55 mg DWRA). Diese Lösung wurde dann dem Kompost zugegeben. Dieses Vormischen sollte Hinweise darüber geben, inwieweit der Phosphatzusatz eine Stabilisierung des Propylsilans im wässrigen System bewirkt und eine Verflüchtigung verhindert. Eine weitere Versuchsvariante mit Feinsand bestand aus einem Ansatz mit ^{14}C -markiertem plus Zusatz an inaktivem Propylsilan in Höhe des Gehaltes von Mischung KT7A, also 0,24 %. Diese Variante sollte zeigen, ob bei höherem Substratangebot eine bessere Abbaubarkeit gegeben ist als bei geringen Mengen, die eventuell stark festgelegt werden und weniger gut abbaubar sind.

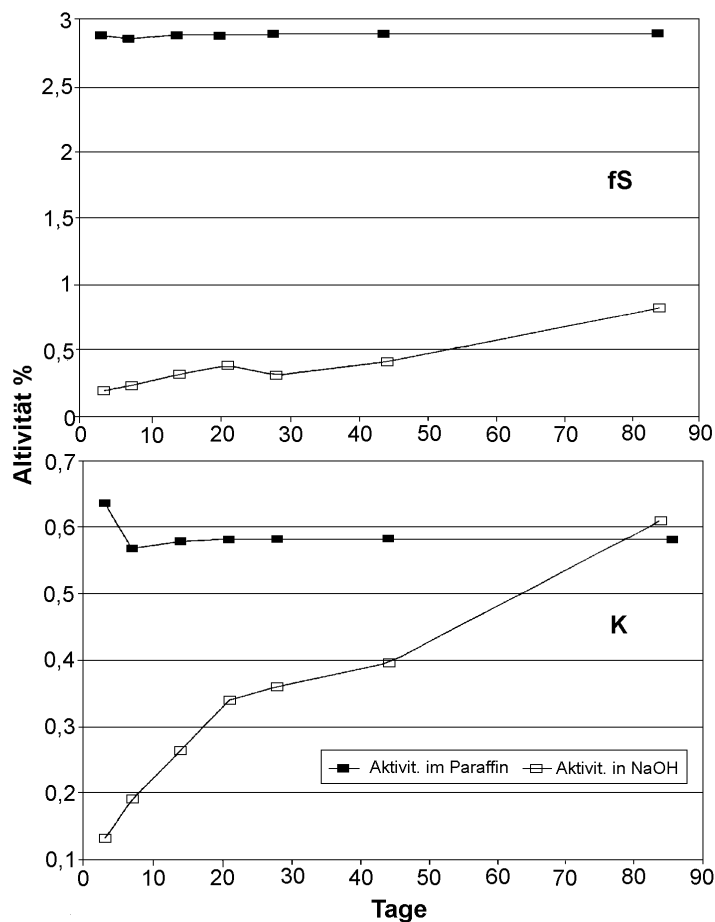


Abbildung 4.35: Abbau von Propylsilan (OS) in den Ansätzen "Feinsand" (fS) und "Kompost" (K) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Aktivität in NaOH) sowie verflüchtigter Anteil (Aktivität im Paraffin)

Vergleich Kompost/Feinsand

Nach einer Versuchsdauer von 84 Tagen wurden mit 0,6 % (Kompost) bzw. 0,8 % (Feinsand) der Ausgangsaktivität ähnlich hohe Abbauraten ermittelt. Die im Paraffin aufgefangenen verflüchtigten Anteile betragen jedoch 2,8 % beim Feinsand und nur 0,6 % beim Kompost, der damit über ein weitaus höheres Sorptionsvermögen für Propylsilan verfügt (s. Abbildung 4.35). Gerade dieses Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit, bei Abbaubersuchen zwischen dem tatsächlichen (Mineralisation zu CO_2) und scheinbarem Substratabbau (Verflüchtigung) zu unterscheiden. Damit ist das in reiner Form vorgelegte Propylsilan relativ zum DSDMA nur gering abbaubar. Auch bei Vervielfachung der eingesetzten Substratmenge (Ansatz mit 0,24 %) wurden im System "Feinsand" mit einem verflüchtigten Anteil von 3,4 % und 0,8 % Abbau nach 84 Tagen vergleichbare Resultate erzielt (nicht dargestellt). Der Vergleich mit der Abbaubarkeit bei geringem Substratangebot zeigt, daß offenbar keine Unterschiede in der Substratverfügbarkeit beim Abbau vorliegen.

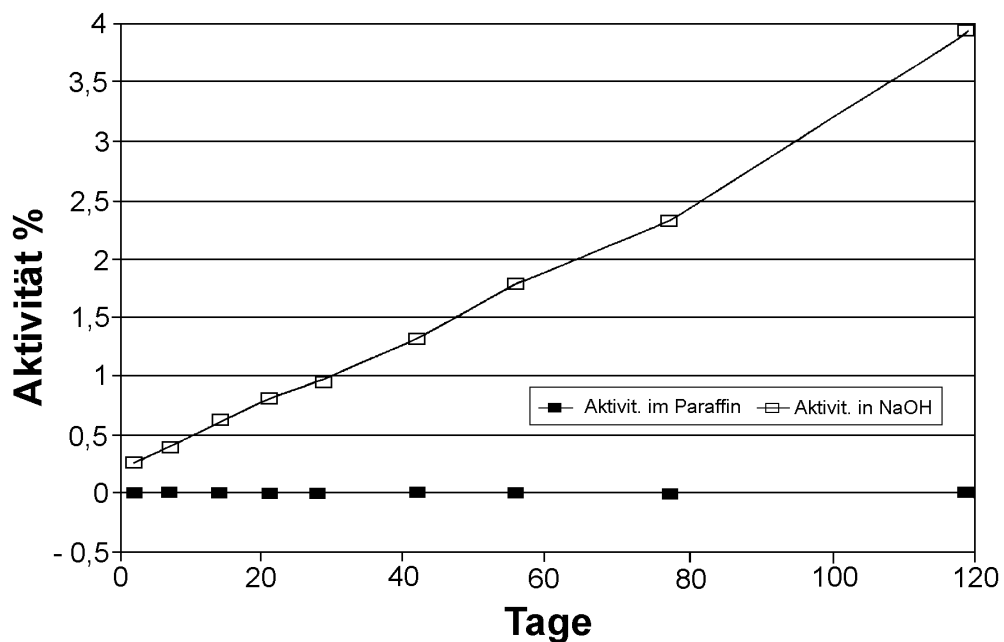


Abbildung 4.36: Abbau von Propylsilan (OS) im Ansatz "Kompost" (K) nach Vermischen der Substanz mit Phosphatlösung: Aktivität in NaOH sowie verflüchtigter Anteil als Aktivität im Paraffin

Einfluß des Phosphats

Durch Vormischung des Propylsilans mit phosphathaltiger Lösung konnte die Verflüchtigung im Kompostansatz nahezu vollständig unterbunden werden (s. Abbildung 4.36). Der mikrobielle Abbau stieg dabei nach 84 Tagen auf ca. 2,5 % an (im Vergleich zu 0,6 % im System "Kompost" ohne Phosphat) und betrug nach 120 Tagen nahezu 4 %. Bei Versuchsabbruch betrug die Abbaurate ca. 0,3 % in 10 Tagen, so daß unter diesen Versuchsbedingungen eine hohe Abbaubarkeit für Propylsilan als Reinsubstanz gegeben ist. Die Phosphatkomponente geht mit Propylsilan, wie sich auch bei Zugabe sehr kleiner Mengen zur Lösungsvermittlung zeigte (s.o.), eine Verbindung ein und erhöht damit dessen Wasserlöslichkeit und Aufnahmefähigkeit für Mikroorganismen.

Sterile Ansätze

Parallel zu den aeroben Ansätzen wurden Versuche unter sterilen Bedingungen durchgeführt, um eventuell auftretende abiotische Umsetzungen des Testsubstrats zu erfassen. Die Sterilisierung erfolgte durch Fumigation mit Chloroform (s. Kapitel 3). Diese Ansätze wurden in Drahtbügelgläsern (Batch-Reaktoren) inkubiert, in die zusätzlich Paraffin getränkte Glaswolle (0,40 g) eingehängt sowie ein mit 10 ml 1M NaOH gefülltes Becherglas zur CO₂-Sorptions gestellt wurde.

Die Ansätze "Feinsand" und "Kompost" wurden über eine Versuchsdauer von 137 Tagen beprobt und ergaben einen Substratabbau zu CO₂ von insgesamt 0,35 bzw. 0,51 %. Nach 80 Tagen war jeweils die Hälfte des zu diesem Zeitpunkt im nicht sterilen Ansatz gemessenen Abbaus umgesetzt. Offenbar herrschten keine völlig sterilen Bedingungen vor, so daß Chloroform mikrobielle Aktivität nicht völlig zu unterdrücken vermag. Als Nachweis für abiotische Umsetzungen ist dieser Befund nicht zu werten. Die Akkumulation im Paraffin betrug im Gegensatz zum nicht sterilen Ansatz (2,8 bzw. 0,5 %) nur zwischen 0,02 und 0,07 %. Ursache für die geringe Aufnahme dürfte in der Sättigung des Paraffins mit Chloroform zu suchen sein.

4.3.3.3.2 Abbau in Baustoffmischung

Der Einfluß der Einbindung in die Baustoffmatrix wurde mit zerkleinertem sowie unzerkleinertem Material untersucht. Zusätzlich wurde geprüft, ob die Baustoffkomponente Flugasche durch seinen hohen Gehalt an Nährionen einen Einfluß auf die Abbaubarkeit ausübt. Dazu wurde eine Baustoffmischung ohne Flugasche (KT7B, s. Kapitel. 3) hergestellt.

Zerkleinertes Material

Die Dichtwandmasse (KT7A) wurden nach Anmischung mit ^{14}C -Propylsilan vier Tage zur Aushärtung gelagert, dann zermörstert und im Verhältnis 1:1 mit Kompost (K) bzw. Feinsand (fS) (jeweils mit Parallele) gemischt. Bei den fS-Ansätzen wurde der Wassergehalt mit Impf- und Nährstoffpufferlösung eingestellt. Vergleichbare Ansätze, jedoch ohne Parallele, wurden mit der Baustoffmischung ohne Flugasche (KT7B) hergestellt.

Anhand der in Tabelle 4.26 zusammengefaßten Ergebnisse wird deutlich, daß der im Baustoff gebundene Wirkstoff im Vergleich zur ungebundenen Form weniger stark abgebaut wird. Bei einer Versuchsdauer von 56 bzw. 57 Tagen wurde das in der Wasserglasmatrix (im Baustoff) gebundene Propylsilan im System Kompost zu 0,22 - 0,32 % umgesetzt. Dagegen war das ungebundene Propylsilan nach dieser Versuchsdauer zu 0,45 % und in Gegenwart von Phosphat sogar zu 1,7 % abgebaut (s. Abbildung 4.36).

Tabelle 4.26: Abbau und Verflüchtigung von Propylsilan im Abbaueversuch mit zerkleinerten Dichtwandmassen nach unterschiedlichen Versuchzeiten

Dichtwandmasse	System	% Abbau nach 56 d / 77 d / 137 d	% Verflüchtigung nach 56 d / 77 d / 137 d
KT7A	Kompost	0,22 / 0,26 / 0,31	0,01 / 0,02 / 0,03
	Kompost	0,23 / 0,25 / 0,31	0,01 / 0,01 / 0,01
	Feinsand	0,07 / 0,08 / 0,17	0,12 / 0,14 / 0,15
	Feinsand	0,09 / 0,09 / 0,09	0,13 / 0,15 / 0,17
KT7B	Kompost	% Abbau nach 28 d / 57 d / 77 d 0,28 / 0,32 / 0,32	% Verflüchtigung nach 28 d / 57 d / 77 d 0,03 / 0,03 / 0,03
	Feinsand	% Abbau nach 28 d / 57 d 0,07 / 0,06	% Verflüchtigung nach 28 d / 57 d 0,05 / 0,05

Der Abbau in Masse KT7B ohne Flugasche erreichte nach 57 Tagen Anteile von 0,32 % im Kompost und 0,07 % im Sand und war damit nicht deutlich von demjenigen in der flugaschehaltigen Masse KT7A (nach 56 Tagen 0,22/0,23 % bzw. 0,07/0,09 %) unterscheidbar. Ein Einfluß der Flugasche auf die Abbaubarkeit von Propylsilan war damit nicht nachweisbar.

Probekörper

In acht 2 cm hohe Hohlformen mit einem Durchmesser von 4,6 cm wurde mit ^{14}C -Propylsilan angemischte Dichtwandmasse (KT3B) eingefüllt. Aufgrund ihrer Fließfähigkeit war diese Masse besonders gut für die Herstellung von Probekörpern geeignet. Sechs dieser Körper wurden nach dem Aushärten mit ihrer Gießform (Ummantelung und Bodenplatte, s. Kapitel 3) als Parallelen in wassergesättigter Atmosphäre in Kompost eingelagert. Zwei Parallelen wurden ebenfalls in wassergesättigter Atmosphäre ohne Substratkonkurrenz mit Feinsand inkubiert. Als Reaktorgefäße dienten Batch-Reaktoren (s. Abbildung 3.4), in die jeweils ein Wattebausch mit Paraffin

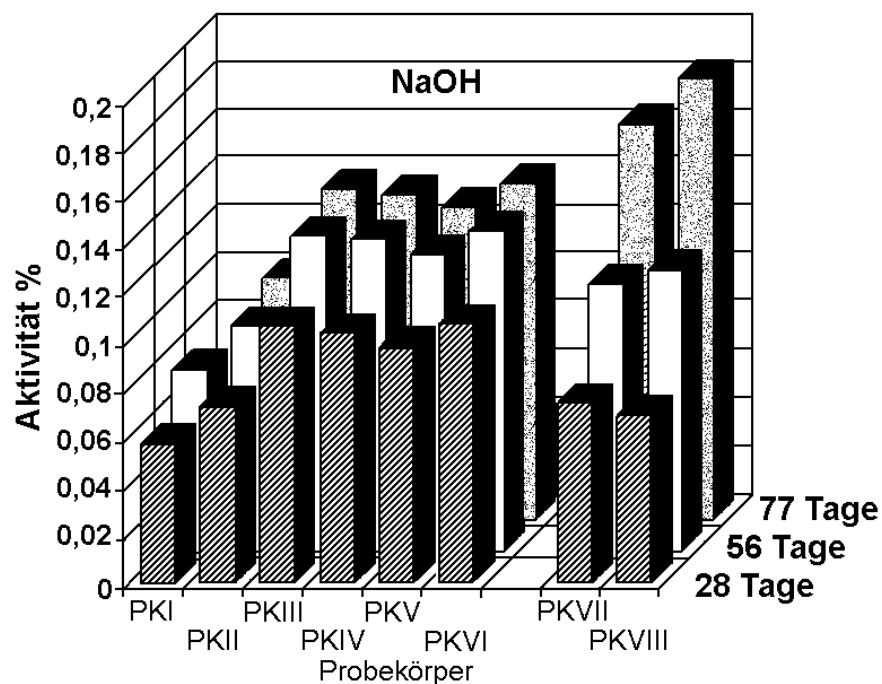


Abbildung 4.37: Abbau von Propylsilan im unzerkleinerten Probekörper (Mischung KT7B) nach unterschiedlichen Meßintervallen (Parallelen I - VI: Inkubation mit Kompost; Parallelen VII und VIII: Inkubation mit Feinsand)

und ein Becherglas mit NaOH zur CO₂-Sorption integriert wurden. Die Messung des Abbaus erfolgte im ganzen Probekörper sowie in einzelnen Segmenten (2mm-Scheiben). Der Abbau zu CO₂ ist in Abbildung 4.37 zusammengefaßt. Von den sechs Ansätzen mit Kompost stimmen die Parallelen III - VI sehr gut überein mit Umsätzen von 0,10 - 0,11 % nach 28 Tagen, 0,13 - 0,14 % nach 56 Tagen und 0,14 - 0,15 % nach 77 Tagen. Der Abbau schwächte sich mit der Versuchsdauer stark ab und lag etwa halb so hoch wie im zerkleinerten Material, wo offensichtlich günstigere Abbaubedingungen vorherrschten.

Die beiden Versuchsansätze mit Sand stimmen ebenfalls gut überein, wobei der Abbau im Gegensatz zu den Kompostansätzen jedoch linear anstieg und mit 0,07 % nach 28 Tagen zunächst weniger, dann aber nach 77 Tagen mehr als dort, nämlich 0,16 bzw. 0,19 % umfaßte. Die Linearität legt der Schluß nahe, daß der Abbau wahrscheinlich durch kontinuierliche diffusive Nachlieferung nicht fest eingebundenen

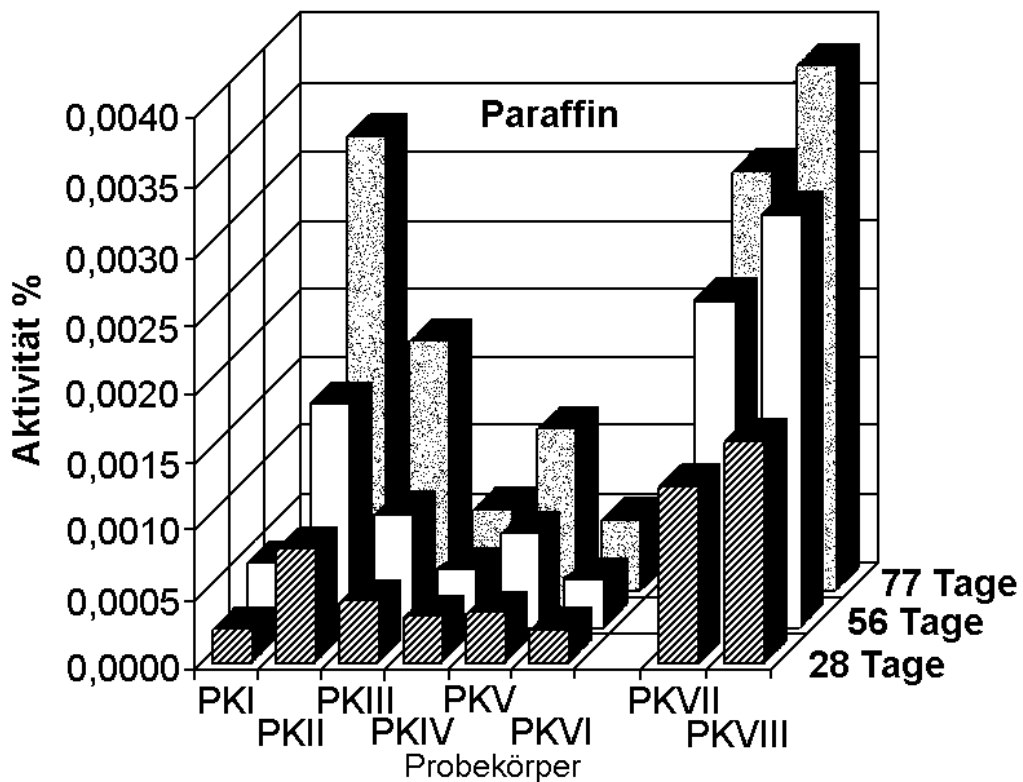


Abbildung 4.38: Anteil flüchtiger Substanzen (in % der eingesetzten Gesamtaktivität) beim Abbau von Propylsilan im unzerkleinerten Probekörper (Mischung KT7B) nach unterschiedlichen Meßintervallen (Parallelen I - VI: Inkubation mit Kompost; Parallelen VII und VIII: Inkubation mit Feinsand)

Substrats aus dem Probekörper bestimmt wurde. Entgegen den Erwartungen wurden beim integren Probekörper insgesamt größere Anteile umgesetzt (nach 77 Tagen 0,16 und 0,19 %) als beim zerkleinerten Material (nach 77 Tagen 0,08 und 0,09 %, vgl. Tabelle 4.26). Wahrscheinlich wirken sich hier Verdunstungsverluste aus, die bei der Zerkleinerung des Probekörpers und dem Vermischen mit Sand entstehen. Beim Vermischen des zerkleinerten Materials mit Kompost wird das verdunstende Substrat überwiegend von der organischen Matrix festgehalten.

Bei den integren Probekörpern lagen die Anteile an flüchtigen Stoffen (gemessen als Aktivität im Paraffin) mit maximal 0,004 % sehr niedrig (s. Abbildung 4.38). Dennoch zeigen sich Unterschiede zwischen den Versuchsansätzen, wobei im Kompost aufgrund der hohen Sorptivität überwiegend geringere (meist < 0,001 %), beim Sand dagegen deutlich höhere Anteile an flüchtigen Komponenten gemessen werden konnten.

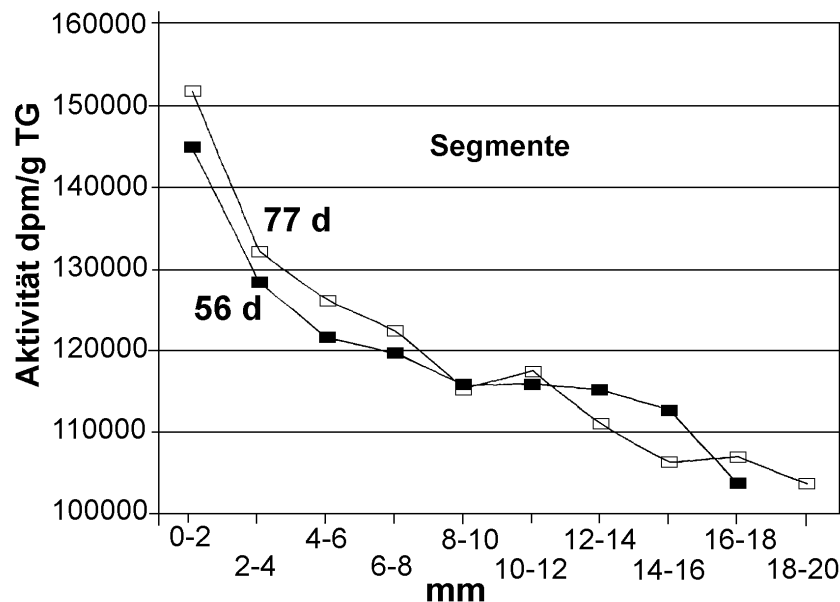


Abbildung 4.39: ^{14}C -Aktivität in 2mm-Segmenten von Probekörpern nach 56- und 77tägiger Inkubation mit Kompost

Aufgrund des insgesamt sehr geringen mikrobiellen Umsatzes war es nicht möglich, den Abbau in Einzelsegmenten der Probekörper (2mm-Scheiben) nachzuweisen. In Probekörpern, die nach 56- und 77tägiger Inkubation zerlegt worden waren, ergaben sich keine entsprechenden Unterschiede in der Aktivitätsverteilung (s. Abbildung 4.39).

Vielmehr wurden Verteilungen vorgefunden, die auf Entmischungsvorgänge während des Aushärtvorgangs hindeuten. An der Oberfläche (Segment 0-2 mm) lag jeweils die höchste Aktivität vor, die dann mit der Tiefe kontinuierlich abnahm. Die Anteile höherer Dichte (Sand) setzten sich im unteren (= tieferen) Bereich ab, während sich die leichteren Komponenten wie das Wasserglas/Organosilan als Träger der Aktivität oben anreicherten. Diese Ergebnisse geben damit einen Hinweis darauf, daß Wasserglas-/Organosilan-haltige Vergußmassen wie Mischung KT3B offenbar zur Entmischung neigen.

4.3.4 Anaerober Abbau von DSDMA und Propylsilan

Da unter Deponiebedingungen meist reduzierende Verhältnisse vorherrschen, sollte der Abbau von Alkylketten im bindemittelhaltigen Baustoff (KT3A: mit DSDMA-modifiziertem Bentonit) sowie von Propylsilan in der Wasserglasmatrix der Vergußmasse KT7B in sauerstofffreier Atmosphäre untersucht werden. Die Untersuchungen wurden mit zerkleinertem Material im System Sand vorgenommen. Die Mischung aus Trägermaterial und zu testender Substanz wurde auf die jeweils maximale Wasserhaltekapazität mit einer speziell für anaerobe Bedingungen zusammengestellten Nährstoff- und pufferlösung (s. Tabelle 3.6) eingestellt. Zur Beimpfung wurde eine N₂-gespülte Vorkultur aus Hafenschlick verwendet (s. Kapitel 3). Das Abbaumilieu sollte so gezielt eingestellt werden. Kompost wurde deshalb nicht als Trägermaterial verwendet, weil der Redoxeinfluß insbesondere beim bindemittelhaltigen Baustoff durch zusätzliche Prozesse (Zersetz des Bindemittels, pH-Absenkung) überlagert worden wäre.

