

**Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von
Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen
Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver
Transportmodellierung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Gina Fohrmann
aus Wuppertal

München, den 16.09.2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K.-P. Seiler
2. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Wohnlich

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2003

Du bist der köstlichste Besitz der Erde.
Du bist auch der empfindsamste,
der rein dem Leib der Erde entquillt.
Du nimmst nicht jede Mischung an,
duldest nicht jede Veränderung.
Du bist eine leicht gekränkte Gottheit.
Aber du schenkst uns ein unbeschreiblich einfaches Glück.

SAINT EXUPÉRY; ÜBER DAS WASSER.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein verbessertes Verständnis der hydrologischen und geochemischen Zusammenhänge des Schwermetalltransportes in wassergesättigten, porösen Aquifersedimenten. Dabei stehen die beiden Elemente Kupfer (Cu) und Antimon (Sb) im Mittelpunkt der Betrachtung. Den Hintergrund hierfür bilden Fragestellungen, die sich im Rahmen der Altlastensanierung und des Grundwasserschutzes ergeben.

Der apparative und experimentelle Teil der Arbeit beinhaltete zunächst die Planung, Konzeption und den Aufbau einer Säulenordnung, die als Modell des Sediment-/Grundwasser-Systems diente, sowie die Entwicklung entsprechender Präparations- und Probenahmetechniken. Realisiert wurde dabei ein Versuchsaufbau, der geeignet war, Grundwasser-Strömungen im Geschwindigkeitsbereich von Zentimeter bis Meter pro Tag zu simulieren. Durchgeführt wurden die Laborversuche an drei wasserwirtschaftlich relevanten Aquifersystemen Quartärer Kies, Tertiärer Sand und Dogger-Sand aus Süddeutschland. Diese unterschieden sich bezüglich des Carbonat- bzw. Ton- oder Eisenanteils deutlich genug voneinander, um differenzierte Aussagen hinsichtlich des Migrationsverhaltens der Schwermetalle Kupfer und Antimon zuzulassen. Quarz-Sand diente als Referenzmaterial.

Kupfer wurde in Form des kationischen Kupfernitrats ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) und Antimon als anionisches Kaliumantimonat ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$) injiziert. Die Untersuchungen umfassten sowohl Kurz- (Dirac-Impuls) als auch Langzeitversuche (Pulse-Injektion), wobei als Eluent für Sedimente mit hoher Pufferkapazität ein Kalkschotterwasser und für diejenigen mit niedriger ein niederschlagsähnliches Modellwasser diente.

Bestimmung von Verteilungskoeffizienten (Batch-Versuche) und thermodynamische Modellierung zu Löslichkeiten in verschiedenen Versuchswässern ergaben sowohl für Kupfer als auch für Antimon maximale Werte im Kalkschotterwasser, wobei die Löslichkeiten für Kupfer 30 % unter denjenigen von Antimon lagen. Das DOC-haltige Wasser (“dissolved organic carbon“) aus dem Dachauer Moos verleiht Kupfer durch Komplexbildung eine deutlich höhere Mobilität. Noch deutlicher tritt dieser Effekt mit EDTA-haltigem Wasser (“ethylendiamintetraaceticacid“) zutage.

Die Massenbilanz der Säulenversuche zeigt, dass Kupfer grundsätzlich wenig mobil (Wiedererhalte 0-18 %), Antimon dagegen sehr mobil (Wiedererhalte 85-99 %) ist. Die damit indizierten Unterschiede in der Sorption spiegeln sich in den Werten der Retardierungen wider, die sich folgerichtig für die beiden Elemente um nahezu drei Größenordnungen unterscheiden. Zusammengefasst zeigen diese Resultate, dass die Sorptionskapazitäten für Kupfer bei der Beladung mit insgesamt 201 mg Kupfer (Quartärer Kies) über zwei Jahre Impfdauer nicht erreicht werden, beim Antimon dagegen bereits nach 10,4 Tagen (Tertiärer Sand), nach 11,4 Tagen (Dogger Sand) bzw. nach 1,5 Jahren (Quartärer Kies). Qualitativ zeigen die Ergebnisse, dass im Falle von Kupfer die Sorptionskinetik schnell und irreversibel abläuft, im Falle von Antimon dagegen langsam und reversibel.

