

Zum Transport von partikelgebundenen Schadstoffen in der ungesättigten Zone

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Dipl.-Geol. Alexandra Christ
geb. in Traben-Trarbach

Mainz, den 27. Juli 2004

D77

Dekanin:

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:

Datum der mündlichen Prüfung: 26. Juli 2004

Hiermit versichere ich gemäß § 11 (3) der Promotionsordnung vom 22. Dezember 2003, dass ich diese als Dissertation vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe. Sie ist weder als Prüfungsarbeit für eine andere Prüfung noch ganz oder teilweise als Dissertation an einer anderen Fakultät oder einem anderen Fachbereich eingereicht worden.

.....
Kastellaun, den 27. Juli 2004

„Alles fließt“

Heraklit von Ephesos (550 – 480 v. Chr.)

Kurzfassung

Eine Risikoabschätzung bezüglich einer Gefährdung des Schutzgutes Grundwasser kann im Rahmen der Vorgaben der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) mittels einer Sickerwasserprognose erfolgen. Auf welchen Transportpfaden gelangen jedoch die Schadstoffe durch die ungesättigte Bodenzone bis hin ins Grundwasser? Neben den zumeist sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone gut untersuchten Pfaden: Lösungs-transport, Transport von Schadstoffen in Phase und diffusive Ausbreitung leichtflüchtiger Schadstoffe in der Bodenluft wird die Verlagerung von Schadstoffen gebunden an mobile Partikel im Sickerwasser oft vernachlässigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der partikelgebundene Schadstofftransportpfad in der ungesättigten Bodenzone in verschiedenen Szenarien den Anteil mobiler Schadstoffe, die mit dem Sickerwasser ins Grundwasser gelangen, signifikant erhöht.

Der Transport von Partikeln und von partikelgebundenen Schadstoffen wird in der Bodenzone durch zahlreiche hydraulische und hydrochemische Randparameter beeinflusst. Versuchsreihen, die mittels einer naturnahen ungesättigten Säulenversuchsanlage durchgeführt wurden, zeigten, dass Bodensubstrate mit einem d_{10} -Wert $> 0,5$ mm den Partikeltransport favorisieren, wohingegen d_{10} -Werte $\leq 0,5$ mm eine hohe Partikelabscheidung begünstigen. Dabei bildet sich in den feinkörnigeren Substraten eine homogene Infiltrationsfront aus, die auch den Feinporenbereich erfasst und somit die Partikelabscheidung begünstigt. Die Ausbildung von diskreten Bodenfingern in den grobkörnigeren Materialien führt auf Grund der verringerten Kontaktfläche Gas-Wasser und der höheren Fließgeschwindigkeiten zu einer reduzierten Partikelabscheidung. Dieser Effekt der verringerten Partikelabscheidung ist ebenfalls bei zunehmender Beregnungsintensität zu erkennen. Die Fließbedingungen des Systems sind somit eine relevante Steuergröße für den Partikeltransport.

Bei einer Variation der Partikelgröße zeigte sich, dass die geringsten Filterfaktoren bei einem Partikeldurchmesser von $0,2 \mu\text{m}$ nachzuweisen waren. Größere und kleinere Partikel wurden stärker abgeschieden, wobei ab einer Partikelgröße von $6 \mu\text{m}$ ein Plateau der Filterfaktoren erreicht wurde.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Modellvorhersagen basierend auf der Filtertheorie zeigte in zahlreichen Punkten keine Übereinstimmung. Prozesse wie Filmfluss und eine Sorption der Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche, die in der ungesättigten Zone auftreten, werden in der Filtertheorie nicht berücksichtigt. Daraus folgt, dass eine Anwendung der Filtertheorie für die ungesättigte Bodenzone zu signifikanten Fehlinterpretationen im Rahmen einer Risikoprognose und somit zu einer potenziellen Gefährdung von Rezeptoren führen kann. Die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen bewirkt eine Veränderung der Grenzflächeneigenschaften, die zu einem verstärkten Partikeltransport im Boden führt.

Neben der Hydraulik beeinflusst die Hydrochemie des Sickerwassers signifikant die Verlagerung von Partikeln in der Bodenzone. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass niedrige Ionenstärken im Bereich $< 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, die häufig in sandigen Bodensubstraten anzutreffen sind, einen Transport von Partikeln begünstigen. Zugleich war ein unterschiedlich starker Einfluss verschieden valenter Ionen auf die Partikelabscheidung zu beobachten. Kalzium-Ionen führen bei gleicher molarer Konzentration zu einer deutlich höheren Partikelabscheidung als in Anwesenheit vergleichbarer molarer Konzentrationen von Natrium-Ionen. Dieser Unterschied im Koagulationsverhalten verstärkte sich tendenziell im Bereich niedrigerer Ionenstärken.

Eine experimentelle Simulation der für die ungesättigte Bodenzone charakteristischen instationären hydraulischen und hydrochemischen Bedingungen verdeutlichte, dass durch eine Verringerung der Ionenstärke des Sickerwassers, durch z.B. ein einsetzendes Regenereignis, eine Partikelmobilisierung hervorgerufen wird. Auch eine Erhöhung der Beregnungsintensität führte zu einer limitierten Freisetzung zuvor abgelagerter Partikel. Beregnungspausen führen durch den Anstieg der Ionenstärke im Sickerwasser und einer Verlangsamung bzw. Stagnation der Sickerwasserfront zu einer verstärkten Partikelabscheidung.

Organische Huminstoffpartikel zeigten einen signifikanten Einfluss auf den Transport von Phenanthren. Mit Huminstoffen equilibrierte Phenanthren-Lösungen erreichten nach Passage der Säulenfüllung signifikant erhöhte Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser. Hohe Huminstoffgehalte in Böden begünstigen somit den partikelgebundenen Transport organischer Schadstoffe.

Zusätzlich zu den Versuchsreihen zum Partikeltransport wurde in Szenarienmodellierungen mit dem Programm SMART ermittelt, unter welchen Randbedingungen der Transport von Partikeln gleichzeitig zu signifikanten partikelgebundenen Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung führt. Die Modellierungen zeigten für hydrophobe organische Schadstoffe, dass der partikelgebundene Schadstofftransport hochgradig von hohen Partikelkonzentrationen und großen Partikeldurchmessern favorisiert wird. Der partikelgebundene Anteil organischer Schadstoffe hängt unmittelbar von dem Sorptionsverhalten zwischen Schadstoff und Partikeln ab. Hochsorptive Schadstoffe werden dabei favorisiert partikelgebunden transportiert.

Auf Basis der experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurde ein zweistufiger Entscheidungspfad Bodentyp / partikuläres Rückhaltevermögen entwickelt, der bereits im Vorfeld einer Risikoabschätzung als Entscheidungshilfe hinsichtlich der Relevanz einer Mobilisierung, eines Transports und des Rückhalts von partikelgebundenen Schadstoffen in der ungesättigten Zone dient. Die erste Stufe des Entscheidungspfades betrachtet die Wechselwirkung Schadstoff / Partikel und ermöglicht eine Bewertung des Sorptions- und Freisetzungsverhaltens der Schadstoffe gegenüber den Partikeln unter den im System herrschenden Randbedingungen. Die Auswirkungen des Sorptions- und Desorptionsverhaltens sowie der mittleren Sickerwassergeschwindigkeit auf den partikelgebundenen Schadstofftransport lassen sich in ihrer Gesamtheit durch die Damköhler-Zahl ausdrücken. Dominiert hierbei die Transportzeit gegenüber der Reaktionszeit herrscht ein Ungleichgewicht vor, das zu einer Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports führt. Der partikelgebundene Schadstofftransport ist dabei für Damköhler-Zahlen < 100 zu betrachten. Die zweite Stufe beurteilt den potenziellen Partikeltransport. In Risikoprognosen, in denen infolge der Bewertung mittels des Entscheidungspfades auf eine detaillierte Untersuchung des partikulären Transportpotenzials verzichtet werden kann, führt dies zu einer deutlichen Kostenersparnis bei der Sickerwasserprognose.

Abstract

In the context of a risk assessment by a seepage water prognosis, the question arises as to which transport mechanism influences contaminant transport in the unsaturated zone. Apart from the well-investigated transport processes of contaminants as dissolved in seepage water, transport as a NAPL and diffusive distribution of volatile organic contaminants into the gas-phase, the transport of particle bound contaminants often remains unconsidered. The results of this thesis show that the particle facilitated transport mechanism of contaminants in the unsaturated zone can lead in different scenarios to a significant increase of contaminant concentrations in groundwater.

The transport of particles and particle bound contaminants in soils is influenced by several hydraulic and hydrochemical conditions. The experiment series was executed by an unsaturated soil column system which should simulate conditions that are close to the natural environment. It appeared that the transport of particles was influenced by the size of the soil matrix. Soil substrates with a d_{10} -value $> 0,5$ mm strongly favour particle transport whereas d_{10} -values $\leq 0,5$ mm support particle deposition. Thereby a homogeneous infiltration front developed in the fine grained substrates. Seepage water reaches the fine pore spaces and thus favours particle deposition. The development of discrete soil fingers in the coarse grained substrates leads to a reduced contact area of the gas-water interface and the higher flow velocities of seepage water to a reduced particle deposition. The effect of a reduced particle deposition can also be observed with increasing irrigation intensity. The water flow conditions seem to be a relevant factor influencing particle transport. A variation in particle size shows that a minimum of filtration factors of particles can be observed at a particle size of $0,2 \mu\text{m}$. Particles larger and smaller in size were deposited to a greater extent. Up from a size of $6 \mu\text{m}$, particles reach a constant value in filtration factor. Comparing the experimental results with model predictions which are based on filtration theory, it is obvious that filtration theory cannot predict particle transport in the unsaturated zone. This is due to the neglecting of processes like film flow and sorption of particles at the gas-water interface in filtration theory. Hence it follows that an application of filtration theory for the unsaturated zone can contribute to an underestimation of contaminant transport in seepage water and to an additional risk potential for receptors. The presence of surface active substances effects a change in the properties of the interfaces, which leads to an enhanced particle transport.

Besides the hydraulic conditions, the hydrochemical conditions of seepage water control particle removal. Low ionic strengths $< 1 \cdot 10^{-4}$ mmol/l, which are typical for sandy substrates, enhance particle transport. Simultaneously, it was shown that ions with different valences effect particle deposition in a dissimilar way. The presence of calcium ions in seepage water leads compared to sodium ions at similar molar concentrations to a higher particle filtration factor. This different coagulation behaviour increases towards lower ranges of ionic strength. Transport experiments with natural goethite particles show no influence of pH-value of seepage water to particle deposition. The constant negative surface potential during the whole applied pH-value range suggests an additional influence of sorbed substances at the particle surface.

Organic particles like humic acids lead in unsaturated column experiments to a facilitated transport of phenanthrene. Solutions containing the organic contaminant, which was pre-equilibrated with humic acids, and compared with a pure phenanthrene solution, reached significantly higher concentrations of phenanthrene in seepage water at the outflow of the column.

Experiments under transient hydraulic and hydrochemical conditions, which are typical for the unsaturated zone, demonstrated that a decrease of ionic strength of seepage water caused by a rain event contributes to a particle mobilization. An increase in irrigation intensity also causes a limited release of already deposited particles. A decrease in flow velocity or a stagnation of infiltration front caused by a break of irrigation leads to an increase of ionic strength of seepage water and therefore affects an enhanced particle deposition.

In addition to the practical experiment series a modelling of particle bound transport of contaminants with the program SMART was implemented. In this respect it was considered whether scenarios with different environmental conditions lead to significant particle bound contaminant concentrations at the point of compliance. Sorption of contaminants at the mobile particle fraction depends on contaminant specific parameters as well as particle specific and substrate specific parameters. The modelling results show that particle bound transport of contaminants is highly favoured by high particle concentrations and by large particle sizes. To which extent contaminants are bound to particles depends on sorption behaviour between contaminants and particles, whereas contaminants with a high sorptivity are favoured for a particle bound transport.

Resulting from the experiment series and the modelling of different scenarios, a two-step decision matrix soil type / particle retention capacity was developed. This matrix should, in advance of a seepage water prognosis, enable decisions as to whether transport, retention and mobilization of particle bound contaminants at a location is relevant or not. The first step of the decision matrix considers the interaction between contaminant and particle and enables an assessment of the particle sorption and desorption behaviour of contaminants in the unsaturated zone. The implications of sorption and desorption behaviour as well as seepage water velocity on particle bound transport of contaminants can be described by the Damköhler number. If transport time dominates compared to reaction time, the system will be characterized by a non-equilibrium. This implies a favoured particle bound transport of contaminants. The transport of particle bound organic contaminants has to be considered for Damköhler numbers < 100 . The second step of the matrix estimates the potential particle transport. If the application of this decision matrix in a risk assessment leads to the conclusion that particles bound transport of contaminants is not a relevant migration path for contaminants at this site, a significant cost reduction can be obtained.

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Danksagung	V
1. Einleitung	1
1.1. Sickerwasserprognose & Partikel	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit.....	4
2. Wassertransport ungesättigte Bodenzone	7
2.1. Hydrodynamik des Sickerwassers.....	7
2.1.1. Potenzialkonzept & ungesättigter Wasserfluss.....	7
2.1.2. Präferenzielle Fließwege & Dual-porosity-Modell	11
2.2. Bodenluft	14
3. Partikel in der ungesättigten Zone	16
3.1. Bildung von Partikeln	16
3.2. Partikulär gebundener Schadstofftransport	18
3.2.1. Filtertheorie	23
3.2.2. Gas-Wasser-Grenzfläche & Filmfluss.....	28
3.3. Partikelstabilität	32
3.3.1. Doppelschicht-Modell	33
3.3.2. DLVO-Theorie.....	35
4. Theoretische Grundlagen des Modells SMART	39
5. Methodik	44
5.1. Labortestverfahren	44
5.2. Analytik	45
5.3. Bodensubstrate	48
5.4. Modellpartikel	49
6. Laborversuche zum Transport und zur Abscheidung von Partikeln im Boden	52
6.1. Einfluss des d_{10} der Bodenmatrix	52
6.2. Einfluss der Partikelgröße	57
6.3. Oberflächenspannung	60
6.4. Einfluss der Beregnungsintensität	62
6.5. Partikelstabilität in Sickerwässern variierender Hydrochemie	63
6.6. Hydrochemische & hydraulische Mobilisierung von Partikeln	68
6.7. Partikelgebundener Phenanthrentransport.....	73
6.8. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	82

7. Szenarienmodellierung des partikulär gebundenen Schadstofftransports	85
7.1. Randbedingungen der Szenarien	85
7.2. Szenarienmodellierung	87
7.3. Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse	97
8. Umweltrelevanz des partikulär gebundenen Schadstofftransports in der ungesättigten Zone	98
9. Ausblick	106
10. Literatur.....	108

Anhang

A1	Abbildungsverzeichnis
A2	Tabellenverzeichnis
A3	Symbolverzeichnis

1. Einleitung

1.1. Sickerwasserprognose & Partikel

Mit der Verabschiedung des Bundesbodenschutzgesetzes (BBodSchG) und der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) im Jahr 1998 und deren in Kraft treten im Jahr 1999 wurde eine bundeseinheitliche Bewertungsgrundlage für die Vorgehensweise bei der Altlastenbearbeitung geschaffen. Damit wurden länderspezifisch unterschiedliche Bewertungsmaßstäbe in diesem Feld abgelöst. Darüber hinaus stellt die Aufnahme des Bodens in den Vorsorgebereich als Konsequenz eines angestrebten nachhaltigen Schutzes der Bodenfunktionen eine entscheidende Neuerung durch das Gesetz dar (FRENZ 2000). In der Bundesbodenschutzverordnung wurden neue Begriffe und Beurteilungsmaßstäbe für den Pfad Boden-Grundwasser definiert. Es wurde darin festgelegt, dass eine Risikoabschätzung einer aktuellen oder in überschaubarer Zukunft zu erwartenden Grundwassergefährdung ausgehend von einer Schadstoffquelle in der ungesättigten Zone mittels einer Sickerwasserprognose erfolgen kann.

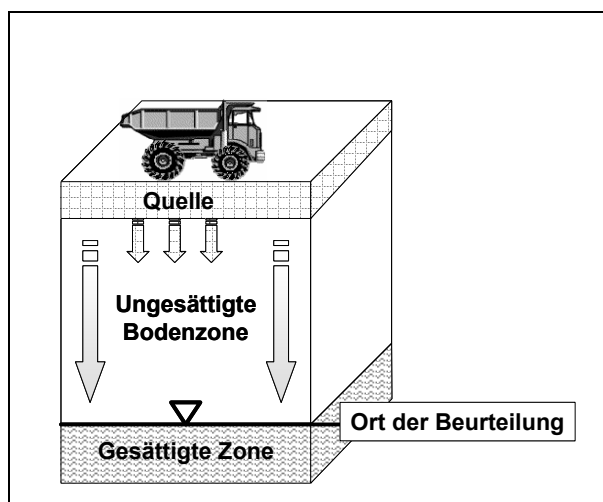


Abb. 1 Ort der Beurteilung der mobilen Schadstoffkonzentrationen im Rahmen der Sickerwasserprognose

Im Rahmen einer Sickerwasserprognose erfolgt eine Erhebung des Schadstoffinventars und der Schadstoffkonzentrationen/-frachten, die über das Sickerwasser ins Grundwasser eingetragen werden können. Liegt dabei die stofflich schädliche Bodenveränderung oberhalb der Grundwasseroberfläche, so ist das BBodSchG anzuwenden. Rechtlicher Ort der Beurteilung (ODB) ist dabei der Übergangsbereich zwischen ungesättigter und gesättigter Zone (Abb. 1). Es gelten hier die Prüfwerte der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser. Der Ort der Beurteilung ist jedoch in Abhängigkeit des Grundwasserstandes und der Nachlieferung über das Sickerwasser örtlich und jahreszeitlich variabel. Aus diesem Grund definieren in der

Praxis einzelne Bundesländer, unter anderem Hessen den gemessenen oder geschätzten Grundwasserhöchststand als den Ort der Beurteilung. Befindet sich die Schadstoffquelle jedoch im gesättigten Bereich, so greifen wasserrechtliche Vorschriften. Der Ort der Beurteilung liegt hier am Übergang der stofflich schädlichen Bodenveränderung zum umströmenden Grundwasser. Eine Sickerwasserprognose kann hier nicht greifen, da das Sickerwasser keinen potenziellen Transportpfad für den Schadstoffeintrag ins Grundwasser darstellt (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (HLUG) 2001).

In der Regel stimmt der Ort der Beurteilung aus Gründen der Erreichbarkeit nicht mit dem Ort der Probennahme überein. Die dort vorliegende Schadstoffkonzentration kann somit nicht direkt gemessen werden. Die Sickerwasserbeschaffenheit am Ort der Beurteilung muss aus diesem Grund zumeist auf Grundlage der Untersuchungen des Bodenmaterials, der Bodenluft, des Sickerwassers und des Grundwassers außerhalb des Ortes der Beurteilung abgeschätzt werden. Die BBodSchV sieht dabei drei Möglichkeiten für die Durchführung einer Sickerwasserprognose vor:

1. Untersuchungen im Grundwasserabstrom, die Rückschlüsse auf die Schadstoffkonzentrationen am ODB zulassen
2. In-situ Untersuchungen in der ungesättigten Zone (z.B. Beprobungen von Sickerwasser, Stauwasser und Bodenluft)
3. Bestimmung des Schadstoffaustrags durch Bodenuntersuchungen im Labor (Säulenversuche, Elutions-/Extraktionsuntersuchungen, Gewinnung von Porenlösungen durch Zentrifugation)

In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung von Stofftransportmodellen vorgesehen (SCHMID 2001). Um eine verlässliche Aussage der aktuellen und zukünftigen Schadstoffgehalte im Sickerwasser am Ort der Beurteilung erhalten zu können, ist es innerhalb einer Sickerwasserprognose unerlässlich, alle für den Schadstofftransport relevanten Migrationspfade der ungesättigten Zone in ihrer Gesamtheit zu erfassen und mit in die Risikobetrachtung einzubeziehen (VAN DER SLOOT et al. 1997). Für diese Schadstoffe ist eine Transportprognose in der ungesättigten Zone zu erstellen (BAYERISCHES, LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT 2001).

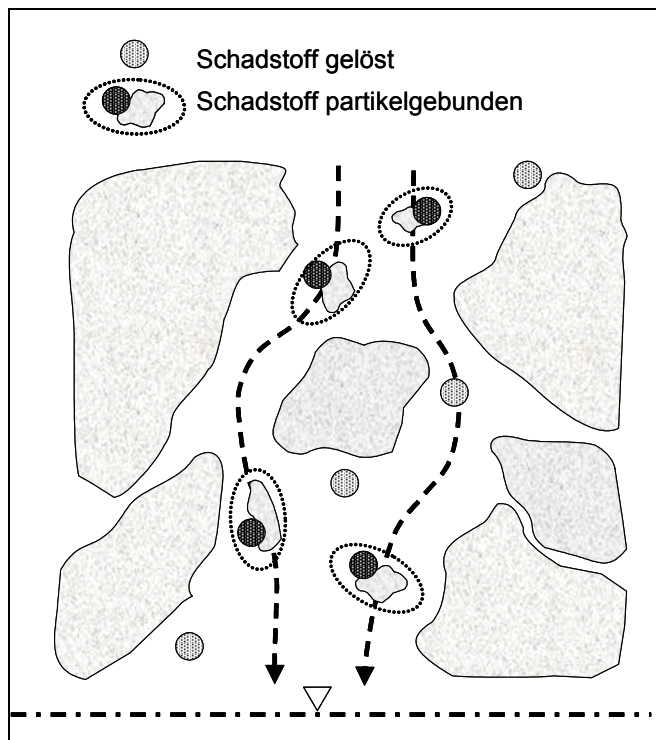


Abb. 2 Partikelgebundener Schadstofftransport im Sickerwasser

Neben den zumeist sowohl in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone gut untersuchten Pfaden Lösungstransport, Transport von Schadstoffen in Phase und diffusive Ausbreitung leichtflüchtiger Schadstoffe in der Bodenluft wird die potenzielle Verlagerung von Schadstoffen gebunden an mobile Partikel im Sickerwasser oft vernachlässigt. Zahlreiche organische als auch anorganische Schadstoffe weisen eine starke Sorptionstendenz sowohl gegenüber der immobilen Bodenmatrix als auch gegenüber mobilen Partikeln im Sickerwasser auf (MC-CARTHY & ZACHARA 1989, SCHIEDEK 1996). Der Sorptionsprozess von sowohl organischen als auch anorganischen Schadstoffen kann durch Sorption an der festen Bodenmatrix eine Retardation und somit zeitweilige Immobilisierung beinhalten. Darüber hinaus kann eine Sorption der Kontaminanten

an mobilen kolloidalen Partikeln im Sickerwasser ebenfalls der Retardation entgegenwirkende Konsequenzen für deren Mobilität haben (Abb. 2). Besondere Relevanz besitzt dieser Transportpfad für stark hydrophobe organische Schadstoffe, Schwermetalle und Radionuklide (vor allem Aktinide) (KRETZSCHMAR et al. 1999, SCHÄFER et al. 2003, SEAMAN et al. 1995). MÖRI et al. (2003) konnten einen stark Partikel beeinflussten Transport von Americium und Plutonium im Testfeld Grimsel nachweisen. Die Anwesenheit von Bentonitpartikeln steigerte den Anteil von transportierten Schadstoffen von 20-30 % in Abwesenheit von Partikeln auf 60-80 %. FLURY et al. (2002) beobachtete einen nahezu unretardierten Transport von parti-

kelgebundenem Cäsium. Nach einem initialen Cs-Durchbruch (99,4 % des Gesamt-Cs-Anteils) und einem Wechsel der Ionenstärke konnte eine Mobilisierung von partikelgebundenem Cäsium von 0,43 % des Gesamt-Cs-Anteils beobachtet werden. Dies entspricht 75,1 % des in der Säule zunächst zurück gehaltenen Cäsiums. Nur 0,004 % des Cäsiums konnten während dieser Mobilisierung in der Lösung nachgewiesen werden. Ein stark Partikel beeinflusster Transport von Atrazin konnte von HERMAN et al. (2002) in Lysimeter-Untersuchungen nachgewiesen werden. Dabei betrug der partikelgebundene Anteil des Antrazins im Durchschnitt 20 % der transportierten Gesamtmasse.

Der Partikeltransport im Bereich des Grundwassers war bereits in zahlreichen Studien Kernpunkt der Diskussion (DEGUELDRE 1994, GROLIMUND et al. 1996, HOFMANN 1998, KAPLAN 1993, KRETZSCHMAR et al. 1999, MCDOWELL-BOYER et al. 1986, PULS & POWELL 1992, RYAN & GSCHWEND 1996). Dennoch ist die zentrale Frage „Unter welchen Bedingungen können Partikel über das Sickerwasser ins Grundwasser gelangen?“ bisher nahezu unbeantwortet. Neben den für den Partikeltransport relevanten Transport- und Abscheidemechanismen, die bereits aus der gesättigten Zone bekannt sind, ist im Bereich der Bodenzone mit weiteren potenziellen Einflussparametern zu rechnen, die in einer Risikoabschätzung ebenfalls identifiziert und quantifiziert werden müssen. Eine zentrale Rolle spielt hierbei die Bodenluft als zusätzliches Medium in der ungesättigten Zone.

Die Mobilität der Partikel und somit die Migration der potenziell daran sorbierten Schadstoffe wird in der ungesättigten Bodenzone von verschiedenen hydraulischen und hydrochemischen Parametern gesteuert. Die Bodenzone ist vor allem durch ihr hohes Maß an Instationarität gekennzeichnet. Vor allem durch einsetzende Regenereignisse bzw. durch eine Änderung der Wassergehalte in der Bodenzone variieren die hydraulischen und hydrochemischen Parameter, die auf die Partikel im Sickerwasser einwirken, zeitlich erheblich (MC-CARTHY & ZACHARA 1989, WAN & WILSON 1994a, WAN & WILSON 1994b, BERGENDAHL & GRASSO 2000). Durch diese instationären Verhältnisse können zuvor festgelegte Partikel mobilisiert und mit dem Sickerwasser ins Grundwasser transportiert werden, wobei präferenzielle Fließwege bei dem weiteren Transport eine entscheidende Rolle spielen (KAPLAN et al. 1993).

Neben den hydraulischen Parametern sind hinsichtlich einer Partikelmobilisierung auch die hydrochemischen Milieubedingungen der ungesättigten Bodenzone zu berücksichtigen. Effekte, die die elektrochemischen Eigenschaften von Partikeln beeinflussen, können ebenfalls zu einer verstärkten Migration der Kontaminanten beitragen. So führt z.B. eine Verringerung der Ionenstärke bzw. eine Verschiebung der ionaren Zusammensetzung von bivalenten zu monovalenten Ionen zu einer Veränderung der Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht der Partikel, was sich unmittelbar auf deren Stabilität auswirkt (ELIMELECH 1994). Auch der pH-Wert des Sickerwassers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenladung der Partikel und somit auf ihr Transportverhalten (SPOSITO 1998, BERGENDAHL & GRASSO 1999). Das Auftreten der beschriebenen Änderungen der Sickerwasserchemie ist in der ungesättigten Bodenzone auf Grund des raschen Wechsels von Niederschlagsereignissen und Evaporationsperioden verstärkt zu beobachten. Organischen Makromolekülen, die in Abhängigkeit des Bodentyps in ihrer Konzentration variieren, kommt bei dem partikulär gebundenen Transport von Schadstoffen eine besondere Bedeutung zu. Nach RYAN & GSCHWEND (1990) können nahezu 50 % des organischen Kohlenstoffs an anorganische partikelgebunden vorliegen. Durch die Sorption von stark negativ geladenen Huminsäuren an anorganischen Feststoffphasen können diese eine Abschattung ihrer oftmals positiven Oberflächenladung erfahren. Dies resultiert in einem nahezu unretardierten Transport der Partikel durch

die Bodenmatrix, die zumeist eine ebenfalls negative Oberflächenladung trägt (KRETZSCHMAR et al. 1997, SWARTZ & GSCHWEND 1998).

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Die in Abschnitt 1.1 beschriebenen bekannten Faktoren aus der gesättigten Zone, die die Mobilisierung, die Rückhaltung und den Transport von Partikeln potenziell beeinflussen können, sind bisher lediglich für den Transport von Partikeln im Grundwasser quantifiziert worden. Der partikelgebundene Schadstofftransport in der ungesättigten Zone ist im Vergleich zur gesättigten Zone deutlich geringer erforscht. Eine umfassende Identifikation und Quantifizierung der Einzelprozesse in der ungesättigten Zone fehlt nach wie vor. Die vorliegende Arbeit soll auf dieser Basis zu einem besseren Verständnis der Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports in der ungesättigten Bodenzone führen.

Die Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes Sickerwasserprognose Projekt 02WP0199 finanziert. Das Projekt war dabei im Schwerpunktthema Transportprognose angesiedelt. Wie bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben, ist es für die Durchführung einer Risikoabschätzung im Rahmen einer Sickerwasserprognose unerlässlich, alle für die Migration von Schadstoffen in der ungesättigten Zone relevanten Prozesse zu identifizieren und zu quantifizieren. Diese Arbeit konzentriert sich dabei auf den Prozess des partikelgebundenen Schadstofftransports in der ungesättigten Bodenzone. Weitere relevante Transportprozesse wurden von Projektpartnern im Rahmen des Kooperationsverbundes „Entwicklung und Validierung eines Modells zur Abschätzung der Stoffkonzentration am Beurteilungsort“ innerhalb des BMBF-Förderschwerpunktes untersucht. Das in Mainz durchgeführte Forschungsvorhaben (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Schenk und Dr. Hofmann) stand dabei in enger Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen Dr. Schöttler / IfW Schwerte (partikuläre Quellstärke & Wechselwirkungen Schadstoff / Partikel), Dr. Stieber / TZW Karlsruhe (Halbwertszeiten beim biologischen Schadstoffabbau), Prof. Dr. Roth / Universität Heidelberg (Anteil der raschen Grundwasserneubildung / bevorzugte Wegsamkeiten) sowie Dr. Liedl und Prof. Dr. Grathwohl / Universität Tübingen (Transport- und Reaktionsmodell SMART).

Die Aufgabenstellung dieses Projektes zielte in einem ersten Schritt auf die Ermittlung der tatsächlichen Transportwahrscheinlichkeit von Partikeln sowie die Identifikation und Beurteilung der für eine Partikelmodellierung erforderlichen Parameter (Abscheidung, Mobilisierung) ab. Der Transport von Partikeln in der ungesättigten Zone ist dabei eine Funktion der hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen sowie der Partikelcharakteristika. Die Bewertung der Relevanz der Einzelparameter sollte mittels eines ungesättigten Labortestverfahrens untersucht werden. Dabei sollten unter naturnahen Randbedingungen unterschiedliche stationäre und instationäre Verhältnisse im 3-Phasen-System der ungesättigten Zone simuliert und anhand der Ergebnisse die folgenden Fragen beantwortet werden.

Ungesättigte Säulenversuche

- Welche Relevanz besitzen die Parameter wirksamer Korndurchmesser (d_{10} -Wert) der Bodenmatrix, Partikelgröße und Beregnungsintensität (stationär) auf das Abscheideverhalten von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone?
- Ist die Filtertheorie hinsichtlich einer Risikoabschätzung des partikelgebundenen Schadstofftransports übertragbar auf die Verhältnisse der ungesättigten Zone?

- Spielen neben den aus der gesättigten Zone bekannten Prozesse in der ungesättigten Zone weitere Prozesse eine Rolle für die Verlagerung von Partikeln?
- Welchen Einfluss besitzt die Ionenstärke des Sickerwassers auf den Partikeltransport?
- Bewirken instationäre hydraulische und hydrochemische Verhältnisse in der ungesättigten Bodenzone eine Partikelmobilisierung?
- Favorisieren Huminstoffe die Verlagerung von Partikeln in der ungesättigten Zone?
- Verstärkt die Anwesenheit von Partikeln den Transport von Phenanthren (Modellsubstanz organischer Schadstoff)?

In einer sich anschließenden Szenarienmodellierung mit dem Programm SMART (Entwicklung Universität Tübingen) sollte durch die Variation partikel- und schadstoffrelevanter Parameter die Relevanz des partikelgebundenen Transports auf Basis der Partikel-Schadstoff-Wechselwirkung identifiziert und quantifiziert werden. Dazu sollten Szenarienmodellierungen durchgeführt werden, in denen verschiedene Parameter auf ihre Auswirkungen auf den partikelgebundenen Schadstofftransport untersucht werden sollten. Die gegebenen Fragestellungen sind nachstehend aufgelistet.

Szenarienmodellierung

- Welchen Einfluss besitzen die Sorptionseigenschaften der Bodenmatrix (Verteilungskoeffizient (K_d) Schadstoff-Boden) und der Partikel (Verteilungskoeffizient (K_d) Schadstoff-Partikel) sowie die Hydrophobizität des Schadstoffs hinsichtlich des partikelgebundenen Schadstofftransports?
- Wie wirken sich in-situ entstandene Partikel (Lithologie Boden = Partikel) im Vergleich zu Partikeln aus, die sich in ihrer Zusammensetzung gegenüber der Bodenmatrix unterscheiden und mit dem Sickerwasser eingetragen werden?
- Welche Auswirkungen besitzt die Partikelkonzentration auf den partikelgebundenen Schadstofftransport?
- Ist die Verlagerung von partikelgebundenen Schadstoffen vom Durchmesser der Partikel abhängig?
- Welchen Einfluss besitzt der Durchmesser der Bodenmatrix auf die partikelgebundene Schadstoffverlagerung?

Eine Kombination der Ergebnisse des reinen Partikeltransports aus den ungesättigten Säulenversuchen mit den Ergebnissen der Szenarienmodellierung zur Relevanz der Wechselwirkung Schadstoff-Partikel sollte zu einem *Entscheidungspfad Bodentyp / partikuläres Rückhaltevermögen* führen. Dieser Entscheidungspfad sollte bereits im Vorfeld einer Risikoabschätzung im Rahmen einer Sickerwasserprognose eine Entscheidungshilfe zur Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports darstellen. Durch Variation einer Vielzahl von Randparametern mit praxisrelevanten Partikel-Quellstärken und Schadstoffkonzentrationen sowie der Szenarienmodellierung sollte in diesem Entscheidungspfad dargestellt werden, welche typischen Kombinationen verschiedener hydraulischer und hydrochemischer Standortparameter zu einer Gruppierung in die Fälle „favorisierend für den partikelgebundenen Schadstofftransport“, „schwach favorisierend“ oder „nicht favorisierend“ führen. Mittels dieser Entscheidungshilfe soll bereits im Vorfeld der Untersuchungen zwischen für den partikelge-

bundenen Schadstofftransport relevanten und vernachlässigbaren Standorten entschieden werden können. In Fällen, in denen infolge der Beschaffenheit des Bodenmaterials und der Kombination der hydraulischen und hydrochemischen Randparameter auf eine detaillierte Untersuchung des partikulären Transportpotenzials verzichtet werden könnte, würde dies im Rahmen der Sickerwasserprognose zu einer deutlichen Kostenersparnis führen.

2. Wassertransport ungesättigte Bodenzone

Die ungesättigte Bodenzone stellt durch die Vielfalt der an ihrem Aufbau beteiligten organischen und anorganischen Komponenten ein komplexes System dar. Im Rahmen des Bundesbodenschutzgesetzes und der Bundesbodenschutzverordnung kommt einem nachhaltigen Schutz der verschiedenen Bodenfunktionen im Hinblick auf Retentionskapazitäten für Schadstoffe eine neue Bedeutung zu. Variationen der Bodeneigenschaften wirken sich unmittelbar auf die Schadstoffverlagerung ausgehend von einer Quelle im ungesättigten Bereich zum Ort der Beurteilung hin aus. Daraus folgt, dass eine genaue Identifikation der am Prozess der Schadstoffverlagerung beteiligten Parameter unverzichtbar ist. Hierbei ist von einem 4-Phasen-System auszugehen. Neben der festen Bodenmatrix, der flüssigen Sickerwasserphase und der Bodenluft ist im Hinblick auf eine Schadstoffverlagerung eine vierte partikuläre, im Sickerwasser mobile Feststoffphase zu berücksichtigen. Die Mobilität dieser Phase hängt unmittelbar von der Wechselwirkung mit den übrigen Bodenparametern ab. Für den Partikeltransport signifikante Systemfaktoren sind dabei der Sickerwasserfluss, die Lithologie der Bodenmatrix sowie die Gasphase in der ungesättigten Zone. Die Merkmale dieser Parameter werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.1. Hydrodynamik des Sickerwassers

Die Bewegung des Sickerwassers in der ungesättigten Zone hängt neben den bodenexternen Parametern der Beregnung bzw. der vorherrschenden Witterungsverhältnisse signifikant von den jeweiligen bodenhydraulischen Eigenschaften ab. Aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften des Bodengefüges und des bereits vorherrschenden Wassergehalts folgt, ob sich die in den Boden infiltrierenden Niederschläge frei im Porenraum als Sickerwasser bewegen können oder an der Bodenmatrix adsorbiert werden. Diese Wechselwirkungen werden durch die Einzelpotenziale des Bodenwassers beschrieben.

2.1.1. Potenzialkonzept & ungesättigter Wasserfluss

Die Bewegung des Bodenwassers hängt unmittelbar von dem Zusammenspiel der Einzelpotenziale im Boden ab. Wichtige Teilpotenziale sind dabei das Matrixpotenzial ψ_m , das Gravitationspotenzial ψ_z , das osmotische Potenzial ψ_o , das Auflastpotenzial ψ_a sowie das Druckpotenzial ψ_p . Auf der Basis dieser Einzelpotenziale, die zu einem Gesamtpotenzial ψ zusammenwirken (Gl. 1) (HARTGE & HORN 1999), lassen sich die verschiedenen Formen der Wasserbewegung im Boden wie Infiltration, Dränung und kapillarer Aufstieg beschreiben. Die Wasserbewegung folgt dabei stets dem Potenzialgefälle von höheren zu niedrigeren Potenzialen.

$$\text{Gl. 1} \quad \psi = \psi_m + \psi_z + \psi_o + \psi_a + \psi_p$$

Das Matrixpotenzial ψ_m entspricht dem Betrag an Arbeit, der verrichtet werden muss, um einem Boden unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen in einer bestimmten Höhe eine Mengeneinheit der Bodenlösung zu entziehen. Dabei beinhaltet dieses Potenzial alle von der Bodenmatrix auf das Bodenwasser wirkenden Kräfte. Vor allem sind hierbei die Adhäsionskräfte von Wassermolekülen an der Bodenmatrix sowie die Kohäsionskräfte der Wassermoleküle untereinander zu nennen. Die Adsorption des Bodenwassers an der immobilen Matrix wird durch das Auftreten elektrostatischer Kräfte, van-der-Waals-Kräfte sowie durch Wasserstoffbrückenbindung gesteuert. Somit kommt es an der Grenzfläche Wasser / Bodenmatrix zur Ausbildung von Wasserfilmen (BENECKE 1996). Die Dicke dieser Filme nimmt mit zunehmendem Wassergehalt zu. Die Wasserfilme stehen zumeist in direktem

Kontakt zu Menisken, die sich an Berührungspunkten der Bodenteilchen bilden. Verursacht wird die Bildung von Kapillarwasser durch die Tendenz einer Verkleinerung der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser auf Grund hoher Grenzflächenspannungen. Dabei überwiegt mit steigendem Wassergehalt der Anteil der kapillaren Kräfte gegenüber den adsorptiven Kräften, die auf das Bodenwasser wirken. Dadurch dass das Matrixpotenzial dem Gravitationspotenzial entgegengesetzt wirkt, erhält es per Definition ein negatives Vorzeichen (HARTGE & HORN 1999).

Das Gravitationspotenzial ψ_z entspricht dem Betrag der Arbeit, die aufgewendet werden muss bzw. die verrichtet werden kann, um eine Bodenlösung in eine andere Bezugshöhe zu verlagern. Das Bezugsniveau wird dabei stets so gewählt, dass das Gravitationspotenzial ein positives Vorzeichen erhält.

Das osmotische Potenzial ψ_o wird durch den hydrochemischen Lösungsinhalt des Sickerwassers im Vergleich zu reinem Wasser verursacht. Eine von außen wirkende Kraft kann auf die Bodenmatrix und im Falle eines nicht sofortigen Entweichens auf das Bodenwasser in Form eines Auflastpotenzials ψ_a übertragen werden. Das Druckpotenzial ψ_p wird durch den auf das freie Bodenwasser, das nicht vom Matrixpotenzial beeinflusst wird, wirkenden Luftdruck gesteuert. Die drei zuvor beschriebenen Potenziale sind in der Praxis in Folge der Unzulänglichkeit der Messmethoden nur schwierig zu erfassen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll eine Annäherung an das Gesamtpotenzial durch Messung gut zu ermittelnder Teilpotenziale zu verwenden. Dabei dient als üblicher Ansatz die Definition des hydraulischen Potenzials ψ_h nach (Gl. 2) (BENECKE 1996, HARTGE & HORN 1999).

$$\text{Gl. 2} \quad \psi_h = \psi_m + \psi_z$$

Bodenwasserbewegungen finden solange statt, bis ein Potenzialgleichgewicht oberhalb und unterhalb der Grundwasseroberfläche (GWO), die als Bezugsniveau dient, erreicht ist. Am Punkt des Bezugsniveaus ist das Gesamtpotenzial null. Im Zustand des Potenzialgleichgewichts entspricht der Wassergehalt kurz oberhalb der Grundwasseroberfläche im Bereich des Kapillarsaums dem kurz unterhalb der GWO. Der Wassergehalt der Bodenzone oberhalb des Kapillarsaums steht in Abhängigkeit der Ausbildung des Porensystems des Bodens. Der Zusammenhang zwischen dem Matrixpotenzial und dem jeweiligen Wassergehalt im Boden lässt sich durch eine Wasserspannungskurve (pF-Kurve) darstellen. In dieser Summenkurve sind die Wasseranteile mit zunehmendem Potenzial dargestellt. Dabei entspricht der pF-Wert dem logarithmierten Wert der Wasserspannung. Diese für Böden charakteristischen Kurven unterscheiden sich in ihrem Verlauf in Abhängigkeit der Körnung der Substrate und ihrer Porengrößenverteilung (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Mathematisch lässt sich der Verlauf der Wasserspannungskurve unter anderem durch das Modell von VAN GENUCHTEN (1980) beschreiben (Gl. 3).

Die Wasserspannungskurve stellt eine Summenkurve der Wasseranteile bei verschiedenen Kapillaraufstiegshöhen dar. In einem sandigen Substrat ist auf Grund seiner Porengrößenverteilung der Aufstieg zunächst gering. Er erfolgt erst bei relativ hohen Potenzialen. Der weitere Anstieg der Kurve ist dabei umso steiler, je gleichförmiger der Sand ist. Bei feinkörnigeren Substraten wie Schluff und Ton setzt der Kapillaraufstieg im Vergleich zu einem Sand bereits bei niedrigeren Potenzialen ein. Abb. 3 zeigt, dass mit zunehmendem Wassergehalt das Matrixpotenzial abnimmt. Gleichzeitig nimmt die ungesättigte Wasserleitfähigkeit zu.

$$\text{Gl. 3} \quad \theta_\psi = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\alpha * \psi_m)^a]^b}$$

Mit: θ_ψ = der zur Wasserspannung ψ_m zuzuordnende Wassergehalt [-]

θ_s = Wassergehalt bei Sättigung [-]

θ_r = Restwassergehalt bei der Obergrenze der Wasserspannung, bis zu der die Gleichung gelten soll [-]

α = Kehrwert der Wasserspannung bei steilstem Kurvenverlauf [1/m]

ψ_m = Matrixpotenzial [m]

a und b = voneinander unabhängige Parameter, die die Steilheit der Kurve beschreiben [-]

Da sich eine Veränderung des Gefüges (z.B. Quellen und Schrumpfen in Tonböden) unmittelbar auf die Porengrößenverteilung auswirkt, beeinflusst dieser Vorgang ebenfalls den Verlauf der Wasserspannungskurve.

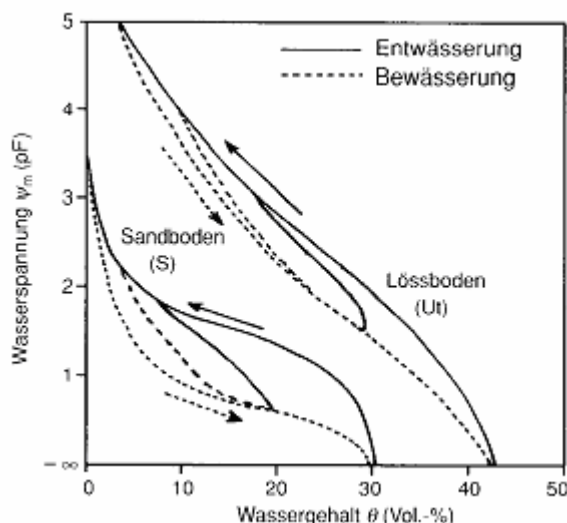


Abb. 3 Beziehung zwischen Wassergehalt und Wasserspannung bei vollständiger und teilweiser Bewässerung und Entwässerung (Hysterese) (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002)

Neben dem Einfluss der Körnung und des Gefüges auf den Verlauf der pF-Kurve zeigt sich auch eine Abhängigkeit von der Richtung der Wassergehaltsänderung. Der Be- und Entwässerungsverlauf der Kurve unterscheiden sich voneinander. Ursache für die Hysterese ist die für die Be- und Entwässerung gegensätzliche Wirkung von Porenhälsen und die Veränderung der Benetzbarkeit des Substrats (Abb. 3). Wird die Be- oder Entwässerung zum Zeitpunkt einer Teilbe-/entwässerung unterbrochen, so ergeben sich im Vergleich zu einer vollständigen Bewässerung oder Drainage unterschiedliche Kurvenverläufe für die darauf folgenden Be- und Entwässerungsvorgänge. Unterschiedliche Porenquerschnitte des Substrats führen dazu, dass die Reihenfolge der Entwässerung der Poren (grob vor fein) andere Abfolgen für die Menisken vorfindet als die Bewässerung, bei der die Fein- vor den Grobporen wassergesättigt sind. Dieser Vorgang wird in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Bewässerung durch unterschiedlich große Anteile von Lufteinschlüssen weiter verstärkt. Darüber hinaus ist im Hinblick auf die Benetzbarkeit des Substrats in der Regel der Vorrückwinkel größer als der Rückzugswinkel (HARTGE & HORN 1999).

Für die Beschreibung der Wasserbewegung in der ungesättigten Bodenzone in Folge von Potenzialunterschieden wird analog zur gesättigten Zone die Fließgleichung nach DARCY verwendet. Ihre Anwendbarkeit ist für sehr geringe Wassergehalte umstritten. Das Ausmaß der Wasserbewegung ist zum einen abhängig von dem antreibenden Potenzialgefälle sowie von der Wasserleitfähigkeit des Bodens, die eine Funktion des Wassergehaltes darstellt (SCHNEIDER 2001) (Gl. 4).

$$\text{Gl. 4} \quad q = -K(\theta) * \frac{dh}{dz}$$

Mit: q = Wassermenge, die durch einen Fließquerschnitt pro Zeiteinheit hindurchströmt [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

h = Potentialunterschied als Höhe ausgedrückt [m]

z = Entfernung zum Bezugsniveau [m]

θ = Volumetrischer Wassergehalt [-]

K = substratspezifische Wasserleitfähigkeit [m/s]

Unter der Voraussetzung eines laminaren Flusses gilt die DARCY-Gleichung gleichermaßen für gesättigte wie für ungesättigte Verhältnisse in der Bodenzone. Kombiniert man die DARCY-Gleichung mit der Kontinuitätsgleichung für die vertikale eindimensionale Wasserbewegung in der ungesättigten Zone (Gl. 5), so ergibt sich Gl. 6 (BENECKE 1996, SCHNEIDER 2001).

$$\text{Gl. 5} \quad \frac{d\theta}{dt} = -\frac{dq}{dz}$$

$$\text{Gl. 6} \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{d}{dz} \left[K(\theta) \left(\frac{dh}{dz} \right) \right]$$

$$\text{Gl. 7} \quad h = \psi_m(\theta) + z$$

Mit: ψ_m = Matrixpotenzial [m]

Aus Gl. 6 und Gl. 7 ergibt sich die Strömungsgleichung für das Sickerwasser in der ungesättigten Zone (Gl. 8) zu

$$\text{Gl. 8} \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{d}{dz} \left[K(\theta) \left(\frac{d\psi_m}{dz} \right) + 1 \right]$$

Durch Einführung der spezifischen Wasserkapazität C [1/s] (Gl. 9), die der Steigung der pF-Kurve entspricht, ergibt sich die instationäre Strömungsgleichung für die ungesättigte Sickerwasserbewegung als Funktion von ψ_m (RICHARDS-Gleichung) (Gl. 10).

$$\text{Gl. 9} \quad C(\theta) = \frac{d\theta}{d\psi_m}$$

$$\text{Gl. 10} \quad C(\theta) \frac{d\psi_m}{dt} = \frac{d}{dz} \left[K(\theta) \left(\frac{d\psi_m}{dz} \right) + 1 \right]$$

Sie beschreibt die Veränderung des Wassergehaltes einer Volumeneinheit Boden in einer Zeiteinheit als Summe der Flüsse, die durch die Gradienten des Matrix- und Gravitationspotenzials hervorgerufen werden. Voraussetzungen für die Lösung der RICHARDS-Gleichung sind, dass die Wassergehalts-Wasserspannungs-Beziehung (pF-Kurve) und die ungesättigte Wasserleitfähigkeit bekannt sind (RICHARDS 1931). Des Weiteren setzt die Gleichung eine inert, homogene Bodenmatrix voraus, in der die im Porenraum bewegte Luft den Wasserfluss nicht beeinflusst (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

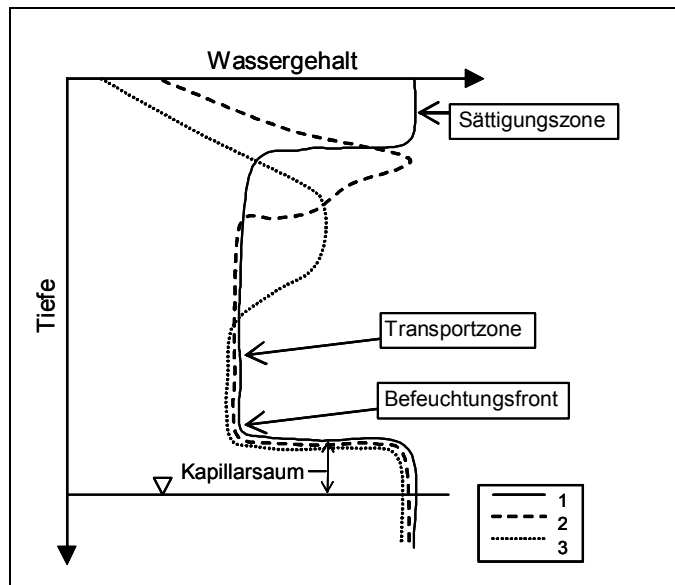


Abb. 4 Wassergehaltsänderungen in einem homogenen Boden während eines Infiltrationsvorganges (verändert nach SCHNEIDER 2001)

Während eines Niederschlagsereignisses bilden sich in einem Boden Zonen unterschiedlicher Wassergehalte aus (Abb. 4). Der Oberboden füllt sich zunächst vollständig mit Wasser, wenn die Niederschlagsmenge die Infiltrationskapazität überschreitet. Die Befeuchtungsfront rückt dabei zunächst schnell, später langsamer in die Tiefe vor. Die Transportzone, die in allen Bereichen einen stabilen Wassergehalt aufweist, verlängert sich zunehmend. Die vertikale Verlagerung des Sickerwassers wird durch die wassergesättigte Leitfähigkeit des Bodens limitiert.

Im Gegensatz zur Transportzone verlagert sich die Sättigungszone im Oberbodenbereich nicht oder nur sehr

langsam (Phase 1). Erst mit nachlassender Niederschlagsmenge kommt es zu einer Tiefenverlagerung des Niederschlagsimpulses, wobei eine geringmächtige Schicht zunächst wassergesättigt bleibt (Phase 2). Danach wird die Abwärtsbewegung des Sickerwassers durch die ungesättigte Wasserleitfähigkeit des Systems gesteuert (Phase 3). Erreicht die Niederschlagsmenge die Grundwasseroberfläche, führt dies zu einem Anstieg des Grundwasserspiegels. Die Wassergehalte in der ungesättigten Bodenzone sind auf den Bereich der Feldkapazität reduziert (HARTGE & HORN 1999, SCHNEIDER 2001).

2.1.2. Präferenzielle Fließwege & Dual-porosity-Modell

Neben dem gleichförmig über einen Fließquerschnitt verteilten, langsamen Matrixfluss treten in der ungesättigten Bodenzone präferenzielle Fließwege auf. Kennzeichnend für diese ist, dass nur ein Teil des Bodenkörpers entlang dieser bevorzugten Austragspfade mit hoher Geschwindigkeit durchflossen wird. Das auf präferenziellen Fließwegen transportierte Wasser kann die ungesättigte Zone wieder verlassen, ohne zuvor das im Bodensubstrat enthaltene Bodenwasser verdrängt zu haben. Die Kontaktzeit zwischen Bodensubstanz und im Sickerwasser transportierten Schadstoffen ist zu kurz, als dass sich ein Sorptionsgleichgewicht einstellen könnte (SCHWARZ & KAUPENJOHANN 2001). Dies bedeutet sowohl für gelöste als auch für partikelgebundene Schadstoffe, dass der Boden in seinem Retentionsvermögen deutlich herabgesetzt wird. Sowohl Sorptionsprozesse als auch biologischer Abbau können auf Grund der geringen Verweilzeiten nicht mehr zu einer signifikanten zeitweiligen oder auch dauerhaften Schadstoffreduzierung im Grundwasser beitragen. Auch die Retention von Partikeln wird durch eine Verringerung der Filterwirkung des Bodens deutlich herabgesetzt (KNOBLAUCH 1996). Vor allem große Partikel, die auf Grund geringerer Durchmesser der Porenhäule zuvor abfiltriert wurden, können durch die ungesättigte Bodenzone transportiert werden. Die gelösten und partikelgebundenen Schadstoffe liegen in nahezu unverminderter Quellkonzentration am Ort der Beurteilung vor. Generell gilt eine hohe Regenintensität als Voraussetzung für die Ausbildung von präferenziellen Fließwegen. Eine weitere wichtige

Steuergröße stellt neben den standortspezifischen Bodeneigenschaften die zeitliche Verteilung der Niederschläge dar.

In Abhängigkeit ihrer Entstehungsgeschichte können sich präferenzielle Fließwege in Form von frei dränenden Makroporen, Bodenfingern und einem Funneling ausbilden. Die Aktivität der Bodenfauna und -flora, die Quell-/Schrumpfdynamik von Tonböden sowie chemische und physikalische Verwitterung von Gesteinen und der Bodenmatrix führen zur Ausbildung von *Makroporen* (BEVEN & GERMANN 1982). Diese zum Teil kontinuierlich verlaufenden Bodenporen sind als zylindrische Röhren, flächige Spalten sowie unregelmäßige Klüfte ausgebildet. Die Angabe ihrer Mindestdurchmesser variiert zwischen 5 μm und 1,5 mm (SCHWARZ & KAUPENJOHANN 2001). Sie erreichen Maximalgrößen von bis zu mehreren Zentimetern. Für eine Beteiligung der Makroporen am präferenziellen Fluss müssen diese eine Mindestgröße und eine Durchgängigkeit über längere Fließstrecken bzw. eine Verbindung mit anderen Makroporen besitzen. Dabei bestimmt die kapillare Leitfähigkeit der Makroporen, welcher Anteil des infiltrierenden Sickerwassers zurückgehalten wird. Häufig wird die kapillare Leitfähigkeit des makroporennahen Bodensubstrats durch eine Füllung mit hydrophobem Material (z.B. Ton) überprägt. Biologisch aktive Böden können im ersten Meter des Bodensubstrats pro m^2 bis zu 100 Kanäle mit einem Durchmesser von 1 bis 10 mm aufweisen (KNOBLAUCH 1996).

In homogenen sandigen Böden bilden sich auf Grund von geringen horizontalen Schichtungen Instabilitäten in einer homogenen Befeuchtungsfront aus. Lagert dabei eine gröbere Schicht unter einer feinkörnigeren, sinkt die hydraulische Leitfähigkeit im trockenen Zustand stark ab. Infiltrierendes Sickerwasser kann nicht flächig in die untere Schicht eindringen (BAKER & HILLEL 1990, DI CARLO et al 1999, SCHWARZ & KAUPENJOHANN 2001, SILILO & TELLAM 2000). Wenn die Infiltrationsmenge geringer ist als die gesättigte Leitfähigkeit können sich in diesen Böden räumlich begrenzte Teilvolumenflüsse, so genannte *Bodenfinger*, bilden (LIU et al. 1994). Die hydraulische Leitfähigkeit nimmt an der Stelle der Bodenfinger durch den dort höheren Wassergehalt stark zu. Somit entsteht eine positive Rückkopplung von höherem Wassergehalt über höhere Leitfähigkeit und höherem Wasserfluss zu einem weiter ansteigenden Wassergehalt in den Bodenfingern. Dieser sich selbst verstärkende Prozess führt zu einer Stabilisierung der präferenziellen Fließwege (SILILO & TELLAM 2000). Nach einer erfolgten Drainage der Bodenfinger wird sich das Sickerwasser im Falle einer Wiederbefeuchtung vorzugsweise, auf Grund der durch die höheren Wassergehalte vorherrschenden höheren Leitfähigkeiten, in den Bereichen der vorherigen Bodenfinger bewegen (LIU 1994). Die Ausbildung von Bodenfingern ist deutlich häufiger bei trockenen Ausgangsbedingungen im Vergleich zu feuchten Ausgangsbedingungen zu beobachten (BABEL et al. 1995). Grobkörnigere Substrate entwickeln im Vergleich zu feinkörnigeren Substraten eine geringere Anzahl von Bodenfingern mit einem zugleich kleineren Durchmesser. STARR et al. (1978) konnten anhand von Farbtracerexperimenten zeigen, dass der größte Anteil des versickernden Wassers über Bodenfinger mit einem Durchmesser von 5 bis 20 cm transportiert wird. Eine Erhöhung der Beregnungsintensität bewirkt eine Erhöhung der Bodenfingerdichte pro Fläche (SILILO & TELLAM 2000).

In Abb. 5 ist die Ausbildung von Bodenfingern in einem homogenen, sandigen Substrat mit Hilfe eines Farbtracers dargestellt. An einer Horizontgrenze in 15 cm Tiefe tritt eine Instabilität der Infiltrationsfront auf. Es entwickeln sich diskrete Bodenfinger. Der Sand im unteren Bereich der Zelle ist im Unterschied zu dem hangenden Material strukturiert, was die Ausbildung der Fließfinger negativ beeinflusst. Auf Grund der hier niedrigeren Transportgeschwindigkeiten kann auf den Farbstoff in den Bodenfingern eine stärkere Lateraldiffusion wirken.

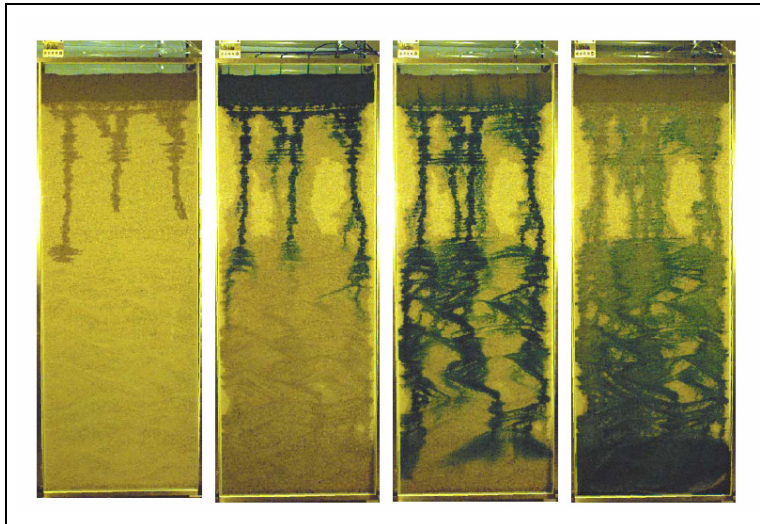


Abb. 5 Ausbildung von Bodenfingern bei einer Wasser- und Stoffinfiltration in eine Hele-Shaw-Zelle (Höhe 1,6 m Breite 0,6 m) (ROTH et al. 2003)

Die einzelnen Finger vermischt zueinander. Ein Auswaschen des Farbtracers aus den Bodenfingern im Anschluss an das Experiment erfolgt vornehmlich nur im Zentrum der Bodenfinger. Die Randbereiche sind nur durch diffusiven Transport erreichbar (ROTH et al. 2003).

Eine weitere Form des präferenziellen Flusses stellt das *Funneling* dar. Dieses Phänomen entsteht in gut durchlässigen Böden, in die geneigte Schichten mit begrenzter Ausdehnung eingebettet sind, deren Textur sich stark vom Um-

gebungssubstrat unterscheidet. Durch das Auftreffen der Durchfeuchtungsfront auf die Schicht mit unterschiedlicher Textur wird die kapillare Wasserbewegung durch die abrupte Porengrößenänderung unterbrochen. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um eine feinkörnigere oder eine grobkörnigere Schicht handelt. Bevor der Wassereintrittspunkt durch eine Wassernachlieferung aus dem oberen Bodenbereich überschritten wird, erfolgt eine laterale Wasserbewegung in Richtung der Neigung der Schicht. Am Ende der eingebetteten Substratlage erfolgt ein vertikal gerichteter Sickerwassertransport, so dass die Substratlinse als Trichter wirkt. Es bilden sich an dieser Stelle häufig Bodenfinger aus (KNOBLAUCH 1996).

Dual-Porosity-Modell

In der eindimensionalen RICHARDS-Gleichung kann nur der Wasserfluss einer Durchfeuchtungsfront in einem homogenen Boden beschrieben werden (SCHWARZ & KAUPENJOHANN 2001). Die ungesättigte Zone ist jedoch sowohl durch gut wasserleitende Strukturen eines zusammenhängenden Porenraums als auch durch nichtwasserleitende Anteile gekennzeichnet. Für eine vollständige Beschreibung des Wasserflusses in der ungesättigten Bodenzone sollten jedoch mittels eines Dual-porosity-Modells sowohl mobile als auch immobile Porenwasseranteile erfasst werden (KIM & CORAPCIOGLU 2002). Wasserfluss findet lediglich in den mobilen Regionen statt und ist durch die DARCY-Gleichung zu beschreiben. Der Transport gelöster Stoffe kann durch herkömmliche Advektions-Dispersions-Modelle beschrieben werden. In dem Advektions-Dispersions-Modell muss nun zwischen mobilen und immobilen Wasseranteilen unterschieden werden (COATS & SMITH 1964, GAUDET et al. 1977, ILSEMAN et al. 2002, ROTH et al. 2003). Gl. 11 stellt die eindimensionale Advektions-Dispersions-Transportgleichung für nicht reaktive Stoffe nach dem Mobil-immobil-Konzept dar. Der Schadstofftransfer zwischen dem mobilen und immobilen Bereich wird dabei als Senkenterm dargestellt. Der diffusive Stofftransfer zwischen den mobilen und immobilen Bereichen bei limitierter Schadstofftransferate kann durch einen Ansatz 1. Ordnung und einen Massenaustauschkoeffizienten ω [1/s] nach COATS & SMITH (1964) beschrieben werden (Gl. 12). Der Retardationsfaktor R [-] ist dabei nach Gl. 13 definiert.

$$\text{Gl. 11} \quad \frac{d}{dt}c_m + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{d}{dt}c_{im} + V \frac{d}{dz}c_m - D \frac{d^2}{dz^2}c_m = 0$$

Mit: D = Dispersionskoeffizient [m^2/s]

V = mittlere mobile Porenwassergeschwindigkeit [m/s]

θ_{im} = immobilierter Wasseranteil [-]

θ_m = mobiler Wasseranteil [-]

c_{im} = immobile gelöste Stoffkonzentration [-]

t = Zeit [s]

c_m = mobile gelöste Stoffkonzentration [-]

z = Tiefe [m]

$$\text{Gl. 12} \quad \frac{d}{dt}c_{im} = -\omega[c_{im} - c_m]$$

$$\text{Gl. 13} \quad R = 1 + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} = \frac{\theta}{\theta_m}$$

Mit Hilfe des Retardationsfaktors und dem Massenaustauschkoeffizienten ω wird nach (Gl. 14) eine empirische Größe Γ [-] zur Quantifizierung des Transports innerhalb präferenzieller Fließwege abgeleitet (ROTH et al. 2003).

$$\text{Gl. 14} \quad \Gamma = e^{-\frac{\omega l}{V}}(R - 1)$$

Mit: l = Säulenlänge / Transportdistanz [m]

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den verschiedenen Transportwegen und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoff ausschließlich in der mobilen Phase transportiert wird, wird durch den Exponentialteil der Gl. 14 beschrieben. Der zweite Teil der Gleichung steht für den Volumenanteil der immobilisierten Phase. Der Anteil des präferenziellen Flusses Γ vergrößert sich mit zunehmendem R und kleiner werdendem $\omega l/V$.

