

Diffusionsuntersuchungen und Transportberechnungen zum Schadstoffrückhaltevermögen mineralischer Dichtwandmassen

Reinhard Wienberg

1 Einleitung

Neben der advektiven Wasserbewegung und der Schadstoffretardation durch Sorptionseffekte bestimmt die Diffusion den Transport von gelösten Substanzen durch Abdichtungen für Deponien und Altlasten [1].

Grundlage der Diffusion ist das Bestreben der Moleküle, einen Konzentrationsgradienten auszugleichen. Die Geschwindigkeit des Ausgleichs läßt sich durch die Stoffmenge Q ausdrücken, die in der Zeit t durch eine Fläche A hindurchtritt. Nach den Fickschen Gesetzen ist die Stoffflußdichte $J = dQ/Adt$ dem Konzentrationsgradienten proportional; die Proportionalitätskonstante D (Dimension: Fläche/Zeit) ist der Diffusionskoeffizient. Das 1. Ficksche Gesetz (Gleichung 1 links) beschreibt den Transport an einer Stelle mit konstantem Konzentrationsgefälle (stationärer Fall). Das 2. Ficksche Gesetz (Gleichung 1, rechts) berücksichtigt den Fall, daß sich die Konzentration C an der Stelle x während des Diffusionsvorganges ändert (instationärer Fall).

$$dQ = - D * A * \frac{dC}{dx} * dt ; \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$D_{eff} = D_0 \gamma ; \quad \gamma = \frac{D_{eff}}{D_0} . \quad (2)$$

Für die Diffusion in einem Dichtungsmaterial steht nur der wassergesättigte Anteil der Poren zur Verfügung. Auch führt der Diffusionsweg eines Teilchens um die Feststoffpartikel herum und wird somit verlängert. Diese geometrische Behinderung wird als *Tortuosität* bezeichnet. Darüber hinaus können zusätzliche Behinderungen auftreten, die Summe aller dieser Faktoren ergibt den *Impedanzfaktor* [2]. Der Tortuosität kommt dabei nach [3] die größte Bedeutung zu. Unter Einbezug dieser Einflußfaktoren ergibt sich der *effektive Diffusionskoeffizient*, D_{eff} . Er wird aus dem Diffusionskoeffizienten der freien Lösung D_0 mit Hilfe des Impedanzfaktors γ nach Gleichung 2 erhalten. Die Bestimmung des Impedanzfaktors erfolgt mit Hilfe eines nicht retardierten Tracers, wie z.B. Cl^- , Br^- oder mit tritiiertem Wasser nach Gleichung 2. Meist unterliegen die Schadstoffmoleküle zusätzlich sorptiven Wechselwirkungen. 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, Gleichung 3) korrigiert werden, um den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zu erhalten (Gleichung 4) (ρ_d : Trockendichte, n_e : Porosität, K_d Konzentrationsverteilung zwischen Flüssig- und der Feststoffphase).

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n_e} \quad . \quad (3)$$

$$D_a = \frac{D_{eff}}{R} = \frac{D_0 \gamma}{R} = \frac{D_0 \gamma n_e}{n_e + \rho_d K_d} \quad . \quad (4)$$

Der *stationäre Zustand* ist dann erreicht, wenn durch die Probe in gleichen Zeiten gleiche Stoffmengen diffundieren. Im stationären Zustand sind alle Sorptionsplätze abgesättigt, so daß keine weitere Sorption mehr stattfindet. Die stationäre Diffusion ergibt daher immer den effektiven Diffusionskoeffizienten, D_{eff} . Sie wird üblicherweise in Versuchsanordnungen untersucht, bei denen sich die Probe zwischen zwei Durchflußzellen befindet (z.B. [4,5]). Dabei strömt auf der einen Seite schadstoffhaltige Lösung, auf der anderen Seite unbelastetes Wasser, dessen Konzentrationszunahme analytisch erfaßt wird. Die Berechnung erfolgt direkt aus dem ersten Fickschen Gesetz

Im *instationären Zustand* diffundieren in gleichen Zeiten unterschiedliche Stoffmengen durch die Probe. Man erhält bei nicht sorptiven Substanzen, wie z.B. beim Chlorid, den effektiven Diffusionskoeffizienten, D_{eff} , ansonsten jedoch den *apparenten* Diffusionskoeffizienten, D_a .

2 Materialien und Methoden der Versuchsdurchführung

Für die Sorptions- und Diffusionsversuche wurden die in Tab. 1 angegebenen Dichtwandmischungen eingesetzt. Eine genauere Beschreibung der eingesetzten Materialien und der Rezepturen findet sich bei [6].

Tabelle 1: Kurzbeschreibung, Dichte und Durchlässigkeit der Dichtwandmassen.

Masse	Kurzbeschreibung der Masse	Dichte [kg/l]	K_f [10^{-10} m/s]
KT1	Feststoffangereicherte <i>Einphasenmasse</i> mit Organosilan zur Steuerung der Rheologie (Typ Gerolsheim GH 79C)	1,31	0,2
KT2	Konventionelle Einphasenmasse, Na-Bentonit-Zement	1,15	80
KT3	wie KT2, jedoch 3 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert	1,12	150
KT3A	wie KT2, jedoch 30 % des Na-Bentonits durch ein organisch modifizierten Bentonit substituiert	1,12	200
KT4	Feststoffangereicherte Einphasenmasse, Fertigmischung I	1,32	0,2
KT5	Einphasenmasse auf Na-Bentonitbasis, Fertigmischung II	1,14	0,1
KT6	Betonähnliche <i>Zweitmasse</i> mit Kalksplitt und -mehl als Zuschlag	1,64	0,7

