

Labortracerversuche zur Ermittlung des Re-  
tardationsverhaltens von cis-DCE am Standort  
Hannover Südstadt

von

*Dr Frank Dethlefsen*  
*Dr. Reinhard Wienberg*

Umwelttechnisches Labor Dr. R. Wienberg, Hamburg

## Inhalt

1	Einleitung .....	2
1.1	Problemstellung und Hintergrund .....	2
1.2	Versuchskonzept, -planung und -ziel.....	3
2	Material und Methoden .....	4
2.1	Materialien .....	4
2.1.1	Sedimente .....	4
2.1.2	Radiochemikalien .....	4
2.2	Sorptionsuntersuchungen.....	5
2.2.1	Sorptionskinetiken .....	7
2.2.2	Sorptionsisothermen .....	8
2.2.3	Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche.....	8
2.3	Methodik Säulenversuche .....	9
2.3.1	Säulenaufbau .....	9
2.3.2	Hydrodynamische Eigenschaften der Säulen.....	10
2.3.3	Durchbruchkurven und Retardation des <sup>14</sup> C-cis-DCE .....	17
3	Ergebnisse.....	19
3.1	Sorptionsversuche.....	19
3.1.1	Sorptionskinetiken .....	19
3.1.2	Sorptionsisothermen .....	20
3.1.3	Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche.....	23
3.2	Säulenversuche.....	26
3.2.1	Durchbruchkurven und hydrodynamische Parameter .....	26
3.2.2	Durchbruchkurven und Retardation des <sup>14</sup> C-cis-DCE .....	28
3.2.3	Untersuchung der Sedimente nach Abschluss der Tracerversuche.....	32
4	Diskussion .....	34
5	Zusammenfassung .....	35
6	Literatur .....	37

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung und Hintergrund

Die Frage nach den Ursachen für den Verbleib der Grundwasserkontamination mit 1,2-cis-Dichlorethen (cis-DCE) und Vinylchlorid (VC) unter der Hannover-Südstadt ist zu einer zentralen Frage dieses Forschungsprojektes avanciert. Nach mehrjähriger Standorterkundung kristallisierten sich zwei Hypothesen zur Erklärung der anscheinenden Stagnation der Kontaminationsfahne heraus:

- *Sekundärquellen-Hypothese*: cis-DCE und VC werden in der Schadstofffahne mikrobiell abgebaut, aber es gibt sekundäre NAPL-Quellen außerhalb des KERTESS-Geländes, die eine ständige Nachlieferung dieser Kontaminanten verursachen.
- *Retardations-Hypothese*: Es gibt keine NAPL-Phasen außerhalb des KERTESS-Geländes und die Kontaminanten der Schadstofffahne cis-DCE und VC werden nicht oder nur sehr langsam mikrobiell abgebaut sondern vielmehr im Aquifer retardiert.

Das Aufspüren sekundärer NAPL-Quellen ist auch bei dem Einsatz moderner Feldtracerverfahren mit partitionierenden Tracern (JIN et al., 1995) mit erheblichem Aufwand und Kosten verbunden. Trotzdem könnte ein Untersuchungsergebnis, welches aufgrund der wahrscheinlich heterogenen Verteilung einer NAPL-Phase diese nicht anzeigt, die Existenz einer NAPL-Phase nicht ausschließen. Ein Tracertest mit einem partitionierenden Tracer ist somit nur dann erfolgsversprechend, wenn die Lage eines Phasenkörpers in einem bestimmten, eng begrenzten Aquiferbereich vermutet wird. Da dies zum derzeitigen Projektbearbeitungsstand nicht der Fall war, konnten Feldtracerversuche nicht empfohlen werden.

Eine Retardation von chlorierten Kohlenwasserstoffen findet gewöhnlich durch deren Sorption an organischem Kohlenstoff oder Tonmineralen im Aquifer statt (z.B. KARICKHOFF, 1979). Beides war am Standort Hannover-Südstadt auf den ersten Blick nicht zu erwarten, da deren Gehalte verhältnismäßig gering sind (DETHLEFSEN et al., in prep). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass beispielsweise bei Existenz mikroporöser Bestandteile im Aquifer, die Diffusion der chlorierten Kohlenwasserstoffe in diese Poren hinein und aus diesen Poren heraus als sorptionsanaloger Vorgang den gleichen Effekt auf die Retardation des Kontaminanten wie eine Sorption hat („Diffusion in blind endende Porenschläuche“, z.B. STEINBERG et al, 1987). Es ist bekannt, dass bei organischen Bestandteilen im Sediment mit zunehmendem Alter die Zahl der polaren Gruppen abnimmt und ein immer besser werdender Sorbent für unpolare

re, organische Verbindungen entsteht. Neuere Erkenntnisse zeigten, dass ein Faktor von bis zu 100 zwischen dem  $K_{oc}$  von jungem organischem Material und Kerogen und Kohle liegen kann (ALLEN-KING et al., 2002; RAN et al., 2002; CORNELISSEN et al., 2005). Auch am Standort Hannover-Südstadt kommt in manchen Lokalisationen Braunkohle vor (VIOLETT 2005). Die Desorption der organischen Schadstoffe kann sich über Jahrzehnte erstrecken.

Mit der Durchführung von Labortracerversuchen an bereits vorliegendem Aquifermaterial ließ sich die Frage nach einer möglichen Retardation von cis-DCE abschließend klären. Vergleichend wurde ein Säulenversuch mit Quarzsand, welcher mit Braunkohle vermischt wurde, durchgeführt. Im Gegensatz zu einfacheren Batchversuchen haben die Säulenversuche den Vorteil, dass die Wechselwirkungen eines bereits mit CKW kontaminierten Sedimentes mit den im Tracertest eingesetzten CKW besser berücksichtigt werden konnten. Durch den Einsatz des  $^{14}\text{C}$ -markierten cis-DCE für den Tracertest ergab sich ferner die Möglichkeit, diesen Tracer von den ursprünglichen im Sediment vorhandenen cis-DCE zu unterscheiden. Nach Durchführung der Labortracerversuche konnten Extraktionen der verwendeten Sedimente mit Methanol und Aceton sowie durch alkalische Verseifung Erkenntnis über die Bindungsformen geben, in der die chlorierten Kohlenwasserstoffe möglicherweise am Sediment festgelegt wurden.

## 1.2 Versuchskonzept, -planung und -ziel

Es wurden 4 Säulenversuche durchgeführt. Für 3 der Säulenversuche wurde eine Mischprobe von Sediment aus je einer Bohrung verwendet, für einen vierten eine Mischung aus Quarzsand und Braunkohle. Zur Bestimmung der effektiven Porosität des Sedimentes wurde nach Aufbau jeder Säule ein Tracerversuch mit tritiiertem Wasser als konservativem Tracer durchgeführt. Die Abstandsgeschwindigkeit der die Säule durchströmenden Tracerlösung wurde mit ca. 0,5 m pro Tag entsprechend der Grundwasserfließgeschwindigkeit am Standort gewählt. Im Anschluss wurde ein Tracertest mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem cis-DCE durchgeführt, und dessen Retardation anhand seiner Durchbruchkurve berechnet. Sedimentprobenahmen nach der Versuchsdurchführung ermöglichten die Berechnung der cis-DCE Massenbilanzen.

Parallel zu den Säulenversuchen wurden Batchexperimente zur Bestimmung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens, der Sorptionskinetik und von Sorptionsisothermen an denselben Sedimenten mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem cis-Dichlorethen durchgeführt.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Materialien

#### 2.1.1 Sedimente

Standortsedimente wurden in Bohrungen gewonnen und bis zur Verwendung in Säulen- und Sorptionsversuchen verschlossen in Drahtbügelgläsern bzw. einem Hardliner gelagert. Für alle Standortsedimente wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Mischprobe aus den aus verschiedenen Teufen gewonnenen Einzelproben erstellt. Die Öffnung der Proben für die Säulenversuche und die Befüllung der Säulen erfolgte ebenso in Stickstoffatmosphäre, um die Sedimente nicht durch eine Oxidation zu verändern. Im einzelnen wurden folgende Sedimente verwendet, die angegebenen TOC-Gehalte der Standortsedimente sind der Datenbank der Projektpartner der BGR, Hannover übernommen:

- Das Standortsediment „Österleyplatz“ stammte aus den Teufen 5,0-5,4 m; 5,5-6,0 m; 7,0-7,7 m; 7,7-8,0 m; 10,0-11,0 m; 14,5-14,7 m. Die Mischprobe ergab die Zusammensetzung eines Mittelsandes (mS,u,g'). TOC 0,06 %.
- Das Sediment „Nazarethkirche“ stammte aus den Teufen 3,6-4,5 m; 5,5-6,2 m; 6,2-6,5; 9,0-9,7 m; 14,5-14,9 m; 14,9-15,5 m; 15,5-16,5 m. Die Mischprobe entsprach einem Mittelsande (mS,u,g'). TOC 0,06 %.
- Das Standortsediment „Lutherstraße“ stammte aus einer Teufe von 12 m. Die Probe wurde als Feinkies klassifiziert (fG,s,u'). TOC 0,1 %.
- Das Referenzsediment „Braunkohlesand“ wurde aus Normsand (Mittelsand) DIN EN 196-1 sowie Braunkohle von dem Standort Schöningen (LIMS 0309725), bezogen von dem NfB Hannover, hergestellt. Die Komponenten der Braunkohle waren mit 58,8 % TOC, 3,7 % TS und 37 % Asche bezeichnet. Die Konzentration der Braunkohle entsprach mit 100 mmol C pro kg Trockensediment (TOC = 0,12 %) etwa der Konzentration des TOC in den verwendeten Standortsedimenten (mS).

#### 2.1.2 Radiochemikalien

Als Tracersubstanz wurde in  $[1,2-^{14}\text{C}]$ cis-Dichlorethen, bezogen von der Hartmann Analytic GmbH, Braunschweig und hergestellt von Moravec, CA, USA, verwendet. Die spezifische Aktivität der Substanz betrug 4 mCi/mmol. Die radiochemische Reinheit wurde mit min. 97 % angegeben. Die eigene Überprüfung ergab jedoch eine radiochemische Reinheit von nur 62 %. Nach Reklamation der Lieferung erfolgte die

Zusendung einer zweiten Charge des  $^{14}\text{C}$ -cis DCE, bei welcher das Labor Dr. R. Wienberg eine radiochemische Reinheit von 97 % bestimmte. Zur Verwendung der Substanz wurde diese in dem Lösungsmittel Ethanol aufgenommen.

## 2.2 Sorptionsuntersuchungen

Die Versuche erfolgten in Anlehnung an die OECD-Norm 106 „Adsorption/Desorption“ mit konstanten Feststoff/Wasser-Verhältnissen (Batchversuche). Die Substrate wurden vor den Versuchen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Versuche zur Sorption und Desorption wurden auf zweierlei Weise durchgeführt (Abbildung 1). Zum Ersten erfolgten die Sorptionsuntersuchungen in Zentrifugengläsern mit Schliffstopfen (Volumen 10 ml), wobei 1,5 g des Sedimentes mit 7,5 ml einer wässrigen Schadstofflösung bekannter Konzentration und Radioaktivität versetzt wurden (Feststoff-Wasser Verhältnis 1:5). Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) in der Schadstofflösung verhinderte einen mikrobiellen Abbau der organischen Bestandteile. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben auf einem Flügelrotationsschüttler bei 10 U/min geschüttelt. Nach Ablauf der für die jeweilige Probe geplanten Sorptionsdauer wurden Feststoff und Schadstofflösung durch Zentrifugieren getrennt und die Radioaktivitätsänderung in der Lösung  $\beta$ -szintillometrisch bestimmt. Die Trennung von Feststoff und Schadstofflösung erfolgte in einer Zentrifuge der Firma Heraeus Sepatech, Omnifuge 2.ORS bei 2000 U/min nach Zugabe von einigen Tropfen  $\text{MgCl}_2$  als Flockungshilfe.

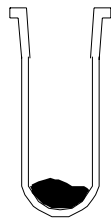
Nach dem letzten Sorptions- bzw. Desorptionsschritt wurde bei zwei von drei Parallelproben das klare Zentrifugat abdekantiert und vermessen, der Rückstand mit 5 ml Extraktionsmittels (Ethanol) aufgefüllt und im Ultraschallbad 10 min. extrahiert. Anschließend wurden die Proben erneut zentrifugiert und  $\beta$ -szintillometrisch vermessen. Die dritte Parallelprobe wurde verbrannt, um die nichtextrahierbaren Anteile zu bestimmen.

Die Verbrennung der Proben in der Verbrennungsanlage (Abbildung 2) erfolgt im Sauerstoffstrom in zwei sequenziell angeordneten Öfen. Im ersten Ofen, einem Infrarotofen, wird die Probe nacheinander auf zwei Temperaturstufen erhitzt (200°C und 900°C). Im zweiten Ofen, erfolgt bei konstanter Temperatur von 900°C die Nachoxidation der Gase in Anwesenheit von Kupferoxid. Entstehende Gase werden mittels einer Pumpe kontinuierlich durch die Anlage gesaugt. Nach Passieren der Verbrennungsanlage wird der Volumenstrom zum Entzug von Feuchtigkeit durch eine Gaswaschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, geleitet. Anschließend wird das Gas zur Sorption von radiomarkiertem und nicht markiertem Kohlendioxid durch das Absorbens geleitet (jeweils 5 ml Carbosorb<sup>®</sup>), das sich in

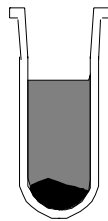
zwei Schliffgläsern (S1 und S2) befindet. Die auf diese Weise aufbereiteten Proben der ehemals sorbierten, radiomarkierten Schadstoffe werden  $\beta$ -szintillometrisch vermessen.