4.3.4.1 Abbau von Hexadecan/DSDMA

Ziel war es, die Redoxpotentiale in den Reaktoren auf ca. -250 mV einzustellen. In beiden Parallelansätzen mit Mischung KT3A waren diese Werte nach 2 Tagen bereits unterschritten. Anschließend setzte eine Verfestigung des Baustoff/Sand-Gemisches ein, so daß eine weitere Redoxmessung durch Eintauchen der Meßelektrode in das Mischsubstrat nicht mehr möglich war. Anhand der Blaufärbung des Materials war jedoch zu erkennen, daß stark reduzierende Verhältnisse vorherrschten.

Während der 77tägigen Versuchsdauer war in beiden Ansätzen kein Abbau zu CO₂ meßbar. An flüchtigen Verbindungen (Aktivität im Paraffin) wurden jeweils 0,07 % detektiert, wobei dieser Wert bereits nach 28 Tagen vorlag und sich im weiteren Versuchsverlauf nicht mehr veränderte. In der Gasphase (Abbau zu Methan) wurden bei Versuchsende ca. 0,05 % der eingesetzten Aktivität gemessen mit ebenfalls geringer Tendenz zu weiterem Anstieg. Der Stoffumsatz war damit äußerst gering und

entsprechend der unter alkalischen Bedingungen stark gehemmten mikrobiellen Aktivität. Möglicherweise ist dieses Ergebnis teilweise auch auf die Verfestigung und verminderte Gasdurchlässigkeit des Substrats zurückzuführen.

4.3.4.2 Abbau von Propylsilan

In der Mischung aus Baustoff KT7B und Feinsand stellten sich nach wenigen Tagen ebenfalls reduzierende Bedingungen von -100 mV ein, die im Verlauf des Versuchs aber anstiegen und im letzten Viertel der Versuchsdauer den Ausgangswert von ca. +250 mV annahm. Ein dauerhaftes Absinken auf -200 mV wurde selbst nach Zugabe eines so starken Reduktionsmittels wie Natriumdithionit am 35. Versuchstag in beiden Versuchsansätzen nicht erreicht (s. Abbildung 4.40, nur Ansatz a dargestellt). Die Reaktionsverhältnisse waren damit stark bis mäßig reduzierend und bei höheren Redoxspannungen um +200 mV immer noch als anaerob einzustufen. Für die Bildung von Methan, das erst bei ca. -240 mV (pH 7) entsteht (KÄSTNER et al. 1993), waren die Werte insgesamt nicht tief genug.

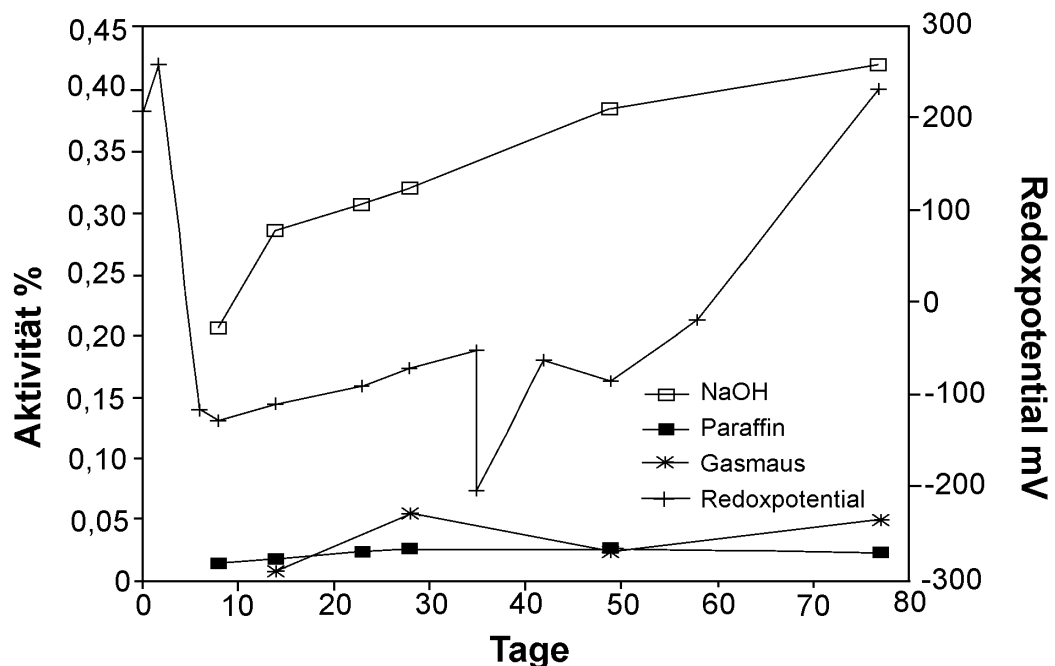


Abbildung 4.40: Abbau von Propylsilan in Mischung KT3B unter reduzierenden Bedingungen: Redoxpotential sowie Aktivität in NaOH, Paraffin und in der Gasphase

Der anaerobe Abbau des Propylsilans zu CO_2 umfaßte in Ansatz a) 0,21 % nach 8, 0,32 % nach 28, 0,38 % nach 49 und 0,42 % nach 77 Tagen (s. Abbildung 4.40) und in Ansatz b) entsprechend 0,24 %, 0,30 %, 0,33 % und 0,33 %. Der Stoffabbau entspricht damit den im Kompost unter belüfteten Verhältnissen gemessenen Werten (s. Tabelle 4.26) und ist ca. fünffach gegenüber dem Umsatz im belüfteten Sand erhöht. Geringe Anteile an Aktivität von 0,02 % fanden sich in der flüchtigen Fraktion (im Paraffin gebunden). Von den in der Gasphase ermittelten bis zu 0,05 % Aktivität konnte es sich nicht um Methan handeln. Möglicherweise sind auch zu geringen Anteilen polare Stoffe entstanden, die mit dem Wasserdampf in der Gasphase umgewälzt wurden.

5 Besprechung der Ergebnisse

5.1 Schadstofftransport

Als Ziel des Forschungsvorhabens wurde im Teil 1, Aufgabenstellung und Ziele, genannt, durch die Bestimmung des Retardationsverhaltens für ausgewählte Schadstoffe ein weiteres Bewertungskriterium für die Auswahl geeigneter Dichtmassenrezepturen zu erhalten.

Unter dieser Zielsetzung sollen die Untersuchungsergebnisse in folgender Weise besprochen werden:

1. Zunächst soll geklärt werden, ob die Dichtwand eine Schadstoffsinke darstellen kann, d.h. ob eine "irreversible" Sorption der Schadstoffe stattfindet. Dies würde bedeuten, daß für die resistierend gebundenen Anteile kein Schadstofftransport stattfindet. Falls dies der Fall ist, soll versucht werden, diesen "resistierenden Anteil der Sorption" zu quantifizieren.
2. Es soll dargelegt werden, bis zu welchem Ausmaß das Dichtwandmaterial die Schadstoffe zu sorbieren vermag. Ist die "maximale Sorptionskapazität" erreicht, so findet eine unretardierte Ausbreitung der Schadstoffe statt.
3. Es soll diskutiert werden, welche Faktoren möglicherweise die festgestellten besonders niedrigen Tortuositäten und effektiven Diffusivitäten verursacht bzw. beeinflußt haben und welche Auswirkungen dies auf den Schadstofftransport hat.
4. Es soll mit Hilfe einer einfachen analytischen Lösung der Schadstoff-Transportgleichung überschlagsmäßig untersucht werden, wie die Mobilität der Schadstoffe in den Substraten einzuschätzen ist. Dazu soll der Einfluß der einzelnen Parameter auf das Rechenergebnis dargestellt werden. Soweit keine zureichenden Daten zur Verfügung stehen, sollen konservative Annahmen dazu führen, daß der Transport eher überschätzt wird und die Prognose somit auf der sicheren Seite liegt.

5.1.1 Zu den transportbestimmenden Parametern

5.1.1.1 Resistierender Anteil der Sorption

Bei 1,1,2-Trichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen, nicht jedoch bei 2,4-D und Toluol ergaben die Versuche wesentlich höhere Verteilungskoeffizienten bei den Desorptionsversuchen als bei den Sorptionsversuchen. Die zunehmende Sorption bei aufeinander folgenden Desorptionsschritten könnte nach DI TORO und HORZEMPA, 1982, so gedeutet werden, daß ein Teil der Schadstoffe "resistierend" von der Feststoffmatrix gebunden wird.

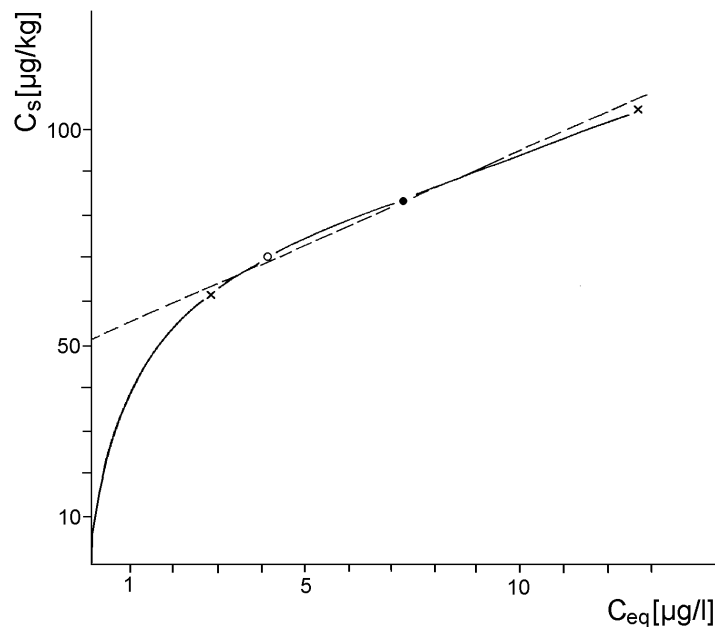


Abbildung 5.1: Konsekutiver Desorptionsversuch mit ^{14}C -Anthracen und der Dichtwandmasse KT 2; C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ; C_s = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

-----: Lineare Extrapolation der Sorptions- und Desorptionswerte; der Schnittpunkt mit der Y-Achse ist der "resistierende Anteil der Sorption".

— : Extrapolation zum Nullpunkt, "Hystereseerscheinung"

Verbindet man die zueinander gehörenden Sorptions- und konsekutiven Desorptionswerte wie im Beispiel Abbildung 5.1 mit einer Geraden, so schneidet diese an der Stelle

die y-Achse, die dem resistierend gebundenem Anteil entspricht. Eine derartige resistierende Bindung ist zwar wünschenswert, die Ergebnisse der Abbildung 5.1 lassen jedoch auch eine andere Deutung zu: Würde man die Desorptionsschritte beliebig häufig wiederholen, dann würde die Desorptionskurve nicht einer Geraden folgen, sondern wieder dem Nullpunkt zustreben (Abbildung 5.1, durchgezogene Linie). Derartige "Hysterese-Erscheinungen" treten oft als kinetischer Effekt auf; in diesem Fall würde die Desorption wesentlich langsamer verlaufen als die Sorption, jedoch zur selben Gleichgewichtseinstellung führen.

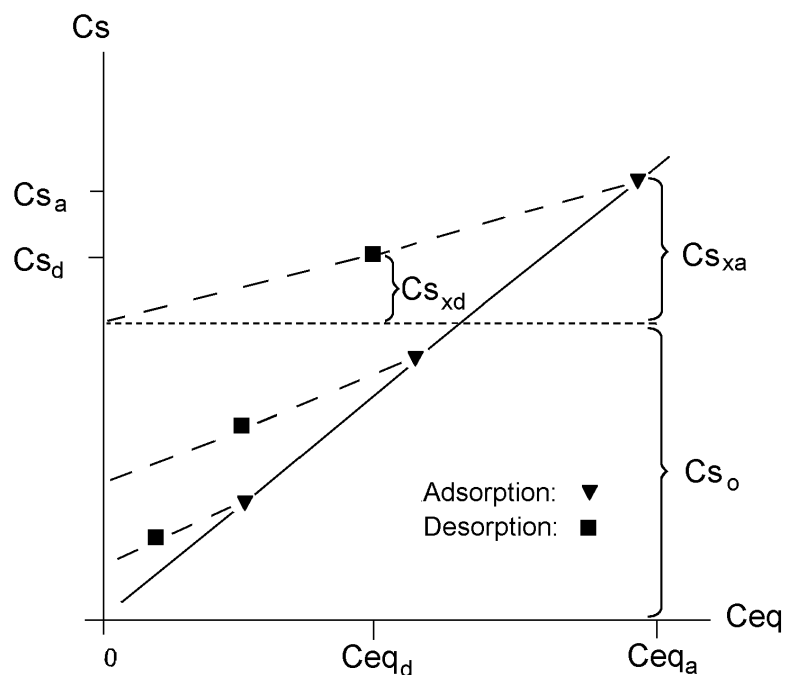


Abbildung 5.2: Schematische Illustration der Definitionen der resistierenden Komponenten der Sorption, C_{s_o} , und der reversiblen Komponenten der Sorption, $C_{s_{xa}}$, und der Desorption, $C_{s_{xd}}$, unter Voraussetzung einer linearen konsekutiven Desorptionsisotherme, Hexachlorobiphenyl an Sediment, aus DI TORO und HORZEMPA, 1982.

Das Prinzip der Methode von DI TORO und HORZEMPA, 1982 zur Bestimmung des "resistierenden" Anteils der Sorption ist in Abbildung 5.2 skizziert: Im linearen Maßstab sind für einen Gleichgewichtszustand der Sorptionsisotherme die ermittelten konsekutiven Desorptionsgleichgewichte aufgetragen. Bei weiterer konsekutiver Desorption würde irgendwann $C_{eq} = 0$ erreicht (C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen; C_s = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes). Zu diesem Zeitpunkt liegt jedoch noch nicht remobilisiertes Sorbat am Sorbenten vor. Verbindet man die Punkte miteinander, die die Gleichgewichtseinstellung

stellungen bei den konsekutiven Desorptionen markieren und die zu einem korrespondierenden Sorptionspunkt gehören, erhält man nach Extrapolation der resultierenden Gerade, aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate den resistierend sorbierten Anteil Cs_o .

Die reversiblen Komponenten (mit dem Index x) bei der Sorption Cs_{xa} und bei der ersten Desorption Cs_{xd} werden durch die Differenz der gemessenen Sorptions- und Desorptions- Sedimentkonzentrationen und der durch Extrapolation bestimmten, resistierenden Konzentrationen Cs_o ermittelt.

$$Cs_{xa} = Cs_a - Cs_o \quad ; \quad Cs_{xd} = Cs_d - Cs_o \quad (5.1)$$

Die konsekutiven Desorptionsversuche mit den Dichtwandbaustoffen sind in den Abbildungen 5.3 bis 5.6 dargestellt.

Beim **Toluol** zeigt sich nach Abbildung 5.3 in keinem Fall ein resistierend gebundener Anteil der Sorption. Bei den Massen KT 3A und insbesondere KT 5 ergeben die Sorptions- und konsekutiven Desorptionswerte praktisch identische Isothermen. Bei den Massen KT-1, KT-2 und KT 6 zeigt sich zwar - wie in Abbildung 5.1 exemplarisch dargestellt - offensichtlich ein Hystereseeffekt: die 1. und 2. Desorption ergibt Gleichgewichtseinstellung oberhalb der reinen Sorptionsisotherme, bereits mit der 3. Desorption streben die Desorptionswerte allerdings dem Nullpunkt entgegen. Ein unklares Bild wegen stark streuender Werte ergibt die Masse KT 4.

Bei **1,1,2-Trichlorethan** (Abbildung 5.4) zeigt sich bei allen Massen und im wesentlich stärkeren Maße als bei Toluol eine Desorptionshysterese. Ein resistierend gebundener Anteil der Sorption läßt sich offensichtlich nicht durch eine einfache lineare Sorptions-/Desorptionsisotherme bestimmen. Bei den Massen KT 1, KT 3A und KT 5 lassen sich die Werte auch mühelos zum 0-Punkt extrapolieren. Bei den Massen KT 2, KT 4 und KT 6 würde aber eine Extrapolation zum 0-Punkt offensichtlich eine Unstetigkeit erzeugen; wesentlich einfacher scheint eine Extrapolation zu sein, bei der die y-Achse im positiven Bereich geschnitten wird. Dies würde aber bedeuten, daß hier zwei Prozesse simultan stattgefunden haben: ein Teil des Trichlorethans wird reversibel gebunden, ergibt aber bei der Desorption Hystereseeffekte. Ein weiterer Teil wird resistierend gebunden.

Eine irreversible Einbindung eines Teils des Trichlorethans wurde bei den Diffusionsversuchen festgestellt. Dort wurde allerdings der Schadstoff dem Anmachwasser beigegeben und könnte während der 28 tägigen Aushärtung mit den neu gebildeten Phasen interagiert haben. Bei den konsekutiven Desorptionen wurden die Schadstoffe

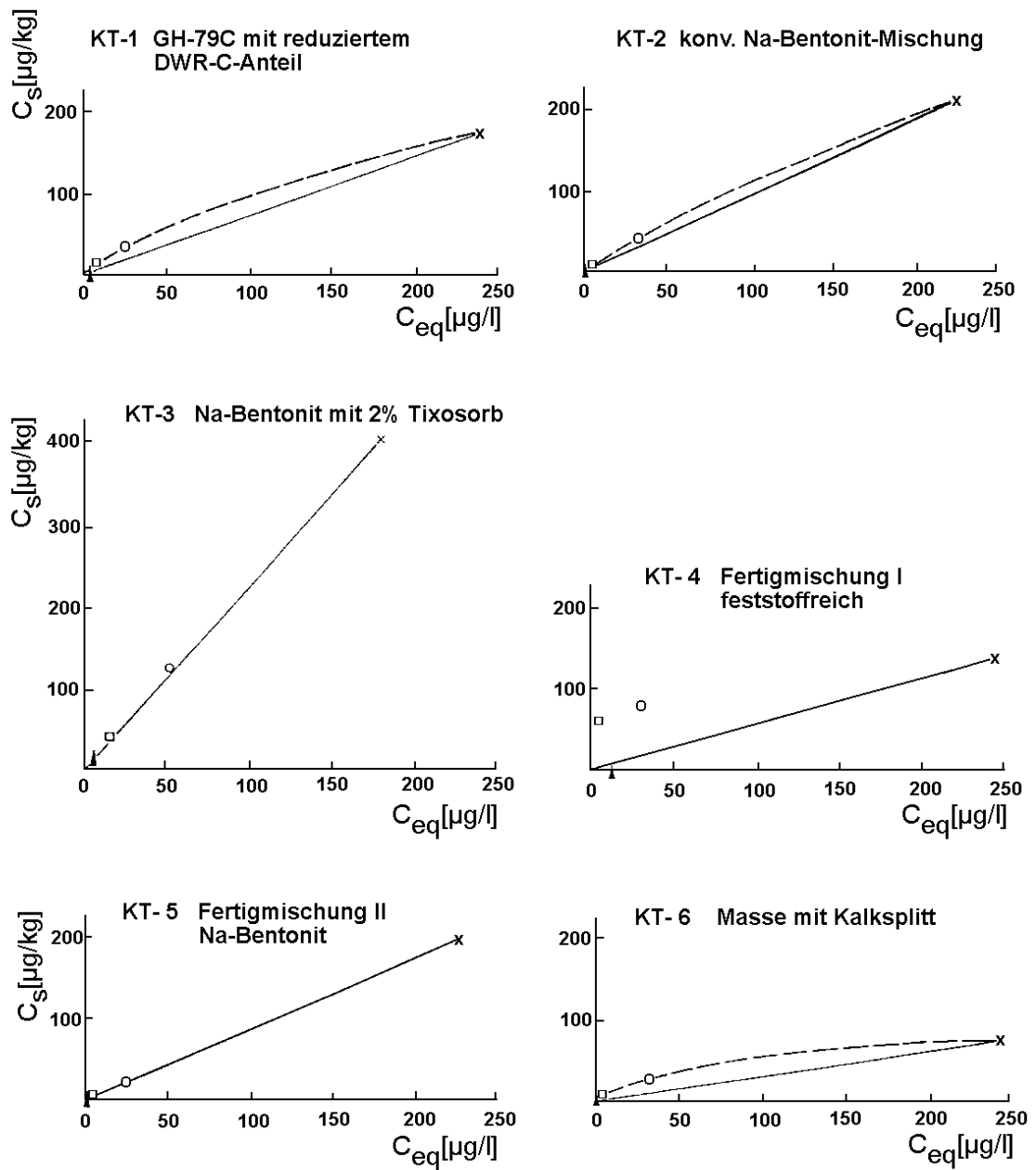


Abbildung 5.3: Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von ^{14}C -Toluol an 28 Tagen ausgehärteten Dichtwandmassen. C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ; C_{s} = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

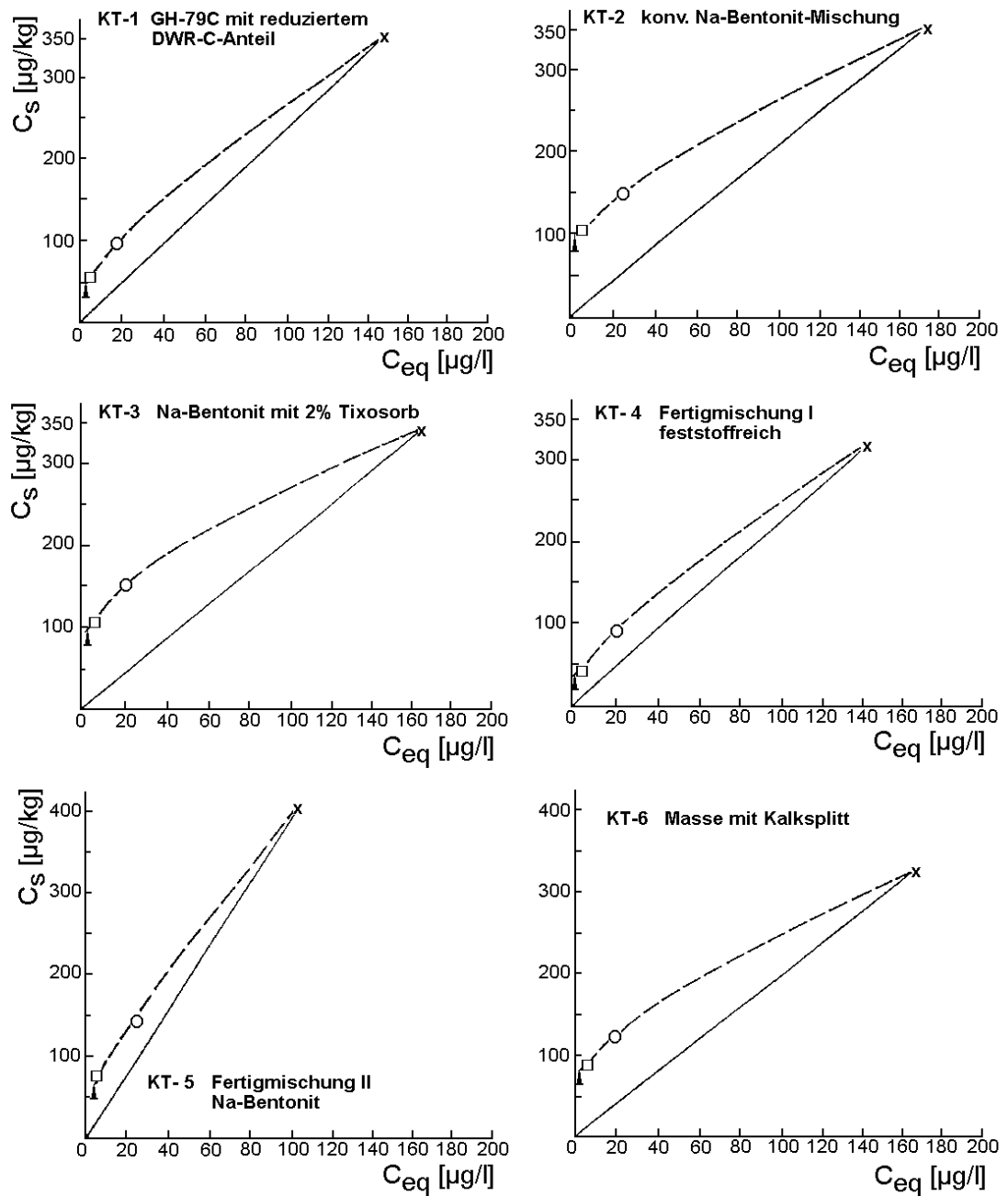


Abbildung 5.4: Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von ^{14}C -1,1,2-Trichlorethan an 28 Tagen ausgehärteten Dichtwandmassen. C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ; C_s = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

dagegen den bereits 28 Tage ausgehärtetem Material beigefügt. Dennoch scheinen auch dann noch Interaktionen stattzufinden, bei denen teilweise das 1,1,2-Trichlorethan resistierend gebunden wird. Dieser Anteil beträgt größenordnungsmäßig bei den Massen KT 2 75 µg/kg, KT 4 25 µg/kg und KT 6 50 µg/kg.