Die Diffusionsversuche wurden mit den ^{14}C -markierten Substanzen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Toluol, 1,1,2-Trichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol und Anthracen durchgeführt; zur Ermittlung der Tortuosität bzw. der Impedanz wurde mit Bromid (als LiBr), mit Chlorid in Form von ^{36}Cl sowie mit tritiiertem Wasser, $^3\text{H}_2\text{O}$ gearbeitet. Die Versuche wurden im instationären Zustand nach 3 Methoden durchgeführt:

1. nach der amerikanischen Norm *ANS-16.01* [7] (Abb. 1) als Bestimmung der "out-Diffusion" kontaminierter Proben. Aus frischen Dichtwandsuspensionen wurden unter Schadstoffzugabe zylindrische Probekörper (Höhe: 40 mm, Durchmesser: 36 mm, Oberfläche: $65,6 \text{ cm}^2$) hergestellt und 28 Tage feucht gelagert, anschließend ausgeschalt und in ein mit deionisiertem Wasser (656 ml) gefülltes Drahtbügelglas gelegt. Das Wasser wurde regelmäßig (z.B. nach 2h, 7h, 24h, 2d, 3d, 4d, 5d, 7d, 10d 14d) gewechselt und die Aktivität bestimmt. Nach Versuchsende wurden die Proben aufgemörsert und jeweils 0,5 g bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im Sauerstoffstrom verbrannt, das $^{14}\text{C-CO}_2$ aufgefangen und die Aktivität bestimmt.

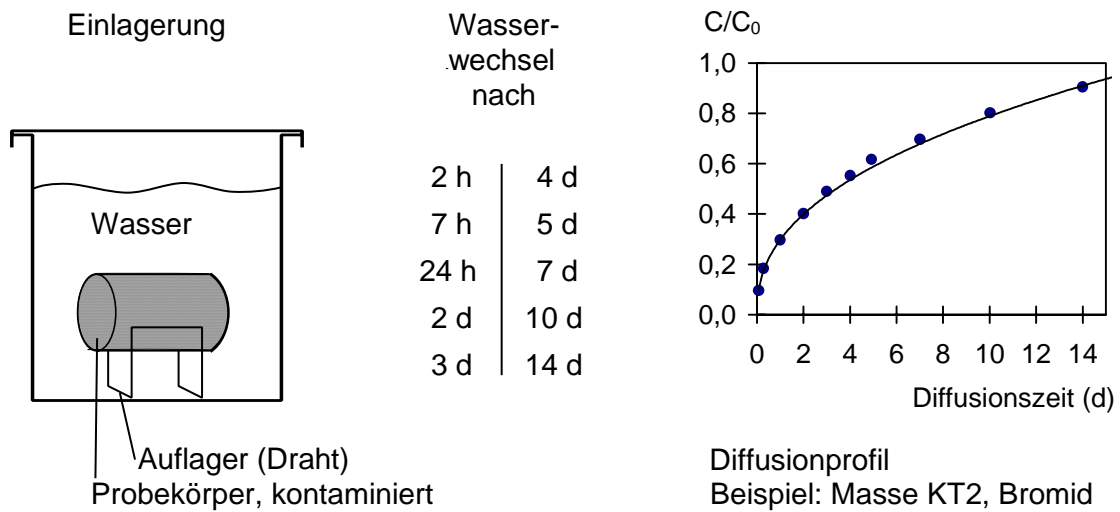


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Einlagerung von Probekörpern nach ANS-16.01. Resultierendes Diffusionsprofil (kumulativ eluierte Schadstoffmenge in Abhängigkeit von der Zeit) für das Beispiel Diffusion von Bromid aus der Masse KT 1.

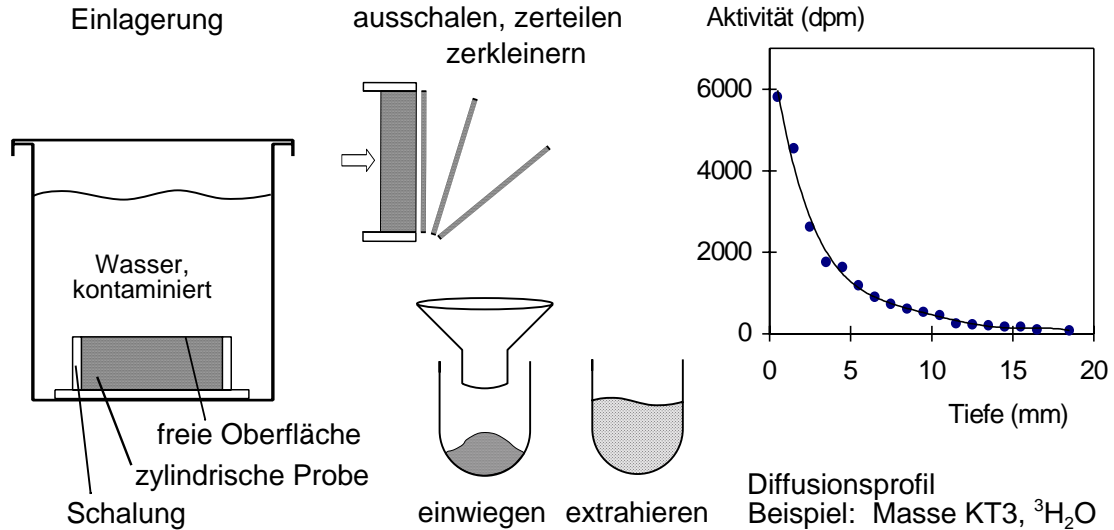


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Einlagerung von Proben für die Diffusion in ummantelte Probekörper (in-Diffusion). Resultierendes Diffusionsprofil (Schadstoffkonzentration der Dichtwandmasse in Abhängigkeit von der Probentiefe x ; $x=0$ ist die offene Probenoberfläche) für das Beispiel Diffusion von $^3\text{H}_2\text{O}$ aus der Masse KT 3.