### Sorption

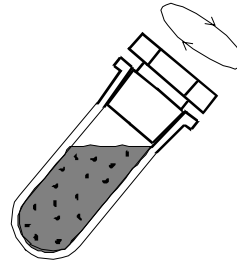
Feststoff  
einwiegen



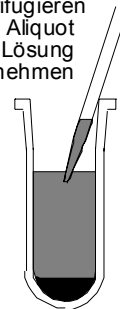
Schadstoff-  
lösung  
zugeben



Durchmischung  
auf Schüttler

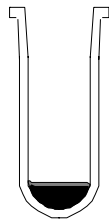


zentrifugieren  
und Aliquot  
der Lösung  
entnehmen

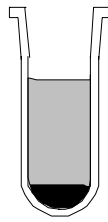


### Desorption

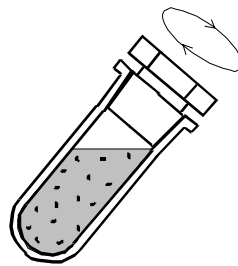
überstehende  
Lösung  
abdekantieren



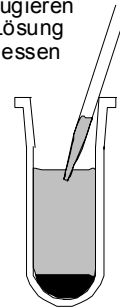
deionisiertes  
Wasser  
zugeben



schütteln

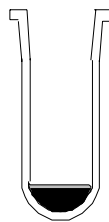


zentrifugieren  
und Lösung  
vermessen

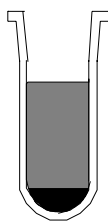


### Extraktion

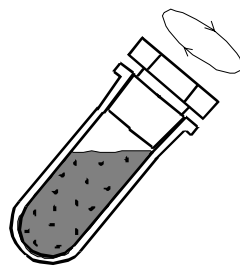
überstehende  
Lösung  
abdekantieren



Extraktions-  
mittel  
zugeben



schütteln



zentrifugieren  
und Extraktions-  
mittel vermessen

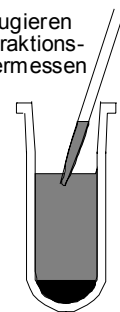


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei den Sorptions- und Desorptionsversuchen und den Extraktionen

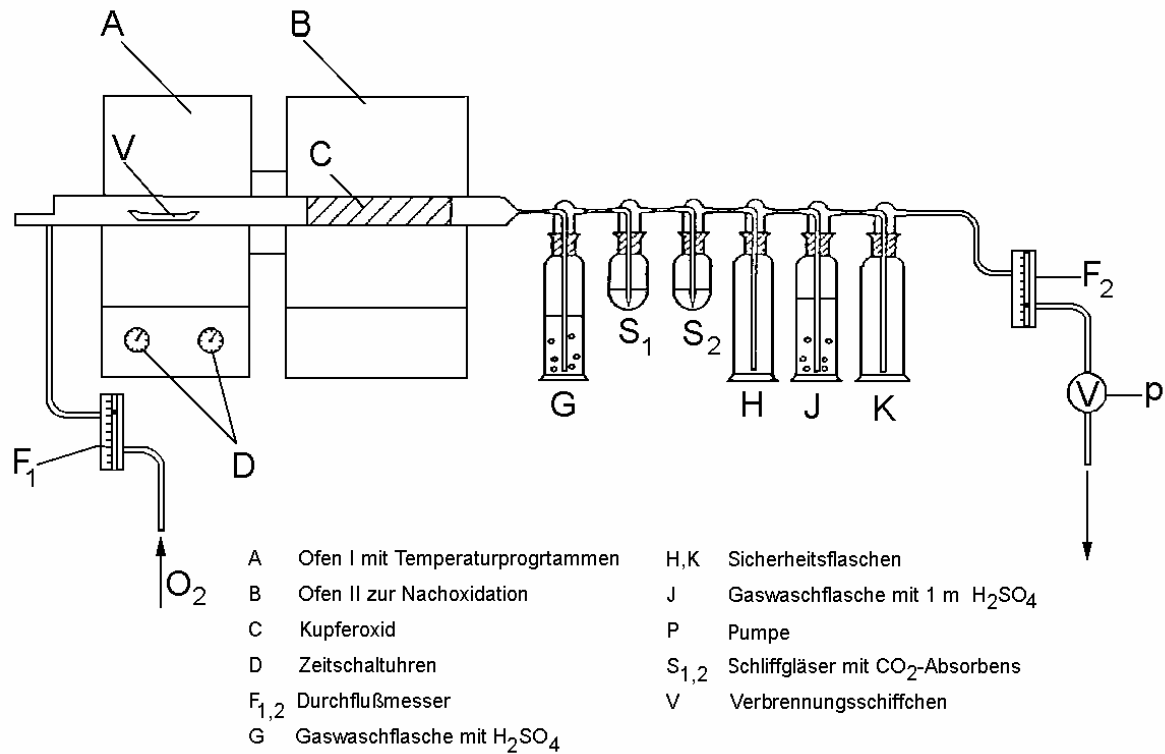


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Verbrennungsanlage

### 2.2.1 Sorptionskinetiken

Die Bestimmung der Sorptionskinetiken dient der Erfassung des zeitlichen Verlaufes der Gleichgewichtseinstellung der Schadstoffkonzentrationen, die in Lösung vorliegen oder am Feststoff sorbiert sind. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn sich der Verteilungskoeffizient  $K_p$  mit zunehmender Sorptionszeit nicht mehr wesentlich ändert. Der  $K_p$ -Wert berechnet sich aus dem Quotienten der Konzentration des am Feststoff sorbierten Schadstoff-Anteils ( $C_s$ ) und der entsprechenden Konzentration in der Lösung ( $C_{eq}$ ) (Formel 1).

$$C_s = K_p * C_{eq}$$

Formel 1

Die Zentrifugengläser wurden verschlossen und in einem Flügelrotationsschüttler bewegt. Nach festgelegten Zeiten (4 Std., 8 Std., 1 Tag, 2 Tage, 4 Tage, 7 Tage, 14 Tage und 28 Tage) wurden jeweils Proben (Dreifachbestimmung) vom Schüttler

genommen, die Radioaktivität der Lösung und durch anschließende Extraktion bzw. Verbrennung, die Radioaktivität im Feststoff  $\beta$ -szintillometrisch bestimmt.

Zu den jeweiligen Zeitschritten wurden die linearen Verteilungskoeffizienten ( $K_p$ ) als Quotient aus der Konzentration des feststoffgebundenen Anteils und der Lösungskonzentration berechnet (Formel 1).

Zur graphischen Darstellung der Sorptionskinetik wird der lineare Verteilungskoeffizient  $K_p$  gegen die Sorptionszeit  $t$  aufgetragen. Das Sorptionsgleichgewicht ist erreicht, wenn die  $K_p$ -Werte bei zunehmender Schütteldauer einem Plateauwert entgegenstreben und sich kaum noch ändern.

### 2.2.2 Sorptionsisothermen

Für die Bestimmung der Sorptionsisothermen wurden 4 verschiedene Ausgangskonzentrationen der wässrigen Schadstofflösungen eingesetzt. Die Versuche wurden beim sich spontan einstellenden pH-Wert durchgeführt.

Aufgrund der bereits bestimmten Sorptionskinetiken wurde eine Sorptionsdauer von 48 Stunden gewählt. Wie bei den Versuchen zur Sorptionskinetik wurden die Proben vom Schüttler genommen, der pH-Wert wurde kontrolliert, die Suspension mit  $MgCl_2$  versetzt, bei 2000 U/min 20 Minuten lang zentrifugiert und die Radioaktivität der Lösung gegen einen Blindwert  $\beta$ -szintillometrisch gemessen. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und der Bodensatz extrahiert oder verbrannt.

Die Konzentrationen des cis-DCE wurde wie folgt gewählt, und die Lösungen des  $^{14}C$ -cis-DCE dementsprechend mit nicht-radioaktivem cis-DCE aufgestockt.:

cis-DCE	0,072	0,37	3,0	30	mg/l
---------	-------	------	-----	----	------

### 2.2.3 Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche

Die Probenhandhabung bei Durchführung der Sorptions- und konsekutiven Desorptionsversuche erfolgte wie bei den vorher beschriebenen Versuchen zur Sorptionskinetik und zu den Sorptionsisothermen (Dreifachbestimmung). Die Versuche wurden mit den Schadstoffen in einer Konzentration von 30 mg/l durchgeführt.

Im einzelnen umfassten die Versuche folgende Schritte:

1. Schritt: Sorption
2. Schritt: 1. Desorption
3. Schritt: 2. Desorption
4. Schritt: 3. Desorption
5. Schritt: Extraktion bzw. Verbrennung

Nach jedem Schritt wurde die Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und vermessen. Anschließend wurde das Zentrifugenglas mit 7 ml deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Die Proben wurden dann auf den Flügelrotationsschüttler gesetzt und nach 48 Std. Schüttelzeit erneut abgenommen und zentrifugiert. Von der Lösung wurde 2 x 1 ml vermessen. Dieser Vorgang wurde für insgesamt drei Desorptionsschritte noch zweimal wiederholt. Nach dem dritten Desorptionsschritt wurden 2 der 3 Proben statt mit Wasser mit 5 ml Ethanol versetzt und in einem Ultraschallbad 15 min. lang extrahiert. Abschließend wurden die Proben erneut zentrifugiert, und 2 x 1 ml der Lösung gegen einen Blindwert vermessen. Die dritte Probe wurde verbrannt.

Alle Schritte erfolgten unter ständiger Wägekontrolle, so dass genaue Massenbilanzen aufgestellt werden konnten und bei der Auswertung die Desorption unter Herausrechnen von Verschleppungseffekten von einem Schritt zum nächsten ermittelt werden konnte.

## 2.3 Methodik Säulenversuche

### 2.3.1 Säulenaufbau

Die Befüllung der Versuchssäulen mit Standortmaterial erfolgte unter Stickstoffatmosphäre, die Befüllung der Säule mit Braunkohlesand an der Luft. In beiden Fällen wurden zunächst wenige Milliliter deionisiertes, sauerstofffreies Wasser in die Säule gegeben, damit sich das daraufhin zugegebene, feuchte Sediment ohne Bildung von Gasblasen absetzen konnte. In regelmäßigen Abständen wurden die Säulen kräftig gerüttelt bzw. es wurde mit einer Laborstange im Sediment gestochert, um eine Verdichtung des Sedimentes zu erreichen.

Deionisiertes Wasser wurde mit einer Peristaltikpumpe aus zwei Vorratsflaschen von unten nach oben durch die vier Säulen gepumpt. In Abbildung 3 ist nur eine der vier identischen Säulenanlagen dargestellt. Vor der Säule war eine Zudotier- bzw. Probenahme- stelle mit Septum installiert (Z), an der die radioaktiven Tracersubstanzen zudotiert wurden. Anschließend strömte das Medium in die mit dem Sediment

gepackte Säule, wobei sich im Zulaufrohr innerhalb der Säule ein Glaswollestopfen befand, der verhinderte, dass Sediment in das Rohrsystem fallen konnte. Die Säule besaß einen Innendurchmesser von 5 cm und eine befüllte Höhe von 50 cm.

Mit Hilfe der 9 Probenahmestellen (Ports) an der Säule war es möglich, Probenflüssigkeit mit einer Spritze aus dem Inneren der Säule zu entnehmen. Am Kopf der Säule befanden sich zwei kleine und ein größerer Stutzen. Durch einen dieser Stutzen am Kopf ragte ein Glasrohr unter die Sedimentoberfläche in der Säule, durch den Flüssigkeit für die Gewinnung der Ablaufprobe aus der Säule entfernt wurde. Für den Tracertest mit tritiiertem Wasser wurde ein Fraktionssammler an den Auslauf angeschlossen, und während des Tracertests mit cis-DCE wurde die Ablaflösung in Glasflaschen aufgefangen. Im letzteren Fall wurde Methanol in diese Glasflaschen vorgelegt, um eine Verflüchtigung des cis-DCE zu verhindern. In nach einem zeitlich angepassten Probennahmerhythmus wurden die Ablaufflaschen gewechselt und beprobt, um auch bei dem Tracertest mit cis-DCE die einzelnen Fraktionen der Ablaflösungen analysieren zu können.

### 2.3.2 Hydrodynamische Eigenschaften der Säulen

Für die Erstellung von Bilanzen, der Verfolgung von laufenden Flüssigkeitsverlauf-abhängigen Prozessen in den Säulen, wie beispielsweise die Retardation von Substanzen, und der Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen aus verschiedenen Säulenversuchen ist die Ermittlung des effektiven Porenvolumens der Säulenfüllung unerlässlich. Aus diesem Grund werden die Daten aus Säulenversuchen oft in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina angegeben. Bei diesem Volumen handelt es sich genau genommen um das transportwirksame Porenvolumen. Das ist das Volumen, welches sich tatsächlich durch den Porenraum *bewegt*, also das gesamte Volumen der Hohlräume abzüglich der Volumenanteile, die an den Wandungen der Poren haften (Haftwasser) und der eingeschlossenen Volumenanteile (immobiles Wasser).

Das transportwirksame Porenvolumen kann neben anderen hydrodynamischen Eigenschaften durch die Aufnahme von Durchbruchkurven ermittelt werden. Dazu wird ein Tracer einmalig injiziert (Stoßinjektion), mit bekanntem Volumenstrom durch die mit Boden und Wasser gefüllte Säule gepumpt, und in zeitlichen Abständen wird die Tracerkonzentration am Ausgang der Säule ermittelt. Wenn man die Konzentration des Tracers am Ausgang der Säule in Abhängigkeit der Zeit darstellt, erhält man im Idealfall eine glockenförmige Durchbruchkurve. Aus der Durchbruchkurve lassen sich die effektive Porosität sowie der hydrodynamische Dispersionskoeffizient berechnen.