2.2. Bodenluft

Die Gasphase im Boden zeigt ebenfalls Auswirkungen auf den Wassertransport in der ungesättigten Zone (vgl. Abschnitt 2.1.1). Bei dem Transport des Sickerwassers in tiefer gelegene Bodenschichten erfolgt eine mehr oder weniger vollständige Verdrängung der Bodenluft. Es werden nur noch diejenigen Porenräume mit Luft ausgefüllt, für die keine ausreichende Wassermenge zur Verfügung steht. In der Regel sind dies im Profil höher gelegene Poren in der Nähe der Geländeoberkante (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002). Mit zunehmender Tiefe nimmt der mit Luft gefüllte Volumenanteil der Böden ab. Auf Grund des heterogenen Porensystems ist die Grenzfläche Wasser / Luft in Böden unregelmäßig ausgebildet. Entlang dieser Grenzfläche bilden sich zahlreiche Ausstülpungen in Form von mit Luft gefüllten zusammenhängenden Kanälen, die von Bodenwasser umgeben sind. Neben diesem kontinuierlichen Vorkommen, die mit der Atmosphärenluft in Kontakt stehen, treten auch Gasinklusionen auf, die allseitig von Wasser umgeben sind. Deren Entstehung ist auf das ungleichmäßige Vorrücken einer Durchfeuchtungsfront bei der Infiltration bzw. einer aufsteigenden Kapillarwasserfront zurückzuführen. Darüber hinaus sind sie durch mikrobiologische Aktivität in wassergesättigten Böden zu erklären, bei denen unter anaeroben Bedingungen Kohlendioxid oder Methan entsteht (HARTGE & HORN 1999).

Wasser weist gegenüber der festen Bodenmatrix im Vergleich zu Luft ein deutlich stärkeres Sorptionsverhalten auf. Die Benetzbarkeit mit Wasser nimmt jedoch deutlich ab, wenn die Bodenmatrix mit organischen Filmen überzogen ist. Zusätzlich besitzt Wasser gegenüber

Luft eine hohe Grenzflächenspannung. Da sich die kleineren Poren zuerst mit Wasser füllen, bleiben die Grobporen im System mit Luft gefüllt. Mit zunehmender Tiefe konzentriert sich die Verteilung der Gasphase auf wenige grobe Poren. Das Ausmaß der Luftsättigung eines Bodens hängt direkt vom Bodenwassergehalt und somit vom Porenvolumen und der Porengrößenverteilung ab. Der Anteil der Gasphase in Böden variiert stark zwischen beinahe 0 % und 40 % (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

Die Zusammensetzung der Bodenluft unterscheidet sich von atmosphärischer Luft in erster Linie durch ihren höheren Kohlendioxidgehalt und einen geringeren Sauerstoffgehalt. Dies ist auf den Sauerstoffverbrauch durch das Wurzelwachstum und die Lebendtätigkeit des Edaphons sowie auf die CO₂-Produktion durch die Atmung der beiden Bodenkomponenten zurückzuführen. Die CO₂-Gehalte variieren darüber hinaus in Abhängigkeit der Feinkörnigkeit des Bodens, des Wassergehaltes und jahreszeitlicher Schwankungen der biologischen Aktivität. Im Zuge biologischer Abbauprozesse sind unter anaeroben Bedingungen Anteile von Methan vorhanden. Daneben können geringe Anteile von H₂S, NH₃ und N₂O auftreten. Darüberhinaus weist die Bodenluft infolge der fein verzweigten Luftvolumina und der im Vergleich zu ihrem Volumen hohen Anzahl von Wasser / Luft-Grenzflächen sehr hohe Wasserdampfgehalte auf (HARTGE & HORN 1999). Sie liegen in der Regel mit > 95 % in Bereichen nahe der Sättigung. Der Wasserdampfgehalt ist dabei stark von der Temperatur des Bodenswassers abhängig.

Die räumlich unterschiedliche Verteilung der Einzelgaskomponenten führt in der Bodenzone zu ausgleichenden Diffusionsströmen. Diffusionsvorgänge in der Bodenluft spielen für den Konzentrationsausgleich im Bereich der Bodenzone eine dominierende Rolle. Im Vergleich zur Bodenluft liegt die Diffusion im Bodenwasser um den Faktor 10⁴ niedriger. Folglich wird der diffusive Gastransport stark von der Menge und der Verteilung des Porenwassers beeinflusst (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

3. Partikel in der ungesättigten Zone

Im 4-Phasen-System der ungesättigten Bodenzone muss wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben neben der Phase der immobilen Bodenmatrix eine weitere potenziell mobile Feststoffphase im Sickerwasser betrachtet werden. Diese partikuläre Phase stellt hinsichtlich des Schadstofftransports durch die ungesättigte Bodenzone einen signifikanten Parameter dar. Das Auftreten und Verhalten von kolloidalen und suspendierten Partikeln im Sickerwasser ist im Vergleich zum Grundwasser (DEGUELDRE 1994, GROLIMUND et al. 1996, HOFMANN 1998, KRETZSCHMAR et al. 1999) (vgl. Abschnitt 1.1) bisher nur unzureichend untersucht.

Bereits in der Suche nach einer einheitlichen Begriffsdefinition zeigen sich deutliche Unterschiede. Thomas Graham führte 1961 erstmals zur Beschreibung von Systemen, die nur langsam durch eine poröse Membran diffundieren, den Begriff „Kolloid“ ein (EVERETT 1992). Dieser ist von dem griechischen Wortstamm „kolla“ = der Leim abzuleiten (HOFMANN 2004). SPOSITO (1998b) definiert kolloidale Teilchen als Feststoffteilchen mit einer sehr geringen Wasserlöslichkeit und einem Durchmesser von 0,01 μm bis 10 μm . Nach HUNTER (1986) und STUMM & MORGAN (1996) stellen Kolloide kleine Partikel oder Einheiten dar, die in zumindest einer räumlichen Dimension im Größenbereich zwischen 1 nm und 1 μm liegen. Die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC 1972) verwendet den Begriff Kolloid für Feststoffteilchen mit einem Durchmesser von 1 nm bis 1 μm . SIGG & STUMM (1996) unterscheiden nochmals zwischen kleineren Kolloiden (1 nm bis 1 μm) und größeren suspendierten Partikeln (1 μm bis 5 mm). Analog zu HOFMANN (1998) und JARVIS (1999) steht der allgemeine Begriff „Partikel“ in dieser Arbeit stellvertretend für die Größenklasse der Kolloide sowie für größere suspendierte Partikel. Mit diesem Begriff werden Feststoffphasen im Sickerwasser im Bereich weniger Nanometer bis mehrerer Mikrometer unabhängig ihrer mineralogischen oder organischen Zusammensetzung und Entstehungsgeschichte beschrieben. Einen umfassenden Überblick zur Definition, Relevanz und Probennahme von Partikeln geben HOFMANN et al. 2003a und HOFMANN et al. 2003b.

3.1. Bildung von Partikeln

Die Entstehung sowie der Eintrag von Partikeln können in der ungesättigten Bodenzone auf vielfältige Weise erfolgen. Die Bildung von Partikeln spiegelt unmittelbar die in der Bodenzone vorhandenen hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen wieder (VILLHOLTH 1999). Partikel bilden sich unter anderem als ein Produkt aus chemischen und physikalischen Verwitterungsprozessen, die auf die Bodenmatrix wirken. Die dabei entstehenden Sekundärminerale verlieren ihre Bindung an der immobilen Bodenmatrix und liegen in Form mobilisierter Partikel im Sickerwasser vor. Zur Mobilisierung dieser Partikel tragen vor allem hydraulische Kräfte und eine Variation hydrochemischer Parameter bei. Veränderungen der Sickerwasserchemie in der Ionenstärke und dem pH-Wert führen zu Veränderungen der Oberflächenladungen und -potenziale der Partikel und können diese elektrochemisch stabilisieren (RYAN & ELIMELECH 1996). Als Verwitterungsprodukte sind für die Partikelbildung vor allem Silikate, Schichtsilikate, Fe-, Al-, und Mn-Oxide/-hydroxide sowie verschiedene Karbonatverbindungen zu nennen (KRETZSCHMAR et al. 1999). Ihre Zusammensetzung hängt direkt von der mineralogischen Beschaffenheit des Ausgangssubstrats ab.

In Folge physikalischer Verwitterungsprozesse kann es ebenfalls zu einer Mobilisierung von Primärmineralen der ursprünglichen Bodenmatrix oder von Stoffen einer in der ungesättigten Bodenzone abgelagerten Schadstoffquelle kommen.

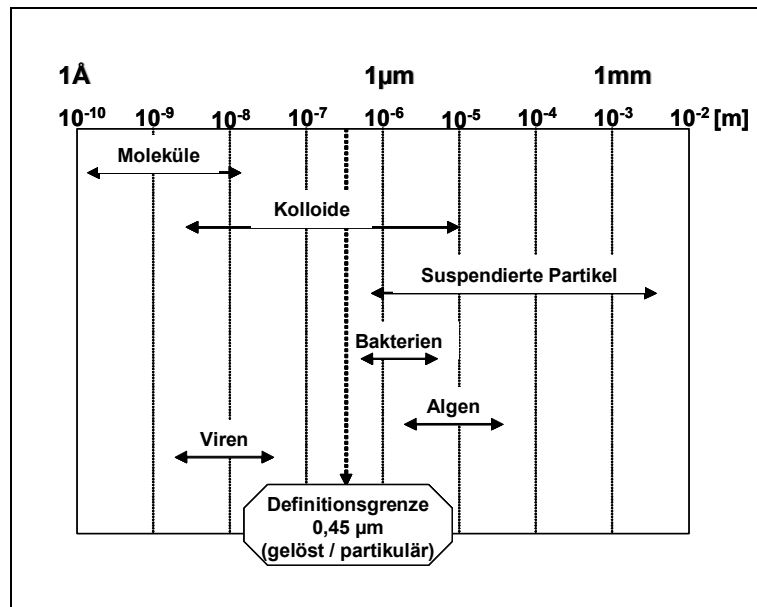


Abb. 6 Größenverteilung organischer und anorganischer partikulärer Festphasen (verändert nach STUMM & MORGAN 1996)

Geochemische Gradienten im Sickerwasser, die häufig im Bereich zwischen einer Schadstoffquelle/-fahne und nichtkontaminierten Zonen auftreten, können sowohl zu einer Partikelbildung durch Präzipitatausfällung als auch zu einer Auflösung von partikulären Feststoffphasen kommen (MC CARTHY & ZACHARA 1989, RYAN & GSCHWEND 1990, RYAN & ELIMELECH 1996). Der mikrobiologische Abbau von organischen Schadstoffen kann zu einer Reduzierung des in der Bodenzone vorherrschenden Redoxpotenzials führen. Daraus folgt ebenfalls eine Redu-

zierung der vorhandenen Elektronenakzeptoren. Zuvor bestehende Fe-/Mn-Coatings lösen sich auf. Findet dieser Lösungsprozess nicht vollständig statt, so können Fe-/Mn-Partikel mobilisiert werden. Partikel können zusätzlich durch Mineralausfällung aus übersättigten Lösungen entstehen (RYAN & GSCHWEND 1994). Wechselnde Redoxbedingungen entlang der Sickerstrecke können zu einer Umkristallisation von Mineralphasen führen. Diese neu gebildeten Minerale können sich in ihrem Transportverhalten auf Grund einer veränderten Oberflächenladung deutlich von dem Verhalten des Ausgangsminerals unterscheiden.

Ein Anstieg des CO_2 -Partialdrucks z.B. durch den mikrobiellen Abbau organischen Materials führt zur Auflösung zementierender Karbonatphasen. Darin eingeschlossene oder darüber an die feste Bodenmatrix gebundene Partikel werden freigesetzt und können mit dem Sickerwasser transportiert werden. RONEN et al. (1992) konnten in einer Feldstudie in einem sandigen, kontaminierten Aquifer Partikelkonzentrationen von bis zu 5000 mg/l nachweisen, die auf Lösungsprozesse zementierender Phasen zurückzuführen sind.

Untersuchungen zeigen, dass signifikante Anteile des als gelöst definierten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic carbon = DOC) mit einer per Definition festgelegten Größe $< 0,45 \mu\text{m}$ tatsächlich als kolloidale Feststoffphasen vorliegen. Der im Sickerwasser vorliegende organische Kohlenstoff stammt aus Abbauprozessen organischen Materials der Bodenzone sowie durch Herauslösung aus Kerogen, Bitumen oder Ligniten (MC CARTHY & ZACHARA 1989). Er wird in Huminsäuren, Fulvosäuren und Humine unterteilt. Den Einfluss von organischem Kohlenstoff auf den Schadstofftransport zeigen CHRISTENSEN et al. (1996), DAVIS et al. (2001), FRIMMEL & HUBER (1996) und KAPLAN et al. (1993). Neben diesen organischen Partikeln sind im Sickerwasser „Biopartikel“ vorhanden, zu denen vor allem Mikroorganismen, Viren, Bakterien und Algen zu rechnen sind (GINN et al. 2002, STUMM & MORGAN 1996). Auf Grund ihrer geringen Konzentrationen im Sickerwasser treten Biopartikel im Hinblick auf den partikelgebundenen Schadstofftransport in den Hintergrund. Jedoch kann durch den Transport von Viren und Bakterien zum Ort der Beurteilung hin selbst eine potenzielle Gefährdung für das Trinkwasser ausgehen (KRETZSCHMAR et al. 1999, JIN 2002). Der Transport von Biopartikeln wurde von BHATTACHARJEE et al. (2002), FLYNN (2003), POWELLSON et al.

(1990) und SIM & CHRYSIKOPOULOS (2000) untersucht. Organische Partikel und Biopartikel werden zum einen als selbstständige Einheit im Sickerwasser transportiert. Zum anderen beeinflussen sie jedoch auch durch Sorption an der festen Bodenmatrix sowie an anorganischen Partikeln deren Transportverhalten erheblich (vgl. Abschnitt 3.3).

Neben dieser natürlichen Bildung von Partikeln innerhalb der Bodenzone werden anthropogene partikuläre Feststoffteilchen durch Immissionen aus der Atmosphäre über das Niederschlagswasser in die Bodenzone eingetragen. Hierzu zählen vor allem Russpartikel, industrielle Aschen und Stäube. Diese Partikel stellen nicht nur potenzielle Trägerstoffe für Kontaminanten im Sickerwasser dar, sondern es können an sie selbst bereits zum Zeitpunkt des Eintrags in die Bodenzone signifikante Mengen vor allem organischer Schadstoffe gebunden sein. Im Rahmen einer Sickerwasserprognose muss darüber hinaus das Augenmerk vor allem auf Partikel gelegt werden, die aus einer Schadensquelle mobilisiert und in die Bodenzone eingetragen werden. Diese Partikel können durch ihre hohen Verweilzeiten in der Quelle mit dem Schadstoff equilibriert sein. Eine Mobilisierung dieser Partikel führt zu einer unmittelbaren Verlagerung des partikelgebundenen Schadstoffs.

Der Durchmesser der einzelnen partikulären Feststoffphasen kann je nach Genese variieren. Abb. 6 zeigt die Größenverteilung der organischen und anorganischen Partikelfraktionen. Die Partikelkonzentrationen können im Sickerwasser unter anderem in Abhängigkeit der Bodenart, des Verwitterungsgrades und der Regenintensität etc. zwischen wenigen mg/l und bis zu 1000 mg/l variieren. In dem Projekt „Elution von Stoffen aus Recycling-Materialien im Bauwesen“ des BBR (SCHENK et al. 2003) konnten in den Lysimetern Partikelkonzentrationen in der Größenordnung von 500 mg/l nachgewiesen werden. KAPLAN et al. (1993) beobachtete nach typischen Regenereignissen in Lysimetern, die mit einem Ultisol (Boden mit einem hohen Wassergehalt, Toneinschlüssen und Basenarmut) gefüllt waren, Partikelkonzentrationen im Sickerwasser zwischen 100 mg/l und 1700 mg/l. HERMAN et al. (2002) konnten ebenfalls in Lysimeter-Studien Partikelkonzentrationen während Regenereignissen von über 1000 mg/l im Sickerwasser nachweisen. MÜNCH et al. (2002) beobachteten in ungesättigten Säulenversuchen an gestörten Podsol-Säulenfüllungen Partikelkonzentrationen im Sickerwasser bis zu 300 mg/l.

3.2. Partikulär gebundener Schadstofftransport

Aus dem Bereich des Grundwassers ist bereits durch zahlreiche Studien der favorisierende Einfluss von Partikeln auf den Schadstofftransport bekannt (KAPLAN 1993, KRETZSCHMAR et al. 1999, MCCARTHY & DEGUELDRE 1993, PULS & POWELL 1992, ROY & DZOMBAK 1997). Die Prozesse, die den partikelgebundenen Schadstofftransport in der ungesättigten Bodenzone beeinflussen, sind jedoch bisher nur unzureichend untersucht. Es ist zu erwarten, dass auf Grund unterschiedlicher Randbedingungen sowie einer hohen Instationarität in der ungesättigten Bodenzone im Vergleich zur gesättigten Zone unterschiedliche Prozesse zu einem partikelgebundenen Schadstofftransport beitragen.

Auf Grund ihrer großen Oberfläche / Masse-Verhältnisse weisen Partikel eine hohe Sorptionskapazität gegenüber Schadstoffen auf (MOSLEY et al. 2003, UM & PAPELIS 2002). Die Sorption unpolarer organischer Verbindungen mit niedriger bis mittlerer Lipophilie erfolgt dabei in Grundwasserleiter-Materialien zu über 85 % an der Partikelfraktion < 125 µm (SCHWARZENBACH & GIGER 1985). Die gröberen Fraktionen zeigen im Gegensatz dazu eine deutlich geringere Sorptionswirkung (CURTIS et al. 1986).

Der Betrag der Intrapartikeloberfläche kann den der äußeren Partikeloberfläche deutlich überschreiten. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002) geben für die Intrapartikeloberfläche quellfähiger Tonminerale einen Anteil von 90 % an der Gesamtoberfläche an. So können Kontaminanten, die auf Grund ihrer starken Sorptionstendenz gegenüber der Bodenmatrix in der Regel als immobil gelten, mobilisiert und bis ins Grundwasser verlagert werden (MCCARTHY & ZACHARA 1989). Neben dem Prozess der Sorption können Schadstoffe auch durch Ionenaustausch und Komplexierungsreaktionen an Partikel gebunden werden (STUMM & MORGAN 1996). Die partikulär gebundene Migration von Schadstoffen ist insbesondere für stark hydrophobe organische Schadstoffe, Schwermetalle sowie Radionuklide relevant (BACKHUS & GSCHWEND 1990, KRETZSCHMAR et al. 1999, SCHWARZENBACH & GSCHWEND 1993, SEAMAN et al. 1995).

Partikelgebundener Transport organischer Schadstoffe

Die Sorption von hydrophoben Schadstoffen an Partikeloberflächen bzw. im Bereich des Intrapartikelporenraums wird von dem Gehalt der Bodenmatrix und der Partikel an organischem Material beeinflusst. Der Einfluss von Huminstoffen auf die Sorption von hydrophoben Schadstoffen wird von GEORGIE (1998) und MCCARTHY & JIMENEZ (1985) beschrieben. SALLOUM et al. (2002) konnten in Untersuchungen den signifikanten Einfluss aliphatischer Strukturen organischen Materials auf die Sorption von Phenanthren nachweisen. JOHNSON & AMY (1995) sowie SCHULTE-EBBERT & SCHÖTTLER (2003) beobachteten einen verstärkten Transport von hydrophoben organischen Schadstoffen durch den Einfluss organischen Materials. Untersuchungen von MACAY & GSCHWEND (2001) zeigen, dass sich unter der Annahme eines vollständigen Transports von Huminstoffpartikeln durch die Bodenzone der Anteil der transportierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe durch den Huminstoffgebundenen Transport um den Faktor 20 erhöhen würde. Der Anteil organischer Schadstoffe, die an reine Mineraloberflächen sorbiert sind, ist eher gering (FETTER 1992).

Die Sorption organischer Verbindungen an Partikeln kann auf verschiedene Anziehungskräfte zwischen Sorbat und Sorbent bzw. zwischen Sorptiv und Lösemittel zurückgeführt werden. Dabei können sowohl chemische und physikalische als auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbent auftreten. Bei der Sorption nichtionischer organischer Verbindungen aus der wässrigen Phase spielt die „hydrophobe Bindung“, auf Grund der damit verbundenen Entropiezunahme des Systems und dem somit vorherrschenden thermodynamisch günstigeren Zustand, eine wichtige Rolle (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002). Bei einer gegebenen Temperatur sowie definierten Feststoff-/Wassersystemen lässt sich die Sorptionswirkung in konventionellen Modellansätzen anhand verschiedener Sorptionsisothermen beschreiben (z.B. Henry, Freundlich, Langmuir), die detailliert in APPELO & POSTMA (1999), GRATHWOHL (1998) sowie SCHWARZENBACH & GSCHWEND (1993) dargestellt sind.

Der primäre Sorbent für nichtionische hydrophobe organische Schadstoffe stellt wie bereits zuvor erläutert das organische Material der Bodenmatrix bzw. der mobilen Partikel dar. Dieses kann je nach Entstehung und Überprägung eine sehr heterogene Zusammensetzung aufweisen (KARAPANAGIOTI et al. 2001). Zum einen ist dies auf die Herkunft aus unterschiedlichen Quellen, zum anderen auf eine unterschiedliche Entwicklung der Sedimente zurückzuführen (TAYLOR et al. 1998). Neben autochtonem organischem Material, das vorwiegend auf Bakterien und in Böden enthaltene Pflanzenreste zurückzuführen ist, finden sich in Böden ebenfalls erhebliche Anteile allochtonen organischen Materials, das unter anderem durch atmosphärische Deposition in die Böden gelangt. Diese sind häufig durch Verbrennungs-

oder Inkohlungsprozesse thermisch überprägt, was zu einer Veränderung der Struktur und Zusammensetzung des organischen Materials führt (z.B. Ruß, Kohlen). Gleichzeitig erhöht sich dabei die Sorptionskapazität deutlich (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002).

Während organisches Material in Sedimenten, Böden und partikulären Feststoffphasen, das nicht thermisch überprägt wurde, bei hydrophoben organischen Schadstoffen häufig ein lineares Sorptionsverhalten zeigt, das sich durch einen Verteilungskoeffizienten beschreiben lässt (*Partitioning*), weist thermisch überprägtes, stark sorbierendes organisches Material ein ausgeprägtes nichtlineares Sorptionsverhalten auf (ALLEN-KING et al. 2002, GRATHWOHL 1990). CORNELISSEN & GUSTAFSSON (2004) konnten in Untersuchungen dieses variierende Sorptionsverhalten von Phenanthren gegenüber organischem Material unterschiedlicher Überprägung bestätigen. Nach FÖRSTNER & GRATHWOHL (2002) und GRATHWOHL & KLEINEIDAM (2001) überschreiten die in Studien ermittelten K_{oc} -Werte (Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff-Wasser) zum Teil deutlich die entsprechenden K_{ow} -Werte (Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient). Teilweise liegen die K_{oc} -Werte dabei sogar um mehrere Größenordnungen über den nach dem reinen Partitioning-Konzept zu erwartenden maximalen Werten (ACCARDI-DEY & GSCHWEND 2003, ALLEN-KING et al. 2002, KEIJZER et al. 2002). Dies ist auf die heterogene Zusammensetzung des organischen Materials zurückzuführen. Neben Anteilen an organischem Material, auf die sich das Partitioning-Konzept anwenden lässt, befinden sich in Böden häufig Anteile thermisch überprägten organischen Materials, das für die erhöhte Sorptionskapazität verantwortlich ist (KLEINEIDAM 1998, KLEINEIDAM et al. 1999). Diese stark heterogene Zusammensetzung muss somit in der Modellierung der Sorption von Schadstoffen berücksichtigt werden.

Die Sorption organischer Schadstoffe an thermisch überprägten Materialien wird vor allem durch die zumeist relativ hohe spezifische Oberfläche und das Auftreten von Mikroporen beeinflusst. Die Oberflächenadsorption der organischen Schadstoffe kann in mono- bis multimolekularen Schichten erfolgen, die sich durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben lässt. Im Gegensatz dazu erfolgt die Adsorption der organischen Schadstoffe in den Mikroporen durch Porenfüllung (*Pore filling*). Eine Kombination des Partitioning-Ansatzes und des Pore-filling-Ansatzes lässt sich weitestgehend durch die nichtlineare Freundlich-Isotherme beschreiben (GRATHWOHL & RAHMAN 2002, SUSSET 2004). Dabei dominiert in niedrigen Konzentrationsbereichen der Einfluss des Pore filling, wohingegen in höheren Konzentrationsbereichen das Partitioning überwiegt. Detailliertere Ausführungen hinsichtlich der mathematischen Beschreibung der Isotherme des pore filling sowie der Kombinationsisotherme sind in FÖRSTNER & GRATHWOHL (2002) sowie KLEINEIDAM et al. (2002) dargestellt.

Der Sorptionsprozess der Schadstoffe an der Feststoffphase selbst läuft sehr rasch ab. Bei organischen Verbindungen, die nur einer schwachen physikalischen Wechselwirkung unterliegen, findet dieser Vorgang im Bereich von Millisekunden statt. Die in der Natur häufig beobachtete langsame Sorptions- und Desorptionskinetik lässt sich durch die langsame Diffusion der Schadstoffe zu den Sorptionsplätzen im Intrapartikelporenraum hin bzw. von ihnen weg erklären. Der scheinbare Diffusionskoeffizient (D_{app}) in wassergesättigten porösen Medien hängt dabei von dem aquatischen Diffusionskoeffizienten (D_{aq}), dem Verteilungskoeffizienten (K_d) unter Gleichgewichtsbedingungen sowie den Porenraumcharakteristika ab. Auf die mathematische Beschreibung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten sowie auf den Prozess der Intrapartikeldiffusion wird ausführlich in Kapitel 4 eingegangen.

Häufig weicht der Verlauf der Sorptions-Isothermen von dem der Desorptions-Isothermen auf Grund der nicht vollständigen Reversibilität der Sorptionsvorgänge ab. Insbesondere bei or-

ganischen Substanzen lassen sich diese stoffspezifischen Hysterese-Effekte, die zu einer verzögerten Desorption führen, beobachten (MATTHESS 1994). PIGNATELLO (1989) unterscheidet dabei zwischen resistenter, d.h. langsamer jedoch vollständig reversibler, und irreversibler Sorption.

Bei der irreversiblen Sorption kann der Schadstoff auf Grund einer chemischen Reaktion mit dem Sorbenten nicht vollständig desorbieren. Dieses Phänomen tritt nach ISAACSON & FRINK (1984) z.B. durch Komplexbildungen zwischen phenolischen Verbindungen und natürlichem organischen Material auf. In CHEN et al. (2000) sowie KAN et al. (1997) wird die teilweise irreversible Adsorption von Naphthalin und Chlorbenzolen beschrieben. Der irreversibel partikelgebundene Schadstoffanteil kann somit im Zuge einer Mobilisierung der Partikel durch die Bodenzone bis ins Grundwasser transportiert werden. Darüber hinaus kann die Sorption organischer Verbindungen zu Strukturänderungen des organischen Materials der Partikel führen (z.B. Quellvorgänge), die z.T. irreversibel sind und somit eine Desorption der Schadstoffe verhindern (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002).

Jedoch auch bei einer auftretenden resistenten Sorption kann die Desorptionsgeschwindigkeit der Schadstoffe aus dem Intrapartikelporenraum heraus soweit verlangsamt sein, dass die Transportgeschwindigkeit der mobilisierten Partikel in der Bodenzone deutlich gegenüber einer Desorption des Schadstoffs überwiegt. WEBER & HONG YU (1998) sowie HUANG & WEBER (1997) nennen neben der irreversiblen Sorption als weitere Ursachen für die Sorptions-Desorptionshysterese von organischen Schadstoffen den Einschluss von sorbierten Schadstoffmolekülen im Meso- und Mikroporenraum der anorganischen Bodenmatrix sowie den Einschluss in organischen Bodenkomponenten. In Versuchsreihen konnte eine signifikante Sorptions-Desorptionshysterese für Phenanthren in unterschiedlichen Böden und Sedimenten beobachtet werden. Dabei waren die Hystereseeffekte in diagenetisch überprägten Materialien deutlich stärker ausgeprägt. CARROLL et al. (1994) konnten für polychlorierte Biphenyle Diffusionskoeffizienten von 10^{-18} cm²/s bis 10^{-21} cm²/s in organischem Material beobachten. Diese Experimente zeigen, dass die Diffusionskoeffizienten in der organischen Phase z.T. deutlich unter denen in der aquatischen Phase liegen (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002). Dies führt zu einer deutlich verlangsamt Desorption der Schadstoffe aus der Bodenmatrix bzw. aus mobilen Partikeln heraus. Bei einer im Vergleich zur sehr langsamen Desorptionsgeschwindigkeit der Schadstoffe ausreichend hohen Verlagerungsgeschwindigkeit der Partikel in der ungesättigten Zone können die Schadstoffe somit dennoch partikelgebunden den Ort der Beurteilung erreichen. Bei sehr geringen Diffusionskoeffizienten erlangen zunehmend auch kleinere Partikel für den partikelgebundenen Schadstofftransport an Bedeutung.

Partikelgebundener Transport anorganischer Schadstoffe

Neben den organischen Schadstoffen stellen Schwermetalle und Radionuklide weitere bezüglich des partikelgebundenen Schadstofftransports zu berücksichtigende Schadstoffgruppen dar. GROLIMUND et al. (1996) beschreiben den partikelgebundenen Transport von Blei an anorganischen Partikeln. UM & PAPELIS (2002) konnten in Versuchsreihen zeigen, dass 75 % bis 90 % des transportierten Blei partikelgebunden an mobilen zeolithischen Tuffpartikeln vorlag. Der Transport von Cesium gebunden an Illit- und Glimmerpartikel wurde von FLURY et al. (2002) dokumentiert.

Im Gegensatz zu organischen Schadstoffen weisen die Oberflächen von Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden zusätzlich zu den Sorptionsplätzen des organischen Materials eine starke Sorptionskapazität gegenüber Metallkationen auf (SPOSITO 1984). Als weitere anor-

ganische Komponente stellen die Tonminerale zusätzlich potenzielle Sorptionsplätze für Schwermetalle und Radionuklide dar. Tonminerale sorbieren Kationen an Fehlstellen innerhalb der Alumosilikat-Strukturen bzw. entlang ihrer Ränder vorzugsweise im Bereich der Bruchflächen (APPELO & POSTMA 1999). Diese sogenannte unspezifische Sorption beruht im Wesentlichen auf kurz reichenden van-der-Waals-Kräften und chemischen Kräften (z.B. kovalente Bindung, Wasserstoffbrücken) sowie auf weiter reichenden elektrostatischen Kräften (MATTHEß 1994, SPOSITO 1998b).

Neben der Sorption von Metallkationen können diese zusätzlich durch Ionenaustausch an Schichtsilikate gebunden werden (MAES & GREMERO 1986). Fast alle natürlichen Ionentauscher bestehen aus einem Alumosilikatgitter, das überwiegend durch kovalente Bindungen zusammengehalten wird. Darüber hinaus befinden sich an definierten Gitterplätzen Überschlußladungen. Kationen aus der Umgebungslösung ermöglichen dabei den zumeist negativ geladenen Tonmineralen auf Grund der elektrostatischen Anziehung einen Ladungsausgleich. Diese Kationen können dabei durch andere Kationen aus der wässrigen Phase substituiert werden und selbst in das Umgebungsmedium übergehen. Der Vorgang des Ionenaustauschs ist reversibel und kann durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden (MATTHEß 1994).

Bei der spezifischen Sorption können gelöste Kationen durch chemische Reaktionen koordiniert in der Stern-Schicht (vgl. Abschnitt 3.3.1) an feste Oberflächen gebunden werden. Die Bildung dieses Durchdringungskomplexes beinhaltet sowohl Ionen- als auch kovalente Bindungen. Metallkationen können durch Protonierungsreaktionen auch an Oberflächen mit einer negativen Oberflächenladung angelagert werden (APPELO & POSTMA 1999). Beispiele für die spezifische Sorption sind die Bindung von Schwermetall-Ionen an Mangan-Oxide, aber auch die Bildung von Chelatkomplexen (z.B. Schwermetall-Huminstoff-Komplexe) (FETTER 1993, JONES & BRYAN 1998, MATTHEß 1994). Der favorisierende Einfluss von Huminstoffen auf die Sorption von Schwermetallen an Mineralphasen wird von FRIMMEL & HUBER (1996) sowie MURPHY & ZACHARA (1995) beschrieben. Die spezifische Sorption zeichnet sich durch eine weitgehende Irreversibilität aus (SELIM & SPARKS 2001, SPOSITO 1998b). Kalziumkarbonate binden durch Komplexbildung ebenfalls Schwermetalle an ihrer Oberfläche (MORSE 1984).

An Mineraloberflächen sorbierte Metallkationen können durch diffusive Prozesse in den Intrapartikelporenraum verlagert werden. Hier kann ein Einbau der Kationen in das Kristallgitter erfolgen. Diese irreversible Festlegung der Schadstoffe tritt häufig bei Oxiden und Tonmineralen auf (MATTHEß 1994).

Zusätzlich können zahlreiche Metallkationen wie z.B. Blei, Zink und Quecksilber sowie komplexe Arsen-Ionen an kolloidalen Feststoffphasen sorbieren und somit in Fällungsreaktionen miteinbezogen werden (MATTHEß 1994). Durch die Bildung von Kopräzipitaten können die Kationen dauerhaft in der Bodenkomponente eingeschlossen und bei einer Mobilisierung der Partikel partikelgebunden verlagert werden. SCHÄFER et al. (2003) konnten durch Hämatit-Kopräzipitatbildung eine Erhöhung des transportierten Anteils an Americium um den Faktor fünf nachweisen.

Neben dem Transportmechanismus, bei dem die Partikel als Trägersubstanz für Schadstoffe fungieren, können partikuläre Feststoffphasen selbst aus kontaminiertem Material bestehen. Die in Abschnitt 3.1 beschriebenen physikalischen und chemischen Verwitterungsprozesse wirken auch auf den Bereich der in der ungesättigten Bodenzone abgelagerten Schadstoffquelle. Im Zuge der Verwitterung können Schadstoffpartikel freigesetzt und durch infiltrieren-

des Niederschlagswasser mobilisiert und zum Ort der Beurteilung transportiert werden. MÖRI et al. (2003) konnten im Testfeld Grimsel sowohl einen durch Bentonitpartikel favorisierten Transport von Americium und Plutonium als auch einen Transport dieser Radionuklide als partikuläre Feststoffphase nachweisen.

Für eine umweltrelevante partikelgebundene Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung ist zum einen das Sorptionsverhalten der Schadstoffe an den Partikeln und zum anderen das Transportverhalten der Partikel in der ungesättigten Bodenzone zu beurteilen. Dabei hängt der Transport von Partikeln sowohl von deren elektrochemischer Stabilität (vgl. Abschnitt 3.3) als auch von den hydraulischen Randparametern der Umgebungsmatrix bzw. von den physikalischen, partikelspezifischen Parametern ab. KRETZSCHMAR et al. (1999) fassen die Voraussetzungen für einen umweltrelevanten partikelgebundenen Schadstofftransport wie folgt zusammen:

1. Partikel müssen im Transportmedium in ausreichender Konzentration vorhanden sein.
2. Partikel müssen über signifikante Entfernungen in unkontaminierten Bereichen transportiert werden.
3. Schadstoffe müssen eine starke Sorptions- und eine geringe Desorptionstendenz gegenüber Partikeln aufweisen.
4. Schadstoffe müssen eine hohe Toxizität aufweisen, so dass bereits Konzentrationen im Spurenbereich eine Grundwassergefährdung darstellen.

Der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit bezieht sich auf die zuvor genannten Punkte 1. und 2.. Die Versuchsreihen konzentrieren sich auf den Partikeltransport unter Variation hydraulischer und hydrochemischer Randbedingungen in der ungesättigten Bodenzone (vgl. Kapitel 6). Die für den Partikeltransport relevanten theoretischen Grundlagen sind in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels dargestellt. Die Wechselwirkung Partikel / Schadstoff wird exemplarisch in einer experimentellen Versuchsreihe (vgl. Abschnitt 6.7) sowie ausführlich im Rahmen einer Szenarienmodellierung (vgl. Kapitel 7) betrachtet.

3.2.1. Filtertheorie

Um eine Anlagerung von Partikeln an der Bodenmatrix zu ermöglichen, müssen die Partikel in einem ersten Schritt zunächst mit der Kollektoroberfläche kollidieren, bevor im zweiten Schritt eine Anhaftung stattfinden kann. Die elektrochemischen Voraussetzungen für die Anhaftung von Partikeln an der Bodenmatrix werden in Abschnitt 3.3 behandelt. Dieser Abschnitt zeigt die verschiedenen Transportmechanismen auf, die zu einer Kollision von Partikeln und Bodenmatrix führen können.

In Abhängigkeit der Größe der Partikel können diese durch unterschiedliche Filtrationsmechanismen an der Bodenmatrix abgeschieden werden. Partikel bzw. Partikelaggregate mit einem sehr großen Durchmesser können teilweise nicht in die Bodenzone eindringen. Der Durchmesser der Partikel überschreitet den Porenhalsdurchmesser der Bodenmatrix. Die Partikel bilden an der Matrixoberfläche durch weitere Partikelakkumulation eine Kolmationsschicht. Bei dieser *Oberflächenfiltration (surface filtration)* bildet sich ein Filterkuchen. Mit fortschreitendem Sickerwasserfluss und zunehmender Dicke des Filterkuchens reduziert sich die Porosität in diesem Bereich. Der Wasserfluss durch den Filterkuchen nimmt auf Grund der reduzierten Durchlässigkeit ab. Im Zuge von Austrocknungszyklen und Wiederbefeuch-

tung kann es auf Grund von Erosionsprozessen zu einer vollständigen oder teilweisen Entfernung des Filterkuchens kommen (MCDOWELL-BOYER et al. 1986).

Partikel, deren Durchmesser gering genug ist, um in die Bodenmatrix einzudringen, können durch einen *Siebeffekt* mechanisch in engeren Porenhälsen innerhalb der Bodenzone abgetrennt werden (IVES 1975, NEUMANN 1983) (Abb. 7). Bei dieser *Tiefenfiltration* ist das Verhältnis von Durchmesser der Körnung der Bodenmatrix (d_m) zu Partikeldurchmesser (d_p) entscheidend. Nach MCDOWELL-BOYER et al. (1986) stellt der Siebeffekt bei Verhältnissen $d_m/d_p > 10$ und < 20 einen signifikanten Abscheidemechanismus dar. Es konnten hierbei Reduzierungen der Durchlässigkeit des Filtermediums um den Faktor 7 bis 15 beobachtet werden.

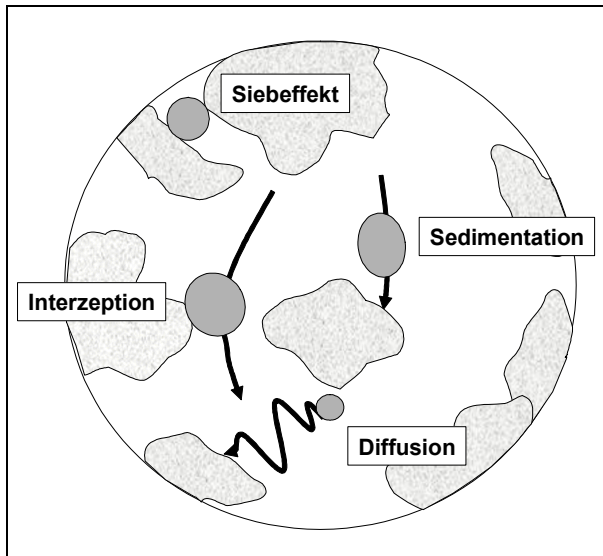


Abb. 7 Transportmechanismen eines Partikels an die Bodenmatrix

Ein d_m/d_p -Verhältnis < 10 führt bereits zu einer Abscheidung der Partikel im Eindringbereich in die Bodenzone durch Oberflächenfiltration. Eine Abscheidung von Partikeln durch den Siebeffekt ist in ihrer Kapazität bezüglich einer Partikelakkumulation limitiert.

Weisen Partikel in der ungesättigten Zone einen im Vergleich zur Körnung des Filtermediums sehr geringen Durchmesser auf, so können diese durch ein Zusammenspiel physikalisch-chemischer Prozesse abgetrennt werden. Dabei können sehr kleine Partikel bei einer Kollision mit der Bodenmatrix nur unter der Voraussetzung von für eine Partikelanlagerung favorisierenden Bedingungen abgetrennt werden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Nach YAO et al. (1971)

sind hierbei vor allem drei Kollisionsmechanismen von zentraler Bedeutung (Abb. 7). Partikel $< 1 \mu\text{m}$ werden vornehmlich durch *Diffusion* auf Grund der Brown'schen Molekularbewegung zur Oberfläche der Bodenmatrix transportiert (ROLKE 1971). Dabei wird die Diffusion auf Grund der Teilcheneigenbewegung durch den Fluidfluss überlagert. Man spricht von der so genannten konvektiven Diffusion (O'MELIA & TILLER 1993). Dieser Prozess wird durch die Partikeldiffusivität D_p [m^2/s] charakterisiert, die nach EINSTEIN (1956) wie folgt beschrieben werden kann (Gl. 15).

Gl. 15
$$D_p = \frac{k_B T}{6\pi\mu d_p}$$

Mit: k_B = Boltzmann-Konstante [J/K]

T = absolute Temperatur [K]

μ_d = dynamische Fluidviskosität [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

d_p = Durchmesser Partikel [m]

Partikel, die sich auf einem Fließpfad befinden, können durch *Interzeption* mit der immobilen Bodenmatrix kollidieren (O'MELIA & TILLER 1993). Dabei überschreitet der Partikelradius den Abstand zwischen Partikelmittelpunkt und Kollektormaterial. Gradienten im Geschwindigkeitsprofil können ebenfalls zu einer Partikel-Kollektorkollision führen. Unterscheiden sich die Partikel in ihrer Dichte von der des Transportmediums, so kann eine Kollision durch *Sedimentation* der Partikel erfolgen. Die Fließgeschwindigkeit sowie die Brown'sche Molekular-

bewegung sind hier nicht ausreichend um die Partikel in Suspension zu halten. Die Sedimentation lässt sich nach dem Stokes-Ansatz (Gl. 16) beschreiben.

$$\text{Gl. 16} \quad v_s = \frac{g(\rho_p - \rho_f)d_p^2}{18\mu_d}$$

Mit: v_s = Sedimentationsgeschwindigkeit [m/s] g = Gravitation [m/s²]
 ρ_p = Partikeldichte [kg/m³] ρ_f = Fluiddichte [kg/m³]

Die initiale Abscheidung von Partikeln während des Transports durch ein poröses Medium lässt sich durch eine Kinetik 1. Ordnung beschreiben (Gl. 17). Dies führt zu einer exponentiellen Abnahme der Partikelkonzentration mit der Transportreichweite (IWASAKI 1937).

$$\text{Gl. 17} \quad \frac{dC_x}{dx} = -\lambda * C_x$$

Mit: C_x = Partikelkonzentration am Ort x [-] λ = Filterfaktor [1/m]
 x = Fließstrecke [m]

Der Filterfaktor hängt dabei sowohl von den hydraulischen Randparametern als auch von den stofflichen Eigenschaften der Partikel, des Filtermediums sowie des Transportmediums ab. Einen weiteren Einflussfaktor stellt der Beladungszustand der Bodensäule dar (BEDBUR 1989). Eine Integration von Gl. 17 führt zu Gl. 18.

$$\text{Gl. 18} \quad C_x = C_0 e^{(-\lambda * \Delta x)}$$

Mit: C_0 = Ausgangspartikelkonzentration [-]

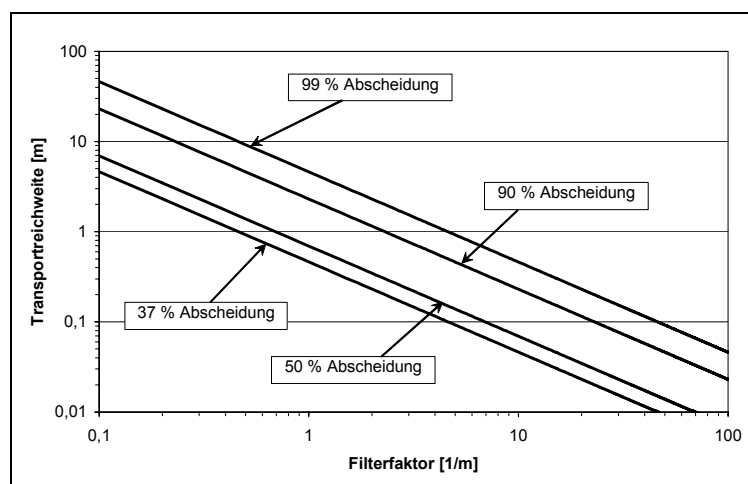


Abb. 8 Darstellung der Transportreichweite bei unterschiedlichen Abscheidegraden und Filterfaktoren

zwischen Transportreichweite und Filterfaktor bei verschiedenen Abscheidegraden (Abscheidung 37 %, 50 %, 90 % und 99 %). Hierbei zeigt sich, dass mit größer werdendem Filterfaktor die Transportreichweite der Partikel im Untergrund sukzessive abnimmt.

$$\text{Gl. 19} \quad R_T = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{C_x}{C_0}\right)$$

Mit: R_T = Transportreichweite [m] (C_x/C_0) = gesuchte Abscheidung [-]

Der Filterfaktor ist dabei nur zu Beginn der Filtration konstant, solange die Beladung des Kollektors den Abscheidvorgang nicht beeinflusst (NEUMANN 1983). Aus dem Filterfaktor, der einen längennormierten Parameter darstellt, kann nach Gl. 19 die Transportreichweite R_T für beliebige Abscheidegrade berechnet werden (HOFMANN 1998). Die Transportreichweite entspricht dabei für eine Abscheidung von 63 % dem Kehrwert des Filterfaktors. Abb. 8 zeigt den Zusammenhang zwischen

Die Gesamtheit der zuvor beschriebenen Abscheide-/Transportmechanismen Interzeption, Sedimentation, Diffusion sowie Siebeffekt, die zu einer Kollision zwischen Partikel und Bodenmatrix führen können, wurde in verschiedenen Modellansätzen zur Abschätzung der partikulären Filtrationswirksamkeit eines Mediums umgesetzt. Die Einzelprozesse verstärken sich gegenseitig in ihrer Wirkung. Die Transportwirksamkeit des Gesamtsystems lässt sich nach Gl. 20 beschreiben (YAO 1968, NEUMANN 1983).

$$\text{Gl. 20} \quad \gamma_T = \gamma_I + \gamma_G + \gamma_D + \gamma_S$$

Mit: γ_T = Transportwirksamkeit [-] γ_I = Interzeption [-]
 γ_G = Sedimentation [-] γ_D = Diffusion [-]
 γ_S = Siebeffekt [-]

Eine Abscheidung eines Partikels erfolgt nach einer erfolgten Kollision in Folge der Transportwirksamkeit in Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit α_H [-] (Gl. 21).

$$\text{Gl. 21} \quad \gamma = \gamma_T * \alpha_H$$

Mit: γ = elementarer Abscheidegrad [-]

Basierend auf der Annahme, dass eine Bodenschicht aus einer Vielzahl von Elementarschichten aufgebaut ist, kann die Höhe einer einzelnen Schicht durch den Filterkorndurchmesser d_k definiert werden. Korngemische weisen dabei im Vergleich zu homogenen Körnungen einen unterschiedlichen wirksamen Korndurchmesser auf. BEDBUR (1989) konnte zeigen, dass der wirksame Korndurchmesser dem d_{50} -Wert des Siebdurchgangs in Anzahlprozent entspricht. Dies entspricht annähernd dem d_{10} -Wert der Summenkurve in Gewichtsprozent. Jeder dieser Elementarschichten ist ein elementarer Abscheidegrad γ zuzuordnen. Er definiert sich nach Gl. 22 wie folgt:

$$\text{Gl. 22} \quad \gamma = \frac{C_A}{C_0}$$

Mit: C_A = in Elementarschicht zurückgehaltene Partikelmenge [-]

Unter der Annahme eines Kugelkollektormodells und der Voraussetzung, dass der elementare Abscheidegrad $\ll 1$ ist, kann nach GIMBEL (1978) der Filterfaktor nach Gl. 23 berechnet werden.

$$\text{Gl. 23} \quad \lambda = \frac{3}{2}(1-n)\gamma_T * \alpha_H \frac{1}{d_k}$$

Mit: n = Porosität [-]

Die auf der Filtertheorie beruhenden Modellansätze vernachlässigen zumeist den Aspekt der Haftwahrscheinlichkeit. Die Filtertheorie selbst wurde entwickelt, um quantitative Aussagen zur Partikelabscheidung in gesättigten porösen Medien zu erhalten. Dabei werden Abscheidegrade in der Regel in Abwesenheit abstoßender Kräfte ermittelt (KRETZSCHMAR et al. 1999). YAO (1968) vernachlässigt die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Bodenmatrix vollständig. NEUMANN (1983) berücksichtigt in einem Modell sowohl den Einfluss der van-der-Waals-Kraft als auch den Einfluss der elektrischen Doppelschicht auf die Bestimmung des elementaren Abscheidegrades. STUMM & O'MELIA (1971) betrachten van-der-Waals-Kräfte sowie elektrostatische Kräfte als elementare Kräfte, die die Anlagerung von Partikeln beeinflussen. Die im nachfolgenden dargestellten Modellansätze für die Filtration von Parti-

keln beruhen auf der Berechnung von Grenztrajektorien (FITZPATRICK & SPIELMANN 1973, RAJAGOPALAN & TIEN 1976, YAO et al. 1971). Dabei wird die Filterschüttung durch ein repräsentatives Filterelement, bei dem es sich um einen Kugelkollektor oder um eine bestimmte Anordnung von Modellporen handeln kann, ersetzt (BEDBUR 1989). Die Umströmung eines Kugelkollektors kann durch das Zellenmodell nach HAPPEL (1958) beschrieben werden (Gl. 24).

$$\text{Gl. 24} \quad A_s = \frac{(1-y^5)}{\left(1 - \frac{3}{2}y + \frac{3}{2}y^5 - y^6\right)} \quad \text{mit: } y = (1-n)^{\frac{1}{3}}$$

Mit: A_s = Happel-Parameter [-]

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche auf der Filtertheorie beruhende Modellansätze nach YAO (1968) und RAJAGOPALAN & TIEN (1976) vorgestellt. Beide beruhen auf der additiven Wirkung der in Gl. 20 beschriebenen Einzeltransportmechanismen zu einer Gesamttransportwirksamkeit. YAO (1968) definiert dabei die Einzelkollektorabscheidegrade der unterschiedlichen Transportmechanismen Diffusion, Interzeption, Sedimentation und Siebeffekt wie folgt:

$$\text{Gl. 25} \quad \gamma_D = 0,9 \left(\frac{k_B T}{\mu v_f d_p d_k} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Diffusion}$$

$$\text{Gl. 26} \quad \gamma_I = \frac{3}{2} \left(\frac{d_p}{d_k} \right)^2 \quad \text{Interzeption}$$

$$\text{Gl. 27} \quad \gamma_G = \frac{g d_p^2 (\rho_p - \rho_w)}{18 \mu v_f} \quad \text{Sedimentation}$$

$$\text{Gl. 28} \quad \gamma_S = 2,7 \left(\frac{d_p}{d_k} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Siebeffekt}$$

Mit: v_f = Filtergeschwindigkeit [m/s]

Im Unterschied zu YAO (1968) berücksichtigen RAJAGOPALAN & TIEN (1976) zusätzlich zu den Einzelkollektorabscheidegraden in ihrem Modellansatz den Einfluss von benachbarten Körnern bzw. stationären Kollektoren auf das Strömungsfeld in der Umgebung eines Einzelkollektors. Dazu wurde der Ansatz nach HAPPEL (1958) verwendet. Als weiterer Parameter wird die *hydrodynamische Retardation* berücksichtigt. Dabei wird das Entweichen des Fluidmediums aus dem Porenraum bei der Annäherung zwischen Partikel und Bodenmatrix beschrieben (O'MELIA & TILLER 1993). Die hydrodynamische Retardation sowie der Ansatz nach HAPPEL (1958) wirken sich auf die Transportmechanismen Interzeption sowie Sedimentation aus. Bei der Diffusion ist die hydrodynamische Retardation vernachlässigbar. Die Berücksichtigung dieser Parameter nach RAJAGOPALAN & TIEN (1976) ist in Gl. 29 bis Gl. 31 dargestellt.

$$\text{Gl. 29} \quad \gamma_D = 0,9 A_s \left(\frac{k_B T}{\mu d_p d_k v_f} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Diffusion}$$

$$\text{Gl. 30} \quad \gamma_I = A_s \left(\frac{4A}{9\pi\mu d_p^2 v_f} \right)^{\frac{1}{8}} \left(\frac{d_p}{d_k} \right)^{\frac{15}{8}} \quad \text{Interzeption}$$

$$\text{Gl. 31} \quad \gamma_G = 0,00338 A_s \left(\frac{(\rho_p - \rho_w) g d_p^2}{18\mu v_f} \right)^{1,2} \left(\frac{d_k}{d_p} \right)^{0,4} \quad \text{Sedimentation}$$

Mit: A = Hamaker-Konstante [J]

Wie bereits zuvor beschrieben bleibt der Filterfaktor nur zu Beginn der Filtration in einem System konstant. Mit zunehmender Abscheidung treten verschiedene zusätzliche Effekte auf, die die Partikelabscheidung beeinflussen. Unter favorisierenden Anlagerungsbedingungen kommt es im Zuge zunehmender Partikelabscheidung zu einer Filterreifung (Ripening). Damit wird ein Anstieg der Abscheiderate mit zunehmender Partikelabscheidung bezeichnet. Die angelagerten Partikel dienen hierbei als zusätzliche Anlagerungsplätze. Im Zuge dessen erhöht sich gleichzeitig die Kollisionseffizienz. Die Ausbildung von mehrschichtigen Partikelagglomerationen vergrößert darüber hinaus die Kollektoroberfläche. Die abgelagerten Partikel werden somit selbst Teil des Filtermediums (KRETZSCHMAR et al. 1999, O'MELIA & TILLER 1993).

Unter nicht favorisierenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen können sich bereits am Filtermedium abgeschiedene Partikel in Form eines Blocking-Effektes auswirken. Eine zunehmende Bedeckung der Kollektoroberfläche mit abgeschiedenen Partikeln wirkt sich hierbei in einer Zunahme des Abscheidegrades aus. Die maximale Oberflächenbedeckung hängt dabei direkt von der Elektrolytkonzentration des Transportmediums ab. In Folge niedriger Ionenstärken bilden Partikel weitreichende elektrostatische Abstoßungskräfte aus (vgl. Abschnitt 3.3), die eine Annäherung untereinander an der Kollektoroberfläche verhindern. Infolgedessen können sich nur geringe Anteile an Partikeln an die Oberflächen anlagern (KRETZSCHMAR et al. 1999, SONG & ELIMELECH 1993).

Sowohl das Ripening als auch das Blocking finden in den Modellen der Filtertheorie keine Berücksichtigung. Darüber hinaus bleibt im Rahmen dieser Arbeit anzumerken, dass die Filtertheorie auf der Basis der in der gesättigten Zone dominierenden Prozesse entwickelt wurde. In der ungesättigten Bodenzone ist damit zu rechnen, dass der Partikeltransport entscheidend von weiteren für die gesättigte Zone nicht relevanten Prozessen beeinflusst wird. Neben der hohen hydraulischen und hydrochemischen Instationarität der Bodenzone kommt der Gasphase eine entscheidende Bedeutung im Hinblick auf die Partikelabscheidung zu. Diese Prozesse werden in der Filtertheorie ebenfalls nicht berücksichtigt. Eine Darstellung der Wechselwirkung Partikel / Gas-Wasser-Grenzfläche sowie die Auswirkungen auf das Abscheideverhalten werden im folgenden Abschnitt 3.2.2 dargestellt.

3.2.2. Gas-Wasser-Grenzfläche & Filmfluss

Neben den aus der gesättigten Zone bekannten und in der Filtertheorie berücksichtigten Prozessen, die die Partikelabscheidung beeinflussen, tritt in der ungesättigten Bodenzone ein weiterer relevanter Randparameter hinzu. Partikel können in der ungesättigten Zone an kontinuierlichen und diskontinuierlichen Gas-Wasser-Grenzflächen sorbieren und somit im Falle einer Stationarität der Grenzflächen abgeschieden werden (WAN & TOKUNAGA 1998). Dieser Prozess findet in verschiedenen industriellen Vorgängen wie z.B. der Abwasseraufbereitung oder der Flotation eine praktische Anwendung (BAUER 1997, FREUND 1993). Dennoch bedeutet eine Sorption der Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche nicht immer zugleich auch

eine Immobilisierung. Erfolgt eine Sorption an einer kontinuierlichen, mobilen Grenzfläche, so führt dies zu einer Verlagerung der Partikel entlang dieser Grenzfläche (ABDEL-FATTAH & EL-GENK 1998, CHOI & CORAPCIOGLU 1997). Vor allem im Zuge einsetzender Sickerwasserströme ist mit einer Mobilisierung der Grenzflächen zu rechnen. Im Falle einer Sorption an einer Gasblase kann dies zu einer der Sickerwasserbewegung entgegen gesetzten Verlagerungsrichtung führen (TSAI & LIN 2004, WAN & WILSON 1994a). GOLDENBERG et al. (1989) beobachteten an stationären Gasblasen eine durch anwachsende Fließgeschwindigkeiten bzw. Scherkräfte verursachte Bewegung von an der Gas-Wasser-Grenzfläche sorbierten Partikeln in Fließrichtung.

Die Partikelsorption ist über eine große Bandbreite der Parameter Oberflächenladung, Ionenstärke, Sickerwasserrate sowie Oberflächenhydrophobizität weitestgehend irreversibel (ABDEL-FATTAH & EL-GENK 1998). SCHÄFER et al. (1998), WILLIAMS (1991) sowie WILLIAMS & BERG (1992) konnten dabei zeigen, dass mit steigender Ionenstärke eine Zunahme der Partikelsorption an der Gas-Wasser-Grenzfläche zu beobachten ist. Dies ist auf eine Abnahme der abstoßenden Kräfte zwischen Partikeln und Gas-Wasser-Grenzfläche zurückzuführen (vgl. Abschnitt 3.3). WAN & WILSON (1994a) führten Untersuchungen zur Sorption von hydrophoben und hydrophilen Latexpartikeln unterschiedlicher Oberflächenladung sowie biogenen Partikeln durch. Es zeigte sich, dass mit steigender elektrophoretischer Mobilität der Latexpartikel der Wasserkontaktwinkel und somit die Oberflächenhydrophobizität abnimmt. Biogene Partikel zeigten eine dazu gegensätzliche Korrelation. Mit ansteigender elektrophoretischer Mobilität zeigte sich hierbei ein Anstieg im Wasserkontaktwinkel. In den Experimenten wurden sowohl negativ geladene hydrophile Partikel als auch negativ geladene hydrophobe Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche angelagert. Dabei zeigten hydrophobe Partikel eine höhere Affinität gegenüber der Gas-Wasser-Grenzfläche als hydrophile Partikel. Dies konnte in Untersuchungen von SCHÄFER et al. (1998) bestätigt werden.

Sowohl die Sorption der hydrophoben als auch der hydrophilen Partikel war in den Experimenten von WAN & WILSON (1994a) irreversibel. Die Verlagerung eines vollständig in das flüssige Transportmedium eingetauchten Partikels hin zu der Gas-Wasser-Grenzfläche, an der es nur noch zu einer teilweisen Bedeckung der Partikeloberfläche durch die flüssige Phase kommt, führt zu einer Veränderung der freien Gesamtenergie der Phasengrenzen (ABDEL-FATTAH & EL-GENK 1998). Die freie Energie der Phasengrenzen vor (G_1) [J] und nach (G_2) [J] der Partikelsorption an der Gas-Wasser-Grenzfläche lässt sich durch nachstehende Gleichungen beschreiben (BAUER 1997).

$$\text{Gl. 32} \quad G_1 = \sigma_{lg} A_B + \sigma_{sl} A_P$$

$$\text{Gl. 33} \quad G_2 = \sigma_{lg} (A_B - A_H) + \sigma_{sl} (A_P - A_H) + \sigma_{sg} A_H$$

Mit: A_B = Blasenoberfläche [m²] A_P = Partikeloberfläche [m²]

A_H = Haftfläche [m²] σ_{sg} = Grenzflächenspannung fest / gasförmig [N/m]

σ_{lg} = Grenzflächenspannung flüssig / gasförmig [N/m]

σ_{sl} = Grenzflächenspannung fest / flüssig [N/m]

Die Änderung der freien Energie ΔG ergibt sich bei konstantem Druck und Temperatur nach Gl. 34.

$$\text{Gl. 34} \quad \Delta G = G_2 - G_1 = A_H (\sigma_{sg} - \sigma_{lg} - \sigma_{sl})$$

Unter Einbeziehung der Young'schen Gleichung (Gl. 35) (DÖRFLER 2002) ergibt sich Gl. 36.

$$\text{Gl. 35} \quad \sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \varphi$$

Mit: φ = Benetzungs- oder Randwinkel [°]

$$\text{Gl. 36} \quad \Delta G = \sigma_{lg} (\cos \varphi - 1) A_H$$

Eine Sorption der Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche ist nur möglich, wenn die freie Energie der Phasengrenzen $\Delta G < 0$ ist. Sowohl bei der Anlagerung hydrophober als auch hydrophiler Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche kommt es zu einer Verringerung der Gesamtoberflächenenergie, die jedoch für hydrophobe Partikel stärker negativ ist. Daraus resultiert eine kapillare Retention des Partikels an der Grenzfläche (ABDEL-FATTAH & EL-GENK 1998, WAN & WILSON 1994a). Ebenfalls zeigten positiv geladene Partikel eine höhere Affinität gegenüber der Grenzfläche als negativ geladene Partikel.

PHILLIPS (1975) gibt für die Gas-Wasser-Grenzfläche positive Oberflächenpotenziale von 30 mV bis 130 mV an. Im Gegensatz dazu ermittelten GRACIAA et al. (1995) für die Gas-Wasser-Grenzfläche in deionisiertem Wasser Zetapotenziale (vgl. Abschnitt 3.3.1) von -65 mV. Die pH-Wert abhängige negative Ladung der Gas-Wasser-Grenzfläche ist auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydroxylionen und den Wassermolekülen im Bereich der Grenzfläche zurückzuführen (WAN & TOKUNAGA 2002).

Eine Anlagerung negativ geladener Partikel an der ebenfalls negativ geladenen Gas-Wasser-Grenzfläche steht jedoch im Widerspruch zur klassischen DLVO-Theorie (vgl. Abschnitt 3.3.2). Hierbei wirken zusätzlich zu den in der DLVO-Theorie berücksichtigten van-der-Waals-Kräften und elektrostatischen Kräften anziehende Kräfte zwischen hydrophoben Partikeln und der hydrophoben Gas-Wasser-Grenzfläche (SCHÄFER et al. 1998). Negativ geladene hydrophile Partikel können durch hohe kinetische Energien die Energiebarriere (vgl. Abschnitt 3.3.2) überwinden und nach Gl. 32 bis Gl. 36 in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen (CORAPCIOGLU & CHOI 1996). Als weitere Möglichkeit für eine Anlagerung nennen WAN & WILSON (1994a) das Auftreten anziehender Hydratationskräfte zwischen den hydrophilen Partikeln und der Gas-Wasser-Grenzfläche. Die Gasphase ist nichtpolar und hydrophob, wobei die Dichte des Wassers im Bereich der Gas-Wasser-Grenzfläche niedriger ist, als im restlichen Teil der flüssigen Phase. Die Dichte des Wassers im Bereich der hydrophilen Partikeloberfläche ist auf Grund der Anziehung zwischen den Wassermolekülen und der Partikeloberfläche größer als die reine Wasserdichte. Eine Verarmung an Wassermolekülen im Zwischenraum Partikel – Gas-Wasser-Grenzfläche führt zu einer Dichteverringerung und somit zu einer anziehenden Wechselwirkung.

Die Abscheidung der Partikel zeigte zusätzlich eine direkte Abhängigkeit von der Wassersättigung. Mit abnehmendem Wassergehalt war eine Zunahme in der Partikelabscheidung zu beobachten (LENHART & SAIERS 2002, MCGRAW 1996, SIM & CHRYSIKOPOULOS 2000, ULLUM 2001). WAN & WILSON (1994a) sowie WAN et al. (1994) führen die Zunahme der Partikelabscheidung im Zuge abnehmender Sättigung auf eine Zunahme der Kontaktfläche Gas-Wasser zurück. Mit abnehmendem Wassergehalt stehen somit potenziell mehr Sorptionsplätze an der Gas-Wasser-Grenzfläche zur Verfügung. SCHAEFER et al. (2000) konnten in Untersuchungen zeigen, dass der Betrag der Gas-Wasser-Grenzfläche eine Funktion der Kapillarkräfte und der Wassersättigung des Systems darstellt. Bei frei gegen den Atmosphärendruck dränierenden Säulenexperimenten zeigte sich eine lineare Zunahme des Betrags der Gas-Wasser-Grenzfläche mit abnehmender Wassersättigung. Eine Veränderung des Betrags der Gas-Wasser-Grenzfläche in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung konnte nicht beobachtet werden.