Drei mathematische Modellansätze wurden eingesetzt, um die experimentell erhaltenen Ergebnisse auf rechnerischem Wege zu simulieren. Das eindimensionale lineare Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) konnte den beobachteten Verlauf der S_b-Durchbruchkurven korrekt wiedergeben und ermöglichte die Bestimmung der dazugehörigen dynamischen Reaktionsparameter. Für Kupfer hingegen konnte mit diesem Modell im gepufferten System keine zufriedenstellende Anpassung gefunden werden. Als Grund hierfür werden neben den vorherrschenden Sorptionsreaktionen Fällungen und komplexe oberflächenaktive Prozesse vermutet, die durch das lineare Modell nicht mehr erfasst werden. Daher wurden im folgenden nichtlineare Ansätze in die Betrachtung miteinbezogen. Die zunächst verwendete „two-site“ Langmuir-Isotherme 1. Ordnung erlaubte eine quantitative Bestimmung von Sorptionskapazitäten, -affinitäten bzw. -raten. Eine „three-site“ Langmuir-Isotherme 1. Ordnung lässt darüber hinaus sogar eine zusätzliche Berücksichtigung von Fällungsprozessen zu. Insgesamt ergab sich bei allen Modellen eine befriedigende Anpassung der Desorptionsprozesse im abfallenden Kurvenast, wohingegen die Sorptionsprozesse nach wie vor nur unzureichend beschrieben werden konnten.

Versuche zum Einfluss der beiden Komplexbildner DOC und EDTA auf das Migrationsverhalten von Kupfer zeigten eine quasi stöchiometrische Komplexbildung des Schwermetalls Kupfer. Mit dem stärkeren Komplexbildner EDTA erreicht man eine mindestens doppelt so hohe Remobilisierung wie mit DOC. Die stärkste EDTA Remobilisierung war bei den ungepufferten Sedimenten Dogger-Sand und Quarz-Sand (49-50 %) zu beobachten, deutlich geringer fiel sie erwartungsgemäß bei den gepufferten mit 17-26 % aus. Insgesamt konnte aus

den ungepufferten Sedimenten 83 bzw. 82 % der injizierten Cu-Menge wiedergewonnen werden, bei den gepufferten dagegen nur maximal 55 % .

Zur unterstützenden Erfassung der Mobilität von Kupfer und Antimon wurden parallel zu den Säulenversuchen sequentielle Extraktionen durchgeführt. Als ein wesentliches Resultat ergab sich, dass Kupfer vermehrt in oberflächennahen Bereichen der Säule, Antimon dagegen im gesamten Profil angelagert ist. Dies bedeutet, dass Kupfer im Gegensatz zu Antimon im pH-neutralen Bereich stabil an den Sedimentoberflächen gebunden ist und nicht verlagert wird. Als Folge kann ein unterschiedliches Verhalten in der Verfügbarkeit der beiden Elemente beobachtet werden.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Säulenversuchen ergab sich damit, dass Kupfer bevorzugt in organischen Bindungsformen sowie in der immobilen königwasserlöslichen Fraktion okkludiert vorliegt, wohingegen Antimon hauptsächlich an der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion sowie in der Eisen- und Manganfraktion gebunden wird. Da dieser Befund unmittelbare Rückschlüsse auf Verfügbarkeit und Verlagerungspotential der beiden Schwermetalle zulässt, erlaubt er Abschätzungen zur ökotoxikologischen Wirksamkeit von Kupfer und Antimon und zur Bewertung über das von den kontaminierten Sedimenten ausgehende Gefährdungspotential.

Summary

The aim of this study is to obtain a better understanding of the hydrological and geochemical contexts of the heavy metal transport in watersaturated porous aquifer sediments, where both copper (Cu) and antimony (Sb) are the main focus. The background of investigation is based on questions within the scope of the redevelopment of past industrial waste deposits areas and groundwater protection.

The functional and experimental part of this study was initially comprised of planning, conception and set-up of a column arrangement which served as a model of the sediment-/groundwater system as well as the development of appropriate preparation and sampling techniques. The experimental set-up run was suitable for simulation of groundwater flow with velocities between centimetre and metre per day. In order to differentiate results concerning the migration behaviour of the heavy metals copper and antimony, laboratory experiments were conducted in three water aquifer systems Quaternary Gravel, Tertiary Sand and Dogger-Sand of southern Germany. Between the systems carbonate, clay, or iron contents vary. Quartz-Sand was served as the reference material.

Copper was injected as the cationic form of copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) and antimony as anionic potassium antimonat ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$). The investigations included short-term (Dirac-impulse) and long-term (Pulse-injection) experiments. A calcareous water served as an eluent for sediments with high buffer capacity and a rainwater-mimic modelwater as an eluent for the sediment with lower buffer capacity.