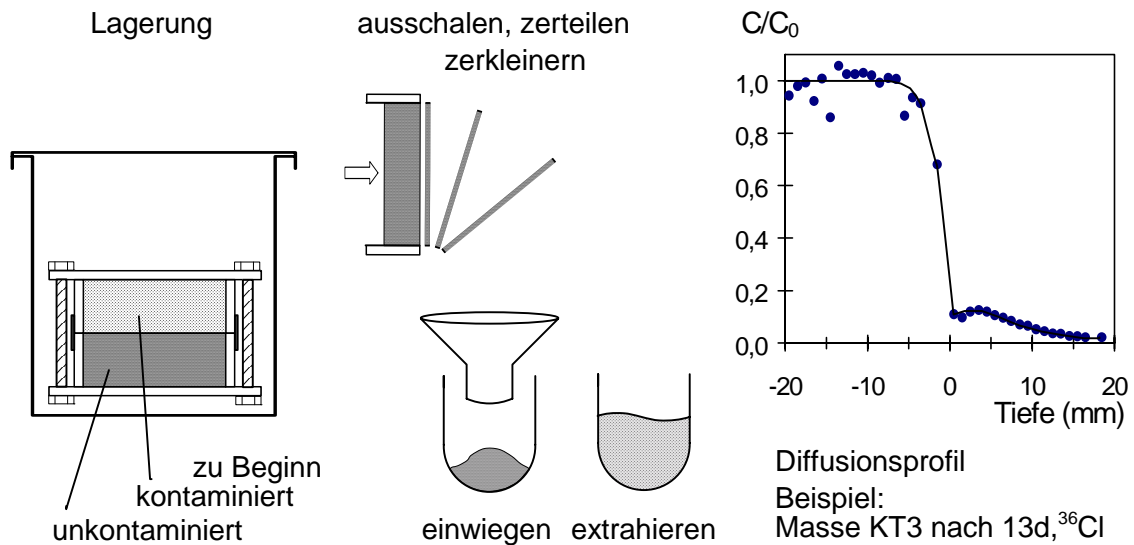


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Lagerung von Probekörpern nach der Halbzellenmethode. Resultierendes Diffusionsprofil (Schadstoffkonzentration der Dichtwandmasse in Abhängigkeit von der Probentiefe x ; $x=0$ ist die Probenmitte zwischen den beiden Halbzellen) für das Beispiel Diffusion von ^{36}Cl aus der Masse KT 2.

2. Diffusion in ummantelte Probekörper (*in-Diffusion*, Abb. 2). Ein unkontaminierter zylindrischer, an der Stirnseite offener Probekörper (Höhe: 20 mm, Durchmesser: 50 mm) wurde in einer schadstoffhaltigen wässrigen Lösung gelagert (*in-Diffusion*) und anschließend mm-weise in Scheiben geschnitten (stratigraphiert). In jeder Scheibe wurde der Schadstoffgehalt scintillometrisch ermittelt.
3. Diffusionsversuche nach der *Halbzellenmethode* (Abb. 3). Ein an der Stirnseite offener, schadstoffhaltiger Probekörper, wurde unter leichtem Druck gegen einen gleichen, schadstofffreien Probekörper gesetzt. Nach der Lagerung wurden die Halbzellen getrennt und beide stratigraphiert und vermessen.

Bei den Versuchen nach ANS-16.01, wurden die Diffusionskoeffizienten nach einem in dieser Norm vorgegebenen Rechenweg bestimmt. Im übrigen finden sich die Lösungen der Transportgleichung je nach Versuchsgeometrie für zahlreiche Diffusions-Szenarien bei Crank [8]. Die analytische Lösungen für die Versuche nach Methode 2 und 3 finden sich im Bericht [6]. Die Diffusionskoeffizienten lassen sich aus den Konzentrations-Orts-Profilen ermitteln, indem sie so lange iterativ variiert werden, bis die Summe der Ab-

weichungsquadrate der Meßwerte von den Erwartungswerten ein Minimum erreicht. Bei der Berechnung für die Versuche nach der Halbzellenmethode wurde berücksichtigt, daß beide Halbzellen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten besitzen können und zwischen ihnen ein Diffusionswiderstand bestehen kann.

3 Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen

Die Versuche nach der Norm ANS-16.01 ergaben sehr niedrige apparente Diffusionskoeffizienten, die in der Regel mindestens drei Zehnerpotenzen unter denjenigen im reinen Wasser lagen (Tab. 2). Erwartungsgemäß fanden sich noch die höchsten Diffusionskoeffizienten bei den gering sorptiven Substanzen 2,4-D und Toluol; bei 1,1,2-Trichlorethan waren sie dagegen wesentlich geringer, obwohl 1,1,2-Trichlorethan auf Grund seiner Sorptivität eher dem Toluol vergleichbar sein sollte, was auf spezifische Interaktionen mit den Baustoffen hinweist. Die Diffusivität von Dichlorbenzol ist noch wesentlich geringer und von dem besonders sorptiven Anthracen am geringsten

Tabelle 2: Apparente Diffusionskoeffizienten D_a für verschiedene gebräuchliche Dichtwandmischungen (jeweils Mittelwerte aus zwei Versuchsp parallelen) bzw. Diffusionskoeffizienten D_0 für reines Wasser bei 20° C.