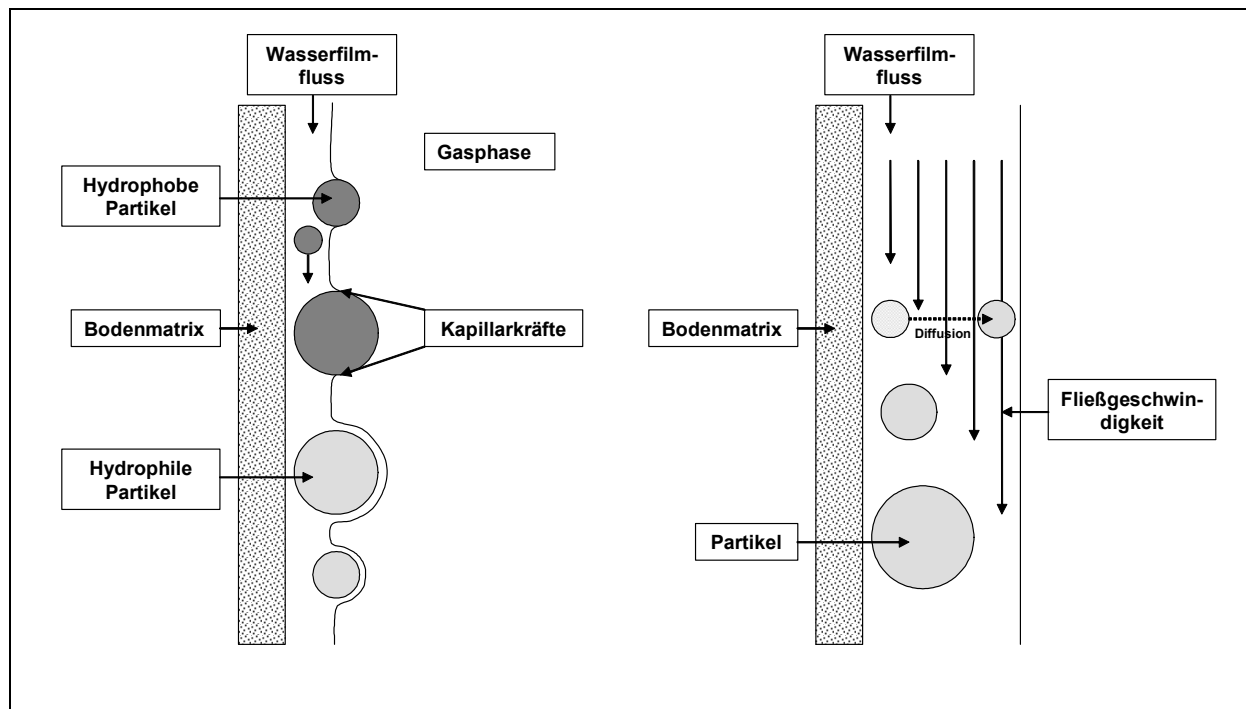


Abb. 9 links: Filmstraining und Filmfluss hydrophober und hydrophiler Partikel, rechts: Geschwindigkeitsprofils innerhalb eines Sickerwasserfilms

Die Zunahme des Betrags der Gas-Wasser-Grenzfläche mit abnehmender Wassersättigung deckt sich mit den Beobachtungen von KIM et al. (1999). Zusätzlich zu der Gas-Wasser-Grenzfläche muss in der ungesättigten Bodenzone im Hinblick auf den Partikeltransport der *Filmfluss* bzw. das *Filmstraining* berücksichtigt werden (Abb. 9). Gravitationskräfte führen auf geneigten Flächen zu einer Instationarität der Wasserfilme und verursachen somit den Filmfluss. Dieser kann ebenfalls durch thermische Gradienten im Bereich der Oberfläche der Bodenmatrix verursacht werden. Die Bewegung der Wasserfilme steht in Abhängigkeit der rückhaltenden van-der-Waals-Kräfte sowie der Grenzflächenspannungen. Der Filmfluss wird zusätzlich von der Benetzbarkeit der Bodenmatrixoberfläche beeinflusst (GOLOVIN et al. 2001, KONDIC & DIEZ 2003). Partikel können in Abhängigkeit ihres Durchmessers in diesen Wasserfilmen mit transportiert werden. Dabei werden Partikel mit abnehmendem Durchmesser zunehmend stärker verlagert. Dies steht im Widerspruch zu den Modellvorstellungen der Filtertheorie (vgl. Abschnitt 3.2.1). Diese geht von einer Zunahme der Partikelabscheidung mit abnehmendem Partikeldurchmesser ($< 1 \mu\text{m}$ bei $\rho_p = 1,05 \text{ g/cm}^3$) aus. Kleinere Partikel erfahren dabei durch die Brown'sche Molekularbewegung mehr Kollisionen mit der Bodenmatrix, die zu einer Anlagerung führen.

Überschreitet der Durchmesser der Partikel die Mächtigkeit des Wasserfilms, werden die Partikel durch Kapillarkräfte zurück gehalten. In Untersuchungen von MCGRAW (1996) zeigte sich, dass der Transport hydrophober Partikel stärker von der Mächtigkeit des Wasserfilms beeinflusst wird als der Transport hydrophiler Partikel. Hydrophile Partikel werden demnach von einem dünnen Wasserfilm umgeben. Dieser ermöglicht auch bei größeren Partikelradien und geringen Wasserfilmdicken ein Gleiten der Partikel auf der Gas-Wasser-Grenzfläche (Abb. 9 links). Die Unterschreitung eines kritischen Sättigungswertes führt zu einer Diskontinuität im Wasserfilm, die sich ebenfalls retardierend auf den Partikeltransport auswirkt. Diese beiden Mechanismen der Partikelimmobilisierung werden unter dem Begriff Filmstraining zusammengefasst.

Die Effizienz des Filmstraining nimmt dabei mit abnehmender Körnung der Bodenmatrix zu. Bei gleichen Sättigungsgraden bilden sich im Vergleich zu einer grobkörnigeren Bodenmatrix in feinkörnigeren Substraten Wasserfilme mit einer geringeren Mächtigkeit aus. Randparameter, die zu einer Erhöhung des Wassergehalts und einer Vergrößerung der Mächtigkeit der Wasserfilme führen (z.B. einsetzende Regenereignisse), begünstigen hingegen eine Partikelmobilisierung (LENHART & SAIERS 2002, WAN & TOKUNAGA 1997). VEERAPANENI et al. (2000) konnten zeigen, dass bei kleinen Verhältnissen Partikeldurchmesser / Filmdicke die Partikelgeschwindigkeit nahezu linear mit ansteigender Partikelgröße zunimmt. Größere Partikel erreichen Regionen innerhalb des Films, in dem höhere Fließgeschwindigkeiten anzutreffen sind. Die Fließgeschwindigkeiten nehmen hier mit zunehmendem Abstand von der Matrixoberfläche zu (Abb. 9 rechts). Liegt das Verhältnis Partikeldurchmesser / Filmdicke im Bereich $\sim 0,7 - 1$, so nehmen die Partikelgeschwindigkeiten mit zunehmendem Partikeldurchmesser stark ab. Durch die Nähe der Partikeloberfläche an der Grenzfläche kann diese durch die Partikelbewegung deformiert werden. Partikeldurchmesser / Filmdicke-Verhältnisse von $1 - 1,75$ verhindern einen Partikeltransport. Die Partikel werden durch Oberflächenspannungskräfte im Dreiphasenkontaktbereich Partikel – Wasser – Gasphase zurückgehalten. Liegen die Verhältnisse Partikeldurchmesser / Filmdicke bei Werten über $1,75$ kann auf Grund von wirkenden Gravitationskräften, die hier im Vergleich zu den Oberflächenspannungskräften dominieren, eine erneute Bewegung der Partikel hervorgerufen werden.

3.3. Partikelstabilität

Die Abscheidung von Partikeln an einer Kollektoroberfläche erfolgt wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben in zwei Stufen. Die Mechanismen, die in einem ersten Schritt für eine Kollision der Partikel mit der Bodenmatrix verantwortlich sind, wurden im Rahmen der Filtertheorie bereits dargestellt. Dass es nun jedoch nach erfolgtem Kontakt auch zu einer Anlagerung der Partikel kommen kann, ist abhängig von der vorhandenen Haftwahrscheinlichkeit. Die Haftwahrscheinlichkeit stellt dabei eine Funktion der Art der Oberflächenladung sowie der Ausbildung der elektrischen Doppelschicht der Partikel dar.

Zahlreiche im Sickerwasser vorhandene Partikel tragen auf Grund ihrer mineralogischen Zusammensetzung eine Oberflächenladung. Diese resultiert zum einen aus dem Vorhandensein funktioneller Gruppen bei zahlreichen Silikaten, Karbonaten, Metalloxiden und -hydroxiden sowie organischen Verbindungen (z.B. $-OH$, $-COOH$, $-SH$). Zum anderen kann eine Oberflächenladung durch einen isomorphen, nicht ladungsgleichen Austausch von Ionen im Kristallgitter erzeugt werden (z.B. isomorphe Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} in SiO_4 -Tetraedern der Oberflächenschicht von Tonmineralen, (APPELO & POSTMA 1999)). Tonminerale zeigen dabei ein sehr ausgeprägtes Kationenaustauschvermögen (BOLT & VAN RIEMSDIJK 1987, JASMUND & LAGALY 1993, VAN RIEMSDIJK & KOOPAL 1992). Die funktionellen Gruppen sind in ihrer Ladung in Abhängigkeit des pH-Wertes variabel. Bei niedrigen pH-Werten ist durch den H^+ -Überschuss im Sickerwasser mit einer Anlagerung der Hydroniumionen zu rechnen. Höhere pH-Werte bewirken hingegen eine Deprotonierung der funktionellen Gruppen (CORNELL & SCHWERTMANN 1996). Auch bei Tonmineralen ist im Randbereich der Plättchenstruktur durch vorhandene OH-Gruppen mit einer pH-Wert abhängigen Oberflächenladung zu rechnen (EVERETT 1992, JASMUND & LAGALY 1993, SCHINDLER & STUMM 1987). Minerale können somit bei unterschiedlichen pH-Werten sowohl positive als auch negative Oberflächenladungen tragen. Vor allem Metalloxide zeigen dieses amphotere Verhalten.

Zeigen Partikel bei einem bestimmten pH-Wert keine elektrokinetischen Reaktionen, so entspricht dieser pH-Wert dem *Point of zero charge* (pH_{pzc}). Die Nettoladung des Partikels ist hier null. Wird die Nettoladung dabei nur von H^+ - oder OH^- -Gruppen beeinflusst, so entspricht dies dem *Point of zero net proton charge* (pH_{pznpc}). Als *isoelektrischer Punkt* (pH_{iep}) wird hingegen der pH-Wert bezeichnet, an dem die Partikel elektrokinetisch ungeladen sind (RYAN & ELIMELECH 1996, SPOSITO 1992).

Eine Veränderung der vorhandenen Oberflächenladung bzw. die Erzeugung einer Oberflächenladung kann des Weiteren durch die Sorption von organischem Kohlenstoff und spezifische Sorption oberflächenaktiver Ionen (z.B. Tenside) hervorgerufen werden. Die Sorption von Tensiden führt zum Aufbau einer Tensidadsorptionsschicht und somit zur Veränderung der Eigenschaften der Oberflächenladung und der Oberflächenspannung (DÖRFLER 2002). Die Sorption kationischer Tenside führt zu einer positiv geladenen Oberfläche, die Sorption anionischer Tenside zu einer negativ geladenen Oberfläche (EVERETT 1992).

Sowohl Huminsäuren als auch Fulvinsäuren zeigen ein starkes Sorptionsverhalten gegenüber Oxid- und Tonmineraloberflächen sowie gegenüber anderen organischen Makromolekülen (AVENA & KOOPAL 1998, JONES & BRYAN 1998). Die Sorption ist dabei abhängig von den Parametern pH-Wert, Ionenstärke, Konzentration und Typ des organischen Kohlenstoffs. Durch die Sorption von organischem Kohlenstoff an Partikeloberflächen kommt es zu einer Abschattung der eigentlichen Partikelladung. Zuvor positiv geladene Partikel, die durch die Huminstoffadsorption eine negative Gesamtladung erhalten, können auf Grund der nun vorherrschenden abstoßenden elektrostatischen Kräfte gegenüber der überwiegend negativ geladenen silikatischen Bodenmatrix nahezu unretardiert transportiert werden (DAVIS et al. 2002, FRANCHI & O'MELIA 2003, KRETZSCHMAR et al. 1995, MOSLEY et al. 2003, O'MELIA & TILLER 1993, VAN RIEMSDIJK & KOOPAL 1992). Darüber hinaus kann eine Verlagerung sowohl organischer als auch anorganischer Schadstoffe, die an organischen Huminstoffpartikeln sorbiert vorliegen, begünstigt werden (ARTINGER et al. 2002, BURBA & VAN DEN BERGH 2002, JOHNSON & AMY 1995, LENHART & SAIRS 2004). TOTSCHKE et al. (1997) beobachteten in Versuchsreihen jedoch auch eine Reduzierung der Mobilität von an organischen Partikeln gebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch eine Sorption der organischen Partikel an anorganischen Bodenbestandteilen hervorgerufen wurde. CHEN & SCHNITZER (1977) sowie GEORGI (1998) konnten zeigen, dass Huminsäuren und Fulvinsäuren darüber hinaus die Oberflächenladung des Wassers deutlich herabsetzen. Dies wirkt sich unmittelbar auf die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Retentionswirkung der Gas-Wasser-Grenzfläche hinsichtlich des Partikeltransports aus.

3.3.1. Doppelschicht-Modell

Die Gesamtoberflächenladung, die sich aus den verschiedenen Anteilen aus funktionellen Gruppen, Ionenaustausch und Sorption von Huminstoffen und oberflächenaktiven Substanzen ergibt, führt zu der Ausbildung eines elektrischen Feldes um die Partikel. Als Strukturprinzip dieses Feldes wirkt das der Elektroneutralität. Somit werden alle positiven Ladungen durch negative Ladungen neutralisiert und umgekehrt. HELMHOLTZ (1879) entwickelte erstmals ein Modell zum Ladungsaufbau in der Grenzschicht Partikel / Elektrolytlösung. Danach bildet sich an der Grenzfläche Feststoff / Elektrolytlösung eine spezifische Ladungsstruktur aus. Diese kann als Molekularkondensator beschrieben werden, der aus zwei ebenen Schichten entgegengesetzter Ladung besteht.

Die erste Schicht wird durch die Feststoffphase, die zweite durch die Elektrolytlösung dargestellt. Dabei wird jede positive Ladung von einer gleichen Anzahl negativer Ladungen kom-

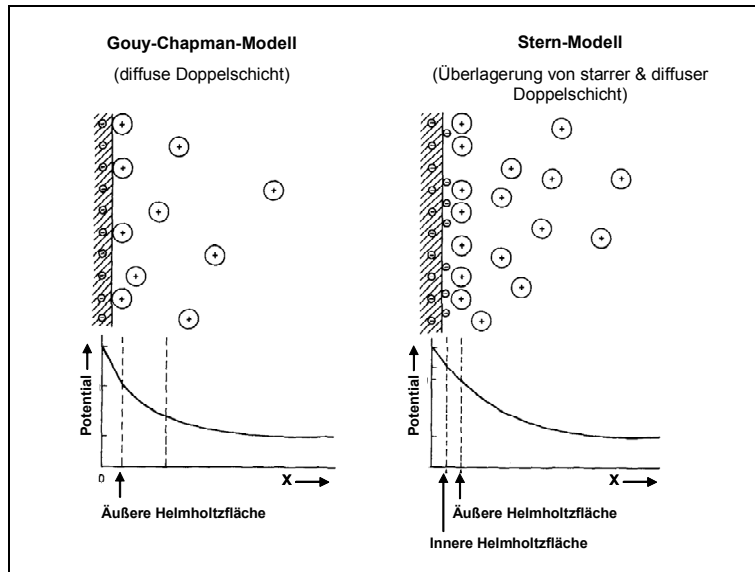


Abb. 10 Verteilung von Ladungen und Potentialen an einer Feststoff-Lösungs-Grenzfläche (verändert nach MATTHESS 1994)

Struktur einer *diffusen Doppelschicht* besitzt. Diese weiter entwickelte Modellvorstellung des Molekularkondensators, die das Raumladungsmodell der diffusen Doppelschicht beinhaltet, geht auf GOUY (1910) und CHAPMAN (1913) zurück (Abb. 10).

Eine Kombination der Modellvorstellungen nach Helmholtz und Gouy-Chapman führte STERN (1924) durch. Der Molekularkondensator nach STERN (1924) besteht aus zwei Schichten, der starren Helmholtz-Schicht und einer sich daran anschließenden diffusen Schicht. Der Potentialverlauf setzt sich somit aus einem linearen und einem exponentiellen Anteil zusammen (BEHRENS & BORKOVEC 1999, DÖRFLER 2002, EVERETT 1992, YARIV & CROSS 1979). Das Potential an der Feststoffoberfläche, das *Nernst-Potenzial*, berechnet sich nach dem Gouy-Chapman-Modell aus der Oberflächenladung für symmetrische Elektrolyte nach Gl. 37.

$$\text{Gl. 37} \quad \sigma_p = \left(8R_G T \varepsilon_r \varepsilon_0 c * 10^3\right)^{0,5} * \sin\left(\frac{z_i \Psi_{op} F}{2R_G T}\right)$$

Mit: σ_p = Oberflächenladungsdichte [A*s/m] R_G = molare Gaskonstante [J/mol*K]
 F = Faradaykonstante [A*s/mol] Ψ_{op} = Oberflächenpotenzial [V]
 ε_r = relative Dielektrizitätskonstante [-] z_i = Ionenwertigkeit [-]
 ε_0 = absolute Dielektrizitätskonstante [A*s/V*m]

Das Oberflächenpotenzial kann nicht direkt gemessen werden. Stellvertretend wird häufig das Zetapotenzial ξ [V] ermittelt. Das Zetapotenzial entspricht dem Potenzial im Bereich einer Scherebene, an der ein Teil der diffusen Doppelschicht durch die Beschleunigung der Partikel in Folge des Anlegens eines elektrischen Feldes abgestreift wird. Die Beschleunigung der Partikel ist dabei proportional zum elektrischen Feld und zur Ladung der Partikel. Da die Lage dieser Scherebene nicht eindeutig zu identifizieren ist, existiert keine eindeutige Beziehung zwischen dem Oberflächenpotenzial und dem Zetapotenzial einer Partikels (EVERETT 1992, RYAN & ELIMELECH 1996). RYAN & GSCHWEND (1994) geben eine näherungsweise Umrechnung der beiden Größen an (Gl. 38).

persiert. Die sich bildende starre Fläche wird auch als *Helmholtz-Schicht* bezeichnet. Das starre Helmholtz-Modell ist jedoch nur bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen sowie am absoluten Temperaturnullpunkt gültig. Bei Raumtemperatur kommt es unter dem Einfluss der thermischen Bewegung der Ionen in der Lösung zu dem Bestreben der Ladungen, sich gleichmäßig über die Grenzfläche zu verteilen. Im Bereich des starren Kondensators entstehen dadurch Ladungslücken. Im Bereich der Elektrolytlösung entwickelt sich eine Raumladungswolke, die die

Mit zunehmender Entfernung von der Feststoffoberfläche nimmt das Potenzial exponentiell ab. Die Dicke der diffusen Doppelschicht hängt von der Konzentration und Wertigkeit der in der Elektrolytlösung gelösten Ionen sowie von der Dielektrizitätskonstanten der Elektrolytlösung ab. Sie nimmt mit zunehmender Ionenstärke der Elektrolytlösung ab. Die Dicke der Doppelschicht $1/\kappa$ ergibt sich nach DEBYE & HÜCKEL (1923) aus Gl. 39.

$$\text{Gl. 38} \quad \Psi_{opp} - \Psi_{opk} = \xi + \left(e^{4,7 \cdot 10^{-4} \kappa^{0,28} \xi} - 1 \right)$$

Mit: Ψ_{opp} = Oberflächenpotenzial Partikel [V] Ψ_{opk} = Oberflächenpotenzial Kollektor [V]
 κ = Debye-Hückel-Parameter [1/m] ξ = Zetapotenzial [V]

$$\text{Gl. 39} \quad \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r R_G T}{2 F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Mit: I = Ionenstärke der Elektrolytlösung [mol/m³]

Die Möglichkeit der Annäherung eines Partikels an eine Kollektoroberfläche oder die Annäherung zweier Partikel hängt direkt von der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht ab. Potentiale größer null bewirken eine Abstoßung der beiden Feststoffkörper voneinander. Eine Annäherung kann dennoch unter Einwirkung kinetischer Energie, z.B. durch Strömungsenergie, stattfinden.

3.3.2. DLVO-Theorie

Neben den zuvor beschriebenen elektrostatischen abstoßenden Doppelschichtkräften wirken auf die im Sickerwasser befindlichen Partikel weitere Kräfte. Zum einen beeinflussen anziehende van-der-Waals-Kräfte die Partikelanlagerung. Zum anderen wirkt sich im Nahbereich der Partikel (Ångström-Bereich) die abstoßende Kraft der Elektronenorbitale in Form der Born-Abstoßung aus. Befinden sich die Elektronen in nichtbindenden Orbitalen, so resultieren daraus Abstoßungskräfte (EVERETT 1992, MCDOWELL-BOYER et al. 1986, YARIV & CROSS 1979). Die Stabilität der Partikel ergibt sich aus der Gesamtwechselwirkung V_T [J] der anziehenden Kräfte V_A [J] und der abstoßenden Kräfte V_R [J] (Gl. 40).

$$\text{Gl. 40} \quad V_T = V_A + V_R$$

Als stabil werden Partikel in diesem Zusammenhang bezeichnet, wenn sie nicht dazu neigen, ihren Dispersionszustand zu verändern. Es findet weder eine Koagulation untereinander noch eine Sorption an der Bodenmatrix statt. DERJAGUIN & LANDAU (1941) sowie VERWEY & OVERBEEK (1948) entwickelten unabhängig voneinander ein physikalisches Modell zur Ermittlung der Partikelstabilität (DLVO-Modell). Mittels dieses Modells wurde eine quantitative Bestimmung des Gleichgewichts zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen Partikeln bzw. zwischen Partikel und Bodenmatrix ermöglicht. In der Modelltheorie wird dabei das Energiepotenzialprofil als die Summe aus anziehenden und abstoßenden Kräften über die Entfernung zwischen zwei Oberflächen beschrieben.

Die Modelltheorie der klassischen DLVO-Theorie beschränkt sich auf die Einbeziehung der elektrostatischen Kräfte, der van-der-Waals-Kräfte sowie der Born-Abstoßung. Untersuchungen von BEHRENS et al. (1998) zeigen, dass die klassische DLVO-Theorie Aggregationsraten für Partikel mit einer hohen Oberflächenladung unterschätzt. Für schwach geladene Partikel zeigt sich eine bessere Übereinstimmung. Darüber hinaus kann mit der DLVO-Theorie nicht der Einfluss einer Sorption von oberflächenaktiven Substanzen, die zu einer Veränderung der Oberflächenladung führen, prognostiziert werden (PERIGAULT 2001). Die Remobilisierung

von Partikeln auf Grund wechselnder hydrochemischer Randbedingungen kann ebenfalls nicht auf Basis der DLVO-Theorie beschrieben werden (BERGENDAHL & GRASSO 1999, MCDOWELL-BOYER 1992, RYAN & ELIMELECH 1996).

In weiter entwickelten Ansätzen (*extended DLVO-Theorie*) finden zusätzliche „nicht-DLVO-Kräfte“, die im Nahbereich der Partikel wirken, Berücksichtigung. Dazu zählen vor allem Hydratationseffekte, Wechselwirkungen auf Grund hydrophober Effekte, Wasserstoffbrückenbindung, sterische Wechselwirkungen auf Grund von Sorption von Polymerstrukturen sowie Lewis-Säure-/Base-Wechselwirkungen. Diesem Ansatz liegt unter anderem die Annahme zu Grunde, dass die Struktur des Wassers einen signifikanten Einfluss auf die Partikel-Partikel-Wechselwirkung bzw. Partikel-Kollektoroberfläche-Wechselwirkung besitzt (GRASSO et al. 2002, MANCIU & RUCKENSTEIN 2001, SPITZER 2003). Nicht-DLVO-Kräfte sind bisher jedoch nicht vollständig verstanden (BERGENDAHL & GRASSO 1999, KRETZSCHMAR et al. 1999, RYAN & ELIMELECH 1996). Zusätzlich zu den thermodynamischen Einflüssen wird die Anlagerung von Partikeln durch die hydrodynamischen Randbedingungen des Systems (z.B. Mobilisierung durch Scherkräfte) beeinflusst (BERGENDAHL & GRASSO 2000).

Die Annäherung eines kugelförmigen Partikels an eine ebene Kollektoroberfläche, die mit der Anlagerung von Partikeln im Sickerwasser an die Bodenmatrix vergleichbar ist, wurde von SPIELMAN & CUKOR (1973) beschrieben. Die anziehende van-der-Waals-Kraft kann dabei nach Gl. 41 berechnet werden.

$$\text{Gl. 41} \quad V_A = \frac{A}{6} \left[\ln \left(\frac{h_{pk} + d_p}{h_{pk}} \right) - \frac{d_p}{h_{pk}} \frac{h_{pk} + \frac{d_p}{2}}{h_{pk} + d_p} \right]$$

Mit: h_{pk} = Abstand zwischen Partikel und ebenem Kollektor [m]

Die entsprechende repulsive Kraft V_R für diesen Modellansatz, die sich aus der elektrostatischen Abstoßung der diffusen Doppelschicht V_{DDL} [J] (Gl. 42) (SPIELMAN & CUKOR 1973) und der Born-Abstoßung V_B [J] (Gl. 43) (RUCKENSTEIN & PRIEVE 1973) zusammensetzt, kann nach Gl. 44 ermittelt werden (MCDOWELL-BOYER et al. 1986).

$$\text{Gl. 42} \quad V_{DDL} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 d_p}{2} \psi_{opp} \psi_{opk} \ln(1 + e^{-\kappa h_{pk}})$$

$$\text{Gl. 43} \quad V_B = \frac{AH^6}{7560} \left(\frac{4d_p + h_{pk}}{d_p + h_{pk}^7} + \frac{3d_p - h_{pk}}{h_{pk}^7} \right)$$

$$\text{Gl. 44} \quad V_R = V_{DDL} + V_B$$

Mit: H = Born-Parameter [m]

Die Hamaker-Konstante beschreibt die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Partikel und Kollektor im Hinblick auf ihre Anziehungs- und ihre Abstoßungskräfte. Die Anziehungskräfte sind dabei weitreichender als die Abstoßungskräfte (DÖRFLER 2002). Die Abstoßungskräfte sind jedoch zusätzlich von der Ausdehnung der diffusen Doppelschicht abhängig. Die Hamaker-Konstante ist materialabhängig. Ihre Werte hängen von der Dichte und der Polarisierbarkeit des jeweiligen Materials ab. Sie liegen zumeist in einem Bereich zwischen 10^{-20} und 10^{-19} Joule, organische Materialien weisen geringere Werte auf. Die Hamaker-Konstante

ist jedoch völlig unabhängig von der ionaren Zusammensetzung der Elektrolytlösung (STUMM & MORGAN 1996).

Für die Modellvorstellung der Annäherung zweier Platten, die von dem zuvor vorgestellten Modell abweicht, ergeben sich für die Berechnung der anziehenden Kräfte zwischen zwei Platten nach STUMM & MORGAN (1996) folgende Gleichungen:

$$\text{Gl. 45} \quad V_A = \frac{A}{12\pi h_{pp}}$$

Mit: h_{pp} = Abstand zwischen zwei Platten [m]

$$\text{Gl. 46} \quad V_R = \frac{64n_s k_B T}{\kappa} \left[\tanh_{pp} \left(\frac{z_i e_c \psi_{op}}{4k_B T} \right) \right]^2 e^{-\kappa h_{pp}}$$

Mit: e_c = Elementarladung [A*s] n_s = Anzahl der Ionenpaare pro Volumen [n*s]

Per Konvention erhalten die abstoßenden Kräfte in der DLVO-Theorie ein positives Vorzeichen, die anziehenden Kräfte erhalten ein negatives Vorzeichen. Abb. 11 zeigt die Darstellung einer DLVO-Modellierung. Dabei ist die Gesamtwechselwirkung V_T als Vielfaches von $k_B T$ (Produkt Boltzman-Konstante und Temperatur) gegen die Entfernung zwischen Partikel und ebener Kollektoroberfläche aufgetragen. Sowohl die anziehenden van-der-Waals-Kräfte als auch die abstoßenden elektrostatischen Kräfte sind eine Funktion des Abstands der wechselwirkenden Teilchen. Dabei nimmt die van-der-Waals-Dispersionsenergie pro Flächeneinheit nach Gl. 45 mit dem inversen Quadrat des Abstands zweier gegenüberliegender

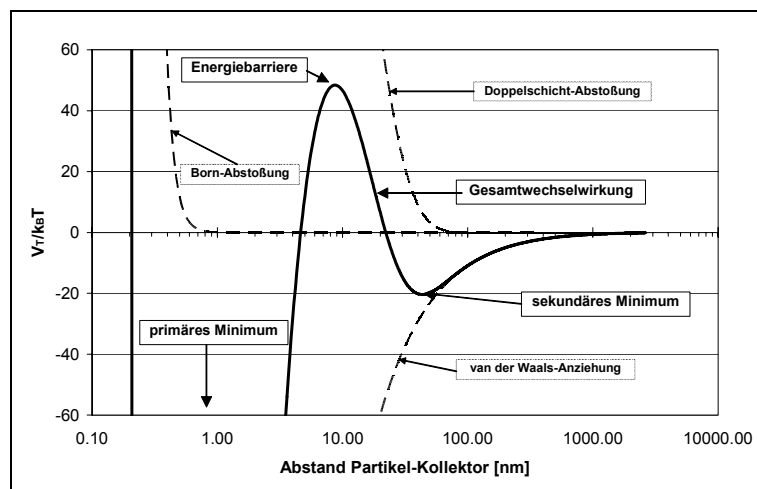


Abb. 11 Modellierung der Gesamtwechselwirkung $V_T/k_B T$ für Partikelgröße $6 \mu\text{m}$, Ionenstärke $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, Zetapotenzial (Partikel und Kollektor) -30 mV , Temperatur 18°C , Hamaker Konstante $1 \cdot 10^{-20} \text{ Joule}$

eine *Energiebarriere* überwinden. Die Höhe und Ausbildung der Energiebarriere hängt von der Ionenstärke der Elektrolytlösung, der Oberflächenladung von Partikel und Kollektor sowie von Sorptionsprozessen ab. Niedrige Ionenstärken und hohe Oberflächenladungen bewirken eine breite Ausdehnung der diffusen Doppelschicht (vgl. Gl. 39) und begünstigen somit die Ausbildung einer Energiebarriere. Je nach Anteil der anziehenden Kräfte kann diese jedoch bei z.B. hohen Ionenstärken und geringen Oberflächenladungen auch vollständig fehlen. Das

Oberflächen ab (SPOSITO 1998).

Bei sehr geringen Partikel-Kollektor-Abständen überwiegen die anziehenden gegenüber den abstoßenden Kräften. Es bildet sich ein Energieminimum (*primäres Minimum*) aus, in dem Partikel stabil angelagert werden können (CORNELL & SCHWERTMANN 1996, YARIV & CROSS 1979). Eine noch weitere Annäherung wird durch die Wirkung der Born-Abstoßung verhindert.

Um eine Anlagerung im primären Minimum zu erfahren, müssen die Partikel zunächst

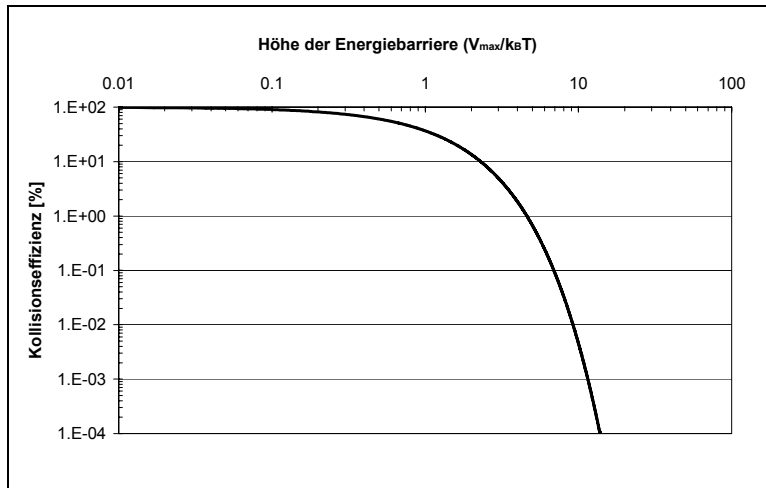


Abb. 12 Kollisionseffizienz in Abhängigkeit der Energiebarriere

Fehlen der Energiebarriere führt zu „favorisierenden Bedingungen“ hinsichtlich einer Partikelanlagerung im primären Minimum.

Ist eine Energiebarriere vorhanden, so spricht man von „nicht favorisierenden Bedingungen“ für eine Partikelanlagerung (O'MELIA 1987). Die Überwindung der Energiebarriere kann jedoch durch eine ausreichende kinetische Energie der Partikel erfolgen (EVERETT 1992). Die entsprechenden

Transportmechanismen, die eine Überwindung der Energiebarriere ermöglichen, wurden in Abschnitt 3.2.1 dargestellt. Des Weiteren erfolgen Anlagerungen durch in der Natur häufig auftretende geochemische Heterogenitäten der Bodenmatrix, die zu kleinräumigen Variationen in der Oberflächenladung führen. Geochemische Heterogenitäten werden durch das unmittelbare Nebeneinander einer Vielzahl gesteinsbildender Minerale mit unterschiedlicher Oberflächenladung, durch Coatings auf Mineraloberflächen, durch Lücken bzw. Fehler im Kristallgitter der Minerale sowie durch spezifische Sorption oberflächenaktiver Stoffe und organischen Kohlenstoffs verursacht (ADAMCZYK et al. 2001, BHATTACHARJEE et al. 2002, ELIMELECH et al. 2000, KRETZSCHMAR et al. 1999). Eine Energiebarriere von $> 20 VT/k_B T$ bewirkt eine Stabilisierung der Partikel. Sie können sich nicht im primären Minimum anlagern (MCDOWELL-BOYER et al. 1986, RYAN & ELIMELECH 1996, STUMM & MORGAN 1996).

In weiterer Entfernung zur Kollektoroberfläche kann es bei mittleren Ionenstärken zu einer Anlagerung im *sekundären Minimum* kommen (EVERETT 1992). Dazu müssen die Partikel die Energiebarriere nicht überwinden. Die Anlagerung von Partikeln im sekundären Minimum mit einer Tiefe von einigen wenigen $k_B T$ weist deutlich schwächere Bindungskräfte im Vergleich zum primären Minimum auf. Partikel können aus diesem schwächeren Energieminimum durch Einwirkung von Scherkräften (z.B. einsetzende Regenereignisse) remobilisiert werden. Die Mobilisierung von Partikeln durch physikalische Kräfte wurde von BERGENDAHL & GRASSO (2000), KAPLAN et al. (1993) sowie RYAN & GSCHWEND (1994) untersucht. Auch das sekundäre Minimum ist nicht in allen Fällen ausgebildet (MCDOWELL-BOYER et al. 1986, KRETZSCHMAR et al. 1999). Eine Ausbildung des sekundären Minimums hängt direkt von der Höhe der Hamaker-Konstanten sowie von dem Durchmesser der Partikel ab (STUMM & MORGAN 1996). Die Höhe der Energiebarriere wirkt sich unmittelbar auf die Kollisionseffizienz aus. RUCKENSTEIN & PRIEVE (1973) definieren die Kollisionseffizienz P_{Koll} [-] nach Gl. 47.

$$P_{Koll} = e^{-\left(\frac{(V_{DDL} + V_A)_{max}}{k_B T}\right)} \quad \text{Gl. 47}$$

Mit steigender Höhe der Energiebarriere geht eine Verringerung der Kollisionseffizienz einher (Abb. 12). Dabei beschreibt der Begriff Kollisionseffizienz die Anzahl der Kollisionen zwischen Partikel und Kollektor, die in einer Anlagerung resultieren.

4. Theoretische Grundlagen des Modells SMART

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Modellansätze der Filtertheorie ermöglichen Aussagen über das Transportverhalten von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone. Die Frage, ob damit jedoch auch in allen Fällen ein relevanter partikelgebundener Schadstofftransport einhergeht, lässt sich nicht ohne weiteres beantworten. Die Sorption von organischen Schadstoffen an die mobile Partikelfraktion hängt sowohl von schadstoffspezifischen als auch von partikel- sowie substratspezifischen Randparametern ab. Ob eine Sorption von organischen Schadstoffen an mobilen Feststoffpartikeln auch gleichzeitig zu relevanten partikulär transportierten Schadstofffrachten führt, soll in der in Kapitel 7 durchgeführten Szenarienmodellierung unter Betrachtung verschiedener Randparameter abgeschätzt werden. Für diese Szenarienmodellierung wurde das von der Universität Tübingen im Rahmen des BMBF-Projektes 02WP0198 weiter entwickelte numerische Programm SMART (Version SMART 2202BETA) verwendet (FINKEL et al. 1998a, b, FINKEL 1999, FINKEL et al. 1999).

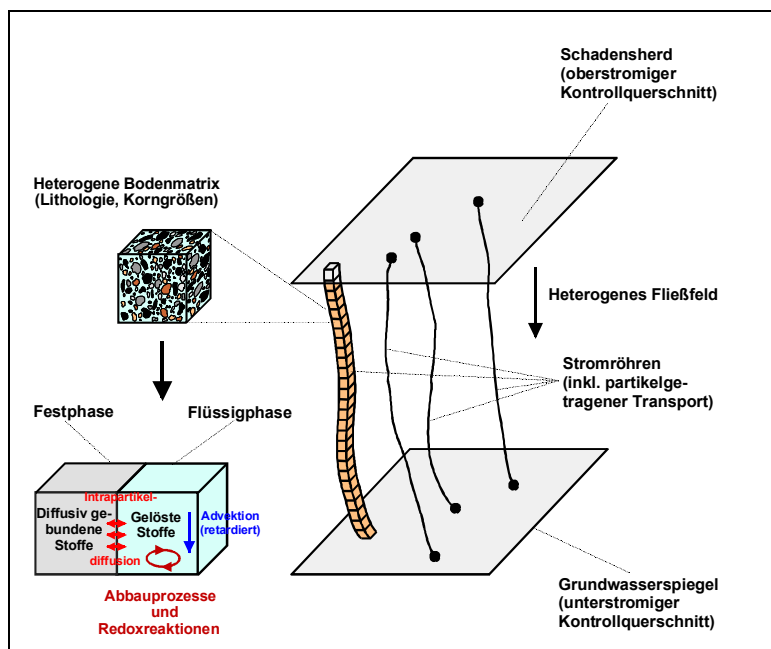


Abb. 13 Schematischer Aufbau des Stromröhrenmodells (BOLD 2004, FINKEL 1999)

Das Modell SMART (Stromröhrenmodell für advektiven und reaktiven Transport), das auf dem Ansatz von DAGAN & CVETKOVIC (1996) beruht, betrachtet die Schadstoffausbreitung entlang von Stromröhren, deren Ausrichtung dem Strömungsfeld des Sickerwassers entspricht (Lagrange'scher Ansatz). Diese Stromröhren werden von zwei Kontrollebenen, einer Injektionsebene und einer Ebene, die dem Ort der Beurteilung entspricht, begrenzt (BOLD 2004) (Abb. 13). Der Stofftransport zwischen diesen beiden Kontrollquerschnitten wird in Abhängigkeit der

Verweilzeit eines konservativen Tracers auf dieser Fließstrecke beschrieben. Aus dieser Verweilzeit wird eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (pdf) ermittelt, die alle Einflüsse eines heterogenen Strömungsfeldes beinhaltet. Diese Funktion beschreibt den konservativen Transport im Strömungsfeld zwischen den beiden Kontrollebenen. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $g(\tau_l)$ [1/s] aus den Daten der Tracerdurchbruchskurve wird in Abhängigkeit, ob es sich um einen Dirac Input (= einmalige Peakdosierung) (Gl. 48) oder um einen konstanten Input (=Dauerdosierung) (Gl. 49) handelt, nach den folgenden Gleichungen durchgeführt.

Gl. 48

$$g(\tau_l) = \frac{C_l}{\sum_{l=1}^n [C_{l+1}(t_{l+1} - t_l)]}$$

$$\text{Gl. 49} \quad g(\tau_l) = \frac{C_{l+1} - C_l}{C_{\text{INP}}} \frac{t_{l+1} - t_l}{C_{\text{INP}}}$$

Dabei entspricht C_l [mg/l] der gemessenen Tracerkonzentration zum Zeitpunkt t [s]. C_{INP} [mg/l] stellt die konstante Tracerinputkonzentration dar (BOLD 2004).

Die Anwendung von SMART implementiert dabei die folgenden Voraussetzungen:

1. Das Strömungsfeld ist zeitlich invariant.
2. Hydraulische Heterogenitäten können durch die Variabilität der Strömungsgeschwindigkeit beschrieben werden.
3. Porenskalige Dispersion sowie molekulare Diffusion zwischen den einzelnen Stromröhren kann vernachlässigt werden.

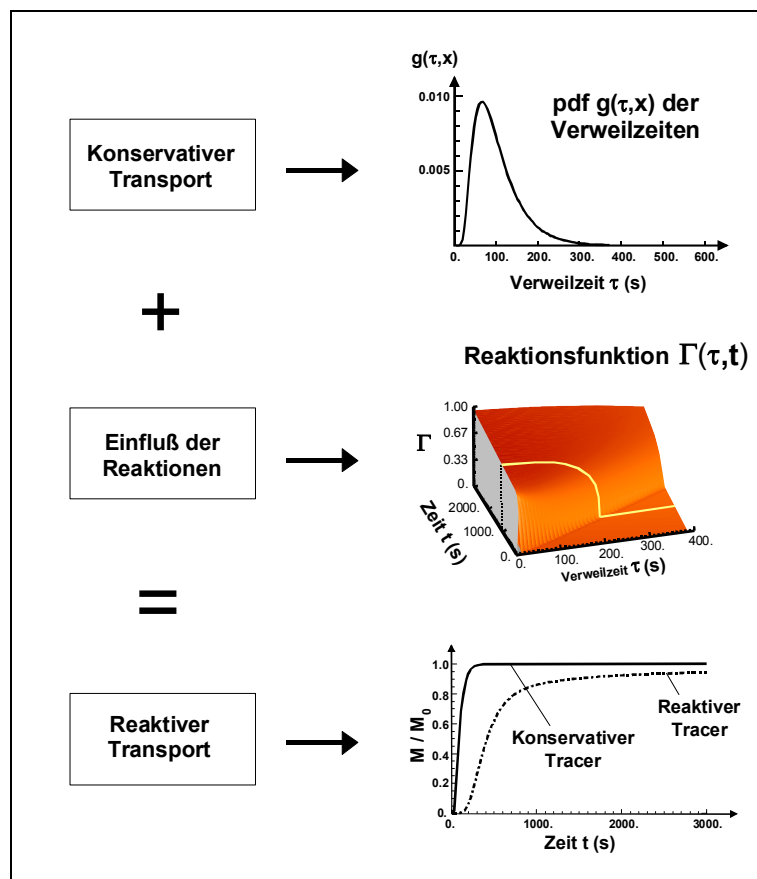


Abb. 14 Modellkonzept von SMART (BOLD 2004)

beschrieben. Im zweiten Schritt wird die Schadstoffmasse der Einzelpakete in die entsprechenden Modellzellen übertragen. Der dritte Schritt beinhaltet die Berechnung der Nichtgleichgewichtsreaktionen in der Modellzelle. Dabei wird jede Modellzelle als ein unabhängiges Batch-System betrachtet. Im vierten Prozessschritt wird die geänderte Schadstoffmasse aus der Modellzelle in die Einzelpakete zurück übertragen (BOLD 2004). Das Modell SMART ermöglicht die Modellierung der folgenden den Transport von organischen Schadstoffen beeinflussenden Prozesse:

In dem Modell SMART wird die nun erhaltene pdf-Funktion mit einer Reaktionsfunktion verknüpft. Die Verknüpfung der pdf-Funktion mit den Ergebnissen der Reaktionsfunktion führt zu der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung (Abb. 14). Die Reaktionsfunktion ermittelt Konzentrationsprofile der Schadstoffe entlang der Stromröhren. Diese Profile werden durch einen 4-stufigen Prozess berechnet. In einem ersten Schritt wird die Retardation des advektiven Transports berücksichtigt. Dazu werden lediglich

Gleichgewichtssorptionsprozesse berücksichtigt. Bei der hier angewendeten „parcel tracking Methode“ wird die Massenverteilung der Schadstoffe entlang einer Stromröhre durch eine Sequenz von aneinanderhängenden Einzelpaketen be-

1. Sorption von Schadstoffen an der Festphase (Sorptionsgleichgewicht und –kinetik)
2. Einfluss von Partikeln unterschiedlicher Sorptionseigenschaften und Größe
3. Sorption/Desorption von Schadstoffen an unterschiedlichen Partikeln (Sorptionsgleichgewicht und –kinetik)
4. präferenzielle Fließwege
5. Abbau

Der Schwerpunkt in der in Kapitel 7 durchgeführten Szenarienmodellierung liegt auf dem Aspekt des partikelgebundenen Schadstofftransports. Die Modellierung stellt somit eine Ergänzung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bewertung der Partikelmobilität in der ungesättigten Bodenzone um den Gesichtspunkt der Wechselwirkung Partikel / Schadstoff dar. Aus diesem Grund werden die theoretischen Grundlagen der präferenziellen Fließwege und des mikrobiellen Abbaus vernachlässigt. Sie sind in BOLD (2004) dargestellt.

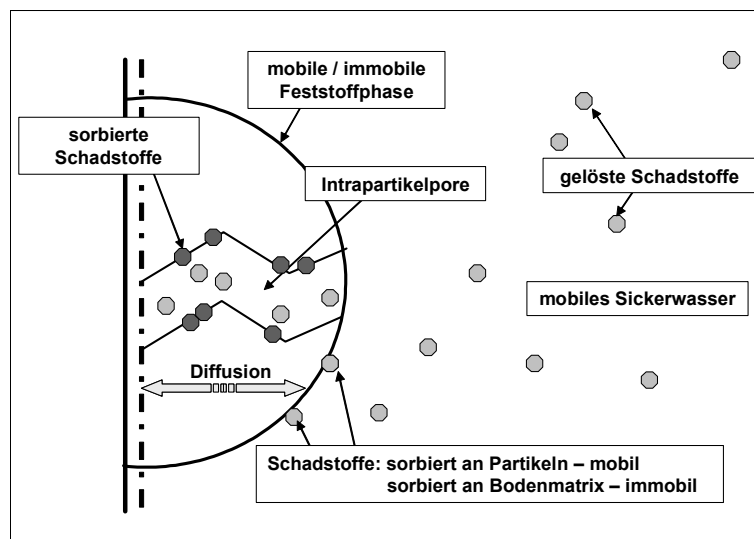


Abb. 15 Intrapartikeldiffusion bei der Schadstoff-Partikel- & Schadstoff-Bodenmatrix-Wechselwirkung

Das Sorptionsmodul beinhaltet neben dem Gleichgewichtssorptionsansatz (lineare und nicht-lineare Sorptionsisothermen) ein Intrapartikeldiffusionsmodell, das für die Beschreibung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens hydrophober organischer Schadstoffe verwendet wird (Abb. 15). Mit dem Intrapartikeldiffusionsmodell können dabei sowohl die Wechselwirkung der organischen Schadstoffe mit der Bodenmatrix als auch mit mobilen / immobilen Feststoffpartikeln simuliert werden. Dabei wird

von einer vollständigen Wassersättigung der Poren unabhängig vom Sättigungsgrad des Modellsystems im Interpartikelporenraum ausgegangen. Mittels dieses Modells wird das Sorptions-/Desorptionsverhalten als ein kinetischer Prozess beschrieben. Dieser wird durch den diffusiven Transport der Schadstoffe durch die tortuosen Intrapartikelporen limitiert. Der eigentliche Sorptions-/Desorptionsprozess wird durch seine schnelle Kinetik als Gleichgewichtsreaktion betrachtet. Die Verringerung der Diffusion durch die Tortuosität der Intrapartikelporen kann nach GRATHWOHL (1998) wie folgt beschrieben werden:

$$\text{Gl. 50} \quad D_{\text{eff}} = D_{\text{aq}} \varepsilon^m$$

wobei D_{eff} [m^2/s] dem effektiven Diffusionskoeffizienten, D_{aq} [m^2/s] dem aquatischen Diffusionskoeffizienten, ε [-] der Intrapartikelporosität und m [-] einem empirischen Exponenten entspricht. Bei der Betrachtung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens der Schadstoffe ist es zusätzlich wichtig, mineralogische Heterogenitäten der lithologischen Komponenten zu berücksichtigen.

Das Partikelmodul betrachtet die kinetisch limitierte Schadstoff-Partikel-Wechselwirkung. Es wird dabei von einer erfolgten Equilibrierung des Schadstoffs mit sowohl der Partikeloberfläche als auch mit dem Intrapartikelporenraum der Partikel bereits in der Quelle ausgegangen.

Stark sorptive organische Schadstoffe weisen durch die Equilibrierung mit den Partikeln einen hohen partikulär gebundenen Anteil auf. Der Schadstoffanteil, der im Intrapartikelporenraum desorbiert wird, muss in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers eine große Diffusionsstrecke überwinden, bevor ein Austritt aus dem Partikel möglich ist. In Abhängigkeit der Sickerwassergeschwindigkeit kann die Transportzeit eines Partikels durch die Bodenzone bis ins Grundwasser deutlich unter der Zeit liegen, die der Schadstoff zur Überwindung dieser Diffusionsstrecke benötigt.

Dieses Verhältnis von Transportgeschwindigkeit zu Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch die Damköhler-Zahl ($D_{a,Partikel}$ [-]) für Intrapartikeldiffusion nach Gl. 51 bis Gl. 53 ausdrücken (BOLD 2004, JENNINGS & KIRKNER 1984, GRATHWOHL 1998, VAN DE WEERD et al. 1998):

$$\text{Gl. 51} \quad D_{a,Partikel} = \lambda_{diff}^{-1} \bar{\tau}$$

$$\text{Gl. 52} \quad \lambda_{diff} = -\ln \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-n^2 \pi^2 \bar{\tau} \left(\frac{D_{app}}{r^2} \right) \right) \right] / \bar{\tau}$$

$$\text{Gl. 53} \quad D_{app} = \frac{D_{eff}}{\varepsilon + K_{dp} (1 - \varepsilon) \rho}$$

$$\text{Gl. 54} \quad R_p = (\varepsilon + K_{dp} * \rho) / \varepsilon$$

$$\text{Gl. 55} \quad \alpha_k = (\varepsilon + K_{dp} * \rho)$$

Mit: λ_{diff} = Reaktionsratenkonstante [s] $\bar{\tau}$ = mittlere Verweilzeit [s]

n = Summenparameter [-] r = Radius Partikel [m]

D_{app} = scheinbarer Diffusionskoeffizient [m²/s] ε = Intrapartikelporosität [-]

D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient [m²/s] ρ = Feststoffdichte [kg/m³]

R_p = retardierte Porendiffusion [-] α_k = Kapazitätsfaktor [-]

K_{dp} = Verteilungskoeffizient Schadstoff – Partikel [m³/kg]

Aus Gl. 54 ergibt sich ein Maß für die retardierte Porendiffusion R_p (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002). Der Kapazitätsfaktor α_k , der das Aufnahmevermögen eines Partikels an gelösten und sorbierten Schadstoffkonzentrationen beschreibt, lässt sich nach Gl. 55 darstellen (SUSSET 2004).

Für lange Zeiten (Fourier-Zahl [-]: $D_{app} * t_k / r^2 > 0,05$) können die höheren Glieder ($n > 1$) der Reihenentwicklung (Gl. 52) vernachlässigt werden. Die Damköhler-Zahl ist in diesem Fall durch eine Langzeitapproximation abschätzbar (FÖRSTNER & GRATHWOHL 2002, GRATHWOHL 1998) (Gl. 56). Für kurze Zeiträume (Fourier-Zahl $< 0,15$) gilt für die Ermittlung der Damköhler-Zahl nach GRATHWOHL (1998) & SUSSET (2004) die in Gl. 57 dargestellte Kurzzeitapproximation.

$$\text{Gl. 56} \quad D_{a,Partikel} = \frac{(l / v_a)}{1 / \frac{-\ln(6 / \pi^2)}{t_k} + \pi^2 * \frac{D_{app}}{r^2}} \quad \text{Langzeitapproximation}$$

Mit: $t_k = l / v_a$ = Kontaktzeit Partikel / Wasser [s] l = Länge der Bodensäule [m]

Gl. 57

$$D_{a,Partikel} = \frac{(l/v_a)}{1 / \left[\frac{-\ln \left[1 - 6 * \sqrt{\frac{D_{app}}{r^2 * \pi}} * t_k \right]}{t_k} \right]}$$

Kurzzeitapproximation

Bei Damköhler-Zahlen > 100 und der Annahme eines linearen Sorptionsmodells kann sich auf Grund der im Vergleich zur Reaktionszeit großen Transportzeit ein Gleichgewicht zwischen den Schadstoff beladenen Partikeln und dem Umgebungsmedium einstellen (BOLD 2004, JENNINGS & KIRKNER 1984). Der intrapartikel gebundene Schadstoff hat ausreichend Zeit, um aus dem Partikel heraus zu diffundieren. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser benötigen die Schadstoffe eine zunehmend längere Zeit, um aus den Partikeln heraus zu diffundieren. Es stellt sich im Vergleich zu kleineren Partikeldurchmessern bei gleich bleibender Transportgeschwindigkeit der Partikel im Sickerwasser kein Gleichgewicht ein. Nach BOLD (2004) muss die Sorptions-/ Desorptionskinetik der Partikel-Schadstoffwechselwirkung für Damköhler-Zahlen zwischen 0,01 und 100 betrachtet werden. Hochsorptive Schadstoffe werden unter starken Ungleichgewichtsbedingungen nahezu vollständig intrapartikel mit den mobilen Partikeln im Sickerwasser zum Ort der Beurteilung transportiert. Bei Damköhler-Zahlen $< 0,01$ tritt ein entkoppelter Transport auf. Dies bedeutet, dass die partikelgebundenen Schadstoffe vollständig zum Ort der Beurteilung gelangen können. Die Transportzeit dominiert hierbei so stark, dass innerhalb der Sickerstrecke keine Diffusion der Schadstoffe aus den Partikeln heraus möglich ist.

Der Partikeltransport erfolgt auf Basis der pdf-Funktion entlang des Strömungsfeldes der Stromröhren (BOLD 2004). Die Einzelprozesse der Partikelabscheidung der ungesättigten Zone werden hierbei nicht berücksichtigt. Eine Partikelabscheidung kann lediglich durch die Eingabe eines Filterfaktors simuliert werden. Dieser Filterfaktor ist auf Grund der zeitlichen Modelldiskretisierung als λ [1/s] definiert. Der Filterfaktor stellt dabei ein Maß für die Auswirkungen der Gesamtheit aller in der ungesättigten Zone an der Abscheidung von Partikeln beteiligten Prozesse dar. Eine Ermittlung der Partikelabscheidung auf Grund der Implementierung dieser Einzelprozesse ist mit dem Modell SMART nicht möglich. Der unter gegebenen Randbedingungen resultierende Filterfaktor ist anhand des Modells nicht zu berechnen. Er muss in zuvor durchgeführten Versuchsreihen zum ungesättigten Partikeltransport ermittelt werden.

Filterfaktoren für typische Kombinationen von hydraulischen und hydrochemischen Randparametern wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt, und können in eine weitere Modellierung miteinbezogen werden (vgl. Kapitel 6). Als weitere partikelrelevante Parameter können die Partikelgröße, Partikelkonzentration sowie die Partikellithologie inklusive Verteilungskoeffizienten definiert werden. Diese wirken sich jedoch lediglich auf die Sorptionswechselwirkung Schadstoff / Partikel, nicht aber auf den Partikeltransport aus. Eine detaillierte Beschreibung der Einzelprozesse und weitere Informationen zur Modelltheorie sind in BOLD (2004) dargestellt.

5. Methodik

5.1. Labortestverfahren

Für die Quantifizierung des partikulären Rückhaltevermögens von Böden wurde im Rahmen dieser Arbeit ein geeignetes Labortestverfahren entwickelt. Der Aufbau der verwendeten Säulenversuchsanlage ist in Abb. 16 dargestellt.

Die Säulenversuchsanlage besteht weitestgehend aus PVC-Materialien. Für die Versuchsreihen mit dem organischen Schadstoff Phenanthren kamen Edelstahlsäulen, Schläuche aus Viton sowie Abläufe aus Glasmaterialien zum Einsatz. Die Säulen haben eine Länge von 0,30 m und einen Durchmesser von 0,10 m. Die Füllhöhe des Substrates beträgt 0,20 m. Der ungesättigte Fluss und somit möglichst naturnahe Verhältnisse werden durch eine Beregnung der Säulen simuliert. Die Beregnung erfolgt dabei über 37 hypodermische Nadeln (Braun Sterican 0,4 x 12 mm). Die Partikel-/Schadstoffdosierung erfolgt über einen Bypass. Die dosierten Partikel wurden zuvor mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methoden hinsichtlich ihrer Partikeleigenschaften und ihrer Konzentration charakterisiert. Mittels einer peristaltischen Pumpe wurden verschiedene Beregnungsintensitäten und -intervalle simuliert. Am Säulenauslauf dräniert das Sickerwasser frei gegen Atmosphärendruck. Das üblicherweise bei ungesättigten Säulen durchgeführte Anlegen eines für die Bodenzone typischen Potentials ist hier nicht möglich. Für dieses Verfahren wäre es erforderlich, am Säulende eine Membranplatte einzufügen, die jedoch eine Filterwirkung auf die zu untersuchenden kolloidalen Partikel hätte. Um eine Erosion des Sedimentes zu verhindern, wurde am Säulende ein Nylonnetz eingefügt. Die Proben werden in Fraktionensammlern zeitaufgelöst gesammelt und anschließend mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methoden analysiert. Parallel zu den Versuchen wurde bei verschiedenen Versuchsreihen eine gravimetrische Wassergehaltsbestimmung durchgeführt. Anhand von Vorversuchen wurde die Eignung der konzipierten Versuchsanlage für die gegebenen Fragestellungen belegt und die Sensitivität des entwickelten Verfahrens festgestellt.

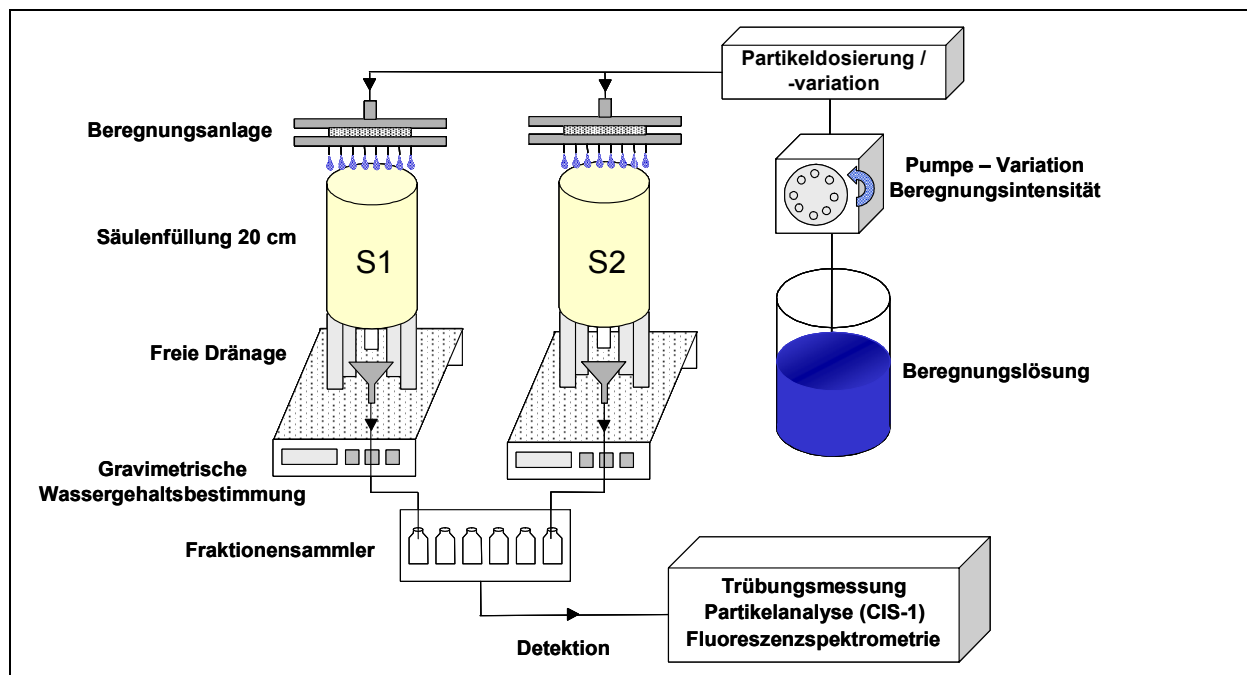


Abb. 16 Ungesättigtes Labortestverfahren

5.2. Analytik

Zur Charakterisierung der Säulenmaterialien und der natürlichen und künstlichen Partikel sowie zur Partikeldetektion wurden verschiedene analytische Methoden angewendet. Die Messprinzipien, die den jeweiligen Methoden zu Grunde liegen, sowie die verwendeten Gerätetypen sind nachstehend aufgeführt.

Charakterisierung Partikel und Schadstoffe

Die Charakterisierung und Analyse der verwendeten Partikel- bzw. Schadstoffstammlösungen und die Detektion der Partikel am Säulenauslauf erfolgte in Abhängigkeit der jeweiligen Versuchsreihen mittels Trübungsmessung, Partikelgrößenanalyse, Fluoreszenzspektroskopie, Gaschromatographie, Zetapotenzialmessung, Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes sowie der Feldemissionsmikroskopie.

Trübungsphotometer

Die Trübungsmessung erfolgte über ein NEPHLA-Trübungsphotometer, Typ: LPG 239 der Firma Dr. Lange. Dabei wird ein Trübungswert einer flüssigen Probe nach dem Prinzip der 90°-Streulichtphotometrie ermittelt (Wellenlänge 860 nm). Die Trübung einer Probe wird in der Einheit FNU (Formazine Nephelometric Unit) angegeben. Eine Kalibrierung des Gerätes erfolgt anhand eines Formazinstandards (nach DIN EN 27027 / ISO 7027) bereits beim Hersteller und ist dauerhaft kalibrierungsfrei. Das Gerät deckt einen Messbereich von 0,001 – 1000 FNU ab. Das Messergebnis stellt einen Mittelwert aus 64 Einzelmessungen dar. Eine Umrechnung von FNU in einen Feststoffgehalt [mg/l] erfolgt über die Kombination einer Trübungsmessung der Probe und einer gravitativen Bestimmung des Feststoffgehaltes mittels Filtration. Ein Vergleich dieser beiden Verfahren erlaubt die direkte Umrechnung von FNU in einen Feststoffgehalt für Partikel einer bestimmten mineralogischen Zusammensetzung. Für Tonpartikel gilt, dass 1 FNU in etwa 1 mg/l Feststoffgehalt einer Probe entsprechen (HOFMANN 1998).

Partikelgrößenanalyse (CIS-1)

Bei der Partikelgrößenmessung mit dem CIS-1 (Computer Inspection System) der Firma L.O.T. GALAI wird ein Laserstrahl in einer Messzone fokussiert. Mittels eines rotierenden Prismas wird der Fokuspunkt auf einer Kreisbahn bewegt. Überstreicht der Fokuspunkt einen Partikel, so erfolgt eine Abschattung des Lichtes hinter dem Partikel. Diese Intensitätsänderung wird von einer Fotodiode aufgenommen und als Messsignal dargestellt ("time-of-transition" Prinzip). Dabei wird die Anzahl der Signale als Konzentration und die Dauer der Abschattung als Maß für die Partikelgröße des betreffenden Partikels registriert. Mit dieser Methode können Partikel ohne Aufbereitung der Probe bis zu einer minimalen Größe von 0,5 µm gemessen werden. Der in dieser Arbeit verwendete Messbereich 0,5-60 µm erlaubt eine Auflösung der einzelnen Partikelgrößenklassenbereiche bis zu einem Bereich von 0,2 µm. Die Messungen erfolgten mittels eines GCM-1 Zellenmoduls. In dieser Messzelle werden Einzelküvetten verwendet (Kartell dispool 1060 Microcuvettes Polystyrol, Lichtweg 10 mm). Um ein Absedimentieren zu verhindern, wurden die Partikel mittels eines Magnetrührers in Suspension gehalten.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie wurde sowohl für die Analyse der Tracerversuche als auch zur Detektion der mit Uranin dotierten Polystyrolpartikel verwendet. Auch die Analyse der

Phenanthren-Versuche erfolgte zum Teil spektroskopisch. Bei der Fluoreszenz eines Stoffes handelt es sich Emissionslicht, das bei einem Elektronenübergang von dem angeregten Singulettzustand in den niedrigsten Elektronengrundzustand entsteht. Fluoreszenz tritt im Unterschied zur Phosphoreszenz nur während der Anregung des Moleküls auf. Die Intensität der Fluoreszenz hängt neben der Intensität des anregenden Lichts von der Fluoreszenzausbeute ab (OTTO 1995). In höheren Konzentrationsbereichen sowie in Anwesenheit weiterer partikulärer Feststoffphasen kann es zu Auslöschungseffekten (Quenching) kommen. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein Gerät von Hitachi (Typ: F-2500) verwendet. Für die Uranin- und Partikel-Analytik wurden die folgenden Wellenlängen und Randparameter verwendet: Extinktion 491 nm, Emission 513 nm, Schlitzweite 5 nm. Die Phenanthrenmessungen erfolgten bei einer Extinktions- und einer Emissionswellenlänge von 261 nm und 348 nm bei einer Schlitzweite von 2,5 nm. Die Messungen erfolgten im 90°-Winkel mit Einzelacrylküvetten der Fa. Sarstedt (10 x 10 x 48 mm). Die Anregung erfolgte über eine Xenon-Lampe. Das emittierte Licht wurde über einen Photomultiplier detektiert.