Determination of distribution coefficients (batch-experiments) and thermodynamic modelling of solubility in different experimental waters led to maximum values in the calcareous water for copper as well as antimony, where the solubility of copper was 30 % lower than for antimony. Due to the additional complexes found in the DOC-water of the Dachauer Moos copper has a significantly higher mobility. The effect is even more significant by applying EDTA-water.

Mass balance of the column experiments show that copper is fundamentally less mobile (recovery 0-18 %) in contrast to antimony (recovery 85-99 %). Differences in the sorption behaviour were reflected in the retardation values, which subsequently distinguished almost

three orders for both elements. Cumulatively, these results show that the sorption capacities for copper can not be achieved even after a total input of 201 mg Cu (Quaternary Gravel) by injection pulses over two years. However, sorption capacities can be attained with antimony after only 10.4 days (Tertiary Sand), after 11.4 days (Dogger-Sand) and after 1.5 years (Quaternary Gravel), respectively. Qualitatively, the results of copper can be described with a fast irreversible sorption kinetic, and antimony with a slow reversible one.

Three mathematical models were applied to simulate the experimental data set. The observed Sb-breakthrough curves modelled quite well with the one-dimensional linear reaction model of CAMERON & KLUTE (1977) and the determination of corresponding dynamic reaction parameters. However, a satisfying fit could not be found for copper with this model in a buffered system for the two following reasons: 1.) The precipitation processes and 2.) the complex surface-active processes which were assumed next to the predominant sorption reactions. Therefore non-linear model approaches were employed for the fit. Initially, the observed Sb-curves were fitted using two-site Langmuir-isotherm first order kinetics, allowing for quantification of sorption capacities, -affinities and -rates. Applying three-site Langmuir-isotherm first order kinetics also includes precipitation processes. With all models, a satisfying fit of the desorption processes in the declining curve part emerged. However the sorption processes could still not be satisfactorily described.

Experiments investigating the influence of both complexing agents, DOC and EDTA, on the migration behaviour of copper showed more or less a stoichiometric complexation of the heavy metal copper. With the stronger complexing agent EDTA at least twice as high remobilisation as with DOC could be achieved. The strongest EDTA-mediated remobilisation could be observed in the unbuffered sediments (49-50%), significantly lower values were attained in the buffered sediments with 17-26 %. Of the injected copper mass in unbuffered sediment 82 % could be recovered from Dogger-Sand, and 83 % from Quartz-Sand. A maximum of 55 % could be recovered from the buffered sediments.

In order to support mobility data of copper and antimony sequential extractions of column beds were performed after the column experiments. As an essential result, it emerged that copper is accumulated increasingly in areas near the surface, while antimony is distributed in the whole profile. Therefore, copper in contrast to antimony is stable bound at neutral pH and

is not transferred. As a consequence, a different behaviour of availability of both elements can be observed.

The results of the column experiments indicate that copper is preferentially occluded at organic matter binding fractions as well as in the immobile aqua regia fraction. Antimony is mainly bound in the mobile and easy exchangeable fraction and in both the iron and manganese fraction. As this result allows immediate conclusions on the availability and transfer potential of heavy metals, it also permits estimations of the ecotoxicological efficacy of copper and antimony and the assessment of the endangering risk potential of the contaminated sediments.

ZUSAMMENFASSUNG	IV
SUMMARY	VII
INHALTSVERZEICHNIS	X
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XIV
TABELLENVERZEICHNIS	XXII
VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	XXVI

1 Einführung und Zielsetzung	1
2 Kupfer, Antimon und die Komplexbildner DOC und EDTA	4
2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	4
2.2 Vorkommen, Verwendung und Verbreitung von Kupfer und Antimon	13
2.3 Umweltrelevanz von Kupfer, Antimon, DOC und EDTA	17
3 Der Transport von Schwermetallen im Porengrundwasserleiter	20
3.1 Stofftransport im Grundwasser	20
3.2 Sorptionsmechanismen an der Sediment-/Grundwasser-Phasengrenze	24
3.2.1 Physikochemische Sorptionsmodelle	24
3.2.2 Sorption auf spezifischen Mineraloberflächen	34
3.3 Mathematische und geochemische Modelle	38
3.3.1 Lineare Transportmodelle	38
3.3.2 Nichtlineare Transportmodelle	44
3.3.3 Thermodynamische Gleichgewichtsmodelle	46
4 Messanordnung, Materialien und Säulenversuche	48
4.1 Versuchsvorbereitung	48
4.2 Vorversuche	55
4.3 Versuchsdurchführung	61
5 Ergebnisse und Diskussion	67
5.1 Migrationsverhalten von Kupfer und Antimon: Säulenversuche und Modellierung	67