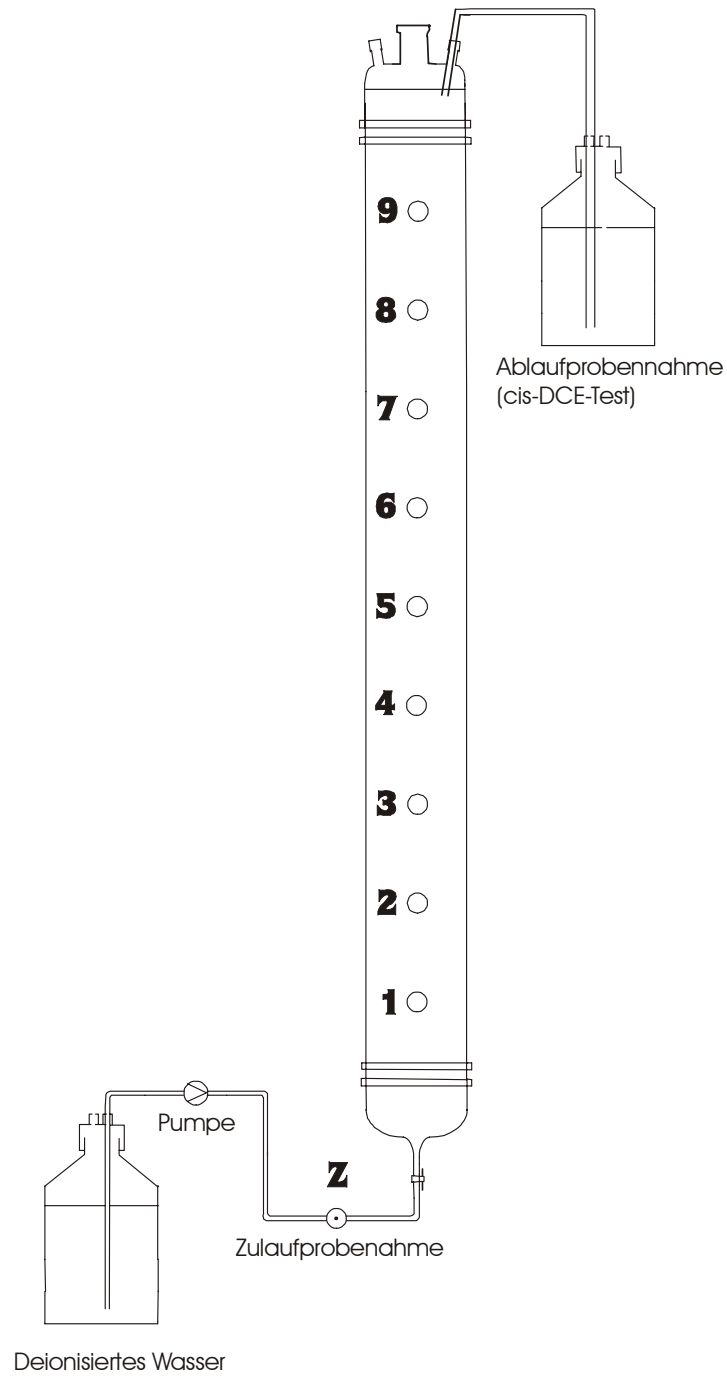


Abbildung 3 Säulenanlage

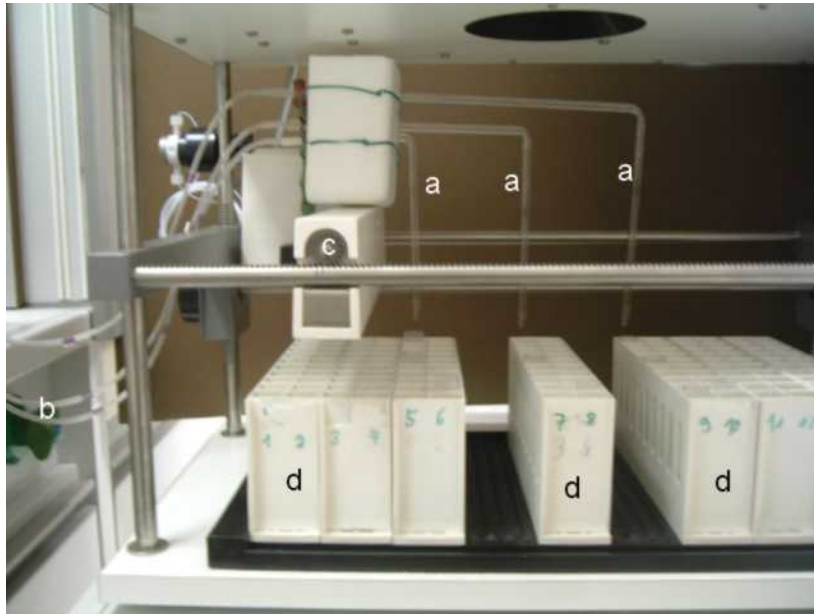


Abbildung 4 Unterer Teil des Fraktionssammlers (Die Programmierereinheit befindet sich unterhalb des Bildausschnitts):

Zu sehen sind die über den Vials mündenden Glasröhrchen (a), die über flexible Schläuche (b, links) mit den Säulenabläufen verbunden sind. Die Röhrchen sind auf einer durch einen E-Motor beweglichen Einheit (c) befestigt. Die Fraktionen (Proben) werden in Vials in den Racks (d) gesammelt und anschließend vermessen.

#### Aufbau und Durchführung

Die Versuche zur Aufnahme der Durchbruchkurven wurden für je zwei der Säulen parallel durchgeführt. Dazu wurde ein Fraktionssammler an den Säulenablauf angeschlossen (s. Abbildung 4). Da der Fraktionssammler ursprünglich nur einen Zulauf besaß, musste er zur Sammlung der zwei Säulenabläufe umgerüstet werden. Es wurden Glasröhrchen angebracht, an welche die Abflüsse der Säulen angeschlossen werden konnten.

So war es möglich, die aus mehreren Säulen abfließenden Lösungen parallel in einzelnen Vials aufzufangen. Der Fraktionssammler besitzt eine Programmierereinheit, die mit Hilfe eines Elektromotors die Enden der Glasröhrchen über die einzelnen Vials bewegen kann. Die Verweilzeit der Röhrchen über den Vials konnte programmiert werden. Die Vials wurden vor und nach der Befüllung gewogen, so dass es durch Zugabe von Szintillationscocktail und Messung im Flüssigszintillator möglich war, die Radioaktivitätskonzentration des Tracers festzustellen. Außerdem war durch das Wiegen die Bestimmung der Durchflussrate möglich. Der Versuch begann mit der Zudotierung eines Tritiumimpulses (Volumen: 5 ml, Radioaktivität:  $3 \cdot 10^6$  dpm) mit

einer Spritze an der Zulaufprobenahmestelle und endete als am Säulenausgang keine Radioaktivität mehr festzustellen war.

### Mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven

Das in der Säule ausgebildete Gefüge ist von der Beschaffenheit des Füllstoffes wie Korngrößenverteilung und Form der Partikel, aber auch von der Technik des Einfüllens abhängig. Die am Transport von wasserlöslichen Stoffen durch ein solches Gefüge beteiligten Mechanismen können wie folgt beschrieben werden:

*Advektion*: Transport wassergelöster Stoffe mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers, mathematisch beschrieben durch:

$$\frac{dc}{dt} = -v \times \frac{dc}{dx} \quad \text{Formel 2}$$

dabei ist:

c = Konzentration [M/L<sup>3</sup>]

t = Zeit [T]

x = Weg [L]

v = Abstandsgeschwindigkeit [L/T]

Die Abstandsgeschwindigkeit v ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit dividiert durch die effektive Porosität  $n_e$ . Die Filtergeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit, die in der ungefüllten Säule herrschen würde.

*Diffusion*: Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe durch die Brownsche Molekularbewegung, mathematisch beschrieben durch:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{diff} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 3}$$

mit  $D_{diff}$  als Diffusionskoeffizient [L<sup>2</sup>/T]

*Dispersion*: Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe in Folge unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten in den Poren und der Umlenkung durch das Korngerüst, mathematisch beschrieben durch:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{disp} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Formel 4

mit  $D_{disp}$  als Dispersionskoeffizient [ $L^2/T$ ]

Die Terme von Dispersion und Diffusion werden zusammengefasst zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D_{disp} + D_{diff}) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Formel 5

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Formel 6

mit  $D$  als hydrodynamischer Dispersionskoeffizient [ $L^2/T$ ]

Durch additive Zusammenfassung der Terme für Advektion, Diffusion und Dispersion ergibt sich eine Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Formel 7

Bei der vollständigen Transportgleichung werden zusätzlich Terme für Sorption und Reaktion erforderlich. Der eingesetzte Tracer (tritiertes Wasser) ist jedoch nicht sorptiv und unreaktiv, so dass sie hier nicht berücksichtigt werden müssen. Diese Differentialgleichung lässt sich für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen, jedoch nicht allgemein lösen. Für unterschiedliche Randbedingungen liegen vergleichsweise einfache analytische Lösungen vor, mit deren Hilfe und durch iterative Anpassung der wesentlichen Einflussgrößen der Schadstofftransport rechnerisch dargestellt werden kann.

Häufig ist es vorteilhaft, mit dimensionslosen Größen zu arbeiten. In diesem Fall, und unter Berücksichtigung der Sorption mit einem Retardationsfaktor,  $R$ , erhält die Transportgleichung folgende Form:

$$R \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X}$$

Formel 8

mit

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_p ; \quad X = \frac{x}{L} ; \quad T = \frac{vt}{L} ; \quad P = \frac{vL}{D} ; \quad C = \frac{c}{c_0} \quad \text{Formel 9}$$

dabei ist:

R = Retardationsfaktor

X = dimensionsloser Weg

T = dimensionslose Zeit

P = Peclet-Zahl

C = dimensionslose Konzentration

L = Länge des betrachteten Systems [L]

$c_0$  = Konzentration c an der Stelle  $x=0$  [ $M/L^3$ ]

$\rho$  = Trockendichte [ $M/L^3$ ]

$\theta$  = volumetrischer Wassergehalt [ $L^3/L^3$ ]

Dies ist die Transportgleichung für die eindimensionale Strömung in x-Richtung, für einen homogenen, isotropen Grundwasserleiter, für eine lineare Sorptionsisotherme und für sich jeweils schnell einstellende Feststoff-/Lösungsgleichgewichte (Equilibrium-Bedingungen).

Diese Bedingungen treffen häufig nicht zu. Insbesondere zeigen stark asymmetrische Zeit-Konzentrationskurven Non-Equilibrium-Bedingungen auf. Auch bei den vorliegenden Untersuchungen zeigten die Durchbruchkurven ein z.T. erhebliches Tailing; sie lassen sich nicht mehr mit obigen einfachen Equilibrium-Modellen beschreiben. Für die modellmäßige Beschreibung kommen u.a. zwei Varianten in Frage, zum einen ein Two Region Modell, zum anderen ein Two Sites Modell.

Das *Two Region Modell* geht davon aus, dass für die Non Equilibrium-Situation vor allem physikalische und geometrische Gründe ausschlaggebend sind. Demnach gibt es verschiedene Bereiche im Porengefüge des Bodens mit Wasser unterschiedlicher Mobilität. Das zugehörige mobil/immobil-Konzept setzt voraus, dass ein Teil des Bodenwassers in Kleinstporen, als sorbiertes Wasser oder z.B. in blind endenden Porenschläuchen gefangen ist und nicht am konvektiven Transport teil hat. Gleichwohl stehen die migrierenden Substanzen im diffusiven Austausch zwischen dem mobilen und dem immobilen Wasser. Der Stoffaustausch zwischen den beiden Regionen erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung.

Das *Two Sites Modell* postuliert dagegen Sorptionsplätze unterschiedlicher Qualität. Neben den "normalen" Sorptionsplätzen, die weitgehend den Transport der Schadstofffront bestimmen, gibt es energetisch bevorzugte Sorptionsplätze, die die Sorbate wesentlich stärker binden. Unterschieden werden Sorptionsplätze des Typs 1 (Equilibrium) und des Typs 2 (Kinetik 1. Ordnung) (VAN GENUCHTEN & WAGENET, 1989). Auch hier erfolgt der Austausch zwischen den verschiedenen Plätzen nach einer Kinetik 1. Ordnung.

Bei beiden Modellvorstellungen braucht man jeweils einen Verteilungsparameter der den Anteil des immobilen Wassers am gesamten Porenwasser bzw. der den Anteil der energetisch bevorzugten Sorptionsplätze an den gesamten Sorptionsplätzen beschreibt. Zum anderen braucht man jeweils einen Parameter für die Kinetik des Austausches zwischen jeweils den beiden Fraktionen.