Gaschromatographie

Die Analytik des verwendeten organischen Schadstoffs Phenanthren erfolgte neben der fluoreszenzspektroskopischen Bestimmung mittels eines Gaschromatographen (GC-MS) an der Universität Tübingen, Arbeitsgruppe Angewandte Geologie. Es wurde hierbei ein Gaschromatograph sowie ein Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard verwendet (Hewlett Packard HP-6890 Series Model G 1530/A, Hewlett Packard Mass Selective Detector 5973 A). Nach der Injektion der mit einem internen Phenanthrenstandard versetzten Probe in den Gaschromatographen wird diese vaporisiert und wandert durch die Trennsäule des Gaschromatographen (Jw-Scien Db 5: Länge 30 m, Durchmesser 250 µm, Filmdicke 0,25 µm, Arbeitstemperatur 325°C, Flussrate 1,0 ml/min). Als Trägergas wurde Helium verwendet. Nach der chromatographischen Auftrennung der Probe in der GC-Säule in die Einzelkomponenten gelangen diese zeitlich versetzt in das Massenspektrometer. Hier werden die Einzelkomponenten in Folge eines Ionisationsprozesses in Ionenfragmente aufgespalten und entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung in einem Analysator aufgetrennt (SCHWEDT 1996).

Zetapotenzial

Die Zetapotenzial-Bestimmungen erfolgten am Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Karlsruhe (Gerät: Brookhaven BI-90), an der TU Hamburg-Harburg (Gerät: Malvern Zetasizer 2000) sowie am IfW, Schwerte (Gerät: Malvern Zetasizer 4). Das Zetapotenzial wird stellvertretend für das Oberflächenpotenzial gemessen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und eines vorhandenen Potentialgradienten bewegen sich die geladenen Partikel relativ zu einer stationären Lösung (Elektrophorese) (STUMM & MORGAN, 1996). Dabei ist ihre Beschleunigung proportional zum elektrischen Feld und zur Ladung der Partikel. Durch die Bewegung der Partikel erfolgt eine Streuung von einfallendem Laserlicht. Die Frequenz des Lichtes ist dabei auf Grund des Dopplereffektes in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit verschoben. Das Streulicht wird mit einem Photomultiplier detektiert und in eine Korrelationsfunktion überführt. Mittels einer Fouriertransformation kann die Korrelationsfunktion in ein Frequenzspektrum umgerechnet werden. Ein optischer Modulator ermittelt das Vorzeichen der Partikelladung (HOFMANN 1998).

Kohlenstoffbestimmung

Die Bestimmung des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes (Total Organic Carbon) der huminstoffhaltigen Partikelsuspensionen erfolgte mittels eines High TOC-II der Firma Elementar. Die organischen Kohlenstoffverbindungen werden dabei oxidiert und die Adsorption der Infrarotstrahlung durch das entstandene Kohlendioxid gemessen. Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes an Feststoffen erfolgte am Forschungsinstitut Glas & Keramik (FGK), Höhr-Grenzhausen. Zur Analyse wurde ein Eltra-Infrarotanalysator CS-800 verwendet. Das Messprinzip dieses Verfahrens beruht auf der Analyse der bei der Probenverbrennung entstehenden Verbrennungsgase mittels Infrarotabsorption. Durch Zufuhr von Sauerstoff, der zugleich als Trägergas dient, werden die in der Probe enthaltenen Kohlenstoffanteile bei Verbrennungstemperaturen zwischen 1250°C und 1400°C zu CO₂ oxidiert. Die Durchflussmenge liegt konstant bei 180 l/h.

Feldemissionsmikroskop

Die Messungen der zuvor mit Kohlenstoff bedampften Proben wurden an einem Gerät der Firma LEO, Typ: 1530 Gemini (Wolfram-Schottky-Kathode) durchgeführt. Der Druck in der Probenkammer betrug $1 \cdot 10^{-6}$ bar. Die Beschleunigungsspannung lag bei 1 kV. Zur Analytik wurde eine EDX (*energiedispersive Röntgenspektroskopie*) verwendet.

Charakterisierung der Bodensubstrate

Zur Charakterisierung der eingebauten Säulenmaterialien bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Oberfläche wurden Röntgendiffraktometrie, Röntgenfluoreszenzanalysen sowie BET-Messungen durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der strukturabhängigen Beugung von Röntgenstrahlen. Die hier verwendete Pulverdiffraktometrie liefert Röntgendiffraktionsmuster zu den in der Probe enthaltenen kristallinen Strukturen. Diesen können Mineralverbindungen zugeordnet werden. Beim Eindringen des Röntgenstrahls in das Pulver sind eine ausreichende Menge der Teilchen in der Position angeordnet, in der die Bragg'sche Gleichung in Bezug auf die Reflexion an den verschiedenen möglichen Netzebenenabständen erfüllt ist. Durch die Anregung der Probe mit einer monochromatischen Strahlung wird ein Beugungsmuster erzeugt. Anhand der berechneten Netzebenenabstände erfolgt eine empirische Identifikation des Kristalls aus Pulverdiffraktionsdateien (OTTO 1995). Die röntgendiffraktometrische Messung der Tonpartikel erfolgte am Institut für Geowissenschaften Abteilung Geochemie an einem Gerät der Fa. Seiffert, Typ XRD 3000 TT (Cu-K_α-Röhre).

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Röntgenemission gemessen, die durch die Anregung der Probe durch Röntgenstrahlen entsteht. Das Auftreffen des Röntgenstrahls auf die Probe verursacht eine Entfernung von Elektronen aus den inneren Elektronenschalen und die Wiederbesetzung der Leerplätze durch Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen. Dabei wird eine charakteristische Fluoreszenzstrahlung emittiert. Die Wellenlänge der K_α-Strahlung hängt nach dem Moseley'schen Gesetz von der Ordnungszahl des Elementes ab (SCHWEDT 1996). Somit können mit dieser Methode durch die Herstellung von Glas- und Pulvertabletten sowohl Haupt- als auch Spurenelemente in einer Probe identifiziert werden.

Die Messungen erfolgten am Institut für Geowissenschaften Abteilung Geochemie (Gerät: Philips, PW 1404).

BET

Die Oberflächenbestimmung der Materialien der Säulenfüllungen erfolgte mit dem Gerät Quantachrome, NOVA 1200. Dieses Gerät beruht auf dem Messprinzip der Adsorptionisotherme einer Polyschichtadsorption von flüssigem Stickstoff an der Kornoberfläche (Isotherme nach Brunauer, Emmett und Teller). Die BET-Isotherme stellt eine Erweiterung der ursprünglichen Vorstellungen von Langmuir für die Monoschichtadsorption auf die Polyschichtadsorption von Gasen an Festkörperoberflächen dar (DÖRFLER 2002).

5.3. Bodensubstrate

Für die Versuchsreihen wurden insgesamt 11 in Korngröße und Material verschiedene Substrate für die Säulenfüllungen verwendet (Tab. 1). Das 1 mm Filterkies Substrat wurde auf Grund der hohen Anzahl der Versuchsreihen, die mit diesem Material durchgeführt wurden, in mehrere Säulen eingebaut.

Tab. 1 Übersicht der hydraulischen Parameter der Substrate der Säulenfüllungen

SÄULE	MATERIAL	d ₁₀ [mm]	d ₆₀ [mm]	U	n _{gesamt}	LAGERUNGSDICHTE [g/cm ³]	OBERFLÄCHE [m ² /g]
S1	Glasperlen	0.33	0.35	1.1	0,34	1,43	0,43
S2	Filterkies	0.5	0.5	1	0,35	1,45	0,17
S3	Glasperlen	0.23	0.25	1.1	0,18	1,54	0,48
S5	Rheinkies	2	2	1	0,38	1,58	n.b.
S6	Rheinkies	4	4	1	0,39	1,58	n.b.
S7	Quarzsand, inert (QSi)	0.09	0.45	5.1	0,4	1,44	n.b.
S8	Rheinkies	8	8	1	0,32	1,44	n.b.
S9	Filterkies	1	1	1	0,33	1,37	0,11
S10	Filterkies	1	1	1	0,39	1,60	0,11
S11	Mischmaterial, sorptiv (MMs)	0.2	4	23.5	0,17	1,88	n.b.
S12	Sand, sorptiv (Ss)	0.1	0.5	5.2	0,36	1,63	0,81
S13	Kies, sorptiv (Ks)	2.1	2.8	1.3	0,41	1,65	n.b.
S15	Filterkies	1	1	1	0,40	1,41	0,11
S16	Filterkies	1	1	1	0,39	1,44	0,11

Mit: d₁₀ bzw. d₆₀ = Korngrößen bei 10 % bzw. 60 % Gewichtsanteil der Kornsummenkurve [mm]

U = Ungleichförmigkeitszahl [-] n_{gesamt} = Gesamtporosität [-]

Tab. 2 RFA-Elementverteilung der Substrate der Säulenfüllungen [g/kg]

MATERIAL	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Ka	Ti	P
Filterkies 0,5 mm	381	2,12	0,172	n.n.	n.n.	0,14	n.n.	2,12	0,24	0,02
Filterkies 1 mm	465	1,75	0,17	n.n.	n.n.	0,21	n.n.	1,58	0,24	0,02
Rheinkies	368	8,87	4,37	0,23	1,57	55,3	1,97	4,32	0,66	0,11
Quarzsand, inert (QSi)	460	1,64	0,31	n.n.	n.n.	0,14	n.n.	0,42	0,90	0,02
Mischmaterial, sorptiv (MMs)	255	11,4	7,10	0,46	12,8	140	3,19	3,07	1,44	0,13
Sand, sorptiv (Ss)	269	11,8	6,12	0,39	11,5	130	3,41	3,57	1,14	0,13
Kies, sorptiv (Ks)	251	11,2	7,38	0,46	12,1	145	3,12	2,57	1,38	0,15

Die Füllhöhe des Materials betrug in den Säulen durchgängig 0,2 m. Die Säulenmaterialien inerten Quarzsand (QSi), Mischmaterial sorptiv (MMs), Sand sorptiv (Ss) sowie Kies sorptiv (Ks) wurden im Rahmen des Kooperationsverbundes (vgl. Abschnitt 1.2) von den Projektteilnehmern bereitgestellt und für die jeweiligen Fragestellungen verwendet. Um das für den partikelgebundenen Schadstofftransport relevante Korngrößenspektrum abzudecken, wurden die Untersuchungen um weitere Substrate ergänzt. Vor dem Beginn der eigentlichen Versuchsreihen wurden anhand von Tracerversuchen, Siebungen, gravimetrischen Messungen und BET-Analysen die hydraulischen und kornspezifischen Grundparameter der Säulen ermittelt (Tab. 1).

Bei der Auswahl der Materialien wurde darauf geachtet, dass diese sich weitestgehend hydrochemisch neutral verhalten. Dies war notwendig, um eine Überlagerung hydraulischer und hydrochemischer Phänomene bei der Abscheidung von Partikeln zu vermeiden. Nach Abschluss der Versuchsreihen zum Partikeltransport in Abhängigkeit hydraulischer Parameter wurde der Einfluss der Hydrochemie anhand der Variation der Sickerwasserchemie untersucht. Die Hauptelementverteilungen der einzelnen Substrate wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt, und sind in Tab. 2 dargestellt. Bei den Filterkiesen, dem Rheinkies sowie dem inerten Quarzsand dominiert Silizium in der Elementverteilung. In den Materialien MMs, Ss und Ks sind höhere Gehalte an Kalzium festzustellen.

5.4. Modellpartikel

Es wurden für die Versuche Partikel aus verschiedenen Materialien verwendet. Zum einen wurden künstliche Polystyrolpartikel (Fa. Polysciences) der Größenklassen 0,05 μm , 0,2 μm , 0,5 μm , 1 μm , 2 μm , 6 μm , 20 μm und 90 μm eingesetzt (Dichte 1,05 g/cm³). Diese mit Uranin dotierten Partikel wurden, da sie sehr einfach und eindeutig am Fluoreszenzspektrometer zu identifizieren sind, für eine Vielzahl der Versuche als Standardpartikel verwendet. Des Weiteren kamen natürliche Partikel aus Ton zum Einsatz.

Bei der Herstellung der Partikelsuspensionen wurde das zerkleinerte Ausgangsmaterial mit deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Von dieser Suspension wurde nach Erreichen eines konstanten Trübungswertes die für die Versuche verwendete PartikelstammLösung abpipettiert. Die Detektion der künstlichen Polystyrolpartikel erfolgte über Fluoreszenzspektrometrie sowie Trübungsmessung.

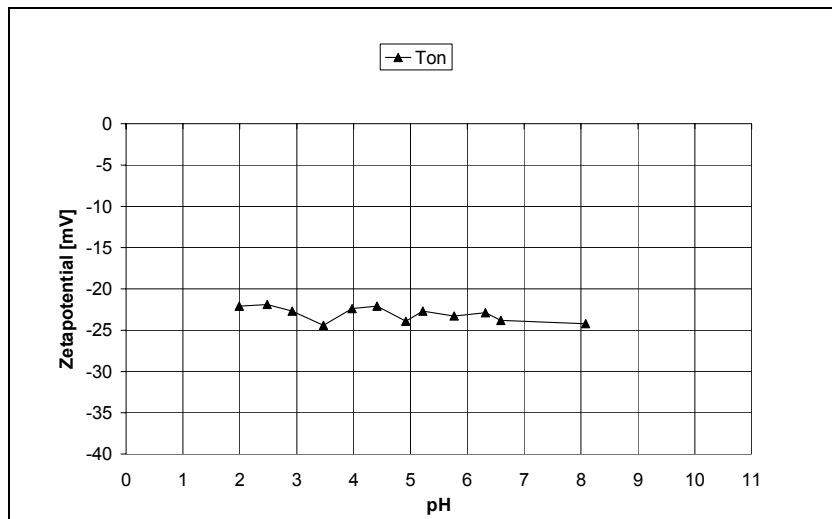


Abb. 17 Zetapotenziale der verwendeten natürlichen Tonpartikel bei variierenden pH-Werten

Abb. 17 sind die Zetapotenziale der Tonpartikel bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Die Bestimmung des C_{org} -Gehaltes der Tonpartikel wurde am Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe - Glas & Keramik, Höhr-Grenzhausen (Gerät: Eltra-Infrarotanalysator CS-800) durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Tonpartikel hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass es sich bei dem Ton um einen smektitischen Kaolinit mit deutlichen Kalzitanteilen handelt.

Tab. 3 Zetapotenzial und C_{org} -Gehalte der verwendeten künstlichen und natürlichen Partikel

PARTIKELART	ZETAPOTENZIAL [mV]	C_{org} [Gew. %]
POLYSTYROL 0,05 μm	-44,2	-
POLYSTYROL 0,2 μm	-40,4	-
POLYSTYROL 0,5 μm	-39,2	-
POLYSTYROL 1 μm A	-33,9	-
POLYSTYROL 1 μm B	-36,7	-
POLYSTYROL 2 μm	-25,0	-
POLYSTYROL 6 μm	-27,7	-
POLYSTYROL 20 μm	-16,3	-
POLYSTYROL 90 μm	-39,7	-
TON (pH 6,75)	-16,5	4,13

In Kooperation mit der Gruppe Prof. Sauter / Dr. Licha, Universität Göttingen konnten Aufnahmen der Partikel am Feldemissionsmikroskop (Gerät: LEO 1530 Gemini) gemacht werden. Hierbei sind die ideale Kugelform der Polystyrolpartikel sowie die plattige Form der Tonpartikel zu erkennen (Abb. 18).

Die natürlichen Partikel wurden mit dem CIS-1 sowie ebenfalls mit dem Trübungsphotometer gemessen. Die verschiedenen Partikeltypen wurden auf ihren C_{org} -Gehalt bzw. auf ihre Oberflächeneigenschaften (Zetapotenzial) hin untersucht (Tab. 3).

Das gemessene Zetapotenzial der Polystyrolpartikel bezieht sich auf eine Suspension in deionisiertem Wasser (pH 7). In

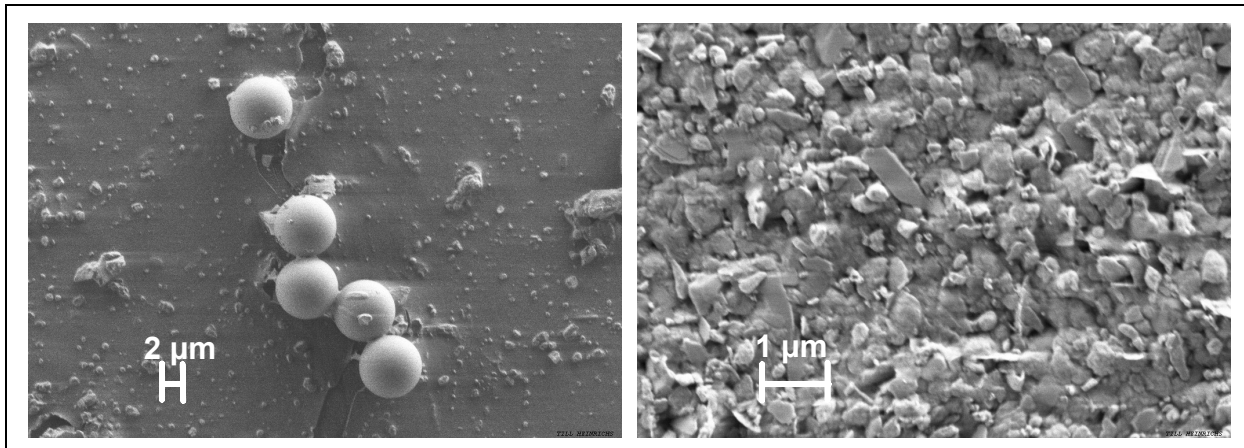


Abb. 18 Bilder künstlicher und natürlicher Partikel: links: 6 μm Polystyrolpartikel, rechts: Tonpartikel

6. Laborversuche zum Transport und zur Abscheidung von Partikeln im Boden

Der Transport und die Abscheidung von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone werden, wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, von zahlreichen Faktoren beeinflusst. In den folgenden Abschnitten 6.1 bis 6.4 wurde das Augenmerk dabei zunächst auf die Auswirkungen hydraulischer Parameter auf die Partikelverlagerung gelegt. Mittels der in Abschnitt 5.1 beschriebenen ungesättigten Säulenversuchsanlage wurden die Auswirkungen der Variation der Parameter d_{10} -Wert der Bodenmatrix, Partikelgröße, Oberflächenspannung und Beregnungsintensität auf den Partikeltransport untersucht.

6.1. Einfluss des d_{10} der Bodenmatrix

In der ungesättigten Bodenzone ist eine breite Variation an Bodentypen anzutreffen, die sich sowohl in ihren hydraulischen als auch in ihren hydrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Diese Bodentypen können somit in unterschiedlicher Weise Einfluss auf den partikelgebundenen Schadstofftransport nehmen. In dieser Versuchsserie wurde der Einfluss einer Variation des wirksamen Korndurchmessers der Böden auf den Filterfaktor von Polystyrolpartikeln untersucht. Dazu wurden Säulenfüllungen unterschiedlicher Korndurchmesser verwendet, die sich vom Feinsandbereich ($d_{10} = 0,09$ mm) bis zum Kiesbereich ($d_{10} = 8$ mm) erstreckten. Böden mit Korndurchmessern im Schluff- bzw. Tonbereich weisen auf Grund der geringen Porenraumradien einen sehr hohen Abscheidegrad gegenüber Partikeln auf. Dennoch kann auch in diesen Substraten ein Partikeltransport durch die Ausbildung präferentieller Fließwege begünstigt werden.

Die ausgewählten Substrate bestehen zum Teil aus Filterkiesen/-sandem (vgl. Tab. 1). Diese weisen einen hohen Gleichförmigkeitsgrad auf. Darüber hinaus wurden Materialien verwendet, die im Zuge des Projektverbundes "Entwicklung und Validierung eines Modells zur Abschätzung der Stoffkonzentrationen am Beurteilungsort" ausgewählt wurden. Diese Substrate besitzen unterschiedliche Gleichförmigkeitsgrade.

In der im Folgenden beschriebenen Versuchsserie wurde als Beregnungslösung deionisiertes Wasser verwendet, um naturnahe Ionenstärken des Sickerwassers zu simulieren (vgl. Abschnitt 3.3). Die Beregnungsintensität betrug 36 mm/h. Dies entspricht einem Starkregenereignis. Die verwendeten fluoreszierenden Polystyrolpartikel hatten einen Durchmesser von 1 μm . Auf Grund ihres Zetapotenzials von -34 mV kann von einer Stabilität der Partikel gegenüber dem Substrat und der Partikellösung selbst ausgegangen werden. Die Abscheidegrade der als Peakinjektion dosierten Partikel wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie ermittelt. Durch Berücksichtigung der Länge der Substratfüllung konnten aus den Abscheidegraden nach Gl. 18 die Filterfaktoren berechnet werden.

Die Durchbruchkurven der Einzelversuche zeigen, dass in den grobkörnigeren Säulenfüllungen ($d_{10} = 8$ mm bis 1 mm) die Partikel bei gleicher Beregnungsintensität ähnliche Verweilzeiten besitzen (Abb. 19). Die Durchbruchkurven gleichen sich in ihrer Form.

Dagegen zeigen sich bei den Verweilzeiten der Partikel in den feinkörnigeren Sanden ($d_{10} = 0,5$ mm bis 0,09 mm) deutliche Unterschiede. Die Partikel werden hier wesentlich langsamer transportiert. Ein Vergleich der ermittelten Filterfaktoren zeigt eine deutliche Zweiteilung in den Ergebnissen (Abb. 20). Die Partikel erreichen in den feinkörnigeren Substraten durchgängig sehr hohe Filterfaktoren zwischen 12 und 23. In den Kiesen werden die Partikel in einem sehr viel geringeren Maße abgeschieden. Die Filterfaktoren liegen hier bei Werten zwischen 3 und 4. Obwohl diese Versuchsserie ein breites Korngrößenspektrum an Säulen-

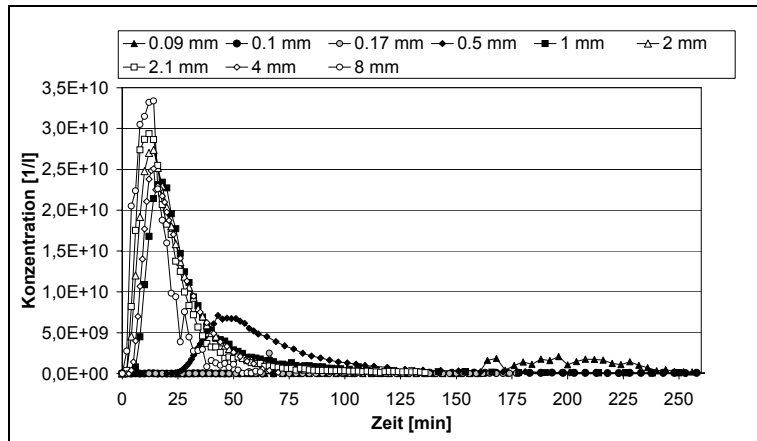


Abb. 19 Partikeldurchbruchskurven der 1 µm Polystyrolpartikel bei variierendem d_{10} der Säulenfüllung (Beregnung 36 mm/h)

füllungen abdeckt, fällt auf, dass jedoch lediglich zwei Filterfaktorbereiche vorhanden sind. Dies lässt den Schluss zu, dass neben dem d_{10} -Wert des Substrats ein weiterer Einflussfaktor eine signifikante Rolle bei der Beurteilung von partikulären Abscheidegraden spielt. Der Wassergehalt und in diesem Zusammenhang auch das Fließregime sind hier von zentraler Bedeutung.

In den feinkörnigeren Substraten herrschen im Vergleich zu den grobkörnigeren Kiesen deutlich andere Fließbedingungen. Hier dominiert ein Matrixfluss mit hohen Sättigungsgraden. Durch die längeren Verweilzeiten und durch den Fluss des Sickerwassers bis hin in den Feinporenbereich können Partikel in stärkerem Maße abgeschieden werden. In den Kies-Substraten können sich hingegen bei deutlich geringeren Sättigungsgraden verstärkt präferenzielle Wegsamkeiten in Form von Bodenfingern ausbilden, in denen ein schneller Transport der Partikel gewährleistet ist. Die potenzielle zur Partikelanlagerung zu Verfügung stehende Kontaktfläche Sickerwasser-Bodenmatrix ist hier deutlich reduziert. Durch die hier höheren Abstandsgeschwindigkeiten tritt ebenfalls eine Erhöhung der Scherkräfte auf, die auf die Partikel wirken. Dadurch wird eine Anlagerung ebenfalls erschwert.

Diese Theorie wird durch die gemessenen Wassergehalte und Sättigungsgrade unterstützt (Abb. 20). Hierbei weisen die feinkörnigen Substrate Wassergehalte zwischen 90 % und 35 % auf. Die Sättigungsgrade (Verhältnis effektiver Porosität zu Gesamtporosität) liegen bei über 50 %. Im Gegensatz dazu zeigen die gröberen Substrate deutlich geringere Wassergehalte und Sättigungsgrade (< 25 %). Daraus folgt unmittelbar eine geringere vom Sickerwasser benetzte Oberfläche der Bodenmatrix, die für die Partikelabscheidung zur Verfügung steht.

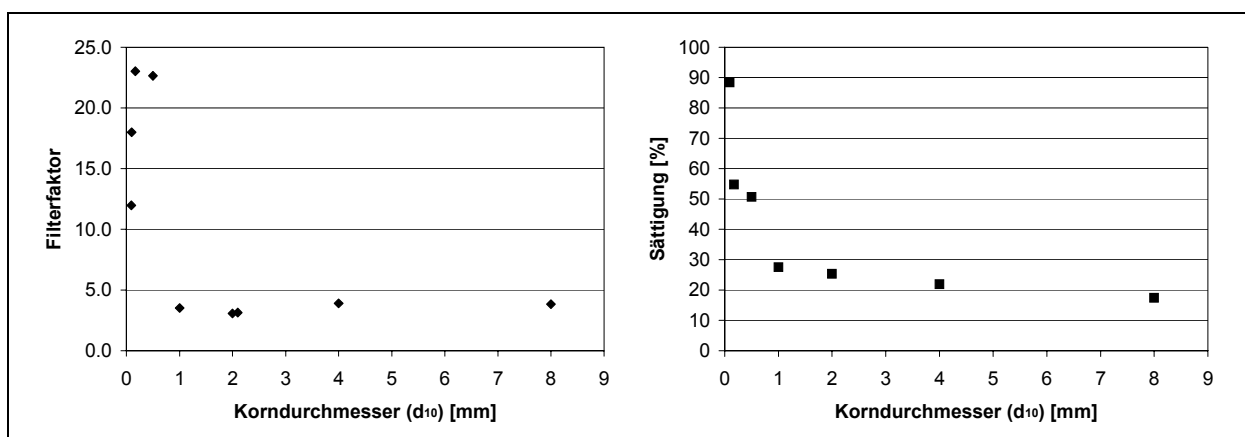


Abb. 20 Filterfaktoren der 1 µm Partikel (links) und Sättigungsgrade (rechts) in Abhängigkeit des d_{10} der Substrate (Beregnung 36 mm/h)

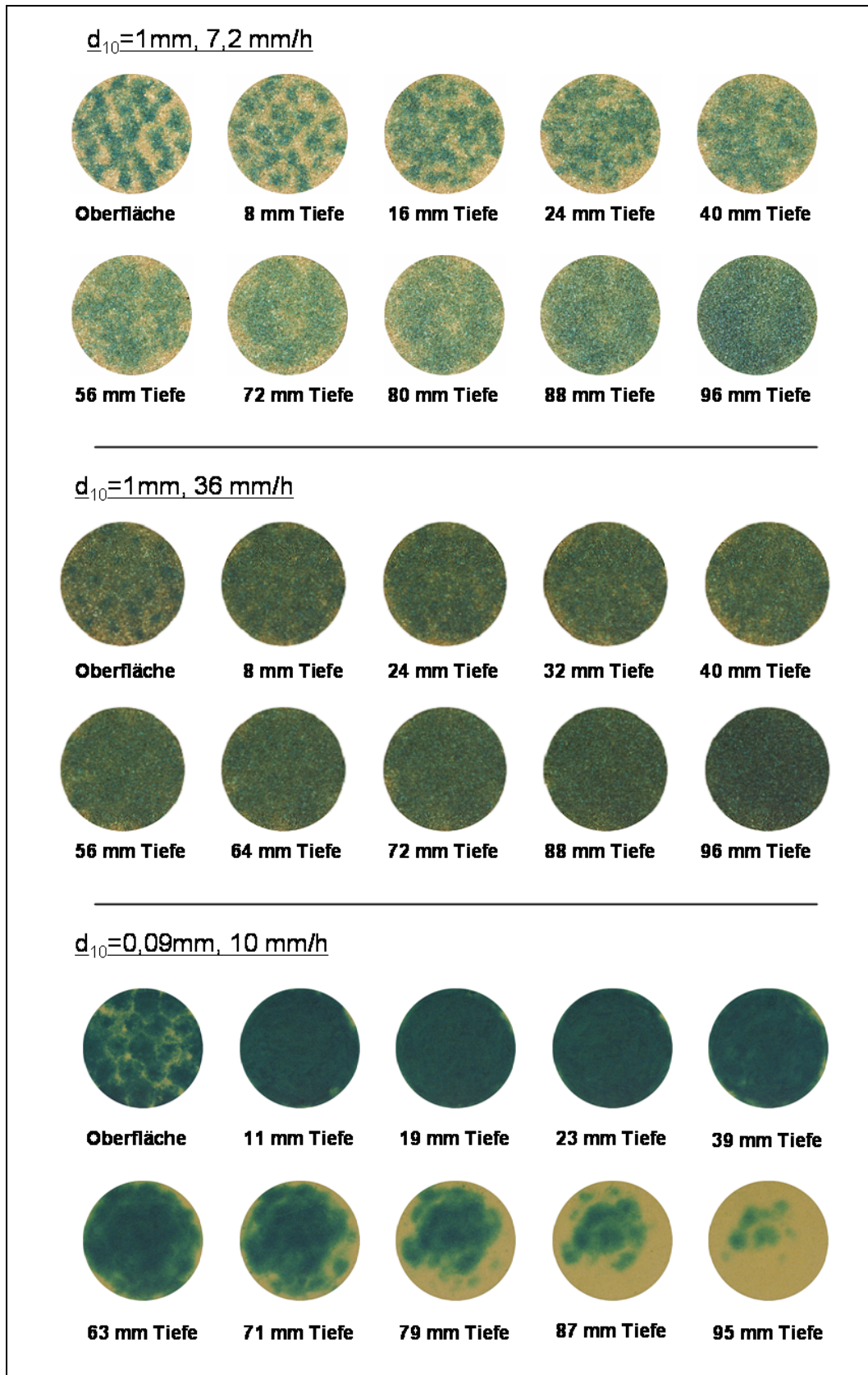


Abb. 21 Farbtacerexperimente bei verschiedenen Substraten und unterschiedlichen Beregnungsintensitäten (ROTH & VOGEL 2003, IUP Heidelberg)

Die Ausbildung unterschiedlicher Fließregime in den verschiedenen Substraten wurde in Kooperation mit der Gruppe Prof. Roth & Dr. Vogel, Universität Heidelberg anhand von Farbtacerexperimenten untersucht. In den Experimenten wurde die Ausbreitung eines

Farbtracers während eines ungesättigten Säulenversuches in einem Kiessubstrat ($d_{10}=1$ mm) und einem feinkörnigen Sand ($d_{10}=0,09$ mm) bei variierenden Beregnungsintensitäten beobachtet. Die Mächtigkeit der Säulenfüllung betrug 0,1 m. Auch hier zeigte sich, dass der 1 mm-Kies vor allem bei geringen Beregnungsintensitäten von 7,2 mm/h im oberen Säulendrittel deutlich diskrete Fließpfade ausbildet (Abb. 21). Ab einer Tiefe von 40-50 cm geht der präferenzielle Fluss in den Bodenfingern sukzessive in eine homogenere Infiltrationsfront über. Ein nahezu vollständiger Matrixfluss ist jedoch erst im Bereich des Säulenendes (~96 cm) erreicht. Dieser Prozess entwickelt sich umso schneller, je höher die Beregnungsintensität ist. Bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h sind nur im Bereich der oberen 1-2 cm diskrete Bodenfinger ausgebildet. Im weiteren Verlauf der Säule nähern sich die Fließbedingungen stark einem Matrixfluss an. Eine nahezu vollkommene Erfassung des Porenraums durch das Sickerwasser tritt im Bereich von 80-88 cm auf. Auf Grund der deutlich höheren Wassergehalte in diesem Experiment kann es allerdings während des Ausbaus aus dem Sprinkler sowie während des Einbaus zum Fotografieren bereits zu einer Umverteilung des Wassers und einer damit verbundenen Homogenisierung des Tracers gekommen sein. Hierin liegt möglicherweise eine Ursache für die nicht ganz so deutliche Ausbildung der erwarteten diskreten Fließpfade.

In dem feinkörnigeren Sand mit einem d_{10} -Wert von 0,09 mm zeigt sich im Gegensatz zu dem vorherigen Material bereits bei einer geringen Beregnungsintensität von 10 mm/h unmittelbar unter der Sedimentoberfläche, die selbst noch von der Einzelfärbung verschiedener Bereiche durch die Beregnung mit hypodermischen Nadeln geprägt ist, ein vollständiger Matrixfluss. Der Farbtracer konnte hier bereits mit dem Sickerwasser in den Feinporenbereich gelangen. Mit zunehmender Tiefe ist eine Konzentrierung des Sickerwasserflusses im zentralen Bereich der Säule zu beobachten. Das Farbtracerexperiment wurde nach Erreichen des ersten Farbsignals am Säulenende abgebrochen. Es wäre bei weiterer Versuchsdurchführung jedoch eine fortschreitende laterale Ausbreitung der Infiltrationsfront analog zu den oberen Säulenabschnitten zu erwarten gewesen. Der Sickerwasserfluss in diesem Substrat ist deutlich von einem homogenen Matrixfluss geprägt.

Diese Versuchsergebnisse zeigen in ihrer Gesamtheit den starken Einfluss des Wassergehaltes und des Fließpfades auf den Partikeltransport in der ungesättigten Zone. In Abhängigkeit des Bodensubstrates können starke Hystereseffekte den Partikeltransport durch

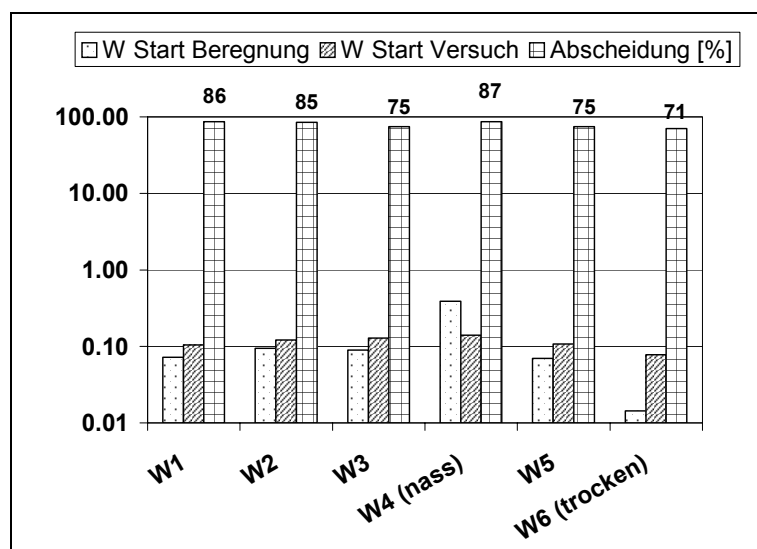


Abb. 22 Auswirkungen der Variation des Ausgangswassergehaltes eines 1 mm-Kiessubstrates (W = Wassergehalt)

variierende Wassergehalte zusätzlich beeinflussen (LENHART & SAIERS 2002). Unterschiedliche Ausgangswassergehalte resultieren in unterschiedlich entwickelten Fließsystemen innerhalb der Säule, die zu variierenden Filterfaktoren der Partikelabscheidung führen können. Dieser Effekt ist je nach Substrat unterschiedlich stark ausgebildet.

In einer Versuchsreihe wurde dieser Effekt näher an dem 1

mm-Kiessubstrat untersucht, da hier ein Schwerpunkt in der Verwendung innerhalb der Versuchsmatrix lag. Es zeigte sich dabei jedoch, dass die Hystereseeffekte in diesem Material nicht sehr stark ausgebildet sind. Trotz unterschiedlichster Ausgangswassergehalte der Säule, die von einer nahezu trockenen Säule (Versuch W6) bis hin zu einer zu Beginn der Beregnung aufgesättigten Säule (Versuch W4) reichen, stellen sich zu Beginn des Versuchs nach erfolgter ca. 18 stündiger Einregnungsphase vergleichbare Wassergehalte zwischen 0,08 und 0,14 ein (Abb. 22). Diese Variationsbreite in den Wassergehalten zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Abscheidegrade der Partikel. Sie reichen von 71 % bis 86 % und decken somit den versuchsbedingten Schwankungsbereich in den Ergebnissen ab, der im weiteren Verlauf dieses Abschnitts nochmals genauer betrachtet wird. Die Ergebnisse zeigen somit, dass bei diesem Substrat nicht mit einer starken Beeinflussung der Ergebnisse durch variierende Ausgangswassergehalte zu rechnen ist. Dennoch stellt dieser Aspekt für andere Substrate eine potenzielle Fehlerquelle bezüglich der ermittelten Partikelabscheidung dar. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen, wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche überwiegend unter gesättigten Randbedingungen und anschließender freier Dränage gestartet.

Ein Vergleich der ermittelten Einzelwerte der Filterfaktoren der unterschiedlichen Substrate, die innerhalb der zu Beginn dieses Abschnitts vorgestellten Versuchreihe ermittelt wurden, mit den entsprechenden Ergebnissen der Modellierung nach RAJAGOPALEN & TIEN (1976) zeigt, dass für die hier verwendeten 1 μm Partikel eine recht gute Übereinstimmung der Ergebnisse zu verzeichnen ist (Abb. 23). Die Modellierung nach YAO et al. (1971) unterschätzt die tatsächlichen Filterfaktoren um bis zu zwei Größenordnungen. Die scheinbare Zunahme der Filterfaktoren in der Modellierung nach RAJAGOPALEN & TIEN (1976) bei Verwendung des Substrates mit einem $d_{10} = 8 \text{ mm}$ ist auf eine Fehlbestimmung der Porosität zurückzuführen.

Nach BEDBUR (1989) muss für Lösungen mit einer Ionenstärke $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ eine Haftwahrscheinlichkeit von kleiner 1 angenommen werden. Eine Anlagerung der Partikel wird hier behindert. Aus Parallelversuchen wurde die aktuelle Haftwahrscheinlichkeit α_H der ungesättigten Säulenversuche ermittelt. Dabei wurde das Verhältnis zwischen der transportierten

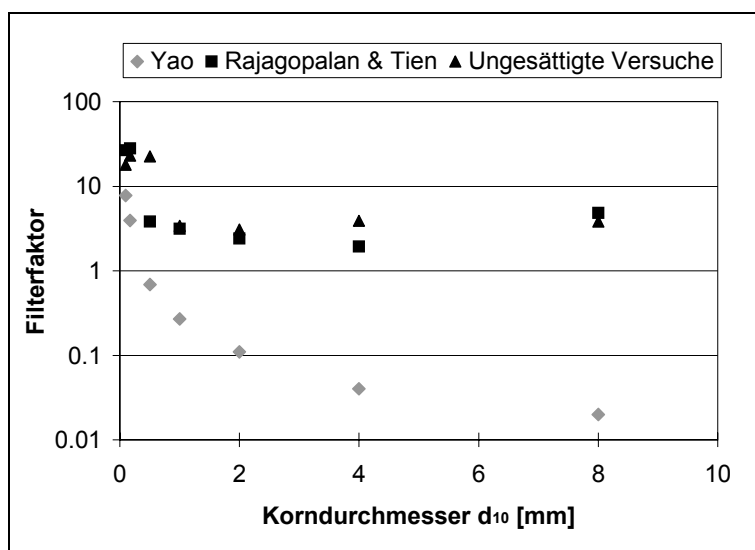


Abb. 23 Vergleich Modellergebnisse (Filtertheorie) mit den Ergebnissen aus ungesättigten Säulenversuchen (1 μm Partikel, Variation d_{10}) bei 36 mm/h

Partikelanzahl in einem Säulenversuch bei einer Haftwahrscheinlichkeit von $\alpha_H=1$ (CaCl_2 -Beregnungslösung mit Ionenstärke $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) und der transportierten Partikelanzahl in einem mit destilliertem Wasser durchgeführten Säulenversuch gebildet. Die Haftwahrscheinlichkeit α_H wurde mit 0,026 bestimmt. Dieser Wert wurde in die Modellierung mit einbezogen. Die geringere Haftwahrscheinlichkeit in den Experimenten beruht auf der wesentlich geringeren Ionenstärke der verwendeten Beregnungslösung im Vergleich zum Grundwasser. Die

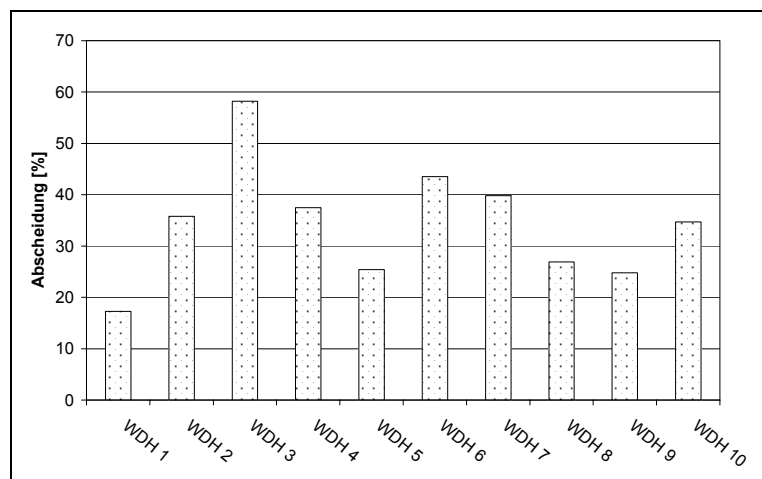


Abb. 24 Darstellung der Abscheidung von 1 µm Polystyrolpartikeln bei 10 Wiederholungsversuchen

Bei den Ergebnissen der ungesättigten Säulenversuche ist die Streubreite der Abscheidegrade bzw. Filterfaktoren speziell im Kiesbereich im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kritisch zu bewerten. Bei Wiederholungsversuchen, in denen zwischenzeitlich die Beregnungsanlage gegenüber der Säule verschoben wurde, sind Schwankungsbreiten in den Abscheidegraden von ca. +/- 10 % zu verzeichnen.

Eine weitere Versuchsreihe, in der 10 Wiederholungsversuche bei gleich bleibender Beregnungsintensität von 36 mm/h mit 1 µm Polystyrolpartikeln an einem Filterkies ($d_{10} = 1$ mm) durchgeführt wurden, zeigt die in Abb. 24 dargestellten Abscheidegrade. Die Beregnungsanlage wurde zwischen den Einzelversuchen nicht gegenüber der Säule verschoben. Die 10 Wiederholungsversuche ergeben einen arithmetischen Mittelwert der Filterfaktoren von 2,19. Die Standardabweichung liegt bei 0,96. Für den Median ergibt sich ein Wert von 2,17. Das relative Vertrauensintervall ($S=95\%$) beträgt +/- 31 %. Der relative Variationskoeffizient liegt bei +/- 44 %. Die Variation in den Filterfaktoren der Einzelversuchsergebnisse spricht ebenfalls für die entscheidende Bedeutung des Wassergehaltes und der diskreten Fließpfade in der ungesättigten Zone. Kleinste Veränderungen im Fließpfad können zu signifikanten Veränderungen in den Ergebnissen führen. Dennoch können größenordnungsmäßige Aussagen über den Partikeltransport getroffen und im Hinblick auf die Umweltrelevanz für den partikelgebundenen Schadstofftransport in der ungesättigten Zone bewertet werden.

6.2. Einfluss der Partikelgröße

Partikel im Sickerwasser variieren neben ihrer lithologischen Zusammensetzung stark in ihrem Radius. Für den Partikelradius ist aus der gesättigten Zone bekannt, dass er entscheidenden Einfluss auf die Transportfähigkeit von Partikeln hat (vgl. Abschnitt 3.2.1). In dieser Versuchsserie, in der die Abhängigkeit der Abscheidung der Partikel von ihrer Größe untersucht wurde, wurden die Säulen mit einem homogenen Grobsand ($d_{10} = 1$ mm, Filterkies) befüllt. Bei einer Beregnungsintensität von 18 mm/h und 36 mm/h wurden fluoreszierende Polystyrolpartikel unterschiedlicher Durchmesser ($\varnothing = 0,05$ µm bis 90 µm) als Peakinjektion dosiert.

Bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h zeigt sich, dass sich der Partikeltransport in der ungesättigten Zone grundsätzlich von dem in der gesättigten Zone unterscheidet. Die Durchbruchkurven zeigen, dass die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_{a50} der Partikel größer ist als die des Tracers. Dabei nimmt die mittlere Partikelabstandsgeschwindigkeit v_{a50} mit abnehmender Partikelgröße zu (Abb. 25).

geringere Ionenstärke der Beregnungslösung führt durch die größere Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht zu einer geringeren Haftwahrscheinlichkeit der Partikel (vgl. Abschnitt 3.3).

Bei den Ergebnissen der ungesättigten Säulenversuche ist die Streubreite der Abscheidegrade bzw. Filterfaktoren speziell im Kiesbereich im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kritisch zu bewerten. Bei Wiederholungsversuchen, in denen zwischenzeitlich die Beregnungsanlage gegenüber der Säule verschoben wurde, sind Schwankungsbreiten in den Abscheidegraden von ca. +/- 10 % zu verzeichnen.

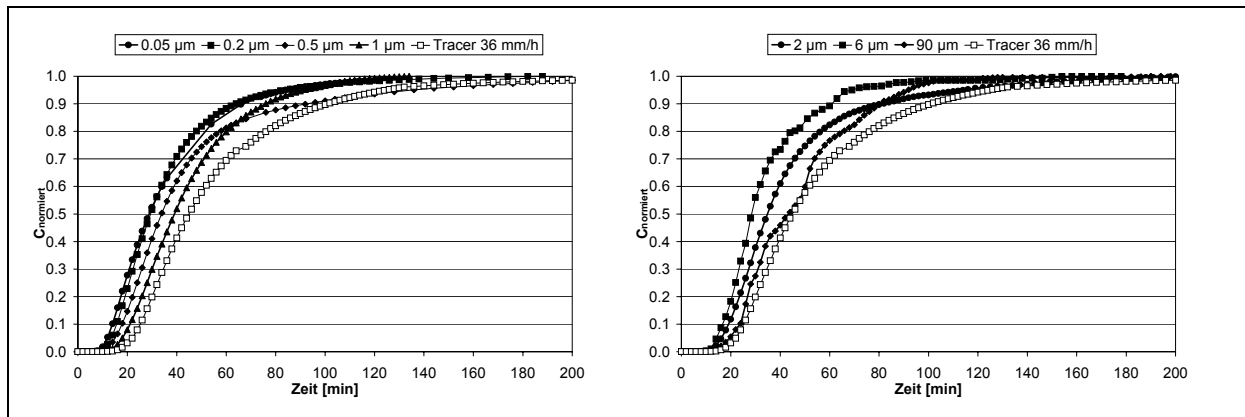


Abb. 25 Normierte Konzentrationssummenkurven unterschiedlicher Partikeldurchmesser (links: 0,05 μm bis 1 μm ; rechts: 2 μm bis 90 μm) im Vergleich zum Tracer ($d_{10}=1\text{mm}$, Beregnung 36 mm/h)

Die Filtertheorie erklärt diesen Effekt der höheren Abscheidung von größeren Partikeln durch Sedimentation und Filtration, von kleineren Partikeln durch Diffusion im Vergleich zum Tracer, für dessen Transport auch das langsamere Mikroporensystem zur Verfügung steht. Die Partikel werden hingegen vornehmlich im Makroporensystem der Säule transportiert, in dem hohe Fließgeschwindigkeiten vorherrschen. Im Mikroporensystem werden die Partikel abgetrennt. Hierbei handelt es sich um einen bereits aus der gesättigten Zone bekannten „Size exclusion effect“. Dieser Porengrößenausschlusseffekt von Partikeln in kleineren Poren führt zu einem geringeren für den Partikeltransport zur Verfügung stehenden effektiven Porenvolumen im Vergleich zum gelösten Tracer (KRETZSCHMAR 1999). Neben dem früheren Erreichen der Maximalkonzentration der Partikel im Vergleich zum Tracer ist zusätzlich ein früherer Ersteinsatz des Partikelsignals zu beobachten. Während der Ersteinsatz des Tracers nach 10 Minuten zu verzeichnen ist, tritt der Partikeldurchbruch bereits nach 6 bis 8 Minuten auf. Das typische Minimum der Partikelabscheidung für Polystyrolpartikel der Dichte $1,05\text{ g/cm}^3$ liegt nach den Modellierungen basierend auf der Filtertheorie (vgl. Abschnitt 3.2.1) bei 1 μm Partikeln, da deren mittlere Transportgeschwindigkeit im Vergleich zu größeren und kleineren Partikeln am ehesten mit der des Tracers vergleichbar ist (Abb. 26). Im Gegensatz dazu zeigen die ungesättigten Säulenversuche bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h ein Minimum, das zu kleineren Partikeln hin verschoben ist. Das Minimum der Abscheidung liegt hier bei den 0,2 μm Partikeln.

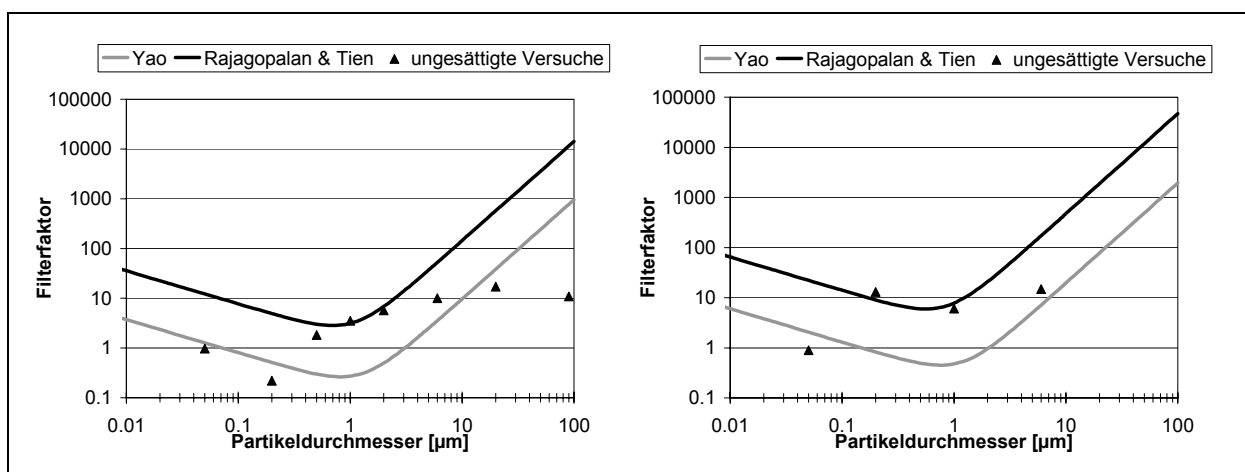


Abb. 26 Vergleich Modellergebnisse (Filtertheorie) mit den Ergebnissen aus ungesättigten Säulenversuchen bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h (links) und 18 mm/h (rechts)

Auch bei einer geringeren Beregnungsintensität von 18 mm/h ist kein eindeutiges Minimum des Filterfaktors im Bereich der 1 μm Partikel zu identifizieren. Bei dieser Beregnungsintensität werden ebenfalls kleinere Partikel deutlich geringer abgeschieden. Im Bereich der 1 μm Partikel kann jedoch wiederum, wie bereits in Abschnitt 6.1 gezeigt, eine gute Übereinstimmung mit dem von RAJAGOPALAN & TIEN (1976) prognostizierten Filterfaktor festgestellt werden. In den übrigen Partikelgrößenbereichen unterscheiden sich die ermittelten Laborergebnisse jedoch signifikant in ihrem Kurvenverlauf von den Modellprognosen. Auffällig ist dabei, dass mit zunehmender Partikelgröße ab einem Durchmesser von in etwa 6 μm ein Plateauwert des Filterfaktors von 10 erreicht wird (Abb. 26 links). Bei den verwendeten Partikelgrößen bis 90 μm konnte mit zunehmender Partikelgröße keine Zunahme des Filterfaktors nachgewiesen werden. In den Modelltheorien geht der Filterfaktor gegen $\lim \lambda = \infty$. Das Ergebnis, dass Partikel $< 1 \mu\text{m}$ scheinbar *schneller* in der ungesättigten Zone transportiert werden (tatsächlich ist nur die mittlere Abstandsgeschwindigkeit höher) und zugleich *geringere Abscheidegrade* aufweisen, kann auf der Basis der Prozesse der Filtertheorie nicht erklärt werden.

Ähnliche Beobachtungen sind von WAN & TOKUNAGA (1997) gemacht worden. Die experimentellen Daten weichen deutlich von den Modellvorhersagen ab. Hier müssen weitere, speziell für die ungesättigte Zone relevante Parameter und Prozesse eine Rolle spielen, die den Transport vor allem kleiner Partikel favorisieren bzw. den Transport größerer Partikel verhindern. In Laborstudien wurden die Gas-Wasser-Grenzfläche und der Filmfluss (vgl. Abschnitt 3.2.2) als weitere grundlegende Einflussfaktoren für die Partikelverlagerung in der ungesättigten Zone identifiziert (ABDEL-FATTAH & EL-GENK 1998, WAN & WILSON 1994b, WAN & TOKUNAGA 1997). Die Sorption von Polystyrolpartikeln an der Gas-Wasser-Grenzfläche, die von GOLDENBERG et al. (1989) und WAN & WILSON (1994a, b) beschrieben wird, wird im folgenden Abschnitt 6.3 näher untersucht.

Die Filmflusstheorie, die besagt, dass kleine Partikel in adhäsiv gebundenen Wasserfilmen transportiert werden können, kann hier eine Erklärung für den schnellen Transport und die gleichzeitig geringe Abscheidung der 0,2 μm Partikel liefern (WAN & TOKUNAGA 1997). Dabei ist dieser Transportpfad nur Partikeln zugänglich, die in ihrem Durchmesser kleiner sind als die Wasserfilmdicke. Diese variiert je nach Körnung des Bodensubstrats, Wassergehalt und Beregnungsintensität.

Untersuchungen von WAN & WILSON (1994a) zeigen, dass die größten Fließgeschwindigkeiten im unmittelbaren Bereich der Grenzflächen vorzufinden sind (vgl. Abschnitt 3.2.2). Kleinere Partikel können auf Grund ihrer hohen Brown'schen Molekularbewegung verstärkt in diese Geschwindigkeitsbereiche diffundieren und dort über den Filmflussmechanismus verlagert werden, ohne an der Gas-Wasser-Grenzfläche zu sorbieren (Abb. 9 rechts). Partikel mit einem größeren Durchmesser werden in diesen Bereichen an der Gas-Wasser-Grenzfläche sorbiert. Im Falle mobiler Grenzflächen ist auch hier eine Verlagerung möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Geschwindigkeiten hier deutlich niedriger liegen, da der Durchmesser der großen Partikel mehrere unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche erfasst. Kleine Partikel werden hingegen auf Grund ihrer geringen Partikelradien durchgängig von Bereichen hoher Fließgeschwindigkeiten im Fließprofil des Films erfasst. Neben dem Unterschied im Kurvenverlauf zwischen den ungesättigten Versuchen und den Modellkurven überschätzen die Modellvorhersagen des Weiteren die Filtrationskapazität der ungesättigten Zone um zum Teil mehrere Größenordnungen.

Obwohl auch hier die aktuelle Haftwahrscheinlichkeit α_H der ungesättigten Säulenversuche im Vergleich zu den Modellergebnissen berücksichtigt wurde, wird der partikelgebundene Schadstofftransport dennoch vor allem im Bereich kleiner und sehr großer Partikel in Risikoprognosen basierend auf der Filtertheorie, deren nur bedingte Gültigkeit auch für die gesättigte Zone bereits von TUFENKJI et al. (1999) nachgewiesen wurde, signifikant unterschätzt. Eine Anwendung der Filtertheorie auf die ungesättigte Zone würde zu einer potenziellen Unterschätzung der Gefährdung von Rezeptoren führen. Einige der für die ungesättigte Zone relevanten Prozesse für eine Partikelabscheidung bzw. Mobilisierung sind bisher nicht in einem großskaligen Maßstab für die ungesättigte Bodenzone modellierbar. Diese Prozesse finden auf der Porenebene statt. Im Rahmen einer Sickerwasserprognose ist es nicht sinnvoll diese kleinskaligen Prozesse zu untersuchen. Eine dennoch notwendige Quantifizierung dieser Prozesse kann nur durch die Einführung eines Summenfaktors, z.B. des Filterfaktors, erfolgen.

6.3. Oberflächenspannung

Partikel können über die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen und in der Filtertheorie zusammengefassten Abscheidemechanismen in der ungesättigten Bodenzone zusätzlich zur Bodenmatrix an der Gas-Wasser-Grenzfläche sorbieren (vgl. Abschnitt 3.2.2). Im Falle einer stationären Grenzfläche können sie dadurch in einem höheren Maße als in der gesättigten Zone abgeschieden werden. Um die Relevanz dieses Parameters für den Partikeltransport zu untersuchen und das Prozessverständnis hinsichtlich der Auswertung der vorangegangenen Versuchsdaten zu erweitern, wurde eine zusätzliche Säulenversuchsreihe mit einem Tensid durchgeführt.

Der Grenzflächeneinfluss wurde durch den Einsatz eines nichtionischen Tensids (Triton X 100) in Säulenexperimenten untersucht. Um einen Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, wurde unter denselben Bedingungen ($d_{10}=1$ mm; Beregnung 36 mm/h) wie in Abschnitt 6.2 gearbeitet. Darüber hinaus wurde dem Beregnungswasser (deionisiertes H_2O) 1 Vol. % des Tensids hinzugefügt, wodurch die Oberflächenspannung signifikant von 72,5 mN/m (DÖRFLENER 2002) auf 27,5 mN/m verringert wurde. Das nichtionische Tensid steht hier stellvertretend für oberflächenaktive Substanzen in der Bodenzone (z.B. oberflächenaktive Ionen, Huminsäuren, Fulvinsäuren, Einträge aus der Waschmittelindustrie, Stoffe zur Bodenreinigung bei der Restölbeseitigung), die die Oberflächenspannung des Sickerwassers und die Oberflächenladung von Partikeln deutlich verändern können (CHEN & SCHNITZER 1977, KRETZSCHMAR et al. 1995).

In einem gesondert durchgeführten Abtropfversuch wurde ermittelt, dass sich der Wassergehalt innerhalb der Säule durch die Tensidzugabe um die Hälfte verringert. Durch die Abnahme des Wassergehalts ist zunächst mit einer Zunahme des Betrags der Gas-Wasser-Grenzfläche zu rechnen (SCHAEFER et al. 2000). Dies führt zu einem Anstieg der für Partikel verfügbaren Sorptionsplätze an der Gas-Wasser-Grenzfläche, der eine potenziell höhere Partikelabscheidung zur Folge haben würde. In den Säulenversuchen konnte diese Vermutung nicht bestätigt werden. Es zeigte sich, dass sich die Abscheidung der 1 μ m Polystyrolpartikel bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h bei Beregnung mit einer tensidhaltigen Lösung im Vergleich zu einem Parallelversuch mit deionisiertem Wasser deutlich verringert (Abb. 27). Bei den 1 μ m Partikeln verringert sich die Abscheidung um 35 %. Bei den größeren 6 μ m Partikeln zeigt sich eine Abnahme im Abscheidegrad um 16 %. Die signifikante Verringerung in der Abscheidung ist zum einen auf eine Veränderung der Eigenschaften der Gas-Wasser-Grenzfläche zurückzuführen.

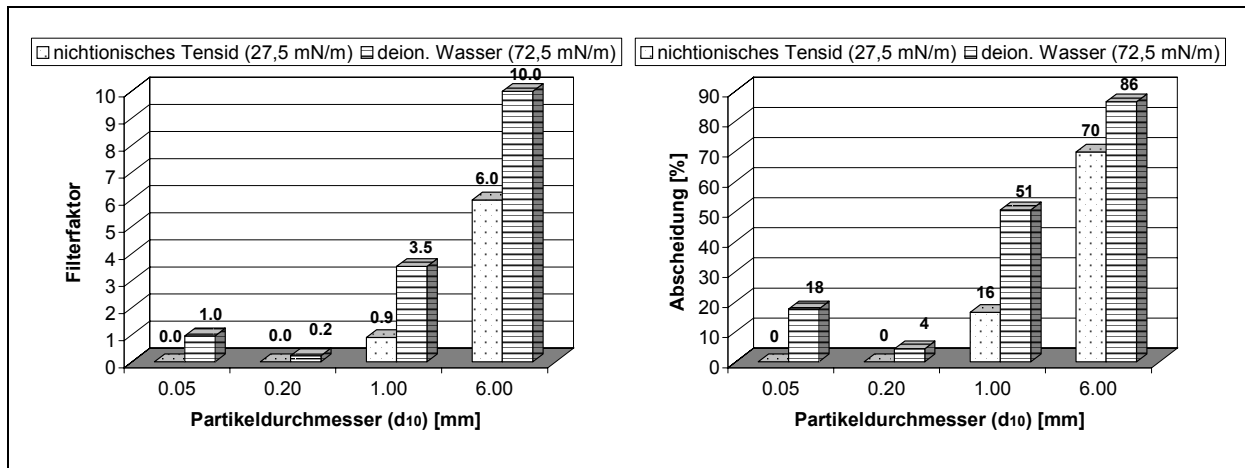


Abb. 27 Vergleich der Filterfaktoren (links) und Abscheidegrade (rechts) von Polystyrolpartikeln bei Beregnungslösungen unterschiedlicher Oberflächenspannung ($d_{10}=1\text{mm}$, Beregnung 36 mm/h)

Die Zugabe des Tensids zu der Beregnungslösung führt zu einer Ausbildung einer Tensidadsorptionsschicht im Bereich der Gas-Wasser-Grenzfläche (DÖRFLER 2000). Eine Anlagerung der Polystyrolpartikel an der Grenzfläche wird hierdurch erschwert, da potenziell weniger Sorptionsplätze in diesem Bereich zur Verfügung stehen. CHATTOPADNHAY et al. (2002) konnten in Studien zeigen, dass neben der Blockierung der potenziellen Sorptionsplätze verschiedener Matrices durch Tensidmoleküle darüber hinaus ein Austausch bereits sorbierter Bakteriophagen gegen Tensidmoleküle stattfindet. Die Partikelabscheidung wird dadurch erheblich verringert.

Die Größenverteilung der Partikel selbst bleibt durch die Zugabe des Tensids unbeeinflusst. In Vorversuchen wurde die Stabilität von 1 μm Polystyrolpartikeln in deionisiertem Wasser und tritonhaltiger Lösung über einen Zeitraum von 164 h beobachtet. Es konnten dabei im Rahmen der Messgenauigkeit des Verfahrens (CIS-Messung) keine signifikant unterschiedlichen Größenveränderungen der Partikel in beiden Lösungen festgestellt werden (Abb. 28). Die unterschiedliche Verringerung der Abscheidung im Hinblick auf den Partikeldurchmesser deutet zusätzlich auf eine unterschiedliche Relevanz des Sorptionseinflusses der Gas-Wasser-Grenzfläche für verschiedene Partikeldurchmesser hin. Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen den deutlich favorisierenden Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen auf den Partikeltransport in der ungesättigten Bodenzone.

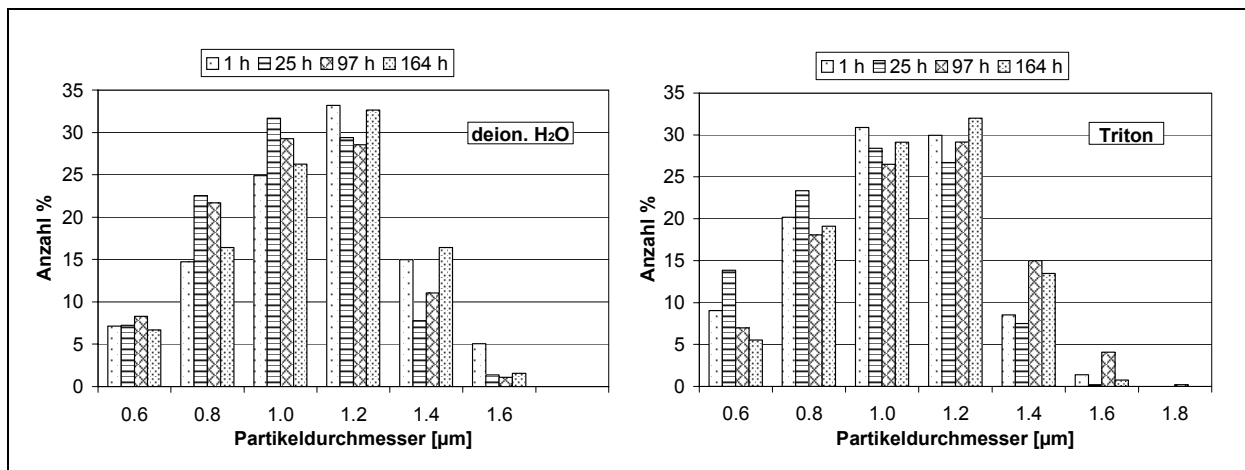


Abb. 28 Vergleich der Partikelstabilität in deionisiertem Wasser (links) und einer 1 Vol.-%-Triton-X-100-Lösung (rechts)

6.4. Einfluss der Beregnungsintensität

Zusätzlich zu den vorherigen Parametern wurde unter der Randbedingung einer stationären Hydraulik als zusätzlicher Einflussfaktor die Beregnungsintensität der Einzelversuche variiert. Natürliche Verhältnisse sind vor allem durch einen starken Wechsel in der Sickerwasserrate in Abhängigkeit der Regenereignisse gekennzeichnet. Es wurden in den Versuchen Regenintensitäten von 3,6 mm/h bis 72 mm/h simuliert, wobei die höheren Intensitäten Starkregenereignissen entsprechen. Die Variation der Intensitäten wurde in mehreren Versuchsreihen mit Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe (0,05 μm bis 6 μm) durchgeführt.