5.1.1	Kupfer im gepufferten Quartären Kies.....	69
5.1.2	Antimon im gepufferten Quartären Kies.....	84
5.1.3	Kupfer und Antimon im gepufferten Tertiären Sand.....	87
5.1.4	Kupfer und Antimon im ungepufferten Dogger-Sand.....	91
5.1.5	Kupfer und Antimon im ungepufferten Quarz-Sand.....	94
5.1.6	Bilanzierung aller Kupfer- und Sb-Versuche.....	95
5.2	Säulenversuche zur Remobilisierung von Kupfer mit den Komplexbildnern DOC und EDTA.....	97
5.2.1	Vergleich der drei Aquifersedimente mit dem Referenzmaterial.....	98
5.3.3	Bilanzierung.....	109
5.3	Sequentielle Extraktion an drei porösen Aquifersedimenten zur Bestimmung von Bindungsformen.....	112
5.3.1	Gesamtüberblick der Schwermetallverteilung.....	113
5.3.2	Zusammenfassung.....	119
5.3.3	Bilanzierung.....	121
5.4	Vergleich der Laborergebnisse mit Geländeversuchen.....	123
6	Schlussfolgerung und Ausblick.....	127
6.1	Zusammenfassende Wertung der Ergebnisse.....	127
6.2	Weiterführende Untersuchungen.....	132
7	Literatur.....	134
Anhang	168
A	Beschreibung der Untersuchungsmethoden.....	168
A 1	Sedimentologische Untersuchungsparameter.....	168
A 1.1	Entnahme der Sedimentproben.....	168
A 1.2	Bestimmung der Korngrößenverteilung.....	168
A 1.3	Bestimmung der spezifischen Gesteinsdichte.....	169
A 1.4	Bestimmung der Lagerungsparameter.....	169

A 1.5	Bestimmung der hydraulischen Parameter.....	170
A 1.6	Bestimmung der Kationen-Austauschkapazität	170
A 2	Physikochemische Summenparameter	171
A 3	Chemische Aufschlussverfahren	172
A 3.1	Extraktion des säurelöslichen Anteils von Metallen mit Königswasser	173
A 3.2	Flusssäure-Salzsäure-Borsäure-Druckaufschluss.....	174
A 4	Analytik.....	174
A 4.1	Optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES).....	175
A 4.2	Ionenchromatographie (IC).....	178
A 4.3	Säure-Base Titration.....	180
A 4.4	Bestimmung des Zetapotentials durch potentiometrische Titration.....	180
A 4.5	Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).....	181
A 4.6	Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Festproben (TOC).....	182
A 4.7	Bestimmung des Carbonatgehaltes von Sedimenten	183
A 5	Grundlagen der thermodynamischen Modellrechnung	183
A 5.1	Sättigungsindices.....	183
B	Richt- und Grenzwerte für Kupfer und Antimon.....	186
B 1	Mittlere Cu- und Sb-Gehalte verschiedener geogener Kompartimente	188
B 2	SM-Gehalte der eingesetzten Aquifersedimente	189
C	Hydraulische Parameter der eingesetzten Aquifersedimente.....	190
D	Berechnungen zur maximalen Cu- und Sb-Belegung.....	191
E	Wasserchemismus der Versuchswässer	192
F	Versuchsbeschreibung der Säulenexperimente.....	194
G	Chemikalien-, Materialien- und Softwareliste	195

H Schaltplan der vollautomatisierten Säulen-Nachfüllanlage.....	199
Danksagung.....	201
Lebenslauf.....	203