VAN GENUCHTEN & AL., 1989 konnten zeigen, dass sich die beiden Modelle mit einem einzigen Differentialgleichungssystem beschreiben lassen, wenn man mit dimensionslos gemachten Parametern arbeitet. Die Transportgleichungen ohne Berücksichtigung von Abbau und Reaktion lauten dann für den eindimensionalen Fall:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega (C_1 - C_2) \quad \text{Formel 10}$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad \text{Formel 11}$$

mit:

Two Sites Mode	$\beta = \frac{\theta + f \rho K_d}{\theta + \rho K_d}$	$\omega = \frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v}$	$C_1 = \frac{c}{c_0}$	$C_2 = \frac{s_k}{(1 - f)K_d c_0}$
Two Region Model	$\beta = \frac{\theta_m + f \rho K_d}{\theta + \rho K_d}$	$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v}$	$C_1 = \frac{c_m}{c_0}$	$C_2 = \frac{c_{im}}{c_0}$

dabei ist:

$C_1$  = Equilibrium-Konzentration an der Stelle x

$C_2$  = Nonequilibrium-Konzentration an der Stelle x

$C_m$  = Konzentration der mobilen Phase

$C_{im}$  = Konzentration der immobilen Phase

$f$  = Two Sites Model: Anteil der Austauschplätze, die im Gleichgewicht stehen.

Two Region Model: Anteil der Sorptionsplätze im Gleichgewicht mit der Wasserphase.

$S_K$  = Konzentration sorbierte Phase [M/M]

$\alpha$  = Kinetischer Ratenkoeffizient 1. Ordnung für Massentransfer [1/T]

$\beta$  = dimensionsloser Verteilungskoeffizient bei Nonequilibrium

$\theta_m$  = volumetrischer Wassergehalt, mobiler Anteil [ $L^3/L^3$ ]

$\theta_{im}$  = volumetrischer Wassergehalt, mobiler Anteil [ $L^3/L^3$ ]

$\omega$  = dimensionsloser Massentransferkoeffizient

Die Lösung der Transportgleichung erfolgt bei TORIDE & AL, 1993 und 1999 in Form eines umfangreichen Gleichungssystems. Dieses ist Grundlage für das analytische Modellpaket STANMOD von TORIDE & AL.. Dabei wurde mit dem Modul CXTFIT gearbeitet.

Da bei tritiiertem Wasser mit keiner Sorption zu rechnen ist, wurde zur Berechnung das *Two Region Modell* gewählt. Die Angleichung der experimentell ermittelten Kurvenverläufe an die analytischen Lösungen der Transportgleichung erfolgte beim Two Region Model durch Iteration der Faktoren Abstandsgeschwindigkeit, hydrodynamischer Dispersionskoeffizient sowie der o.g. Parameter  $\beta$  und  $\omega$ . Die effektive Porosität  $n_e$  ergab sich aus der bekannten Filtergeschwindigkeit und der iterativ ermittelten Abstandsgeschwindigkeit nach:

$$n_e = \frac{V_f}{V_a}$$

Formel 12

Die Messdaten wurden vor dem Einsatz bei der analytischen Lösungen aufbereitet. Die verwendeten Durchbruchkurven begannen erst zu dem Zeitpunkt, an welchem das Totvolumen der jeweiligen Säule durchschritten war. Das Totvolumen setzt sich aus dem Volumen vom Ort der Zudosierung bis zum Sediment und dem Volumen vom oberen Ende der Säulenfüllung bis zum Ende des Röhrchens am Fraktions-sammler zusammen.

### 2.3.3 Durchbruchkurven und Retardation des $^{14}\text{C}$ -cis-DCE

Die Versuche zur Ermittlung der Durchbruchkurven des  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE erfolgten Analog zu den Versuchen mit tritiiertem Wasser. Wiederum wurden die Säulen mit

deionisiertem Wasser und derselben Pumprate durchströmt, und die radioaktive Tracersubstanz in der Zulaufprobennahmestelle eingespritzt. Die Zugabe bestand aus 140 µl Tracerlösung und die zugegebene Radioaktivität pro Säule betrug  $14 \cdot 10^6$  dpm. Die Masse des zugegebenen  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE war 150 µg, und es wurde angenommen, dass sich diese Masse innerhalb der Zudosierungsschnittstelle mit ca. 1 ml Wasser vermischt. Daraus ergab sich eine Zulaufkonzentration für cis-DCE von 150 mg/l. Erfahrungsgemäß verdünnt sich diese Konzentration beim Durchströmen der Säulen etwa um den Faktor 30 bis 100, so dass am Säulenablauf mit einer Konzentration zwischen 1,5 und 5 mg/l zu rechnen war. Da diese Konzentration, die sich nur aus dem radiomarkierten cis-DCE ergibt, bereits ähnlich den Standortverhältnissen sowie den parallel durchgeführten Sorptionsversuchen war, wurde die Tracerlösung nicht mit inaktivem cis-DCE aufzustocken.

Im Unterschied zu den Tracetests mit tritiiertem Wasser konnte die Probennahme am Säulenablauf nicht mit Hilfe des Fraktionssammlers geschehen. Die Tracersubstanz cis-DCE ist zu flüchtig, als dass zu erwarten gewesen wäre, die Probe auch nach mehreren Stunden Verweilzeit noch quantitativ in den Probennahmereagenzgläsern finden zu können. Daher wurden Proben alle paar Stunden mit einer Spritze aus mehreren Probennahmeports entlang der Fliesstrecke der Säule entnommen und direkt in ein Szintillationsvial mit Szintillationscocktail gespritzt. Die tatsächliche Masse der eingespritzten Probe wurde gravimetrisch bestimmt. Verluste durch Verflüchtigung des cis-DCE konnten auf diese Weise ausgeschlossen werden. Gleichmaßen wurde der Säulenablauf beprobt, indem die Ablauflösung in eine Glasflasche geleitet wurde, in der Methanol vorgelegt worden war. Zwischen den Probennahmen füllten sich die Ablaufflaschen mit dem aus den Versuchssäulen strömenden, deionisiertem Wasser auf und verdünnten das Methanol bis zu einem Gehalt von ca. 30 Vol%. In diesem Methanol-Wasser-Gemisch war der Tracer cis-DCE praktisch nicht flüchtig. Probennahmen aus diesen Glasflaschen und deren Wägungen vor und nach Zugabe des Methanols sowie nach Abnahme der Flasche von Säulenablauf erlaubte die Berechnung der Durchflussraten und der  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivitäten des Säulenablaufes pro Volumen. Beide Probennahmeverfahren bestätigten sich gegenseitig und belegten so deren Anwendbarkeit bei der Durchführung von Tracetests mit flüchtigen Substanzen.

Die Durchbruchkurven des tritiierten Wassers und des cis-DCE wurden miteinander verglichen, um die Retardation des cis-DCE gegenüber des Wassers zu ermitteln. Dafür wurde der Quotient aus den jeweiligen Retentionszeiten gebildet.

Die mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven erfolgte wie oben beschrieben mit Hilfe des Modells Stanmod. Auch hier wurde von Nonequilibrium-Verhältnissen ausgegangen. Anders als beim Einsatz tritiierten Wassers wurde aber

in diesen Fällen ein Two Sites Model zugrunde gelegt. Durch literative Variation wurden folgende Parameter berechnet: Retardationskoeffizient, hydrodynamischer Dispersionskoeffizient sowie die o.g. Parameter  $\beta$  und  $\omega$ . Da das effektive Porenvolumen nunmehr aus den Versuchen mit tritiiertem Wasser bekannt war, ergab sich die Abstandsgeschwindigkeit direkt aus den Filtergeschwindigkeiten.

Nach Abschluss der Tracertests wurden die Säulen geschlachtet, d.h. es wurde Sediment aus den Bereichen des Zulaufs und des Ablaufs entnommen. Diese Sedimentproben wurden analog zu den im Kapitel der Sorptionsversuche beschriebenen Analyseverfahren, vollständige Verbrennung der Proben sowie eine sequentielle Extraktion mit anschließender Verbrennung der nicht extrahierbaren Anteile, untersucht. Auf diese Weise konnte die nach Beendigung des Tracertests noch enthaltene, sedimentbürtige  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität bestimmt, und ihren Bindungsformen zugeordnet werden.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Sorptionsversuche

##### 3.1.1 Sorptionskinetiken

Eine zusammenfassende Ergebnisdarstellung der Ermittlung der Sorptionskinetiken ist in Tabelle 1, eine bildliche Darstellung in Abbildung 5 zu finden.

Tabelle 1 Sorptionskinetik für  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE an den ausgewählten Sedimenten. Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_p$  in l/kg.

Kinetik				
Schadstoff	Bodensubstrat	$K_p$ min.,	$K_p$ max.	häufigster Wert um
cis-DCE	Österleyplatz	0,05	0,2	0,15
cis-DCE	Nazarethkirche	0,1	0,4	0,2
cis-DCE	Lutherstraße	-0,1	0,1	0,05
cis-DCE	Braunkohlesand	0,07	0,27	0,2

Es konnten keine kinetischen Effekte der Sorption des cis-DCE an den Sedimenten festgestellt werden, und, wie aus Tabelle 1 zu ersehen, ist das cis-DCE auf allen Substraten nur schwach sorptiv. Während die Sedimente der Bohrung Lutherstraße am wenigsten sorptiv sind, gleichen sich die Sorptivitäten der anderen drei Substrate

*Dr. Reinhard Wienberg  
Umwelttechnisches Labor*

sehr. Abbildung 5 zeigt die Resultate der Sorptionskinetiken, die durch Extraktion der Sedimentproben gewonnen wurden.

Soweit gebundene Rückstände entstehen, wären diese im gebundenen Zustand schwerer flüchtig und durch die Verbrennung gut zu erfassen. Falls allerdings nur Dichlorethen in nicht gebundener, flüchtiger Form auftritt, ist durch das Probenhandling ein verlustfreies Arbeiten und quantitatives Erfassen bei der Verbrennung nicht zu erwarten. Tatsächlich ergaben alle Datenpunkte, die durch Probenverbrennung gewonnen wurden, rechnerisch negative Verteilungskoeffizienten  $k_p$ . Es konnten dementsprechend auch keine dieser nicht extrahierbaren Rückstände nachgewiesen werden.

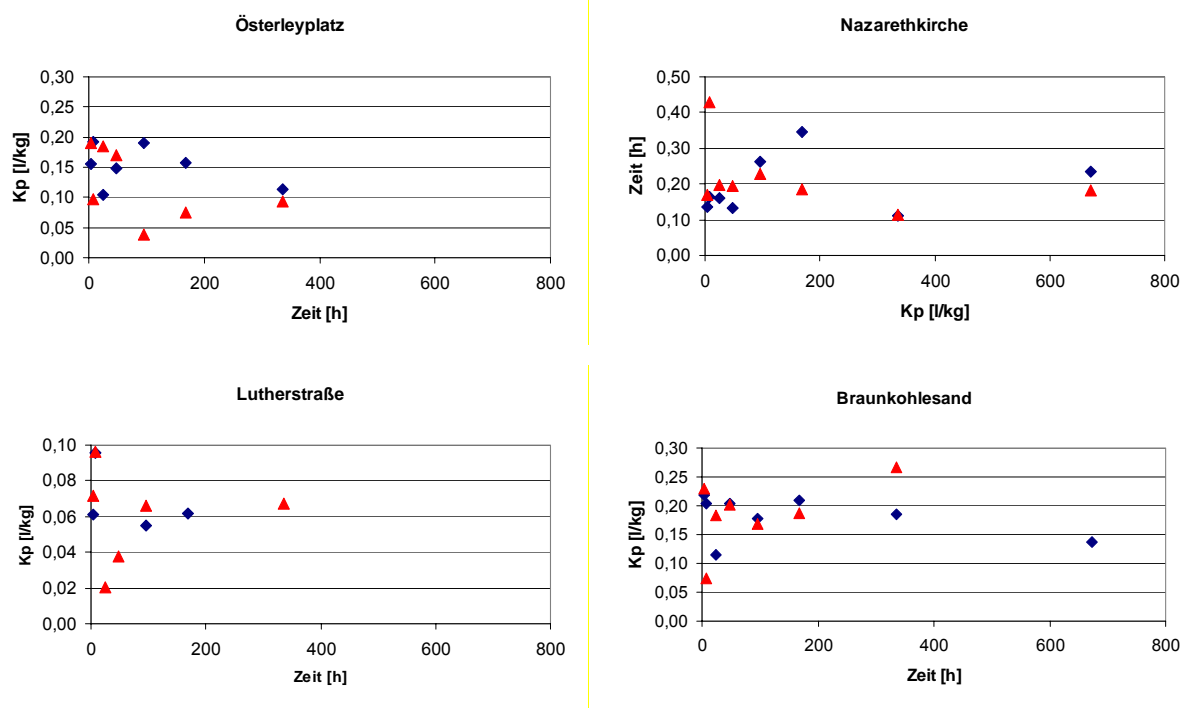


Abbildung 5 Sorptionskinetiken für cis-DCE an allen untersuchten Sedimenten

### 3.1.2 Sorptionsisothermen

Die doppellogarithmischen Darstellung der Sorptionsisothermen in der Abbildung 6 zeigt, dass die Gleichgewichte sehr weitgehend auf einer Geraden liegen und sich die Isothermen am besten mit der sog. Freundlich-Isotherme beschreiben lassen. Die Freundlich-Isotherme geht davon aus, dass die in einer Mehrschichtsorptionsorbier-

ten Teilchen selbst wieder mit dem gelösten Sorbat in Wechselwirkung treten und folgt der mathematische Beschreibung:

$$C_S = K_F * C_{eq}^{1/n} \quad \text{Formel 13}$$

bzw. als lineare Beziehung in der logarithmierten Form

$$\log C_S = \log K_F * \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Formel 14}$$

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

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

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

$1/n$  : Freundlich-Exponent (empirische Konstante) [-]

Häufig und insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und kleinen Konzentrationsspannen in der Lösung ist  $1/n$  nahezu oder gleich 1, und es liegt eine lineare Sorptionsisotherme vor, die sich beschreiben lässt durch:

$$C_S = K_P * C_{eq} \quad \text{Formel 15}$$

In diesem Fall wird der Proportionalitätsfaktor  $K_P$  als linearer Sorptionskoeffizient bezeichnet.