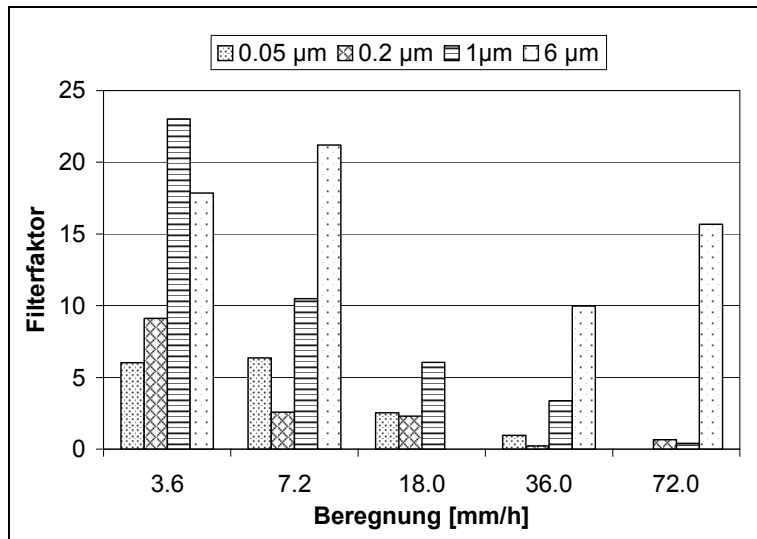


Abb. 29 Filterfaktoren von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe bei variierender Beregnung ($d_{10}=1\text{mm}$)

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass der Filterfaktor der 0,05 μm , 0,2 μm und 1 μm Partikel mit zunehmender Beregnungsintensität abnimmt (Abb. 29). Vor allem bei Starkregenereignissen ist sowohl bei den 0,2 μm als auch bei den 0,05 μm Partikeln mit einer signifikanten Mobilisierung zu rechnen. Selbst bei nur geringen Beregnungsintensitäten von 3,6 mm/h weisen die 0,2 μm und 0,05 μm Partikel auf Grund ihrer geringen Filterfaktoren <10 immer noch einen relevanten mobilen Anteil auf. Dieses

Ergebnis stimmt mit den Schlussfolgerungen von ULLUM (2001) überein. Der Filterfaktor der 6 μm Partikel bleibt hingegen über das ganze Spektrum der unterschiedlichen Niederschlagsereignisse nahezu unverändert bei hohen Werten zwischen 10 und 20. Bei einem d_{10} -Wert von 1 mm sind die Porenhalsradien nicht favorisierend für einen Transport größerer Partikel (Siebeffekt). Diese werden bevorzugt in Kiessubstraten verlagert. In den feinkörnigeren Substraten zeigt sich somit die Relevanz vor allem kleinerer Partikel im Hinblick auf die Schadstoffverlagerung in der ungesättigten Zone.

Im Vergleich zur Filtertheorie bestätigen diese Versuchsergebnisse tendenziell in ihrem Verlauf die Modellvorhersagen von YAO (1968) und RAJAGOPALAN & TIEN (1971). Mit zunehmender Beregnungsintensität nimmt bei allen vier Partikelgrößen der Filterfaktor ab (Abb. 30). Dies ist zum einen auf einen Anstieg der auf die Partikel wirkenden Scherkräfte im Zuge größer werdender Beregnungsintensität zurückzuführen (BERGENDAHL & GRASSO 2000, KAPLAN et al. 1993, LÆGDSMAND et al. 1999, RYAN et al. 1998). Eine Anlagerung wird dadurch zunehmend verhindert. Darüber hinaus ändert sich bei unterschiedlicher Beregnungsintensität ebenfalls der Wassergehalt und damit wiederum die Gas-Wasser-Kontaktfläche. Bei höheren Sättigungsgraden ist mit einer geringeren Gesamt-Gas-Wasser-Grenzfläche zu rechnen. Dies bedeutet, dass eine geringere Anzahl potenzieller Sorptionsplätze für die Partikeldeposition zur Verfügung steht (LENHART & SAIERS 2002) (vgl. Abschnitt 3.2.2). In der Natur ist als weiterer Einflussfaktor eine Veränderung der Ionenstärke und des pH-Wertes des Sickerwassers durch einsetzende Regenereignisse zu nennen, die zu einer Stabilisierung bzw. Destabilisierung der Partikel führen kann (SHEVENELL & MCCARTHY 2002). Der Aspekt der Hydrochemie wird in Abschnitt 6.5 gesondert untersucht.

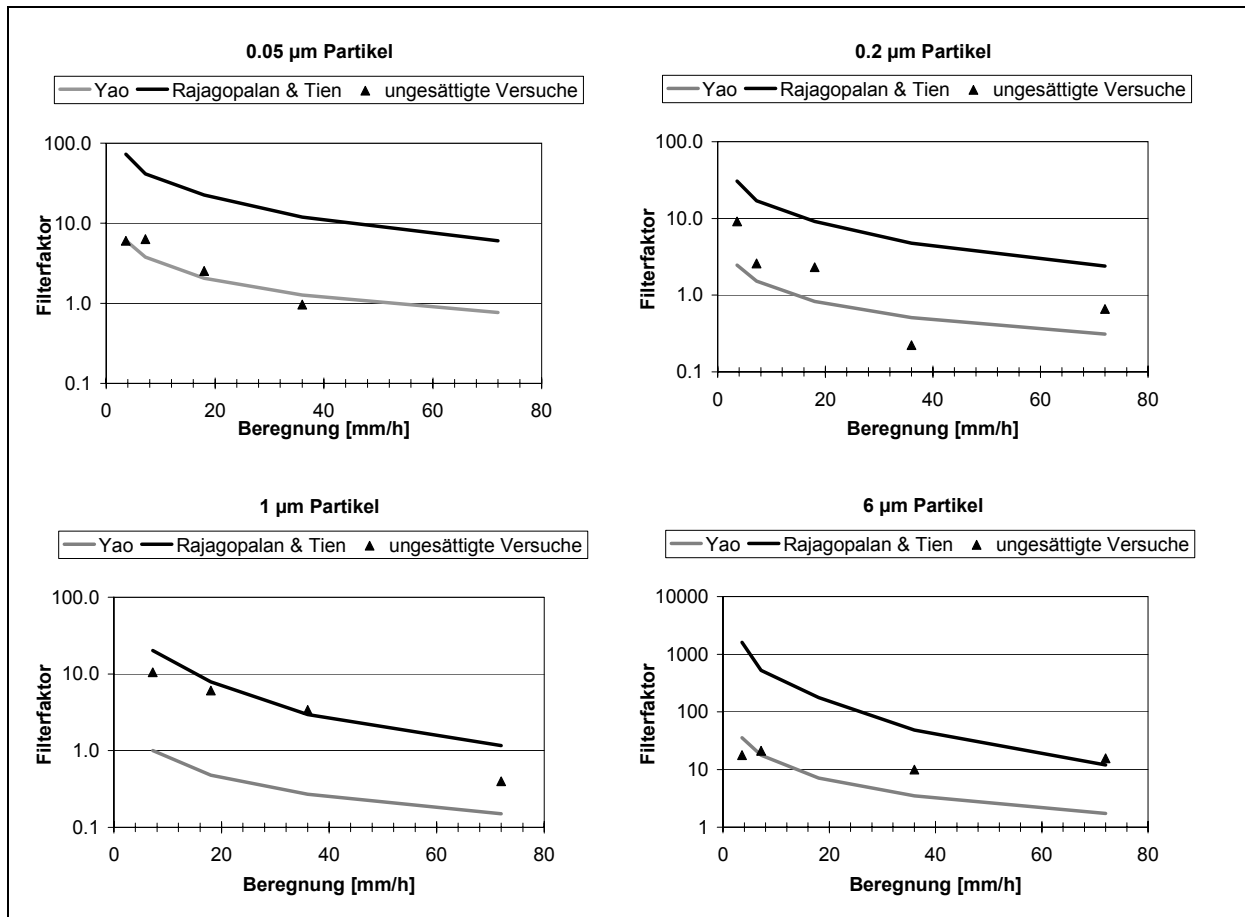


Abb. 30 Vergleich der Modellierung des Filterfaktors mit den Ergebnissen ungesättigter Säulenversuche bei variierenden Beregnungsintensität und Partikelgrößen

Es zeigt sich bei dem Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Modellprognosen wiederum, dass die 0,2 µm Partikel die geringsten Filterfaktoren aufweisen und somit am besten transportiert werden. Der Trend der 1 µm Partikel folgt wie in den vorherigen Abschnitten bereits festgestellt dem Kurvenverlauf der Modellvorhersagen von RAJAGOPALAN & TIEN (1976). Dagegen zeigen die 0,05 µm Partikel eine recht gute Übereinstimmung mit den Modellvorhersagen nach YAO (1968). Die 6 µm Partikel unterscheiden sich jedoch durch ihren in etwa gleich bleibenden Filterfaktor über die gesamte Breite der Beregnungsintensitäten deutlich von den Modellen der Filtertheorie (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Filtertheorie kann den Trend der Filterfaktoren der 6 µm Partikel bei verschiedenen Beregnungsintensitäten nicht vorhersagen. Darüber hinaus zeigt sich auch in diesen Versuchsreihen die deutliche Überschätzung der Filterfaktoren um mehrere Größenordnungen vor allem in den Modellvorhersagen von RAJAGOPALAN & TIEN (1976), die bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert wurde. Ein Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Filterfaktoren und den Filterfaktoren, die anhand von Modelltheorien basierend auf der Filtertheorie berechnet wurden, zeigt, dass die Filtertheorie für Modellprognosen in der ungesättigten Bodenzone nicht geeignet ist.

6.5. Partikelstabilität in Sickerwässern variierender Hydrochemie

Neben den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen hydraulischen Parametern stehen hinsichtlich der Partikelverlagerung im Boden zusätzlich die hydrochemischen Randbedingungen im Vordergrund. Neben der Ionenstärke des Sickerwassers spielen Huminstoffe (6.7) für die Partikelstabilität und den –transport in der Natur eine wichtige Rolle. In diesem Abschnitt wird die Bedeutung der Ionenstärke für die Abscheidung von Partikeln unter statio-

nären Bedingungen untersucht. In Abschnitt 6.6 wird darüber hinaus das Augenmerk auf den Einfluss sowohl hydrochemischer als auch hydraulischer Instationaritäten gelegt, die auf Grund schnell wechselnder unterschiedlicher klimatischer Einflüsse charakteristisch für die Randbedingungen in der ungesättigten Bodenzone sind.

Einfluss der Ionenstärke

Die Ionenstärke des Sickerwassers spielt auf Grund ihrer Bedeutung für die Partikelstabilität eine entscheidende Rolle hinsichtlich des partikelgebundenen Schadstofftransports in der ungesättigten Zone. Diese ist je nach lithologischer Zusammensetzung des Umgebungsgesteins, Regenintensität, Verdunstungsprozessen und weiterer klimatischer Bedingungen im Sickerwasser zeitlich variabel. Ebenfalls kommt es neben den natürlich bedingten Schwankungen der Ionenstärke des Sickerwassers auch durch anthropogene Beeinflussungen, wie z.B. durch den Einsatz von Streusalz in den Wintermonaten, zu ständigen Ionenstärkeschwankungen. Ein Wechsel der Ionenstärke von hoch zu geringer mineralisierten Wässern kann zu einer Stabilisierung der vorhandenen Partikel und somit zu einer potenziellen Mobilisierung führen (BÄCKSTRÖM 2004, BUNN et al. 2002, GAMERDINGER & KAPLAN 2001, MCCARTHY et al. 2002, RYAN & GSCHWEND 1994, UM & PAPELIS 2002) (vgl. Abschnitt 3.3).

In den folgenden Versuchsreihen wurde ein grobsandiger Filtersand mit einem d_{10} -Wert von 1 mm verwendet. Die Beregnung erfolgte mit einer Intensität von 36 mm/h. Die Versuchsreihen, deren Datenerhebung zum Teil im Rahmen einer Diplomarbeit (PIES 2003) erfolgte, variieren dabei in der hydrochemischen Zusammensetzung der Beregnungslösung sowie in der Größe der verwendeten Polystyrolpartikel. In der ersten Versuchsserie wurden Partikel der Größe 1 μm eingesetzt. Hierbei sollte der Einfluss unterschiedlicher Ionenstärken auf das Abscheideverhalten der Polystyrolpartikel untersucht werden. Dazu wurden durch Zugabe von Kalzium-Chlorid-Dihydrat zu deionisiertem Wasser Beregnungslösungen unterschiedlicher Ionenstärke angesetzt. In einer weiteren, parallel dazu durchgeführten Versuchsreihe, wurden die Ionenstärken der Beregnungslösungen mit Natrium-Chlorid eingestellt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass mit abnehmender Ionenstärke eine deutliche Abnahme der Abscheidegrade der Partikel zu verzeichnen ist (Abb. 31). Während bei hohen Ionenstärken im Bereich $> 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l die Abscheidegrade um 98 % liegen, werden die Partikel bei Werten $< 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l sprunghaft deutlich besser durch die Bodenzone transportiert. Bei geringeren Ionenstärken der Beregnungslösung, die mit $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l im Bereich natürlicher Regenwässer liegen, sinken die Abscheidegrade auf bis zu 75 %. Dies bedeutet, dass immer noch 25 % der Partikel die Säule passieren können.

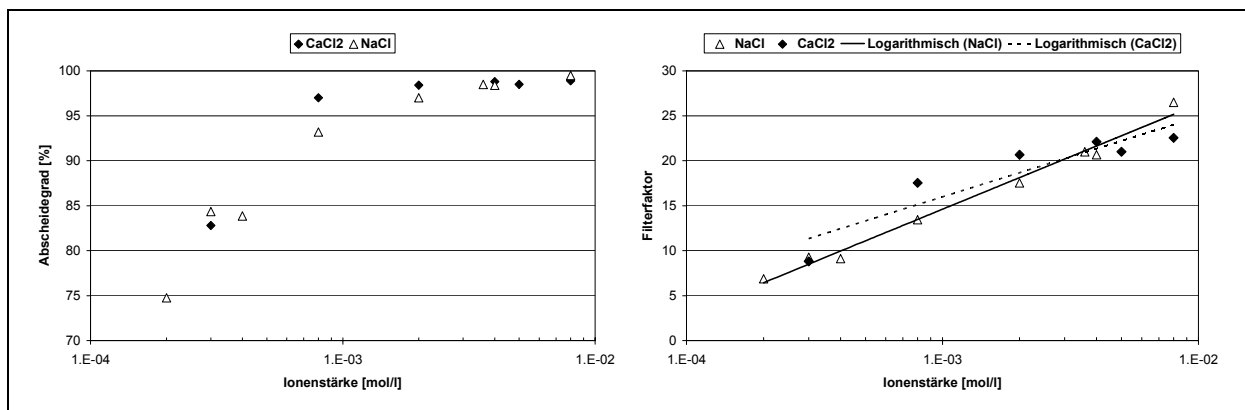


Abb. 31 Einfluss der Ionenstärke auf den Transport von Polystyrolpartikeln (1 μm) in der ungesättigten Zone ($d_{10}=1$ mm, Beregnung=36 mm/h) (links: Abscheidegrade, rechts: Filterfaktoren)

Diese Ergebnisse erlangen vor allem in sandigen Böden große Bedeutung, in denen nicht mit einer starken Erhöhung der Ionenstärke des Sickerwassers auf Grund der Bodenpassage zu rechnen ist. Die entsprechenden Filterfaktoren, die im Unterschied zu den Abscheidegraden unabhängig von der Länge der Bodenpassage zu interpretieren sind, nehmen über die Bandbreite der eingesetzten Ionenstärken von Werten um 25 bis auf einen Wert von knapp unter 7 ab. Der Zusammenhang zwischen dem Filterfaktor λ und der Ionenstärke I lässt sich dabei für Lösungen monovalenter und bivalenter Ionen wie folgt beschreiben:

$$\text{Gl. 58} \quad \lambda = 5 * \ln(I) + 50 \quad \text{monovalente Ionen (Bsp. NaCl, } R^2 = 0.99)$$

$$\text{Gl. 59} \quad \lambda = 4 * \ln(I) + 43 \quad \text{bivalente Ionen (Bsp. CaCl}_2, R^2 = 0.85)$$

Eine Zunahme der Ionenstärke bedeutet gleichzeitig eine Zunahme des Wertes des Debye-Hückel-Parameters κ . Die Entfernung, in der sich das Oberflächenpotenzial auf einen Wert $1/e$ verringert hat (Dicke der Doppelschicht $1/\kappa$), wird somit mit zunehmender Ionenstärke kleiner. Die Abnahme der Höhe des Oberflächenpotenzials von der Feststoffoberfläche erfolgt dabei exponentiell (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bei hohen Ionenstärken ist zu erwarten, dass sich die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht der Partikel verringert. Es kommt zu einem schnellen Potenzialabfall in der elektrischen Doppelschicht. Eine Energiebarriere ist nicht mehr vorhanden. Dadurch wird bei gleich geladenem Partikel und Kollektor die elektrostatische Gesamtabstoßung verringert. Partikel können sich weiter an den Kollektor annähern, so dass anziehende van-der Waals-Kräfte zwischen Partikel und Kollektor wirksam werden können. Es erfolgt bei hohen Ionenstärken eine Anlagerung an den Kollektor und somit eine gleichzeitige Zunahme der Abscheidegrade der Partikel (DAVIS et al. 2002, FRANCHI & O'MELIA 2003).

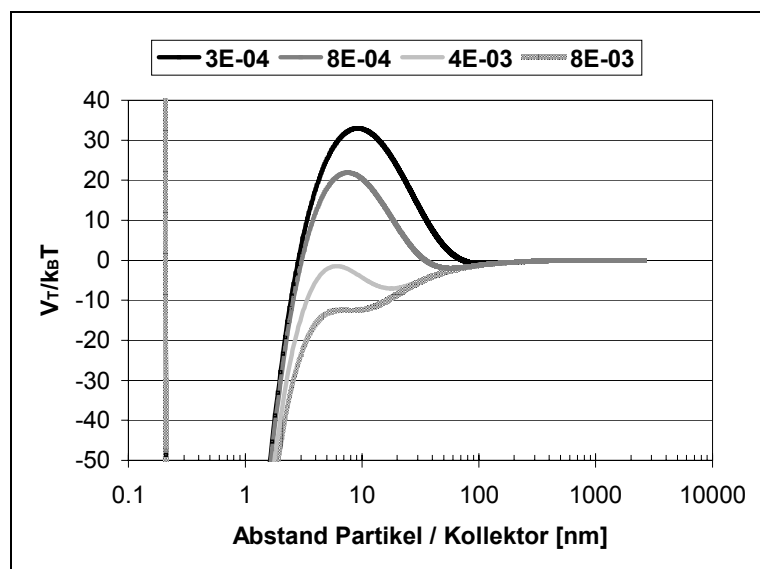


Abb. 32 DLVO-Modellierung der Gesamtwechselwirkung $V_T/k_B T$ bei unterschiedlichen Ionenstärken [mol/l]

Dies konnte anhand einer Modellierung basierend auf der DLVO-Theorie nachgewiesen werden (Abb. 32). Die Modellierungen zeigen, dass mit einer Abnahme der Ionenstärke eine Zunahme der Höhe der Energiebarriere verbunden ist. In Berechnungslösungen niedriger Ionenstärken im Bereich 10^{-4} mol/l werden Partikel durch eine hohe Energiebarriere von über $20 V_T/k_B T$ stabilisiert. Eine lockere Anlagerung bei Ionenstärken $\geq 8 \cdot 10^{-4}$ mol/l ist zwar möglich, kann jedoch durch geringe Einwirkung von z.B. Scherkräften wieder gelöst

werden. Bei kleineren Ionenstärken ist kein sekundäres Minimum ausgebildet. Eine dagegen dauerhaft stabile Anlagerung im primären Minimum kann nur durch eine hohe Energiezufuhr erfolgen, die auf die Partikel wirken muss, um die Energiebarriere zu überwinden. Bei Ionenstärken im Bereich von 10^{-3} mol/l ist die Energiebarriere nicht mehr ausgebildet. Eine Anlagerung im primären Minimum kann somit ohne größeren Energieaufwand erfolgen. Der sprunghafte Anstieg der Abscheidegrade bei Ionenstärken $> 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l konnte auch von

BEDBUR (1989) beobachtet werden. Die elektrische Doppelschicht ist hier soweit komprimiert, dass die van der Waals-Kräfte stark genug sind, die Partikel an der Kornoberfläche zu halten.

Die anhand der DLVO-Theorie ermittelte maximale Höhe der Energiebarriere lässt nach RUCKENSTEIN & PRIEVE (1973) eine Aussage über die Kollisionseffizienz zu. Die nach Gl. 47 modellierte Kollisionswahrscheinlichkeit sowie die tatsächlichen experimentell bestimmten Kollisionswahrscheinlichkeiten sind in Abb. 33 dargestellt. Bei einem Vergleich der experimentell ermittelten Daten mit den berechneten Daten zeigt sich, dass die Modellierung nach

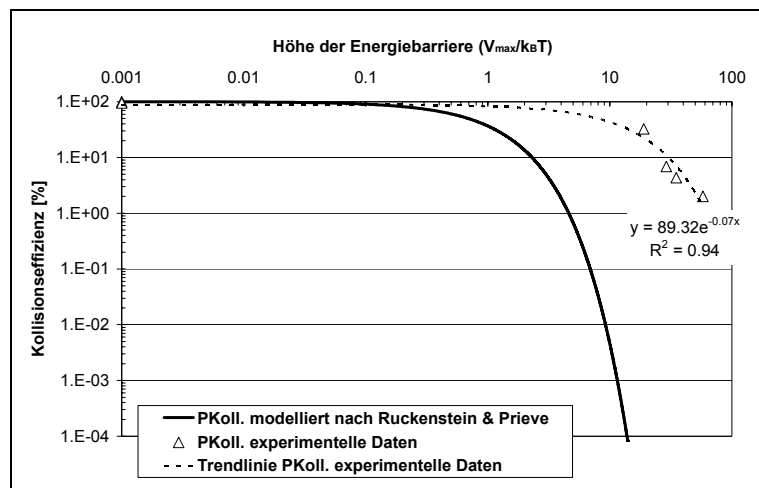


Abb. 33 Vergleich der modellierten und der tatsächlichen Kollisionseffizienz der Versuche

rechneten Kurve dürften bei Energiebarrieren $> 10 V_{\max}/k_B T$ nahezu keine Anlagerungen mehr stattfinden, da die Kollisionseffizienz nahezu auf null abgesunken ist. Tatsächlich zeigt sich jedoch in den ungesättigten Säulenversuchen, dass auch bei diesen hohen Energiebarrieren eine Haftung stattfindet.

Diese Anlagerung der Partikel unter nicht favorisierenden Bedingungen ist auf Ladungsheterogenitäten und die räumlich variable Verteilung der Gas-Wasser-Grenzfläche bzw. einzelner Gasblasen zurückzuführen (ADAMCZYK et al. 2003, BHATTACHARJEE et al. 2002, ELIMELECH et al. 2000, JOHNSON et al. 1996, LENHART & SAIERS 2003, SHELLENBERGER & LOGAN 2002, SONG et al. 1994). Insbesondere die Sorption der Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche wird in der DLVO-Modellierung, die die Eingangsparmeter zur Berechnung der Kollisionseffizienz liefert, nicht berücksichtigt. In diese Modellierung fließen lediglich die Wechselwirkungen Partikel-Bodenmatrix bzw. Partikel-Partikel ein. Auf Grund der mineralogischen Gleichförmigkeit des Substrats ist davon auszugehen, dass Ladungsheterogenitäten hier gegenüber der Gas-Wasser-Grenzfläche bezüglich der Abscheidung von Partikeln unter nicht favorisierenden Bedingungen nur von untergeordneter Bedeutung sind.

Ein weiteres Augenmerk wurde bei dieser Versuchsserie auf den Einfluss unterschiedlich valenter Ionen des Elektrolyten hinsichtlich des Koagulationsverhaltens der Partikel gelegt. Nach der Regel von Schulze und Hardy verhalten sich die reziproken Flockungsschwellenwerte von ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen zueinander wie 1:50:10000 (DÖRFLER 2002). Daraus folgt, dass zweiwertige Kationen einen deutlich größeren Einfluss als einwertige Kationen auf die Abscheidung von Partikeln besitzen.

RUCKENSTEIN & PRIEVE (1973) die Kollisionseffizienz in der ungesättigten Zone nicht vollständig vorhersagen kann. Beide Kurven zeigen mit zunehmender Höhe der Energiebarriere eine Abnahme in der Kollisionseffizienz. Dennoch sind die Kurven in ihrem exponentiellen Verlauf um einen Faktor gegeneinander verschoben. Dieser Faktor wird durch die in Abb. 33 dargestellte Gleichung der Trendlinie der experimentell bestimmten Daten beschrieben. Bei der be-

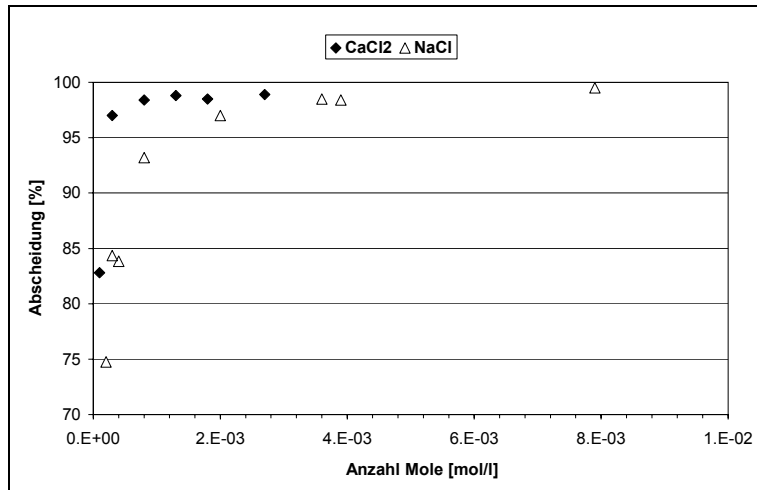


Abb. 34 Einfluss der Wertigkeit der Ionen der Elektrolytlösung auf die Abscheidung von Partikeln

liegen die Unterschiede in der Rückhaltung der Partikel um ca. 10 %. Bei höher molaren Wässern ist diese Variation nicht so deutlich ausgebildet und beläuft sich auf Werte im 1 %-Bereich. Es zeigt sich somit, dass Ca-Ionen im Vergleich zu Na-Ionen ein stärkeres Koagulationsmittel darstellen. Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen von GROLIMUND et al. (1998), HUBER et al. (2000) sowie MCCARTHY et al. (2002), die sich mit dem Partikeltransport in der gesättigten Zone beschäftigen, überein.

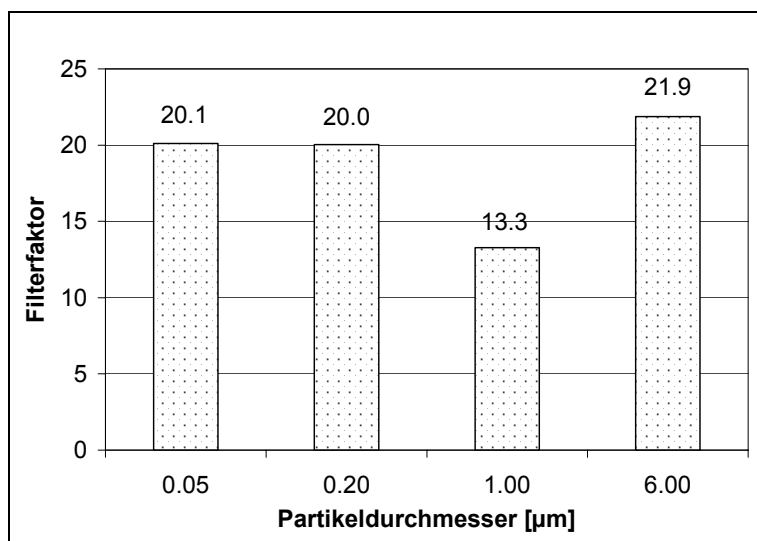


Abb. 35 Filterfaktoren unterschiedlicher Partikeldurchmesser bei einer Beregnung mit einer 0,25 mM Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung ($d_{10}=1$ mm, Beregnung=36 mm/h)

Größenklassen 0,05 µm, 0,2 µm, 1 µm und 6 µm verwendet. In den Versuchen konnte der Effekt des Vorseilens der Maximalkonzentration kleinerer Partikel nicht eindeutig beobachtet werden. Die Filterfaktoren liegen bei allen Versuchen einheitlich deutlich über 10 (Abb. 35). Dies entspricht bei diesem Versuch Abscheidungsgraden zwischen 93 % und 98 %. Es zeigte sich nicht, dass kleinere Partikel deutlich besser transportiert werden.

Anhand einer DLVO-Modellierung lässt sich nachweisen, dass die Erhöhung der Ionenstärke zu einer deutlichen Erniedrigung der Energiebarriere führt. Abb. 36 zeigt exemplarisch für die

Vergleicht man die Abscheidungsgrade der Versuche mit der CaCl₂-Lösung und der NaCl-Lösung bei gleicher molarer Konzentration, so wird dies nochmals verdeutlicht (Abb. 34). Die einwertigen Na-Ionen der Beregnungslösung führen zu deutlich niedrigeren Abscheidungsgraden im Vergleich zu einer Beregnung mit einer CaCl₂-Lösung. Dieser Unterschied im Abscheidungsgrad verstärkt sich tendenziell zu niedriger ionisierten Wässern hin. Bei geringer molaren Lösungen

In einer weiteren Versuchreihe wurde überprüft, ob der in Abschnitt 6.2 beobachtete Effekt der unterschiedlichen Transporteigenschaften von Partikeln variierender Durchmesser auch auf Lösungen mit einer höheren Ionenstärke zutrifft. Zu diesem Zweck wurde als Säulenmaterial wiederum ein grobkörniger Filterkies mit einem d_{10} -Wert von 1 mm verwendet. Die Beregnung erfolgte mit einer 0,25 mM Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h. In den Einzelversuchen wurden Polystyrolpartikel der

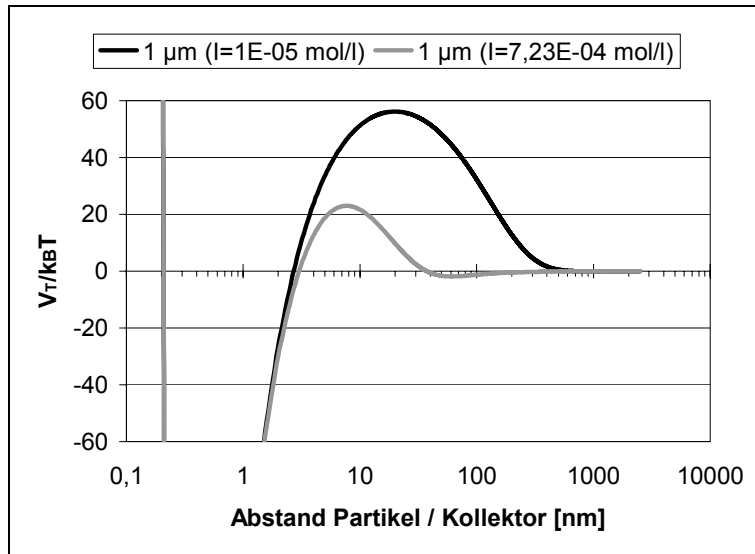


Abb. 36 DLVO-Modell - Erniedrigung der Energiebarriere durch eine Erhöhung der Ionenstärke am Beispiel der 1 µm Partikel

1 µm Polystyrolpartikel die Erniedrigung der Energiebarriere. In einer gesondert durchgeführten Vorversuchsreihe zeigte sich mit zunehmender Ionenstärke eine Abnahme des Betrags des Zetapotenzials der Partikel. Eine Verringerung des Zetapotenzials bewirkt eine Erniedrigung der Höhe der Energiebarriere. Dies stimmt mit den Modellergebnissen überein. Mit der Verringerung der Höhe der Energiebarriere ist zugleich eine Erhöhung der Kollisionseffizienz verbunden (vgl. Abb. 33). Somit erhöht sich die Anlagerung der Partikel

am Kollektor. Bei der höheren Ionenstärke bildet sich zusätzlich ein leichtes sekundäres Minimum aus, in dem eine lockere Anlagerung der Partikel am Kollektor erfolgen kann. Eine Koagulation der Partikel untereinander konnte durch eine Erhöhung der Ionenstärke nicht beobachtet werden.

6.6. Hydrochemische & hydraulische Mobilisierung von Partikeln

Die ungesättigte Bodenzone ist vor allem durch ihren raschen Wechsel hydraulischer und hydrochemischer Parameter gekennzeichnet. Durch einsetzende Regenereignisse, Austrocknungszyklen und die anschließende Wiederbefeuchtung wirken unterschiedliche Kräfte auf die Partikel der Bodenzone. In ihrem Stabilitätsverhalten sind Partikel stark abhängig von hydraulischen, aber vor allem auch von unterschiedlichen hydrochemischen Randbedingungen, die sich im Sickerwasser je nach Beregnungsintensität und Eintrag aus der Atmosphäre einstellen können.

Beregnungs- und Austrocknungszyklus

In einem Dauerversuch wurde die mehrfache Beregnung eines Bodens mit anschließender Trockenphase simuliert. Verwendet wurde in diesem Versuch ein Grobsand mit einem d_{10} -Wert von 1 mm sowie deionisiertem Wasser als Beregnungslösung. Zu Beginn des Versuchs wurde eine definierte Menge von 1 µm Polystyrolpartikeln als Peakinjektion bei einer Beregnungsintensität von 18 mm/h auf die Säule dosiert. Nach dem Abklingen der Partikelaustragsfunktion am Säulenende wurde die Beregnung gestoppt. In gewissen Zeitintervallen wurde die Beregnung wieder mit unterschiedlicher Intensität gestartet und der Partikelaustrag beobachtet. Dabei erfolgte die Intervallberegnung und Mobilisierung der Partikel in den folgenden Intervallen und Intensitäten: M1: 1252 min / 18 mm/h, M2: 2229 min / 18 mm/h, M3: 6561 min / 36 mm/h, M4: 7992 min / 36 mm/h, M5: 10926 min / 36 mm/h (Abb. 37).

In diesem Versuch hat sich gezeigt, dass die Wiederberegnung der Säule nach einem Trockenfallen nur eine geringe Partikelmobilisierung bewirken konnte. Nach der anfänglichen Peakdosierung, bei der 50 % der Partikel durch die Säule transportiert werden konnten, erfolgte in den darauf folgenden Beregnungsstufen mit Ausnahme von M5 lediglich eine gerin-

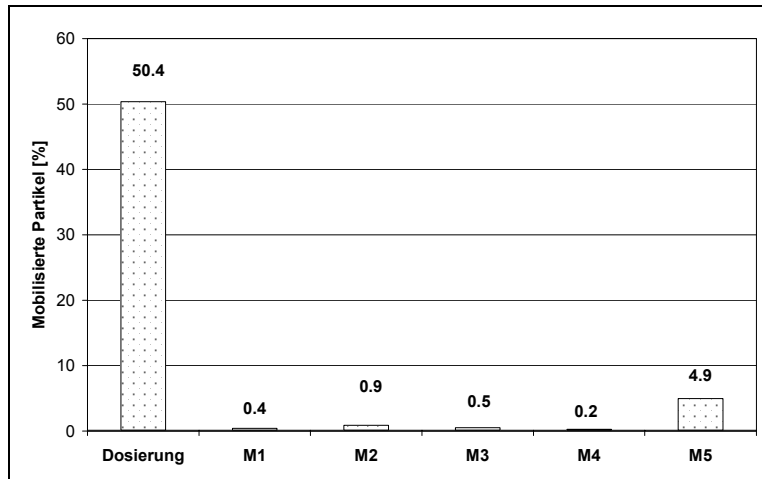


Abb. 37 Mobilisierte Partikel während eines 5-stufigen Beregnungs-Austrocknungszyklus (M1-M5)

ge Partikelmobilisierung < 1 % der zu Beginn dotierten Gesamtmenge (Abb. 37). Durch das zwischenzeitliche Trockenfallen der Säule ist in der ungesättigten Zone damit zu rechnen, dass sich bei einem erneuten Sickerwasserzutritt lokal andere bevorzugte Wegsamkeiten und Bodenfinger ausbilden. Diese neu ausgebildeten Fließpfade erfassen somit nicht die zuvor auf anderen Wasserwegsamkeiten abgelagerten Partikel. Sie können somit nicht mobilisiert werden. In der Natur

wäre dennoch mit einer Partikelmobilisierung zu rechnen, da dort das Partikeldepot im Unterschied zu den dosierten Modellpartikeln des Versuchs über die gesamte Bodenmatrix verteilt ist und in Abhängigkeit der Stabilität und der auf die Partikel einwirkenden Kräfte mobilisiert werden kann. Der Umfang einer möglichen Partikelmobilisierung ist aus der Mobilisierungsstufe M5 ersichtlich. Hier erreicht das Beregnungswasser auf seiner Sickerstrecke die zuvor abgelagerten Partikel der Peakdosierung. Unter den gegebenen hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen kommt es zu einer Partikelmobilisierung von etwa 5 %. In der ungesättigten Zone ist im Unterschied zu den Laborversuchen zusätzlich mit einer ständigen Nachlieferung des Partikeldepots durch Verwitterungsprozesse, Ausfällung bedingt durch geochemische Gradienten sowie Eintrag atmosphärischer Partikel zu erwarten. Dadurch ist mit einer steten Partikelmobilisierung durch den Einfluss hydraulischer Parameter zu rechnen.

Instationäre Beregnungsintensitäten mit variierender Hydrochemie

In einem Kombinationsversuch wurden darüber hinaus die Auswirkungen instationärer hydraulischer Fließbedingungen ohne Austrocknungsphasen hinsichtlich der Partikelabscheidung und -mobilisierung einem Wechsel der hydrochemischen Zusammensetzung des Beregnungswassers gegenübergestellt. In dieser Versuchsreihe wurde als Säulenfüllung ein Substrat im Grobsandbereich verwendet ($d_{10}=1$ mm). Zu Beginn des Versuchs wurde eine definierte Menge fluoreszierender $1\ \mu\text{m}$ Polystyrolpartikel bei einer Beregnungsintensität von $3,6\ \text{mm/h}$ auf die Säule dosiert. Die Beregnungslösung erfolgte mit einer $2,5\ \text{mM}$ Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung. Nach Abklingen des initialen Partikeldurchbruchs auf den Hintergrundwert erfolgte im Anschluss im ersten Versuchsabschnitt eine stufenweise Veränderung der hydraulischen Bedingungen. Die Beregnung wurde sukzessive in den Stufen $7,2\ \text{mm/h}$, $36\ \text{mm/h}$ und $72\ \text{mm/h}$ erhöht. Vor Beginn der jeweils nächsten hydraulischen Mobilisierungsstufe wurde ein Erreichen der Hintergrundkonzentration abgewartet. Nach der höchsten hydraulischen Beregnungsintensität von $72\ \text{mm/h}$ und des erfolgten Partikeldurchbruchs wurde die Beregnungsintensität auf $3,6\ \text{mm/h}$ zurückgefahren und die Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung gegen deionisiertes Wasser ausgetauscht. Danach erfolgte wiederum die kontinuierliche Steigerung der Beregnung in den Stufen $7,2\ \text{mm/h}$, $36\ \text{mm/h}$ und $72\ \text{mm/h}$.

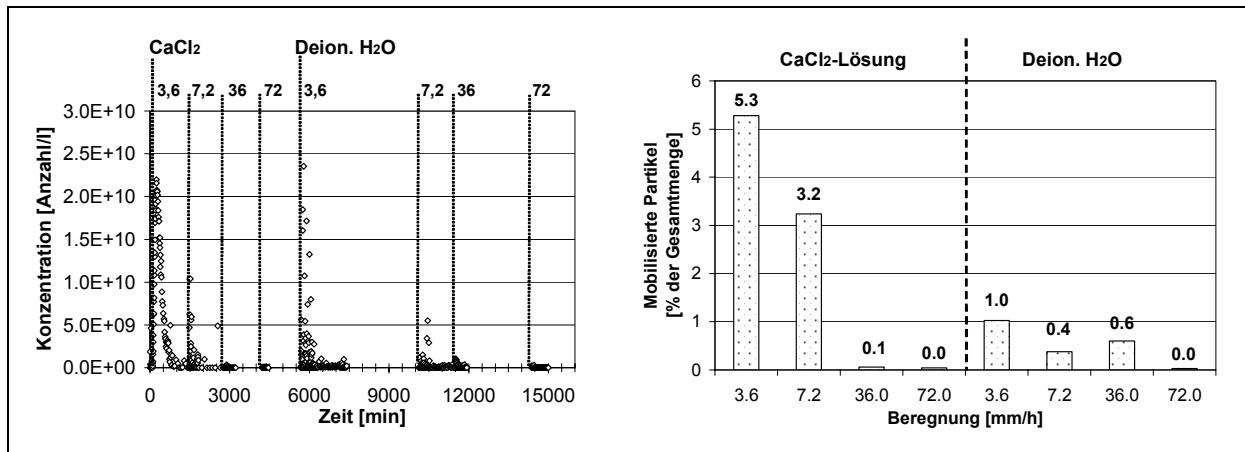


Abb. 38 Einfluss instationärer hydraulischer und hydrochemischer Bedingungen auf die Partikelmobilisierung in der ungesättigten Zone (links: Durchbruchkurven, rechts: mobilisierte Partikel [%])

Bei diesem Dauerversuch war zu beobachten, dass nach dem initialen Durchbruch nicht abgeschiedener Partikel (5,3 %) bei 3,6 mm/h eine weitere Mobilisierung durch eine Erhöhung der Beregnungsintensität auf 7,2 mm/h von 3,2 % erfolgte (Abb. 38). Eine weitere signifikante Erhöhung der Niederschlagsintensität im Bereich der Starkregenereignisse konnte keine weitere Partikelmobilisierung auslösen. Es ist zu vermuten, dass die in der zweiten Beregnungsstufe mobilisierten Partikel zuvor an exponierten Stellen mit geringer Haftwirkung oder im Bereich von nun mobilen Grenzflächen abgeschieden wurden. Für diese Partikeldepositionsplätze reichen geringe Erhöhungen der Beregnungsintensität und somit der Scherkräfte aus, um eine Mobilisierung hervorzurufen (BERGENDAHL & GRASSO 2000, LÆGDSMAND et al. 1999, RYAN & GSCHWEND 1994, RYAN et al. 1998). Die übrigen Partikel scheinen sich im Bereich der größten Annäherung mit den unterschiedlichen Grenzflächen (Matrix-Wasser / Wasser-Gas) im nach der DLVO Theorie so genannten primären Minimum zu befinden.

Eine Veränderung der Elektrolytkonzentration in der zweiten Versuchsphase durch den hydrochemischen Wechsel der Beregnungslösung hin zu deionisiertem Wasser führt trotz der niedrigen Beregnungsintensität zu einer erneuten Partikelmobilisierung. Dieses *detachment* kann mittels der klassischen DLVO-Theorie nicht vorhergesagt werden. Danach führt eine Erniedrigung der Ionenstärke zu einer Erhöhung der Energiebarriere (Abb. 39). Partikeln, die

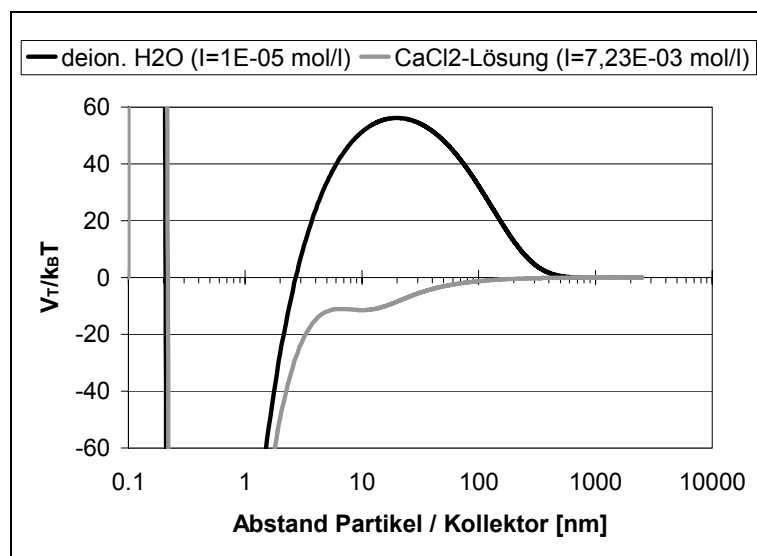


Abb. 39 Modellierung der Partikelstabilität nach der DLVO-Theorie in unterschiedlichen Beregnungslösungen

bereits im primären Minimum angelagert sind, müsste eine hohe repulsive oder hydrodynamische Energie zugeführt werden, um diese Energiebarriere zu überwinden und somit mobilisiert zu werden. Dieses Phänomen wird ebenfalls in Untersuchungen von BERGENDAHL & GRASSO (1999), MCDOWELL-BOYER (1992) sowie RYAN & GSCHWEND (1994) beschrieben.

Untersuchungen von RYAN & GSCHWEND (1994) zeigen, dass der Partikeltransport über

eine Energiebarriere nicht der ratenlimitierende Faktor ist. Vor allem bei Annäherungsdistanzen von wenigen Wassermoleküldurchmessern kann das herkömmliche Potenzialenergieprofil durch die Nichtberücksichtigung der strukturellen Organisation der Wassermoleküle die Grenzflächeninteraktion nicht adäquat beschreiben. LIU et al. (1995) erklären die Freisetzung von Partikeln im Zuge einer Reduktion der Ionenstärke durch anwachsende repulsive Kräfte im Interpartikelbereich. Eine Verringerung der Ionenstärke führt zu einer Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht der Partikel. Durch die nun stärkere gegenseitige Abstoßung verringert sich gleichzeitig der Betrag der maximalen Oberflächenbedeckung von Partikeln auf der Bodenmatrixoberfläche. Zuvor angelagerte Partikel werden nun teilweise mobilisiert, bis sich die Anzahl der angelagerten Partikel der neuen, reduzierten Anzahl von verfügbaren Anlagerungsplätzen angepasst hat.

Dieser Versuch zeigt, dass sowohl eine Erhöhung der Beregnungsintensität als auch eine Verringerung der Ionenstärke des Sickerwassers, die in der Natur häufig mit einem Regenereignis einhergeht (RYAN et al. 1998, SHEVENELL & MCCARTHY 2002), zu einer Partikelmobilisierung in der ungesättigten Bodenzone führen kann.

Hydraulische & hydrochemische Mobilisierung eines natürlichen Partikeldepots

In geringer Abwandlung wurde diese Versuchsfragestellung auch an einem natürlichen Substrat untersucht. Dazu wurde eine Säule mit dem sorptiven Sand (Ss) (Material im Rahmen der Kooperationsvereinbarung, Universität Tübingen) befüllt. Vergleichbar zum vorherigen Versuch wurde die Säule auch hier in Intervallen mit unterschiedlichen Beregnungslösungen und Intensitäten beregnet. Die Beregnung erfolgte zunächst mit einer 2,5 mM Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung bei 3,6 mm/h. Es wurden bei diesem Versuch keine Partikel auf die Säule dosiert, sondern es sollte die Mobilisierbarkeit des natürlichen Partikeldepots der Säule untersucht werden. An die initiale Mobilisierungsphase der Partikel schloss sich eine stufenweise Steigerung der Beregnung in den Phasen 7,2 mm/h, 36 mm/h und 72 mm/h an. Nach der höchsten hydraulischen Beregnungsstufe von 72 mm/h wurde die Beregnungsintensität erneut auf 3,6 mm/h zurückgefahren und die Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung gegen deionisiertes Wasser ausgetauscht. Danach wurde die Beregnung kontinuierlich in den Stufen 7,2 mm/h, 36 mm/h und 72 mm/h gesteigert.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die natürliche Hintergrundkonzentration in der Trübung erst nach einer Versuchsdauer von ungefähr 3000 min erreicht werden konnte (Abb.

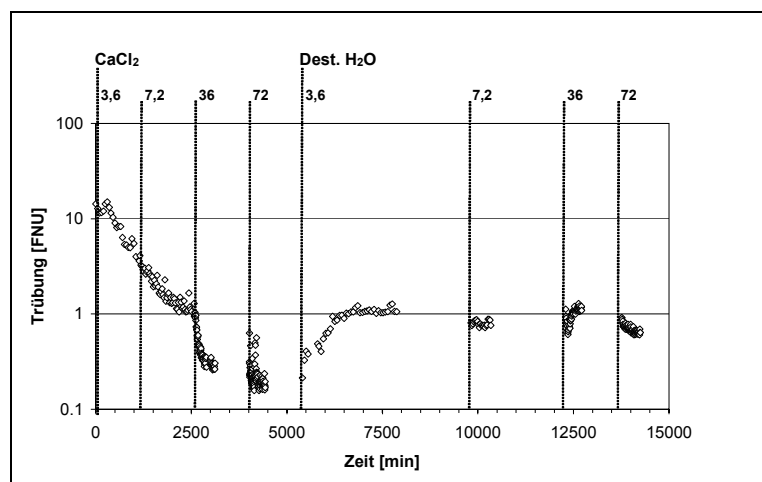


Abb. 40 Mobilisierung natürlicher Partikel unter instationären hydraulischen und hydrochemischen Verhältnissen

40). Zu diesem Zeitpunkt befand sich der Versuch mit einer Beregnung von 36 mm/h bereits in der dritten Phase. Zuvor konnten auf Grund einer Steigerung in der Beregnungsintensität keine signifikanten Erhöhungen mobilisierter Partikelfrachten beobachtet werden. Auch eine weitere Erhöhung der Beregnung auf 72 mm/h hatte keinen deutlichen Einfluss auf die Partikelkonzentrationen am Säulenauslauf. Erst mit dem Beginn der Beregnung

mit einer Lösung geringerer Ionenstärke konnte eine Mobilisierung von Partikeln um in etwa 1 FNU beobachtet werden. Dies entspricht unter der Annahme von Tonpartikeln einer Erhöhung der Feststoffkonzentration um ungefähr 1 mg/l (HOFMANN 1998). Im weiteren Lauf des Versuchs bleiben die Trübungswerte trotz zusätzlicher hydraulischer Mobilisierungsstufen bei Werten knapp unter 1 FNU. Diese Trübungswerte sind überwiegend auf die immer noch anhaltende hydrochemische Mobilisierung durch die Lösung geringerer Ionenstärke zurückzuführen. Ein deutlicher Zusammenhang mit den einzelnen hydraulischen Stufen ist nicht zu erkennen. Das Ergebnis aus den Versuchen der Polystyrolpartikel bestätigt sich hier. Es zeigt sich, dass auch bei den natürlichen Partikeln ein Wechsel der hydraulischen und hydrochemischen Eigenschaften Auswirkungen auf die Mobilisierbarkeit von Partikeln in der Bodenzone hat. Auch hier gilt, dass in natürlichen Umgebungen das Partikeldepot eine ständige Nachlieferung durch verschiedene Prozesse erfährt.

Variation von Pulsberegnungen bei konstanter mittlerer Sickerwasserrate

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Auswirkungen von Pulsberegnungen unterschiedlicher Intensität bei gleicher mittlerer Sickerwasserrate pro Minute untersucht. In diesen Versuchen wurde wieder ein Substrat im Grobsandbereich verwendet ($d_{10}=1$ mm). Als Partikel wurden Polystyrolpartikel der Größe 1 μ m eingesetzt. Zunächst wurde ein Versuch mit einer Dauerberegnung von 18 mm/h durchgeführt. In den darauf folgenden Versuchen wurden die Säulen in unterschiedlichen Pulsierungen beregnet. Die Vorberegnung der Säulen erfolgte ebenfalls in dem jeweiligen Pulsbetrieb. Im Einzelnen wurden die folgenden Variationen in der Pulsberegnung bei gleich bleibender mittlerer Sickerwasserrate von 18 mm/h durchgeführt:

- 10 s Beregnung mit 54 mm/h, danach 20 s Pause der Beregnung (10(54 mm/h)/20P)
- 30 s Beregnung mit 36 mm/h, danach 30 s Pause der Beregnung (30(36 mm/h)/30P)
- 15 s Beregnung mit 72 mm/h, danach 45 s Pause der Beregnung (15(72 mm/h)/45P)

Die Durchbruchkurven verdeutlichen, dass bei einer Pulsberegnung mit einer Beregnungspause von 45 s die maximale Abstandsgeschwindigkeit der Partikel abnimmt (Abb. 41). Der Versuch mit einer stationären Beregnung von 18 mm/h zeigt, dass die 1 μ m Partikel einen

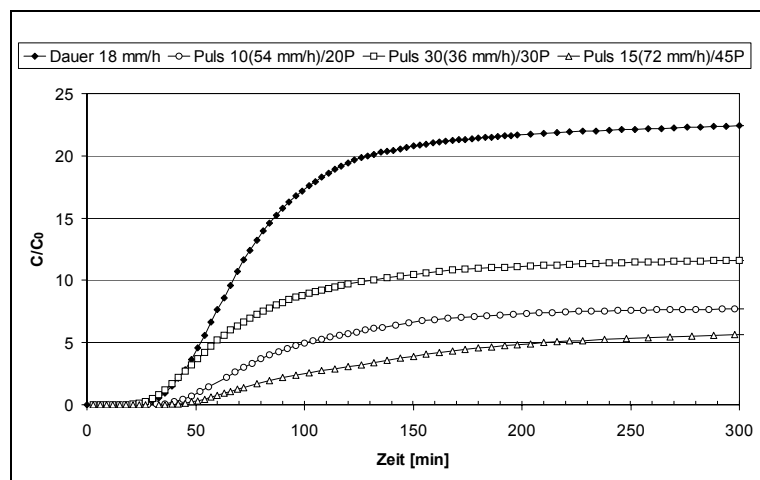


Abb. 41 Pulsberegnung der 1 μ m Polystyrolpartikel in unterschiedlichen zeitlichen Variationen bei konstanter mittlerer Sickerwasserrate von 18 mm/h

Filterfaktor von 7,4 aufweisen (Abb. 42). Dies stimmt größenordnungsmäßig mit dem in Abschnitt 6.4 ermittelten Filterfaktor für die 1 μ m Partikel von 6,1 überein.

Die Ergebnisse der einzelnen instationären Pulsberegnungen zeigen hingegen, dass die Filterfaktoren der Partikel hier deutlich über dem des Dauerversuchs liegen (Abb. 42). Bei einer Pause von 20 s liegt der Filterfaktor bei 12,8, bei der in etwa doppelten Zeit von 45 s bereits bei 14,2. Bei einer Dau-

er des Beregnungsimpulses von 30 s (36 mm/h) und einer sich anschließenden Pause gleicher Zeitdauer liegt der Filterfaktor mit einem Wert von 10,7 etwas niedriger.

In den Beregnungspausen kann die Ionenstärke des Sickerwassers sukzessive durch Lösungsprozesse der Bodenmatrix zunehmen. Mit der Erhöhung der Ionenstärke würde eine

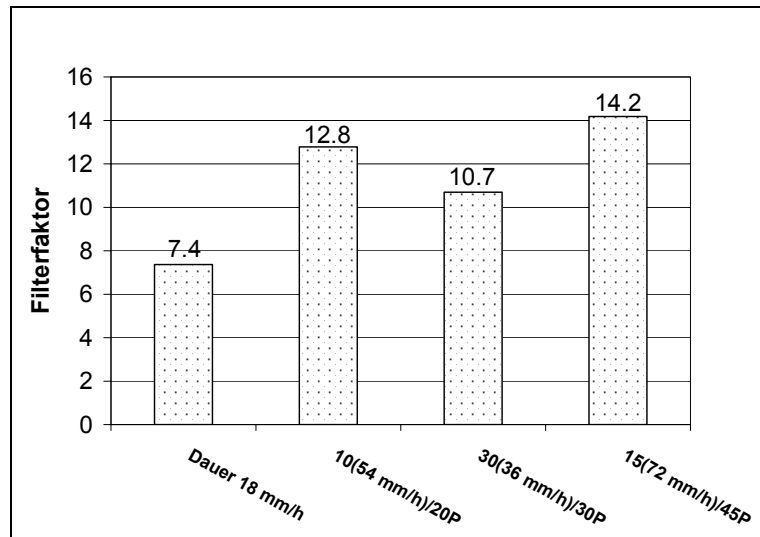


Abb. 42 Filterfaktoren der 1 µm Polystyrolpartikel bei unterschiedlicher Pulsberegnung

Erniedrigung der Energiebarriere sowie eine Erhöhung der Kollisionseffizienz einhergehen. Durch die Verlangsamung bzw. die Stagnation des Sickerwasserstroms und einer damit verbundenen Verringerung der auf die Partikel einwirkenden Scherkräfte können die dosierten Partikel leichter mit der festen Bodenmatrix kollidieren und sich unter diesen Bedingungen verstärkt an der Bodenmatrix anlagern, wodurch es zu einer Erhöhung des Filterfaktors kommt.

Diese Versuche zeigen deutlich die Relevanz der für den Bereich der Sickerwasserzone typischen instationären hydraulischen und hydrochemischen Verhältnisse, die sich kurzfristig durch einsetzende Regenerereignisse, Evapotranspirationsphasen und anthropogene Einträge im Sickerwasser einstellen können.

6.7. Partikelgebundener Phenanthrentransport

Während in den vorherigen Abschnitten der Transport von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone untersucht wurde, wird in diesem Kapitel der Schwerpunkt auf den partikelgebundenen Transport organischer Schadstoffe und den Einfluss von Huminstoffen gelegt. Huminstoffe stellen wie bereits in Abschnitt 3.3 beschrieben eine wichtige Komponente in der ungesättigten Bodenzone dar, die den partikelgebundenen Schadstofftransport begünstigen können. Eine Sorption der Huminstoffe an Partikeln im Sickerwasser kann zu einer Umkehr der Oberflächenladung der Partikel führen. Die zumeist negative Oberflächenladung der Huminstoffe führt zu einer abstoßenden Wirkung zwischen den Partikeln und der in der Regel negativ geladenen Bodenmatrix.

Die Auswirkungen von Huminstoffen auf den partikelgebundenen Schadstofftransport wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (GONZÁLEZ GOMÉZ 2003) untersucht. Dabei wurde das Transportverhalten des Modellschadstoffs Phenanthren (PHE) in einem sandigen Substrat mit einem d_{10} -Wert von 0,09 mm und einem C_{org} -Gehalt von 0,0042 % unter Anwesenheit von Tonpartikeln und Huminstoffen beobachtet. Die Versuchsreihen wurden in einer ungesättigten Säulenversuchsanlage durchgeführt, die in ihrer prinzipiellen Funktionsweise mit der in Abb. 16 dargestellten Anlage übereinstimmt. Im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen, wurde für diese Experimente eine Edelstahl-Säulenversuchsanlage mit Glaskomponenten sowie Schlauchmaterial aus einem Fluorelastomer (Viton) verwendet, um eine Sorption des organischen Schadstoffs an der Versuchsanlage zu vermeiden.

Die Beregnungsintensität betrug bei den verschiedenen Versuchsreihen 18 mm/h. Vor Befüllung der Säulen wurde der Quarzsand zunächst mit deionisiertem Wasser und im Anschluss mit 1-molarer NaOH-Lösung gewaschen. In einem zweiten Schritt wurde das Material wiederum mit deionisiertem Wasser, danach mit 0,1-molarer Salzsäure und abschließend zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend erfolgte eine Ofentrocknung bei 40° C.

Vor Ansetzen der jeweiligen für die Versuche notwendigen Beregnungslösungen wurde das verwendete Huminstoffwasser (HUS-Lösung, Herkunft: Hohlohsee / Schwarzwald, FRIMMEL et al. 2002) zweimal mittels einer Druckfiltrationsanlage (Schleicher & Schuell Gerät: 142/5, Filter Schleicher & Schüll Typ: ME 25, Porengröße Filter = 0,45 µm) filtriert. Das Wasser wies einen NPOC-Gehalt (NPOC = non-purgeable organic carbon) von 16,2 mg/l, einen pH-Wert von 5,1 sowie eine elektrische Leitfähigkeit von 33 µS/cm auf.

Zur Herstellung der Ton-Lösung bzw. der Ton-Huminstoffwasser-Lösung (Ton-HUS-Lösung) wurde zunächst der Ton (Illit) in einer Schwingmühle zerkleinert. Danach erfolgte die Herstellung einer Suspension aus Ton und destilliertem Wasser bzw. Ton und Huminstoff-Lösung. Daran schloss sich eine mehrwöchige Sedimentationsphase an, in der die Lösungen einen stabilen Zustand in Form konstanter Trübungswerte erreichten. Der Trübungswert der Ton-Lösung lag im stabilen Zustand bei 104 FNU. Die stabile Ton-HUS-Lösung zeigte eine konstante Trübung von 101 FNU.

Für die unterschiedlichen Versuchsreihen wurden verschiedene Beregnungslösungen hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tab. 4 dargestellt sind. Zum Ansetzen der Phenanthren-Lösungen wurde ein Produkt der Fa. Merck (Phenanthren: Reinheit > 97%) verwendet. Dabei erfolgte zunächst eine Vorlösung von Phenanthren in Methanol. Ausgehend von dieser Stammlösung wurden die für die Versuche verwendeten Phenanthren-Beregnungslösungen (Anteil PHE-Stammlösung + destilliertes Wasser) mit einer Konzentration von 1 mg/l hergestellt. Die reinen PHE-Beregnungslösungen wurden unmittelbar vor Beginn des Versuchs hergestellt, um einen potenziellen Abbau des Phenanthrens zu vermeiden. Während des Versuchs wurden sie unter Lichtausschluss in einem Edelstahl-Vorratsbehälter aufbewahrt. Die PHE-Lösungen, die mit der Huminstoff-Lösung bzw. der Ton-Huminstoff-Lösung equilibrieren mussten, wurden während der Equilibrierungszeit ebenfalls unter Lichtausschluss gelagert. Zum Ansetzen dieser Lösungen wurde der PHE-Stammlösung ein entsprechender Anteil entnommen und dieser mit der Huminstoff-Lösung bzw. der Ton-Huminstoff-Lösung versetzt. Um Flockungseffekte zu vermeiden, erfolgte bei den partikelhaltigen Lösungen vor Versuchsbeginn eine Ultraschallbehandlung.

Die Versuche wurden in 5 verschiedenen Säulen (S0 – S4) durchgeführt. Dabei wurden alle Säulen mit Ausnahme der Säulen S0 und S4 vorher mit Huminstoffwasser equilibriert. Es erfolgte nach einer anfänglichen Beregnung und Verwerfung des Sickerwassers (Dauer 3 Tage) eine Beregnung in einem Kreislaufsystem, bis sich am Säulenauslauf konstante NPOC-Werte einstellten. Die zeitliche Variation der NPOC-Konzentrationen der Sickerwässer am Auslauf der Säulen S1, S2 und S3 sind in Tab. 5 den NPOC-Konzentrationen der HUS-Lösung im Vorratsbehälter gegenübergestellt. Es zeigt sich hierbei, dass die Sickerwässer am Säulenauslauf bereits nach 13 Tagen zur HUS-Lösung im Vorratsbehälter vergleichbare NPOC-Konzentrationen aufweisen. Die Säulen sind zu diesem Zeitpunkt mit dem Huminstoffwasser equilibriert. Tab. 6 gibt einen Überblick über das durchgeführte Versuchsprogramm und die in den Einzelversuchen verwendeten Beregnungslösungen in den Säulen.