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Transportwege von Schadstoffen in das Grundwasser (abgeändert nach ZAPOROZEK 1981).	2
Abb. 2:	Verschiedene Kupfer-Spezies als Funktion des pH-Wertes in einem carbonatgesättigten aquatischen Milieu (DZOMBAK & MOREL 1990).	6
Abb. 3:	Eh-pH Stabilitätsdiagramm für fünf dominierende gelöste Cu-Spezies im carbonatischen Milieu im Gleichgewicht bei 25 °C und 1 atm (DREVER 1997).	6
Abb. 4:	Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Sb-System Sb-O-H-S in wässriger Lösung (Aktivität von Antimon $\Sigma \text{Sb} = 10^{-6} \text{ M}$) (VINK 1996).	8
Abb. 5:	Berechnete Speziesverteilung von Sb(V) im aquatischen Milieu als Funktion des pH-Wertes für eine Konzentration 10^{-4} M (AMME 1999).	9
Abb. 6:	Größenverteilung des gelösten DOC und partikulärem POC in natürlichen Wässern (THURMAN 1985).	10
Abb. 7:	Komplexierung von Cu^{2+} -Ionen durch DOC (FA, HA) im Sediment und in der gelösten aquatischen Phase eines Porengrundwasserleiters (in Anlehnung an THURMAN 1985).	11
Abb. 8:	Räumlicher Aufbau eines EDTA-Metall-Komplexes (MERZ et al. 1996).	12
Abb. 9:	Ausbreitungsverhalten eines Schadstoffes wie z. B. Kupfer und Antimon in Abhängigkeit von der Fließstrecke innerhalb eines Säulenquerschnitts (SCHRÖTER 1983).	22
Abb. 10:	Übersicht der physikochemischen Prozesse, die bei einer Kontamination ins Grundwasser stattfinden und das Transportverhalten steuern (abgeändert nach MÜLLER 1998a).	25
Abb. 11:	Ausmaß der Adsorption von Kationen (oben) und Anionen (unten) an einer Fe(III)-hydroxid-Oberfläche als Funktion des pH-Wertes (SIGG & STUMM 1996).	27
Abb. 12:	Stern-Modell zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht (GRAHAME 1947, LYKLEMA 1991, PARKS 1990). Die obere Grafik beschreibt schematisch die Doppelschicht in der Nähe einer negativ geladenen Oberfläche. Die untere Grafik stellt den Zusammenhang zwischen der Ladung und dem Potential dar.	28

Abb. 13:	Zetapotentiale als Funktion des pH-Wertes nahe dem Ladungsnullpunkt pH_{PZC} von sieben verschiedenen Reinphasen im Vergleich zu natürlichen Sedimenten. In Anlehnung an GRAF et al. (2002) und SCHÄFER (1998).	30
Abb. 14:	Relative Zetapotentiale als Funktion des pH-Wertes von vier verschiedenen natürlichen Sedimenten bei einer Ionenstärke von 1 M und dem Hintergrundelektrolyten $NaClO_4$	30
Abb. 15:	Einfluss des pH-Wertes auf die Oberflächenladung einiger repräsentativer Mineralphasen (SIGG & STUMM 1996).....	31
Abb. 16:	Schematische Darstellung des Reaktions- und Transportmodells (verändert nach MALOSZEWSKI & KLOTZ 2002a). C beschreibt die Schwermetallkonzentration im Grundwasser, D den Dispersionskoeffizient ($D = \alpha L \cdot v_a$ mit $\alpha L =$ Dispersivität), v_a die mittlere Geschwindigkeit des Wassers, t die Zeit, k_1 und k_2 die Vorwärts- und Rückwärts-Reaktionskonstante bei einer kinetischen Reaktion, R_3 der Retardationskoeffizient bei einer Reaktion mit sofortigem Gleichgewicht und k_{irr} die Reaktionskonstante bei einer irreversiblen Reaktion.....	39
Abb. 17:	Kornsummenkurven der vier beprobten Aquifersedimente. Die durchgezogene Linien mit den Quadraten symbolisieren den Quartären Kies, die Rauten den Tertiären Sand, die Dreiecke den Dogger-Sand und die gestrichelte Linie mit den Kreisen den Quarz-Sand.	50
Abb. 18:	Longitudinaler Dispersionskoeffizient D_L als Funktion der Abstandsgeschwindigkeit v_a für Sande der Korngröße 0,1-7 mm (Kreise und Dreiecke innerhalb des schraffierten Streifens im Hintergrund aus KLOTZ (1982) und KLOTZ & MOSER (1974)) im Vergleich zum Quartären Kies (Quadrat, Korngröße 0,1-8 mm), Tertiärem Sand (Raute, Korngröße 0,1-2 mm), Dogger-Sand (Dreieck im Vordergrund, Korngröße 0,1-2 mm) und Quarz-Sand (geriffelter Kreis, Korngröße 0,5-1,5 mm).	50
Abb. 19:	Kolloidgrößenverteilung vom Dogger-Sand eluiert mit Niederschlagswasser.....	51
Abb. 20:	Geogene SM-Grundgehalte in den drei natürlichen Aquifersedimenten (gemäß dem Königswasseraufschluss nach DIN 38 414-S7 1983). Die Sedimentproben vom Quartären Kies werden durch eine vertikale Schraffur, diejenigen vom Tertiären Sand durch eine horizontale Schraffur und diejenigen vom Dogger-Sand durch schwarze Balken dargestellt.	53