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.

Bei der Bestimmung der Sorptionsisothermen bestätigte sich eine geringe Sorptivität des cis-DCE an den Sedimenten, was bereits bei den Sorptionskinetiken festzustellen war. Zahlenmäßig lagen die für diesen Stoff ermittelten  $K_F$ -Werte mit 0,12 bis 0,22 im gleichen, niedrigen Bereich, wie die  $K_P$ -Werte bei den Kinetik-Versuchen. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle 2 aufgeführt und in Abbildung 6 im doppelt-logarithmischen System graphisch dargestellt. Die Freundlich-Exponenten  $1/n$

lagen allen Sedimenten bei 1 oder wenig darunter, d.h. es lag eine weitgehend lineare Sorptionsisotherme vor.

Tabelle 2 Sorptionsisothermen für cis-DCE an allen untersuchten Sedimenten. Mittelwerte aus je drei Versuchsansätzen.  $K_F$  und  $1/n$  sind die Freundlich-Parameter der Freundlich-Isothermen,  $R$  ist der Korrelationskoeffizient.

Schadstoff	Bodensubstrat	$K_F$	$1/n$	$R$
cis-DCE	Österleyplatz	0,15	0,90	0,997
cis-DCE	Nazarethkirche	0,22	0,90	0,994
cis-DCE	Lutherstraße	0,12	0,98	0,997
cis-DCE	Braunkohlesand	0,13	0,85	0,988

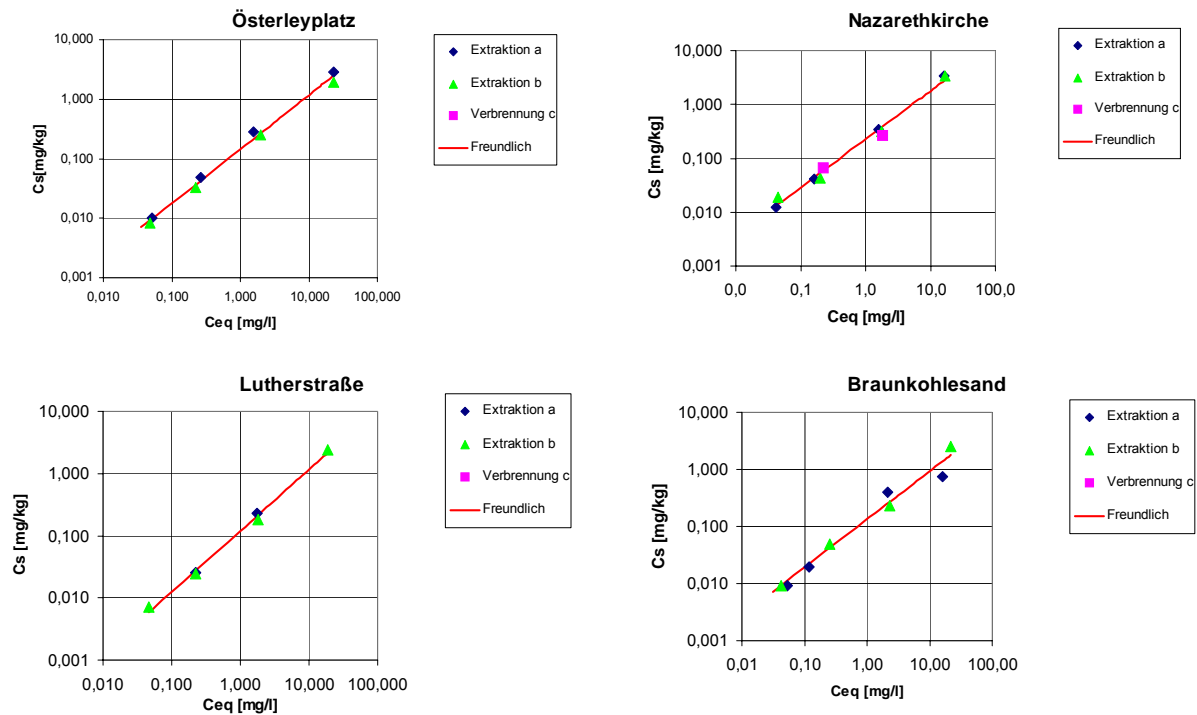


Abbildung 6 Sorptionsisothermen für cis-DCE an allen untersuchten Sedimenten

### 3.1.3 Sorptions- und konsekutive Desorptionsversuche

Die Desorption der Schadstoffe ist abhängig von der Stärke der Bindungen am Feststoff. Bei schwachen Bindungen stellt sich bei der Sorption und der anschließenden 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. Hierbei nehmen die Verteilungskoeffizienten von Desorptionsschritt zu Desorptionsschritt unterschiedlich stark zu.

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. Verbindet man die zueinander gehörenden Sorptions- und konsekutiven Desorptionswerte wie im Beispiel der Abbildung 7 mit einer Geraden, so schneidet diese an der Stelle die y-Achse, die dem resistierend gebundenem Anteil entspricht.

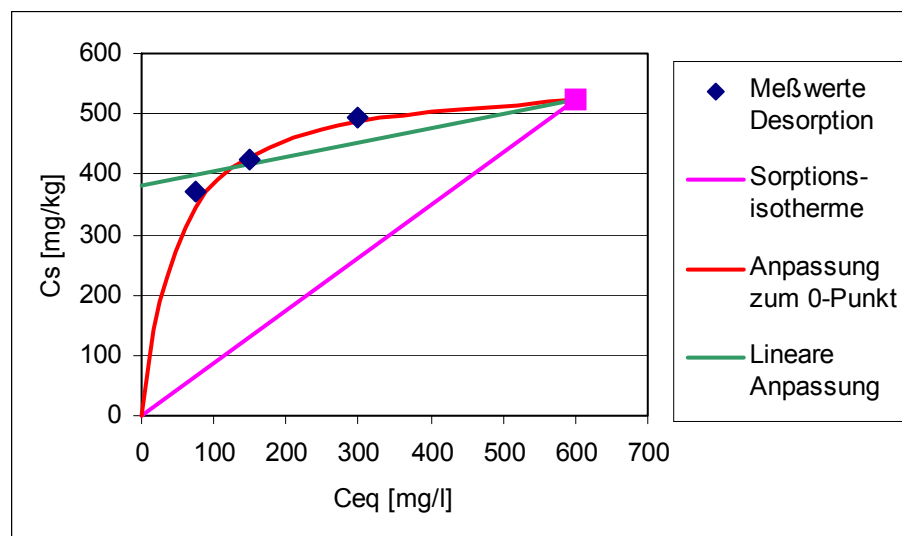


Abbildung 7 Beispiel für die Auswertung eines konsekutiven Desorptionsversuches mit Angabe des am Feststoff sorbierten Schadstoffanteils ( $c_s$ ) über der Konzentration in der Lösung ( $c_{eq}$ ).

Die Ergebnisse der Abbildung 7 lassen 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 7, rote 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.

Tabelle 3 Sorptions- und konsekutiver Dreifach-Desorptionsversuch für cis-DCE an allen untersuchten Sedimenten. Lineare Sorptionskoeffizienten  $K_p$ , in l/kg

Sorptions/Desorption		Kp Sorp- tion	Kp 1. Desorption	Kp 2. Desorp- tion	Kp 3. Desorption
Schadstoff	Bodensubstrat				
cis-DCE	Österleyplatz	0,07	0,41	3,54	11,4
cis-DCE	Nazarethkirche	0,20	1,85	4,65	20,7
cis-DCE	Lutherstraße	0,00	0,38	5,06	12,2
cis-DCE	Braunkohlesand	0,22	0,54	2,67	9,31

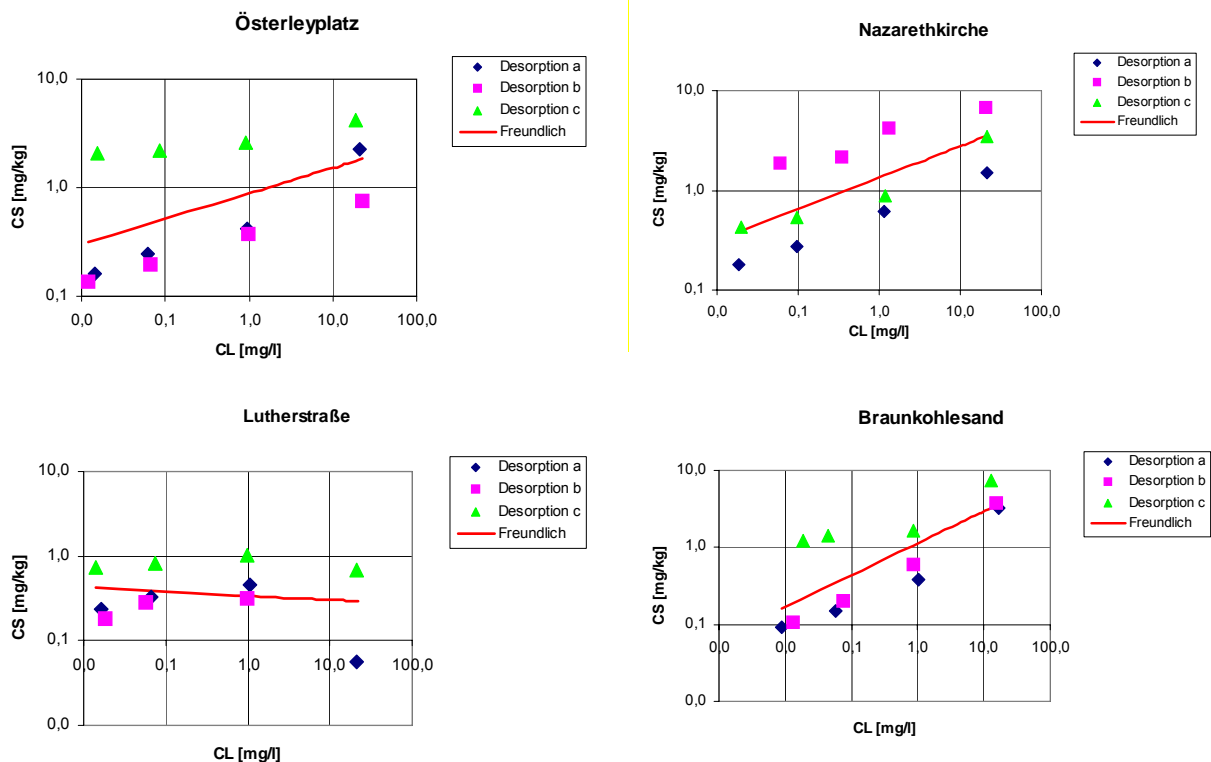


Abbildung 8 Desorptionsverläufe für cis-DCE auf allen untersuchten Sedimenten.  $C_S$  beschreibt die sorbierte cis-DCE Konzentration und  $C_L$  die Konzentration in Lösung.

Tabelle 3 beinhaltet alle Daten der konsekutiven Sorptions-/Desorptionsversuche. Es zeigte sich ein deutlicher Anstieg der  $K_p$ -Werte nach einer steigenden Zahl von Desorptionsschritten, was eine Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes in Richtung einer Sorption des cis-DCE am Feststoff anzeigt. Dieser Effekt wird auch in Abbildung 8 deutlich, und kann auf den ersten Blick als eine Bildung resistierender Rückstände der radiomarkierten Substanz auf der Festphase interpretiert werden. Dies widerspricht jedoch der Interpretation der Versuche zur Sorptionskinetik, denn resistierende Rückstände konnten dort nicht identifiziert werden.

Ein treffenderer Interpretationsansatz für die steigenden  $K_p$ -Werte kann gegeben werden, wenn eine Intrapartikeldiffusion des cis-DCE innerhalb von Sedimentbestandteilen angenommen wird. In diesem Falle wäre die Desorptionszeit mit 48 h zu kurz, als dass sich alle desorbierbaren Bestandteile sukzessive in Lösung begeben könnten. Gerade bei Kohlepartikel ist eine Intrapartikeldiffusion möglich.

## 3.2 Säulenversuche

### 3.2.1 Durchbruchkurven und hydrodynamische Parameter

In Abbildung 9 sind die experimentell ermittelten sowie die mit dem Programm STANMOD berechneten Durchbruchkurven für die vier Säulen dargestellt. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der Eingangsdaten für die Tracerversuche und die aus den Tracertests abgeleiteten Parameter.