Dichtwand-Masse bzw. Wasser	Diffusionskoeffizienten D_a bzw. D_0 [m^2/s]					
	2,4-D	Toluol	1,1,2-Tri-chlorethan	1,2-Dichlor-benzol	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	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$9,8 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$
Wasser, 20°C	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$

Für die Bestimmung der Impedanz wurden Diffusionsversuche mit Bromid bzw. Chlorid durchgeführt (Tab. 3). Die Impedanzen waren unerwartet gering; sie lagen bei feststoffangereicherten Massen um 0,01, bei Na-Bentonit-haltigen Massen um 0,02; in natürlichen Lockergesteinen findet man dagegen Impedanzen um 0,3, bei dicht gelagerten Tonen um 0,1. Diese niedrigen Impedanzen wurden bei Versuchen mit tritiiertem Wasser bestätigt. Dabei zeigte sich, daß zwei Porensysteme unterschieden werden konnten, gröbere Poren, in denen ein diffusives Vorseilen zu beobachten ist, und feinere Poren, in denen eine zweite Diffusionsfront der ersten zeitverzögert nachfolgt.

Tabelle 3: In den verschiedenen Diffusions-Versuchsansätzen gewonnene Impedanzfaktoren

Versuchstyp bzw. Versuchsmethode	KT 1	KT 2	KT 3	KT 3A
ANS-16.01	0,008	0,02	0,004	0,01
In-Diffusion, $^{35}\text{Cl}^-$, 0 mg/l inakt. Cl^-	0,003	0,02	0,02	0,02
In-Diffusion, $^{35}\text{Cl}^-$, zzgl. 1000 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	0,0007	0,03	0,02	n.b.
Wahrscheinlichster Wert	0,005	0,02	0,02	0,02

In den Dichtwandbaustoffen sind niedrige Tortuositäten plausibel. Ein Dichtwandgefüge besteht aus Subsystemen verschiedener Ordnung, wobei die Zwischenräume größerer Partikel mit feinerem Material gefüllt sind, dessen Zwischenräume wieder feineres Material enthält usw. Dadurch entstehen besonders dichte Matrices. Bei einem System n-ter Ordnung muß auch die Impedanzen in ca. n-ter Potenz abnehmen. Dabei können Impedanzen in der Größenordnung der von uns gemessenen Werte errechnet werden.

4 Schadstofftransport

Unter Variation verschiedener transportbestimmender Faktoren wurden Durchbruchskurven konstruiert. Abb. 4 und 5 zeigen die relativen Schadstoffkonzentrationen an der Außenseite der Dichtwand in Abhängigkeit von der verstrichenen Zeit. Dabei zeigt ein C/C_0 von 1 den vollen Durchbruch an (C : Konzentration an der Außenseite, C_0 : Konzentration an der Innenseite). Die Berechnung geht von folgendem Szenario aus:

- Zu Beginn ist die Konzentration an der Stelle $x=0$, der Dichtwandinnenseite, gleich C_0 und der Schadstoff ist noch nicht in die Dichtwand vorgedrungen.
- An der Innenseite treten großflächig homogene Konzentrationsverteilungen auf, so daß sich Quertransporte gegenseitig aufheben.
- Die Konzentration an der Dichtwandinnenseite verändert sich nicht. Hier befindet sich somit eine "unendliche Schadstoffquelle".
- Die Strecke x ist 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 ($x = H$) findet kein beschleunigter Abtransport und keine Verdünnung des Schadstoffes durch zuströmendes Wasser statt.

Die zu diesem Szenario gehörenden Anfangs- und Randbedingungen und die daraus resultierende, eindimensionale analytische Lösung der Transportgleichung sind ebenfalls in [6] dokumentiert. Es werden folgende drei Fälle betrachtet:

1. Der Wasserstand innerhalb der Umschließung sei als besonders ungünstiger Fall höher als außerhalb. Der hydraulische Gradient i sei 1.
2. Der hydraulische Gradient i sei 0, der Transport erfolgt nur durch Diffusion.
3. Der Wasserstand innerhalb der Umschließung ist durch eine Wasserhaltung niedriger als außerhalb, der hydraulische Gradient sei $i = -1$.

4.1 Variation transportbestimmender Parameter

Die Ergebnisse der Parameterstudie finden sich als Durchbruchskurven in Abb. 4. Als Modellfall wird die Dichtwandmasse $KT1$ und als Schadstoff Toluol herangezogen. Soweit nicht jeweils ein Einzelparameter variiert wird bzw. weitere Angaben im Text gemacht werden, gelten grundsätzlich die in Tab. 4 aufgelisteten Angaben.

Tabelle 4: Wahl der Eingangsgrößen für die Modellbetrachtungen.

Parameter	Zeichen	Wert	Einheit
Durchlässigkeitsbeiwert	K_f	$2 \cdot 10^{-11}$	m/s
Hydraulischer Gradient	i	1; 0; -1	--
Dicke der Dichtwand	d	1	m
Porosität	n_e	0,79	--
Trockendichte	ρ	0,52	kg/l
Impedanz	γ	0,0076	--
Diffusionskoeffizient	D_o	$8 \cdot 10^{-10}$	m^2/s
Sorptionskoeffizient	K_p	0,14	l/kg

Der Einfluß des *Durchlässigkeitsbeiwertes* ergibt bei $i=1$ eine sigmoide Kurvenschar mit zunehmenden Durchbruchzeiten bei abnehmenden Durchlässigkeiten. Der Transport wird zunehmend durch die Diffusion bestimmt, und die Kurvenverläufe werden flacher; bei $K_f = 10^{-12}$ m/s deckt sich die Kurve etwa mit der Diffusionskurve, die sich bei $i=0$ ergibt. Bei der reinen Diffusionskurve, $i=0$, hat die Durchlässigkeit keinerlei Einfluß auf den Schadstofftransport. Bei $i=-1$ findet ausschließlich eine dem advektiven Transport entgegengerichtete Diffusion statt. Dies bewirkt, daß die maximal auftretende Konzentration $[C/C_o]_{\max}$ an der Außenseite der Dichtwand mit zunehmender Durchlässigkeit immer kleiner wird. Bei $K_f > 10^{-10}$ m/s ist kein Schadstofftransport mehr möglich.