Tab. 4 Zusammensetzungen der verschiedenen Beregnungslösungen

LÖSUNG	EIGENSCHAFTEN	EQUILIBRIERUNG VOR VERSUCHSBEGINN
1. PHE-Lösung	PHE vorgelöst in Methanol + deionisiertes Wasser, Konzentration PHE 1 mg/l	nicht equilibriert
2. Ton-Lösung	stabile Tonlösung (Illit + deion. Wasser), Trübung = 104 FNU	nicht equilibriert
3. PHE-HUS-Lösung	PHE vorgelöst in Methanol + HUS-Wasser, Konzentration PHE = 1 mg/l	5 Monate
4. Ton-HUS-Lösung	stabile Tonlösung (Illit + HUS-Wasser), Trübung = 101 FNU	4 Wochen
5. PHE-Ton-HUS-Lösung	PHE vorgelöst in Methanol + stabile Tonlösung (Illit + HUS-Wasser), Trübung = 61,5 FNU	5 Monate

Tab. 5 Zeitliche Verteilung der NPOC-Konzentrationen im Sickerwasser am Säulenauslauf

ZEIT [d]	NPOC [mg/l]		NPOC [mg/l]		NPOC [mg/l]		NPOC [mg/l]	
	AUSLAUF	VORRAT	AUSLAUF	VORRAT	AUSLAUF	VORRAT	AUSLAUF	VORRAT
	S1	S1	S2	S2	S3	S3	S3	S3
0	13.7	16.2	13.8	16.2	12.5	16.2	12.5	16.2
1	14.9	n.b.	14.0	n.b.	14.1	n.b.	14.1	n.b.
6	15.1	n.b.	14.3	n.b.	14.6	n.b.	14.6	n.b.
13	15.8	15.9	15.1	15.6	15.2	15.4	15.2	15.4

Tab. 6 Versuchsprogramm der Säulen S0 bis S4

S0	S1	S2	S3	S4
1) PHE-Lösung 2) Ton-Lösung	1) PHE-HUS-Lösung	1) PHE-Ton-HUS-Lösung	1) Ton-HUS-Lösung	1) PHE-Lösung

Vor Beginn sowie nach Ende der einzelnen Versuchsprogramme wurde in den Säulen zusätzlich ein Tracerversuch durchgeführt. Die Detektion des Phenanthrens erfolgte über Fluoreszenzspektroskopie (Extinktionswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 261 \text{ nm}$, Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{em}} = 348 \text{ nm}$, Schlitzweite 2,5 nm) sowie GC-MS. Eine Detektion der Durchbruchkurve ausschließlich über die Fluoreszenzspektroskopie war durch das Auftreten von Quenching-Effekten bei Anwesenheit von Ton-Partikeln und Huminstoffen nicht möglich. In Abb. 43 sind die Emissionsspektren einer reinen PHE-Lösung, einer PHE-HUS-Lösung sowie einer PHE-Ton-Lösung bei einer Extinktionswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 261 \text{ nm}$ dargestellt.

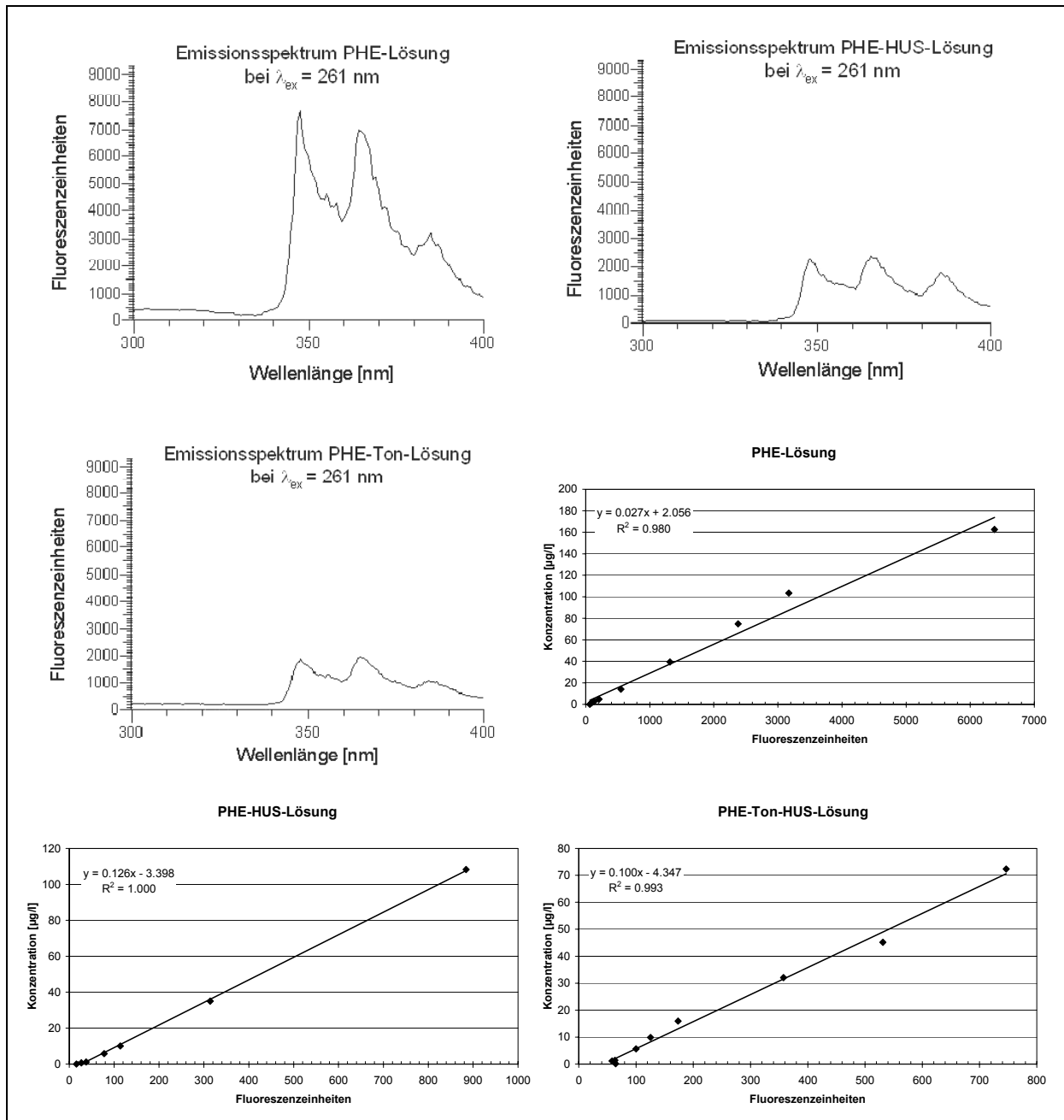


Abb. 43 Emissionsspektren und Eichreihen der verschiedenen Beregnungslösungen

Es zeigte sich bei der Aufnahme dieser Spektren, dass die Emissionsspektren der PHE-HUS-Lösung und der PHE-Ton-Lösung eine im Vergleich zu einer reinen PHE-Lösung deutlich geringere Fluoreszenz bei gleicher Wellenlänge aufweisen. Auf Grund dieser Quenching-Effekte erfolgte eine zusätzliche quantitative Auswertung der Kurven mittels Eichreihen, die sowohl fluoreszenzspektroskopisch als auch mittels Gaschromatographie analysiert wurden (Abb. 43). Die Tonpartikel wurden anhand von Trübungsdaten und CIS-1-Messungen nachgewiesen. Die Huminstoffanalytik erfolgte über NPOC-Bestimmungen.

In allen Säulen wurden zunächst Tracerversuche bei gleicher Beregnungsintensität durchgeführt. Hierbei wurden bereits die Auswirkungen von präferenziellen Fließwegen auf den Transport des Tracers deutlich. Obwohl die Säulen in gleicher Weise befüllt und beregnet wurden, konnte zunächst kein gemeinsamer Ersteinsatz der Durchbruchkurven ermittelt werden (Abb. 44 links).

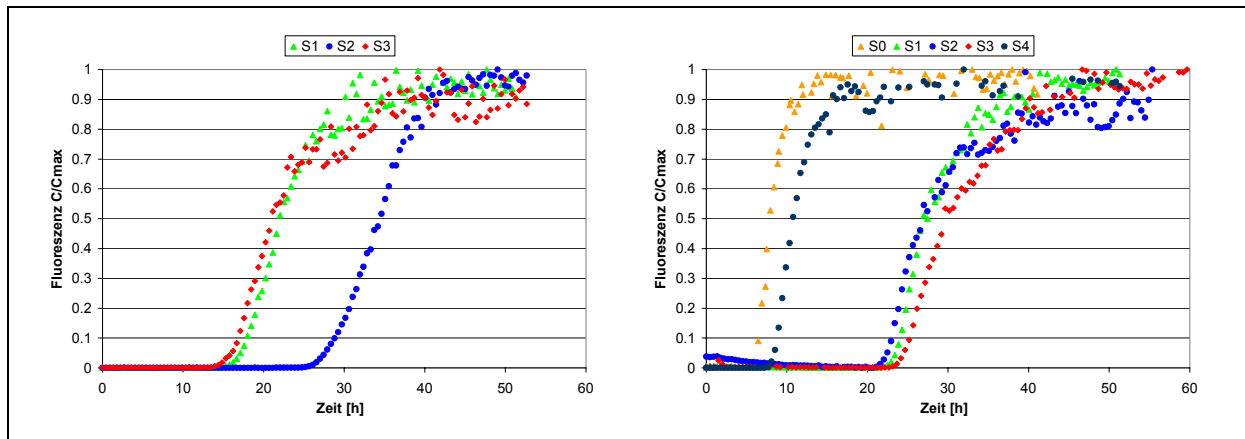


Abb. 44 Tracerversuche Säulen S0 bis S4, links: ohne Einsatz Vakuumpumpe, rechts: S1 bis S4 mit Einsatz Vakuumpumpe

Der Zeitpunkt des Ersteinsatzes variierte dabei zwischen den Säulen signifikant. Bei einer Wiederholung der Tracerversuche an den Säulen S1, S2 und S3 wurden die Säulen vor dem Start der Beregnung mittels einer Vakuumpumpe entwässert. Die darauf folgenden Tracerversuche zeigten nun einen einheitlichen Ersteinsatz. Die Tracerdurchbruchskurven der Säulen S1, S2 und S3 sind in Abb. 44 rechts dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Tracerversuche der Säulen S0 und S4 dargestellt, die einen deutlich früheren Ersteinsatz aufweisen.

Nach Abschluss der Versuchsreihen wurden in den Säulen S1, S2 und S3 erneut Tracerversuche durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Ersteinsätze der Tracerkurven bei allen Säulen deutlich früher auftraten (Abb. 45 links). Möglicherweise liegt die Ursache hierfür in der Ausbildung mikrobieller Strukturen im Porenraum. Während der langen Beregnungsphase kann eine Besiedlung des Substrates durch Mikroorganismen nicht ausgeschlossen werden. Dies kann zu signifikanten Veränderungen des für den Sickerwassertransport zur Verfügung stehenden Porenraums und zu einer verstärkten Ausbildung diskreter Fließpfade führen, in denen mit deutlich höheren Sickerwassergeschwindigkeiten zu rechnen ist. Darüber hinaus würde eine Besiedlung des Porenraums mit Mikroorganismen die Sorptivität des Bodensubstrates gegenüber Phenanthren deutlich erhöhen. Da das Phenanthren jedoch bereits mit den Huminstoffen der Beregnungslösung equilibriert ist, ist zu erwarten, dass dieser Effekt in dieser Versuchsreihe nur von untergeordneter Bedeutung ist.

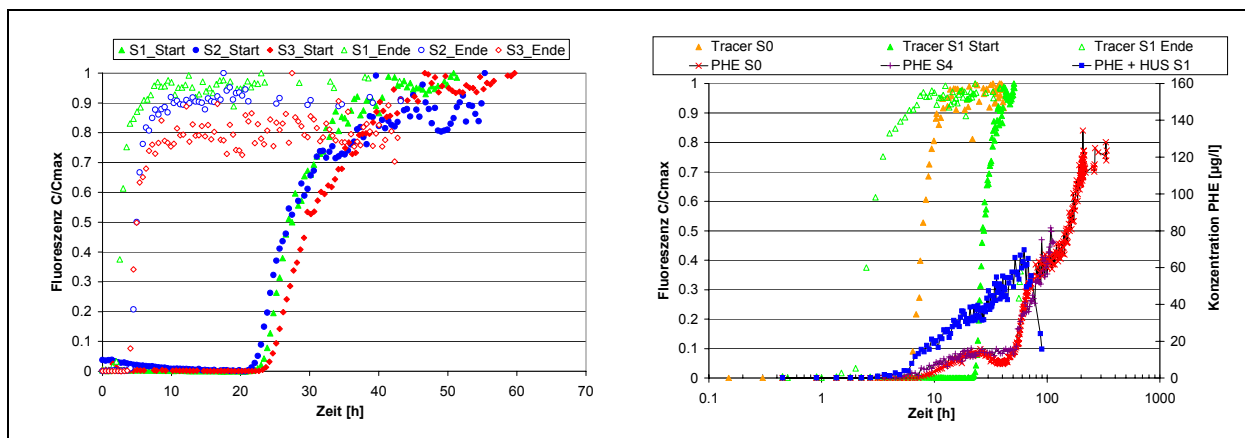


Abb. 45 links: Tracerversuche S1 bis S3 vor Beginn (Start) und nach Ende der Versuchsreihen, rechts: Einfluss von Huminstoffen auf den Phenanthrentransport

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss von Huminstoffwasser auf den Phenanthrentransport untersucht. In den Säulen S0 und S4 wurde dabei die Durchbruchkurve einer reinen Phenanthrenlösung aufgenommen (Abb. 45 rechts). Es zeigte sich in beiden Säulen ein nahezu identischer retardierter Phenanthrendurchbruch. Der Ersteinsatz der beiden Kurven liegt zeitlich versetzt kurz hinter dem des dazugehörigen Tracers S0. Im weiteren Verlauf der Kurve wird nach einem kurzen Anstieg bei ca. 21 h zunächst ein Plateauwert von 15 µg/l Phenanthren erreicht. Ab 50 h setzt sich der Anstieg der Kurve stetig fort. Nach ca. 337 h erreicht die Kurve eine Phenanthrenkonzentration von 120 µg/l. Um den Phenanthrendurchbruch zeitlich vollständig darstellen zu können wurde eine logarithmische Darstellung der Zeitachse gewählt. Die Ausbildung des ersten Plateaus der Phenanthrenkonzentration stimmt zeitlich leicht versetzt mit dem Erreichen des Plateauwertes des Tracers überein. Das Phenanthren befindet sich zu diesem Zeitpunkt in der Säule in einem temporären Sorptionsgleichgewicht. Der erneute Anstieg der Kurve deutet auf eine Erschöpfung der Sorptionskapazität der Bodenmatrix hin. Phenanthren wird nun in deutlich geringerem Umfang sorbiert.

Die mit Huminstoffwasser equilibrierte Säule S1 wurde mit einer zuvor equilibrierten PHE-HUS-Lösung beregnet. Der Phenanthrenersteinsatz erfolgt hier deutlich vor dem des Tracerversuchs der Säule S1, der zu Beginn der Versuche durchgeführt wurde. Eine bessere Übereinstimmung zeigt sich im Vergleich zu dem Ersteinsatz des nach Abschluss der Phenanthren-Versuchsreihen durchgeführten Tracerversuchs der Säule S1. Dies spricht für die schon zuvor diskutierte Ausbildung von präferenziellen Wegsamkeiten bereits während der Phenanthren-Versuchsreihen. Die Durchbruchkurve des Phenanthrens steigt in ihrem Verlauf kontinuierlich an, und erreicht nach ca. 67 h einen Wert, der bei einer Phenanthrenkonzentration im Sickerwasser von in etwa 65 µg/l liegt. Dieser Wert liegt signifikant über der zu diesem Zeitpunkt erreichten Phenanthrenkonzentration bei Beregnung mit einer reinen PHE-Lösung in den Säulen S0 und S4. Es zeigt sich hierbei deutlich, dass die mit dem Phenanthren equilibrierten Huminstoffe favorisierend auf den Schadstofftransport wirken. Dies stimmt mit Beobachtungen in Versuchsreihen von JOHNSON & AMY (1995), MACAY & GSCHWEND (2001), SALLOUM et al. (2002) sowie SCHULTE-EBBERT & SCHÖTLER (2003) überein, in denen der Einfluss von organischen und anorganischen mobilen Festphasen auf die Mobilität von hydrophoben organischen Schadstoffen untersucht wurde. Nach 72 h wurde die Säule weiter mit einer reinen HUS-Lösung beregnet. Es zeigte sich hierbei eine rasche Desorption des am Bodensubstrat gebundenen Phenanthrens.

In einer zusätzlichen Versuchsreihe wurde untersucht, ob die Anwesenheit von Tonpartikeln den Phenanthrentransport bei Anwesenheit von Huminstoffen weiter verstärken kann. In Abb. 46 links sind die Phenanthrendurchbruchkurven bei Beregnung mit einer PHE-Lösung, einer PHE-HUS-Lösung und einer PHE-Ton-HUS-Lösung dargestellt. Des Weiteren ist der Durchbruch der Tonpartikel der PHE-Ton-HUS-Lösung aufgetragen. Die PHE-Durchbruchkurve der PHE-Ton-HUS-Lösung liegt in dem ersten Zeitabschnitt bis 25 h leicht unter der der PHE-HUS-Lösung. Nach diesem Zeitpunkt nähern sich die Kurven sowohl in ihrem Konzentrationsverlauf als auch in der Höhe der Konzentrationen stark an. Die anfänglichen Abweichungen sind auf leichte Unterschiede des Fließsystems in den verschiedenen Säulen zurückzuführen. Es ist kein zusätzlicher Einfluss der Tonpartikel auf den Phenanthrentransport zu erkennen. Das Phenanthren zeigt im Vergleich zu den Tonpartikeln eine höhere Affinität gegenüber den Huminstoffen. Die Anwesenheit der organischen Huminstoffpartikel dominiert somit signifikant den partikelgebundenen Phenanthrentransport in der ungesättigten Zone.

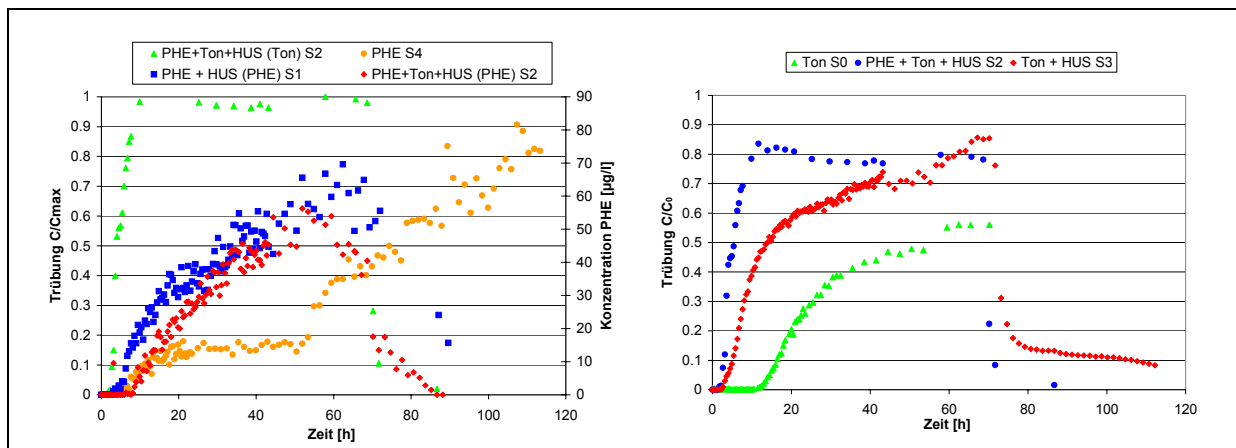


Abb. 46 links: Einfluss von Huminstoff-Ton-Komplexen auf den Phenanthrentransport, rechts: Einfluss von Huminstoffen auf den Transport von Tonpartikeln

Die Phenanthrenkonzentrationen sowohl der PHE-HUS-Lösung als auch der PHE-Ton-HUS-Lösung liegen deutlich über dem Verlauf der reinen Phenanthrenkurve. Darüber hinaus wirkt sich die Anwesenheit von Huminstoffen ebenfalls favorisierend auf den Transport der Tonpartikel in der ungesättigten Zone aus. Abb. 46 rechts zeigt, dass die Tonpartikel bei Anwesenheit von Huminstoffen deutlich höhere maximale Feststoffkonzentration am Säulenauslauf erreichen. Die Durchbruchkurve der reinen Tonlösung erreicht ihre Maximalkonzentration bei einem Plateauwert von 56 % der Ausgangstrübe. Dahingegen erreichen die Tonpartikel der PHE-Ton-HUS-Lösung und der Ton-HUS-Lösung weitaus höhere Feststoffkonzentrationen im Bereich von 85 % der Konzentration der Stammlösung. In diesen Lösungen ist gleichzeitig ein deutlich steilerer Anstieg der Partikelkonzentrationen zu verzeichnen. Die vor Versuchsbeginn erfolgte Equilibrierung der Lösungen ermöglichte eine Sorption der Huminstoffe an den Tonpartikeln, die zu einer negativen Ladung des Huminstoff-Ton-Komplexes und somit zu einem verstärkten Transport der Tonpartikeln in dem negativ geladenen Quarzsand führt. Durch die Anwesenheit von Huminstoffen im Sickerwasser ist nach GEORGI (1998) zusätzlich mit einer Veränderung der Oberflächenspannung zu rechnen. Es konnten jedoch im Unterschied zu den Versuchsreihen in Abschnitt 6.3 in diesen Versuchsreihen keine signifikanten Auswirkungen einer veränderten Oberflächenspannung auf den Wassergehalt und somit auf das Transport- und Abscheideverhalten von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone festgestellt werden.

Die dargestellten Versuchsreihen zum Phenanthrentransport wurden zusätzlich mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Programm SMART modelliert. Als hydraulische Randbedingungen wurden die experimentellen Randbedingungen und die Tracerdurchbruchkurven der Säule S1 (Start + Ende) gewählt ($d_{\text{Boden}} = 0,09 \text{ mm}$, $l_{\text{Säule}} = 0,20 \text{ m}$, $d_{\text{Säule}} = 0,10 \text{ m}$). Die Gehalte an organischem Kohlenstoff (f_{oc}) wurden analytisch bestimmt (f_{oc} Bodenmatrix (Quarzsand) = 0,000042, f_{oc} Tonpartikel = 0,04131). Für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten wurden die in der Datei „contaminant.clg“ des Programms SMART angegebenen K_{oc} -Werte für Phenanthren ($\log K_{\text{oc}} = 4,26$) verwendet. Aus den K_{oc} -Werten und den f_{oc} -Werten wurden die Verteilungskoeffizienten zwischen Phenanthren und der Bodenmatrix sowie zwischen Schadstoff und Tonpartikeln nach Gl. 60 und Gl. 61 (APPELO & POSTMA 1999, KARICKHOFF 1981) berechnet ($K_{\text{db}} = 0,76 \text{ l/kg}$, $K_{\text{dp}} = 0,752 \cdot 10^3 \text{ l/kg}$). Der aus Gl. 60 ermittelte Wert kann dabei jedoch nur als Näherungswert betrachtet werden, da die für diese Gleichung notwendige Randbedingung von $f_{\text{oc}} > 0,001$ in diesem Fall nicht erfüllt ist (APPELO & POSTMA 1999). Bei f_{oc} -Gehalten $< 0,001$ erlangt die Sorption von Schadstoffen an anorga-

nischen Bodenbestandteilen zunehmend an Bedeutung. Dieser Aspekt wird jedoch hier vernachlässigt.

$$\text{Gl. 60} \quad K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

$$\text{Gl. 61} \quad \log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,35$$

Mit: K_d = Verteilungskoeffizient K_{oc} = C_{org} -Wasser-Verteilungskoeffizient
 f_{oc} = Anteil C_{org} der Bodenmatrix K_{ow} = Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

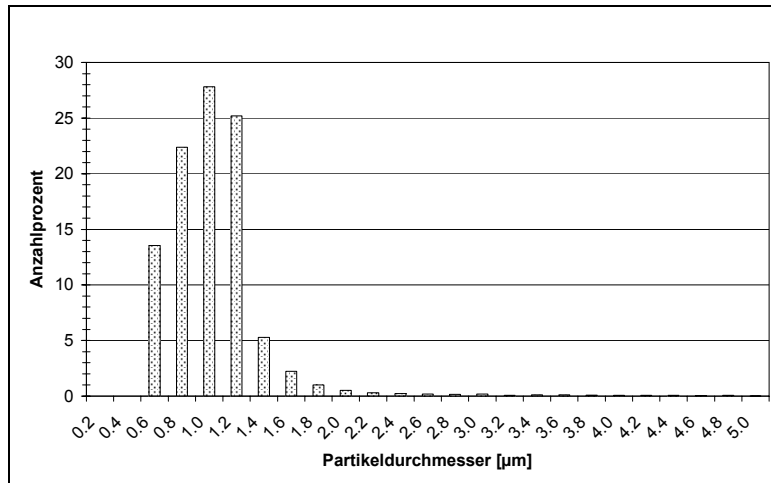


Abb. 47 Größenverteilung der Partikel der Ton-Beregnungslösung

In der Ton-Beregnungslösung der Säulenversuche konnten mittels CIS-Messungen Partikeldurchmesser bestimmt werden, die überwiegend in einem Bereich von 0,8 µm bis 1,2 µm lagen (vgl. Abb. 47). In den Modellierungen wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von 1 µm verwendet. Die Partikelkonzentration wurde auf Grund des gemessenen Trübungswertes der PHE-Ton-HUS-Lösung von 61,5 FNU mit 60 mg/l angenommen.

Abb. 48 zeigt die gemessenen und die auf Basis einer aus den experimentellen Daten erstellten pdf-Funktion modellierten Tracerdurchbruchkurven, die dazugehörigen Durchbruchkurven von Phenanthren sowie von Phenanthren in Anwesenheit von Partikeln. Zusätzlich ist die experimentell ermittelte Durchbruchkurve des Phenanthrens (S4) dargestellt. In dieser Abbildung sind sowohl die Modellkurven dargestellt, deren Hydraulik auf der zu Beginn der Versuchsreihen ermittelten Tracerdurchbruchkurve basiert (links), als auch die, in denen die nach Abschluss der Säulenversuche gemessene Tracerkurve als hydraulische Randbedingung verwendet wurde.

Es zeigt sich, dass beide modellierten Phenanthrenkurven den in den Versuchsreihen gemessenen Phenanthrentransport bezüglich des Kurvenverlaufs nicht vollständig abbilden können. Es ist jedoch eine prinzipielle Übereinstimmung im Kurvenverlauf zwischen der experimentellen Phenanthrendurchbruchkurve und der modellierten Phenanthrendurchbruchkurve, die auf Basis der hydraulischen Randbedingung „Tracer Start“ berechnet wurde, zu beobachten (Abb. 48 links). Obwohl der Phenanthrenersteinsatz in der experimentell ermittelten Kurve wesentlich früher auftritt, zeigen beide Kurven zu Beginn einen sehr flachen Anstieg. Ca. 50 h nach dem jeweiligen Ersteinsatz steigen die Kurven deutlich steiler an. Die auf Basis der hydraulischen Randbedingung „Tracer Ende“ modellierten Phenanthrendurchbruchkurve zeigt keinen flachen Kurvenverlauf zu Beginn (Abb. 48 rechts). Die Phenanthrenkonzentration steigt hier deutlich schneller an.

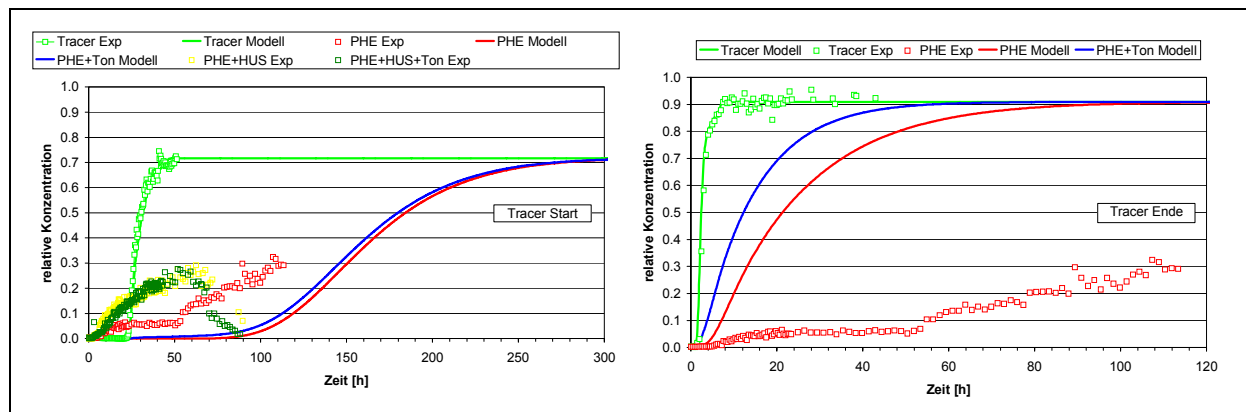


Abb. 48 Modellierung des partikelgebundenen Phenanthrentransports (links: Tracerkurve Start, rechts: Tracerkurve Ende)

Neben der reinen Phenanthrenkurve sind in Abb. 48 links zusätzlich die normierten Schadstoffdurchbruchkurven der PHE-HUS-Lösung (S1) und der PHE-Ton-HUS-Lösung (S2) dargestellt.

Die Modellkurve PHE-Ton kann den prinzipiellen Trend eines Schadstoffdurchbruchs darstellen, der in Anwesenheit von Partikeln im Vergleich zur reinen PHE-Kurve zu einem früheren Zeitpunkt höhere Schadstoffkonzentrationen erreicht. Ein Vergleich des Verlaufs der modellierten und der experimentell bestimmten Kurve zeigt jedoch deutliche Unterschiede. Wie bereits bei der reinen PHE-Lösung zu erkennen ist, nehmen die Konzentrationen der Schadstoffdurchbruchskurve in den ungesättigten Säulenversuchen auch bei der PHE-HUS-Lösung und der PHE-Ton-HUS-Lösung deutlich schneller zu. Ein vollständiger Schadstoffbruch im Bereich der Ausgangskonzentration konnte während der Versuchsdauer nicht erreicht werden.

Die Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen den experimentellen Ergebnissen und den modellierten Kurven insbesondere im Hinblick auf die zeitlich deutlich verschobenen Ersteinsätze, kann darauf zurückgeführt werden, dass die auf Basis der K_{oc} -Werte der Datei „contaminant.clg“ des Programms SMART berechneten K_d -Werte die Verhältnisse in der Säule möglicherweise nicht exakt abbilden. In Abb. 49 wurde eine Kurvenanpassung der experimentellen Phenanthrendurchbruchskurve durchgeführt. Die Ermittlung des Retardationsfaktors zwischen angepasster Phenanthrenkurve und Tracerdurchbruchskurve ($R = 4,3$) erlaubt unter Verwendung von Gl. 62 die Berechnung des Verteilungskoeffizienten Schadstoff/Boden mit $K_{db} = 0,49$ l/kg ($\rho_l/n = 6,6$).

$$\text{Gl. 62} \quad R = 1 + K_d * \frac{\rho_l}{n}$$

Mit: R = Retardationsfaktor ρ_l = Lagerungsdichte [kg/m³]
 n = Porosität

Aus Gl. 61 ergibt sich somit ein Wert für $\log K_{oc} = 4,07$. Dieser Wert stimmt gut mit Daten von KARICKHOFF (1981) überein, der für Phenanthren einen $\log K_{oc} = 4,08$ angibt. Verwendet man in der SMART-Modellierung einen K_{db} -Wert von 0,49, so ist ein deutlich früherer Ersteinsatz der PHE-Durchbruchskurve zu beobachten (Abb. 49). Dennoch kann auch diese modellierte Kurve den Verlauf der experimentellen PHE-Durchbruchskurve nicht exakt beschreiben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Programm SMART hinsichtlich des partikelgebundenen Schadstofftransports lediglich den Ansatz der Intrapartikeldiffusion verwendet.

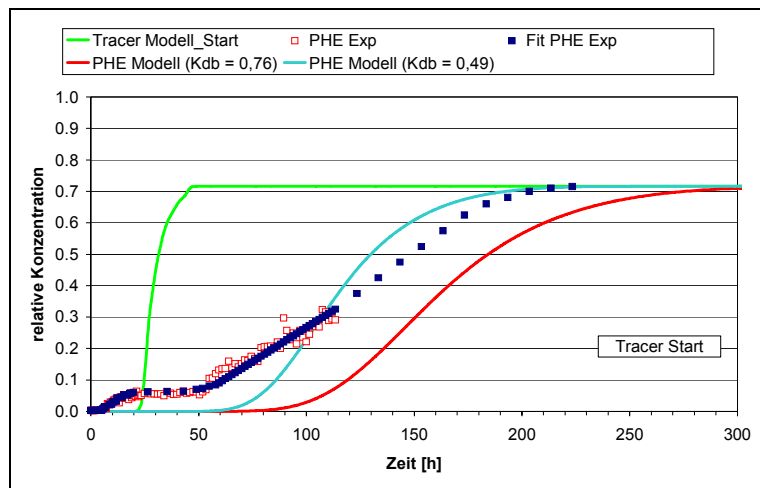


Abb. 49 Vergleich der modellierten PHE-Kurve bei unterschiedlichen Werten für K_{db}

beschleunigend als auch verlangsamend auswirken kann (vgl. Abschnitt 3.2.2), ebenfalls vernachlässigt. Der Transport des Tracers bleibt von diesem Mechanismus unbeeinflusst. Der Einfluss der Gas-Wasser-Grenzfläche wird in der Tracerdurchbruchskurve somit nicht abgebildet.

6.8. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die in den Abschnitten 6.1 bis 6.4 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen die unterschiedlichen Auswirkungen verschiedener hydraulischer Kenngrößen auf den Partikeltransport in der ungesättigten Bodenzone. Es konnte gezeigt werden, dass Bodensubstrate mit einem d_{10} -Wert $> 0,5$ mm den Partikeltransport stark favorisieren. Bodensubstrate mit einem d_{10} -Wert $\leq 0,5$ mm begünstigen eine hohe Partikelabscheidung. Dies ist vorwiegend auf die in der Säule herrschenden Fließbedingungen des Sickerwassers zurückzuführen. In grobkörnigen Substraten konnte anhand von Farbtracerexperimenten nachgewiesen werden, dass sich das Sickerwasser hier verstärkt auf diskreten Fließpfaden bewegt. Daraus resultiert für die transportierten Partikel eine geringere Grenzfläche Sickerwasser-Bodenmatrix, die für eine potenzielle Partikelabscheidung zur Verfügung steht. Darüber hinaus wird eine Partikelabscheidung zusätzlich durch die hohen Fließgeschwindigkeiten und die damit verbundenen starken Scherkräfte, die auf die Partikel wirken, behindert. Dies stimmt ebenfalls mit den Beobachtungen der Versuche bei variierender Beregnungsintensität überein (vgl. Abschnitt 6.4). In feinkörnigeren Substraten bildet sich hingegen eine homogene Infiltrationsfront des Sickerwassers, die auch den Feinporenbereich erfasst. Dies begünstigt eine Abscheidung von Partikeln. Die Ausbildung von diskreten Fließpfaden ist stark abhängig von der Beregnungsintensität und vom Wassergehalt innerhalb der Säule. Dies wirkt sich unmittelbar auf den Partikeltransport aus. Die Beregnungsintensität und der sich während des Versuchs einstellende Wassergehalt der Säule sind somit entscheidende Parameter, die bei der Dateninterpretation Berücksichtigung finden müssen.

Die Versuchsergebnisse zur Variation des Partikeldurchmessers führten zu dem Ergebnis, dass die mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_{a50} der Partikel größer ist als die des Tracers. Der v_{a50} der Partikel nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu. Gleichzeitig werden Partikel mit einer Größe von $0,2 \mu\text{m}$ am stärksten verlagert. Sowohl kleinere als auch größere Partikel werden im Vergleich stärker abgeschieden. Ab einer Partikelgröße von $\geq 6 \mu\text{m}$ wird jedoch ein Pla-

Weitere Mechanismen des Partikeltransports sowie der Partikel-/ Matrixwechselwirkungen, wie z.B. eine Veränderung der Sorptionseigenschaften der Oberfläche der Bodenmatrix durch Partikelabscheidung, werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Durch die Verwendung der Tracerdurchbruchskurve als hydraulische Randbedingung wird der Einfluss der Gas-Wasser-Grenzfläche, die sich auf den Transport der anorganischen und organischen Partikel sowohl

teauwert der Filterfaktoren erreicht. Dieser liegt bei Werten von ca. 10. Die Kombination dieser beiden Beobachtungen widerspricht den Modellvorhersagen von RAJAGOPALAN & TIEN (1976) und YAO (1968), die auf der Filtertheorie beruhen (Abschnitt 3.2.1). Die geringe Abscheidung von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$, die ihr Minimum der Abscheidung im Bereich der $0,2 \mu\text{m}$ Partikel erreicht, und die gleichzeitige Zunahme der mittleren Abstandsgeschwindigkeit v_{a50} kann auf Basis der Prozesse der Filtertheorie nicht hinreichend erklärt werden. Der Partikeltransport in der ungesättigten Bodenzone wird zusätzlich durch die Prozesse des Filmflusses und einer Sorption an der Gas-Wasser-Grenzfläche gesteuert. Dabei begünstigt der Filmfluss den Transport von Partikeln mit einem Durchmesser $<$ der Filmmächtigkeit. Die Sorption von Partikeln an der Gas-Wasser-Grenzfläche kann im Falle stationärer Grenzflächen zu einer Partikelimmobilisierung führen. Im Zuge einsetzender Regenereignisse und instationärer Infiltrationsfronten kann jedoch eine erneute Verlagerung der sorbierten Partikel ausgelöst werden. Diese beiden Prozesse sind stark vom Wassergehalt innerhalb der Bodenmatrix abhängig. Weitere Beeinflussungen treten durch die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen auf. Diese bewirken eine Veränderung der Grenzflächeneigenschaften, die zu einem verstärkten Partikeltransport im Boden führen (vgl. Abschnitt 6.3).

Die in den Abschnitten 6.1 bis 6.4 beschriebenen Versuchsergebnisse dokumentieren, dass durch die Relevanz zusätzlicher, für die ungesättigte Zone typischer Prozesse die Anwendung der Filtertheorie für die ungesättigte Zone nicht geeignet ist. Sowohl der Verlauf der Modellkurven als auch die Werte der Filterfaktoren selbst sind nicht mit den experimentellen Daten korrelierbar. Die Filterfaktoren werden in den unterschiedlichen Versuchsreihen um zum Teil mehrere Größenordnungen überschätzt. Es ist deshalb für eine Risikoabschätzung von entscheidender Bedeutung, die experimentell bestimmten Filterfaktoren in weiterführenden Modellbetrachtungen und Risikoabschätzungen mit einzubeziehen. Ohne die experimentelle Ermittlung des Filterfaktors bei den gegebenen Randbedingungen des Systems kann der partikelgebundene Schadstofftransport in der ungesättigten Zone nicht quantifiziert werden.

Neben der Hydraulik beeinflusst zusätzlich die Hydrochemie des Sickerwassers signifikant die Verlagerung von Partikeln in der Bodenzone. Es konnte gezeigt werden, dass niedrige Ionenstärken im Bereich $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ einen Transport von Partikeln begünstigen (vgl. Abschnitt 6.5). Dieser Ionenstärkebereich entspricht dem eines natürlichen Regenwassers. Die Anlagerung von Partikeln an der Bodenmatrix wird auf Grund der Expansion der diffusen Doppelschicht bei niedrigen Ionenstärken behindert. Mit einer niedrigen Ionenstärke des Sickerwassers ist vor allem in sandigen Bodensubstraten zu rechnen. Bei diesen Experimenten zeigte sich darüber hinaus der variierende Einfluss unterschiedlich valenter Ionen. Kalzium-Ionen führen bei gleicher molarer Konzentration zu einer deutlich höheren Partikelabscheidung als in Anwesenheit vergleichbarer molarer Konzentrationen von Natrium-Ionen. Dieser Unterschied im Koagulationsverhalten verstärkte sich tendenziell im Bereich niedrigerer Ionenstärken.

Besonders charakteristisch für die Verhältnisse in der ungesättigten Bodenzone ist die hohe Instationarität der hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen. In Kombinationsversuchen wurden zunächst die Auswirkungen hydraulisch wechselnder Bedingungen und im Anschluss die Auswirkungen einer variierenden Hydrochemie des Sickerwassers auf die Mobilisierung künstlicher und natürlicher Partikel untersucht (vgl. Abschnitt 6.6). Es zeigte sich dabei, dass eine Erhöhung der Beregnungsintensität zu einer Mobilisierung zuvor abgelagerter Partikel führt. In einer natürlichen Umgebung, in der mit einer sukzessiven Partikelnachlieferung durch z.B. Verwitterungsprozesse zu rechnen ist, würde sich das Ausmaß die-

ser Mobilisierung weiter verstärken. Weitere hydraulische Mobilisierungsstufen konnten keine signifikante Partikelmobilisierung bewirken. Die in der Säule befindlichen Partikel waren stabil angelagert. Ein Wechsel der hydrochemischen Randbedingungen zu Beregnungslösungen geringerer Ionenstärke hin zeigte jedoch eine erneute Mobilisierung der zuvor angelagerten Partikel.

Die Simulation von Regenereignissen und sich anschließenden Trockenphasen wurde in einer Versuchsreihe untersucht, in der die Beregnung der Säule in Form einer Pulsberegnung erfolgte. Dabei wechselten sich Beregnungsphasen mit Trockenphasen ab, deren Dauer variierte. Die Ergebnisse zeigten dabei, dass sich die Beregnungspausen direkt in Form ansteigender Filterfaktoren auf das Transportverhalten der Partikel auswirken. Dies resultiert zum einen aus einer Verlangsamung der Sickerwassergeschwindigkeit. Die niedrigere Transportenergie des Sickerwassers begünstigt dabei die Kollision zwischen Partikel und Kollektor. Zum anderen kommt es in den Beregnungspausen zu einem Anstieg der Ionenstärke des Sickerwassers durch Lösungsprozesse der Bodenmatrix. Daraus folgt eine Erhöhung der Ionenstärke des Sickerwassers, die eine Anlagerung der Partikel an den Kollektor favorisiert.

Durch den Einsatz natürlicher organischer Partikel konnte in Versuchsreihen der favorisierende Einfluss von Huminstoffen auf den Transport von Phenanthren nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 6.7). Mit Huminstoffen equilibrierte Phenanthren-Lösungen erreichten nach Passage der Säulenfüllung im Vergleich zu reinen Phenanthren-Lösungen signifikant höhere Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser. Der Einfluss der Huminstoffe dominiert hierbei den partikelgebundenen Schadstofftransport.

7. Szenarienmodellierung des partikulär gebundenen Schadstofftransports

Die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse dokumentieren die Signifikanz des Transports von Partikeln in der ungesättigten Zone unter verschiedenen Randbedingungen. Die Frage ob und unter welchen Randbedingungen dies ebenfalls zu signifikanten partikulär transportierten Konzentrationen organischer Schadstoffe führt, soll in den nachstehenden Szenarienmodellierungen mit dem Modell SMART untersucht werden.

7.1. Randbedingungen der Szenarien

Für die Szenarienmodellierung wurde ein Modellszenario mit den folgenden Randparametern angenommen (Abb. 50). Als Modelllänge wurde eine Bodenpassage von 1 m gewählt. Die Grundwassererneubildung betrug 250 mm/a. Die effektive Porosität wurde mit 0,15 festgelegt. Die Dispersivität D_α betrug 0,05 m. Die Konzentration des jeweils verwendeten Schadstoffs bzw. des Tracers wurde in der Quelle konstant mit einem normierten Wert von 1 angenommen. Es wird somit der Fall einer langlebigen Quelle simuliert. Auf dieser Grundlage wurde der partikelgebundene Schadstofftransport unter Variation verschiedener Parameter modelliert. Die variierten Parameter sind dabei im Folgenden aufgelistet:

- Lithologie Partikel (Verteilungskoeffizient (K_d) Schadstoff-Partikel (K_{dp}))
- Lithologie Boden (Verteilungskoeffizient (K_d) Schadstoff-Boden (K_{db}))
- Hydrophobizität des Schadstoffs (K_d Schadstoff-Partikel + K_d Schadstoff-Boden)
- Partikelkonzentration
- Durchmesser Partikel
- Durchmesser Boden

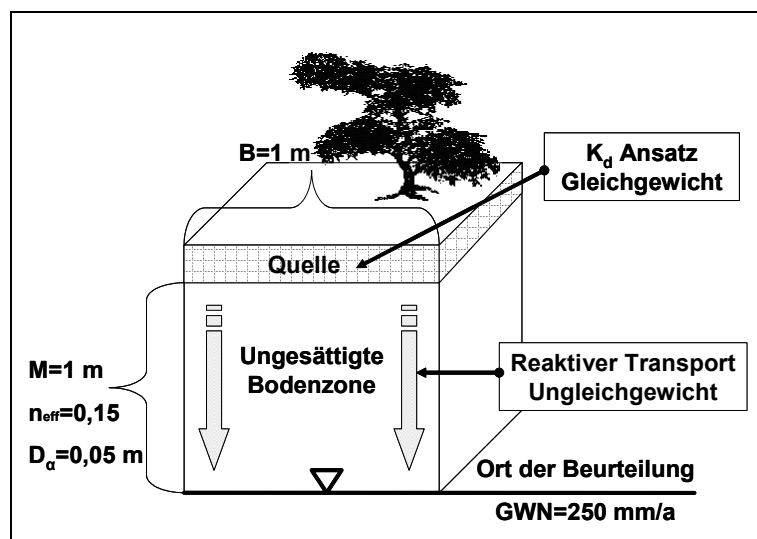


Abb. 50 Randbedingungen der Szenarienmodellierung

Grundlage aller Szenarien stellt die Randbedingung einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Schadstoffen und Partikeln in der Quelle dar, worauf sich auch die angegebenen Verteilungskoeffizienten beziehen. Der Transport der Partikel im Sickerwasser ist hingegen durch reaktive Prozesse gekennzeichnet. Können sich die partikelgebundenen Schadstoffe auf dem Transport durch die ungesättigte Bodenzone nicht mit dem Sickerwasser equilibrieren, gelangen sie partikulär

gebunden zum Ort der Beurteilung (Ungleichgewicht). Dies hängt im Einzelfall von verschiedenen Parametern ab, die im nachfolgenden in den Modellierungen variiert wurden. In den Modellszenarien wurden zur Simulation des partikelgebundenen Schadstofftransports Lignitpartikel auf Grund ihrer geringen Feststoffdichte und ihrer hohen Intrapartikelporosität

ausgewählt. Eine zusätzliche Filtration der Partikel wird in den Modellszenarien nicht berücksichtigt.

Die verschiedenen Kombinationen der Einzelparameter sind in Tab. 7 dargestellt. In den Szenarien Nr. 1-3 wurde bei gleichem K_d Partikel (= K_{dp}) und K_d Boden (= K_{db}) bei einer Partikelkonzentration von 1, 10 und 100 mg/l der Partikeldurchmesser von 0,02, 0,2, 2, 20 und 200 μm variiert. Die dabei verwendeten K_d -Werte liegen bei 1, 100, 1.000 und 100.000 (l/kg). Die Variation der K_d -Werte entspricht stellvertretend einer Variation der Affinität der modellierten organischen Schadstoffe gegenüber dem Feststoff, die in Abhängigkeit ihrer Hydrophobizität stark variieren kann. Durch die Verwendung unterschiedlicher K_d -Werte von 1 bis 100.000 (l/kg) lassen die Modellierungen somit Aussagen über das partikelgebundene Transportverhalten für gering hydrophobe als auch für stark hydrophobe Stoffe zu.

In den Modellierungen wurde für das Substrat der Bodenmatrix ein Gehalt an organischem Kohlenstoff von 2 % angenommen. Nach Gl. 60 und Gl. 61 kann aus dem Verteilungskoeffizienten K_d der $\log K_{ow}$ des Schadstoffs berechnet werden. In Tab. 8 ist die Umrechnung der verschiedenen K_d Schadstoff-Boden bzw. K_d Schadstoff-Partikel dargestellt.

Tab. 7 Matrix der Szenarienmodellierung des partikelgebundenen Schadstofftransports

NR.	K_d PARTIKEL [l/kg]	K_d BODEN [l/kg]	K_d PARTI- KEL / K_d BODEN	KONZENTRATION PARTIKEL [mg/l]	\varnothing PARTIKEL [μm]	\varnothing BODEN [mm]
1	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	100	0,02-200	1
2	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	10	0,02-200	1
3	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	1	0,02-200	1
4	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	0,1-1.000	200	1
5	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	0,1-1.000	20	1
6	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}=K_{db}$	0,1-1.000	2	1
7	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}\neq K_{db}$	100	200	1
8	1-100.000	1-100.000	$K_{dp}\neq K_{db}$	10	20	1
9	10.000	10.000	$K_{dp}=K_{db}$	100	200	0,01-10

Tab. 8 Berechnung des $\log K_{ow}$ aus den verwendeten K_d Schadstoff-Boden bzw. K_d Schadstoff-Partikel

K_d BODEN / K_d PARTIKEL [l/kg]	f_{oc}	$\log K_{oc}$	$\log K_{ow}$
1	0,02	1,70	2,05
100	0,02	3,70	4,05
1.000	0,02	4,70	5,05
10.000	0,02	5,70	6,05
100.000	0,02	6,70	7,05

In den Modellszenarien Nr. 1-3 wird durch die Bedingung $K_{dp} = K_{db}$ vorausgesetzt, dass sich die Partikel in ihrem Sorptions-/Desorptionsverhalten nicht von der Bodenmatrix unterscheiden. Diese Voraussetzung trifft auch für die Szenarien Nr. 4-6 zu. Auch hier entsprechen die Partikel der Bodenmatrix. In diesen Szenarien variieren jedoch die Partikelkonzentrationen in den Schritten 0,1, 1, 10, 100 und 1.000 mg/l bei drei verschiedenen Partikeldurchmessern (2, 20 und 200 μm). Die Szenarien Nr. 7-8 simulieren hingegen den Eintrag von Partikeln in die Bodenzone, die sich deutlich in ihren Sorptionseigenschaften von denen der Bodenmatrix unterscheiden. Somit unterscheiden sich ebenfalls die Verteilungskoeffizienten der Partikel und des Bodens. Dabei werden sowohl Fälle $K_{dp} > K_{db}$ als auch $K_{dp} < K_{db}$ angenommen. Diese Modellierung wurde unter den Randbedingungen Partikelkonzentration 100 mg/l / Partikeldurchmesser 200 μm und Partikelkonzentration 10 mg/l / Partikeldurchmesser 20 μm durchgeführt. Die Szenarienmodellierungen Nr.1-8 gehen von einem Substratdurchmesser des Bodens von 1 mm aus. Das Modellszenario Nr. 9 betrachtet den Einfluss einer Variation des Durchmessers des Bodensubstrats im Bereich von 0,01, 0,1, 1 und 10 mm bei einem gleich bleibenden $K_{dp} = K_{db} = 10.000$ (l/kg). Die Partikelkonzentration wurde mit 100 mg/l / und der Partikeldurchmesser mit 200 μm gewählt.

Alle Modellszenarien gehen von dominierenden Sorptionsplätzen im Inneren der Partikel bzw. der Bodenmatrix aus (Intrapartikeldiffusion) (vgl. Kapitel 4). Es wird dabei eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Schadstoff und Partikeln in der Quelle simuliert. In einem möglichen weiteren Modellszenario könnten sich alternativ dazu alle Sorptionsplätze an den mobilen und immobilen Oberflächen befinden. Ein two-site-sorption-Ansatz kann jedoch mit der vorliegenden Modellversion nicht realisiert werden.

Mittels des Modells SMART kann der Filterfaktor wie bereits zuvor in Kapitel 4 beschrieben, nicht ermittelt werden. Da die Szenarienmodellierung rein die Relevanz und das Ausmaß der Schadstoffsorption/-desorption an mobilen Partikeln betrachten soll, wird der Filterfaktor in diesen Modellierungen mit null angesetzt. Angaben über das Abscheideverhalten der Partikel und den unter den gegebenen Randbedingungen herrschenden Filterfaktor können aus den zuvor beschriebenen experimentellen Versuchsreihen zum Partikeltransport in der ungesättigten Bodenzone abgeleitet werden.

7.2. Szenarienmodellierung

Zu Beginn der Modellierung wurden die reine Tracerdurchbruchkurve sowie die verschiedenen Schadstoffdurchbruchkurven bei unterschiedlichem K_d Schadstoff-Boden in Abwesenheit von Partikeln simuliert ($d_m = 1\text{mm}$) (Abb. 51). Bei den Berechnungen wurde die Intrapartikeldiffusion berücksichtigt (Randbedingungen: $D_{aq} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\epsilon = 0,01$, $m = 2$, $\rho_l/n = 10,9$). Die Kurven zeigen dabei, dass lediglich bei einem sehr geringen K_d Schadstoff-Boden (K_{db}) von 1 mit einem Schadstoffdurchbruch zu rechnen ist. Dieser Durchbruch erfolgt im Vergleich zum Tracer deutlich retardiert. Das erste Auftreten des Schadstoffs am Ort der Beurteilung ist nach ca. 1,5 a zu verzeichnen. Besitzt ein Schadstoff auf Grund seiner stärkeren Hydrophobizität einen höheren K_d Schadstoff-Boden, so ist auf der Basis herkömmlicher advektiv-dispersiver Transportprozesse nicht mit einem Schadstoffdurchbruch zu rechnen. Aus diesem Grund wird in den folgenden Abbildungen auf die Darstellung der Schadstoffdurchbruchkurven bei einem K_d Schadstoff-Boden von 100, 1.000, 100.000 verzichtet, da hierbei innerhalb des Modellierungszeitraumes kein Schadstoffdurchbruch erfolgt. Erfolgt in diesen Fällen dennoch ein Schadstoffdurchbruch, so ist dieser ausschließlich auf einen partikelgebundenen Schadstofftransport zurückzuführen.

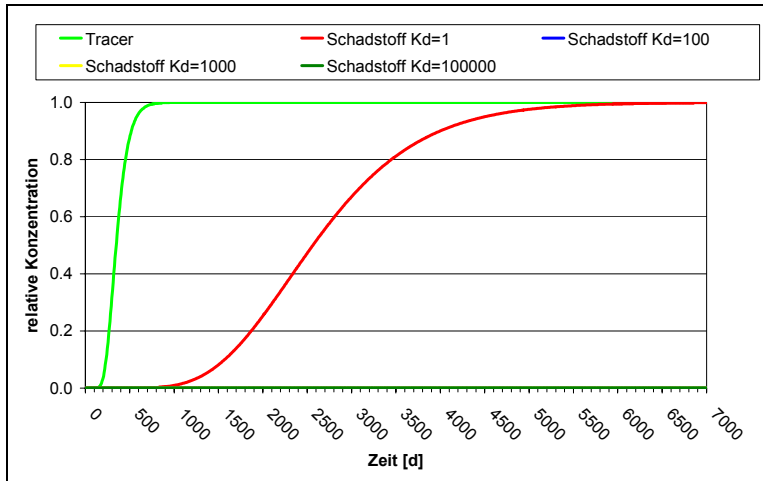


Abb. 51 Tracerdurchbruch und Schadstoffdurchbruch bei unterschiedlichen K_d Schadstoff-Boden

Die in Abb. 52 dargestellte Modellierung (Szenario Nr. 1) simuliert Durchbruchkurven unterschiedlich hydrophober Schadstoffe in Anwesenheit von Partikeln unterschiedlicher Größe (0,02-200 μm) bei einer Partikelkonzentration von 100 mg/l und einem d_m von 1 mm . Es ist exemplarisch für die 0,02 μm Partikel die reine nicht partikelbeeinflusste Schadstoffdurchbruchskurve ($K_{db} = 1$) dargestellt. Die Modellierung des Partikel getragenen Schadstofftransports zeigt,

dass Partikel unabhängig von ihrer Größe bei einem K_d Boden = K_d Partikel = 1 keinen Einfluss auf den Schadstofftransport besitzen. Die Durchbruchskurve der Schadstoffe ist identisch mit der des partikelunabhängigen Transports. Für Schadstoffe mit einem $K_{db} = K_{dp} = 100$ oder 1.000 ist kein Schadstoffdurchbruch zu beobachten. Diese mittelstark hydrophoben Schadstoffe werden vollständig an der Bodenmatrix sorbiert. Erhöht sich der K_d Boden = K_d Partikel jedoch auf 100.000 bei stark hydrophoben Schadstoffen zeigt sich in Anwesenheit großer Partikel zwischen 20 μm und 200 μm ein deutlicher Schadstoffdurchbruch.

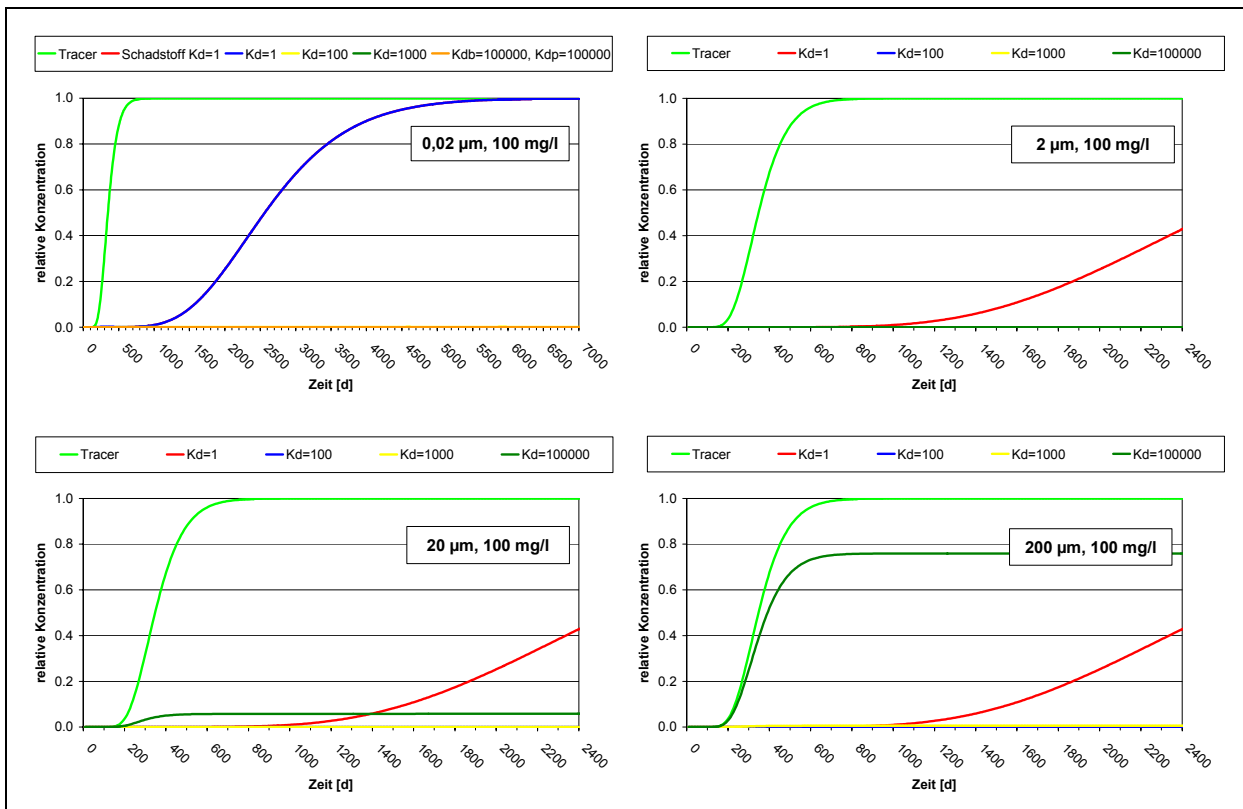


Abb. 52 Schadstoffdurchbruchskurven bei unterschiedlichen K_d Partikel und K_d Boden bei variierendem Partikeldurchmesser (Szenario Nr.1: Partikelkonzentration 100 mg/l , \varnothing Boden = 1 mm)

Nach einem Jahr sind bei Anwesenheit der 20 µm Partikel 4,5 % und bei den 200 µm Partikeln 44 % der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung auf Grund partikelgebundenen Transports anzutreffen. Die maximale Schadstoffkonzentration des partikelgebundenen Schadstofftransports liegt nach Erreichen des Plateauwertes bei den 200 µm Partikeln sogar bei 76 % der Quellkonzentration. Dieses Ergebnis ist auf die Intrapartikeldiffusion der Schadstoffe zurückzuführen. Je größer der K_{dp} -Wert ist, desto größer ist der partikelgebundene Anteil an Schadstoffen. Ist die Verweilzeit der Partikel in der Bodenzone nicht ausreichend, um eine Diffusion der Schadstoffe aus den Partikeln zu ermöglichen, herrscht ein Ungleichgewicht. Die partikelgebundenen Schadstoffe werden zum Ort der Beurteilung transportiert. Die Reaktionszeit die benötigt wird, damit Schadstoffe aus dem Partikel herausdiffundieren können, vergrößert sich dabei mit wachsendem Partikeldurchmesser. Dies führt zu einem bevorzugten partikelgebundenen Transport von Schadstoffen, die intrapartikulär an Partikel mit einem großen Durchmesser gebunden sind. Wie bereits in Kapitel 4 dargestellt, lässt sich das Verhältnis von Transportzeit zu Reaktionszeit durch die Damköhler-Zahl $D_{a, \text{Partikel}}$ ausdrücken. Die Sorptions- / Desorptionskinetik der Partikel-Schadstoffwechselwirkung muss dabei nach BOLD (2004) für Damköhler-Zahlen zwischen 0,01 und 100 betrachtet werden.

Unter Verwendung der in Gl. 56 und Gl. 57 dargestellten analytischen Lösung wurden die Damköhler-Zahlen der Szenarienmodellierung für die mittlere Abstandsgeschwindigkeit sowie für die maximale Abstandsgeschwindigkeit ermittelt (Tab. 9).

Tab. 9 Berechnung der Damköhler-Zahl für den partikelgebundenen Schadstofftransport ($D_{a, \text{Partikel}}$) der Szenarienmodellierungen

Damköhler-Zahl bei unterschiedlichen K_{dp}				
	$K_{dp} = 1$ [l/kg]	$K_{dp} = 100$ [l/kg]	$K_{dp} = 1000$ [l/kg]	$K_{dp} = 100.000$ [l/kg]
<u>Szenarienmodellierung</u>				
<u>$v_a = 1 \text{ m/a}$</u>				
d Partikel = 0,02 µm	$2.3 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^9$	$2.3 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^6$
d Partikel = 0,2 µm	$2.3 \cdot 10^9$	$2.3 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^4$
d Partikel = 2 µm	$2.3 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^2$
d Partikel = 20 µm	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^2$	$2.8 \cdot 10^0$
d Partikel = 200 µm	$2.3 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^1$	$2.8 \cdot 10^0$	$1.8 \cdot 10^{-1} *$
<u>$v_{a \text{ max}} = 1 \text{ m/183 d}$</u>				
d Partikel = 0,02 µm	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^6$
d Partikel = 0,2 µm	$1.2 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^4$
d Partikel = 2 µm	$1.2 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^2$
d Partikel = 20 µm	$1.2 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^0$
d Partikel = 200 µm	$1.2 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^1$	$1.7 \cdot 10^0$	$1.2 \cdot 10^{-1} *$

Tab. 10 Berechnung der Damköhler-Zahl für den partikelgebundenen Schadstofftransport (D_a , Partikel) bei präferenziellem Fluss und langsamer Sickerwasserbewegung

Damköhler-Zahl bei unterschiedlichen K_{dp}				
	$K_{dp} = 1$ [l/kg]	$K_{dp} = 100$ [l/kg]	$K_{dp} = 1000$ [l/kg]	$K_{dp} = 100.000$ [l/kg]
<u>Anteile präferenzieller Fluss</u>				
<u>$v_a = 1$ m/Woche (7 Tage)</u>				
d Partikel = 0,02 μm	$4.4 \cdot 10^6$	$4.5 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^1$
d Partikel = 0,2 μm	$4.4 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^1$	$4.5 \cdot 10^{-1}$
d Partikel = 2 μm	$4.4 \cdot 10^2$	$4.5 \cdot 10^0$	$4.5 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$
d Partikel = 20 μm	$4.4 \cdot 10^0$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-4} *$
d Partikel = 200 μm	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3} *$	$2.6 \cdot 10^{-4} *$	$2.3 \cdot 10^{-5} *$
<u>$v_a = 1$ m/Monat (30 Tage)</u>				
d Partikel = 0,02 μm	$1.9 \cdot 10^7$	$1.9 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^2$
d Partikel = 0,2 μm	$1.9 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^0$
d Partikel = 2 μm	$1.9 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^0$	$2.0 \cdot 10^{-2}$
d Partikel = 20 μm	$1.9 \cdot 10^1$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-4} *$
d Partikel = 200 μm	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-4} *$	$4.8 \cdot 10^{-5} *$
<u>Langsame Sickerwasserbewegung</u>				
<u>$v_a = 1$ m/10 a</u>				
d Partikel = 0,02 μm	$2.3 \cdot 10^{12}$	$2.3 \cdot 10^{10}$	$2.3 \cdot 10^9$	$2.3 \cdot 10^7$
d Partikel = 0,2 μm	$2.3 \cdot 10^{10}$	$2.3 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^7$	$2.3 \cdot 10^5$
d Partikel = 2 μm	$2.3 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^3$
d Partikel = 20 μm	$2.3 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^1$
d Partikel = 200 μm	$2.3 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^1$	$7.4 \cdot 10^{-1} *$

Darüber hinaus wurde die Veränderung der Damköhler-Zahl bei präferenziellem Fluss sowie sehr geringen Sickerwassergeschwindigkeiten betrachtet (Tab. 10). Bei den gegebenen Randbedingungen konnte überwiegend die Gleichung der Langzeitapproximation (Gl. 56) (gültig für den Fall Fourier-Zahl $> 0,05$) verwendet werden. Bei einigen Berechnungen, vor allem im Bereich hoher K_{dp} -Werte, wurde durch die berechneten Fourier-Zahlen eine Anwendung der Kurzzeitapproximation (Gl. 57) nötig.