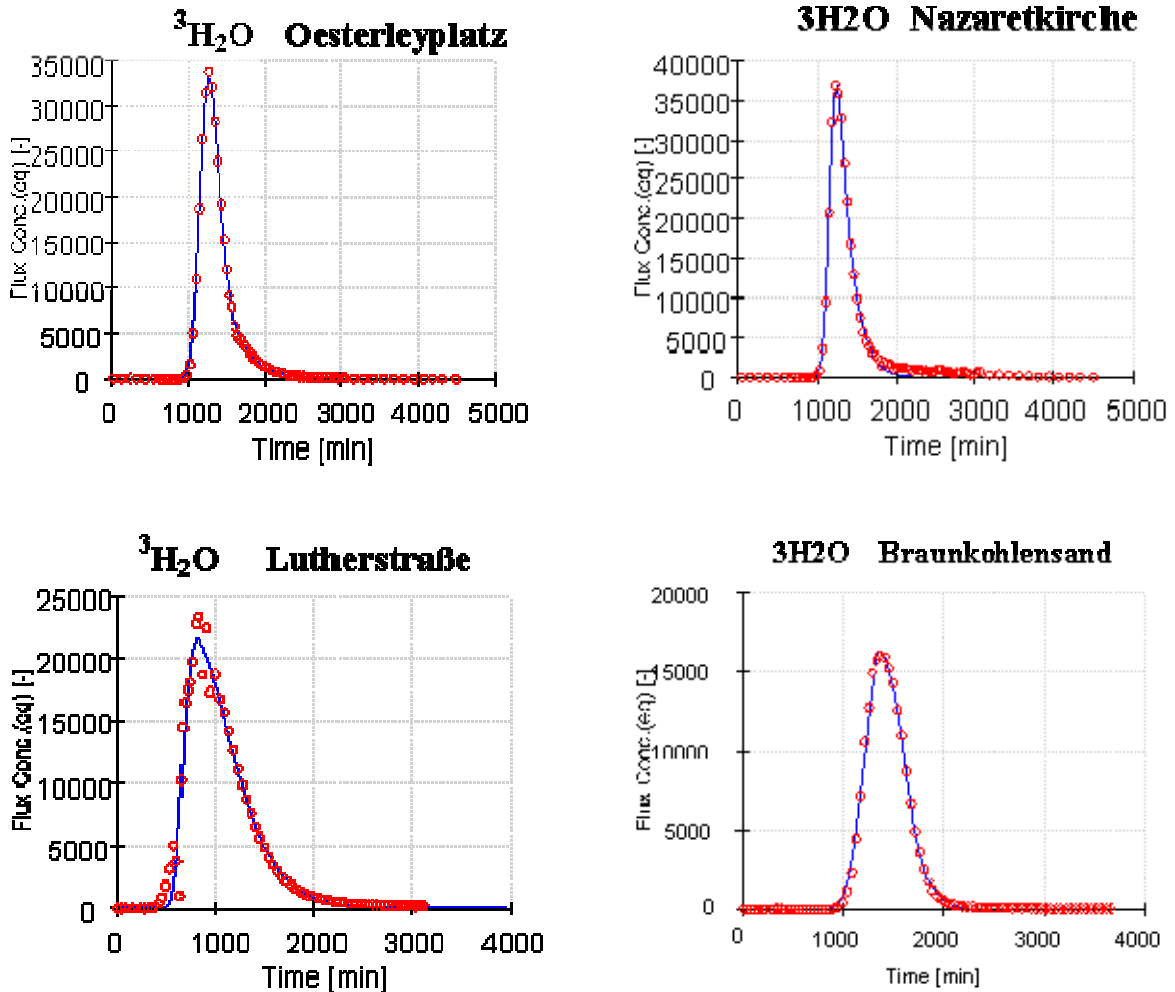


Abbildung 9 Analytierte (Kreise) und modellierte (Linie) Durchbruchkurven der Tracerversuche mit tritiiertem Wasser.

Die Durchbruchkurven der Versuche mit dem idealen Tracer Tritium stellen die Basis für einen Vergleich von Durchbruchkurven mit gegebenenfalls retardierenden Substanzen. Die ermittelten hydrodynamischen Eigenschaften der sedimentgefüllten Versuchssäulen lagen in dem erwarteten Bereich. Auffällig war lediglich, dass die hydrodynamische Dispersivität der Sedimente Lutherstraße und Braunkohlensand um das Mehrfache größer ist als die der anderen Sedimente. Als Ursache dafür

wurde angenommen, dass es sich bei dem Sediment Lutherstraße um einen Feinkies und beim Braunkohlensand um einen Mittelsand ohne bindige Anteile handelt, und dass sich der Einfluss der Korngröße auf die recht kurze Wegstrecke des Tracers in der Säule bemerkbar macht. Die Durchbruchkurven Österleyplatz und Nazarethkirche zeigen einen leichten Tailing-Effekt. Da keine Retardation des idealen Tracers aufgrund von Sorption zu erwarten ist, mag dieser Effekt in einer Diffusion von Tritiummolekülen in blind endende Porenschläuche sein (z.B. STEINBERG et al, 1987). Dies wäre physikalisch zwar ein Diffusionsvorgang, er führt allerdings als sorptionsanaloger Vorgang zu einer Retardation und geht auch rechnerisch als Retardation ein. Dies spiegelt sich bei den Parametern des Two Region Model wider: der dimensionsloser Verteilungskoeffizient bei Nonequilibrium,  $\beta$ , beträgt für das Substrat Lutherstraße 0,69, während er für die anderen drei Substrate mit 0,92 nahe bei 1 liegt.

Tabelle 4 Parameter und Ergebnisse zu den TritiumDurchbruchkurven der Versuchssäulen

<b>Tritiumtracertest</b>		<b>Einheit</b>	<b>Österleyplatz</b>	<b>Nazarethkirche</b>	<b>Lutherstraße</b>	<b>Braunkohlensand</b>
M	Masse Sediment	g	2036	2111	2606	2215
$W_g$	Wassergehalt bez. auf Feuchtmasse vor Einsatz in den Säulen	%	12,8	11,2	8,1	10,5
L	Füllhöhe in Säule	cm	50	50	50	50
d	Durchmesser Säule	cm	5	5	5	5
$\rho$	Trockenrohddichte	g/cm <sup>3</sup>	1,64	1,70	2,18	1,85
	Mittl. Durchflussrate	ml/d	345	343	232	272
vf	Filtergeschwindigkeit	m/s	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
ne	Effekt. Porosität	-	0,314	0,307	0,161	0,3055
va	Abstandsgeschwindigkeit	m/s	$6,48 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-6}$	$8,47 \cdot 10^{-6}$	$5,90 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_L$	Long. Dispersivität	mm	1,8	1,2	20	2,8
D	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s	$1,94 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$3,72 \cdot 10^{-10}$	$4,33 \cdot 10^{-10}$
$\beta$	Dimensionsloser Verteilungsfaktor	-	0,92	0,91	0,69	0,92
$\omega$	Dimensionsloser Massentransferkoeffizient	-	0,0115	0,0241	0,0462	19,5

### 3.2.2 Durchbruchkurven und Retardation des $^{14}\text{C}$ -cis-DCE

Die Durchbruchkurven des Tracers  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE wurden am Ablauf der Säulen, wie bereits bei der Aufnahme der Durchbruchkurve des Tracers Tritium, sowie an mehreren Probennahmeports aufgenommen (Abb. 10). Der Durchbruch am untersten Probennahmeport (Port 1) nach 7 cm Fließstrecke erfolgte sehr schnell nach Injektion des Tracers, so dass oft nur noch der absteigende Ast der Durchbruchkurve detektiert wurde. Die Durchbruchkurven an den Ports 7 (nach 37 cm Fließstrecke) und 9 (nach 47 cm Fließstrecke) wurden vollständig erfasst. Da aber die beiden verschiedenen Probennahmetechniken an den Ports und am Ablauf der Säulen zu sich gegenseitig bestätigenden Ergebnissen führten, basierte die Versuchsauswertung in Wesentlichen auf des Daten, die am Ablauf der Säulen gewonnen wurden.

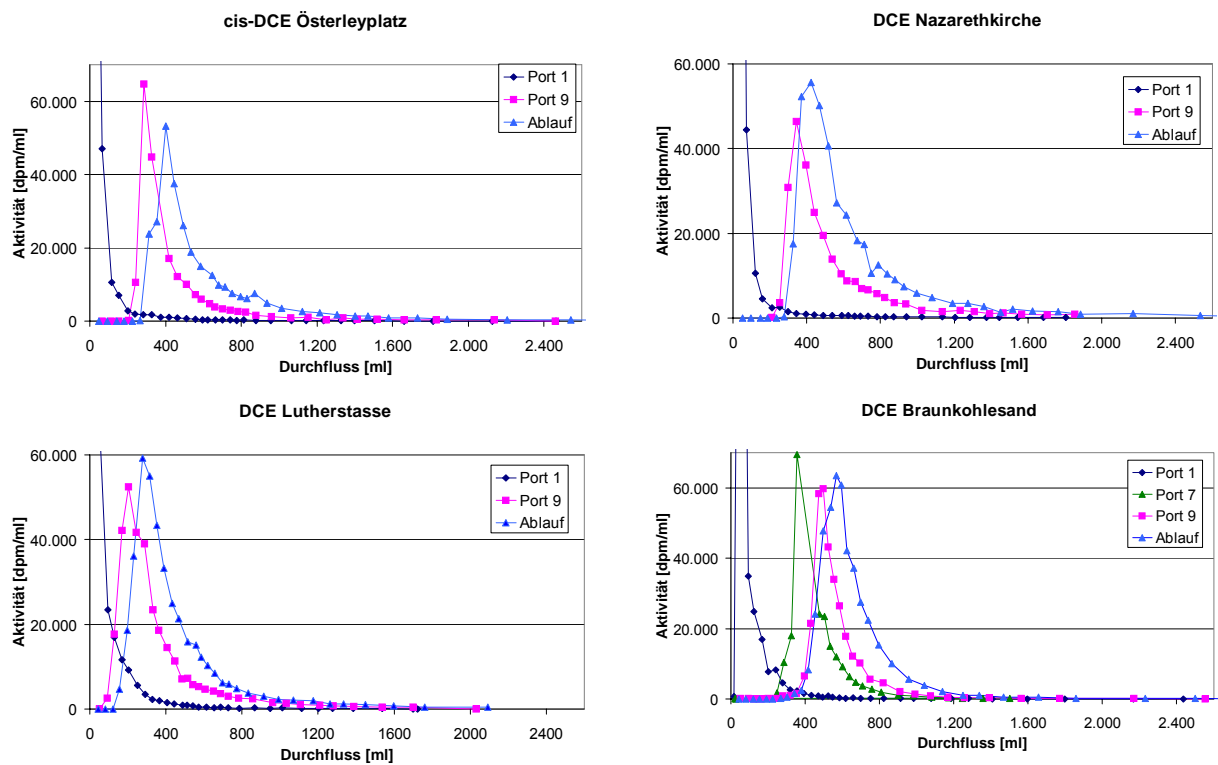


Abbildung 10 Durchbruchkurven des  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE

Für die Modellierung der Durchbruchkurven des cis-DCE wurden die in den Versuchen mit tritiiertem Wasser bestimmten, hydraulischen Parameter effektive Porosität und longitudinale Dispersivität beibehalten. Mit Hilfe des Programms STANMOD und mit der Option Two Sites Model wurden die Parameter hydrodynamischer Dispersionskoeffizient, Retardationskoeffizient, sowie der dimensionsloser Verteilungsfaktor

$\beta$  und der dimensionslose Massentransferkoeffizient  $\omega$  iterativ berechnet. Weiterhin ließen sich aus  $\beta$  und  $\omega$  der Anteil der Austauschplätze im Gleichgewicht,  $f$  und der kinetische Ratenkoeffizient 1. Ordnung für den Austausch bei den verschiedenen Sorptionsplätzen berechnen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.

Die Gegenüberstellung der aufgenommenen Durchbruchkurven am Säulenablauf mit den modellierten Durchbruchkurven zeigt Abbildung 11. Die Modellierung nach dem Nonequilibrium-Two Sites Model stimmt fast vollständig mit den gemessenen Werten überein. Das deutlich auftretende Tailing, aber auch die Zeit bis zum Auftreten des Peakmaximums wird rechnerisch gut erfaßt.

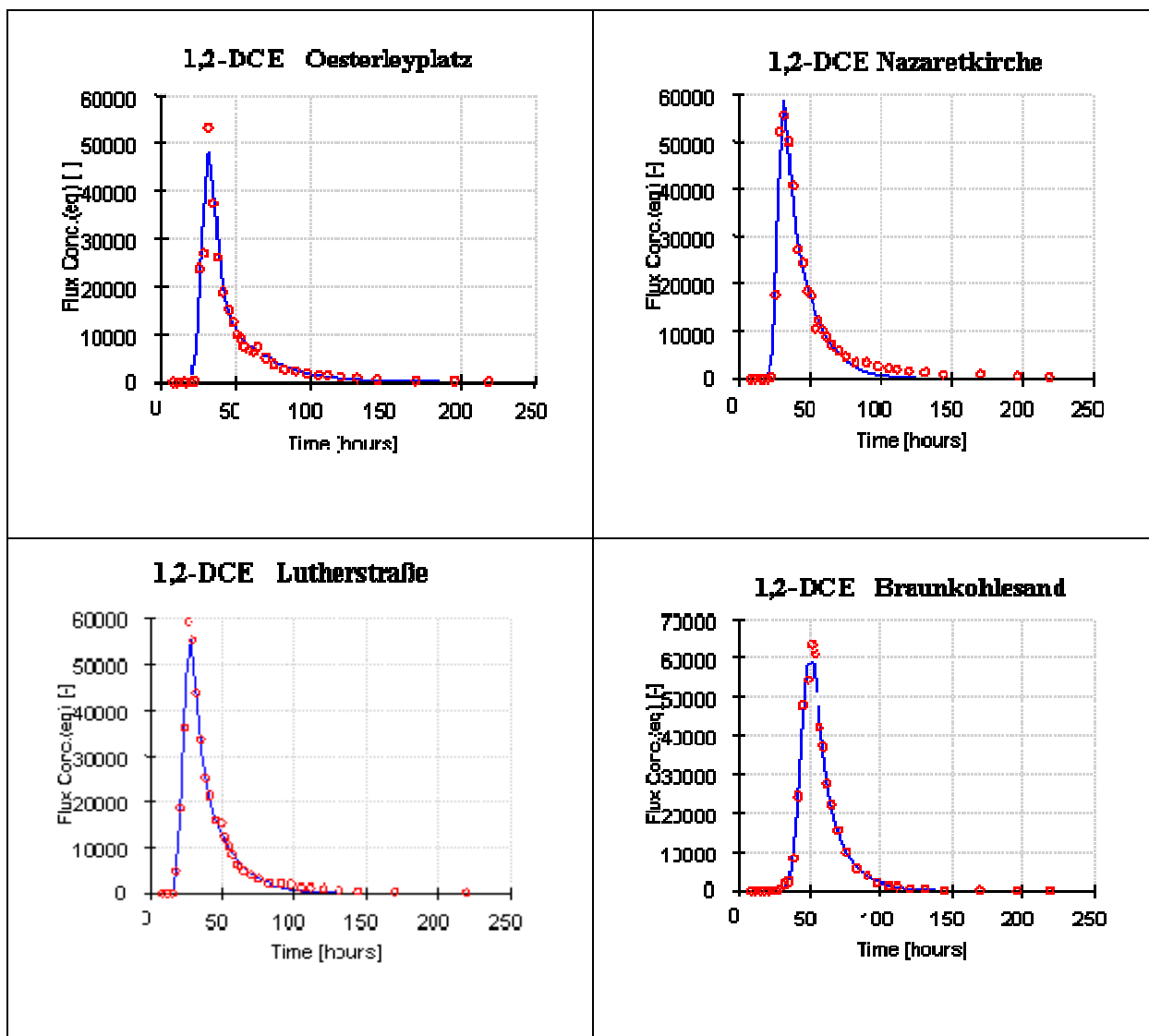


Abbildung 11 Durchbruchkurven des  $^{14}\text{C}$ -cis-DCE und Modellierung der Retardation