Die Variation der *Retardationsfaktoren* führt zu einer parallel laufenden Kurvenschar, wobei mit zunehmendem R die Durchbruchzeiten ebenfalls zunehmen. 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 Diffusion eingeht. Auch im Fall $i=-1$ ergibt sich eine parallele Kurvenschar, die sich vom Fall $i=0$ insofern unterscheidet, daß sich durch den advektiven Gegentransport ein kleineres $[C/C_o]_{\max}$ einstellt.

Die *Diffusivität* der o.g. organischen Schadstoffe im Wasser, D_o , liegt in einem engen Bereich um $7 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} und ist für eine Parametervariation wenig interessant. In die Berechnungen geht auch stets das Produkt aus *Impedanzfaktor* und Diffusionskoeffizient, $D_{\text{eff}} = D_o \cdot \gamma$, ein, daher wurden in Abb. 4 die Impedanzfaktoren variiert. Bei konstanter Retardation entspricht die Kurvenschar bei zunehmender Impedanz somit zunehmender effektiver Diffusivität. Bei $i=1$ zeigt sich, daß bei großem γ der Transport relativ unbehindert, aber überwiegend diffusiv erfolgt. Der Durchbruch findet frühzeitig statt, die Durchbruchskurve verläuft allerdings ziemlich flach. Mit zunehmendem

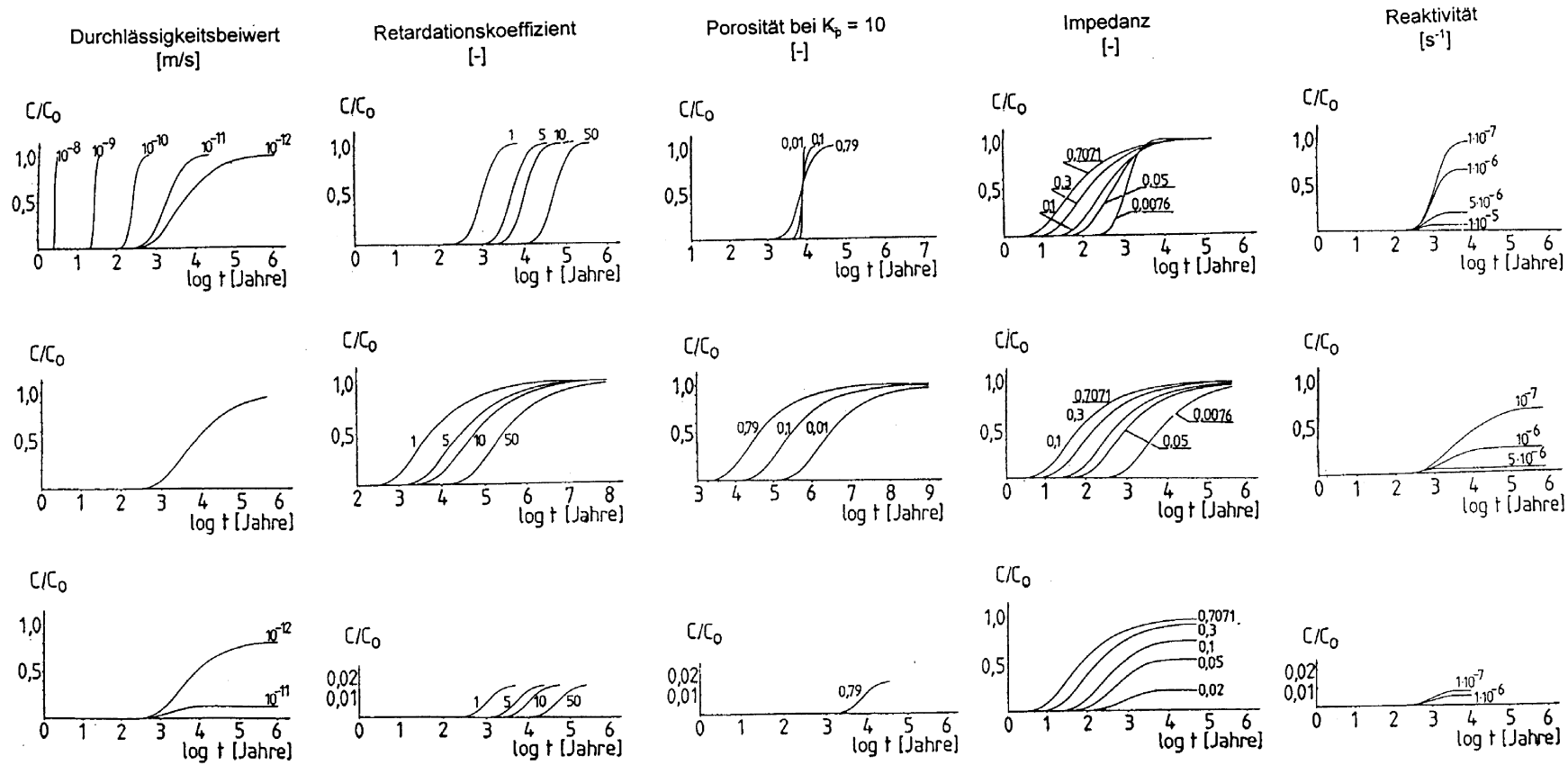


Abbildung 4: Durchbruchkurven für den Transport von Toluol durch die Dichtwandmasse KT 1 bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben), 0 (Mitte) sowie -1 (unten). Variation transportbestimmender Parameter. Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit.