Bei **1,2-Dichlorbenzol** (Abb 5.5) zeigt sich qualitativ das gleiche Bild wie beim Trichlorethan. Auch hier zeigen sich Hystereseerscheinungen und eine einfache lineare Sorptions/Desorptionsisotherme kann nicht konstruiert werden. Dennoch zeigen sich auch hier in mindestens drei Fällen offensichtlich resistierende Anteile der Sorption. Dabei ist der Anteil des resistierend gebundenen 1,2-Dichlorbenzol höher als beim Trichlorethan und beträgt bei KT 2 ca. 200 µg/kg, KT 5 ca. 100 µg/kg, und bei KT 6 ca. 150 µg/kg.

Bei **Anthracen** (Abbildung 5.6) lassen sich in zwei Fällen die konsekutiven Desorptionen eindeutig bis zur Y-Achse extrapolieren: bei der Masse KT 1 (Geroldsheim, GH 79 C) und die zementfreie Zweitmasse KT 7 ergeben sich jeweils erhebliche Anteile resistierend gebundenen Anthracens; bei letzterem wird praktisch kein sorbiertes Anthracen wieder desorbiert. Beide Massen enthalten Organosilane als verflüssigend wirkendes Additiv bzw. als Hydrogel-Bindemittel-System. Offensichtlich führen diese Additive im besonderen Maße zu einer "irreversiblen" Bindung eines Teils der Schadstoffe. Bei den übrigen Dichtwandmassen zeigen sich ebenfalls Hystereseerscheinungen und eine einfache lineare Sorptions/Desorptionsisotherme kann nicht konstruiert werden. Allerdings ist bei ihnen nicht zu erkennen, ob es zu "irreversiblen" Bindungen kommt.

Zusammenfassend läßt sich die eingangs genannte Frage nach "irreversiblen" Anteilen der Sorption folgendermaßen beantworten: In der überwiegenden Zahl untersuchter Fälle findet keine resistierende Sorption statt, allerdings sind deutliche Hystereseerscheinungen zu beobachten. In einigen Fällen waren jedoch eindeutig resistierende Anteile der Sorption festzustellen. Dies betrifft im besonderem Maße den besonders sorptiven lipophilen Schadstoff Anthracen und die mit Organosilanen modifizierten Massen KT 1 (Geroldsheim GH 79 C) und KT 7 (zementfreie Zweitmasse mit Organosilan-Hydrogelsystem als Bindemittel). In letzterem Fall wird praktisch der gesamte sorbierte Schadstoffanteil resistierend gebunden. In diesen Fällen wirkt die Dichtwand als Schadstoffsenke.

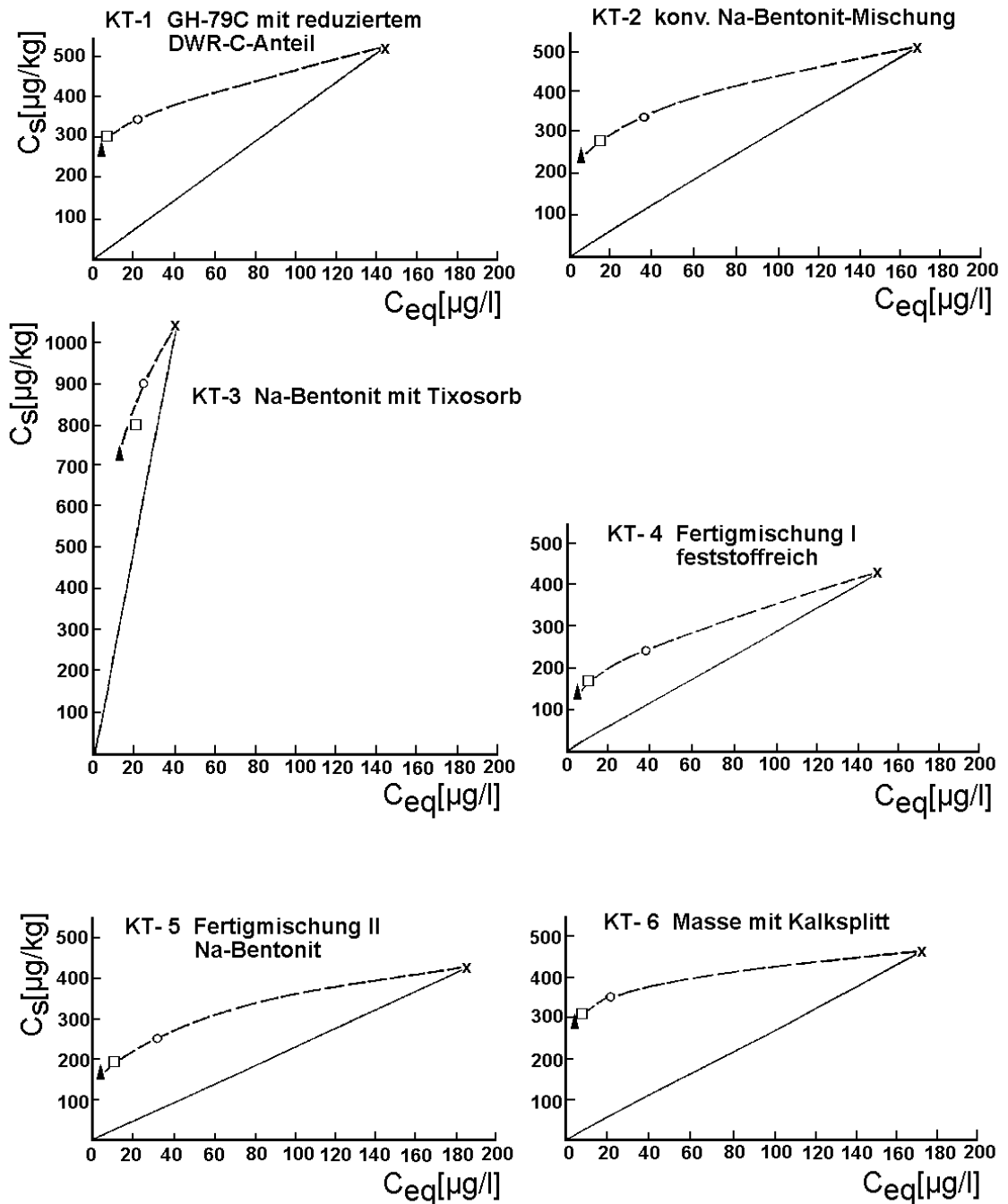


Abbildung 5.5: Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von ^{14}C -1,2-Dichlorbenzol an 28 Tagen ausgehärteten Dichtwandmassen. C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ; C_s = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

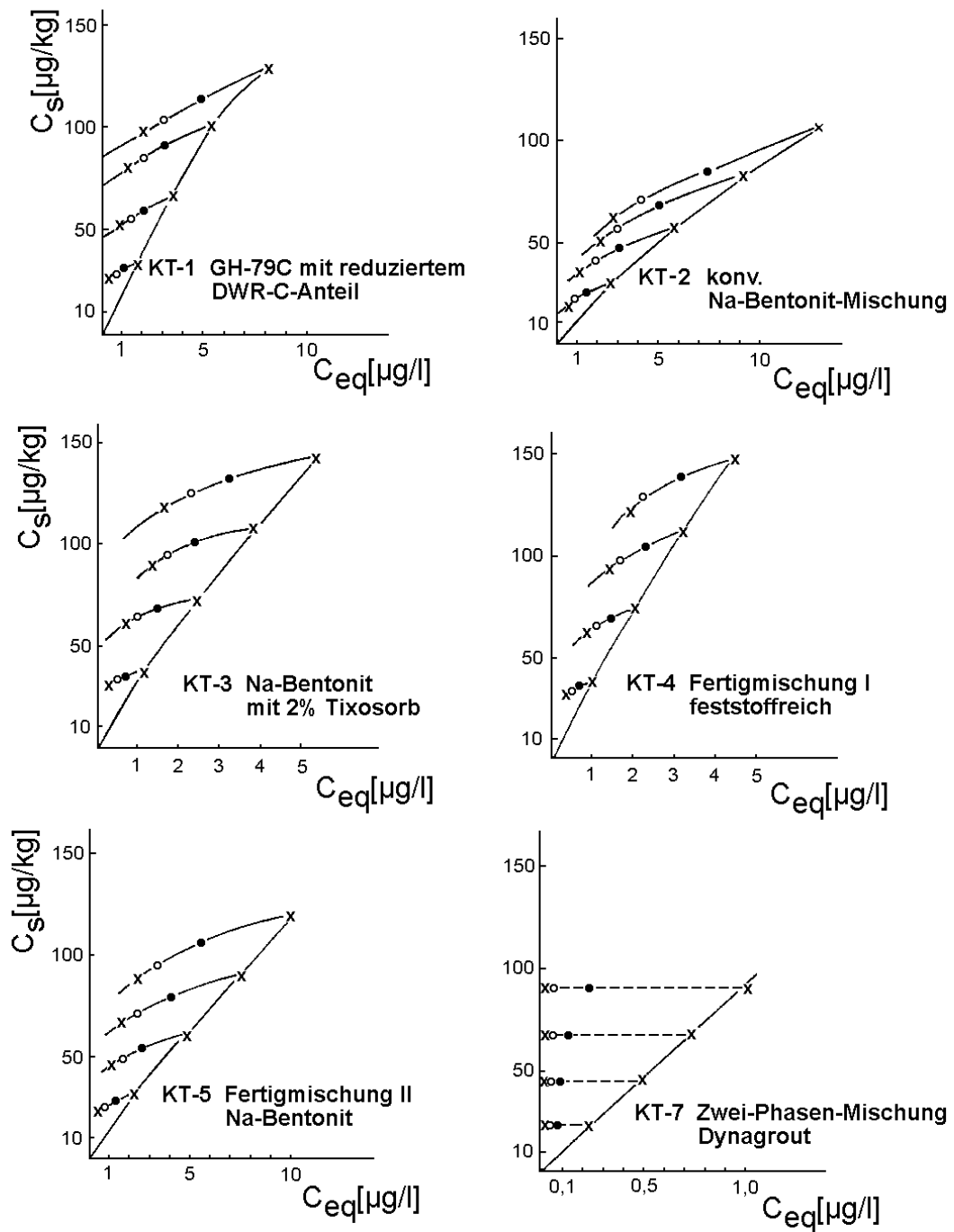


Abbildung 5.6: Konsekutive Desorptionsisothermen für die Sorption und konsekutive Desorption von ^{14}C -Anthracen an 28 Tagen ausgehärteten Dichtwandmassen. C_{eq} = Konzentration des Schadstoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ; C_s = am Feststoff sorbierter Anteil des Schadstoffes.

5.1.1.2 Sorptionskapazität

Solange ein Schadstoff sich in Lösung und nicht in Phase ausbreitet, ergibt sich die maximale Sorptionskapazität der Abdichtungsmaterialien als Produkt der Wasserlöslichkeit und des Verteilungskoeffizienten bei eben dieser Konzentration. Geht man von der Freundlich-Isotherme aus, so berechnet sich die maximal mögliche Sorption zu:

$$C_s = K_F * C_{eq}^{1/n} ; \quad C_{smax} = K_F * WL^{1/n} \quad (5.2)$$

mit C_{smax} als maximal möglicher Sorption [MM^{-1}]; $1/n$ [-] und K [$(L^3M^{-1})^n$] sind die Freundlich-Parameter. WL ist die Wasserlöslichkeit des Schadstoffes [L^3M^{-1}]. Die Wasserlöslichkeiten der geprüften Substanzen betragen:

2,4-D:	550 mg/l
Toluol:	530 mg/l
1,1,2-Trichlorethan:	4 500 mg/l
1,2-Dichlorbenzol:	130 mg/l
Anthracen:	48 µg/l

Soweit die Sorption einer Langmuir-Isotherme folgt, stellt der Langmuir-Parameter Q_0 die maximal mögliche Sorption (Plateau-Wert der Isotherme) dar. Allerdings zeigten die Berechnungen, daß eine Modellierung nach Langmuir in der Regel nur geringe oder keine Signifikanz ergibt.

In Tabelle 5.1 sind die für die untersuchten Schadstoffe und Dichtwandmassen ermittelten maximalen Sorptionswerte C_{smax} ("Sorptionskapazität") wiedergegeben.

Bei **2,4-D** liegen die maximal möglichen Sorptionen wegen der guten Wasserlöslichkeit (530 mg/l) trotz der sehr niedrigen Verteilungskoeffizienten im Bereich um 500 mg/kg Baustoff und somit relativ hoch (Tabelle 5.1). Ein wesentlicher Unterschied zwischen den einzelnen Dichtwandmassen läßt sich nicht erkennen. Dieser Abschätzung liegen die fast linearen Isothermen zugrunde, die sich im Konzentrationsbereich bis 50 mg/l ergeben. Bei Einbezug höherer Konzentrationen wird der Freundlich-Parameter $1/n$ erfahrungsgemäß kleiner und die maximal mögliche Konzentration wäre geringer; in der Größenordnung wird sich jedoch kaum etwas ändern.

Bei **Toluol** liegen die Sorptionskapazitäten im Bereich von 27 bis 820 mg/kg Baustoff. Erwartungsgemäß findet sich die höchste Sorptionskapazität bei der Masse mit dem organisch modifizierten Bentonit, KT 3A. Auch die konventionelle Na-Bentonit-haltige Masse KT 1 besitzt mit 222 mg/kg noch eine vergleichsweise hohe Sorptionskapazität.

Tabelle 5.1: Maximal mögliche Sorption, "Sorptionskapazität", (C_{smax}) nach Freundlich für die geprüften Schadstoffe und Dichtwandmischungen (die Werte für 1,1,2-TCE sind wahrscheinlich zu hoch, siehe Text, und wurden darum in <> gesetzt).

Dichtwandmasse Schadstoff	Freundlich-Parameter		Sorptionskapazität C_{smax} [mg/kg]
	K_F	1/n	
<u>2,4-D</u>			
KT 1	0,65	1,01	376
KT 2	0,93	1,02	574
KT 3	1,18	0,95	643
KT 4	0,58	1,02	350
KT 5	0,57	0,97	231
KT 7	0,10	1,41	279
<u>Toluol</u>			
KT 1	0,16	0,94	58
KT 2	0,41	1,00	222
KT 3	1,61	0,86	355
KT 3A	1,33	1,02	821
KT 4	0,10	1,04	69
KT 5	0,14	0,84	27
KT 6	0,07	1,11	75
KT 7	0,63	0,90	178
<u>1,1,2-Trichlorethan</u>			
KT 1	0,84	1,01	<4080>
KT 2	1,05	0,96	<3330>
KT 3A	1,88	1,04	<11400>
KT 4	0,62	1,06	<4560>
KT 5	0,78	0,98	<3080>
KT 6	1,31	1,00	<5700>

Tabelle 5.1: (Fortsetzung) Maximal mögliche Sorption, "Sorptionskapazität", (C_{smax}) nach Freundlich für die geprüften Schadstoffe und Dichtwandmischungen.

Dichtwandmasse Schadstoff	Freundlich-Parameter		Sorptionskapazität C_{smax} [mg/kg]
	K_F	1/n	
<u>1,2-Dichlorbenzol</u>			
KT 1	3,61	1,00	462
KT 2	3,41	1,01	456
KT 3	18,1	1,06	3150
KT 3A	22,8	1,00	2980
KT 4	3,17	0,96	336
KT 5	2,35	1,01	316
KT 6	3,70	0,96	398
KT 7	1,57	0,95	160
<u>Anthracen</u>			
KT 1	22	0,89	0,69
KT 2	14	0,81	0,32
KT 3	34	0,87	0,99
KT 3A	245	1,00	11,8
KT 4	40	0,90	1,30
KT 5	16	0,89	0,50
KT 6	67	0,71	1,05
KT 7	91	0,93	3,33

Die Sorptionskapazitäten der übrigen Massen für Toluol liegen zwischen 27 und 75 mg/kg, bei KT 7 beträgt sie 175 mg/kg; die Unterschiede dürften wegen der starken Streuung der Sorptionswerte kaum signifikant sein.

Wesentlich höher liegen - rein rechnerisch - die Werte für **1,1,2-Trichlorethan**. Dieser Abschätzung liegen wie beim 2,4-D und beim Toluol allerdings die fast linearen Isothermen zugrunde die sich im Konzentrationsbereich bis maximal 30 mg/l ergeben. Bezieht man höhere Konzentrationen in die Untersuchung mit ein, - die Wasserlöslichkeit von 1,1,2-Trichlorethan beträgt 4 500 mg/l - so ergeben sich erfahrungsgemäß niedrigere Werte für den Freundlich-Parameter 1/n und somit auch wesentlich niedrigere Werte für die maximal mögliche Sorption. Realistisch dürften Kapazitäten im Bereich um 500-1000 mg/kg sein, lediglich bei der vergleichsweise sorptiven Masse KT 3A ist ein Wert von mehreren Gramm/kg plausibel.

Rein qualitativ ergibt sich ein ähnliches Bild wie für Toluol, mit besonders hoher Sorptionskapazität bei der Masse KT 3A. Die Masse KT 2 unterscheidet sich hier allerdings nicht mehr von allen übrigen Massen; die Spanne der berechneten Werte läßt zwischen ihnen keine signifikanten Unterschiede erkennen.

Bei **1,2-Dichlorbenzol** (Wasserlöslichkeit: 130 mg/l) sind dagegen die berechneten Sorptionskapazitäten auch plausibel. Sie zeigen qualitativ wiederum das gleiche Bild wie 1,1,2-Trichlorethan, mit herausragend hohen Kapazitäten bei den Massen KT 3 (3150 mg/kg) und KT 3A (2980 mg/kg) und ansonsten um fast eine Zehnerpotenz geringeren und untereinander nicht signifikant verschiedenen Werten (316 bis 462 mg/kg) bei allen übrigen Massen.

Obwohl **Anthracen** einerseits bei den Versuchen die höchsten Sorptionskoeffizienten ergab, ist andererseits wegen seiner besonders geringen Wasserlöslichkeit die maximal mögliche Sorption mit 0,3 bis 12 mg/kg besonders gering. Auch hier findet sich - wie zu erwarten - die höchste Kapazität bei der Masse KT 3A gefolgt von der Organosilan-gebundenen Masse KT 7.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse zu den Sorptionskapazitäten folgendermaßen bewerten: die Sorptionskapazitäten der Dichtwandmassen für organische Schadstoffe sind insgesamt nur gering, wobei ausgerechnet die sorptiven lipophilen Schadstoffe wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit die geringsten Sorptionskapazitäten besitzen. Letztere Schadstoffgruppe beinhaltet zum Teil Substanzen, die - wie z.B. die PCB oder die Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane - ökotoxikologisch von besonderer Bedeutung sind. Trotz der Tatsache, daß bei ihnen z.T. resistierende Anteile der Sorption zu erwarten sind (s.o.), sind die Kapazitäten zu gering, um eine wesentliche zusätzliche Sicherheit bei der Einkapselung von Altlasten darzustellen. Allerdings bedeutet hohe Sorptivität immer auch erhöhte Retardation und somit bezüglich der Schadstoffausbreitung einen Zeitgewinn. Dies soll im Teil 5.1.2, Schadstofftransportberechnung, besprochen und bewertet werden.

5.1.1.3 Zusammenhang Impedanz - Tortuosität - Sorptivität und Porosität

Üblicherweise wird der Impedanzfaktor der Tortuosität des Materials gleichgesetzt oder ihr überwiegend zugeordnet. Die in den verschiedenen Diffusionstests mit $^{36}\text{Cl}^-$ ermittelten Impedanzen sind außerordentlich niedrig. Während in Lockergesteinen gemessene Tortuositätswerte meist in einem recht engen Bereich zwischen 0,5 und 0,3¹ liegen, werden in dicht gepackten Tonen auch Werte bis zu 0,1 angegeben. Aus Tabelle 5.2 ergeben sich für die Dichtwandmassen Werte zwischen ca. 0,001 und maximal 0,03 und sie sind somit deutlich niedriger.

Tabelle 5.2 In den verschiedenen Diffusions-Versuchsansätzen gewonnene Impedanzfaktoren

Versuchstyp/-methode	KT 1	KT 2	KT 3	KT 3A
ANS-16.01, unkorrigiert	0,008	0,02	0,004	0,01
ANS-16.01, korrigiert	0,02	0,03	0,02	0,02
In-Diffusion, $^{35}\text{Cl}^-$, 0 mg/l inakt. Cl^-	0,003	0,02	0,02	0,02
In-Diffusion, $^{35}\text{Cl}^-$, 1 mg/l inakt. Cl^-	0,003	0,02	0,01	0,01
In-Diffusion, $^3\text{H}_2\text{O}$, nur Grobporen	0,005	0,01	0,02	0,02
In-Diffusion, $^3\text{H}_2\text{O}$, Feinporen	--	0,005	0,007	0,005
Halbzellen, nach van der Sloot	0,03	0,03		
Halbzellen, ausgehärtetes Material	0,0007	0,03	0,02	
Wahrscheinlichster Wert, ohne Sorption	0,005	0,02	0,02	0,02
unter Berücksichtigung der Sorption	0,01	0,03	0,03	0,03

In Tabelle 5.2 sind die aus den verschiedenen Versuchstypen und -berechnungen ermittelten Tortuositäten für die Massen KT 1 bis KT 3A angegeben. Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Versuche bzw. Berechnungsarten, so sind die Impedanzen aus den Versuchen mit $^3\text{H}_2\text{O}$ bei der Berechnungsweise, die nur die ersten Meßwerte berücksichtigte, und in Kapitel 4.2.2.3 als Diffusion in den Feinporen

¹ In der Literatur wird häufig als Tortuosität der Kehrwert der Impedanz angegeben; Berner, 1980 definiert dagegen (wie wiederum andere auch) die Tortuosität als Wurzel aus dem Kehrwert der Impedanz. Im folgenden wird jedoch die Tortuosität als der Impedanz direkt proportional angesehen.

gedeutet wurde, etwa eine Größenordnung geringer als in den anderen Fällen. Offensichtlich wird hier eine Sondersituation erfaßt. Ansonsten ergibt sich ein hohes Maß an wechselseitiger Bestätigung. Zwischen den drei Na-Bentonit-haltigen Massen KT 2, KT 3 und KT 3A lassen sich keine deutlichen Unterschiede erkennen, obwohl bei KT3 A etwa 30 % des Na-Bentonitanteils durch einen Alkylammonium-substituierten Bentonit ersetzt wurde. Diese Modifikation hat also keinen erkennbaren Einfluß auf die Impedanzen. Insgesamt läßt sich als wahrscheinlichster Wert für diese drei Massen eine Impedanz von 0,02 angeben. Die vierte Na-Bentonitmasse in unseren Untersuchungen, die Fertigmischung II, KT 5, wurde nur im ANS-Versuch getestet und ist in Tabelle 5.2 wegen fehlender Vergleichswerte nicht enthalten. Allerdings ergab sie im ANS-Versuch ebenfalls eine Impedanz von 0,02.