Abb. 21:	Charakterisierung des Wasserchemismus der drei verwendeten Eluenten anhand des PIPER-Diagramms (PIPER 1944).....	54
Abb. 22:	Speziesverteilung von Kupfer im Kalkschotterwasser (hellgraue Balken) im Vergleich zum DOC-Wasser aus dem Dachauer Moos (dunkelgraue Balken).....	58
Abb. 23:	Säulenaufbau mit den Aquifersedimenten Quartärer Kies (G), Tertiärer Sand (TS) und Dogger-Sand (FeS).....	62
Abb. 24:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Säulenanlage zum Stofftransport.....	62
Abb. 25:	Vergleich der gemessenen und modellierten Dirac-Tritiumkurven im Quartären Kies (Quadrate und durchgezogene dicke Linie), Tertiären Sand (Rauten und durchgezogene dünne Linie), Dogger-Sand (Dreiecke und gezackte Linie) und Quarz-Sand (Kreise und gestrichelte Linie). Der Versuchsdurchfluss liegt in den Quartären Kiesen bei 0,2 L/h und in den drei Sanden bei 0,1 L/h.....	64
Abb. 26:	Vergleich der gemessenen und modellierten Wiedererhalte der Dirac-Tritiumkurven aus Abb. 25. Es gelten hierfür die gleichen Symbole wie in Abb. 25.....	64
Abb. 27:	Durchgangskurve des Kupfers im Quartären Kies bei kontinuierlicher Beimpfung mit seinen Beladungs- und Entladungsschritten. LW steht für das Neuherberger Leitungswasser. Die Bestimmungsgrenze für Kupfer liegt hier bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).....	70
Abb. 28:	Beobachtetes 1. Maximum der kontinuierlichen Cu-Konzentrationsdurchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhaltskurve (Dreiecke) mit ihren modellierten Anpassungskurven (durchgezogene Linien) mit dem Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) im Quartären Kies.....	70
Abb. 29:	Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „two-site“ Modells (mitteldicke Linie) an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies mit einer Henry und einer Langmuir-Isotherme. Zusätzlich dazu ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säulenein- und -auslauf (dünne Linien) dargestellt. Die BG liegt bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).....	71

Abb. 30:	Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „two-site“ Modells (dicke Linie) an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies mit zwei Langmuir-Isothermen. Zusätzlich dazu ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säuleneinlauf und -auslauf (dünne Linien) dargestellt.....	71
Abb. 31:	Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „three-site“ Modells (dicke Linie) mit einer zusätzlich irreversiblen Komponente an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies. Außerdem ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säuleneinlauf und -auslauf (dünne Linien) dargestellt.....	72
Abb. 32:	Simulierte Konzentrations-Tiefen Profile in der wässrigen Phase des Kalkschotterwassers der Säule. Die Zahlenschar 1-8 symbolisiert acht nacheinander ablaufende Zeitabschnitte des kontinuierlichen Cu-Versuchs (s. Text).	80
Abb. 33:	Simulierte Konzentrations-Tiefen Profile in der festen Sedimentmatrix des Quartären Kieses der Säule. Die Zahlenschar 1-8 symbolisiert acht nacheinander ablaufende Zeitabschnitte des kontinuierlichen Cu-Versuchs (s. Text).	80
Abb. 34:	Simulierte zeitliche Evolution der räumlichen Konzentrationsprofile im Kalkschotterwasser (wässrige Phase). Die relativen Konzentrationen stehen links neben der Grafik.....	81
Abb. 35:	Simulierte zeitliche Evolution der räumlichen Konzentrationsprofile in der Sedimentmatrix des Quartären Kieses (feste Phase). Die relativen Konzentrationen stehen links neben der Grafik.	81
Abb. 36:	Speziesverteilung von Kupfer(II) im Quartären Kies bei den zwei verschiedenen Konzentrations-Maxima. Die hellgrauen Säulen spiegeln das 1., die dunklen das 2. Maximum wider.....	83
Abb. 37:	Vergleich der Kupferspeziesverteilung im Kalkschotterwasser vor und nach der carbonatgesättigten quartären Kiessäule. Die hellgrauen Säulen symbolisieren das Kalkschotterwasser vor dem Säuleneinlauf, die dunklen am Säulenausfluss.	83
Abb. 38:	Experimentelle Durchgangskurve eines Dirac-Impulses mit Antimon im Quartären Kies (Quadrate). Der Wiedererhalt wird bei Antimon mit Rauten symbolisiert. Die Eingabemasse M von Antimon ist hier 5 mg.	85