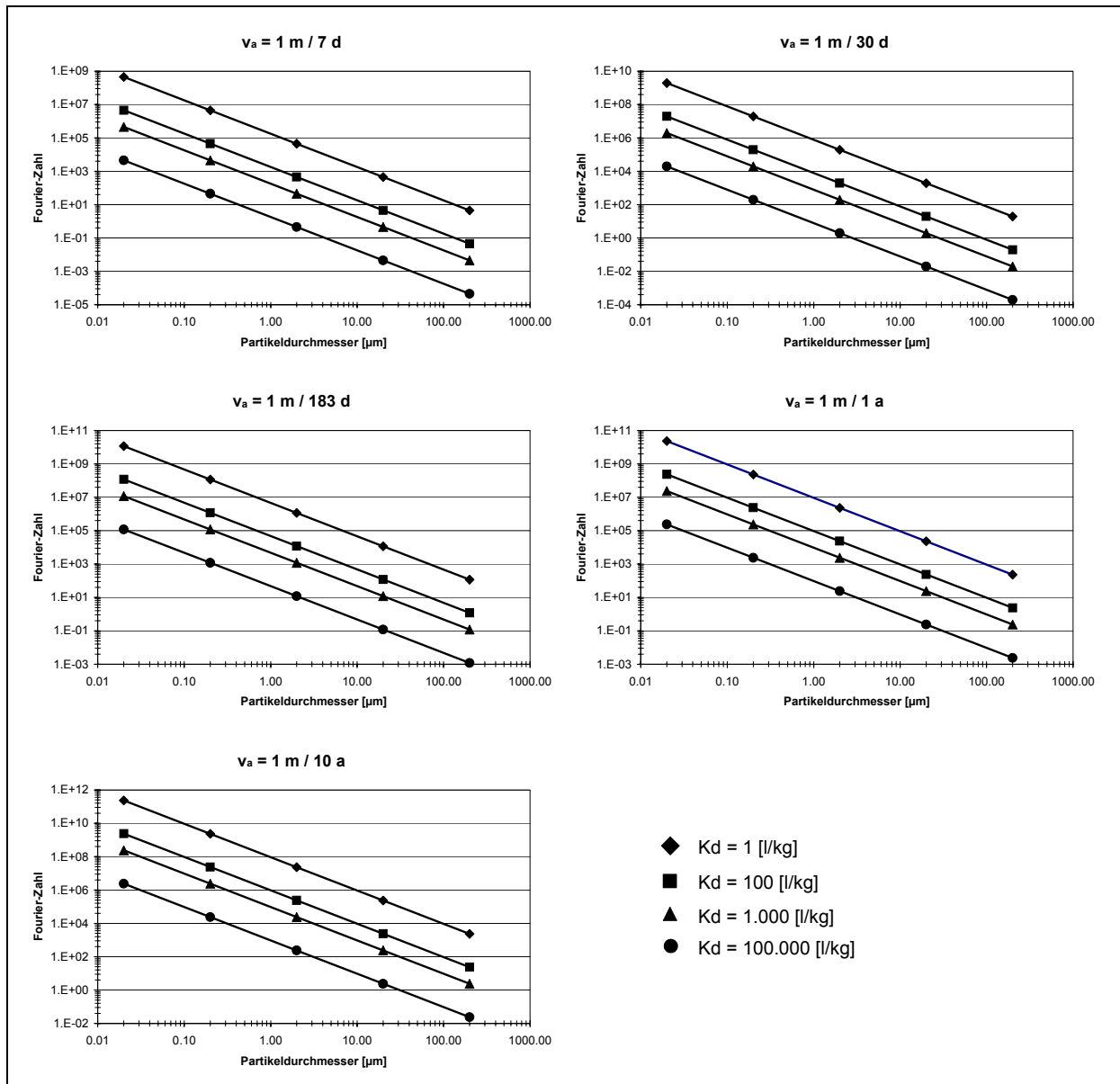


Abb. 53 Fourier-Zahlen bei variierenden Abstandsgeschwindigkeiten, Partikeldurchmessern und Verteilungskoeffizienten K_{dp}

Die mittels der Gleichung für die Kurzzeitapproximation berechneten Damköhler-Zahlen sind in den Tabellen mit „*“ gekennzeichnet. Die Fourier-Zahlen der in Tab. 9 und Tab. 10 dargestellten Szenarien sind in Abb. 53 dargestellt. Die in Tab. 9 und Tab. 10 dargestellten Berechnungen der Damköhler-Zahl ($D_{a, \text{Partikel}}$) basieren auf den folgenden Modellannahmen: $l = 1 \text{ m}$, $D_{aq} = 5,79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (für Benzo(a)pyren nach HAYDUK & LAUDIE 1974), $m = 2$, $\varepsilon = 0,01$, $\rho_{\text{Lignite}} = 0,78 \text{ g/cm}^3$. Die berechneten Damköhler-Zahlen verdeutlichen nochmals, dass der intrapartikulär gebundene Schadstofftransport vor allem in Bereichen hoher Sickerwassergeschwindigkeiten, die durch präferenzielle Fließwege verursacht werden können, und bei hohen Verteilungskoeffizienten Schadstoff-Partikel relevant ist. Die Damköhler-Zahlen der einzelnen Szenarien, die im Bereich < 100 liegen, sind in den Tabellen hervorgehoben.

In diesen Szenarien sind die Aufenthaltszeiten der Partikel in der ungesättigten Bodenzone deutlich kürzer als die Reaktionszeiten der intrapartikulär gebundenen Schadstoffe, die zu einer Gleichgewichtseinstellung nötig wären. Dabei nimmt die Relevanz des partikelgetragenen Schadstofftransports für kleinere Partikel mit steigender Sickerwassergeschwindigkeit zu. Doch auch bei sehr langsamen Sickerwassergeschwindigkeiten von $1 \text{ m}/10 \text{ a}$ ist bei gro-

ßen Partikeldurchmessern und hohen Verteilungskoeffizienten Schadstoff-Partikel nicht mit einer Gleichgewichtseinstellung zu rechnen. Schadstoffe werden partikelgebunden zum Ort der Beurteilung verlagert.

In den Modellszenarien Nr. 2 und 3 wurde eine ähnliche Modellierung durchgeführt, bei der jedoch die Partikelkonzentrationen auf 10 mg/l (Nr. 2) und 1 mg/l (Nr. 3) herabgesetzt wurden (Abb. 54). Auch hier ist bei Anwesenheit von größeren Partikeln zwischen 20 µm und 200 µm bei stark hydrophoben Schadstoffen ($K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel} = 100.000$) mit einem deutlichen partikelgetragenen Schadstoffanteil am Ort der Beurteilung zu rechnen. Dieser nimmt zwar mit abnehmender Partikelkonzentration ab, dennoch bewegen sich die Konzentrationen nach wie vor in einem für den Stofftransport im Rahmen einer Risikoabschätzung relevanten Bereich. Die Stoffkonzentrationen betragen am Ort der Beurteilung nach einem Jahr im Szenario Nr. 2 (Partikelkonzentration 10 mg/l) für die 20 µm Partikel 2,5 % und für die 200 µm Partikel 24 % der Quellkonzentration. Die 20 µm Partikel erreichen dabei einen Plateauwert der Schadstoffkonzentration von 3,1 %, die 200 µm Partikel von 42 %. Für das Szenario Nr. 3 (Partikelkonzentration 1 mg/l) ist für die 20 µm Partikel mit 0,5 % und für die 200 µm Partikel mit 4,4 % der Quellkonzentration am Ort der Beurteilung zu rechnen. Die Schadstoffkonzentration beträgt im Plateaubereich für die 20 µm Partikel 0,6 % und für die 200 µm Partikel immer noch 7,6 %.

Die Modellszenarien Nr.1-3 zeigen deutlich die Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports für stark hydrophobe Schadstoffe. Die dabei verlagerte Schadstoffmenge vergrößert sich mit zunehmender Partikelgröße und Partikelkonzentration. Weniger hydrophobe Schadstoffe werden im beobachteten Zeitraum unter diesen Bedingungen nicht partikulär gebunden transportiert.

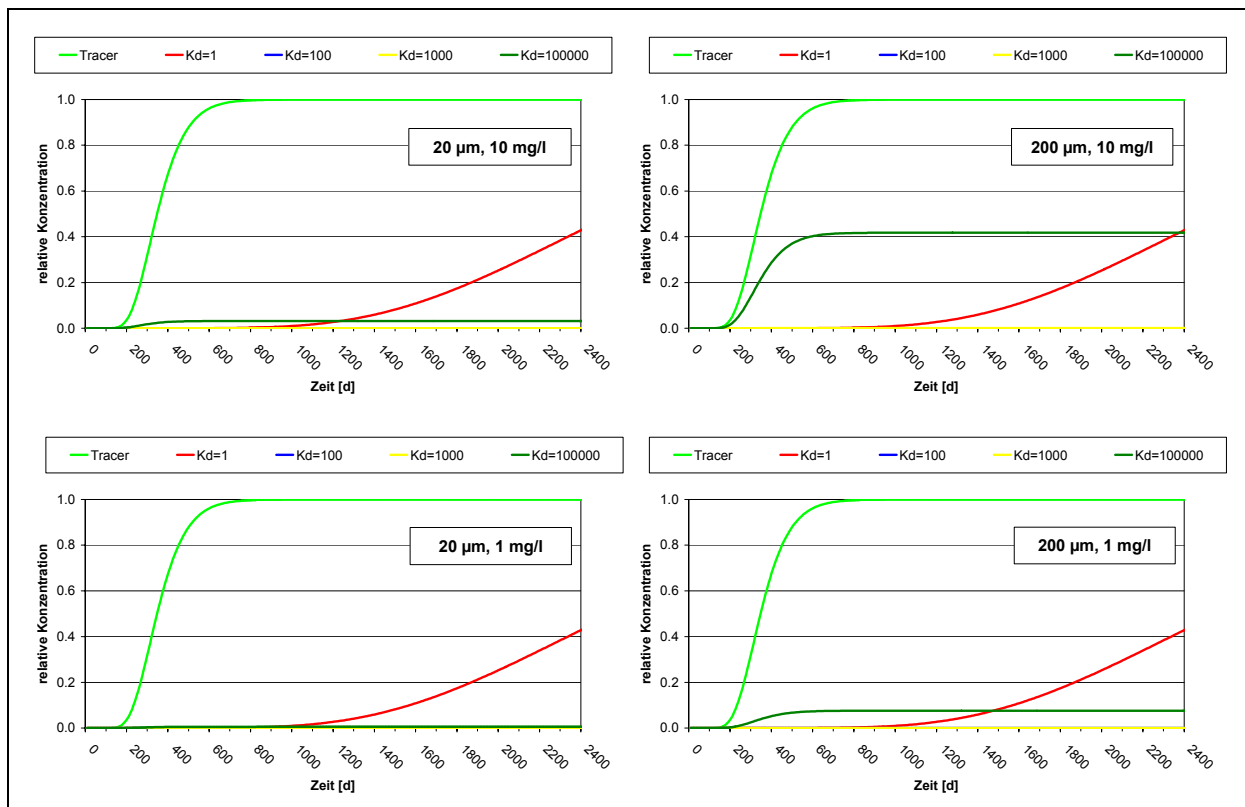


Abb. 54 Schadstoffdurchbruchskurven bei unterschiedlichen K_d Partikel und K_d Boden bei variierendem Partikeldurchmesser (oben Szenario Nr. 2: Partikelkonzentration 10 mg/l, unten Szenario Nr. 3: Partikelkonzentration 1 mg/l, $d_m = 1 \text{ mm}$)

Die Modellszenarien Nr. 4, 5 und 6 verdeutlichen nochmals den Einfluss der Partikelkonzentration auf den partikelgebundenen Schadstofftransport. In diesen Modellierungen wurde bei drei verschiedenen Partikelgrößen (Nr. 4: 200 μm , Nr. 5: 20 μm , Nr. 6: 2 μm) unter der Voraussetzung $K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel}$ bei unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten die Partikelkonzentration zwischen 0,1 mg/l und 1000 mg/l variiert.

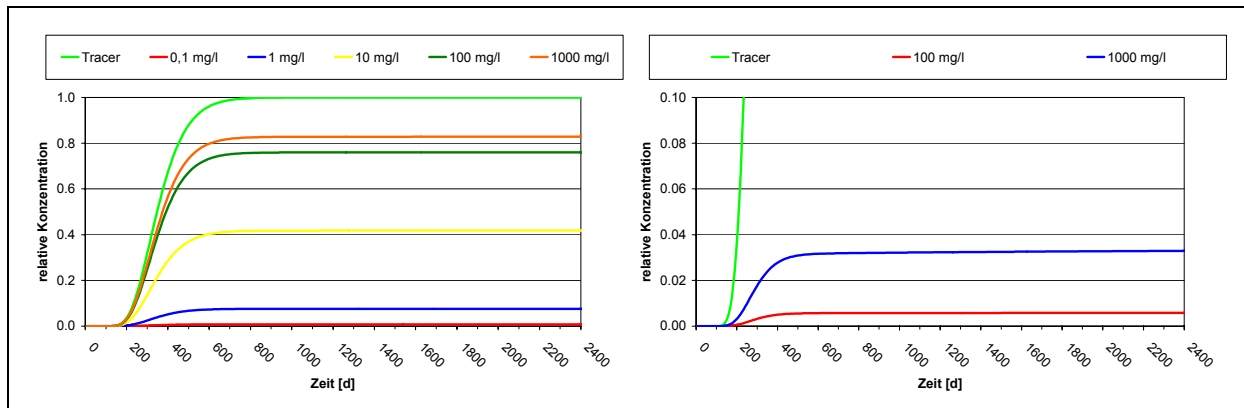


Abb. 55 Zunahme der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung mit Zunahme der Partikelkonzentration (Szenario Nr. 4: 200 μm Partikel, links $K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel} = 100.000$, rechts: $K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel} = 1.000$)

Abb. 55 zeigt die Zunahme der partikelgebundenen Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung bei steigender Partikelkonzentration im Sickerwasser in unterschiedlichen Skalierungen (Szenario Nr. 4: Partikeldurchmesser = 200 μm). Bei einem $K_d \text{ Boden} = K_d = \text{Partikel} = 100.000$ erreichen dabei in Abhängigkeit der jeweiligen Partikelkonzentration bei 0,1 mg/l 0,5 %, bei 1 mg/l 4,4 %, bei 10 mg/l 24 %, bei 100 mg/l 44 % und bei 1000 mg/l 47 % der Schadstoffeintragskonzentration von 1 mg/l nach einem Jahr den Ort der Beurteilung. Eine Partikelkonzentration von 1000 mg/l erreicht schließlich bei 82 % ein stabiles Plateau in der Schadstoffkonzentration. Doch selbst bei deutlich geringer hydrophoben Stoffen mit einem $K_d \text{ Boden} = K_d = \text{Partikel} = 1.000$ ist bei Partikelkonzentrationen von 100 mg/l und 1000 mg/l mit einem signifikanten partikelgebundenen Schadstofftransport zu rechnen. Die Konzentrationen liegen nach einem Jahr am Ort der Beurteilung in einem Konzentrationsbereich von 0,5 % bei 100 mg/l und 2,5 % bei 1000 mg/l. Bei Erreichen der maximalen Schadstoffkonzentration erhöhen sich diese Werte nochmals auf 0,6 % bei 100 mg/l und 3,3 % bei 1000 mg/l.

In den Szenarien Nr. 5 und 6 wurde obige Modellierung für kleinere Partikel mit einem Durchmesser von 20 μm und 2 μm wiederholt. Abb. 56 zeigt ein prinzipiell ähnliches Bild für Szenario Nr. 5 und die 20 μm Partikel. Bei Zunahme der Partikelkonzentration ist auch eine Zunahme der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung zu beobachten. Auf Grund der geringeren Partikelgröße ist diese im Vergleich zu Szenario Nr. 4 jedoch ebenfalls niedriger. Die Konzentrationen betragen hier nach einem Jahr am Ort der Beurteilung bei einem $K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel} = 100.000$ für eine Partikelkonzentration von 0,1 mg/l 0,05 %, für 1 mg/l 0,5 %, für 10 mg/l 2,5 %, für 100 mg/l 4,6 % und für 1000 mg/l 5,2 % der konstanten Schadstoffeintragskonzentration. Für niedrigere Verteilungskoeffizienten konnte in diesem Szenario keine Relevanz der Partikel für den Transport von Schadstoffen festgestellt werden. Auch bei den 2 μm Partikeln in Szenario Nr. 6 konnte unabhängig von den verwendeten Verteilungskoeffizienten $K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel}$ sowie von der Partikelkonzentration kein Einfluss der Partikel auf den Schadstofftransport im Beobachtungszeitraum nachgewiesen werden.

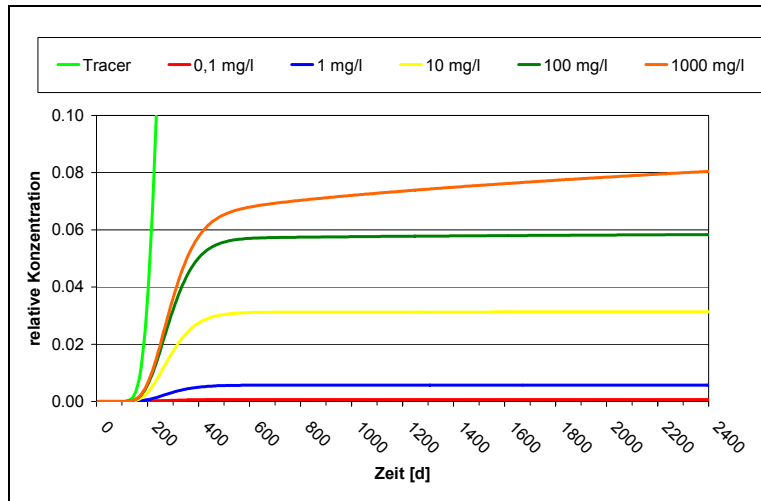


Abb. 56 Zunahme der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung mit Zunahme der Partikelkonzentration (Szenario Nr. 5: 20 μm Partikel, $K_d=100.000$)

= K_d Partikel), wird in den folgenden Szenarien Nr. 7 und 8 eine Situation modelliert, in denen sich Partikel und Bodenmatrix unterscheiden. Dies ist in der Natur möglich, da Partikel nicht nur durch Verwitterung des Bodenmaterials entstehen, sondern auch durch Emission aus der Luft (z.B. hochsorptive Rußpartikel) in das Sickerwasser eingetragen werden können. Des Weiteren ist eine Mobilisierung von Partikeln aus einer Quelle zu beobachten, bei der es sich um ein im Vergleich zur Bodenmatrix lithologisch unterschiedliches Material handelt (z.B. Bauschuttalagerungen). Um diese Fälle realistisch zu simulieren, wurde in den Modellierungen die Bedingung K_d Boden \neq K_d Partikel gewählt. Somit konnten Fälle modelliert werden, in denen sowohl die Partikel als auch die Bodenmatrix ein höheres Sorptionspotenzial für Schadstoffe besitzen.

Es zeigte sich hierbei, dass in dem in Abb. 57 links dargestellten Fall K_d Boden $>$ K_d Partikel es lediglich bei der Kombination K_d Boden = 100.000 K_d Partikel = 1.000 zu einem signifikanten partikelgetragenen Schadstoffdurchbruch kommt. Nach einem Jahr erreichen 0,5 % der Ausgangskonzentration des Schadstoffs den Ort der Beurteilung. Die Retardation durch die Bodenmatrix ist so stark, dass ein rein advektiv-dispersiver Transport hier nicht möglich ist.

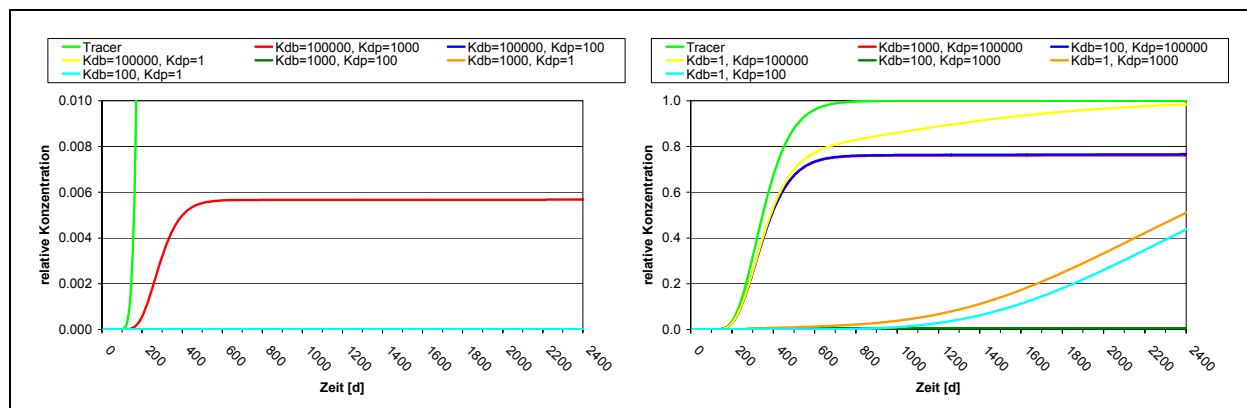


Abb. 57 Partikelgebundene Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung bei unterschiedlichem K_d Boden zu K_d Partikel (Szenario Nr. 7: 200 μm Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, links K_d Boden $>$ K_d Partikel, rechts: K_d Boden $<$ K_d Partikel)

In diesen beiden Szenarien zeigt sich wiederum die Relevanz des Zusammenspiels der Partikelkonzentration im Sickerwasser und des Partikeldurchmessers für den partikelgebundenen Schadstofftransport.

Nachdem in den Szenarien Nr. 1-6 der Fall simuliert wurde, dass die Partikel im Sickerwasser sich auf Grund ihrer gleichen Lithologie in ihrer potenziellen Sorptionskapazität für Schadstoffe nicht von der der Bodenmatrix unterscheiden (K_d Boden

Die Schadstoffe werden größtenteils an der Bodenmatrix sorbiert. Lediglich bei einem K_d Partikel = 1.000 besteht für die Schadstoffe somit eine Möglichkeit, partikelgebunden transportiert zu werden. Besitzen hingegen die Partikel im Vergleich zur Bodenmatrix eine höhere Schadstoffsorptionskapazität (Abb. 57 rechts: K_d Boden < K_d Partikel), zeigt sich ein deutlich anderes Bild. Weisen die Schadstoffe gegenüber den Partikeln ein sehr starkes Sorptionsverhalten auf (K_d Partikel = 100.000), so ist mit einem großen partikelgebundenen Schadstoffanteil von 44 % nach einem Jahr am Ort der Beurteilung zu rechnen. Die Schadstoffkonzentrationen steigen in Abhängigkeit des K_d Boden in der darauf folgenden Zeit weiter an. Dabei sind die Schadstoffkonzentrationen umso höher, je größer das Verhältnis K_d Partikel / K_d Boden. In dem Fall K_d Boden = 1 K_d Partikel = 100.000 zeigt die Durchbruchskurve auf Grund der geringen Sorptivität des Bodens eine Überlagerungsfunktion aus dem partikelgebundenen Schadstoffanteil und der gelöst transportierten Schadstoffkomponente. Die Konzentrationen erreichen hierbei im Beobachtungszeitraum im Plateaubereich nahezu die Ausgangskonzentration des Kontaminanten. Steigt der K_d Boden an, so dominiert ebenfalls der partikelgebundene Schadstofftransport. Ein reiner Transport in Lösung ist hier auf Grund der höheren Sorptivität der Bodenmatrix nicht möglich.

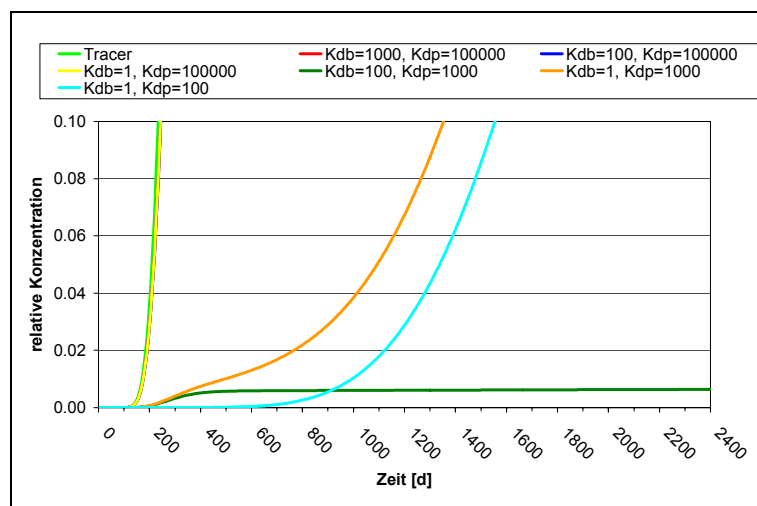


Abb. 58 Partikelgebundene Schadstoffkonzentration bei K_d Boden \neq K_d Partikel (Szenario Nr. 7: 200 μ m Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, K_d Boden < K_d Partikel)

hängigkeit des K_d Boden gesteuert. Dahingegen zeigen die Durchbruchskurven mit einem K_d Partikel von 1000 einen deutlichen partikelgetragenen Einfluss. Auch hier gilt wiederum, dass die Schadstoffkonzentration umso höher ist, je größer das Verhältnis K_d Partikel / K_d Boden ist. Bei einem K_d Boden = 100 ist erneut mit einem rein partikelgebundenen Schadstoffdurchbruch zu rechnen.

Ähnliche Effekte sind in Szenario Nr. 8 zu erkennen. Hierbei wurde die Konzentration der Partikel auf 10 mg/l und deren Größe auf 20 μ m reduziert. Die übrigen Randbedingungen sind analog zu Szenario Nr. 7 gewählt. Der Anteil des partikelgebundenen Schadstofftransports an der Gesamtdurchbruchskurve ist im Vergleich zu Szenario Nr. 8 geringer (Abb. 59). Dennoch zeigen die Durchbruchskurven der Modellierungen mit einem K_d Partikel = 100.000 immer noch einen deutlichen partikelgebundenen Anteil. Niedrigere Werte für K_d Partikel reichen bei dieser geringeren Partikelkonzentration von 10 mg/l und einer Partikelgröße von 20 μ m nicht mehr aus, um signifikante Schadstoffkonzentrationen über den partikulären Transportpfad an den Ort der Beurteilung zu verlagern.

Nehmen die Verteilungskoeffizienten K_d Partikel ab, so wird auch der Einfluss des partikelgebundenen Transports geringer. In Abb. 58 ist aus Gründen des Maßstabs für kleinere K_d Partikel nochmals das Szenario Nr. 7 K_d Boden > K_d Partikel für kleinere Konzentrationsbereiche dargestellt. Es zeigt sich, dass die Partikel bei einem niedrigen K_d Partikel von 100 keine Auswirkungen auf den Schadstofftransport haben. Der Transport wird rein über den reaktiven Transport der Kontaminanten in Lösung in Ab-

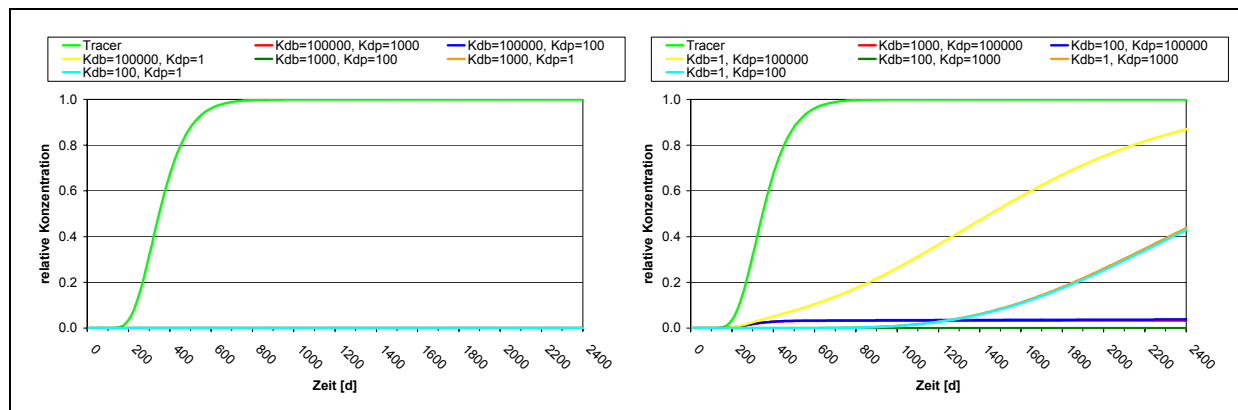


Abb. 59 Partikelgebundene Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung bei unterschiedlichem K_d Boden zu K_d Partikel (Szenario Nr. 8: 20 μ m Partikel, 10 mg/l Partikelkonzentration, links K_d Boden $>$ K_d Partikel, rechts: K_d Boden $<$ K_d Partikel)

In der abschließenden Szenarienmodellierung wurde der Einfluss einer unterschiedlichen Körnung des Substrates untersucht. Dabei wirkt sich der Durchmesser des Substrats lediglich auf die Intrapartikeldiffusion der Matrix aus. Durch ein feinkörnigeres Substrat erfolgt in der Modellierung keine größere Partikelabscheidung. Das Abscheideverhalten der Partikel wird ausschließlich über den angegebenen Filterfaktor variiert. Ebenfalls bewirkt eine Änderung der Substratkörnung keine Änderung in den hydraulischen Parametern, da diese eindeutig über die gleich bleibende pdf-Funktion definiert sind. Als Randbedingung wurde von einer

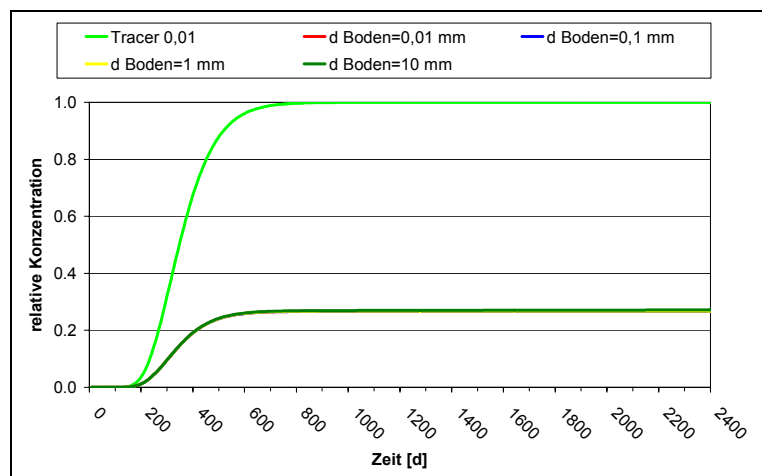


Abb. 60 Einfluss der Körnung der Bodenmatrix auf den Schadstoffdurchbruch bedingt durch Intrapartikeldiffusion (Szenario Nr. 9: 200 μ m Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, K_d Boden = 1, K_d Partikel = 10.000)

keine Veränderungen der Intrapartikeldiffusion bewirkt, die signifikante Auswirkungen auf den Schadstoffdurchbruch am Ort der Beurteilung hätten (Abb. 60). Die Konzentrationen des Kontaminanten betragen in allen Substraten nach einem Jahr 16,2 % der konstanten Quellkonzentration. Nach in etwa 2 Jahren wird ein konstanter Wert von 26,8 % der Quellkonzentration des Schadstoffs erreicht.

einheitlichen Lithologie der Partikel und der Bodenmatrix ausgegangen (K_d Boden = K_d Partikel = 10.000). Es wurde der partikelgebundene Transport in Anwesenheit von 200 μ m Partikeln der Konzentration 100 mg/l gewählt. Der Durchmesser des Bodensubstrats variiert mit 0,01-10 mm zwischen dem Feinsand- und Kiesbereich.

Bei dieser Modellierung zeigte sich jedoch, dass eine Variation des Korndurchmessers des Bodensubstrats unter den gegebenen Randbedingungen

7.3. Zusammenfassung der Modellierungsergebnisse

Die durchgeführten Modellierungen zeigen in ihrer Gesamtheit unter den angegebenen Randbedingungen, dass die Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports hochgradig von der Partikelkonzentration und der Partikelgröße abhängt. Hohe Partikelkonzentrationen favorisieren die partikelgebundene Schadstoffverlagerung. Darüber hinaus zeigen größere Partikel auf Grund ihres höheren Potenzials an Intrapartikelsorptionskapazitäten einen deutlich favorisierenden Einfluss auf den Schadstofftransport. Schadstoffe benötigen hier eine deutliche längere Reaktionszeit, um aus dem Partikel heraus zu diffundieren. Bei kurzen Transportzeiten der Partikel in der ungesättigten Zone wird ein partikelgebundener Schadstofftransport durch das vorherrschende Ungleichgewicht begünstigt.

Ein zusätzlicher wichtiger Einfluss ist durch die Wechselwirkung Schadstoff-Bodenmatrix und Schadstoff-Partikel bedingt, die in Abhängigkeit der Lithologie der Feststoffkomponenten sowie in Abhängigkeit der Hydrophobizität der Kontaminanten zu betrachten ist. Verhalten sich Partikel und Bodenmatrix in ihren Sorptionspotenzialen gegenüber dem Schadstoff gleich ($K_d \text{ Boden} = K_d \text{ Partikel}$), so ist mit steigendem K_d -Wert eine Zunahme des partikelgebundenen Schadstoffanteils und eine Abnahme des gelösten Schadstoffanteils an der Gesamtfracht zu rechnen. Variieren Partikel und Bodenmatrix in ihrer lithologischen Zusammensetzung ($K_d \text{ Boden} \neq K_d \text{ Partikel}$), so ist für die Fälle $K_d \text{ Boden} > K_d \text{ Partikel}$ bei hohen K_d Partikel Werten > 1000 mit einem partikelgetragenen Einfluss auf die Schadstoffdurchbruchskurve zu rechnen. Zeigen die Partikel im Vergleich zur Bodenmatrix gegenüber den Schadstoffen favorisierende Sorptionsbedingungen, so ist der Einfluss auf den partikulär gebundenen Schadstofftransport umso größer, je größer der K_d Partikel ist bzw. je größer das Verhältnis zwischen $K_d \text{ Partikel} / K_d \text{ Boden}$ ist. Eine Variation des Durchmessers der Bodenmatrix konnte im Hinblick auf das Verhalten der Schadstoffe bei der Intrapartikeldiffusion bei dem gegebenen Modellszenario keine Auswirkungen im Schadstoffdurchbruch am Ort der Beurteilung bewirken.

Die Auswirkung einer Kombination der verschiedenen zuvor genannten Parameter lässt sich in ihrer Gesamtheit durch die Damköhler-Zahl ausdrücken. Dominiert hierbei die Transportzeit gegenüber der Reaktionszeit herrscht ein Ungleichgewicht vor, das zu einer Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports führt. Der partikelgebundene Schadstofftransport ist dabei für Damköhler-Zahlen < 100 zu betrachten.

8. Umweltrelevanz des partikulär gebundenen Schadstofftransports in der ungesättigten Zone

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Ergebnisse aus experimentellen Versuchsreihen und Szenarienmodellierungen zeigen die Vielfalt der für einen partikelgebundenen Schadstofftransport relevanten hydraulischen und hydrochemischen Randparameter. In einer Risikoabschätzung im Rahmen einer Sickerwasserprognose können diese Parameter nicht in ihrer Gesamtheit im Routinemessbetrieb ermittelt werden. Aus diesem Grund soll der nachstehend entwickelte zweistufige Entscheidungspfad Bodentyp / partikuläres Rückhaltevermögen als Entscheidungshilfe bereits im Vorfeld einer Risikoabschätzung hinsichtlich der Relevanz einer Mobilisierung, eines Transports und des Rückhalts von partikelgebundenen Schadstoffen in der ungesättigten Zone dienen.

Im ersten Abschnitt des Entscheidungspfades wird die Wechselwirkung Schadstoff / Partikel und deren Relevanz hinsichtlich des partikulär gebundenen Schadstofftransports betrachtet. In Kapitel 7 konnte gezeigt werden, dass die Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports unmittelbar von dem Verhältnis Transportzeit zu Reaktionszeit, das sich durch die Damköhler-Zahl ausdrücken lässt, abhängt. BOLD (2004) konnte zeigen, dass der partikelgebundene Schadstofftransport für Ungleichgewichtszustände des Systems, die durch Werte der Damköhler-Zahl < 100 charakterisiert sind, betrachtet werden muss. Aus diesem Grund muss in einem ersten Schritt die Damköhler-Zahl bei den vorherrschenden Randbedingungen des Systems abgeschätzt werden. Aus diesem Entscheidungsschritt folgt unmittelbar, ob der partikelgebundene Schadstofftransport unter den vorliegenden Randbedingungen für signifikante Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung ausreichend ist.

Eine Abschätzung der Damköhler-Zahl für verschiedene Szenarien kann anhand der in Abb. 61 dargestellten Diagramme erfolgen. Die Diagramme ermöglichen eine systematische Bewertung, ob sich das System unter den gegebenen Randbedingungen in einem Ungleichgewicht befindet. Dies kann anhand der Diagramme für variierende Partikelradien, K_{dp} -Werte sowie Sickerwassergeschwindigkeiten erfolgen. Hinsichtlich der Sickerwassergeschwindigkeiten wurden für 8 mittlere Abstandsgeschwindigkeiten, die das in der Natur vorkommende Spektrum abdecken, Diagramme erstellt. Die Ermittlung der Damköhler-Zahl erfolgte in Abhängigkeit der Fourier-Zahl bei den gegebenen Randbedingungen mittels des Ansatzes der Langzeitapproximation (Gl. 56) oder mittels der Gleichung der Kurzzeitapproximation (Gl. 57). Als weitere Randbedingungen für die Berechnung der Damköhler-Zahl wurden folgende Parameter angenommen: $D_{aq} = 5,79 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $m = 2$, $\epsilon = 0,01$, $\rho_{\text{Lignite}} = 0,78 \text{ g/cm}^3$. Der angenommene aquatische Diffusionskoeffizient bewegt sich dabei in einer für organische Schadstoffe typischen Größenordnung.

In der Praxis sind häufig weder Angaben zur dominierenden Partikelgröße noch zum K_{dp} -Wert im jeweiligen System vorhanden. Einfacher lassen sich hingegen Aussagen zu der Wasserlöslichkeit des organischen Schadstoffs treffen. Nach SCHWARZENBACH & GSCHWEND (1993) besteht zwischen der Wasserlöslichkeit des organischen Schadstoffs und dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} der in Gl. 63 beschriebene Zusammenhang.

$$\text{Gl. 63} \quad \log K_{ow} = -\log C_{w,sat} - \log \gamma_0 - \log V_0$$

Mit: $C_{w,sat}$ = Wasserlöslichkeit [mol/l] γ_0 = Aktivitätskoeffizient [-]

V_0 = Molarvolumen Oktanol [l/mol]

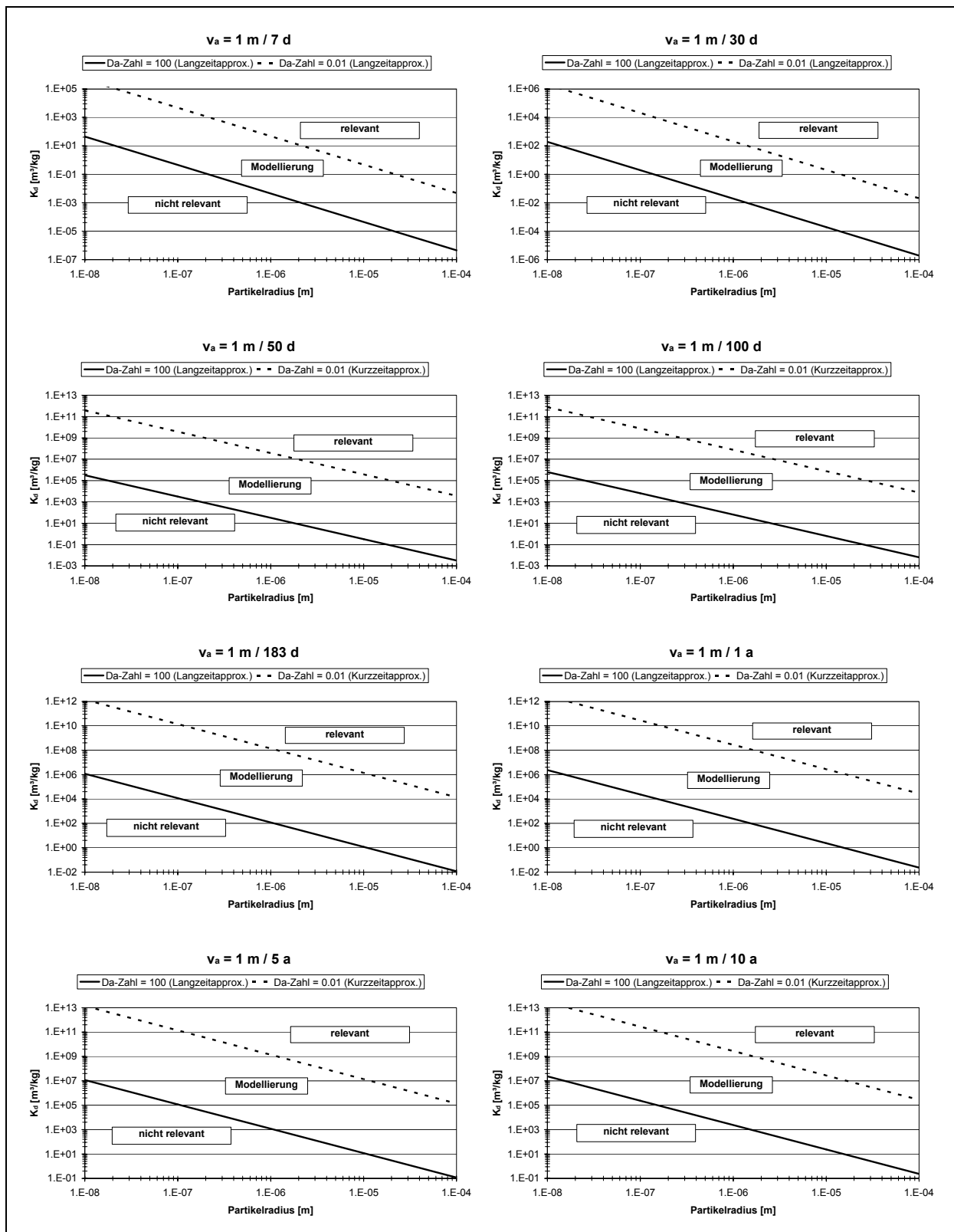


Abb. 61 Ermittlung der Damköhler-Zahl bei variierenden Partikelradien, K_{dp} -Werten und Sickerwassergeschwindigkeiten

Unter Verwendung von Gl. 60, Gl. 61 und Gl. 63 lässt sich ein weiterführender Zusammenhang zwischen der Wasserlöslichkeit des organischen Schadstoffs und dem Verteilungskoeffizienten K_d bei vorgegebenem f_{oc} -Wert, Aktivitätskoeffizient und Molarvolumen Oktanol herstellen. Dies ist jedoch nur gültig für die Annahme eines linearen Sorptionsverhaltens zwischen Schadstoff und Partikel.

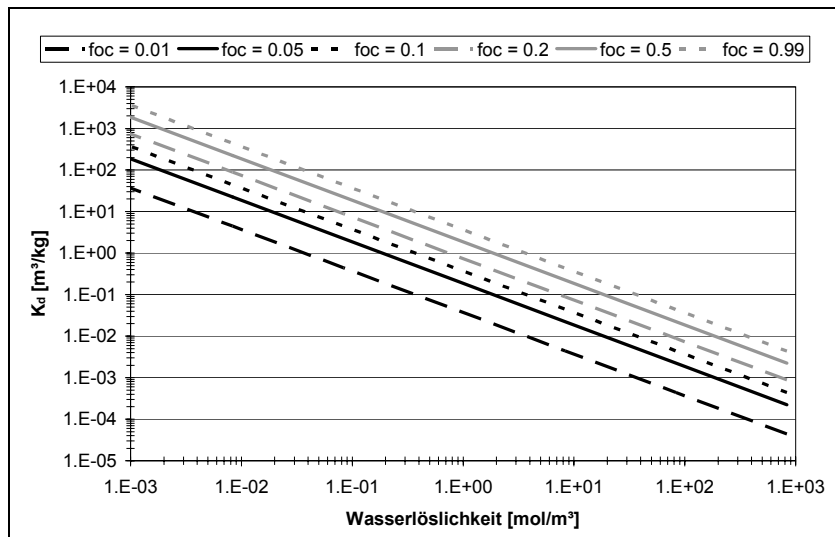


Abb. 62 Zusammenhang zwischen Wasserlöslichkeit eines organischen Schadstoffs und dem Verteilungskoeffizienten K_d bei variierendem f_{oc} -Gehalt

Unter dieser Einschränkung lässt sich anhand Abb. 62 direkt aus der Wasserlöslichkeit des Schadstoffs ein Wert für den Verteilungskoeffizienten K_d zwischen Schadstoff und Partikel bei variierendem f_{oc} -Gehalt der Partikel abschätzen (Randbedingung: $\gamma_0 = 1$, $V_0 = 0,12$ l/mol (SCHWARZENBACH & GSCHWEND 1993). Dieser kann wiederum in Abb. 61 für die Ermittlung der Damköhler-Zahl verwendet werden.

Der in Gl. 60 dargestellte Zusammenhang, der eine breite Anwendung in Modellansätzen findet, setzt ein lineares, konzentrationsunabhängiges Sorptionsverhalten des organischen Schadstoffs an dem organischen Material voraus. Weitere anorganische Partikel- und Bodenmatrixkomponenten weisen darüber hinaus zusätzliche Sorptionsplätze auf, die bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt werden. Es wird von einer reinen Sorption der Schadstoffe an dem organischen Material ausgegangen.

Nach ALLEN-KING et al. (2002), FÖRSTNER & GRATHWOHL (2002) und KARAPANAGIOTI et al. (2001) ist dieser lineare Zusammenhang jedoch in natürlichen Systemen nicht immer gültig. Vor allem bei diagenetisch oder thermisch überprägtem organischem Material zeigt sich häufig ein konzentrationsabhängiges nichtlineares Sorptionsverhalten von organischen Schadstoffen, das auf die Veränderung der Zusammensetzung und Struktur und der daraus resultierenden Heterogenität des organischen Materials zurückgeführt wird (CORNELISSEN & GUSTAFSSON 2004, GRATHWOHL 1990). ALLEN-KING et al. (2002) unterscheiden dabei zwischen zwei Fraktionen organischen Materials mit unterschiedlichen Sorptionsmechanismen.

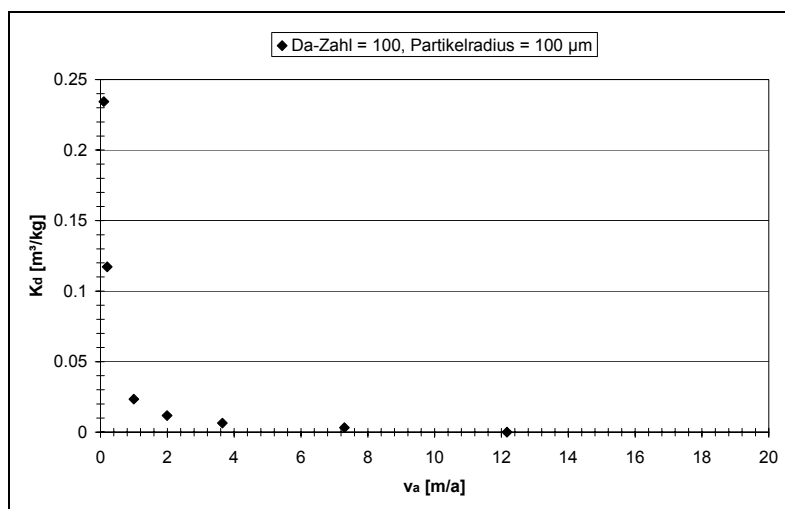


Abb. 63 Zusammenhang zwischen K_d -Wert und Sickerwassergeschwindigkeit bei einem Partikelradius = 100 μm und einer Da-Zahl = 100

zwischen zwei Fraktionen organischen Materials mit unterschiedlichen Sorptionsmechanismen.

Im Bereich niedriger Schadstoffkonzentrationen kann die Nichtlinearität durch thermal verändertes organisches Material hervorgerufen werden, das eine Adsorption organischer Schadstoffe ermöglicht (*pore filling*). Hierbei liegt eine im Vergleich zum linearen, konzentrationsunabhängigen Sorptionsansatz höhere Sorptionskapazität

tät des organischen Materials gegenüber dem Schadstoff vor. Bei hohen Schadstoffkonzentrationen im Bereich der maximalen Löslichkeit des Schadstoffes in Wasser wird das Sorptionsverhalten von Schadstoffen an organischem Material durch einen Verteilungsprozess dominiert (*partitioning*). Das nichtlineare Sorptionsverhalten des Systems wirkt sich somit unmittelbar auf das Freisetzungsverhalten der partikelgebundenen Schadstoffe aus (SUSSET 2004) (vgl. Abschnitt 3.2).

Kann neben dem K_{dp} -Wert auch die dominierende Partikelgröße nicht eindeutig durch Messungen bestimmt werden, sollte von einem worst-case-Szenario mit einem Partikelradius von 100 μm ausgegangen werden. Abb. 63 stellt den exponentiellen Zusammenhang zwischen K_d -Wert und Sickerwassergeschwindigkeit für einen Partikelradius von 100 μm und einer Damköhler-Zahl von 100 dar.

Die unter Verwendung von Abb. 61 und Abb. 62 ermittelte Damköhler-Zahl lässt zunächst nur eine qualitative Aussage über die generelle Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports zu. Um jedoch auch zu einer quantitativen Aussage zu gelangen, muss neben dem K_{dp} -Wert die Partikelkonzentration im Sickerwasser berücksichtigt werden. Der Anteil des Schadstoffs, der, unter der Voraussetzung einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Partikel und Schadstoff in der Quelle, partikelgebunden vorliegt, lässt sich nach Gl. 64 wie folgt berechnen (BOLD 2004). Der Anteil an partikelgebundenen Schadstoffen an Fremdpartikeln, die nicht direkt aus der Quelle sondern aus anderen Bereichen der ungesättigten Zone mobilisiert wurden, kann hiermit nicht abgebildet werden.

$$\text{Gl. 64} \quad C_{S,Partikel} = 1 - \frac{1}{1 + K_{dp} * C_{Partikel}}$$

Mit: $C_{S,Partikel}$ = partikelgebundener Schadstoffanteil [-]

$C_{Partikel}$ = Partikelkonzentration im Sickerwasser [kg/m^3]

Abb. 64 zeigt den in Gl. 64 beschriebenen Zusammenhang zwischen K_{dp} , $C_{Partikel}$ und dem daraus resultierenden $C_{S,Partikel}$. Es zeigt sich hierbei, dass mit wachsendem Produkt $C_{Partikel} * K_{dp}$ der partikelgebundene Schadstoffanteil zunimmt. Dabei ist in der Natur vor allem die Partikelkonzentration im Sickerwasser starken Schwankungen unterworfen, die sich unmittelbar auf den partikelgebundenen Schadstoffanteil auswirken. Die in den in Kapitel 7 durchgeführten Szenarienmodellierungen angenommenen Partikelkonzentrationen im Sickerwasser von bis zu 1000 mg/l , die einen partikelgebundenen Schadstofftransport stark favorisieren, entsprechen durchaus realistischen natürlichen Verhältnissen (vgl. Abschnitt 3.1).

Diese hohen Partikelkonzentrationen können somit auch bei niedrigen K_{dp} -Werten zu signifikanten partikelgebundenen Schadstoffanteilen führen. Bewegt sich die Damköhler-Zahl in einem Bereich $< 0,01$ (vgl. Abb 61), so bedeutet dies einen vollständigen Transport des nach Gl. 64 berechneten partikelgebundenen Schadstoffanteils durch die ungesättigte Bodenzone hin zum Ort der Beurteilung (entkoppelter Transport) (BOLD 2004). Die Transportzeit dominiert hierbei so stark, dass innerhalb der Sickerstrecke der Bodenzone keine Diffusion des intrapartikulär gebundenen Schadstoffs aus dem Partikel heraus möglich ist.

Liegt die Damköhler-Zahl hingegen in einem Bereich zwischen 0,01 und 100, so ist die partikelgebundene Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung nach SUSSET (2004) nur unter Verwendung numerischer Modelle (z.B. SMART) zu beschreiben. Eine Verwendung derzeit vorhandener analytischer Modelle führt im Vergleich zu den Ergebnissen numerischer Modelle zu großen Abweichungen.

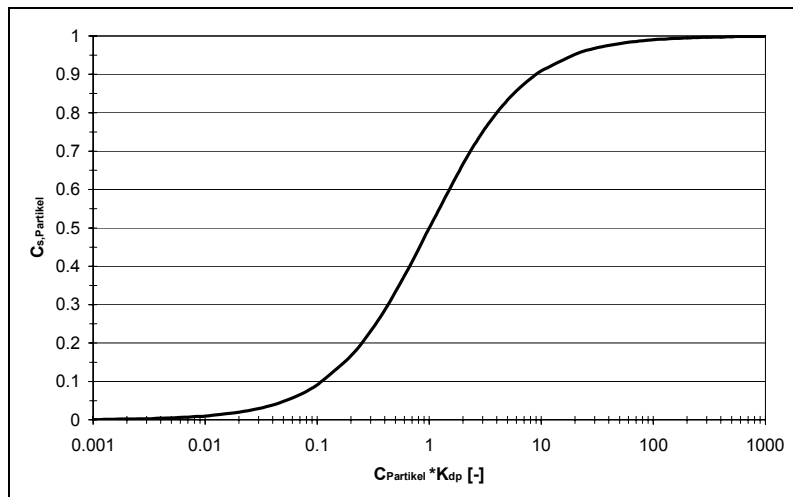


Abb. 64 Einfluss der Partikelkonzentration im Sickerwasser und des K_{dp} -Wertes auf den partikelgebundenen Schadstoffanteil

In dem Bereich Damköhler-Zahl 0,01 bis 100 führt der retardierte Intrapartikeldiffusionsprozess auf Grund der Interferenz von Gleichgewichtsanteilen und Ungleichgewichtsanteilen zu einem komplexen Elutionsverhalten, das sich bisher nur durch numerische Modelle ausreichend beschreiben lässt (SUSSET 2004).

In der praktischen Anwendung kann nun eine direkte Ermittlung der Damköhler-Zahlen für verschiedene

Szenarien unter Verwendung von Abb. 61 und gegebenenfalls Abb. 62 erfolgen. Es lassen sich aus diesen Abbildungen direkte Rückschlüsse auf die Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports ziehen. Bei Damköhler-Zahlen < 100 muss der partikelgebundene Schadstofftransport näher betrachtet werden, wohingegen er für Damköhler-Zahlen > 100 vernachlässigbar ist. Hinsichtlich einer Quantifizierung des partikelgebundenen Schadstoffanteils für Szenarien mit $D_{a,\text{Partikel}} = 0,01$ bis 100 besteht die Möglichkeit, den sich aus Gl. 64 ergebenden maximal partikelgebundenen Schadstoffanteil im Sinne eines „worst-case-Szenarios“ zu betrachten und somit von einem entkoppelten Transport ($D_{a,\text{Partikel}} < 0,01$) auszugehen. Ist eine größenordnungsmäßige Aussage über den partikelgebundenen Schadstoffanteil nicht ausreichend, muss alternativ eine numerische Szenarienmodellierung mit dem Modell SMART durchgeführt werden.

Führt der zuvor beschriebene Entscheidungsschritt zu der Aussage, dass die Bedingungen für einen partikelgebundenen Schadstofftransport favorisierend sind, so muss in einem zweiten Schritt, da in diesem Schema die Partikelabscheidung in der Bodenzone zunächst vernachlässigt wird, die potenzielle Mobilität und Stabilität der Partikel bewertet werden. Diese können hinsichtlich der gegebenen Randbedingungen des Standorts anhand des in Abb. 65 dargestellten Schemas ermittelt werden. Es beruht auf der in Kapitel 6 in experimentellen Versuchsreihen ermittelten Datengrundlage. Für den Fall, dass die Schadstoffe selbst in partikulärer Form vorliegen (MÖRI et al. 2003) ist der Bewertungsschritt zur Beurteilung der Wechselwirkung Schadstoff-Partikel (Ermittlung der Damköhler-Zahl) zu vernachlässigen und der potenzielle Transport der Schadstoffpartikel mittels des nachstehend erläuterten Bewertungsschemas zum Partikeltransport zu beurteilen.

Auch dieses Bewertungsschema ist in seinem strukturellen Aufbau zweigeteilt. In einem ersten Schritt erfolgt eine Beurteilung der hydraulischen Randparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Verlagerung von Partikeln in der Bodenzone. Zunächst wird der wirksame Durchmesser der Bodenmatrix (d_{10}) hinsichtlich seiner Filtrationswirkung bewertet. Hierbei wird auch auf die Bedeutung präferenzialer Fließwege für den Partikeltransport eingegangen. In einem zweiten Schritt ist die Relevanz des Partikeldurchmessers dargestellt. Die Versuchsreihen zeigten, dass Partikel der Größe $0,2 \mu\text{m}$ unter den gegebenen Randbedingungen bevorzugt transportiert wurden. Größere und kleinere Partikel wurden zunehmend stärker abgeschieden.

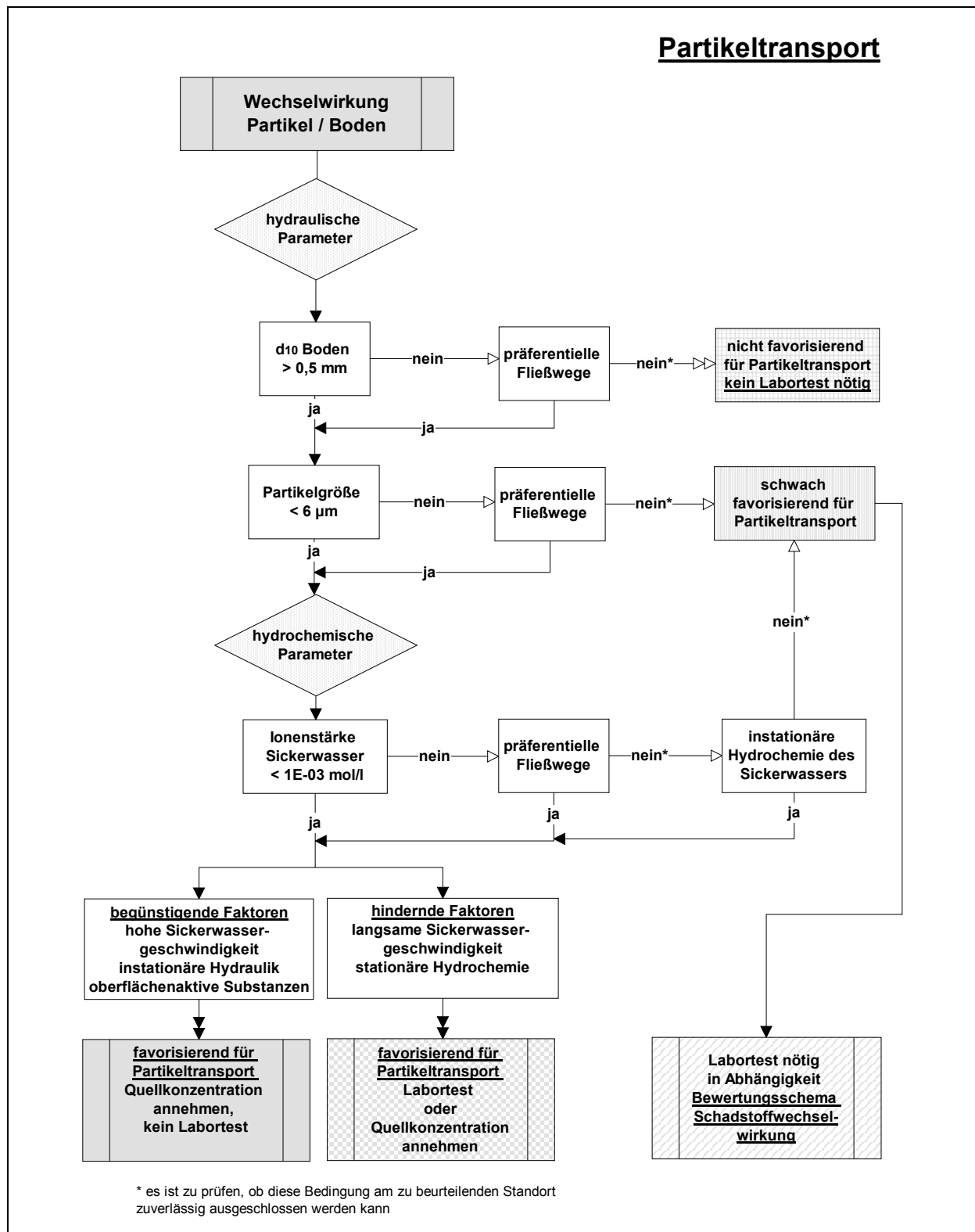


Abb. 65 Bewertungsschema Partikeltransport

Dabei wurde jedoch bei Partikeln ab einer Größe von 6 µm ein Plateauwert im Filterfaktor von in etwa 10 erreicht. Bis hin zu Partikeln mit einem Durchmesser von 90 µm konnte keine vollständige Abscheidung nachgewiesen werden. Auf Grund der dennoch hohen Filterfaktoren wirken sie sich jedoch nur schwach favorisierend aus. Der Anteil dieser Partikel am Transport im Sickerwasser erhöht sich deutlich in Anwesenheit präferenzialer Fließwege. Diese wirken zum einen auf Grund ihres großen Porendurchmessers und zum anderen auf Grund ihrer hohen Sickergeschwindigkeiten und der damit verbundenen Transportenergien

favorisierend auf den Partikeltransport. Sind präferenzielle Fließwege an einem Standort zu vernachlässigen, muss in Abhängigkeit des Bewertungsergebnisses des Diagramms zur Schadstoffwechselwirkung die Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports in einem ungesättigten Labortestverfahren ermittelt werden.

Deutet die Gesamtheit der hydraulischen Randbedingungen nun darauf hin, dass ein Partikeltransport möglich ist, so sind in einem weiteren Schritt die Auswirkungen der hydrochemischen Randbedingungen auf die Stabilität der Partikel und somit auf ihr weiteres Transportverhalten zu prüfen. Wichtigster Parameter ist hier die Ionenstärke des Sickerwassers. Für gering mineralisierte Wässer ($< 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) ist durch eine Ausdehnung der diffusen Doppelschicht mit einer hohen Abstoßung der Partikel gegenüber der Bodenmatrix zu rechnen. Daraus folgert ebenfalls ein verstärkter Transport im Sickerwasser. Im Fall höherer Ionenstärken ist jedoch zunächst zu prüfen, ob die Anwesenheit präferenzieller Fließwege für einen Transport größerer Partikelagglomerate ausreichend ist. Auch können sich instationäre Verhältnisse in der Hydrochemie durch kurzzeitige Wechsel der Ionenstärke des Sickerwassers favorisierend auf die Partikelmobilisierung und den –transport auswirken. Können präferenzielle Fließwege sowie instationäre hydrochemische Verhältnisse ausgeschlossen werden, so muss die Relevanz des Partikeltransports wiederum in Abhängigkeit des Ergebnisses des Bewertungsschemas zur Schadstoffwechselwirkung anhand eines ungesättigten Labortests ermittelt werden.

Werden die unterschiedlichen Entscheidungsschritte im Diagramm zum Partikeltransport überwiegend positiv bewertet, so stellen die Umgebungsparameter des Standortes favorisierende Bedingungen für den Partikeltransport dar. Bei Anwesenheit weiterer den Partikeltransport begünstigender Faktoren, wie hohe Sickerwassergeschwindigkeiten, instationäre hydraulische Verhältnisse sowie die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen kann auf Labortests verzichtet und die Quellkonzentration für diesen Fall angenommen werden.

Die Quellkonzentrationen werden im Rahmen des Projektes 02WP0200 des in Kapitel 1 genannten BMBF-Kooperationsverbundes am IfW, Schwerte untersucht. Treten zusätzliche den Partikeltransport behindernde Faktoren wie eine langsame Sickerwassergeschwindigkeit oder eine stationäre Hydrochemie auf, so sollte entweder ein ungesättigter Labortest durchgeführt oder ebenfalls Quellkonzentration für diesen Fall angenommen werden. Die Gesamtheit der Parameter des zweiten Bewertungsschemas lässt somit Rückschlüsse auf das Abscheideverhalten und das Ausmaß des Transports von Partikeln in der ungesättigten Bodenzone zu.

Im Zuge natürlicher Verwitterungsvorgänge ist mit einer ständigen Nachlieferung von Partikeln durch die umgebende Bodenmatrix sowie über den Sickerwasserpfad zu rechnen. Diese Partikelnachlieferung hat Auswirkungen auf die Abscheidung der Partikel. Bei favorisierenden Anlagerungsbedingungen können zuvor abgelagerte Partikel die Abscheiderate der Partikel über die Zeit erhöhen (KUHNER et al. 2000). Dieser Prozess, das sogenannte „filter ripening“, erklärt sich durch eine höhere Haftwahrscheinlichkeit der Partikel an bereits abgelagerten Partikeln im Vergleich zur reinen Bodenmatrix. Mehrschichtige Partikelablagerungen vergrößern des Weiteren die zur Partikelabscheidung zur Verfügung stehende Gesamtfläche (KRETZSCHMAR 1999).

Treten unter nicht favorisierenden Anlagerungsbedingungen Blocking-Effekte an der Bodenmatrixoberfläche durch bereits zuvor abgelagerte Partikel bzw. bereits angelagerte Huminstoffe auf, so ist mit einer deutlich reduzierten Filterleistung des Bodensubstrates zu rechnen (CAMESANO et al. 1999). Dies würde zu weiteren signifikanten Abweichungen von

den Modellvorhersagen der Filtertheorie führen (TUFENKJI et al. 2003) Für diese Situation müsste der nahezu unretardierte partikelgebundene Schadstoffanteil am Ort der Beurteilung in einer Risikoabschätzung berücksichtigt werden. In der ungesättigten Bodenzone ist jedoch auf Grund einer hohen Instationarität der hydraulischen und hydrochemischen Randparameter nicht mit einer dauerhaft irreversiblen Abscheidung der Partikel zu rechnen. Es ist durch Wechsel der Ionenstärke des Sickerwassers durchaus eine Mobilisierung von zuvor stabil abgelagerten Partikeln zu erwarten. Scherkräfte, die im Zuge variierender Sickerwasserraten entstehen, bewirken ebenfalls Mobilisierungen von angelagerten Partikeln. Diese Variationen der Anlagerungsbedingungen verhindern die dauerhafte Ausbildung von Blocking-Zonen. Die favorisierende Wirkung instationärer Randbedingungen ist bereits im Bewertungsschema Wechselwirkung Partikel / Boden (Abb. 65) integriert.

9. Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert einen breiten Überblick über die den Partikeltransport beeinflussenden Faktoren in der ungesättigten Zone. Der auf Basis der experimentell bestimmten Filterfaktoren und der durchgeführten Szenarienmodellierung entwickelte zweistufige Entscheidungspfad ermöglicht eine Abschätzung der Relevanz des partikelgebundenen Schadstofftransports bereits im Vorfeld einer Sickerwasserprognose. Die rechtlichen Anforderungen des Bundesbodenschutzgesetzes, das eine Quantifizierung aller relevanten Transportpfade im Rahmen einer Risikoabschätzung fordert, können somit bezüglich des partikelgebundenen Schadstofftransports in der Praxis umgesetzt werden.

Der Filterfaktor stellt jedoch lediglich einen Summenparameter der Gesamtheit der für eine Partikelabscheidung im Sickerwasser relevanten Prozesse dar. Die Prozesse der Sedimentation, der Interzeption, der Diffusion sowie des Siebeffektes konnten für die gesättigte Zone bereits in Modellansätzen quantifiziert werden. Für die ungesättigte Zone wurden in verschiedenen Arbeiten als weitere signifikante Prozesse eine Sorption bzw. ein Transport der Partikel an der Gas-Wasser-Grenzfläche sowie ein Transport mittels des Filmflusses identifiziert (vgl. Abschnitt 3.2.2 und 6.3). Neben den qualitativen Beobachtungen dieser Aspekte ist in zukünftigen Arbeiten eine detaillierte Quantifizierung dieser Einzelprozesse unter verschiedenen Randbedingungen (Wassergehalte, d_{10} -Wert Bodenmatrix etc.) anzustreben. Vor allem sind hier weitere quantifizierende Arbeiten zum Betrag der Gas-Wasser-Grenzfläche unter Einwirkung unterschiedlicher Systemparameter notwendig. Zusätzlich sollte die Versuchsmatrix hinsichtlich variierender funktioneller Oberflächengruppen der Partikel erweitert werden. Diese Komponenten sollten langfristig zusammen mit den Abscheidemechanismen der herkömmlichen Filtertheorie zu einem Gesamtmodellansatz der Partikelabscheidung in der ungesättigten Zone führen. Eine zusätzliche Kopplung mit einem Modellansatz, der die hydraulischen Bedingungen in der ungesättigten Zone basierend auf der Richards-Gleichung implementiert, würde eine direkte Vorhersage des Partikeltransports unter ungesättigten Bedingungen liefern. Bisherige Modellansätze (z.B. SMART) benötigen als zwingenden Randparameter für die Modellierung des Partikeltransports einen experimentell in ungesättigten Säulenversuchen bestimmten Filterfaktor.

Zusätzlich zu den zuvor genannten Prozessen konnte diese Arbeit den signifikanten Einfluss präferenzierlicher Fließwege auf den Partikeltransport aufzeigen (Abschnitt 6.1). Auf diesem Feld sind weitere, detaillierte Untersuchungen notwendig. Darin sollte ein quantifizierender Ansatz entwickelt werden, der eine potenzielle Korrelation zwischen dem Anteil der präferenzierlichen Fließwege am Gesamtflißsystem und der Partikelabscheidung aufzeigt.

Neben den kinetischen Mechanismen, die zu einer Kollision der Partikel mit der Bodenmatrix bzw. mit der Gas-Wasser-Grenzfläche oder zu einem verstärkten Transport im Filmfluss führen, müssen zusätzlich die Wechselwirkungskräfte Partikel / Bodenmatrix und Partikel / Gas-Wasser-Grenzfläche berücksichtigt werden, die nach einer erfolgten Kollision zu einer abschließenden Anhaftung der Partikel an der jeweiligen Grenzfläche führen. Auch hier wird eine Auswahl der relevanten Prozesse in der klassischen DLVO-Theorie zusammengefasst. Diese weist jedoch vor allem hinsichtlich der Remobilisierung von Partikeln deutliche Defizite auf. Weitere relevante Aspekte wie Hydratationseffekte, Wechselwirkungen auf Grund hydrophober Effekte, Wasserstoffbrückenbindung, sterische Wechselwirkungen auf Grund von Sorption von Polymerstrukturen sowie Lewis-Säure-/Base-Wechselwirkungen, die bisher noch nicht vollkommen verstanden sind (Abschnitt 3.3.2) müssen im Einzelnen weiter detailliert untersucht und in ihrer Gesamtheit in ein Modell implementiert werden. Erste Ansätze in

Form einer extended-DLVO-Theorie liefern dazu bereits Arbeiten von BERGENDAHL & GRASSO 1999, GRASSO et al. 2002, MANCIU & RUCKENSTEIN 2001 und SPITZER 2003.

Die entwickelten Ansätze in dieser Arbeit fanden unter naturnahen Laborbedingungen statt. Dabei konzentrierte sich der überwiegende Anteil der Versuchsreihen auf den Partikeltransport unter ungesättigten Bedingungen. Der partikelgebundene Transport von Schadstoffen wurde experimentell exemplarisch an dem Modellschadstoff Phenanthren in Anwesenheit von organischen Huminstoffpartikeln und anorganischen Tonpartikeln untersucht. Mittels des Modells SMART wurde zusätzlich die Schadstoffdurchbruchskurve unter den gegebenen Versuchsbedingungen modelliert, die sich deutlich von dem experimentell ermittelten Phenanthrendurchbruch unterscheidet. Dies verdeutlicht nochmals die Notwendigkeit, einer Implementierung der verschiedenen Partikelabscheidemechanismen sowie der Partikel-Bodenmatrix-Wechselwirkung in der ungesättigten Zone in einem Modellansatz.

Zukünftige Arbeiten sollten sich unter anderem auf eine Ausweitung der experimentell verfügbaren Datenbasis für charakteristische Schadstoffgruppen unter ungesättigten Bedingungen konzentrieren, die eine zusätzliche Validierung der Modellierungsergebnisse ermöglichen würde. Dabei sollte neben den organischen Schadstoffen auch die Gruppe der Schwermetalle berücksichtigt werden.

Neben der Ausweitung der Versuche auf weitere Schadstoffgruppen sollte das Versuchsspektrum hinsichtlich des Transportverhaltens partikulär vorliegender Schadstoffe ausgeweitet werden. Darüber hinaus sollte eine Ausweitung der Laborversuche auf ungestörte Bodenproben bzw. eine Umsetzung der Versuche auf Freilandbedingungen angestrebt werden. Der partikelgebundene Schadstofftransport müsste dabei in Lysimeteranlagen mit Füllsubstraten, die sich hinsichtlich ihrer hydraulischen und hydrochemischen Bedingungen unterscheiden, untersucht werden. Dabei ist neben dem über das Sickerwasser ausgetragenen Gesamtfeststoffgehalt ebenfalls die Partikelgrößenverteilung der Feststoffe von Interesse.

Verschiedene dieser Forschungsansätze sind, wie z.B. die Ausweitung der Laborversuche auf zusätzliche Schadstoffgruppen sowie eine Umsetzung der Versuche unter Freilandbedingungen, mittelfristig umsetzbar. Die Entwicklung des zu Beginn genannten Modellansatzes, der eine quantitative Berücksichtigung unter anderem der Gas-Wasser-Grenzfläche sowie des Filmflusses beinhaltet, bedarf im Vorfeld jedoch zahlreicher weiterer Arbeiten im Bereich der Grundlagenforschung. Eine genaue Prozessidentifikation und –quantifizierung ist dabei grundlegende Basis für eine naturnahe Modellumsetzung und eine exakte Risikoabschätzung.

10. Literatur

- ABDEL-FATTAH, A. & EL-GENK, M. (1998): On colloidal particle sorption onto a stagnant air-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 237-266.
- ACCARDI-DEY, A. & GSCHWEND, P. (2003): Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. *Environmental Science & Technology*, 37:1, 99-106.
- ADAMCZYK, Z., SIWEK, B. & MUSIAL, E. (2001): Kinetics of colloid particle adsorption at heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 17, 4529-4533.
- ARTINGER, R., RABUNG, T., KIM, J., SACHS, S., SCHMEIDE, K., HEISE, K., BERNHARD, G. & NITSCHKE, H. (2002): Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58, 1-12.
- APPELO, C. & POSTMA, D. (1999): *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam.
- ALLEN-KING, R., GRATHWOHL, P. & BALL, W. (2002): New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Advances in Water Resources*, 25, 985-1016.
- AVENA, M. & KOOPAL, L. (1998): Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Environmental Science & Technology*, 32:17, 2572-2577.
- BABEL, M., LOOF, R. & DAS GUPTA, A. (1995): Fingering preferential flow in unsaturated homogeneous coarse sands. *Hydrological Sciences Journal*, 40, 1-17.
- BACKHUS, D. & GSCHWEND, P. (1990): Fluorescent aromatic hydrocarbons as probes for studying the impact of colloids on pollutant transport in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 24:8, 1214-1223.
- BÄCKSTRÖM, M. (2004): Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38:3, 495-792.
- BAKER, R. & HILLEL, D. (1990): Laboratory tests of a theory of fingering during infiltration into layered soils. *Soil Science*, 54, 20-30.
- BAUER, E. (1997): Einfluss der Wechselwirkungs- und der Oberflächenenergien an Teilchen und Blasen auf den Anhaftvorgang bei der Flotation. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg.
- BAUMGARTNER, A. & LIEBSCHER, H.-J. (Hrsg.) (1996): *Lehrbuch der Hydrologie - Allgemeine Hydrologie*, Borntraeger Verlag, Stuttgart.
- BAYERISCHES, LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (Hrsg.) (2001): Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Grundwasserverunreinigungen - Wirkungspfad Boden-Gewässer. Merkblatt Nr. 3.8/1, München.
- BEDBUR, E. (1989): Laboruntersuchungen zum Einfluss sedimentologischer und hydraulischer Parameter auf die Filterwirkung gleichförmiger Sande. Dissertation, Geologisch-Paläontologisches Institut, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- BEHRENS, S., BORKOVEC, M. & SCHURTENBERGER, P. (1998): Aggregation in charge-stabilized colloidal suspensions revisited. *Langmuir*, 14:8, 1951-1954.

- BEHRENS, S. & BORKOVEC, M. (1999): Electrostatic interaction of colloidal surfaces with variable charge. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2918-2928.
- BENECKE, P. (1996): Versickerung und Bodenfeuchte. In BAUMGARTNER, A. & LIEBSCHER, H.-J. (Hrsg.) (1996): *Lehrbuch der Hydrologie - Allgemeine Hydrologie*, 380-415, Borntraeger Verlag, Stuttgart.
- BERGENDAHL, J. & GRASSO, D. (1999): Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 45, 475-484.
- BERGENDAHL, J. & GRASSO, D. (2000): Prediction of colloid detachment in a model porous media: Hydrodynamics. *Chemical Engineering Science*, 55, 1523-1532.
- BEVEN, K. & GERMANN, P. (1982): Macropores and water flow in soils. *Water Resources Research*, 18:5, 1311-1325.
- BHATTACHARJEE, S., RYAN, J. & ELIMELECH, M. (2002): Virus transport in physically and geochemically heterogeneous subsurface porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57:3-4, 161-187.
- BOLD, S. (2004): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C Nr. 72*.
- BOLT, G. & VAN RIEMSDYK, W. (1987): Surface chemical processes in soil. In STUMM, W. (1987): *Aquatic surface chemistry*. 127-166, John Wiley & Sons, New York.
- BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1992): *Environmental Particles*. Band 1, Lewis Publishers, London.
- BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1993): *Environmental Particles*. Band 2, Lewis Publishers, London.
- BUNN, R., MAGELKY, R., RYAN, J. & ELIMELECH, M. (2002): Mobilization of natural colloids from an iron oxide-coated sand aquifer: Effect on pH and ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 36:3, 314-322.
- BURBA, P. & VAN DEN BERGH, J. (2002): On-site classification of humic-rich hydrocolloids and their metal species by means of online multistage ultrafiltration. *Environmental Science & Technology*, 36:19, 4114-4120.
- CAMESANO, T., UNICE, K. & LOGAN, B. (1999): Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 160:3, 291-308.
- CAREY, M., FINNAMORE, J., MORREY, M. & MARSLAND, P. (2000): *Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater*. Environment Agency Bristol, England.
- CARROLL, K., HARKNESS, M., BRACCO, A. & BALCARCEL, R. (1994): Application of a permeant / polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments. *Environmental Science & Technology*, 28:2, 253-258.
- CHAPMAN, D. (1913): A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, 25, 475-481.

- CHATTOPADHYAY, D., CHATTOPADHYAY, S., LYON, W. & WILSON, J. (2002): Effect of surfactants on the survival and sorption of viruses. *Environmental Science & Technology*, 36:19, 4017-4024.
- CHEN, Y. & SCHNITZER, M. (1977): The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. *Soil Science*, 125:1, 7-15.
- CHEN, W., KAN, A. & TOMSON, M. (2000): Irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediments: implications for sediment quality criteria. *Environmental Science & Technology*, 34:3, 385-392.
- CHOI, H. & CORAPCIOGLU, M. (1997): Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25, 299-324.
- CHRISTENSEN, F., JENSEN, D. & CHRISTENSEN, T. (1996): Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research*, 30:12, 3037-3049.
- COATS, K. & SMITH, B. (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, 4, 73-94.
- CORAPCIOGLU, Y. & CHOI, H. (1996): Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data. *Water Resources Research*, 32:12, 3437-3449.
- CORNELISSEN, G. & GUSTAFSSON, Ö. (2004): Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science & Technology*, 38:1, 148-155.
- CORNELL, R. & SCHWERTMANN, U. (1996): The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH, Weinheim.
- CURTIS, G., ROBERTS, P. & REINHARD, M. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. *Water Resources Research*, 22, 2059-2067.
- DAGAN, G. & CVETKOVIC, V. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. I. General theory. *Proceedings R. Soc. London A*, 452, 285-301.
- DAVIS, J. & HAYES, K. (Hrsg.) (1986): Geochemical processes of mineral surfaces. American Chemical Society, Washington D.C.
- DAVIS, C., KNOCKE, R. & EDWARDS, M. (2001): Implications of aqueous silica sorption to iron hydroxide: Mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances. *Environmental Science & Technology*, 35:15, 3158-3162.
- DAVIS, C., ESCHENAZI, E. & PAPADOPOULOS, K. (2002): Combined effects of Ca^{2+} and humic acid on colloid transport through porous media. *Colloid & Polymer Science*, 280, 52-58.
- DEBYE, P. & HÜCKEL, E. (1923): Zur Theorie der Elektrolyte. *Phys. Z.*, 24, 185-325.
- DEGUELDRE, C. (1994): Technical Report 92-05: Colloid properties in groundwaters from crystalline formations. National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste. Wettingen.

- DERJAGUIN, B. & LANDAU, L. (1941): Theory of stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 14, 633-622.
- DICARLO, D., BAUTERS, T., DARNAULT, C., STEENHUIS, T., & PARLANGE, J.-Y. (1999): Lateral expansion of preferential flow paths in sands. *Water Resources Research*, 35:2, 427-434.
- DÖRFLER, H.-D. (2002): *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin.
- EINSTEIN, A. (1956): *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover Publications. New York.
- ELIMELECH, M. (1994): Effect of particle size on the kinetics of particle deposition under attractive double layer interactions. *Journal of Colloid & Interface Science*, 164, 190-199.
- ELIMELECH, M., NAGAI, M., KO, C. & RYAN, J. (2000): Relative insignificance of mineral grain zeta potential to colloid transport in geochemically heterogeneous porous media. *Environmental Science & Technology*, 34:11, 2143-2148.
- EVERETT, D. (1992): *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- FETTER, C. (1992): *Contaminant hydrogeology*. Prentice-Hall, Upper Saddle River.
- FINKEL, M., LIEDL, R. & TEUTSCH, G. (1998a): Modelling surfactant influenced PAH Migration. *Phys. Chem. Earth*, 23:2, 245-250.
- FINKEL, M., LIEDL, R. & TEUTSCH, G. (1998b): A modelling study on the efficiency of groundwater treatment walls in heterogeneous aquifers. In: *Groundwater quality: Remediation and protection*, IAHS Publ., 250.
- FINKEL, M., LIEDL, R. & TEUTSCH, G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Modelling & Software*, 14, 203-211.
- FINKEL, M. (1999): *Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien*. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C Nr. 47.
- FITZPATRICK, S. & SPIELMANN, L. (1973): Filtration of aqueous latex suspensions through beds of glass spheres. *Journal of Colloid & Interface Science*, 43, 350-369.
- FLURY, M., MATHISON, J. & HARSH, J. (2002): In situ mobilization of colloids and transport of cesium in Hanford sediments. *Environmental Science & Technology*, 36:24, 5335-5341.
- FLYNN, R. (2003): *Virus transport and attenuation in perialpine gravel aquifers*. Dissertation, Faculté des Sciences, Institut de Géologie, Université de Neuchâtel.
- FÖRSTNER, U. & GRATHWOHL, P. (2002): *Ingenieurgeochemie*. Springer, Berlin.
- FRANCHI, A. & O'MELIA, C. (2003): Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media. *Environmental Science & Technology*, 37:6, 1122-1129.
- FRANK, F. (Hrsg.) (1975): *Water - A comprehensive Treatise*. Wiley-Interscience, New York.
- FRENZ, W. (2000): *Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) - Kommentar*. Verlag C.H. Beck, München.

- FREUND, J. (1993): Der Einfluss der Tensidadsorption an den Phasengrenzen Wasser/Luft und Feststoff/Wasser auf den Anhaftvorgang bei der Flotation. Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg.
- FRIMMEL, F.-H. & HUBER, L. (1996): Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International*, 22:5, 507-517.
- FRIMMEL, F., ABBT-BRAUN, G., HEUMANN, K., HOCK, B., LÜDEMANN, H. & SPITELLER, M. (2002): *Refractory organic substances in the environment*. Wiley-VCH, Weinheim.
- GAMERDINGER, A. & KAPLAN, D. (2001): Colloid transport and deposition in water-saturated Yucca Mountain tuff as determined by ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 35:16, 3326-3331.
- GAUDET, J., JÉGAT, H., VACHAUD, G. & WIERENGA, P. (1977): Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, 41:4, 665-671.
- GEORGI, A. (1998): Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen. Dissertation, Fakultät von Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig.
- GIMBEL, R. (1978): Untersuchungen zur Partikelabscheidung in Schnellfiltern. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- GINN, T., WOOD, B., NELSON, K., SCHEIBE, T., MURPHY, E. & CLEMENT, T. (2002): Processes in microbial transport in the natural subsurface. *Advances in Water Resources*, 25, 1017-1042.
- GOLDENBERG, L., HUTCHEON, I. & WARDLAW, N. (1989): Experiments on transport of hydrophobic particles and gas bubbles in porous media. *Transport in Porous Media*, 4:2, 129-145.
- GOLOVIN, A., RUBINSTEIN, B. & PISMEN, L. (2001): Effect of van der Waals interactions on the fingering instability of thermally driven thin wetting films. *Langmuir*, 17, 3930-3936.
- GOUY, G. (1910): Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. phys. théorique et appliqué*, 9, 457-468.
- GRACIAA, A., MOREL, G., SAULNER, P., LACHAISE, J. & SCHECHTER, R. (1995): The zeta-potential of gas bubbles. *Journal of Colloid & Interfaces Science*, 172, 131-136.
- GRASSO, D., SUBRAMANIAM, K., BUTKUS, M., STREVETT, K. & BERGENDAHL, J. (2002): A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Environmental Science & Bio/Technology*, 1, 17-38.
- GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins and the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations. *Environmental Science & Technology*, 24:11, 1687-1693.
- GRATHWOHL, P. (1998): *Diffusion in natural porous media*. Kluwer Academic Publisher, Boston.
- GRATHWOHL, P. & KLEINEIDAM, S. (2001): Sorption of hydrophobic organic compounds in soils and sediments. Special session on "Mechanistic aspects of retention of hydrophobic organic compounds by soils and sediments". Soil Science Society of America. Annual meeting October 21-25, 2001, Charlotte.

- GRATHWOHL, P. & RAHMAN, M. (2002): Partitioning and pore-filling: solubility-normalized sorption isotherms of non-ionic organic contaminants in soils and sediments. *Israel Journal of Chemistry*, 42, 76-75.
- GROLIMUND, D., BORKOVEC, M., BARMETTLER, K. & STICHER, H. (1996): Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environmental Science & Technology*, 30:10, 3118-3123.
- GROLIMUND, D., ELIMELECH, M., BORKOVEC, M., BARMETTLER, KRETZSCHMAR, R. & STICHER, H. (1998): Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environmental Science & Technology*, 32:22, 3562-3569.
- GVIRTZMAN, H. & ROBERTS, P. (1991): Pore scale spatial analysis of two immiscible fluids in porous media. *Water Resources Research*, 27:6, 1165-1176.
- HAPPEL, J. (1958): Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 4, 197-201.
- HARTGE, K. & HORN, R. (1999): Einführung in die Bodenphysik. Enke Verlag, Stuttgart.
- HAYDUK, W. & LAUDIE, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 20, 611-615.
- HELMHOLTZ, H. (1879): Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie*, 7, 337-382.
- HERMAN, J., KAUFFMAN, S., SPRAGUE, L., HYER, K. & HORNBERGER, G. (2002): Facilitated transport of atrazine in an agricultural watershed. DIAS report Plant Production, 80, 267-273.
- HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (HLUG) (Hrsg.) (2001): Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden - Grundwasser. Wiesbaden.
- HOFMANN, T. (1998): Kolloidale und suspendierte Partikel. Herkunft, Transport und Relevanz von mobilen Festphasen im Hinblick auf die künstliche Grundwasseranreicherung. Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Energie- und Wasserversorgung GmbH, 56, Dortmund.
- HOFMANN, T., BAUMANN, T., BUNDSCHUH, T., VON DER KAMMER, F., LEIS, A., SCHMITT, D., SCHÄFER, T., THIEME, J., TOTSCHKE, K.-U., ZÄNKER, H. (2003a): Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz. *Grundwasser*, 4/2003, 203-212.
- HOFMANN, T., BAUMANN, T., BUNDSCHUH, T., VON DER KAMMER, F., LEIS, A., SCHMITT, D., SCHÄFER, T., THIEME, J., TOTSCHKE, K.-U., ZÄNKER, H. (2003b): Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probennahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung. *Grundwasser*, 4/2003, 213-223.
- HOFMANN, T. (2004): Die Welt der vernachlässigten Dimensionen – Kolloide. *Chem. Unserer Zeit*, 38, 24-35.
- HUANG, W. & WEBER, W. (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science & Technology*, 31:9, 2562-2569.

- HUBER, N., BAUMANN, T. & NIESSNER, R. (2000): Assessment of colloid filtration in natural porous media by filtration theory. *Environmental Science & Technology*, 34:17, 3774-3779.
- HUNTER, R. (1986): *Foundation of Colloid Science*. Oxford University Press, Oxford.
- ISAACSON, P. & FRINK, C. (1984): Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: the role of organic matter. *Environmental Science & Technology*, 18:1, 43-48.
- ILSEMANN, J., VAN DER PLOEG, R., HORTON, R. & BACHMANN, J. (2002): Laboratory method for determining immobile soil water content and mass exchange coefficient. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165, 332-338.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC) (1972): Definition, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31, 579-638.
- IVES, K. J. (1975): Capture mechanisms in filtration. In IVES, K. J. (Hrsg) (1975): *The scientific basis of filtration*. 183-201, ASI, Noordhoff.
- IVES, K. J. (Hrsg) (1975): *The scientific basis of filtration*. ASI, Noordhoff.
- IWASAKI, T. (1937): Some notes on sand filtration. *J. Am. Wat. Works Assoc.*, 29, 1591-1602.
- JARVIS, N., VILLHOLTH, K. & ULEN, B. (1999): Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *European Journal of Soil Science*, 50, 621-632.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- JENNINGS, A. & KIRKNER, D. (1984): Instantaneous equilibrium approximation analysis. *Journal of Hydraulic Engineering*, 10, 1700-1717.
- JIN, Y. (2002): Virus retention and transport in porous media. DIAS report Plant Production, 80, 253-259.
- JOHNSON, W. & AMY, G. (1995): Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments. *Environmental Science & Technology*, 29:3, 807-817.
- JOHNSON, J. & MATIJEVIC, E. (1992): Interactions of proteins with uniform colloidal hematite and chromium hydroxide particles. 2. Stability and mobility. *Colloid & Polymer Science*, 270, 364-369.
- JOHNSON, P., SUN, M. & ELIMELECH, M. (1996): Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modelling and measurements. *Environmental Science & Technology*, 30:11, 3284-3293.
- JONES, M. & BRYAN, N. (1998): Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78, 1-48.
- KAN, A., FU, G., HUNTER, M. & TOMSON, M. (1997): Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environmental Science & Technology*, 31:8, 2176-2185.

- KAPLAN, D., BERTSCH, P., ADRIANO, D. & MILLER, W. (1993): Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environmental Science & Technology*, 27:6, 1193-1200.
- KAPLAN, D., BERTSCH, P. & ADRIANO, D. (1997): Mineralogical and physicochemical differences between mobile and nonmobile colloidal phases in reconstructed pedons. *Soil Science Society of America Journal*, 61, 641-649.
- KARAPANAGIOTI, H., CHILDS, J. & SABATINI, D. (2001): Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Different soil and sediment samples. *Environmental Science & Technology*, 35:23, 4684-4690.
- KARICKHOFF, S. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10, 833-846.
- KEIJZER, T., MIDDELDORP, M. VAN ALPHEN, P. VAN DER LINDE, P. & LOCH, J. (2002): Desorption behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in harbour sludge from the port of Rotterdam, The Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 136, 361-385.
- KIA, S., FOGLER, H. & REED, M. (1987): Effect of pH on colloiddally induced fines migration. *Journal of Colloid & Interface Science*, 118:1, 158-168.
- KIM, H., RAO, P. & ANNABLE, M. (1999): Gaseous tracer technique for estimating air-water interfacial areas and interface mobility. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1554-1560.
- KIM, S.-B. & CORAPCIOGLU, M. (2002): Contaminant transport in dual-porosity media with dissolved organic matter and bacteria present as mobile colloids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, 267-289.
- KLEINEIDAM, S. (1998): Der Einfluss von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C Nr. 41*.
- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., LIGOUIS, B. & GRATHWOHL, P. (1999): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science & Technology*, 33:10, 1637-1644.
- KLEINEIDAM, S., SCHÜTH, C. & GRATHWOHL, P. (2002): Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36:21, 4689-4697.
- KNOBLAUCH, S. (1996): Wasser- und Stofftransport über präferentielle Fließbahnen in Böden - Eine Literaturübersicht. *Wasserwirtschaft - Zeitschrift für Wasser und Umwelt*, 86, 598-602.
- KONDIC, L. & DIEZ, J. (2003): Flow of thin films on patterned surfaces. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214, 1-11.
- KRETZSCHMAR, R., HESTERBERG, D. & STICHER, H. (1995): Einfluss von Huminstoffen auf Oberflächenladung und Kolloidstabilität von Tonmineralen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 76, 325-328.
- KRETZSCHMAR, R. & STICHER, H. (1997): Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals. *Environmental Science & Technology*, 31:12, 3497-3504.

- KRETZSCHMAR, R., BORKOVEC, M., GROLIMUND, D. & ELIMELECH, M. (1999): Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy*, 66, 121-193.
- KUHNEN, F., BARMETTLER, K., BHATTACHARJEE, S., ELIMELECH, M. & KRETZSCHMAR, R. (2000): Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media: Monolayer and multi-layer deposition. *Journal of Colloid & Interface Science*, 231:1, 32-41.
- LÆGDSMAND, M., VILLHOLTH, K., ULLUM, M. & JENSEN, K. (1999): Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma*, 93, 33-59.
- LENHART, J. & SAIERS, J. (2002): Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons. *Environmental Science & Technology*, 36:4, 769-777.
- LENHART, J. & SAIERS, J. (2003): Colloid mobilization in water-saturated porous media under transient chemical conditions. *Environmental Science & Technology*, 37:12, 2780-2787.
- LENHART, J. & SAIERS, J. (2004): Adsorption of natural organic matter to air-water interfaces during transport through unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 38:1, 120-126.
- LIU, Y., STEENHUIS, T. & PARLANGE, J.-Y. (1994): Formation and persistence of fingered flow fields in coarse grained soils under different moisture contents. *Journal of Hydrology*, 159, 187-195.
- LIU, D., JOHNSON, P. & ELIMELECH, M. (1995): Colloid deposition dynamics in flow through porous media: Role of electrolyte concentration. *Environmental Science & Technology*, 29:12, 2963-2973.
- MACAY, A. & GSCHWEND, P. (2001): Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site. *Environmental Science & Technology*, 35:7, 1320-1328.
- MAES, A. & GREMERO, A. (1986): Highly selective ion-exchange in clay-minerals and zeolites. In DAVIS, J. & HAYES, K. (Hrsg.) (1986): *Geochemical processes of mineral surfaces*. American Chemical Society, Washington D.C.
- MANCIU, M. & RUCKENSTEIN, E. (2001): Role of the hydration force in the stability of colloids at high ionic strengths. *Langmuir*, 17, 7061-7070.
- MATTHESS, G. (1994): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. Borntraeger Verlag, Stuttgart.
- MCCARTHY, J. & JIMENEZ, B. (1985): Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. *Environmental Science & Technology*, 19:11, 1072-1076.
- MCCARTHY, J. & ZACHARA, J. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23:5, 496-502.
- MCCARTHY, J.F. & DEGUELDRE, C. (1993): Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport. In BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1993): *Environmental Particles*. Band 2, 247-315, Lewis Publishers, London.
- MCCARTHY, J., MCKAY, L. & BRUNER, D. (2002): Influence of ionic strength and cation charge on transport of colloidal particles in fractured shale saprolite. *Environmental Science & Technology*, 36:17, 3735-3743.

- MCDOWELL-BOYER, L., HUNT, J. & SITAR, N. (1986): Particles transport through porous media. *Water Resources Research*, 22:13, 1901-1921.
- MCDOWELL-BOYER, L. (1992): Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. *Environmental Science & Technology*, 26:3, 586-593.
- MCGRAW, M. (1996): The effect of colloid size, colloid hydrophobicity and volumetric water content on the transport of colloids through porous media. Dissertation, Engineering-material science and mineral-engineering department, University of California, Berkeley.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT & FORSTEN RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (2001): Fachgespräch Sickerwasserprognose - Natural Attenuation, Mainz.
- MÖRI, A., ALEXANDER, W., GECKEIS, H., HAUSER, W., SCHÄFER, T., EIKENBERG, J., FIERZ, T., DEGUELDRE, C. & MISSANA, T. (2003): The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel test site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217, 33-47.
- MORSE, J. (1984): The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview. *Mar. Chem.*, 20, 91-112.
- MOSLEY, L., HUNTER, K. & DUCKER, W. (2003): Forces between colloid particles in natural waters. *Environmental Science & Technology*, 37:15, 3303-3308.
- MÜNCH, J., TOTSCHKE, K. & KAISER, K. (2002): Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils. *European Journal of Soil Science*, 53, 311-320.
- MURPHY, E. & ZACHARA, J. (1995): The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, 67, 103-124.
- NEUMANN, B. (1983): Untersuchungen zur Elektrophorese als Transportmechanismus. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwissenschaften, Universität Karlsruhe.
- OTTO, M. (1995): Analytische Chemie. VCH, Weinheim.
- O'MELIA, C. (1987): Particle-particle interactions. In STUMM, W. (1987): *Aquatic surface chemistry*. 385-403, John Wiley & Sons, New York.
- O'MELIA, C. & TILLER, C. (1993): Physicochemical aggregation and deposition in aquatic environments. In BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1993): *Environmental Particles*. Band 2, 353-386, Lewis Publishers, London.
- PERIGAULT, J. (2001): Physicochemical aspects of the kinetics of aggregation: A modelling and experimental study. Dissertation, Department of civil and environmental engineering, Stanford University.
- PHILLIPS, M. (1975): Hydratation and stability of foams and emulsions. In FRANK, F. (Hrsg.) (1975): *Water - A comprehensive Treatise*. Wiley-Interscience, New York.
- PIES, C. (2003): Einfluss von Ionenstärke und pH-Wert auf den Transport natürlicher und synthetischer Partikel in der ungesättigten Bodenzone. Diplomarbeit, Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz.

- PIGNATELLO, J. (1989): Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In SAWHNEY, B. & BROWN, K. (1989): Reactions and movement of organic chemicals in soils. 45-81, Soil Science Society of America, Madison.
- POWELSON, D., SIMPSON, J. & GERBA, C. (1990): Virus transport and survival in saturated flow through soil columns. *Journal of Environmental Quality*, 19:3, 396-401.
- PULS, R. & POWELL, R. (1992): Transport of inorganic colloids through natural aquifer material: Implications for contaminant transport. *Environmental Sciences & Technology*, 26:3, 614-621.
- RAJAGOPALAN, R. & TIEN, C. (1976): Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 22:3, 523-533.
- RICHARDS, L. A. (1931): Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics*, 1, 318-333.
- ROLKE, D. (1971): Transportvorgänge in Filtern. In ROLKE, D. (Hrsg.) (1971): 4. Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie - Filtration -. 21-41, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- ROLKE, D. (Hrsg.) (1971): 4. Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie - Filtration -. Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- RONEN, D., MAGARITZ, M., WEBER, U. & AMIEL, A. (1992): Characterization of suspended particles collected in groundwater under natural gradient flow conditions. *Water Resources Research*, 28:5, 1279-1291.
- ROTH, K., VOGEL, H., BAYER, A. & CHENG, Z. (2003): Erfassung und Quantifizierung bevorzugter Wegsamkeiten in gröbsten strukturierten Materialien. Zwischenbericht BMBF-Förderschwerpunkt Sickerwasserprognose, Projekt 02WP0261, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- ROY, S. & DZOMBAK, D. (1997): Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environmental Science & Technology*, 31:3, 656-664.
- RUCKENSTEIN, E. & PRIEVE, D. (1973): Rate of deposition of brownian particles under action of London and double-layer forces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 69:10, 1522-1536.
- RYAN, J. & GSCHWEND, P. (1990): Colloid mobilization in two atlantic coastal plain aquifers: Field studies. *Water Resources Research*, 26:2, 307-322.
- RYAN, J. & GSCHWEND, P. (1994): Effect of solution chemistry on clay colloid release from an iron oxide-coated aquifer sand. *Environmental Science & Technology*, 28:9, 1717-1726.
- RYAN, J. & ELIMELECH, M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids & surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 1-56.
- RYAN, J., ILLANGASEKARE, T., LITAOR, M. & SHANNON, R. (1998): Particle and plutonium mobilization in macroporous soils during rainfall simulations. *Environmental Science & Technology*, 32:4, 476-482.
- SALLOUM, M., CHEFETZ, B. & HATCHER, P. (2002): Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 36:9, 1953-1958.

- SAWHNEY, B. & BROWN, K. (1989): Reactions and movement of organic chemicals in soils. 45-81, Soil Science Society of America, Madison.
- SCHAEFER, C., DICARLO, D. & BLUNT, M. (2000): Experimental measurement of air-water interfacial area during gravity drainage and secondary imbibition in porous media. *Water Resources Research*, 36:4, 885-890.
- SCHÄFER, A., HARMS, H. & ZEHNDER, A. (1998): Bacterial accumulation at the air-water interface. *Environmental Science & Technology*, 32:23, 3704-3712.
- SCHÄFER, T., ARTINGER, R., DARDENNE, K., BAUER, A., SCHÜSSLER, W. & II KIM, J. (2003): Colloid-borne americium migration in Gorleben groundwater: Significance of iron secondary phase transformation. *Environmental Science & Technology*, 37:8, 1528-1534.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Verlag, Heidelberg.
- SCHENK, D., HOFMANN, T. & KARNUTH, M. (2003): Elution von Stoffen aus Recycling-Material im Bauwesen. Abschlussbericht, Bundesministerium für Bauwesen und Raumordnung.
- SCHIEDEK, T. (1996): Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*:33.
- SCHINDLER, P. & STUMM, W. (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. In STUMM, W. (1987): *Aquatic surface chemistry*. 83-110, John Wiley & Sons, New York.
- SCHMID, T. (2001): Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen. In MINISTERIUM FÜR UMWELT & FORSTEN RHEINLAND-PFALZ (Hrsg.) (2001): *Fachgespräch Sickerwasserprognose - Natural Attenuation*. 1-17, Mainz.
- SCHNEIDER, W. (2001): Strömungs- und Transportprozesse und deren mathematische Beschreibung. Kurs: Sickerwasserprognose im Rahmen der Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Institut für Hydrogeologie, Sommeruniversität Bremen.
- SCHULTE-EBBERT, U. & SCHÖTTLER, U. (2003): Transport polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Untergrundpassage. Einfluss organischer und anorganischer mobiler Festphasen auf die Mobilität von PAK. Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Energie- und Wasserversorgung GmbH, 62, Dortmund.
- SCHWARZ, A. & KAUPENJOHANN, M. (2001): Vorhersagbarkeit des Stofftransportes in Böden unter Berücksichtigung des schnellen Flusses (preferential flow). *KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, 48:1, 48-53.
- SCHWARZENBACH, R. & GIGER, W. (1985): Behaviour and fate of halogenated hydrocarbons in groundwater. In WARD, C., GIGER, W. & MC CARTY, P. (1985): *Ground water quality*. 446-471. Wiley, New York.
- SCHWARZENBACH, R. & GSCHWEND, P. (1993): *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- SCHWEDT, G. (1996): *Taschenatlas der Analytik*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- SEAMAN, J., BERTSCH, P. & MILLER, W. (1995): Chemical controls on colloid generation and transport in a sandy aquifer. *Environmental Science & Technology*, 29:7, 1808-1815.

- SELIM, H. & SPARKS, D. (2001): Heavy metals release in soils. Lewis Publishers, London.
- SHELLENBERGER, K. & LOGAN, B. (2002): Effect of molecular scale roughness of glass beads on colloidal and bacterial deposition. *Environmental Science & Technology*, 36:2, 184-189.
- SHEVENELL, L. & MCCARTHY, J. (2002): Effects of precipitation events on colloids in a karst aquifer. *Journal of Hydrology*, 255, 50-68.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1996): *Aquatische Chemie*. Teubner Verlag, Stuttgart.
- SILILO, O. & TELLAM, J. (2000): Fingering in unsaturated zone flow: A qualitative review with laboratory experiments on heterogeneous systems. *Ground Water*, 38:6, 864-871.
- SIM, Y. & CHRYSIKOPOULOS, C. (2000): Virus transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 36:1, 173-179.
- SONG, L. & ELIMELECH, M. (1993): Dynamics of colloid deposition in porous media: Modelling the role of retained particles. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, 49-63.
- SONG, L., JOHNSON, P. & ELIMELECH, M. (1994): Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media. *Environmental Science & Technology*, 28:6, 1164-1171.
- SPIELMAN, L. & CUKOR, P. (1973): Deposition of non-brownian particles under colloidal forces. *Journal of Colloid & Interface Science*, 43:1, 51-61.
- SPITZER, J. (2003): Colloidal interactions: contact limiting laws, double-layer dissociation, and "non-DLVO" (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) forces. *Colloid & Polymer Science*, 281, 589-592.
- SPOSITO, G. (1984): *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- SPOSITO, G. (1992): Characterization of particle surface charge. In BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1992): *Environmental Particles*. Band 1, 291-314, Lewis Publishers, London.
- SPOSITO, G. (1998a): On points of zero charge. *Environmental Science & Technology*, 32:19, 2815-2819.
- SPOSITO, G. (1998b): *Bodenchemie*. Enke Verlag, Stuttgart.
- STARR, J., DEROO, H., FRINK, C. & PARLANGE, J. (1978): Leaching characteristics of a layered field soil. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 386-391.
- STERN, O. (1924): Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Z. Elektrochemie*, 30, 508-516.
- STUMM, W. & O'MELIA, C. (1971): Chemische Vorgänge bei der Filtration. In ROLKE, D. (Hrsg.) (1971): 4. Vortragsreihe mit Erfahrungsaustausch über spezielle Fragen der Wassertechnologie - Filtration -. 42-66, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.
- STUMM, W. (1987): *Aquatic surface chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- STUMM, W. & MORGAN, J. (1996): *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

- SUSSET, B. (2004): Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht / Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C Nr. 74 (in Vorbereitung).
- SWARTZ, C. & GSCHWEND, P. (1998): Mechanism controlling release of colloids to groundwater in a southeastern coastal plain aquifer sand. *Environmental Science & Technology*, 32:12, 1779-1785.
- TAYLOR, G., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESEL, C., LITKE, R. & ROBERT, P. (1998): *Organic petrology*. Gebrüder Bornträger, Stuttgart.
- TOTSCHKE, K.-U., DANZER, J. & KÖGEL-KNABNER, I. (1997): DOM-Enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. *Journal of Environmental Quality*, 26:4, 1090-1100.
- TSAI, Y.-J. & LIN, D.-F. (2004): Mobilizing particles in a saturated zone during air sparging. *Environmental Science & Technology*, 38:2, 643-649.
- TUFENKJI, N., REDMAN, J. & ELIMELECH, M. (2003): Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments. *Environmental Science & Technology*, 37:3, 616-623.
- ULLUM, M. (2001): Effects of water content and soil structure on colloid transport in porous media. Dissertation, Department of Hydrodynamics and Water Resources (ISVA), Technical University of Denmark, Lyngby.
- UM, W. & PAPELIS, C. (2002): Geochemical effects on colloid facilitated metal transport through zeolitized tuffs from Nevada test site. *Environmental Geology*, 43, 209-218.
- VAN DE WEERD, H., LEIJNSE, A. & VAN RIEMSDIJK, W. (1998): Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 32, 313-331.
- VAN DER SLOOT, H., HEASMAN, L. & QUEVAUVILLER, P. (1997): *Harmonization of leaching / extraction tests*. Elsevier, Amsterdam.
- VAN GENUCHTEN, M. (1980): A closed form equation for predicting the hydraulic properties of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 892-965.
- VAN RIEMSDIJK, W. & KOOPAL, L. (1992): Ion binding by natural heterogeneous colloids. In BUFFLE, J. & VAN LEEUWEN, H. (Hrsg.) (1992): *Environmental Particles*. Band 1, 455-495, Lewis Publishers, London.
- VEERAPANENI, S., WAN, J. & TOKUNAGA, T. (2000): Motion of particles in film flow. *Environmental Science & Technology*, 34:12, 2465-2471.
- VERWEY, E. & OVERBEEK, J. (1948): *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam.
- VILLHOLTH, K. (1999): Colloid characterization and colloid phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. *Environmental Science & Technology*, 33:5, 691-699.
- WAN, J., WILSON, J. & KIEFT, T. (1994): Influence of the gas-water interface on transport of microorganisms through unsaturated porous media. *Applied and Environmental Microbiology*, 60:2, 509-516.

- WAN, J. & WILSON, J. (1994a): Colloid transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 30, 857-864.
- WAN, J. & WILSON, J. (1994b): Visualisation of the role of the gas-water interface on the fate and transport of colloids in porous media. *Water Resources Research*, 30, 11-23.
- WAN, J. & TOKUNAGA, T. (1997): Film straining of colloids in unsaturated porous media: conceptual model and experimental testing. *Environmental Science & Technology*, 31:8, 2413-2420.
- WAN, J. & TOKUNAGA, T.K. (1998): Measuring partition coefficients of colloids at air-water interfaces. *Environmental Science & Technology*, 32:21, 3293-3298.
- WAN, J. & TOKUNAGA, T. (2002): Partitioning of clay colloids at air-water interfaces. *Journal of Colloid & Interface Science*, 247, 54-61.
- WARD, C., GIGER, W. & MC CARTY, P. (1985): *Ground water quality*. Wiley, New York.
- WEBER, W. & HONG YU, W. (1998): Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31, 149-165.
- WILLIAMS, D. (1991): *Aggregation of colloidal particles at the air-water interface*. Dissertation, University of Washington.
- WILLIAMS, D. & BERG, J. (1992): The aggregation of colloidal particles at the air-water interface. *Journal of Colloid & Interface Science*, 152:1, 218-229.
- WILSON, A., LYON, L., NELSON, Y., SCHULER, M. & GHORSE, W. (2001): The effects of pH and surface composition on Pb adsorption to natural freshwater biofilms. *Environmental Science & Technology*, 35:15, 3182-3189.
- YAO, K. (1968): *Influence of suspended particle size on the transport aspect of water filtration*. Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill.
- YAO, K.-M., HABIBIAN, M. & O'MELIA, C. (1971): *Water and waste water filtration: Concepts and applications*. 5:11, 1105-1112.
- YARIV, S. & CROSS, H. (1979): *Geochemistry of colloid systems*. Springer, New York.
- ZHANG, M., HE, Z., CALVERT, D. & STOFFELLA, P. (2003): Colloidal iron oxide transport in sandy soils induced by excessive phosphorus application. *Soil Science*, 168:9, 617-626.

Anhang

A1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Ort der Beurteilung der mobilen Schadstoffkonzentrationen im Rahmen der Sickerwasserprognose	1
Abb. 2 Partikelgebundener Schadstofftransport im Sickerwasser	2
Abb. 3 Beziehung zwischen Wassergehalt und Wasserspannung bei vollständiger und teilweiser Bewässerung und Entwässerung (Hysterese) (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).....	9
Abb. 4 Wassergehaltsänderungen in einem homogenen Boden während eines Infiltrationsvorganges (verändert nach SCHNEIDER 2001)	11
Abb. 5 Ausbildung von Bodenfingern bei einer Wasser- und Stoffinfiltration in eine Hele-Shaw-Zelle (Höhe 1,6 m Breite 0,6 m) (ROTH et al. 2003)	13
Abb. 6 Größenverteilung organischer und anorganischer partikulärer Festphasen (verändert nach STUMM & MORGAN 1996)	17
Abb. 7 Transportmechanismen eines Partikels an die Bodenmatrix.....	24
Abb. 8 Darstellung der Transportreichweite bei unterschiedlichen Abscheidegraden und Filterfaktoren	25
Abb. 9 links: Filmstraining und Filmfluss hydrophober und hydrophiler Partikel, rechts: Geschwindigkeitsprofils innerhalb eines Sickerwasserfilms.....	31
Abb. 10 Verteilung von Ladungen und Potenzialen an einer Feststoff-Lösungs-Grenzfläche (verändert nach MATTHESS 1994)	34
Abb. 11 Modellierung der Gesamtwechselwirkung $V_T/k_B T$ für Partikelgröße 6 μm , Ionenstärke $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Zetapotenzial (Partikel und Kollektor) -30 mV, Temperatur 18°C, Hamaker Konstante $1 \cdot 10^{-20}$ Joule	37
Abb. 12 Kollisionseffizienz in Abhängigkeit der Energiebarriere	38
Abb. 13 Schematischer Aufbau des Stromröhrenmodells (BOLD 2004, FINKEL 1999)	39
Abb. 14 Modellkonzept von SMART (BOLD 2004).....	40
Abb. 15 Intrapartikeldiffusion bei der Schadstoff-Partikel- & Schadstoff-Bodenmatrix- Wechselwirkung	41
Abb. 16 Ungesättigtes Labortestverfahren.....	44
Abb. 17 Zetapotenziale der verwendeten natürlichen Tonpartikel bei variierenden pH-Werten	50
Abb. 18 Bilder künstlicher und natürlicher Partikel: links: 6 μm Polystyrolpartikel, rechts: Tonpartikel.....	51
Abb. 19 Partikeldurchbruchskurven der 1 μm Polystyrolpartikel bei variierendem d_{10} der Säulenfüllung (Beregnung 36 mm/h).....	53
Abb. 20 Filterfaktoren der 1 μm Partikel (links) und Sättigungsgrade (rechts) in Abhängigkeit des d_{10} der Substrate (Beregnung 36 mm/h)	53
Abb. 21 Farbttracerexperimente bei verschiedenen Substraten und unterschiedlichen Beregnungsintensitäten (ROTH & VOGEL 2003, IUP Heidelberg)	54
Abb. 22 Auswirkungen der Variation des Ausgangswassergehaltes eines 1 mm-Kiessubstrates (W = Wassergehalt).....	55
Abb. 23 Vergleich Modellergebnisse (Filtertheorie) mit den Ergebnissen aus ungesättigten Säulenversuchen (1 μm Partikel, Variation d_{10}) bei 36 mm/h.....	56
Abb. 24 Darstellung der Abscheidung von 1 μm Polystyrolpartikeln bei 10 Wiederholungsversuchen.....	57

Abb. 25 Normierte Konzentrationssummenkurven unterschiedlicher Partikeldurchmesser (links: 0,05 μm bis 1 μm ; rechts: 2 μm bis 90 μm) im Vergleich zum Tracer ($d_{10}=1\text{mm}$, Beregnung 36 mm/h).....	58
Abb. 26 Vergleich Modellergebnisse (Filtertheorie) mit den Ergebnissen aus ungesättigten Säulenversuchen bei einer Beregnungsintensität von 36 mm/h (links) und 18 mm/h (rechts)	58
Abb. 27 Vergleich der Filterfaktoren (links) und Abscheidegrade (rechts) von Polystyrolpartikeln bei Beregnungslösungen unterschiedlicher Oberflächenspannung ($d_{10}=1\text{mm}$, Beregnung 36 mm/h).....	61
Abb. 28 Vergleich der Partikelstabilität in deionisiertem Wasser (links) und einer 1 Vol.-%-Triton-X-100-Lösung (rechts)	61
Abb. 29 Filterfaktoren von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe bei variierender Beregnung ($d_{10}=1\text{mm}$).....	62
Abb. 30 Vergleich der Modellierung des Filterfaktors mit den Ergebnissen ungesättigter Säulenversuche bei variierenden Beregnungsintensität und Partikelgrößen	63
Abb. 31 Einfluss der Ionenstärke auf den Transport von Polystyrolpartikeln (1 μm) in der ungesättigten Zone ($d_{10}=1\text{ mm}$, Beregnung=36 mm/h) (links: Abscheidegrade, rechts: Filterfaktoren)	64
Abb. 32 DLVO-Modellierung der Gesamtwechselwirkung $V_T/k_B T$ bei unterschiedlichen Ionenstärken [mol/l]	65
Abb. 33 Vergleich der modellierten und der tatsächlichen Kollisionseffizienz der Versuche ..66	66
Abb. 34 Einfluss der Wertigkeit der Ionen der Elektrolytlösung auf die Abscheidung von Partikeln	67
Abb. 35 Filterfaktoren unterschiedlicher Partikeldurchmesser bei einer Beregnung mit einer 0,25 mM Kalzium-Chlorid-Dihydrat-Lösung ($d_{10}=1\text{ mm}$, Beregnung=36 mm/h).....	67
Abb. 36 DLVO-Modell - Erniedrigung der Energiebarriere durch eine Erhöhung der Ionenstärke am Beispiel der 1 μm Partikel.....	68
Abb. 37 Mobilisierte Partikel während eines 5-stufigen Beregnungs-Austrocknungszyklusses (M1-M5).....	69
Abb. 38 Einfluss instationärer hydraulischer und hydrochemischer Bedingungen auf die Partikelmobilisierung in der ungesättigten Zone (links: Durchbruchskurven, rechts: mobilisierte Partikel [%]).....	70
Abb. 39 Modellierung der Partikelstabilität nach der DLVO-Theorie in unterschiedlichen Beregnungslösungen	70
Abb. 40 Mobilisierung natürlicher Partikel unter instationären hydraulischen und hydrochemischen Verhältnissen	71
Abb. 41 Pulsberegnung der 1 μm Polystyrolpartikel in unterschiedlichen zeitlichen Variationen bei konstanter mittlerer Sickerwasserrate von 18 mm/h	72
Abb. 42 Filterfaktoren der 1 μm Polystyrolpartikel bei unterschiedlicher Pulsberegnung	73
Abb. 43 Emissionsspektren und Eichreihen der verschiedenen Beregnungslösungen	76
Abb. 44 Tracerversuche Säulen S0 bis S4, links: ohne Einsatz Vakuumpumpe, rechts: S1 bis S4 mit Einsatz Vakuumpumpe	77
Abb. 45 links: Tracerversuche S1 bis S3 vor Beginn (Start) und nach Ende der Versuchsreihen, rechts: Einfluss von Huminstoffen auf den Phenanthrentransport ..77	77
Abb. 46 links: Einfluss von Huminstoff-Ton-Komplexen auf den Phenanthrentransport, rechts: Einfluss von Huminstoffen auf den Transport von Tonpartikeln	79
Abb. 47 Größenverteilung der Partikel der Ton-Beregnungs-lösung	80

Abb. 48 Modellierung des partikelgebundenen Phenanthrentransports (links: Tracerkurve Start, rechts: Tracerkurve Ende)	81
Abb. 49 Vergleich der modellierten PHE-Kurve bei unterschiedlichen Werten für K_{db}	82
Abb. 50 Randbedingungen der Szenarienmodellierung.....	85
Abb. 51 Tracerdurchbruch und Schadstoffdurchbruch bei unterschiedlichen K_d Schadstoff-Boden	88
Abb. 52 Schadstoffdurchbruchskurven bei unterschiedlichen K_d Partikel und K_d Boden bei variierendem Partikeldurchmesser (Szenario Nr.1: Partikelkonzentration 100 mg/l, \emptyset Boden = 1 mm).....	88
Abb. 53 Fourier-Zahlen bei variierenden Abstandsgeschwindigkeiten, Partikeldurchmessern und Verteilungskoeffizienten K_{dp}	91
Abb. 54 Schadstoffdurchbruchskurven bei unterschiedlichen K_d Partikel und K_d Boden bei variierendem Partikeldurchmesser (oben Szenario Nr. 2: Partikelkonzentration 10 mg/l, unten Szenario Nr. 3: Partikelkonzentration 1 mg/l, $d_m = 1$ mm)	92
Abb. 55 Zunahme der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung mit Zunahme der Partikelkonzentration (Szenario Nr. 4: 200 μ m Partikel, links K_d Boden = K_d Partikel = 100.000, rechts: K_d Boden = K_d Partikel = 1.000)	93
Abb. 56 Zunahme der Schadstoffkonzentration am Ort der Beurteilung mit Zunahme der Partikelkonzentration (Szenario Nr. 5: 20 μ m Partikel, $K_d=100.000$).....	94
Abb. 57 Partikelgebundene Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung bei unterschiedlichem K_d Boden zu K_d Partikel (Szenario Nr. 7: 200 μ m Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, links K_d Boden > K_d Partikel, rechts: K_d Boden < K_d Partikel)	94
Abb. 58 Partikelgebundene Schadstoffkonzentration bei K_d Boden \neq K_d Partikel (Szenario Nr. 7: 200 μ m Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, K_d Boden < K_d Partikel)	95
Abb. 59 Partikelgebundene Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung bei unterschiedlichem K_d Boden zu K_d Partikel (Szenario Nr. 8: 20 μ m Partikel, 10 mg/l Partikelkonzentration, links K_d Boden > K_d Partikel, rechts: K_d Boden < K_d Partikel)	96
Abb. 60 Einfluss der Körnung der Bodenmatrix auf den Schadstoffdurchbruch bedingt durch Intrapartikeldiffusion (Szenario Nr. 9: 200 μ m Partikel, 100 mg/l Partikelkonzentration, K_d Boden = 1, K_d Partikel = 10.000).....	96
Abb. 61 Ermittlung der Damköhler-Zahl bei variierenden Partikelradien, K_{dp} -Werten und Sickerwassergeschwindigkeiten.....	99
Abb. 62 Zusammenhang zwischen Wasserlöslichkeit eines organischen Schadstoffs und dem Verteilungskoeffizienten K_d bei variierendem f_{oc} -Gehalt.....	100
Abb. 63 Zusammenhang zwischen K_d -Wert und Sickerwassergeschwindigkeit bei einem Partikelradius = 100 μ m und einer Da-Zahl = 100.....	100
Abb. 64 Einfluss der Partikelkonzentration im Sickerwasser und des K_{dp} -Wertes auf den partikelgebundenen Schadstoffanteil	102
Abb. 65 Bewertungsschema Partikeltransport	103

A2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Übersicht der hydraulischen Parameter der Substrate der Säulenfüllungen	48
Tab. 2 RFA-Elementverteilung der Substrate der Säulenfüllungen [g/kg].....	49
Tab. 3 Zetapotenzial und C_{org} -Gehalte der verwendeten künstlichen und natürlichen Partikel	50
Tab. 4 Zusammensetzungen der verschiedenen Beregnungslösungen	75
Tab. 5 Zeitliche Verteilung der NPOC-Konzentrationen im Sickerwasser am Säulenauslauf	75
Tab. 6 Versuchsprogramm der Säulen S0 bis S4	75
Tab. 7 Matrix der Szenarienmodellierung des partikelgebundenen Schadstofftransports	86
Tab. 8 Berechnung des $\log K_{ow}$ aus den verwendeten K_d Schadstoff-Boden bzw. K_d Schadstoff-Partikel	86
Tab. 9 Berechnung der Damköhler-Zahl für den partikelgebundenen Schadstofftransport ($D_{a,}$ $Partikel$) der Szenarienmodellierungen.....	89
Tab. 10 Berechnung der Damköhler-Zahl für den partikelgebundenen Schadstofftransport ($D_{a, Partikel}$) bei präferenziellem Fluss und langsamer Sickerwasserbewegung	90

A3 Symbolverzeichnis

A	Hamaker-Konstante [J]
A_B	Blasenoberfläche [m ²]
A_H	Haftfläche [m ²]
A_P	Partikeloberfläche [m ²]
A_s	Happel-Parameter [-]
a	von b unabhängiger Parameter, der die Steilheit der Wasserspannungskurve beschreibt [-]
B	Breite der Modellfläche der Szenarienmodellierung [m]
b	von a unabhängiger Parameter, der die Steilheit der Wasserspannungskurve beschreibt [-]
C	spezifische Wasserkapazität [1/s]
C_A	in Elementarschicht zurückgehaltene Partikelmenge [-]
C_{INP}	konstante Tracerinputkonzentration [mg/l]
C_t	gemessene Tracerkonzentration zum Zeitpunkt t [mg/l]
C_{org}	organischer Kohlenstoff
$C_{Partikel}$	Partikelkonzentration im Sickerwasser [kg/m ³]
$C_{S,Partikel}$	partikelgebundener Schadstoffanteil [-]
$C_{w,sat}$	Wasserlöslichkeit [mol/l]
C_x	Partikelkonzentration am Ort x [-]
C_0	Ausgangspartikelkonzentration [-]
c_{im}	immobile gelöste Stoffkonzentration [-]
c_m	mobile gelöste Stoffkonzentration [-]
D	Dispersionskoeffizient [m ²]
$D_{a,Partikel}$	Damköhler-Zahl [-]
D_{app}	scheinbarer Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D_{aq}	aquatischer Diffusionskoeffizient [m ² /s]
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient [m ² /s]
DOC	Dissolved organic carbon
D_P	Partikeldiffusivität [m ² /s]
D_α	Dispersivität [m]
d_k	Filterkorndurchmesser [m]
d_m	Durchmesser Körnung der Bodenmatrix [m]
d_p	Durchmesser Partikel [m]
d_{10}	Korngröße bei 10 % Gewichtsanteil der Kornsummenkurve [m]
d_{60}	Korngröße bei 60 % Gewichtsanteil der Kornsummenkurve [m]
e_c	Elementarladung [A*s]
F	Faradaykonstante [A*s/mol]
FNU	Formazine nephelometric unit
f_{oc}	Gehalt an organischem Kohlenstoff der Bodenmatrix [-]
GWN	Grundwasserneubildung [mm/a]

G_1	freie Energie der Phasengrenzen vor der Partikelsorption an der Gas-Wasser-Grenzfläche [J]
G_2	freie Energie der Phasengrenzen nach der Partikelsorption an der Gas-Wasser-Grenzfläche [J]
ΔG	Änderung der freien Energie [J]
g	Gravitation [m/s^2]
$g(\tau_1)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Verweilzeit [1/s]
H	Born-Parameter [m]
HUS	Huminstoff
h	Potentialunterschied als Höhe ausgedrückt [m]
h_{pk}	Abstand zwischen Partikel und ebenem Kollektor [m]
h_{pp}	Abstand zwischen zwei Platten [m]
I	Ionenstärke der Elektrolytlösung [mol/m^3]
K	substratspezifische Wasserleitfähigkeit [m/s]
K_d	Verteilungskoeffizient [m^3/kg]
K_{db}	Verteilungskoeffizient Schadstoff-Boden [m^3/kg]
K_{dp}	Verteilungskoeffizient Schadstoff-Partikel [m^3/kg]
K_{oc}	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff-Wasser [m^3/kg]
K_{ow}	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient [m^3/kg]
k_B	Boltzmann-Konstante [J/K]
l	Säulenlänge / Transportdistanz / Länge Bodensäule [m]
M	Mächtigkeit der Modellfläche der Szenarienmodellierung [m]
m	empirischer Exponent [-]
NPOC	non-purgeable organic carbon
n	Porosität [-] / Summenparameter Berechnung Reaktionsratenkonstante [-]
n_{eff}	effektive Porosität [-]
n_{gesamt}	Gesamtporosität [-]
n_s	Anzahl der Ionenpaare pro Volumen [-]
PHE	Phenanthren
P_{Koll}	Kollisionseffizienz [-]
pH_{iep}	isoelektrischer Punkt
pH_{pzc}	Point of zero charge
pH_{pznpc}	Point of zero net proton charge
q	Wassermenge, die durch einen Fließquerschnitt pro Zeiteinheit hindurchströmt [m^3/m^2*s]
R	Retardationsfaktor [-]
R_G	molare Gaskonstante [J/mol*K]
R_p	retardierte Porendiffusion [-]
R_T	Transportreichweite [m]
r	Partikelradius [m]
T	absolute Temperatur [K]
t	Zeit [s]

t_k	Kontaktzeit Partikel / Wasser [s]
U	Ungleichförmigkeitszahl [-]
V	mittlere mobile Porenwassergeschwindigkeit [m/s]
V_A	anziehende van-der-Waals-Kräfte [J]
V_B	Born-Abstoßung [J]
V_{DDL}	Doppelschicht-Kräfte [J]
V_R	Summe der abstoßenden Kräfte (Doppelschicht-Kräfte und Born-Abstoßung) [J]
V_T	Gesamtwechselwirkung [J]
V_0	Molarvolumen Oktanol [l/mol]
v_f	Filtergeschwindigkeit [m/s]
v_s	Sedimentationsgeschwindigkeit [m/s]
W	Wassergehalt [-]
x	Fließstrecke / Entfernung [m]
z	Entfernung zum Bezugsniveau [m]
z_i	Ionenwertigkeit [-]
Γ	empirische Größe zur Quantifizierung des Transports innerhalb präferenzieller Fließwege [-]
α	Kehrwert der Wasserspannung bei steilstem Kurvenverlauf [1/m]
α_H	Haftwahrscheinlichkeit [-]
α_k	Kapazitätsfaktor [-]
γ	elementarer Abscheidegrad [-]
γ_D	Diffusion [-]
γ_G	Sedimentation [-]
γ_I	Interzeption [-]
γ_S	Siebeffekt [-]
γ_T	Transportwirksamkeit [-]
γ_0	Aktivitätskoeffizient [-]
ε	Intrapartikelporosität [-]
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante [-]
ε_0	absolute Dielektrizitätskonstante [A*s/V*m]
θ	Volumetrischer Wassergehalt [-]
θ_{im}	immobiler Wasseranteil [-]
θ_m	mobiler Wasseranteil [-]
θ_r	Restwassergehalt bei der Obergrenze der Wasserspannung [-]
θ_s	Wassergehalt bei Sättigung [-]
θ_ψ	der zur Wasserspannung ψ zuzuordnende Wassergehalt [-]
κ	Debye-Hückel-Parameter [1/m]
λ	Filterfaktor [1/m]
λ_{diff}	Reaktionsratenkonstante [s]
λ_{em}	Emissionswellenlänge [nm]
λ_{ex}	Extinktionswellenlänge [nm]

μ_d	dynamische Fluidviskosität [Pa*s]
ξ	Zetapotenzial [V]
ρ	Feststoffdichte [kg/m ³]
ρ_l	Lagerungsdichte [kg/m ³]
ρ_f	Fluiddichte [kg/m ³]
ρ_p	Partikeldichte [kg/m ³]
σ_{lg}	Grenzflächenspannung flüssig / gasförmig [N/m]
σ_p	Oberflächenladungsdichte [A*s/m]
σ_{sg}	Grenzflächenspannung fest / gasförmig [N/m]
σ_{sl}	Grenzflächenspannung fest / flüssig [N/m]
$\bar{\tau}$	mittlere Verweilzeit [s]
φ	Benetzungs- oder Randwinkel [°]
ψ	Gesamtpotenzial
ψ_a	Auflastpotenzial
ψ_h	hydraulisches Potenzial
ψ_m	Matrixpotenzial (Wasserspannung) [m]
ψ_o	osmotisches Potenzial
Ψ_{op}	Oberflächenpotenzial [V]
Ψ_{opk}	Oberflächenpotenzial Kollektor [V]
Ψ_{opp}	Oberflächenpotenzial Partikel [V]
ψ_p	Druckpotenzial
ψ_z	Gravitationspotenzial
ω	Massenaustauschkoeffizient [1/s]