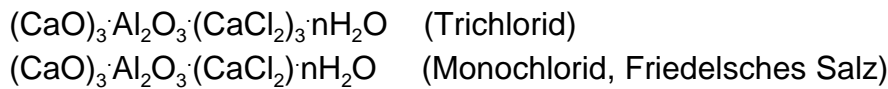
Bei der Masse KT 1 differieren die Einzelergebnisse stärker. Allerdings wurde bei der Halbzellenmethode nach van der Sloot der Versuch mit unausgehärteter Frischmasse angesetzt, so daß die höhere Impedanz durch die zunächst schwache Gefügebildung verursacht sein kann. Auch erhebt sich die Frage, ob die Korrektur im ANS-Versuch das maximal eluierbare Chlorid zutreffend erfaßt hat. Ohne diese beiden Werte beträgt die Spanne 0,0007 bis 0,008, und ein Wert um 0,005 dürfte der wahrscheinlichste sein. Somit besitzt diese feststoffangereicherte Masse KT 1 eine etwa um das 4-fach geringere Impedanz als die Na-Bentonit-haltigen Massen. Im übrigen wurde bei der ebenfalls feststoffreichen Masse KT 4 (Fertigmischung I) im ANS-16.01-Versuch mit 0,002 ebenfalls eine besonders niedrige Impedanz festgestellt. In der gleichen Größe liegt mit 0,003 die Impedanz bei der betonähnlichen Zweitmasse KT 6 mit Kalkmehl und-splitt als Zuschlag (s. Tabelle 4.12).

In der Summe ergeben sich besonders niedrige Impedanzen, bei den Na-Bentonit-gestützten Massen um 0,02 und bei den übrigen, feststoffreicheren Massen um 0,002 bis 0,005. Diese Ergebnisse werden aber durch Untersuchungen von DE GROOT und VAN DER SLOOT, 1992, bestätigt, die ebenfalls Auslaugversuche nach der ANS.16-Norm mit verschiedenen Zementen und Verfestigungsprodukten durchgeführt haben und dabei Tortuositäten zwischen 0,001 und 0,1 ermittelten.

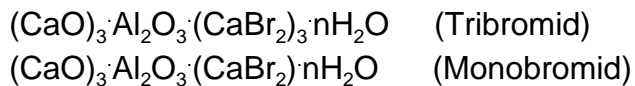
Bei derartig niedrigen Werten muß sicher gestellt sein, daß nicht versuchsbedingte Effekte die Ergebnisse beeinflusst haben. Insbesondere muß auch gefragt werden, ob die Grundvoraussetzung für die Ermittlung der Impedanz erfüllt ist: demnach soll das Bromid- bzw. Chlorid-Anion ein "idealer Diffusionstracer" sein und darf mit den Feststoffen weder reagieren noch von ihm sorbiert werden.

Eine **Reaktion** von Bromid oder Chlorid mit den Bindemitteln während des Hydrationsprozesses könnte zur Bildung schwer löslicher Bromid- bzw. Chloridverbindungen

führen. Für Chlorid ist die Bildung sogenannter Friedelscher Salze mit Zement bekannt. In Analogie zur Bildung von Ettringit oder Monosulfat entsteht:



Die entsprechenden Bromverbindungen müßte demnach folgende Form besitzen:



Das Trichlorid entsteht lediglich bei sehr hohen Chloridzugaben und ist nicht beständig. Das Monochlorid ist dagegen schwer löslich und beständig. Allerdings kann nach RICHARTZ, 1969, Friedelsches Salz erst gebildet werden, wenn kein freies Sulfat vorhanden ist, da sonst immer bevorzugt Ettringit entsteht. Sulfat ist aber als Erstarungsregler in den Bindemitteln enthalten. Daher wird die Bildung Friedelscher Salze für wenig wahrscheinlich gehalten. Darüber hinaus wurde in einigen unserer Versuche Sulfat hinzugegeben, um die Bildung von Friedelschem Salz zu unterdrücken. Wie Tabelle 4.15 zeigt, nahm dadurch die Impedanz noch weiter ab; hätte dagegen die Bildung Friedelscher Salze eine Rolle gespielt, hätte die Impedanz bei Sulfatzugabe zu- und nicht abnehmen sollen.

Als weitere Möglichkeit wäre eine **Chloridsorption** zu betrachten. In einer Arbeit über Transportvorgänge verschiedener Ionen in Beton deutet BRODERSEN, 1982, seine unerwartet niedrige, mit steigendem Gehalt an Hochofenmehl noch weiter abnehmende Chloridmigration als durch Sorption retardiert. Nach Brodersen soll das Chloridanion Hydroxylionen, die sich als Gegenionen in der diffusen Doppelschicht negativ geladener Kolloidteilchen (Zementgel) aufhalten, austauschen. Ein derartiger Anionenaustausch ist jedoch bei den in der Porenlösung zementgebundener Massen herrschenden pH-Verhältnissen ($\text{pH} > 12$) elektrochemisch nicht möglich, es müssen andere Mechanismen wirksam gewesen sein. Auch in unseren Versuchen wurde eine Chloridsorption beobachtet. In den Diffusionsversuchen mit ummantelten Probekörpern (in-Diffusion) und ohne Zudotierung inaktiven Chlorids wurden Sorptionskoeffizienten um 2 bis 3 ml/g gefunden (Tabelle 4.15). Daraus ergeben sich Retardationskoeffizienten von 1,5 (KT 2, KT 3, KT3 A) bis 2,5 (KT 1) mit denen die Ergebnisse der Spalten "ANS-16.01 unkorrigiert", "in-Diffusion, ^{35}Cl , 0 mg/l inakt. Cl" und der beiden Versuche mit der Halbzellenmethode zu multiplizieren sind, um die von der Sorption befreite Impedanz zu erhalten. Damit würde sich folgende Impedanzen ergeben: KT 1 ca. 0,01; KT 2 bis KT 3A ca. 0,03, und sich somit insgesamt das Bild kaum verändern.

Darüber hinaus ist zu fragen, ob weitere retardierende Faktoren in Frage kommen. Als derartige Faktoren werden von BOUTWELL et al., 1986, referiert:

- Ionenaustausch
- reversible chemische Reaktionen
- Fällung/Auflösung
- Ausflockung
- Filtration
- Molekulare Diffusion in blind endende Poren

Die ersten 4 Mechanismen dürften auch im Batch-Versuch mit zerkleinertem Material leicht festzustellen sein und sind wahrscheinlich für das Bromid ohne Bedeutung. Filtration ist ein sorptionsanaloger retardierender Mechanismus, der jedoch nach LUCKNER und SCHESTAKOV, 1991, eine Konvektion voraussetzt, der Diffusionsversuch läuft jedoch ohne jede Konvektion. Die molekulare Diffusion in blind endende Poren wird von dem DVWK, 1989, folgendermaßen eingeordnet: "Darüber hinaus kann der Effekt, der durch dead-end-Poren hervorgerufen wird, durch einen Sorptionsterm beschrieben werden, obwohl dieser Vorgang im eigentlichen Sinn kein Ad- bzw. Desorptionsvorgang ist, sondern ein Transportvorgang, wobei der Austausch mit diesen Bereichen praktisch nur durch molekulare Diffusion stattfindet (BAROVIC, 1979)".

Es zeigt sich somit, daß mit der molekularen Diffusion in blind endende Poren ein sorptionsanaloger, nur von der Geometrie des abgebundenen Materials abhängiger Mechanismus denkbar wäre, der zu der extrem niedrigen Impedanz beigetragen haben könnte. Wenn aber dadurch der "Sorptionskoeffizient" größer als 0 wird, dann gehen als weitere Einflußgrößen die Trockendichte und die **Porosität** in den Retardationskoeffizienten und somit in die Impedanz ein (siehe Formeln 2.22 und 2.23). Die Trockendichte ist leicht zu bestimmen und relativ wenig variabel. Die Porosität wird meist dem volumetrischen Wassergehalt gleichgestellt. Tatsächlich läßt sich differenzieren in den abflußwirksamen Porenraum und dem nicht abflußwirksamen Porenraum, wobei letzterer wiederum einen Teil umfaßt, der für den diffusiven Transport zur Verfügung steht (z.B. der Haftwasserfilm an den Feststoff/Wasser-Grenzflächen) sowie den Porentotraum, der zwar Wasser enthält, der aber nicht mit dem übrigen Porensystem kommuniziert. Schließlich sind zu diesem Porentotraum auch jene Bereiche zu rechnen, die so kleine Porendurchmesser besitzen, daß ein Transport der Moleküle durch sie nicht möglich ist. Gerade bei den besonders dichten Massen ist durchaus denkbar, daß nur ein Bruchteil des Porenraumes tatsächlich transportwirksam ist. Dies würde aber (vorausgesetzt $K_p > 0$) zu großen Retardationskoeffizienten führen und könnte ebenfalls zu den geringen Impedanzen beigetragen haben.

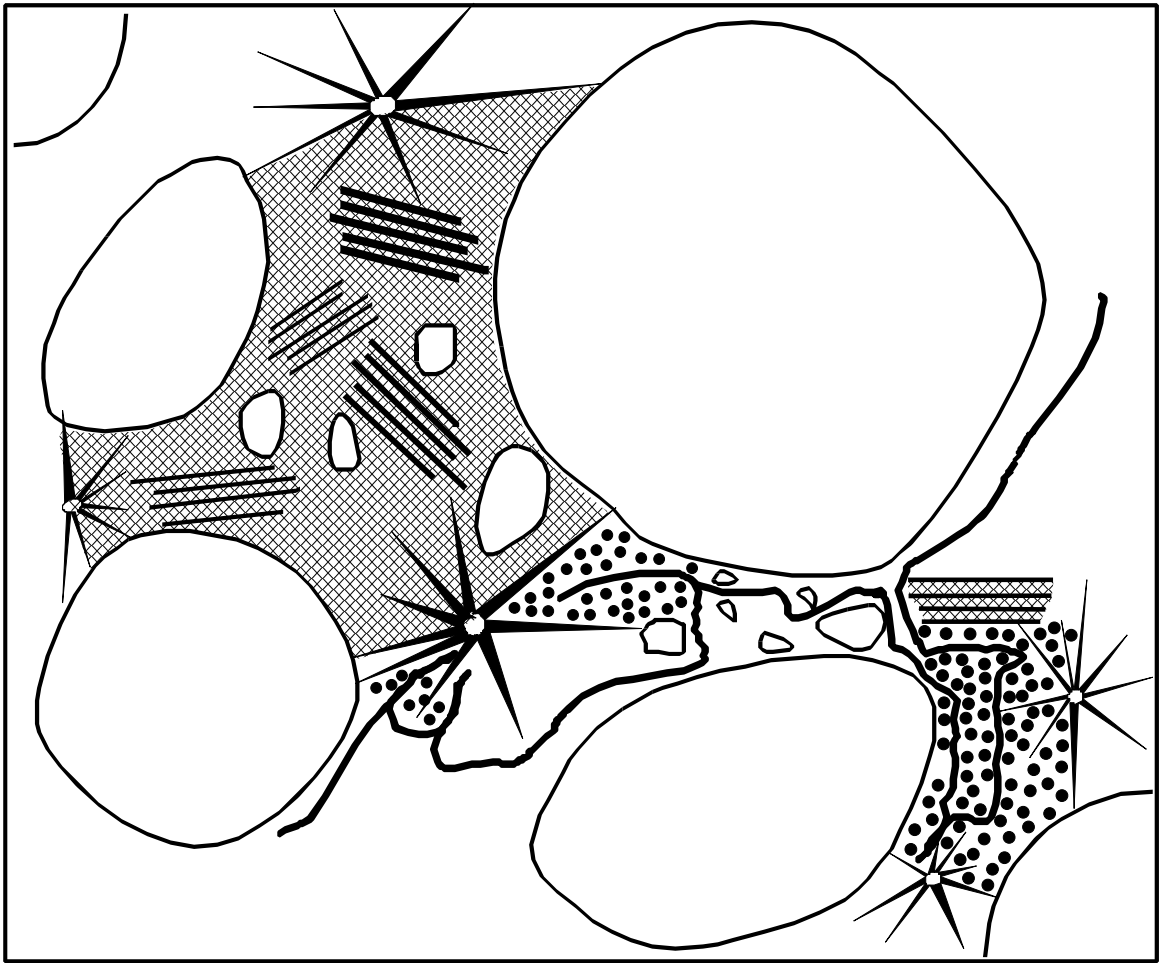


Abbildung 5.7 Schematische Darstellung zu diffusiven Migration im Dichtwandgefüge. Ein Teil der Hohlräume ist z.B. durch Hydratationsprodukte des Zements (sternförmige Gebilde) versperrt und stellt Porentrüme (kreuzschraffiert) dar. Weitere Porenbereiche stellen blind endende Porenschläuche dar (gepunktet). Für größere oder negativ geladenen Moleküle sind die Tonmineralzweischichten (parallele Linien, zusätzlich kreuzschraffiert) ebenfalls unzugänglich

Tatsächlich ließ sich zeigen, daß bei der Chloriddiffusion und der Masse KT 1 lediglich ca. 40 bis 65 %, bei den Na-Bentonithaltigen Massen KT 2 bis KT 3A um 50 % des volumetrischen Wassergehaltes als diffusionswirksamer Porenraum zur Verfügung steht. Bei den Versuchen mit $^3\text{H}_2\text{O}$ waren die Werte noch geringer, wobei sich bei den Na-Bentonit-Massen zwei Porensysteme zeigen ließen. In etwa 4-8 % des volumetrischen Wassergehaltes findet eine relativ rasche diffusive Ausbreitung des tritiierten Wassers statt. Dagegen folgt eine zweite Diffusionsfront stark verzögert nach, erfaßt aber etwa 20 bis 30 % der volumetrischen Wassergehaltes. Die beiden entsprechen-

den Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um einen Faktor von 3 bis 5. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch LAI und MORTLAND, 1968, bei der Untersuchung der Ionendiffusion in Tonen. Sie stellten jeweils einen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten für eine externe Diffusion an äußeren Oberflächen und eine interne Diffusion im Zwischenschichtraum der Tonminerale fest, wobei der externe um das fünffache größer ist als der interne. Es gibt demnach bei aufweitbaren Dreischichttonmineralen mindestens zwei Diffusionswege: einen durch den Porenraum entlang der Tonoberflächen und einen durch die Tonmineralzwischenschicht (WAGNER, 1992). Sicherlich ist ein Dichtwandgefüge komplexer strukturiert als ein reiner Ton; allerdings ist die Übereinstimmung der Phänomene bis hin zu den Faktoren von ca. 5 zwischen den beiden Diffusionskoeffizienten sehr weitgehend.

Beim Diffusionsversuch nach ANS-16.1 wird der Schadstoff - wie oben dargelegt - dem Anmachwasser beigegeben. Während der Aushärtung kann somit ein Teil der Schadstoffe auch in den entstehenden Porentoträumen gefangen werden. Dieser Anteil müßte bei der Ermittlung der Impedanzfaktoren bzw. der Diffusionskoeffizienten in Abzug gebracht werden, da er nicht an den Transportvorgängen teilhaben kann, ist jedoch weitgehend unbekannt. Bei den Diffusionsversuchen mit Bromid wurden bei den Na-Bentonithaltigen Massen KT 2, KT 3, KT3A und KT 5 während des 14-tägigen Diffusionsversuches nahezu das gesamte Bromid in das Wasser eluiert, zumindest bei diesen Massen und bezüglich Schadstoffen des Moleküldurchmessers des Bromids ist also kein nennenswerter Porentotraum vorhanden.

Die Geometrie der Poren spielt eine dominante Rolle für die Impedanzfaktoren bzw. die Tortuosität. In Gewässersedimenten berechneten IVERSEN und JØRGENSEN, 1993, eine direkte empirische Beziehung zwischen Porosität und Tortuosität.

Die Bedeutung weiterer geometrischer Faktoren zeigen auch die Ergebnisse von KROOß, 1985. Der Autor untersuchte die Diffusion von Methan durch Ton aus Erdöl-Lagerstätten. Dabei zeigte sich eine starke Anisotropie: längs zu ihrer ursprünglichen Lagerungsrichtung ausgerichtete Tonproben wurden bis zu 10 mal schneller diffusiv durchdrungen, als quer zur Lagerungsrichtung ausgerichtete Proben.

Bekannt ist auch der starke Einfluß des Wassergehaltes auf die Tortuosität. So nimmt nach NYE 1979 der Impedanzfaktor im Ton von 0,3 bei 40 Vol-% Wassergehalt auf 0,09 bei 25 Vol% ab.

In Dichtwand-Baustoffen sind niedrige Tortuositäten durchaus plausibel. Ein Dichtwandgefüge besteht aus Subsystemen verschiedener Ordnung, wobei die Zwischenräume größerer Partikel mit feinerkörnigem Material gefüllt sind, dessen Zwischenräume wiederum feineres Material enthält usw. Auf diese Weise entstehen besonders

dichte Materialien (Abbildung 5.8). Bei einem derartigen System n-ter Ordnung muß auch die Tortuosität in ca. n-ter Potenz abnehmen. Dabei können theoretisch leicht plausible Impedanzen in der Größenordnung der von uns gemessenen Werte errechnet werden.

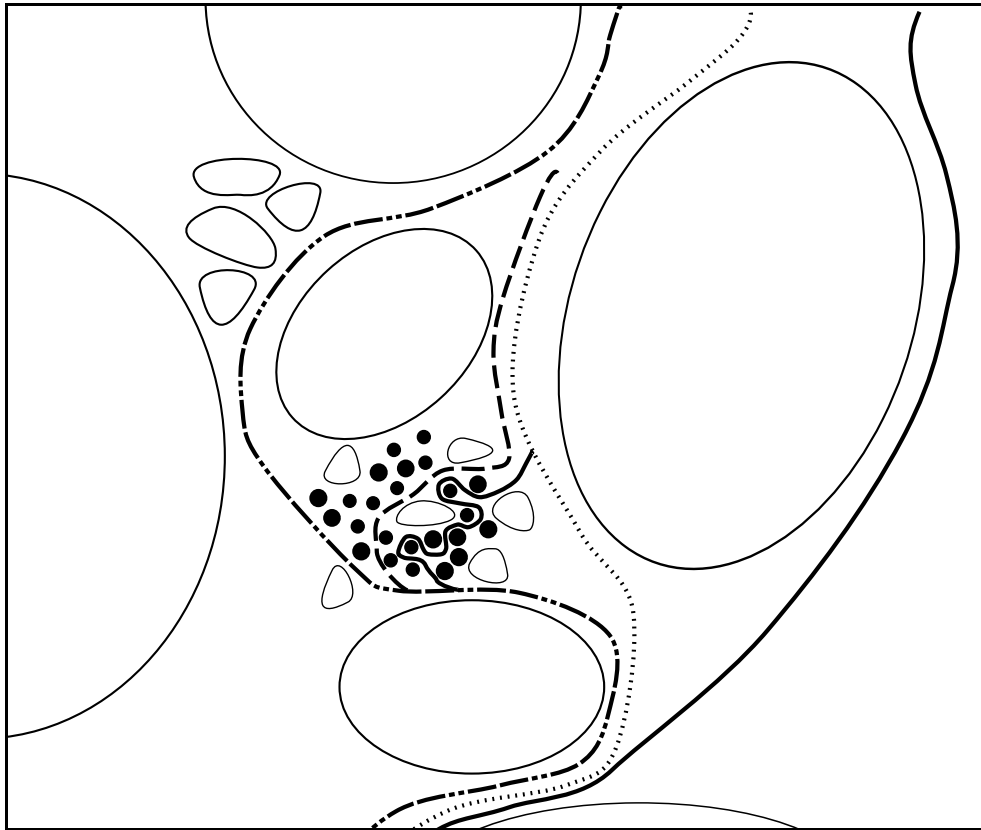


Abbildung 5.8 Schematische Darstellung zur Tortuosität in einem System n-ter Ordnung. Die Zwischenräume größerer Partikel sind mit feinerkörnigem Material gefüllt, dessen Zwischenräume wiederum feineres Material enthält usw. Dementsprechend addieren sich die Umwegigkeiten um die Partikel verschiedener Ordnung auf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

1. Die mit Bromid als Diffusionstracer gemessenen Impedanzen sind im Vergleich zu Lockergesteinen extrem niedrig, liegen aber für zementgebundenen Massen in ihrer Größenordnung in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren.
2. Als Ursache für die extrem niedrigen Impedanzen kommen Reaktivität (Bildung Friedelscher Salze) nach aller Voraussicht nicht in Betracht. Dagegen wurde

Chloridsorption nachgewiesen, deren Einfluß auf die Impedanz allerdings nur gering war.

3. Mit der molekularen Diffusion in blind endende Poren ist ein sorptionsanaloger, nur von der Geometrie des abgebundenen Materials abhängiger Mechanismus denkbar, der stark retardierend wirken könnte.
4. In die Retardation und somit die Impedanz geht bei sorptiven Substanzen auch der transportwirksame Porenraum mit ein. Dabei sind etwa 20 bis 50 % des volumetrischen Wassergehaltes als diffusionswirksamer Porenraum anzusehen.
5. Schließlich kann durch Einschluß des Bromids bzw. Chlorids in Porentoträume, die nicht mit dem übrigen Porensystem korrespondieren, in Analogie zu einer "irreversiblen Bindung" eine rechnerisch zu niedrige Impedanz erhalten werden.

Fazit: Der aus dem Bromid- oder Chlorid-Diffusionsversuch ermittelte Impedanzfaktor kann also neben der Tortuosität weitere retardierende Einflüsse, insbesondere sorptionsanaloger Art und Auswirkungen des tatsächlich vorhandenen transportwirksamen Porenraums enthalten. Insgesamt sind aber die niedrigen Impedanzen für die Dichtwandmassen auf Grund ihres Gefüges durchaus plausibel.

5.1.1.4 Vergleich der Schadstoffretardation aus den Sorptionsversuchen und den Diffusionsversuchen

Aus dem oben in der Formel 2.23 angegebenen Zusammenhang zwischen den apparenten Diffusionskoeffizienten und den Retardationskoeffizienten lassen sich auch aus den Diffusionsversuchen die Retardationskoeffizienten berechnen:

$$R = \frac{D_0 \cdot \gamma}{D_a} = \frac{D_{eff}}{D_a} \quad (5.3)$$

In Tabelle 5.3 sind als Berechnungsbeispiel die Retardationskoeffizienten für 1,2-Dichlorbenzol und für die untersuchten Dichtwandmassen angegeben. Weiterhin enthält die Tabelle die aus den Diffusionsversuchen nach ANS-16.01 ermittelten Retardationsfaktoren für 1,2-Dichlorbenzol. Dabei wurde für das Porenvolumen der volumetrische Wassergehalt angenommen.

Tabelle 5.3: Berechnung der Retardationsfaktoren für die Dichtwandmassen KT 1 bis KT 6 am Beispiel des 1,2-Dichlorbenzols. ρ_d : Trockendichte des Materials, Θ : volumetrischer Wassergehalt (hier als Porenvolumen angenommen), K_p^* : Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser, R: Retardationskoeffizient, $R = 1 + \rho_d/\Theta \cdot K_p$

Dichtwand-Masse	ρ_s (t/m ³)	ρ_d (t/m ³)	Θ (-)	Sorptionsversuch		Diffusions- versuch R^*
				K_p (ml/g)	R	
KT 1	1,31	0,52	0,79	3,6	3,4	830
KT 2	1,15	0,27	0,88	3,4	2,0	150
KT 3A	1,12	0,27	0,85	22,8	8,2	80
KT 4	1,32	0,54	0,78	3,2	3,2	90
KT 5	1,14	0,26	0,88	2,4	1,7	800
KT 6	2,09	1,72	0,37	3,7	18,2	190

Tabelle 5.4: Sorptionskoeffizienten K_p , Retardationskoeffizienten R, effektive Diffusionskoeffizienten D und Diffusionskoeffizienten in Wasser für verschiedene Substanzen und die Dichtwandmischung KT 1; zusätzlich aus den Diffusionsversuchen berechnete Retardationskoeffizienten R^* , und Tortositäten γ^* .