Abb. 39:	Sb-Durchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhalt (Dreiecke) im Quartären Kies eines kontinuierlichen Versuches. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).....	85
Abb. 40:	Vergleich von Br ⁻ - (durchgezogene Linie mit Quadraten) und Sb ⁺⁵ - (durchgezogene Linie mit Dreiecken) Durchgangskurven im Anstiegsbereich (obere Grafik) und im Kurvenabfallbereich (untere Grafik) des Quartären Kieses.	86
Abb. 41:	Sb-Durchgangskurve eines Dirac-Impulses im Tertiären Sand (Quadrate). Der Wiedererhalt wird mit Dreiecken symbolisiert. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils die modellierten Datenreihen dar..	88
Abb. 42:	Sb-Durchgangskurve (Quadrate) für eine kontinuierliche Sb ⁺⁵ -Impfung mit Wiedererhalt (Dreiecke) im Tertiären Sand. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen.	88
Abb. 43:	Vergrößerung des Ausschnitts aus Abb. 42 im Anstiegsbereich (obere Grafik) und Kurvenabfallbereich (untere Grafik) der Sb-Durchgangskurve (durchgezogene Linie mit Dreiecken) für eine kontinuierliche Impfung im Tertiären Sand im Vergleich zum nicht-reaktiven Tracer Bromid (durchgezogene Linie mit Quadraten).	89
Abb. 44:	Kontinuierliche Sb-Durchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhalt (Dreiecke) im Dogger-Sand. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen.	93
Abb. 45:	Anfangsverhalten der Sb-Durchgangskurven bei einer Pulse-Injektion in den drei Aquifersedimenten Quartärer Kies (Quadrate), Tertiärer Sand (Rauten) und Dogger-Sand (Dreiecke).	93
Abb. 46:	Durchgangskurve eines Dirac-Impulses mit Antimon im Quarz-Sand (Quadrate). Der Wiedererhalt wird mit Dreiecken symbolisiert. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils die modellierten Datenreihen dar..	94
Abb. 47:	Durchgangskurven aus den Remobilisierungsversuchen mit huminstoffhaltigem Wasser und EDTA im Quartären Kies. Als nicht-reaktiver Referenztracer wurde Bromid eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	100

Abb. 48:	Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit huminstoffhaltigem Wasser und EDTA im Tertiären Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	100
Abb. 49:	Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen DOC-Wasser und EDTA im Dogger-Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	101
Abb. 50:	Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen DOC-Wasser und EDTA im Quarz-Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	101
Abb. 51:	Summenkurven des Wiedererhaltes aus den Remobilisierungsversuchen im Quartären Kies im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	102
Abb. 52:	Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Tertiären Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	102
Abb. 53:	Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Dogger-Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	103
Abb. 54:	Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Quarz-Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.	103
Abb. 55:	DOC-Durchgangskurven in den vier verschiedenen Aquifersystemen. Die Nachweisgrenze von DOC liegt hier bei 0,02 mg C/L.	104
Abb. 56:	EDTA-Durchgangskurven in den vier verschiedenen Aquifersystemen. Die Nachweisgrenze von EDTA liegt hier bei 0,05 mg C/L.	104
Abb. 57:	Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen DOC-Wasser (Kreise mit gestrichelter Linie) und EDTA (Rauten mit durchbrochener Linie) zeigen das Konkurrenzverhalten zwischen den beiden Schwermetallen Kupfer (Dreiecke mit Linie) und Eisen (Quadrate mit Linie) im Dogger-Sand.	107