Impedanzfaktor überwiegt der advective Anteil, die Kurve verläuft steiler, der Durchbruch erfolgt später. Bei $i=0$ findet sich wieder die reine Diffusions-Kurvenschar, die sich in gleicher Form bereits bei variierten Retardationsfaktoren ergeben hat. Bei inversem Gradienten, $i=-1$, ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei $i=0$, wobei allerdings mit kleiner werdendem Impedanzfaktor auch das Verhältnis $[C/C_o]_{\max}$ abnimmt.

Die *Porosität* geht sowohl über den Retardationsfaktor als auch - bei konstanter Durchlässigkeit - umgekehrt proportional über die Abstandsgeschwindigkeit in die effektiven Diffusionskoeffizienten ein. Bei dem Retardationsfaktor ist jedoch in dem Fall, daß $K_p=0$ ist, die Porosität ohne Auswirkung (s. Gleichung 3). In diesem Fall muß also die Darstellung des Einflusses der Porosität sowohl bei $i = 1$ als auch bei $i = -1$ derjenigen der Durchlässigkeitsbeiwerte gleichen. Im Fall jedoch, daß die Sorptivität größer als 0 ist, (in Abb. 4 wurde $K_p = 10$ dargestellt) finden sich bei $i=1$ mit zunehmender Porosität abnehmende Retardation, aber ebenfalls eine Abnahme der Porenwassergeschwindigkeit. Die Effekte heben sich gegenseitig auf, lediglich die Kurven verlaufen unterschiedlich steil. Die Porosität ist also unter diesen Umständen ein relativ unsensibler Parameter. Bei $i=0$ ergibt sich wieder die typische Kurvenschar für variierte effektive Diffusivitäten. Bei $i=-1$ wirkt sich die Porosität wesentlich stärker auf den advectiven als auf den diffusiven Transport aus, so daß bei gering erniedrigten Porositäten bald sehr kleine Maximalwerte $[C/C_o]_{\max}$ auftreten.

Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 4 auch der Einfluß der *Reaktivität* (μ , Abbaukoeffizient 1. Ordnung) dargestellt. Bei den großen Zeiträumen für den Schadstofftransport, genügen bereits geringe Abbaukoeffizienten, um einen Schadstofftransport mit oder ohne hydraulischem Gradienten zum Erliegen zu bringen.

4.2 Schadstofftransport bei verschiedenen Dichtwandmassen

In Abb. 5 sind die *Durchbruchskurven* für Toluol und die Dichtwandmassen KT 1 bis KT 6 dargestellt. Es wurden die bei [6] ermittelten Sorptivitäten und effektiven Diffusivitäten für Toluol zugrunde gelegt. Als Impedanzen wurden die aus den Versuchen nach ANS-16.01 mit Bromid ermittelten Werte verwandt. Die Porosität wurde dem volumetrischen Wassergehalt gleichgesetzt, die Trockendichten waren bekannt. Die Durchlässigkeiten wurden von dritter Seite mit Hilfe von Triaxial-Durchlässigkeits-Meßzellen ermittelt. Es wurde angenommen, daß kein Abbau stattfindet.

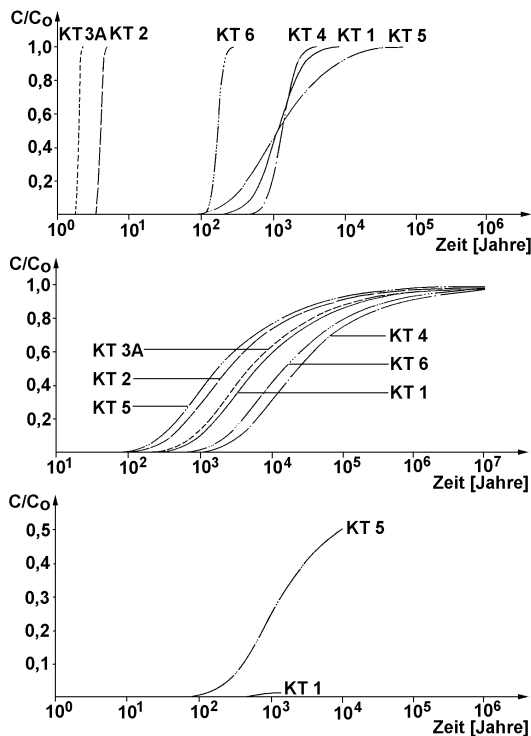


Abbildung 5: Durchbruchkurven für den Transport von Toluol durch die Dichtwandmassen KT 1 bis KT 6 bei hydraulischen Gradienten von 1 (oben), 0 (Mitte) sowie -1 (unten). Angegeben wird C/C_0 , der Anteil der Schadstoffkonzentration C an der Außenseite von der Konzentration C_0 an der Innenseite der Umschließung, in Abhängigkeit von der Zeit.

Massen auf Na-Bentonit-Basis durch (KT 5 gefolgt von KT 2 und KT 3A), die feststoffreicheren Massen wirken stärker retardierend (KT 1 gefolgt von KT 6 und KT 4).