Parameter	2,4-D	Toluol	1,1,2-Tri- chlorethan	1,2-Di- chlorbenzol	Anthracen	Bromid
K_p (gem.)	0,7	0,14	0,8	3,6	21,9	n.b.
R	1,5	1,1	1,5	3,4	15,4	(1)
D_a (gem.)	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
D_0	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$2,08 \cdot 10^{-9}$
R^*	16	2,3	360	830	1450	(1)
γ^*	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$

In der Tabelle 5.4 sind die aus den Sorptionsversuchen und aus den Diffusionsversuchen für alle untersuchten Schadstoffe ermittelten Retardationsfaktoren am Beispiel der Masse KT 1 angegeben. Dabei wurde wie oben für das Porenvolumen der volumetrische Wassergehalt angenommen und als Impedanzfaktoren diejenigen aus den Bromid-Diffusionsversuchen eingesetzt.

Die aus den Sorptionsversuchen gewonnenen Retardationskoeffizienten sind für Toluol und 1,1,2-Trichlorethan nur gering, beim 1,2-Dichlorbenzol erreicht der Retardationskoeffizient mit Werten um 2-8 allenfalls mäßige Werte. Lediglich beim sorptiven Anthracen findet sich eine bedeutsamere Retardation ($R=15,4$).

Beim Vergleich der aus den Sorptionsversuchen und den Diffusionsexperimenten gewonnenen Retardationskoeffizienten R bzw. R^* zeigt sich, daß lediglich bei Toluol die Retardationskoeffizienten aus dem Sorptions- und dem Diffusionsversuch in der gleichen Größenordnung liegen. In den anderen Fällen liegt mindestens eine Größenordnung zwischen den Ergebnissen der beiden Versuchstypen.

Es ist somit festzustellen, daß der diffusive Transport der Schadstoffe bei der gewählten Versuchsanordnung wesentlich stärker behindert wird, als aus den Sorptionskoeffizienten und den Tortuositäten abzuleiten ist. Folgende Erscheinungen könnten diese starken Diskrepanzen erklären:

Beim Sorptionsversuch wurden für 1,1,2-Trichlorethan und für 1,2-Dichlorbenzol deutliche resistierende Anteile der Sorption festgestellt. Derartige "irreversibel" gebundene Schadstoffe stehen für die diffusive Ausbreitung nicht mehr zur Verfügung, sie sind als "immobile" Schadstoffspezies anzusehen.

Für die Diffusionsversuche nach ANS 16.01 wurden die organischen Schadstoffe bereits mit dem Anmachwasser zugesetzt. Dabei kommt entweder eine chemisch-physikalische oder aber eine starke mechanische Einbindung der Schadstoffe während der 28-tägigen Aushärtephase der Dichtwandmassen vor dem eigentlichen ANS-16.1-Versuch in Frage, so daß eine Mobilisierung eines überwiegenden Teils der Schadstoffe nicht möglich ist. Für diese Deutung spricht die Tatsache, daß nach dem Diffusionsversuch aus dem aufgemörserten Material mit dem normalerweise für diese Schadstoffe gut wirksamen Lösemittel Ethanol z.T. nur ein Bruchteil der verbliebenen Aktivität zu extrahieren war und der weitaus überwiegende Anteil erst mit der Verbrennung erfaßt wurde.

Für eine starke mechanische Einbindung gab es bereits bei der Bromid-Diffusion Hinweise. Die dort genannten nicht kommunizierenden Poren-Toträume definieren sich auch in Relation zur Molekülgröße des migrierenden Schadstoffes und umfassen alle

Bereiche mit Porendurchmessern, die kleiner sind, als diejenigen, die der Schadstoff für seine Fortbewegung erfordert. Trichlorethan und Dichlorbenzol sind wegen der großen Cl-Atome auch relativ große Moleküle mit Durchmessern um ca. 10 Å. Somit stehen z.B. sämtliche Tonmineral-Zwischenschichten als transportwirksamer Porenraum nicht mehr zur Verfügung. Auch könnten durch die Hydratation des Bindemittels zahlreiche Poren mit Ausgängen, die kleiner sind als zur Fortbewegung erforderlich, entstanden sein. Dies könnte zu einem noch wirksameren Einschluß geführt haben als bei dem vergleichsweise kleinen Bromid-Anion. Allerdings ist die Porengeometrie der untersuchten Dichtwandmassen nicht näher bekannt. Das übliche Verfahren zur Bestimmung von Porengrößen, die Quecksilberporosimetrie, versagt in den hier diskutierten Größenbereichen.

Als Fazit ist somit festzustellen, daß der diffusive Transport der Schadstoffe bei der gewählten Versuchsanordnung wesentlich stärker behindert wird, als aus den Sorptionskoeffizienten und den Tortuositäten abzuleiten ist. Dies wird auf eine chemisch-physikalische oder aber eine starke mechanische Einbindung der Schadstoffe in nicht kommunizierende Porenräume zurückgeführt.

5.1.2 Schadstofftransport

5.1.2.1 Einfluß der Einzelparameter

Dem Einfluß der Einzelparameter auf den Schadstofftransport durch eine Dichtwand soll in folgender Weise nachgegangen werden:

Die Berechnung des Schadstofftransportes erfolgt nach einem eigenen Programm (RWCOLD), welches aus dem Programm MSCOLDEG von UCHRIN und LEWIS, 1988, weiter entwickelt wurde. Zugrunde liegen der Berechnung die Gleichung nach Formel 2.8 für die eindimensionale Schadstoffausbreitung und die oben genannten Anfangs- und Randbedingungen. Ausgegangen wird von stationären Strömungsverhältnissen. Die Quellkonzentration sei über den betrachteten Zeitraum konstant. Als weitere vereinfachende Annahme wird davon ausgegangen, daß an der Stelle x keine Schadstoffverdünnung z.B. durch seitlich zuströmendes schadstofffreies Wasser erfolgt. Ausgegeben wird jeweils, zu welcher Zeit der Bruchteil C/C_0 der Quellkonzentration C_0 an der Stelle x auftritt.

Es werden bei allen Berechnungen folgende drei Fälle betrachtet:

1. Der hydraulische Gradient sei 1, der Grundwasserstand innerhalb der Umschließung somit höher als derjenige außerhalb. Dieser Fall soll zwar durch eine entsprechende Wasserhaltung vermieden werden, wird aber trotzdem betrachtet, um auch den Fall des Versagens der Wasserhaltung mit dem Extremfall eines Aufstaus im Umschließungsinneren als besonders ungünstigen Fall mit einzubeziehen.
2. Der hydraulische Gradient sei 0, die Schadstoffausbreitung kann ausschließlich durch Diffusion erfolgen.
3. Der Grundwasserstand innerhalb der Umschließung ist durch eine entsprechende Wasserhaltung dauernd niedriger als außerhalb, als Gradient (bzw. "Gegengradient" oder "Inversgradient") wird -1 angenommen.

Als Modellfall wird die Dichtwandmasse KT 1 und als Schadstoff Toluol herangezogen. Soweit nicht jeweils ein Einzelparameter variiert wird bzw. weitere Angaben im Text gemacht werden, gelten grundsätzlich folgende Angaben:

Durchlässigkeitsbeiwert	K_f	$2 \cdot 10^{-11}$ m/s
Hydraulischer Gradient	i	1, 0, -1
Dicke der Dichtwand	x	1 m
Porosität	n_e	0,8
Trockendichte	ρ_d	0,52 kg/l
Tortuosität	τ	0,0076
Diffusionskoeffizient	D_o	$8 \cdot 10^{-6}$ cm ² /s
Dispersivität	α	0 cm
Sorptionskoeffizient	K_p	0,14 ml/g
Reaktionskoeffizient	K	0 s ⁻¹

Der Einfluß des **Durchlässigkeitsbeiwertes** ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Wie zu erwarten ergibt sich bei $i=1$ eine sigmoide Kurvenschar mit zunehmenden Durchbruchzeiten bei abnehmenden Durchlässigkeiten. Mit abnehmender Durchlässigkeit wird der Transport zunehmend durch die Diffusion bestimmt, und die Kurvenverläufe werden flacher; bei einer Durchlässigkeit von 10^{-12} m/s deckt sich die Kurve fast vollständig mit einer reinen Diffusionskurve bei $i=0$, wie sie z.B. der Abbildung 5.13 (unten) entnommen werden kann. Bei $i=0$ ergibt sich die reine Diffusionskurve und die Durchlässigkeit hat naturgemäß keinerlei Einfluß auf den Schadstofftransport. Dieser Fall ist daher auch nicht dargestellt. Bei $i=-1$ findet ausschließlich eine dem

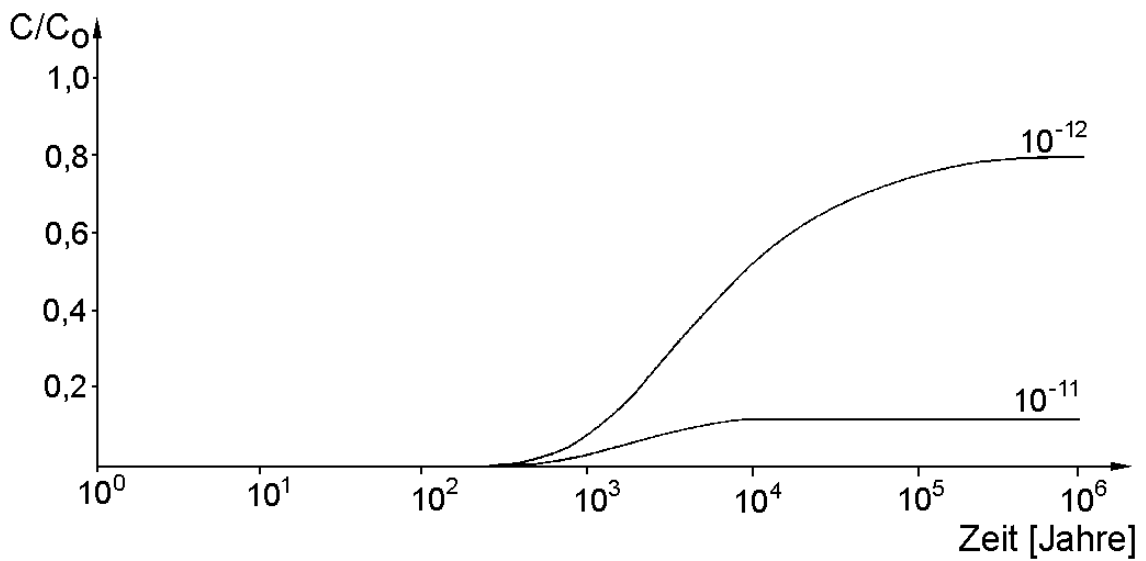
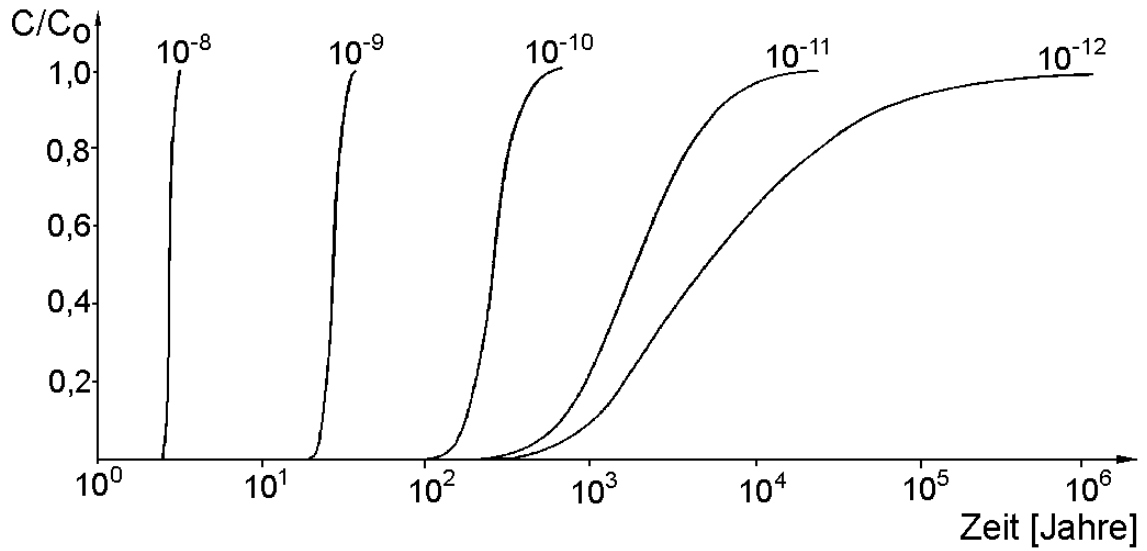


Abbildung 5.9: Einfluß des **Durchlässigkeitsbeiwertes** auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

konvektiven Transport entgegengerichtete Diffusion statt. Die entgegengerichtete Konvektion bewirkt, daß die maximale Konzentration $[C/C_o]_{\max}$ mit zunehmender Durchlässigkeit immer kleiner wird. Bereits bei $K_f > 10^{-10}$ m/s ist unter den gewählten Bedingungen praktisch kein Schadstofftransport mehr möglich. Es ergibt sich also die Situation, daß gerade die besonders gering durchlässigen Materialien in Hinblick auf den diffusiven Gegentransport eher nachteilig sind.

Die Variation der **Retardationskoeffizienten** führt, wie Abbildung 5.10 zeigt, zu einer parallel laufenden Kurvenschar, wobei mit zunehmendem R auch die Zeit bis zum Auftreten einander entsprechender Konzentrationen zunimmt. Die Kurvenschar verläuft im Fall $i=0$ wesentlich flacher, der qualitative Einfluß ist jedoch derselbe wie bei $i=1$, da R rechnerisch in die apparente Diffusivität eingeht. Auch im Fall $i=-1$ ergibt sich eine parallellaufende Kurvenschar, die sich vom Fall $i=0$ insofern unterscheidet, daß sich durch den konvektiven Gegentransport naturgemäß ein kleineres $[C/C_o]_{\max}$ einstellt.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß eine hohe Sorptivität zwar als zusätzliche Sicherheit den Durchbruch verzögern kann, ihn aber nicht unterbindet und auch bei einem Gegengradienten keinerlei Einfluß auf die maximal auftretende Konzentration hat.

Die Diffusivität D_o der untersuchten organischen Schadstoffe im Wasser liegt in einem engen Bereich um $7 \cdot 10^{-6}$ cm^2s^{-1} und ist insofern für die Berechnung wenig interessant. In die Berechnungen geht auch stets das Produkt aus **Tortuosität** und Diffusionskoeffizient, $D_{\text{eff}} = D_o \cdot \tau$, ein, daher wurde in Abbildung 5.11 die Tortuosität variiert. Bei konstanter Retardation entspricht die Kurvenschar bei zunehmender Tortuosität somit dem Ergebnis zunehmender effektiver Diffusivität.

Bei $i=1$ zeigt sich, daß bei großem τ der Transport relativ unbehindert, aber überwiegend diffusiv erfolgt. Der Durchbruch findet relativ frühzeitig statt, die Durchbruchkurve verläuft allerdings ziemlich flach. Mit zunehmender Tortuosität überwiegt der konvektive Anteil, die Kurve verläuft steiler, insgesamt erfolgt der Durchbruch später. Bei $i=0$ findet sich wieder die reine Diffusions-Kurvenschar, die sich in gleicher Form bereits bei variierten Retardationskoeffizienten ergeben hat. Bei inversem Gradienten, $i=-1$, ergibt sich eine ähnliche Kurvenschar wie bei $i=0$, wobei allerdings mit kleiner werdender Tortuosität auch das Verhältnis $[C/C_o]_{\max}$ abnimmt. In Abbildung 5.12 ist $[C/C_o]_{\max}$ in Abhängigkeit von der Tortuosität dargestellt. Im Gegensatz zur Sorptivität, die bei einem Gegengradienten keinen Einfluß auf die Maximalkonzentration hat, kann also der Schadstofftransport in diesem Fall durch eine möglichst geringe Tortuosität theoretisch unterbunden werden.

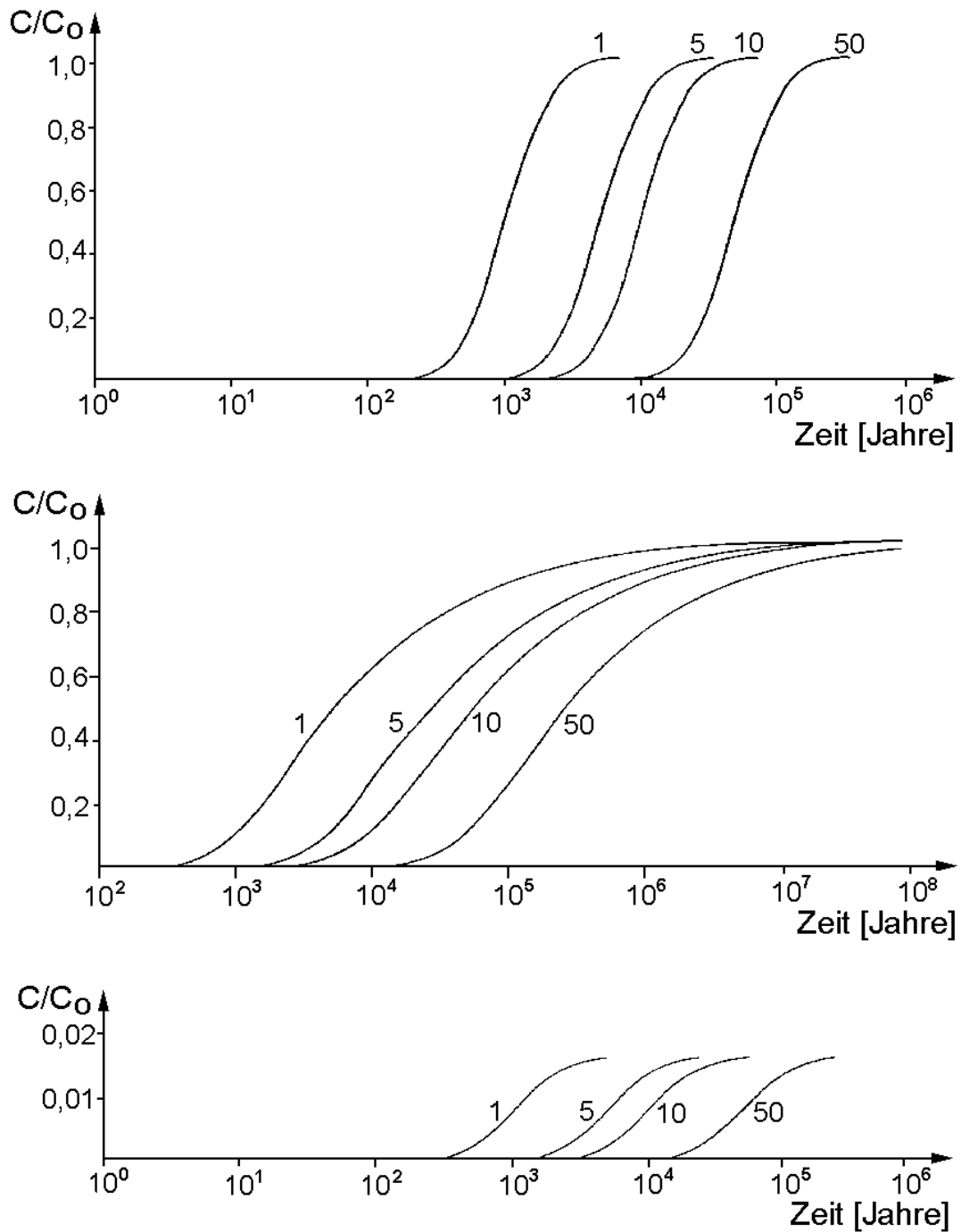


Abbildung 5.10: Einfluß des **Retardationskoeffizienten** auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben), 0 (Mitte) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

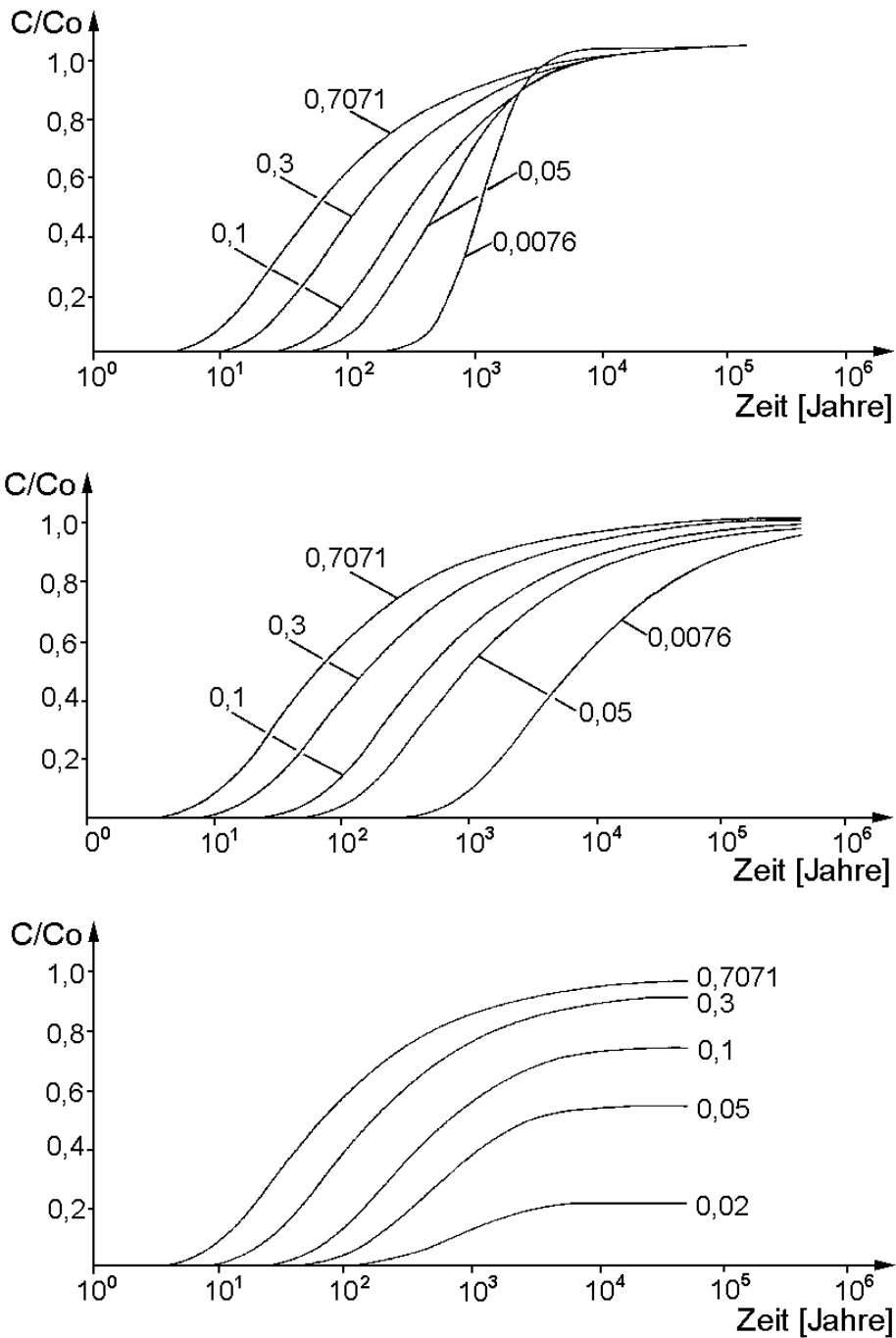


Abbildung 5.11: Einfluß der **Tortuosität** auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben), 0 (Mitte) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

Ein weiterer Faktor, der über den Retardationskoeffizienten in die effektiven Diffusionskoeffizienten eingehen kann, ist die **Porosität**. Sie geht umgekehrt proportional auch in die Abstandsgeschwindigkeit ein. Bei dem Retardationskoeffizient ($R=1+\rho_d/n_e \cdot K_p$) ist jedoch in dem Fall, daß $K_p=0$ ist, die Porosität ohne Auswirkung. Da also in diesem Fall die Porosität nur auf die Abstandsgeschwindigkeit einwirkt, muß die Darstellung des Einflusses der Porosität (Abbildung 5.13) sowohl bei gleichgerichteten als auch bei inversen Gradienten derjenigen der Durchlässigkeitsbeiwerte gleichen. Im Fall daß die Sorptivität größer als 0 ist, $K_p > 0$, (in Abbildung 5.14 wurde der Fall $K_p = 10$ dargestellt) finden sich bei $i=1$ als gegenläufige Effekte mit zunehmender Porosität eine abnehmende Retardation aber ebenfalls eine Abnahme der Porenwassergeschwindigkeit. Die Effekte heben sich gegenseitig weitgehend auf, lediglich die Kurven verlaufen etwas unterschiedlich steil. Die Porosität ist also unter diesen Umständen ein relativ unsensibler Parameter. Bei $i=0$ ergibt sich wie bei der Variation der Retardation oder der Tortuositäten wieder die typische Kurvenschar für variierte effektive Diffusivitäten. Bei $i=-1$ (in Abbildung 5.13 nicht dargestellt) wirkt sich die Porosität wesentlich stärker auf den konvektiven als auf den diffusiven Transport aus, so daß bei gering erniedrigten Porositäten bald sehr kleine, rechnerisch nicht mehr darstellbare Maximalwerte $[C/C_0]_{\max}$ auftreten

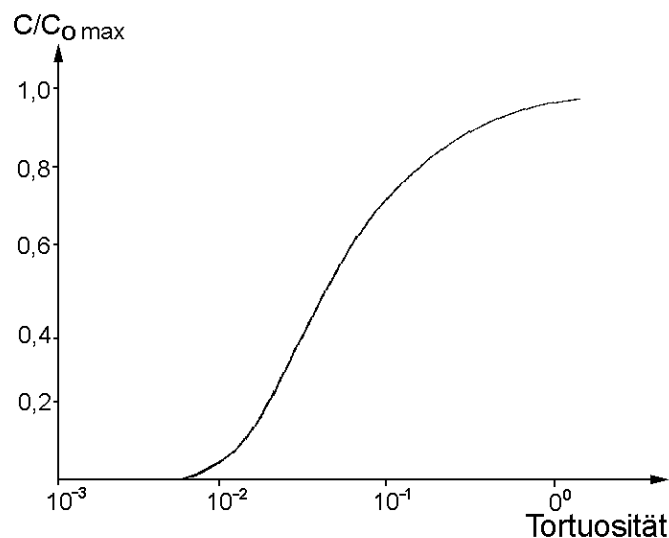


Abbildung 5.12: Maximal unter den Modellbedingungen bei einem hydraulischen Gradienten -1 an der Außenwand der Umschließung auftretende Konzentrationen, angegeben als C/C_0 , dem Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Tortuosität.