Tabelle 5 Parameter und Ergebnisse zu den 1,2-DCE-Durchbruchkurven der Versuchssäulen

1,2-DCE-Tracertest		Einheit	Österleyplatz	Nazarethkirche	Lutherstraße	Braunkohlesand
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
D	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$	$3,03 \cdot 10^{-8}$	$2,34 \cdot 10^{-8}$	$9,19 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$
P	Peclet-Zahl	-	103	141	61	118
R	Retardationskoeffizient	-	2,12	2,04	3,09	2,44
$\beta$	Dimensionsloser Verteilungsfaktor	-	0,70	0,73	0,73	0,88
f	Anteil der Austauschplätze im Gleichgewicht,	-	0,42	0,48	0,61	0,79
$\omega$	Dimensionsloser Massentransferkoeffizient,	-	0,0159	0,0232	0,0167	0,0135
$\alpha$	Kin. Ratenkoeffizient 1. Ordnung,	$\text{s}^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$

Ein Grund für das ausgeprägte Tailing ist vermutlich eine relativ langsame Desorption des cis-DCE von Sedimentpartikeln, wie sie mit dem kinetischen Ratenkoeffizienten 1. Ordnung,  $\alpha$ , beschrieben wird. Liegt eine signifikante Intrapartikeldiffusion von cis-DCE innerhalb der Kohlepartikeln im Sediment vor, so ist das beobachtete Phänomen damit erklärbar. Dies spiegelt sich auch in den dimensionslosen Verteilungsfaktoren  $\beta$  wider, die sämtlich deutlich unter 1 liegen.

Da die Randbedingungen für diese Versuche nicht gegenüber den Versuchen mit dem Tracer tritiiertes Wasser verändert wurden, konnten die unterschiedlichen Zeiten, nach denen die Tracer am Ablauf der Säulen auftrat, direkt miteinander verglichen werden (Abb. 12): Für die Berechnung der Retardation des cis-DCE gegenüber dem tritiiertem Wasser wurden die Durchflussvolumina bestimmt, zu denen das Peakmaximum bzw. 50 % der Tracer am Säulenablauf zu detektieren war (Tab. 5). Die dominante Abstandsgeschwindigkeit eines Tracers wird aufgrund des Peakmaximums ermittelt, die mittlere Abstandsgeschwindigkeit nach Durchbruch von 50 % des Tracers. Aufgrund der Symmetrie der Tritium-Durchbruchkurven sind diese Werte im Falle des Tritiumdurchbruchs praktisch identisch. Langsame Desorption

von cis-DCE verursacht ein Tailing, welches die dominante Abstandsgeschwindigkeit ein wenig größer sein lässt als die mittlere Abstandsgeschwindigkeit.

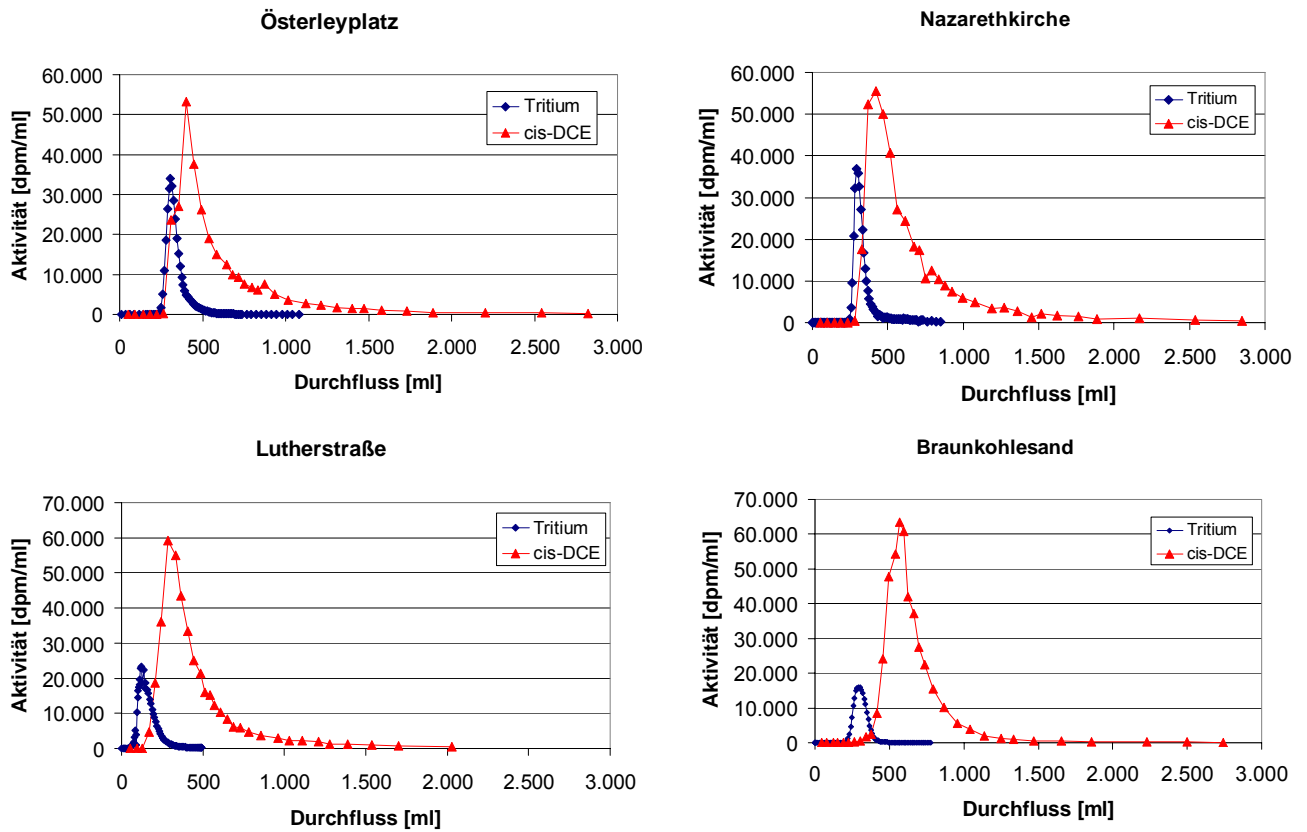


Abbildung 12 Vergleich der Durchbruchkurven Tritium und cis-DCE

Tabelle 6 Tracerdurchbruch nach durchflossenen Wasservolumina [ml] bis zum Peakmaximum (dom.) und bis zu 50 % der Tracermasse (mittl.) sowie die sich daraus ergebende Retardation

Österleyplatz			Nazarethkirche			Lutherstraße			Braunkohlesand		
<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	cis-DCE dom.	cis-DCE mittl.	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	cis-DCE dom.	cis-DCE mittl.	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	cis-DCE dom.	cis-DCE mittl.	<sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	cis-DCE dom.	cis-DCE mittl.
307	403	445	293	425	488	123	286	348	293	567	573
R	1,3	1,4	R	1,5	1,7	R	2,3	2,8	R	1,9	2,0

Vergleicht man die so errechneten Retardationsfaktoren mit denjenigen aus der Modellierung mit dem Nonequilibriummodell STANMOD, so stimmen beide in der Größenordnung gut überein; letztere sind allerdings immer etwas größer (Tabelle 7).

Die so errechneten Retardationsfaktoren der Sedimente Österleyplatz und Nazarethkirche waren mit Werten zwischen 1,3 und 1,7 (STANMOD: 2,1) am niedrigsten. Dieses Ergebnis spiegelte die mit ca. 0,06 % niedrigsten TOC-Gehalte der untersuchten Sedimente wider. Der TOC-Gehalt des Sedimentes der Lutherstraße ist mit ca. 0,1 % fast doppelt so groß wie der TOC-Gehalt der Sedimente Österleyplatz und Nazarethkirche. Dementsprechend wird das cis-DCE in dieser Säule auch deutlich stärker retardiert. Die Retardationskoeffizienten betragen 2,3 und 2,8 bzw. nach STANMOD 3,1. Die Retardation des cis-DCE in der mit Braunkohlesand gefüllten Säule fiel ein wenig geringer aus, obwohl der TOC-Gehalt mit ca. 0,12 % ähnlich groß war wie in der Säule mit dem Sediment Lutherstraße.

### 3.2.3 Untersuchung der Sedimente nach Abschluss der Tracerversuche

Am Endpunkt der Tracerversuche mit cis-DCE wurde Radioaktivität im Ablauf der Säulen nur noch im Bereich zwischen 56 und 436 dpm/ml festgestellt. Da die Peakmaxima während der Tracertests bei 60.000 dpm/ml lagen war dies nur zwischen 0,1 und 0,7 % der maximalen Radioaktivität am Säulenablauf. Extraktionen und Verbrennung von Sedimentmaterial konnte zeigen, dass dennoch ein signifikanter Anteil der eingesetzten Schadstoffe in der Säule verblieben ist (Abb. 13). Im Mittel betrug die sedimentgebundene Radioaktivität 288 dpm/g, im Maximum bis 540 dpm/g. Diese Werte entsprechen hochgerechnet auf die Masse des gesamten Sedimentes im Mittel ca. 500.000 dpm (ca. 4 % der eingesetzten Radioaktivität) und im Maximum ca. 1.000.000 dpm (ca. 8 % der eingesetzten Radioaktivität). Sowohl der Maximalwert als auch der Mittelwert lagen dabei oberhalb der radiochemischen Verunreinigungen von 3 %.

Zum Endpunkt der Tracerversuche betrug der Austrag an Radiochemikalien ca. 13.000 bis 100.000 dpm/d, so dass bei einer gleich bleibenden Austragsrate nach etwa 10 weiteren Tagen mit einem vollständigen Austrag der Schadstoffe gerechnet werden könnte. Insgesamt wären damit etwa 18 Tage oder 18 ausgetauschte Porenvolumina (10 ausgetauschte Porenvolumina im Fall Lutherstraße) nach Auftreten des Aktivitätsmaximums verstrichen. Da die Radioaktivität im Ablauf der Säulen zum Versuchsende aber stetig abnahm, wäre eine noch längere Zeit nötig gewesen.

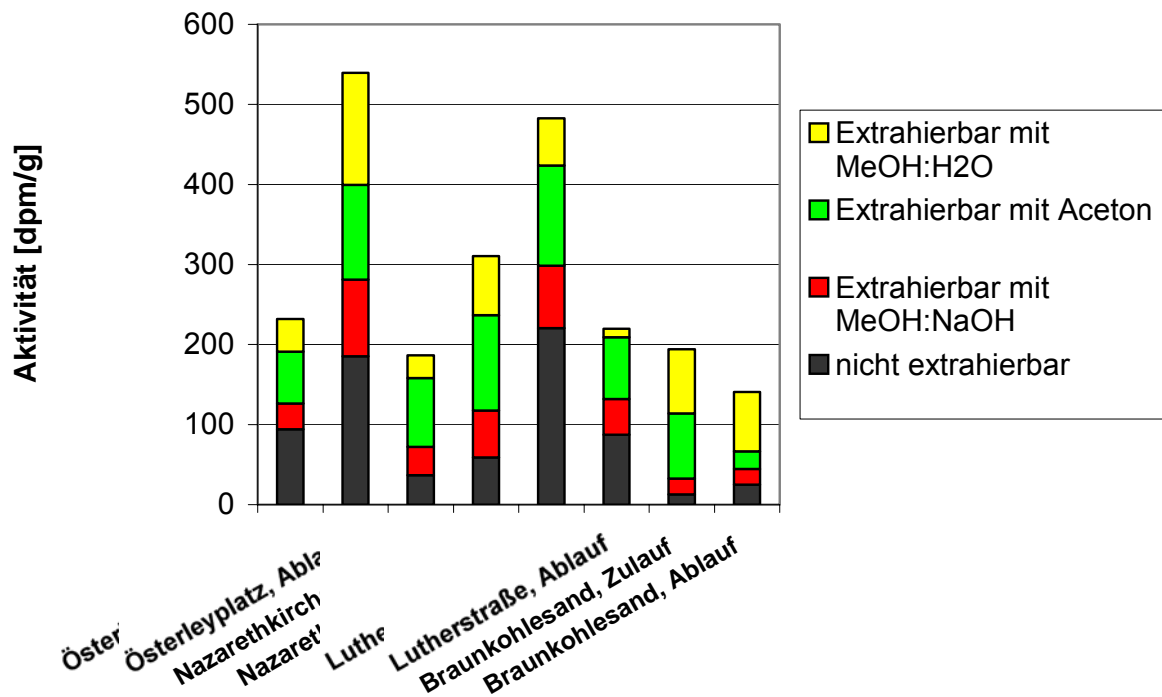


Abbildung 13 Radioaktivitäten extrahiert aus Sedimentproben der Versuchssäulen

Die Extraktionsanalysen zeigten eine recht gleichmäßige Verteilung der wiedergewinnbaren Radioaktivitäten in den einzelnen Fraktionen der verschiedenen Extraktionsmitteln. Einerseits kann es sein, dass, wie einleitend beschrieben, verschiedene Bindungsstärken der Schadstoffe am Sediment dafür verantwortlich sind, dass mit stärkeren Extraktionsmitteln weitere Anteile der sorbierten Schadstoffe extrahierbar waren. Da die Extraktionen aber sukzessive durchgeführt wurden, ist es auf der anderen Seite es möglich, dass durch die Zunahme der Gesamtextraktionszeit eine immer größer werdende Menge an Schadstoffen aus dem Sediment gelöst wurde. In diesem Fall lägen keine schwer oder nicht extrahierbaren Rückstände des cis-DCE am Sediment vor. Die ergänzend durchgeführten Sorptionsversuche unterstützen diesen Interpretationsansatz.