Bei $i=-1$ ist ein Transport für die beiden Massen KT 5 und KT 1 festzustellen. Im ersten Fall wird eine relativ hohe Durchbruchkonzentrationen von $[C/C_0]_{\max} = 0,53$, im zweiten Fall von nur noch 0,016 erreicht. In allen anderen Fällen wird der diffusive Transport durch den gegengerichteten advektiven Transport überdrückt

Neben den Durchbruchkurven wurden *Massentransporte* für den stationären Zustand berechnet. Bei dem obigen Szenario erfolgt *nach* dem Durchbruch kein diffusiver sondern nur noch advektiver Transport, da der Konzentrationsgradient 0 wird. Geht man jedoch davon aus, daß an der Außenseite der Dichtwand die Schadstoffe durch zuströmendes Grundwasser bis auf geringe Anteile verdünnt werden, so findet auch im

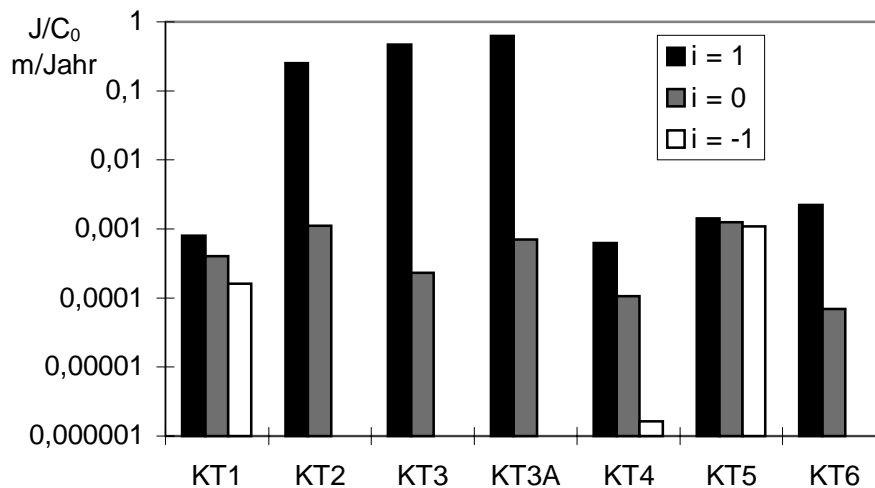
Bei einem Gradienten von $i=1$ zeigen sich deutlich zwei verschiedene Gruppen von Baustoffen. Die beiden Na-Bentonithaltigen Massen KT 2 und KT 3A ergeben bereits in der ersten Dekade einen vollständigen Schadstoffdurchbruch. Die übrigen Massen ergeben rechnerisch sehr lange Durchbruchzeiten um 10^2 Jahre (KT 6) bis 10^3 Jahre (KT 1, KT 4, KT 5). Bei den letzten drei Massen ist der Schadstofftransport offensichtlich stärker diffusionsgeprägt als bei den übrigen.

Bei einem hydraulischen Gradienten von $i=0$ sind die Unterschiede nicht so stark ausgeprägt. Der Durchbruch beginnt nach ca. 10^2 bis 10^3 Jahren. 50 % der Schadstoffkonzentration erscheinen außerhalb der Umschließung erst nach 10^3 bis 10^4 Jahren. Zunächst brechen die Schadstoffe bei den drei

stationären Zustand ein diffusiver Massentransport statt. In diesem Fall berechnet sich die Stoffflußdichte J folgendermaßen (Q : Masse, A : Fläche, n : Porosität, v : Abstandsgeschwindigkeit, H : Dicke der Dichtwand) [9].:

$$J = \frac{\Delta Q}{A \Delta t} = \frac{-C_0 n v}{\exp(-vH/D_{eff}) - 1} \quad (5)$$

Abbildung 6: Massentransport durch die Dichtwandmassen KT 1 bis KT 6 bei hydraulischen Gradienten von 1, 0 sowie -1 am Beispiel des Bromids. Auf die Konzentration innerhalb der Dichtwand, C_0 , normierter Massenstrom, J/C_0 [m/Jahr].



In Abbildung 6 sind die Beträge der auf eine Ausgangskonzentration von $C_0 = 1$ [Masse/ m^3] bezogenen Massenströme J/C_0 am Beispiel von Bromid dargestellt. J hat hier die Einheit Masse/($m^2 \cdot$ Jahr) und J/C_0 dementsprechend m/Jahr.

Bei $i=1$ spiegelt die Darstellung die unterschiedlichen Durchlässigkeiten der Dichtwandmassen wider: die Gleichung 5 reduziert sich mit größer werdendem v zu $J = C_0 n v$. Dementsprechend sind die Massentransporte bei den drei Na-Bentonitmassen KT2 bis KT3A mehrere Größenordnungen größer als bei den übrigen Mischungen. Die Massenströme erreichen bei ihnen bei einer Schadstoffkonzentration von z.B. $C_0 = 1$ g/m^3 fast $0,5$ $g/(m^2 \cdot$ Jahr). Bei den übrigen Massen wird mit ca. $0,001$ $g/(m^2 \cdot$ Jahr) wesentlich weniger transportiert. In dieser Größenordnung und bei den Massen KT4 und KT6 bis zu einer Größenordnung darunter, liegen auch die diffusiven Massentransporte bei $i=0$. Bei $i=-1$ findet ein relevanter Massentransport bei den Massen KT1 und

KT5 statt, daneben ein geringer bei KT4. Bei den übrigen Massen wird der diffusive Massentransport durch den advektiven Gegentransport überdrückt.