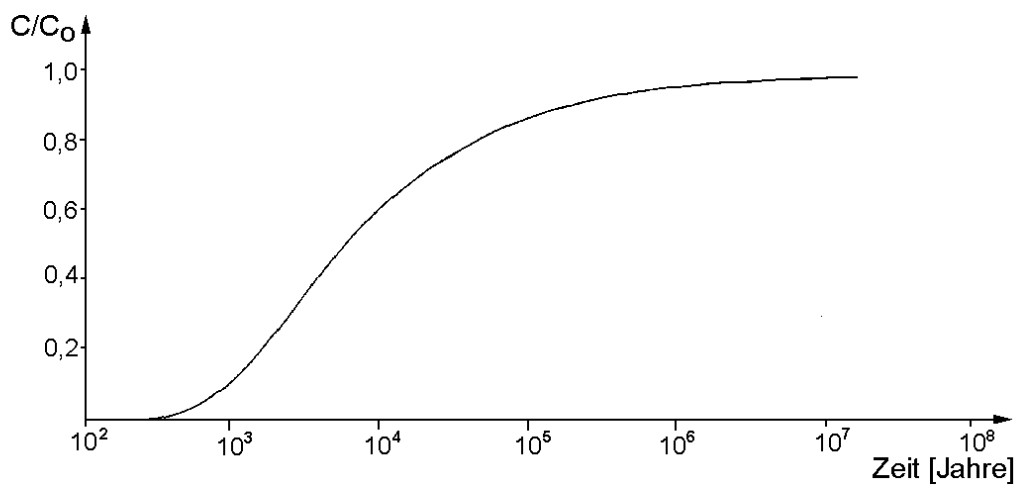
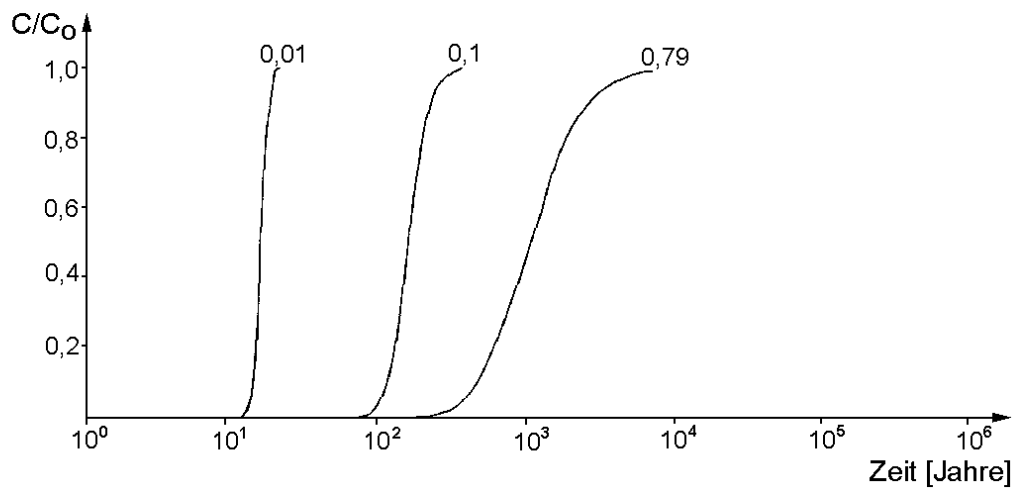


Abbildung 5.13: Einfluß der **Porosität** bei $K_p = 0$ auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben) und 0 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

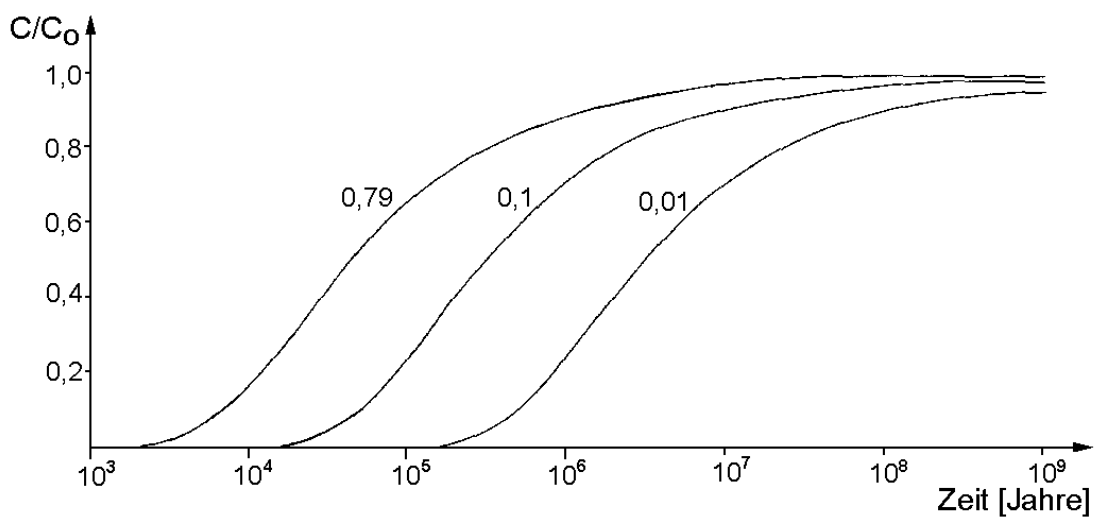
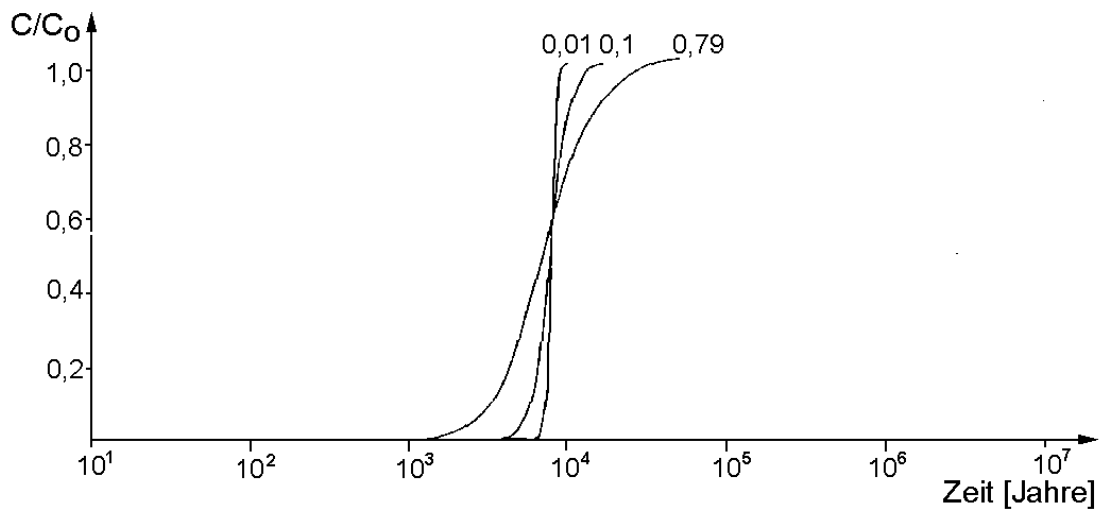


Abbildung 5.14: Einfluß der **Porosität** bei $K_p = 10$ auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben) sowie 0 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

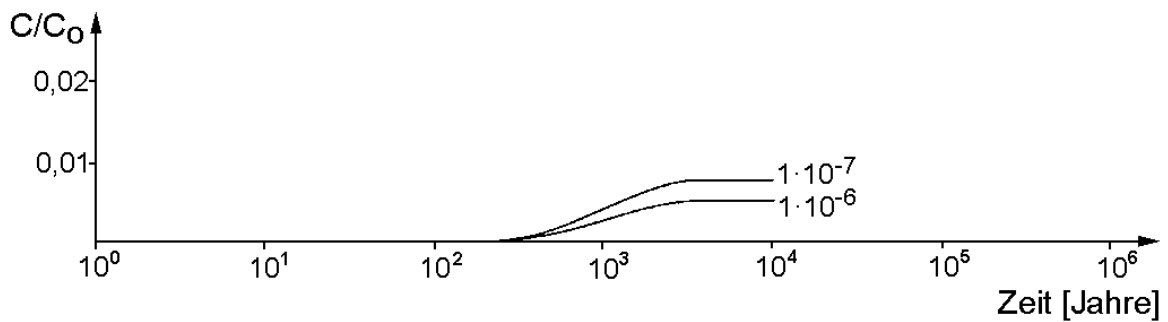
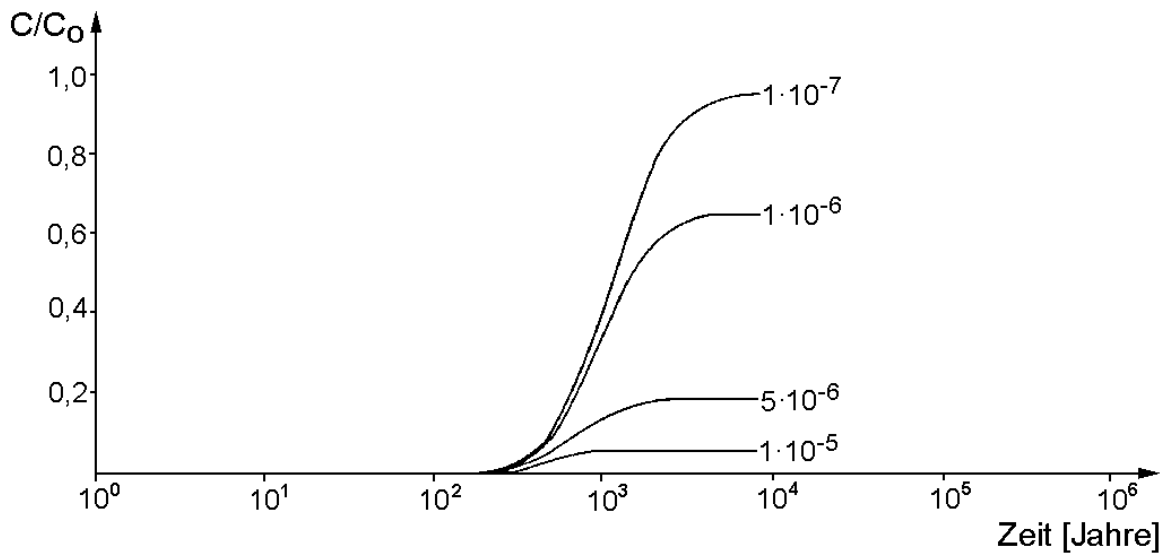


Abbildung 5.15: Einfluß der **Reaktivität** (Abbaukoeffizienten 1. Ordnung) auf den Transport von Toluol durch eine Dichtwand bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 5.15 auch der Einfluß der **Reaktivität** dargestellt. Bei den unter den angenommenen Bedingungen großen Zeiträumen für den Schadstofftransport genügen bereits extrem geringe Abbaukoeffizienten, um einen Schadstofftransport mit oder ohne Gradienten zum Erliegen zu bringen.

5.1.2.2 Schadstoffausbreitungsberechnung für die untersuchten Dichtwandmassen.

In gleicher Weise wie bei der Prüfung der Einzelfaktoren wurde auch die Ausbreitung für die untersuchten Dichtwandmassen berechnet. Dabei wurde die Betrachtung auf **Toluol** als Schadstoff beschränkt, da dieser die geringste Sorptivität zeigte und somit für eine worst-case-Betrachtung am geeignetsten ist. Folgende Annahmen wurden getroffen:

Als **Durchlässigkeiten** wurden die größten, nach 30 tägiger Versuchsdauer festgestellten, Durchlässigkeiten mit Wasser als Prüf Flüssigkeit im Triaxialversuch (IGH und WIENBERG, 1993) eingesetzt.

Für die **Retardation** wurde mit den Sorptionskoeffizienten aus den Sorptionsversuchen gearbeitet und nicht mit den wesentlich größeren Retardationen aus den Diffusionsversuchen. Dadurch wird ein konservativer Ansatz gewählt. Ebenfalls als konservativer Ansatz wurde unterstellt, daß die **Reaktivität** zu vernachlässigen sei. Wegen der geringen Porenwassergeschwindigkeiten wurde die **Dispersivität** auf 0 gesetzt.

Schwieriger war die Entscheidung bei den Faktoren Tortuosität und Porosität. Die gemessenen Impedanzen - gewisse sorptionsanaloge Effekte vorausgesetzt - ließen sich sowohl auf niedrige Tortuositäten als auch auf geringe Porositäten zurückführen. Im Falle, daß $i=0$ und $K_p > 0$ ist, ist es für die Berechnung gleichgültig, welchem Faktor die Impedanz zugeordnet wird. Bei $i=1$ ergibt eine hohe Tortuosität erhöhte Durchbruchgeschwindigkeiten. Die Porosität wäre bei deutlicher Sorptivität gering sensibel. Bei geringer oder fehlender Sorptivität findet mit geringer werdender Porosität auch ein deutlich früherer Durchbruch statt. Bei $i=-1$, dem relevantesten Fall, ergeben abnehmende Tortuositäten abnehmende $[C/C_o]_{\max}$ -Werte, bei abnehmenden Porositäten ist dieser Effekt jedoch wesentlich stärker ausgeprägt. Es zeigt sich also, daß nur in einem Fall ($i=1, K_p \gg 0$) die Annahme geringer Porositäten zu konservativeren Ergebnissen führt als die Annahme geringer Tortuositäten. Als **Porosität** wurde daher der volumetrische Wassergehalt eingesetzt. Als **Tortuosität** wird jeweils mit der in den ANS-16.01-Versuchen gemessenen Impedanz gearbeitet.

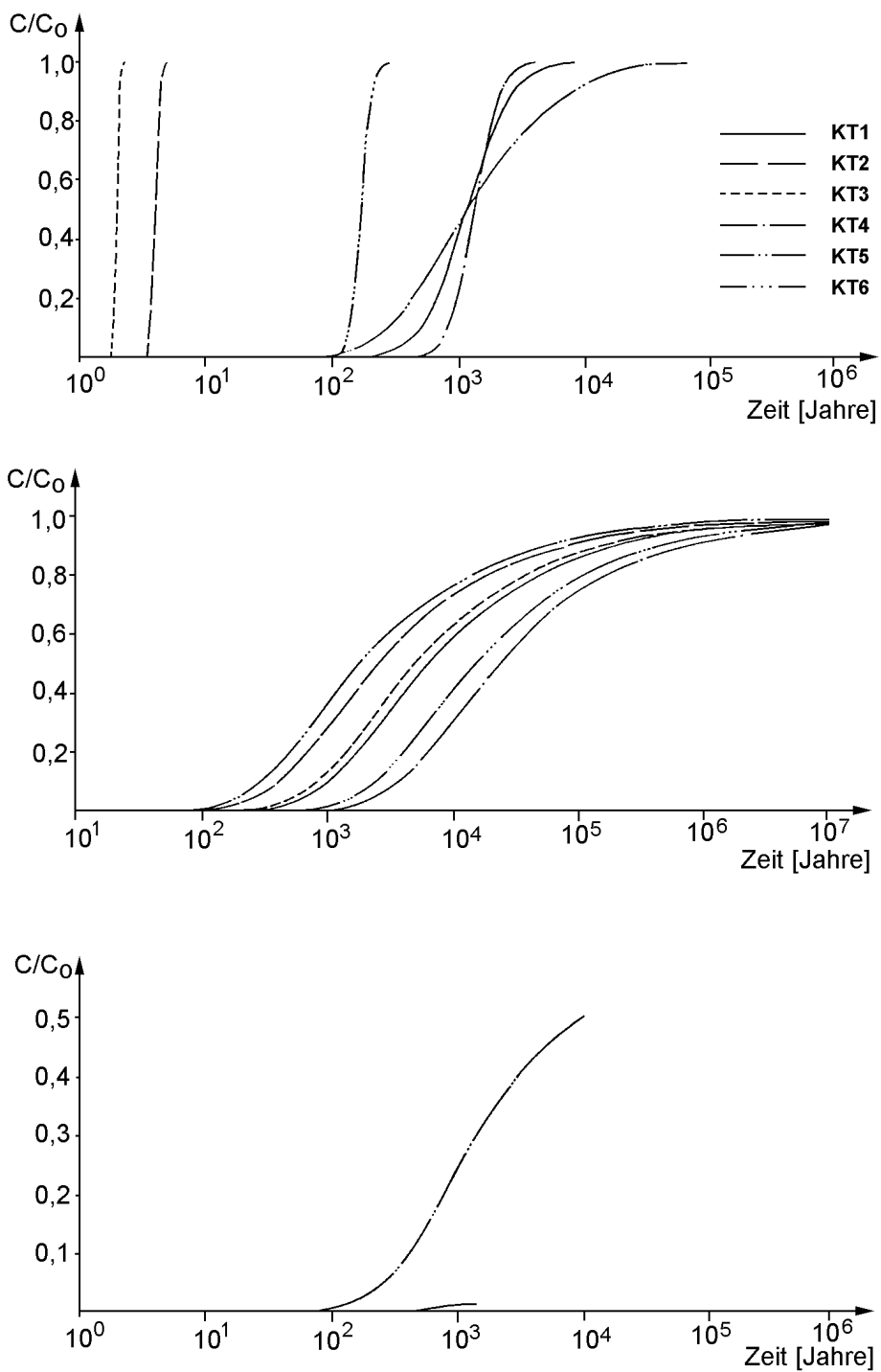


Abbildung 5.16: Modellmäßig berechneter Transport von Toluol durch Dichtwände aus den Dichtwandmassen **KT 1 bis KT 6** bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben), 0 (Mitte) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit in Jahren.

Die Ergebnisse der Rechenläufe finden sich in Abbildung 5.16. Bei einem Gradienten von $i=1$ zeigen sich deutlich zwei verschiedene Gruppen von Baustoffen. Die beiden "klassischen" Na-Bentonithaltigen Massen KT 2 und KT 3A ergeben bereits in der ersten Dekade einen vollständigen Schadstoffdurchbruch. Bei der Masse KT 3A war ein Teil des Bentonits (30 %) mit dem hoch sorptiven organisch modifizierten Tixosorb ausgetauscht worden, um die Schadstoffretardation zu erhöhen. Dies ist aber offensichtlich ohne Erfolg geblieben. Die übrigen Massen ergeben rechnerische Durchbruchzeiten um 10^2 Jahre (KT 6) bis 10^3 Jahre (KT 1, KT 4, KT 5). Bei den letzteren drei Massen ist der Schadstofftransport offensichtlich stärker diffusionsgeprägt als bei den übrigen Massen.

Bei einem hydraulischen Gradienten von $i=0$ sind die Unterschiede nicht ganz so stark ausgeprägt. Der Durchbruch beginnt nach ca. 10^2 bis 10^3 Jahren. 50 % der Schadstoffkonzentration innerhalb der Dichtwand erscheinen außerhalb der Umschließung erst nach 10^3 bis 10^4 Jahren. Die Durchbruchzeiten ergeben folgende Rangfolge: $KT\ 5 < KT\ 2 < KT\ 3A < KT\ 1 < KT\ 6 < KT\ 4$, d.h. zunächst brechen die Schadstoffe bei den drei Massen auf Na-Bentonit-Basis durch, die feststoffreicheren Massen wirken stärker retardierend.

Bei der Wirkung eines Gegengradienten, $i=-1$, ist ein Schadstofftransport nur für die beiden Massen KT 5 und KT 1 rechnerisch festzustellen. Im ersten Fall wird ein $[C/C_{o,max}]$ von 0,53, im zweiten Fall von nur noch 0,016 erreicht. Hier wird deutlich, daß bei gering durchlässigen Dichtwandbaustoffen der diffusive Transport nur noch schwer durch einen hydraulischen Gegengradienten überdrückt werden kann. Allerdings ist festzuhalten, daß die Durchbruchzeiten für KT 1 mit ca. 10^3 Jahren die Dauer der gesamten Sanierungsmaßnahme wahrscheinlich um Größenordnungen übersteigen.

Als Fazit kann festgestellt werden, daß bei den Massen KT 2 und KT 3A im Fall des Versagens der Wasserhaltung bei einem Gradienten von $i=1$ vergleichsweise rasch ein Schadstoffdurchbruch zu erwarten wäre. Die dritte Masse auf Na-Bentonitbasis, KT 5 fällt durch relativ hohe Durchbruchkonzentrationen bei einem Gegengradienten von $i=-1$ auf. Bei den übrigen, feststoffreicheren Massen, KT 1, KT 4 und KT 6 ergeben sich dagegen sehr lange Durchbruchzeiten und bei inversem Gradienten geringe bis nicht mehr rechnerisch erfaßbare Schadstoff-Maximalkonzentrationen.

5.2 Biochemische Abbaubarkeit organischer Baustoffkomponenten

5.2.1 Übertragbarkeit und langfristige Prognose

Die Ergebnisse zur biochemischen Dauerbeständigkeit der organischen Modifizierungsmittel Distearyltrimethylammonium (DSDMA) und Propylsilan sind nicht direkt auf in situ-Bedingungen übertragbar, da die Reaktionsbedingungen an der Grenzfläche Deponiekörper/Dichtwand im Rahmen der Abbautests nicht simuliert werden konnten. Dies betrifft insbesondere die Faktoren Druck sowie die Zusammensetzung von Gasphase und Sickerwasser. Stattdessen wurden besonders abbaugünstige Bedingungen eingestellt wie gleichmäßige Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse, belüftetes Milieu und gezielte Beimpfung mit Mikroorganismen bzw. Vorlage eines Co-Substrats (Kompost). Die Ergebnisse schließen daher Zeiträffereffekte mit ein, ohne daß jedoch Angaben darüber möglich sind, auf welche reale Zeitspanne die Abbaudaten zu beziehen sind. Hierzu wären außerdem die speziellen Verhältnisse in der jeweiligen Deponie zu berücksichtigen.