## 4 Diskussion

Zunächst soll festgestellt werden, dass die erbrachten Ergebnisse plausibel sind und sich die Auswertungen der unabhängig voneinander durchgeführten Sorptions- und Säulenversucht gegenseitig bestätigen. Die Retardationsfaktoren ergaben sich aus den Säulenversuchen direkt, aus den Verteilungskoeffizienten  $K_p$  konnte die zu erwartende Retardation berechnet werden (siehe Formel 9) (z.B. APPELO und POSTMA, 1993). Tabelle 6 gibt einen Überblick über Retardationswerte berechnet nach Sorptionsversuchen und Säulenversuchen.

Tabelle 7 Vergleich berechneter Retardationsfaktoren für cis-DCE

Retardation	Österleyplatz	Nazarethkirche	Lutherstraße	Braunkohlesand
R nach Sorptionsversuchen	1,9	2,2	1,3	2,2
R nach Säulenversuchen	1,3 – 1,4	1,4 – 1,7	2,3 – 2,8	1,9 – 2,0
R nach Säulenversuchen, STANMOD	2,1	2,0	3,1	2,4

Die mit völlig unabhängigen Verfahren bestimmten Retardationsfaktoren des cis-DCE in den Sedimenten Österleyplatz, Nazarethkirche und dem Braunkohlesand stehen in sehr guter Übereinstimmung zueinander. Die für das Sediment Lutherstraße bestimmten Retardationsfaktoren unterscheiden sich vermutlich aufgrund der Korngrößenverteilung des Sedimentes. Der große Anteil an Feinkies verursachte eine signifikant höhere Dispersivität in dem Säulenversuch, und die in den Sorptionsversuchen verwendete Sedimentmasse war für diesen Feinkies weniger repräsentativ als bei den übrigen Sedimenten. Beides zusammen führte zu größeren Unsicherheiten als bei den mittelsandigen Sedimenten, welche die generelle Aussage, die aus den Versuchen abzuleiten ist, nicht beeinflusst.

In der eingangs beschriebenen Retardationshypothese wurde postuliert, dass Sorptionsvorgänge, die die am Standort vorkommenden LCKW-Kontaminanten in Wechselwirkung mit des Standortsedimenten haben, die Ursache für eine stark verzögerte Ausbreitung der Schadstofffahne sind. Ein besonders hohes Sorptionsvermögen sollte demnach von im Standortsediment vorhandenen Kohlepartikeln ausgehen.

*Dr. Reinhard Wienberg  
Umwelttechnisches Labor*

Allgemein wird die Retardation einer Substanz R maßgeblich von dem Gehalt des Sedimentes am organischen Kohlenstoff bestimmt (z.B. APPELO und POSTMA, 1993):

$$R = 1 + K_{oc} * f_{oc}$$

Formel 16

mit  $K_{oc}$  = Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und organischer Phase  
und  $f_{oc}$  = Fraktion der organischen Phase am Sediment.

Im vorliegenden Fall beträgt der  $K_{oc}$  von cis-DCE etwa 32 und die Fraktion des organischen Kohlenstoffes,  $f_{oc}$ , ca. 0,001. Gemäß Formel 12 errechnet sich eine Retardation von  $R = 1,032$ . Dieser Wert wird sowohl von den Versuchen mit Standortsedimenten als auch mit Braunkohlesand gleichermaßen deutlich übertroffen. Offensichtlich haben die organischen Phasen im Standortsediment, die ja zum Teil als Kohlen identifiziert wurden, den gleichen, sorptionssteigernden Effekt gegenüber dem „Standard-Kohlenstoff“ wie die untersuchten Braunkohlen. Die ursprüngliche Annahme für die durchgeführten Versuche, eine deutlich größere Sorptivität bzw. Retardation des cis-DCE anzunehmen als allein aufgrund des Sedimentgehaltes an organischem Kohlenstoff zu erwarten wäre, wurde bestätigt.

## 5 Zusammenfassung

Um der Frage nach einer anscheinenden Fahnenstagnation bei der Grundwasserkontamination mit 1,2-cis-Dichlorethen (cis-DCE) und Vinylchlorid (VC) unter der Hannover-Südstadt nachzugehen, wurden Labortracerversuchen an Aquifermaterial mit Hilfe von  $^{14}\text{C}$ -markiertem cis-DCE durchgeführt. Dabei ließ sich die Frage nach einer möglichen Retardation von cis-DCE abschließend klären. Vergleichend wurde ein Säulenversuch mit Quarzsand, welcher mit Braunkohle vermischt wurde, durchgeführt.

Es wurden 4 Säulenversuche mit tritiiertem Wasser zur Beschreibung der Säulenhydraulik sowie mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem cis-DCE durchgeführt und dessen Retardation anhand seiner Durchbruchkurve berechnet. Sedimentprobenahmen nach der Versuchsdurchführung ermöglichten die Berechnung der cis-DCE Massenbilanzen. Extraktionen der verwendeten Sedimente mit Methanol und Aceton sowie durch alkalische Verseifung brachten Erkenntnis über die Bindungsformen, in der die chlorierten Kohlenwasserstoffe am Sediment vorlagen.

Parallel zu den Säulenversuchen wurden Experimente zur Bestimmung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens, der Sorptionskinetik und von Sorptionsisothermen an denselben Sedimenten mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem cis-Dichlorethen durchgeführt.

Die **Sorptionsversuche** ergaben folgende Ergebnisse:

1. Es konnten keine *kinetischen Effekte* der Sorption des cis-DCE an den Sedimenten festgestellt werden, und das cis-DCE ist auf allen Substraten nur schwach sorptiv. Es konnten auch keine nicht extrahierbaren Rückstände nachgewiesen werden.
2. Die *Isothermen* lassen sich am besten mit der Freundlich-Isotherme beschreiben. Es bestätigte sich eine geringe Sorptivität des cis-DCE an den Sedimenten. Zahlenmäßig lagen die für diesen Stoff ermittelten KF-Werte mit 0,12 bis 0,22 im gleichen, niedrigen Bereich, wie die  $K_p$ -Werte bei den Kinetik-Versuchen. Die Freundlich-Exponenten  $1/n$  lagen allen Sedimenten bei 1 oder wenig darunter, d.h. es lag eine lineare Sorptionsisotherme vor.
3. Die Desorption der Schadstoffe ergab ausgeprägte "Hystereseerscheinungen", d.h. sie erfolgte deutlich kinetisch verzögert, so dass bei mehreren aufeinander folgenden Desorptionsschritten die  $K_p$ -Werte erheblich zunahmten. Dies lässt sich u.a. durch eine Intrapartikeldiffusion des cis-DCE innerhalb von Sedimentbestandteilen erklären. Gerade bei Kohlepartikel ist eine Intrapartikeldiffusion möglich.

Die Ergebnisse der **Säulenversuche** zeigten ein erhebliches Tailing, Ein Grund dafür ist vermutlich eine relativ langsame Desorption des cis-DCE von Sedimentpartikeln. Liegt eine signifikante Intrapartikeldiffusion von cis-DCE innerhalb der Kohlepartikeln im Sediment vor, so ist das beobachtete Phänomen damit erklärbar. Damit bestätigt sich das bei den Desorptionsversuchen bereits festgestellte Sorptions-/Desorptionsungleichgewicht.

Die Modellierung mit einem Non-Equilibrium-Modell (STANMOD) ergab eine sehr weitgehende Übereinstimmung der gemessenen Werte und der berechneten Kurve. Mit Berücksichtigung einer Retardation des cis-DCE-Tracers zwischen 2,0 und 3,1 ließen sich die Durchbruchkurven unter den gegebenen hydraulischen Randbedingungen gut im Modell abbilden.

Die mit unabhängigen Verfahren bestimmten Retardationsfaktoren des cis-DCE in den Sedimenten Österleyplatz, Nazarethkirche und dem Braunkohlesand stehen in sehr guter Übereinstimmung zueinander. Die Retardationsfaktoren ergaben sich aus

den Säulenversuchen direkt, aus den Verteilungskoeffizienten  $K_p$  konnte die zu erwartende Retardation berechnet werden. Die für das Sediment Lutherstraße bestimmten Retardationsfaktoren unterscheiden sich vermutlich aufgrund der Korngrößenverteilung des Sedimentes. Der auf den Kohlenstoffanteil des Bodens bezogene Verteilungskoeffizient  $K_{oc}$  von cis-DCE beträgt etwa 32 und die Fraktion des organischen Kohlenstoffes  $f_{oc}$  ca. 0,001. Daraus errechnet sich eine Retardation von  $R = 1,032$ . Dieser Wert wird sowohl von den Versuchen mit Standortsedimenten als auch mit Braunkohlesand gleichermaßen um das 2-3-fache deutlich übertroffen. Die ursprüngliche Annahme für die durchgeführten Versuche, eine deutlich größere Sorptivität bzw. Retardation des cis-DCE anzunehmen als allein aufgrund des Sedimentgehaltes an organischem Kohlenstoff zu erwarten wäre, wurde bestätigt.

## 6 Literatur

- ALLAN-KING, R.M., GRATHWOHL, P., BALL, W.P. (2002): New Modeling Paradigms for the Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals to Heterogeneous Carbonaceous Matter in Soils, Sediments, and Rocks.- *Advances in Water Resources* 25: 985-1016.
- APELLO, C.A.J., POSTMA, D. (1993): *Geochemistry, groundwater and pollution*.- Balkema-Verlag, Rotterdam.
- CORNELISSEN, G., GUSTAFSSON, Ö., BUCHELI, T.D., JONKER, M.T.O., KOELMANS, A.A., VAN NOORT, P.C.M. (2005): Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation.- *Environmental Science and Technology* 39: 6881-6895.
- DETHLEFSEN, F., PETERSEN, M.S., HOFFMANN, S., KRINGEL, R., WIENBERG, R. (in prep): Prozessidentifikation an einem LCKW-kontaminierten Aquifer durch Feststoffanalysen - Möglichkeiten und Einschränkungen. In Vorbereitung für Grundwasser.
- DI TORO, D.M. HORZEMPA, L.M. (1982): Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 594-602.
- JIN, M., DELSHAD, M., DWARAKANATH, V., MCKINLEY, D.C., POPE, G.A., SEPEHRNOORI, K., TILBURG, C.E., JACKSON, R.E. (1995): Partitioning Tracer Test for Detection, Estimation and Remediation Performance Assessment for Subsurface Non-aqueous Phase Liquids.- *Water Resources Research* 31: 1201-1211.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. (1979): Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments.- *Water Research* 13: 241-248.
- KUKOWSKI, H. (1989): Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien im Boden. Dissertation Universität Kiel, 147 S.

- RAN, Y., HUANG, W., RAO, P.S.C., LIU, D., SHENG, G., FU, J. (2002): The Role of Condensed Organic Matter in the Nonlinear Sorption of Hydrophobic Organic Contaminants by Peat and Pediments.- *Journal of Environmental Quality* 31: 1953-1962.
- STEINBERG, S.M., PIGNATELLO, J.J., SAWHNEY, B.L. (1987): Persistence of 1,2-Dibromomethane in Soils: Entrapment in Intraparticle Micropores. *Environmental Science and Technology* 21: 1201-1208.
- TORIDE, N., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.T. (1993): A Comprehensive Set of Analytical Solutions for Nonequilibrium Solute Transport with First-Order Decay and Zero-Order Production. *Water Resources Res.*, 29 (7), 2167-2182.
- TORIDE, N., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.T. (1999): The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments – Version 2.1.-Research Project No. 137, US Salinity Laboratory, Riverside, California, 121 S.
- VAN GENUCHTEN, M.TH., WAGENET, R.J. (1989): Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions.- *Soil.Sci.Soc.Am., J.*, 53: 1303-1310.
- VIOLETT, F. (2005): Geochemical Properties of the Aquifer Material in Relation to the Plume of Chlorinated Organic Compounds in the Subsurface of Hannover.- Studienarbeit an der Bundesanstalt für Geowissenschaft und Rohstoffe BGR, 40 S.; Hannover.
- WIENBERG, R. (1989): 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.