5 Fazit

Eine hohe *Sorptivität* verzögert als zusätzliche Sicherheit den Schadstoffdurchbruch, kann ihn aber nicht unterbinden. Bei einem Gegengradienten hat sie keinen Einfluß auf die maximal auftretende Konzentration. Der Effekt erhöhter Sorptivität ist im Vergleich zu den großen Unterschieden in der Durchlässigkeit der Dichtwandbaustoffe von untergeordneter Bedeutung. Dies zeigen die beiden wesentlich durchlässigeren Massen KT 2 und KT 3A. Bei letzterer war ein Teil des Na-Bentonits (30 %) mit einem sorptiven Organoton ausgetauscht worden, um die Schadstoffretardation zu erhöhen, dennoch besitzt sie das geringste Rückhaltevermögen für die organischen Schadstoffe.

Im Gegensatz zur Sorption kann der Schadstofftransport bei einer niedrigen effektiven Diffusivität stark behindert werden. Dabei ist die *Impedanz* von unerwartet starker Bedeutung und wirkt sich als retardierender Faktor voll auf den Schadstofftransport aus.

Die *Massentransporte* erreichen insbesondere bei gleichgerichteten hydraulischen Gradienten und hoher Durchlässigkeit erhebliche Ausmaße. Bei stärker durchlässigen Dichtwandmaterialien kann der Schadstofftransport durch einen Gradienten von 0 im Vergleich zu positiven Gradienten um mehrere Größenordnungen reduziert, bei inversen Gradienten vollständig verhindert werden. Vorausgesetzt, unmittelbar an der Dichtwandinnenseite liegen relevante, zurückzuhaltende Schadstoffe, dann sollte bei hoher Gefahrenbeurteilung eine deutliche Grundwasserabsenkung im Inneren der Einschließung erfolgen. Allerdings findet bei inversem Gradienten gerade bei den Massen mit der geringsten Durchlässigkeit der stärkste diffusive Gegentransport statt, da die Ausbreitung nicht mehr advektiv überdrückt wird. Somit sind die besonders gering durchlässigen Materialien in Hinblick auf den diffusiven Gegentransport eher nachteilig [1]. Daher sollte - auch unter Zuhilfenahme von Diffusionsuntersuchungen und Transportberechnungen - eine Optimierung zwischen den widersprechenden Zielgrößen "möglichst geringe Durchlässigkeit" und "ausreichende Durchlässigkeit zum advektiven Überdrücken des gegengerichteten diffusiven Transportes" erfolgen.

6 Kurzfassung

Diffusionsversuche mit Dichtwandmassen ergaben niedrige Diffusionskoeffizienten mit den höchsten Werten für 2,4-D und Toluol gefolgt von 1,1,2-Trichlorethan. Wesentlich

geringer waren die Werte für Dichlorbenzol, am geringsten diejenigen für Anthracen. Die Diffusion von Chlorid und Bromid und die daraus abgeleiteten Impedanzen waren ebenfalls unerwartet gering. Zur Verdeutlichung des Einflusses der einzelnen Faktoren wurden Transportberechnungen durch eine Dichtwand mit und ohne hydraulische Gradienten bzw. einem Gegengradienten durchgeführt. In gleicher Weise wurde der Schadstofftransport bei verschiedenen Dichtwandmassen ermittelt. Bei inversem Gradienten findet bei den Massen mit der geringsten Durchlässigkeit der stärkste diffusive Gegentransport statt. Daher sollte eine Optimierung zwischen den Zielgrößen "möglichst geringe Durchlässigkeit" und "ausreichende Durchlässigkeit zum advektiven Überdrücken des gegengerichteten diffusiven Transportes" erfolgen.

7 Literatur

- [1] 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)
- [2] Schneider, W., Göttner, J.J.: Schadstofftransport in mineralischen Deponieabdichtungen und natürlichen Tonschichten. Geologisches Jahrbuch, Reihe C, (58), Hannover (1991)
- [3] Nye, P.H.: Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. A Review. *Adv. Agron.*, 31, 225-272 (1979)
- [4] Mann, U.: Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen: Versuchsmethodik und Berechnungsverfahren. Schriftenreihe Inst. Grundbau (19), Ruhr-Universität, Bochum, 131 S. (1993)
- [5] Kohler, E.E., Heimerl, H.: Die Eignung der Tone der Oberen Süßwassermelasse als Deponieabdichtungsmaterial. In: Wilderer, P.A., Potzel, U., Rehbein, V. (Hrsg.): BayFORREST, Berichte des Bayerischen Forschungsverbundes Abfallforschung und Reststoffverwertung, Berichtsheft 2 zum 2. Statusseminar am 20. April 1994 an der TU München, 253-258 (1994)
- [6] Förstner, U., Wienberg, R., Gerth, J.: Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung. Forschungsbericht, BMFT-Verbundvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, Teilvorhaben 60. 234 S., Hamburg (1995). (Dieser Bericht kann im Büro und Labor Dr. R. Wienberg angefordert werden)
- [7] 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)
- [8] Crank, J.: The mathematics of Diffusion. 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 414 S. (1975)
- [9] Rowe, R.K.: Contaminant migration through groundwater - the role of modelling the design of barriers. *Can. Geotech. J.*, 25, 778-798 (1988)

Anschrift des Verfassers:

Dr. Reinhard Wienberg

Umwelttechnisches Büro und Labor Dr. R. Wienberg
Gotenstraße 4
20097 Hamburg

Diese Arbeit ist erschienen als:

Wienberg, R.: Diffusionsuntersuchungen und Transportberechnungen zum Schadstoffrückhaltevermögen mineralischer Dichtwandmassen. Altlasten Spektrum, Heft 5/98, 274-280 (1998)