Das Testsubstrat wurde allein, in Assoziation mit einzelnen Baustoffkomponenten und mit der kompletten Baustoffmischung untersucht. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß die Einbindung der organischen Modifizierungsmittel in die jeweilige mineralische Matrix die Abbaubarkeit direkt beeinflusst. Die Langzeitstabilität von DSDMA und Propylsilan ist damit von der chemisch-physikalischen Stabilität der gesamten Baustoffmischung abhängig. Letztere ist primär für den Funktionserhalt der Dichtwandmasse entscheidend. Der Langzeitstabilität der organischen Komponenten kommt dabei eher eine sekundäre Bedeutung zu.

5.2.2 Stabilität von DSDMA

Bei der quarternären Ammoniumverbindung DSDMA wurde deutlich, daß die Assoziation mit Tonmineralen einen sehr effektiven Schutz vor mikrobiellem Abbau darstellt. Die Methylgruppen werden zwischen der negativen Ladung des Tonminerals und der positiven Ladung des Stickstoff fest eingeschlossen und sind daher nur zu sehr geringen Anteilen abbaubar. Das DSDMA-Molekül wird insgesamt sandwichartig in die Tonmineralzwischenschichtträume eingelagert, so daß nicht nur die Methylgruppen, sondern auch die Alkylketten vor mikrobiellem Abbau geschützt sind. Diejenigen Anteile, die bei dem in der Praxis gebräuchlichen Belegungsgrad von 50 % der Austauschkapazität dennoch abgebaut werden, sind wahrscheinlich randständig und nicht voll in die Zwischenschichten eingebunden. Diese Annahme wird durch die erhöhte

Abbaubarkeit mit zunehmendem Belegungsgrad bestätigt. Bei den Methylgruppen wird erst dann ein nennenswerter Abbau beobachtet, wenn gleichzeitig eine durch Überbelegung der Tonmineraloberflächen hervorgerufene Ladungsumkehr vorliegt. Das N-Atom bildet dann zusammen mit den Methylgruppen die Oberfläche des Tonmineral/DSDMA-Komplexes. Der Abbau der Alkylketten wurde durch Einsatz eines endständig ^{14}C -markierten Kettenmoleküls untersucht, so daß ein Abbau dieses Atoms lediglich eine Verkürzung, nicht aber den vollständigen Abbau der Kette belegt. Ein teilweiser Abbau ist nicht gleichbedeutend mit dem vollständigen Funktionsverlust des Moleküls.

Die bindemittelhaltige Baustoffmatrix bietet zusätzlichen Schutz durch das hoch alkalische Milieu, in dem mikrobielle Aktivität vollständig unterbunden ist. Ein Abbau ist erst dann möglich, wenn das Bindemittel angegriffen und neutralisiert wird. Dieser Prozeß führt zu einem Zersatz der Dichtwand und stellt die eigentlich Gefährdung für die Abdichtungsfunktion dar. Selbst nach relativ kurzen Versuchszeiten war durch Einwirkung von CO_2 aus der Veratmung von organischer Substanz eine deutliche Carbonatisierung im Probekörper nachweisbar. Ähnliche Effekte wurden auch von WIENBERG und KHORASANI (1995) nach Begasung dieser Dichtwandmasse mit CO_2 beobachtet. Der mikrobielle Abbau von DSDMA im Baustoff ist unter diesem Aspekt als eher nachrangiges Problem anzusehen, da er erst dann stattfindet, wenn der Baustoff bereits stark angegriffen ist und seine Abdichtungsfunktion nicht mehr voll erfüllt.

5.2.3 Stabilität von Propylsilan

Die mikrobielle Abbaubarkeit des Propylsilans ist gering. Mit verschiedenen Teilkomponenten sowie in der vollständigen Baustoffmischung (KT7A) lag der Abbau nach 56tägiger Inkubation bei deutlich unter 1 %. Lediglich in Formulierung mit phosphathaltigem Wasser wurden im System "Kompost" 1,7 % Abbau erzielt. Dagegen wurden bei Einbindung in die Dichtwandmasse im System "Kompost" 0,3 % und im "Sand" ohne Substratkonkurrenz nur $<0,1$ % der Si-C-Bindungen abgebaut. Auch unter reduzierenden Bedingungen lag der Abbau bei $<0,5$ %. Insgesamt kann die Si-C-Bindung als sehr abbauresistent bewertet werden.

Anders als beim Abbau der Alkylketten von DSDMA geht beim Propylsilan mit der Mineralisierung des am Silizium gebundenen Kohlenstoffs ein Funktionsverlust des Moleküls einher. Der mikrobielle Abbau muß daher, auch bei geringen Umsatzraten, als für die Langzeitbeständigkeit besonders kritisch bewertet werden. Zusätzlich ist dabei jedoch folgender versuchstechnischer Aspekt zu berücksichtigen: Die radiochemische Reinheit des verwendeten Trimethoxypropylsilans betrug 97,8 %, so daß 2,2 % der Aktivität in Fremdstoffen (Verunreinigungen) gebunden sind. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Verbindungen mit mehrfacher Si-C-Bindung (z.B. Dimethoxydi-

propylsilan), die als Nebenprodukte bei der Synthese entstehen und während der Aufreinigung wahrscheinlich nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Derartige Moleküle besitzen einen ausgeprägten hydrophoben Charakter, so daß eine chemische Einbindung in die Wasserglasmatrix als bedeutend schwieriger anzunehmen ist als für das Trimethoxypropylsilan. Im Wasserglas eingeschlossene Verunreinigungen haben wahrscheinlich das Bestreben, dem wässrigen polaren Milieu durch Diffusion an die Oberfläche zu entfliehen. Somit ist von einer schwachen Einbindung und von einer Anreicherung an der Oberfläche der Wasserglasmatrix auszugehen. Zusätzlich ist anzunehmen, daß die Abbaubarkeit der Verunreinigungen keineswegs schlechter ist als diejenige des Trimethoxypropylsilans.

Auf Grundlage dieser Betrachtung erscheint zweifelhaft, ob die insgesamt geringe stoffliche Umsetzung auf den Abbau des Propylsilans zurückgeführt werden kann. Der gemessene Abbau (maximal 1,7 %) war in keinem Fall höher als der Anteil an Fremdbestandteilen (2,2 %). Die CO₂-Entwicklung ist daher möglicherweise dem Abbau der Verunreinigungen zuzurechnen, so daß die Abbaubarkeit des Propylsilans als noch geringer einzustufen ist als durch die Ergebnisse bereits belegt.

Für eine Beurteilung der Abbaubarkeit ist auch die Einbindung des Propylsilans in die Wasserglasmatrix zu berücksichtigen. Wasserglas wird als amorpher Substanz eine geringe Stabilität gegenüber lösungsschemischen Angriffen beigemessen. Wie jedoch gezeigt werden konnte, werden durch Einlagerung des Organosilans strukturelle Untereinheiten gebildet, die zusammen mit der Phosphatkomponente eine schwach vernetzte Gesamtstruktur ergeben. Auf diese Weise behält das Material seine amorphe Konsistenz bei gleichzeitig hoher Chemikalienresistenz, wie von HASS und HITZE (1988) gezeigt werden konnte.

5.2.4 Abschließende Bewertung

Die biochemische Dauerbeständigkeit der in Deponiebaustoffen verwendeten organischen Zusatzstoffe Distearyltrimethylammonium (DSDMA) und Propylsilan ist sowohl unter belüfteten als auch unter unbelüfteten Bedingungen gewährleistet. Die mikrobielle Abbaubarkeit stellt keinen begrenzenden Faktor für den Einsatz dieser Verbindungen in den jeweiligen Baustoffmischungen dar. Ein Abbau ist erst dann zu erwarten, wenn der Baustoff durch chemischen Angriff bereits destabilisiert und in seiner Substanz verändert wurde. So wird DSDMA erst dann zu größeren Anteilen abgebaut, wenn das alkalische Bindemittel carbonatisiert ist und der Baustoff zerfällt. Durch Einbau in Tonmineralzwischen-schichten ist DSDMA zusätzlich vor mikrobiellem Abbau geschützt, insbesondere bei dem auch praxisüblichen Belegungsgrad von 50 % der Austausch-

kapazität. Die Si-C-Bindung von Propylsilan ist weitgehend abbauresistent, so daß diese Komponente in einer chemisch stabilen Wasserglas/Polyphosphat-Matrix auch bei hoher mikrobieller Aktivität als langzeitbeständig angesehen werden kann.

6 Zusammenfassung

Untersucht wurden verschiedene Dichtwandbaustoffe, darunter üblicherweise eingesetzte Mischungen auf Na-Bentonit/Zement-Basis und feststoffangereicherte Massen auf Ca-Bentonit-Basis, aber auch Mischungen unter teilweisem Ersatz des Na-Bentonits durch Organoton (Distearyldimethylammonium- (DSDMA) substituierter Bentonit) sowie Dichtwandmischungen mit Zugabe von Organosilanen. Bei letzteren wurde eine feststoffangereicherte, hydraulisch gebundene Mischung mit Trimethoxymethylsilan zur Steuerung der Rheologie und als Erstarrungsverzögerer sowie eine zementfreie Zweitmasse mit einem Propylsilan/Wasserglas-Hydrogelsystem als Bindemittel untersucht. Mit den Dichtwandbaustoffen wurden Untersuchungen zu ihrem Schadstoffrückhaltevermögen für organische Schadstoffe und bei den organisch modifizierten Massen zu ihrer biochemischen Dauerbeständigkeit durchgeführt.

Zur Abschätzung des Schadstoffrückhaltevermögens für organische Schadstoffe wurden die wichtigsten, die Retardation bestimmenden Faktoren untersucht. Dies umfaßte die Bestimmung des Sorptions/Desorptionsverhaltens, der apparenten Diffusionskoeffizienten und der Impedanzen. Letztere umfassen mit Ausnahme der Sorption alle übrigen, die Diffusion behindernden Faktoren, wobei die geometrische Behinderung auf Grund der Porengeometrie, die Tortuosität (= "Umwegfaktor"), die wesentliche Rolle spielt.

Folgende Schadstoffe wurden geprüft: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) als Modell für eine organische Säure, Toluol und 1,1,2-Trichlorethan als Vertreter leicht flüchtiger lipophiler Substanzen sowie 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen als schwerer flüchtige und erwartungsgemäß stärker sorptive Schadstoffe. Es zeigte sich, daß die **Sorption** von 2,4-D und Toluol bei allen Dichtwandbaustoffen nur sehr schwach ist und als retardierendes Moment für die Schadstoffrückhaltung ohne wesentliche Auswirkung ist. Auch bei 1,2-Dichlorbenzol ist die Sorptivität mit Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten um 2-4 gering, allerdings ergibt der Ersatz von 2 bis 30 % des Na-Bentonits durch Organoton eine deutliche Steigerung um den Faktor ca. 10. Anthracen wird von allen Massen wesentlich stärker sorbiert, auch hier mit einer etwa 10-fachen Steigerung der Sorptivität durch Zugabe von Organoton. Eine ebenfalls erheblich erhöhte Sorptivität zeigte sich bei der mit dem Organosilan-Hydrogel-System gebundenen Zweitmasse. In letzterem Fall war die Sorption weitgehend "irreversibel", das heißt der sorptiv gebundene Schadstoff ließ sich durch konsekutive Desorptionsversuche praktisch nicht mehr mobilisieren.

Die **Diffusionsversuche** ergaben durchweg sehr niedrige Diffusionskoeffizienten, die in der Regel mindestens drei Zehnerpotenzen unter denjenigen in reinem Wasser lagen. Erwartungsgemäß fand sich noch die höchste Diffusivität bei 2,4-D und Toluol; bei 1,1,2-Trichlorethan waren die Diffusionskoeffizienten dagegen wesentlich geringer als bei den Erstgenannten, was auf spezifische Interaktionen mit den Baustoffen hinweist. Da in die apparenten Diffusivitäten auch die Sorptivität mit eingeht, ist dementsprechend die Diffusivität von Dichlorbenzol wesentlich geringer und von Anthracen am geringsten.

Für die Bestimmung der **Impedanz** (im wesentlichen = **Tortuosität**) wurden nach verschiedenen Methoden Diffusionsversuche mit Bromid bzw. Chlorid durchgeführt. Die Tortuositäten waren unerwartet extrem gering; sie lagen bei feststoffangereicherten Massen um 0,01, bei Na-Bentonit-haltigen Massen um 0,03; in natürlichen Lockergesteinen findet man dagegen Tortuositäten um 0,3, bei dicht gelagerten Tonen um 0,1. Diese extrem niedrigen Impedanzen wurden bei weiteren Versuchen, bei denen statt mit den genannten Anionen mit tritiiertem Wasser gearbeitet wurde, bestätigt.

Zur Verdeutlichung der Wirksamkeit der einzelnen Faktoren wurden einfache **Ausbreitungsberechnungen** durch eine Dichtwand mit und ohne hydraulische Gradienten bzw. einem Gegengradienten auf der Grundlage einer analytischen Lösung der Transportgleichung durchgeführt. Beim Vergleich der einzelnen Massen zeigt sich, daß die Modifizierung durch Organoton und somit die erhöhte Sorptivität nur von geringer Relevanz ist. Andererseits ist die Schadstoffretardation bei den Massen mit geringer Tortuosität auch besonders hoch. Der Effekt erhöhter Sorptivität ist im Vergleich zu den großen Unterschieden allein in der unterschiedlichen hydraulischen Wirksamkeit der Dichtwandbaustoffe von untergeordneter Bedeutung; d.h. die im Vergleich zu den feststoffangereicherten Massen wesentlich durchlässigeren Massen auf Na-Bentonit-Basis besitzen auch bei erheblicher Zudosierung von Organoton das geringste Schadstoffrückhaltevermögen für organische Schadstoffe. Andererseits findet bei inversem Gradienten gerade bei denjenigen Massen mit der geringsten Durchlässigkeit der stärkste diffusive Gegentransport statt, da die Ausbreitung nicht durch die entgegengesetzte konvektive Wasserbewegung überdrückt werden kann.

Die **biochemische Dauerbeständigkeit** der organischen Baustoffkomponenten Distearyl-dimethylammonium (DSDMA) und Propylsilan wurde modellhaft durch Einsatz spezifisch ^{14}C -markierter Tracer und eines geschlossenen Reaktorsystems unter Laborbedingungen untersucht. Das Reaktorsystem besteht aus dem Reaktorgefäß, einem Gasvorratsbehälter, mehreren Gaswaschflaschen und einer Schlauchpumpe, die das Gasvolumen ständig umwälzt. Beim Abbau des Testsubstrats entsteht CO_2 , das in mit Natronlauge gefüllten Gaswaschflaschen als $^{14}\text{C-CO}_2$ gebunden und anschließend durch β -Flüssigszintillationsmessung quantitativ erfaßt wird. Flüchtige organische Stoffe werden durch Paraffin gebunden und ebenfalls quantifiziert. Unter bestimmten Voraussetzungen, d.h. bei geringen

Abbauraten und bei mehrtägigen oder mehrwöchigen Beprobungsintervallen, können Abbauprobversuche auch mit einem stark vereinfachten Reaktorsystem durchgeführt werden, das lediglich aus einem Reaktorgefäß mit darin enthaltenem Substrat und einem Innengefäß zur Aufnahme der CO₂-Absorptionsflüssigkeit besteht. Dieses System wurde vor allem bei Abbauprobversuchen mit integrierten Probekörpern eingesetzt, die, sofern sie alkalische Bindemittel enthielten, den größten Teil des entstehenden CO₂ als Carbonat banden und insgesamt nur relativ geringe Abbauraten aufwiesen. Durch den Einsatz von Radioisotopen sind äußerst geringe Abbauraten nachweisbar. Die Nachweisempfindlichkeit für den Abbau der zu prüfenden Substanz wird jedoch durch den Anteil an Verunreinigungen im verwendeten Tracermaterial begrenzt.

Zur Beurteilung der biochemischen Dauerbeständigkeit wurde zunächst geprüft, ob die zu testende Substanz in reiner Form abbaubar ist. In weiteren Schritten wurde untersucht, welche Bedeutung der Assoziation mit einzelnen Baustoffkomponenten für die Dauerbeständigkeit zukommt. Schließlich wurde die Abbaubarkeit in der vollständigen Baustoffmischung geprüft. Zur Simulation unterschiedlicher Deponiebedingungen erfolgten die Abbauprobtests mit und ohne Substratkonkurrenz sowie bei unterschiedlichen Redoxverhältnissen.

Die biochemische Dauerbeständigkeit der in den geprüften Deponie-Dichtwandbaustoffen verwendeten organischen Zusatzstoffe DSDMA und Propylsilan kann nach vorliegenden Ergebnissen sowohl unter belüfteten als auch unter unbelüfteten Bedingungen als gewährleistet angesehen werden. Die mikrobielle Abbaubarkeit stellt keinen begrenzenden Faktor für den Einsatz dieser Verbindungen in den jeweiligen Baustoffmischungen dar. Ein Abbau ist erst dann zu erwarten, wenn der Baustoff durch chemischen Angriff bereits destabilisiert und in seiner Substanz verändert wurde. So wird DSDMA erst dann zu größeren Anteilen abgebaut, wenn das alkalische Bindemittel carbonatisiert ist und der Baustoff zerfällt. Durch Einbau in Tonmineralzwischen-schichten ist DSDMA zusätzlich vor mikrobiellem Abbau geschützt, insbesondere bei dem auch praxisüblichen Belegungsgrad von 50 % der Austauschkapazität. Propylsilan erwies sich als weitgehend abbauresistent. Ein Abbau war nur im Umfang der ebenfalls in geringem Umfang vorhandenen Verunreinigungen im Tracermaterial feststellbar, so daß diese Komponente in einer chemisch stabilen Wasserglas/Polyphosphat-Matrix auch bei hoher mikrobieller Aktivität als langzeitbeständig angesehen werden kann.

7 Literatur

- Ahlf, W.: Zusammensetzung von Nährlösungen im reduzierenden Milieu. Mündliche Mitteilung, TU Hamburg-Harburg (1993)
- ANS (American Nuclear Society): Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes (ANS-16.01). La Grange Park, Illinois (1984) (Draft) und 1986
- Baleux, B., Caumette, P.: Biodegradation of some cationic surfactants. *Water Res.* **11**, 833-841 (1977)
- Banks, R.B., Ali, I.: Dispersion and Adsorption in porous media flow. *J. Hydraulics Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng. (HY5)*, 13-31 (1964)
- Barovic, G.: Einfluß der Sorption auf Transportvorgänge im Grundwasser. *Mitt. Inst. f. Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlicher Wasserbau Univ. Hannover* (46), 143-244 (1979)
- Bear, J.: *Dynamics of fluids in porous Media*. Elsevier, New York (1972)
- Berner (1980)
- Boutwell, S.H., Brown, S.M., Roberts, B.R., Atwood, D.F.: *Modeling remedial actions at uncontrolled hazardous waste sites*. Noyes, New York, 440 S. (1986)
- Brodersen, H.A.: *Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins*. Diss. Univ. RWTH Aachen, 81 S. und Anhänge (1982)
- Christen, H.: *Grundlagen der organischen Chemie*. Salle und Sauerländer, Frankfurt/M., 5. Aufl., 1158 S. (1982)
- Cooper, T.: *Biochemische Arbeitsmethoden*. W. de Gruyter Berlin, New York (1981)
- Crank, J.: *The mathematics of Diffusion*. 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 414 S. (1975)
- Davidson, J.M., Chang, R.K.: Transport of Picloram in relation to soil physical conditions and pore water velocity.- *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**: 257-261 (1972)
- Dean-Raymond, D., Alexander, M.: Bacterial metabolism of quaternary ammonium compounds. *Appl. Env. Microbiol.* **33** (1977)
- de Groot, G., van der Sloot, H.: Determination of Leaching Characteristics of Waste Materials Leading to Environmental Product Certification. In Gilliam, T. and Wiles, C. (Eds.): *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*, 2nd Vol., ASTM, Philadelphia S. 149-170 (1992)
- Di Toro, D.M., Horzempa, L.M.: Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 594-602 (1982)
- DVWK: *Stofftransport im Grundwasser*. DVWK Schriften **83**, Parey, Hamburg und Berlin, 296 S. (1989)
- Friedrich, W.: *Ausbreitung chlorierter Kohlenwasserstoffe bei Einkapselung und Inversionsströmung*. Diss. Univ. Hannover, 182 S. (1989)
- Friedrich, W., Müller-Kirchenbauer, H.: Diffuser Schadstofftransport bei Einkapselungen und dessen Retardierung oder Unterbrechung durch eine Inversionsströmung. In K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), *Altlastensanierung '88*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer. (1988)
- Gericke, P., Fischer, W.K., Jasiak, W.: Surfactant quaternary ammonium salts in aerobic sewage digestion. *Water Res.* **12**, 1117-1122 (1978)
- Gericke, P.: Biodegradation and bioelimination of cationic surfactants. *Tenside* **19**, 162-164 (1982)
- Gerth, J.: Diffusionsversuche.- In: Schneider, W.: *Prognosen des Schadstofftransports im Deponieuntergrund*. BMFT-Forschungsbericht, Hamburg, 146 S. (1991)
- Gillman, G. P.: Using variable charge characteristics to understand the exchangeable cation status of oxic soils.- *Australian J. Soil Res.* **22**, 71-80 (1984)
- Gschwend, P., Wu, S.: On the constancy of sediment-Water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants.- *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 90-96 (1985)

- Hass, H.-J.: Allseitige Einkapselung von Schadstoffen im Untergrund mittels schadstoffresistenter Injektionsgele und Dichtwandmassen. Symposium kontaminierte Standorte und Gewässerschutz, Aachen 1984, in: Materialien 1/85 des Umweltbundesamtes, 357-408, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1985).
- Hass, H.-J., Hitze, R.: Chemikalienresistente Dichtwand- und Injektionsmassen zur Einkapselung.- In: Franzius, V., Stegmann, R., Wolf, K. (Hrsg.): Handbuch Altlastensanierung, Teil 5.3.1.2 12 S. (1988)
- Hass, H.-J., Orlić, W.: Das DynagROUT-System. in K. J. Thome-Kozmiensky (Hrsg.): Abdichtung von Deponien und Altlasten, 203-226, EF-Verlag, Berlin (1992)
- Heinen, W.: Biodegradation of silicon-oxygen-carbon and silicon-carbon bonds by bacteria. A reflection on the basic mechanisms for the biointegration of silicon.- In: Bendz, G., Lindquist, I. (Hrsg.): Biochemistry of silicon and related problems. Plenum Publ., 129-147, 1978
- Heinen, W.: Brief bzgl. biochemischer Stabilität von Organosilanen, Nijmegen, 1990
- IGH Ingenieurgesellschaft Grundbauinstitut Hannover, Dr.-Ing. Karl Weseloh - Prof. Dr.-Ing. Hanno Müller-Kirchenbauer mbH gemeinsam mit Chemie und Biologie der Altlasten, Büro und Labor Dr. R. Wienberg: Kertess-Gelände / Hannover Südstadt - Vorabuntersuchungen an mineralischen Baustoffen für eine Einkapselungsmaßnahme - Laborversuchsbericht. Im Auftrag der Bundesbahndirektion Hannover, 106 S. und Anlagen (1993)
- Iversen, N., Jørgensen, B.B.: Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 571-578 (1993)
- Jessberger, H.L., Onnich, K., Finsterwalder, K., Mann, U.: Versuche und Berechnungen zum Schadstofftransport durch mineralische Abdichtungen und daraus resultierende Materialentwicklungen.- In: 2. Arbeitstagung zum Verbundvorhaben Deponieabdichtungssysteme. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 17.-19.3.1992 (1993)
- Kästner, M., Mahro, B., Wienberg, R.: Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe.- *Economica Verlag*, Bonn, 180 S. (1993)
- Krooß, B.: Experimentelle Untersuchungen der Diffusion niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe in wassergesättigten Sedimentgesteinen. Diss. Univ. RWTH Aachen, 215 S. (1985)
- Krzeminsk, S.F., Martin, J.J., Brackett, C.K.: The environmental impact of a quarternary ammonium bactericide. *Household Pers. Prod. Ind.* **10** (3), 22-24 (1973)
- Kukowski, H.: Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien im Boden. Dissertation Universität Kiel, 147 S. (1989)
- LAGALY G.: Reaktionen der Tonminerale.- in: JASMUND K. und LAGALY G.(Hrsg.): Tonminerale und Tone - Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt.- Steinkopf Verlag, Darmstadt (1993)
- Lai, T.M., Mortland, M.M.: Cationic diffusion in clay minerals: I. Homogeneous and heterogeneous systems.- *Soil Sci. Soc. America Proc.*, **32**, 56-61 (1968)
- Larson, R.J., Wentler, G.E.: Biodegradation of detergent materials in natural systems at realistic concentrations. *Soap Cosm. Chem. Specialties* **58**, 33-42 (1982)
- Larson, R.J., Vashon, R.D.: Adsorption and biodegradation of cationic surfactants in laboratory and environmental systems. *Dev. Ind. Microbiol.* **24**, 425-434 (1983)
- Luckner, L., Schestakov, W.M.: Migration processes in the soil and groundwater zone. Lewis, Chelsea Michigan, 485 S. (1991)
- Masuda, F., Machida, S., Kanno, M.: Studies on the biodegradability of some cationic surfactants. *Surf. Cong.* **7** (4), 129-138 (1976),
- May, A., Neufahrt, A.: Ecological behaviour of cationic surfactants. III. Behaviour of distearyldimethylammonium chloride in activated sludge treatment systems. *Tenside* **13**, 65-69 (1976)

- McCall, P.J., Swann, R.L., Laskowsky, D.A., Vrona, S.A., Unger, S.M., Dishburger, H.J.: Prediction of chemical mobility in soil from sorption coefficients.- In: Branson, D.R., Dickson, K.L. (eds): Aquatic toxicology and hazard assessment, 49- 58, Philadelphia, ASTM Special Technical Publication (1981)
- Miura, K., Yamanaka, K., Sangai, T., Yoshimura, K., Hayashi, N.: Application of the biological oxygen consumption measurement technique to the biodegradation test of surfactants. *Yukagaku* **28**, 351-355 (1979)
- Müller-Kirchenbauer, H., Friedrich, W., Gremmel, D., Markwardt, W., Rogner, J.: Neue Ergebnisse und Aspekte auf dem Gebiete der Dichtwandforschung. In K. Wolf, W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Altlastensanierung '88. Dordrecht, Boston, London: Kluwer. (1988)
- Müller-Kirchenbauer, H., Rogner, J., Friedrich, W.: Einfluß der Versuchsrandbedingungen auf die Ergebnisse von Dichtmassenuntersuchungen. *Bautechnik* **68**: 421-425 (1991)
- Müller-Kirchenbauer, H., Friedrich, W., Günther, K., Nußbaumer, M., Stroh, D.: Einkapselung. In H.H. Weber, H. Neumaier (Hrsg.), Altlasten: Erkennen, Bewerten, Sanieren. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer (1993)
- Neufahrt, A., Hartz, P., Knauf, W., Kupfer, W.: Biological removal of cationic surfactants and their ecological consequences. *Surf. Cong.* **7** (4), 116-128 (1976)
- Nye, P.H.: Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. A Review. *Adv. Agron.* **31**, 225-272 (1979)
- OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development): OECD-Guideline for Testing Chemicals 106 Adsorption - Desorption. (1981)
- Orlia, W. (1993): DYNAGROUT-Dichtmassen für die Vertikalabdichtung. In: H.L. Jessberger (Hrsg.) Sicherung von Altlasten 1993, 181-187, A.A. Balkema, Rotterdam (1993)
- Richartz, W.: Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung. *Zement - Kalk - Gips* **22** (10), 447-456 (1969)
- Rippen, G.: Handbuch Umweltchemikalien. 10. Erg. Lfg. 6/91 (1991)
- Rogner, J.: Modelle zur Beständigkeitsbewertung von Dichtwandmassen auf der Basis von Lagerungsversuchen. Diss. Univ. Hannover (1993)
- Rogner, J.: Lagerungsversuche zur Beständigkeitsbewertung von Dichtwandmassen.- Festschrift aus Anlaß des 60. Geburtstages von Prof. Dr. H. Müller-Kirchenbauer. *Mitteilgn. Inst. Grundbau Bodenmech. Energiewasserbau, Univ. Hannover* (40), 231-247 (1994)
- Rowe, R.K., & J.R. Booker, J.R.: 1-D pollutant migration in soils of finite Depth. *J. Geotech. Eng.*, **111**, 479-499 (1985)
- Ruiz Cruz, J.: Influence of surfactant concentration and bacterial acclimation on biodegradation of cationic surfactants in river water. *Grasas Aceites* **30**, 293-299 (1979)
- Sachs, L.: *Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden.* 6. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 552 S. (1984)
- Schall (Fa. Südchemie, mündliche Mitteilung 1992).
- Scheffer, F., Schachtschabel, P.: *Lehrbuch der Bodenkunde.* 12. Auflage, Enke Verlag (1989).
- Scheunert, I., Geyer, H.: Ökologische Testverfahren für halogenierte organische Verbindungen in Böden.- *VDI-Ber.* (745), 467-482 (1989)
- Schlegel, H.G.: *Allgemeine Mikrobiologie.* 6. Auflage, Thieme Verlag (1985).
- Schneider, W.: Prognosen des Schadstofftransports im Deponieuntergrund. *BMFT-Forschungsbericht, Hamburg*, 146 S. (1991)
- Schneider, W., Göttner, J.J.: Schadstofftransport in mineralischen Deponieabdichtungen und natürlichen Tonschichten.- *Geologisches Jahrbuch, Reihe C*, (58), Hannover (1991)
- Schwarzenbach, R.P., Westall, J.: Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. *Laboratory sorption studies.- Environ. Sci. Technol.* **15**: 1360-1367 (1983)

- Stockmeyer, M.R.: Organophile Bentonite als Komponenten in Deponiebarriere-Systemen.- Institut für Geotechnik, Band 202 1/93, VDF (1993)
- Sullivan, D.E.: Biodegradation of a cationic surfactant in activated sludge. *Water Res.* **17**, 1145-1151 (1983)
- Swisher, R.D.: *Surfactant Biodegradation*. 2nd Ed., revised and expanded. Marcel Dekker, New York, Basel. 1085 S. (1987)
- Tributh, H. (1991): Qualitative und "quantitative" Bestimmung der Tonminerale in Bodentonen. in: Tributh, H. und Lagaly, G. (Hrsg.): *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen*, Berichte der Deutschen Ton- und Mineralgruppe e.V., Institut für Bodenkunde, Gießen (1991)
- Uchirin, C.G., Lewis, T.E.: A model for one-dimensional ground water systems incorporating first-order degradation kinetics. *J. Environ. Sci. Health.*, **A23** (5), 469-482 (1988)
- US EPA: *Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste*. Cincinnati, Ohio: US EPA (1982)
- Van der Sloot, H.A., Wijkstra, J., de Groot, G.J.: Schadstoffdiffusion in Sedimenten, Böden und Abfällen; In: Wolf, K., van den Brink, W.J. & Colon, F.J. (Hrsg.): *Altlastensanierung 88*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 69-73 (1988).
- Van der Sloot, H.A., de Groot, G.J., Wijkstra, J.: Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials. In: Côté, P., Gilliam, M. (eds): *Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes*. AStM, Baltimore, 125-149 (1989)
- Van der Sloot, H.A., de Groot, G.J.: Mobility of trace elements derived from combustion residues and products containing these residues in soil and groundwater. Report, Commission of the EC, Directorate-General for Science, Research and Development XII/E-6. Petten, 99 S. (1988)
- Van Genuchten, M.Th., Davidson, J.M., Wierenga, P.J.: An evaluation of kinetic and equilibrium equations for predicting pesticide movement through porous media.- *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**: 29-35 (1974)
- Wagner, R.: *Methoden zur Prüfung der biochemischen Abbaubarkeit chemischer Substanzen*.- VCH Verlagsges., Weinheim. 87 S. (1988)
- Wagner, J.-F.: *Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen*. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien.- *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, (22), 246 S., Karlsruhe (1992)
- Wee, V.T.: Determination of cationic surfactants in waste- and river waters. *Water Res.* **18**, 223-225 (1984)
- Weiss, A.: Organic derivatives of clay minerals, zeolithes, and related minerals. In: Eglington, G., Murphy, M.T.J. (Hrsg.): *Organic geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, S. 737 - 781 (1969)
- Weiß, F., Winter, K.: *Schlitzwände als Trag- und Dichtungswände*. Band 1: Erläuterungen zu den Schlitzwandnormen DIN 4126, DIN 4127, DIN 18313. Berlin, Köln: Beuth (1985)
- Wiedemann, H.U.: *Organo-Tone in der Abfalltechnik*.- Literaturbericht. Berichte 4/95, Umweltbundesamt. Erich Schmidt, Berlin, 197 S. (1995)
- Wienberg, R.: *Gutachten zur Erprobung einer neuen Sanierungstechnik durch in-situ-Bodenwäsche und anschließende Bodenvermörtelung*.- Gutachten im Auftrag der Umweltbehörde Hamburg, Hamburg, 32 S. (1989a)
- Wienberg, R.: *Bewertung der Altlasten hinsichtlich der Sorption und Mobilität von organischen Schadstoffen im Boden*. In Franzius V., Stegmann R., Wolf, K. (Hrsg.): *Handbuch der Altlastensanierung*. Teil 4.1.4.2, 15 S. (1989b)
- Wienberg, R.: *Verhalten organischer Schadstoffe bei der Einkapselung von Altlasten*.- In: Grychta, A., Lensch, G., Schaarschmidt, M. (Hrsg.): *Energie/Abfall*, Innova, Neumünster, 46-72 (1989c)

- Wienberg, R.: Zum Einfluß organischer Schadstoffe auf Deponietone.- Teil 1: Unspezifische Interaktionen.- Abfallwirtschaftsjournal **2** (4), 222-230 (1990) und Teil 2: Spezifische Interaktionen.- Abfallwirtschaftsjournal **2** (6), 393-403 (1990)
- Wienberg, R., Heinze, E., Förstner, U.: Experiments on specific retardation of some organic contaminants by slurry trench materials. In J.W. Assink & J.W. van den Brink, J.W. (Hrsg.), Contaminated soil, 849-857. Dordrecht: Martinus Nijhoff (1985)
- Wienberg, R., Förstner, U., Haug, T., Kienz, W.: Sediment- Wasser-Gleichgewichte: Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten. Berichte aus dem Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der TU Hamburg-Harburg, Nr. 1, 113 S. (1987)
- Wienberg, R., Heinze, E.: Spread of Organic Contaminants in Remedial Construction Materials as Effectuated by Dissolving Agents and Surfactants. In Lester, J., Perry, R., Sterritt, R. (Hrsg.): Chemicals in the Environment, Selper Ltd., 733-744 (1986)
- Wienberg, R., Calmano, W.: Grundlagen der Schadstoffeinbindung bei Verfestigungsverfahren. In Franzius V., Wolf, K. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung. Teil 5.4.2.0.2, 22 S. (1989)
- Wienberg, R., Förstner, U.: Transport von Schadstoffen durch mineralische Dichtwände.- Festschrift aus Anlaß des 60. Geburtstages von Prof. Dr. H. Müller-Kirchenbauer. Mitteilgn. Inst. Grundbau Bodenmech. Energiewasserbau, Univ. Hannover (40), 378-397 (1994)
- Wienberg, R., Khorasani, R.: Beständigkeit von Dichtwandmassen für die Altlasteneinkapselung gegen kalklösende Kohlensäure. altlasten spektrum **4**, 192-198 (1995)
- Wilson, J.T., Enfield, C.G., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Foster, D.A., Baskin, L.B.: Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil.- J. Environ. Qual. **10**: 501-506 (1981)
- Ziechmann, W., Müller-Wegener, U.: Bodenchemie. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 326 S. (1990)

8 Anhang

8.1 Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach ANS-16.01

Die ANS16.01-Vorschrift gibt für Eluatmengen > 20 % eine Berechnungstabelle vor. In dieser Tabelle sind zum einen die kumulativen Eluatmengen $F = \sum A_r/A_0$ von 0,2 bis 0,99 (20 bis 99 %) in Schritten von 0,01 aufgelistet. Denen zugeordnet wird ein dimensionsloser Zeitfaktor G, Formel 3.11. Die Probekörper werden durch ihr Längen/Durchmesser-Verhältnis, l/d , charakterisiert, wobei Werte von 0,3 bis 5 in der Tabelle enthalten sind. Zwischen den einzelnen Tabellenwerten wird linear interpoliert.

Cumulative fraction leached (F)	Dimensionless time factor ($G = Dt/d^2$)						
	$l/d = 0.3$	$l/d = 0.5$	$l/d = 1.0$	$l/d = 1.5$	$l/d = 2.0$	$l/d = 3.0$	$l/d = 5.0$
0.20	3.10D-4	5.59D-4	9.98D-4	1.26D-3	1.42D-3	1.62D-3	1.80D-3
0.21	3.43D-4	6.21D-4	1.11D-3	1.40D-3	1.58D-3	1.80D-3	2.00D-3
0.22	3.79D-4	6.86D-4	1.23D-3	1.54D-3	1.74D-3	1.98D-3	2.21D-3
0.23	4.17D-4	7.55D-4	1.35D-3	1.70D-3	1.92D-3	2.18D-3	2.43D-3
0.24	4.57D-4	8.28D-4	1.48D-3	1.86D-3	2.11D-3	2.39D-3	2.66D-3
0.25	4.98D-4	9.05D-4	1.62D-3	2.04D-3	2.30D-3	2.61D-3	2.90D-3
0.26	5.42D-4	9.86D-4	1.77D-3	2.22D-3	2.51D-3	2.84D-3	3.16D-3
0.27	5.89D-4	1.07D-3	1.92D-3	2.41D-3	2.72D-3	3.09D-3	3.43D-3
0.28	6.37D-4	1.16D-3	2.08D-3	2.61D-3	2.95D-3	3.34D-3	3.71D-3
0.29	6.88D-4	1.26D-3	2.25D-3	2.82D-3	3.19D-3	3.61D-3	4.00D-3
0.30	7.40D-4	1.35D-3	2.43D-3	3.05D-3	3.43D-3	3.89D-3	4.31D-3
0.31	7.96D-4	1.46D-3	2.61D-3	3.28D-3	3.69D-3	4.18D-3	4.63D-3
0.32	8.54D-4	1.56D-3	2.81D-3	3.52D-3	3.97D-3	4.49D-3	4.97D-3
0.33	9.14D-4	1.68D-3	3.01D-3	3.77D-3	4.25D-3	4.81D-3	5.32D-3
0.34	9.77D-4	1.80D-3	3.22D-3	4.04D-3	4.55D-3	5.14D-3	5.68D-3
0.35	1.04D-3	1.92D-3	3.44D-3	4.31D-3	4.86D-3	5.48D-3	6.06D-3
0.36	1.11D-3	2.05D-3	3.68D-3	4.60D-3	5.18D-3	5.85D-3	6.45D-3
0.37	1.18D-3	2.18D-3	3.92D-3	4.90D-3	5.51D-3	6.22D-3	6.86D-3
0.38	1.25D-3	2.32D-3	4.17D-3	5.21D-3	5.86D-3	6.61D-3	7.29D-3
0.39	1.33D-3	2.46D-3	4.43D-3	5.54D-3	6.23D-3	7.02D-3	7.73D-3
0.40	1.41D-3	2.61D-3	4.70D-3	5.88D-3	6.60D-3	7.44D-3	8.19D-3
0.41	1.49D-3	2.77D-3	4.99D-3	6.23D-3	7.00D-3	7.87D-3	8.67D-3
0.42	1.58D-3	2.93D-3	5.28D-3	6.60D-3	7.40D-3	8.33D-3	9.16D-3
0.43	1.67D-3	3.10D-3	5.59D-3	6.98D-3	7.83D-3	8.80D-3	9.67D-3
0.44	1.76D-3	3.28D-3	5.91D-3	7.37D-3	8.27D-3	9.29D-3	1.02D-2
0.45	1.85D-3	3.46D-3	6.24D-3	7.78D-3	8.72D-3	9.79D-3	1.07D-2
0.46	1.95D-3	3.65D-3	6.58D-3	8.21D-3	9.19D-3	1.03D-2	1.13D-2
0.47	2.05D-3	3.84D-3	6.94D-3	8.65D-3	9.69D-3	1.09D-2	1.19D-2
0.48	2.16D-3	4.05D-3	7.31D-3	9.11D-3	1.02D-2	1.14D-2	1.25D-2
0.49	2.27D-3	4.26D-3	7.70D-3	9.58D-3	1.07D-2	1.20D-2	1.31D-2
0.50	2.38D-3	4.48D-3	8.10D-3	1.01D-2	1.13D-2	1.26D-2	1.38D-2
0.51	2.49D-3	4.71D-3	8.52D-3	1.06D-2	1.18D-2	1.32D-2	1.45D-2
0.52	2.61D-3	4.94D-3	8.95D-3	1.11D-2	1.24D-2	1.39D-2	1.52D-2
0.55	2.74D-3	5.19D-3	9.40D-3	1.17D-2	1.30D-2	1.46D-2	1.59D-2
0.54	2.87D-3	5.44D-3	9.86D-3	1.22D-2	1.37D-2	1.52D-2	1.66D-2

Cumulative fraction leached (F)	Dimensionless time factor ($G = Dt/d^2$)						
	l/d = 0.3	l/d = 0.5	l/d = 1.0	l/d = 1.5	l/d = 2.0	l/d = 3.0	l/d = 5.0
0.55	3.00D-3	5.70D-3	1.03D-2	1.28D-2	1.43D-2	1.60D-2	1.74D-2
0.56	3.13D-3	5.98D-3	1.09D-2	1.35D-2	1.50D-2	1.67D-2	1.82D-2
0.57	3.28D-3	6.26D-3	1.14D-2	1.41D-2	1.57D-2	1.75D-2	1.90D-2
0.58	3.42D-3	6.55D-3	1.19D-2	1.48D-2	1.64D-2	1.83D-2	1.99D-2
0.59	3.57D-3	6.86D-3	1.25D-2	1.54D-2	1.72D-2	1.91D-2	2.08D-2
0.60	3.73D-3	7.17D-3	1.31D-2	1.62D-2	1.80D-2	2.00D-2	2.17D-2
0.61	3.89D-3	7.50D-3	1.37D-2	1.69D-2	1.88D-2	2.08D-2	2.26D-2
0.62	4.06D-3	7.84D-3	1.43D-2	1.77D-2	1.96D-2	2.18D-2	2.36D-2
0.65	4.23D-3	8.19D-3	1.50D-2	1.85D-2	2.05D-2	2.27D-2	2.46D-2
0.64	4.41D-3	8.56D-3	1.56D-2	1.93D-2	2.14D-2	2.37D-2	2.56D-2
0.65	4.59D-3	8.94D-3	1.64D-2	2.02D-2	2.24D-2	2.47D-2	2.67D-2
0.66	4.78D-3	9.33D-3	1.71D-2	2.11D-2	2.33D-2	2.58D-2	2.78D-2
0.67	4.98D-3	9.75D-3	1.79D-2	2.20D-2	2.44D-2	2.69D-2	2.90D-2
0.68	5.18D-3	1.02D-2	1.87D-2	2.30D-2	2.54D-2	2.80D-2	3.02D-2
0.69	5.40D-3	1.06D-2	1.95D-2	2.40D-2	2.65D-2	2.92D-2	3.15D-2
0.70	5.62D-3	1.11D-2	2.04D-2	2.50D-2	2.77D-2	3.04D-2	3.27D-2
0.71	5.84D-3	1.16D-2	2.13D-2	2.61D-2	2.89D-2	3.17D-2	3.41D-2
0.72	6.08D-3	1.21D-2	2.23D-2	2.73D-2	3.01D-2	3.30D-2	3.55D-2
0.75	6.33D-3	1.26D-2	2.33D-2	2.85D-2	3.14D-2	3.44D-2	3.70D-2
0.74	6.59D-3	1.31D-2	2.43D-2	2.97D-2	3.27D-2	3.59D-2	3.85D-2
0.75	6.86D-3	1.37D-2	2.54D-2	3.11D-2	3.42D-2	3.74D-2	4.10D-2
0.76	7.14D-3	1.43D-2	2.65D-2	3.24D-2	3.56D-2	3.90D-2	4.17D-2
0.77	7.44D-3	1.49D-2	2.77D-2	3.39D-2	3.72D-2	4.06D-2	4.34D-2
0.78	7.75D-3	1.56D-2	2.90D-2	3.54D-2	3.88D-2	4.24D-2	4.52D-2
0.79	8.08D-3	1.63D-2	3.03D-2	3.70D-2	4.05D-2	4.42D-2	4.71D-2
0.80	8.42D-3	1.70D-2	3.18D-2	3.87D-2	4.24D-2	4.61D-2	4.91D-2
0.81	8.78D-3	1.78D-2	3.32D-2	4.04D-2	4.42D-2	4.81D-2	5.12D-2
0.82	9.16D-3	1.86D-2	3.48D-2	4.23D-2	4.63D-2	5.03D-2	5.35D-2
0.85	9.56D-3	1.95D-2	3.65D-2	4.43D-2	4.84D-2	5.25D-2	5.58D-2
0.84	9.99D-3	2.04D-2	3.83D-2	4.64D-2	5.07D-2	5.49D-2	5.83D-2
0.85	1.05D-2	2.14D-2	4.02D-2	4.87D-2	5.31D-2	5.75D-2	6.10D-2
0.86	1.09D-2	2.25D-2	4.23D-2	5.11D-2	5.57D-2	6.03D-2	6.38D-2
0.87	1.15D-2	2.36D-2	4.45D-2	5.38D-2	5.85D-2	6.32D-2	6.69D-2
0.88	1.21D-2	2.49D-2	4.69D-2	5.66D-2	6.15D-2	6.64D-2	7.02D-2
0.89	1.27D-2	2.62D-2	4.95D-2	5.97D-2	6.49D-2	6.99D-2	7.38D-2
0.90	1.34D-2	2.77D-2	5.23D-2	6.31D-2	6.85D-2	7.37D-2	7.78D-2
0.91	1.41D-2	2.94D-2	5.55D-2	6.69D-2	7.25D-2	7.80D-2	8.22D-2
0.92	1.50D-2	3.12D-2	5.90D-2	7.11D-2	7.70D-2	8.27D-2	8.71D-2
0.95	1.60D-2	3.33D-2	6.31D-2	7.59D-2	8.21D-2	8.81D-2	9.26D-2
0.94	1.71D-2	3.58D-2	6.77D-2	8.14D-2	8.81D-2	9.43D-2	9.91D-2
0.95	1.84D-2	3.87D-2	7.33D-2	8.80D-2	9.51D-2	1.02D-1	1.07D-1
0.96	2.01D-2	4.22D-2	8.00D-2	9.61D-2	1.04D-1	1.11D-1	1.16D-1
0.97	2.22D-2	4.68D-2	8.87D-2	1.06D-1	1.15D-1	1.22D-1	1.28D-1
0.98	2.52D-2	5.33D-2	8.01D-1	1.21D-1	1.31D-1	1.39D-1	1.45D-1
0.99	3.04D-2	6.43D-2	1.22D-1	1.46D-1	1.57D-1	1.67D-1	1.74D-1

a Adapted from C.W. Nestor, Jr., Diffusion from Solid Cylinders, ORNL/CSD/TM-84 (January 1980)

b Values for $G = Dt/d^2$ are presented in the form given on a computer readout. Conventional mathematical form would be expressed in powers of 10. For example, 3.10D-4 is equivalent to 3.10×10^{-4}