Abb. 58:	Durchgangskurven der relativen Cu-EDTA Konzentrationen, normiert auf die $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ -Konzentrationen in den vier verschiedenen Aquifersystemen.....	107
Abb. 59:	Prozentuale Verteilung der Cu-Bindungsformen im Quartären Kies nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).	114
Abb. 60:	Verteilung der Cu-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Quartären Sand (DAMBACHER 2001).	114
Abb. 61:	Prozentuale Verteilung der Cu-Bindungsformen im Dogger-Sand nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).	115
Abb. 62:	Verteilung der Cu-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Dogger-Sand (DAMBACHER 2001).	115
Abb. 63:	Prozentuale Verteilung der Sb-Bindungsformen im Quartären Kies nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).	117
Abb. 64:	Verteilung der Sb-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Quartärem Kies (DAMBACHER 2001).	117
Abb. 65:	Prozentuale Verteilung der Sb-Bindungsformen im Dogger-Sand nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).	118
Abb. 66:	Verteilung der Sb-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Dogger-Sand (DAMBACHER 2001).	118
Abb. 67:	Vergleich der Metallfreisetzung aus den drei Aquifersedimenten anhand des Königswasseraufschlusses nach DIN 38 414-S7. Die schwarzen Balken symbolisieren die sorbierte Menge von Kupfer bzw. Antimon am Sediment aus den Langzeit-Säulenversuchen, der mittelgrauen die freigesetzte Menge durch den Königswasseraufschluss und die hellgrauen Balken die Differenz der beiden vorherigen Größen.....	121
Abb. 68:	Durchgangskurven der Cu- und EDTA-Versuche auf dem Versuchsfeld in Dornach (Quartäre Kiese, obere Grafik) und in Neuherberg (Tertiäre Sande, untere Grafik) aus zwei (Tertiären Sand) bzw. drei (Quartärer Kies) Remobilisierungsversuchen (MÜLLER 1998a).....	125

Abb. 69: Wiedererhalt von Kupfer bezogen auf die Anfangskonzentration in Bezug zum Wiedererhalt von Uranin bei Cu- und EDTA-Versuchen im Quartären Kies (Dornach) und im Tertiären Sand (Neuherberg) aus zwei (Tertiären Sand) bzw. drei (Quartärer Kies) Remobilisierungsversuchen (MÜLLER 1998a).....	126
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Anhang

Abb. A1: Flussdiagramm der experimentellen Durchführung der Säulenversuche mit Kupfer und Antimon unter kontrollierten Bedingungen.	194
Abb. A2: Anordnung der Säulen-Nachfüllanlage (im Zuge der vorliegenden Arbeit von FOHRMANN & LOWAG entwickelt).	200
Abb. A3: Schaltplan für die Belegung der 14 Kanäle der Säulen-Nachfüllanlage (im Zuge der vorliegenden Arbeit von FOHRMANN & LOWAG entwickelt).	201

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Sb(V)-Verbindungen in wässriger Phase aus folgenden Literaturangaben: (1) AMME (1999), (2) GMELIN (1938) und (3) GMELIN (1949).	8
Tab. 2:	Natürlich vorkommende Sb-Mineraie (HOLLEMANN & WIBERG 1985).....	14
Tab. 3:	Isoelektrische Punkte (pH_{pzc}) wichtiger Mineralphasen aus folgenden Literaturangaben: (1) ERIKSEN & CUI (1994), (2) CORNELL & SCHWERTMANN (1996), (3) HOHELLA (1990), (4) MANNING & GOLDBERG (1997), (5) PARKS (1965), (6) SVERJENSKY & SAHAI (1996) und (7) WEINER et al. (1996)	32
Tab. 4:	Komplexierungskonstanten für wichtige Cu-Spezies (25 °C), die in natürlichen Grundwässern auftreten können. Die thermodynamische Datenbasis stammt von BALL & NORDSTROM (1991), (1) COURPRON (1967), (2) SCHWEINGRUBER (1981) und (3) WOLF et al. (1999a).....	33
Tab. 5:	Komplexierungskonstanten log K für die Sb(V)-Spezies (AMME 1999).....	34
Tab. 6:	Durchschnittliche Austauschkapazitäten der in den vier Aquifersedimenten nachgewiesenen Minerale aus folgenden Literaturangaben: (1) ALLARD & KARLSSON (1983), (2) HEIM (1990), (3) CORNELL & SCHWERTMANN (1996), (4) DAVIS & HAYES (1986), (5) SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) und (6) RELYEA (1979). KAK beschreibt die Kationen-Austauschkapazität und AAK die Anionen-Austauschkapazität.	35
Tab. 7:	Charakteristika der Säulen und hydraulische Kenngrößen der verschiedenen porösen Sedimentfüllungen.	52
Tab. 8:	Sedimentologische Zusammensetzungen der drei geogenen Aquifersedimente im Vergleich zum Referenzmaterial Quarz-Sand. Die Eisengehalte wurden hier mit dem Königswasseraufschluss-Verfahren nach DIN 38 414-S7 (1983) bestimmt (Anhang B 2).....	53
Tab. 9:	Sättigungszustände der Cu(II)-Spezies im Kalkschotterwasser und im huminstoffhaltigem DOC-Wasser (Dachauer Moos) bei einer geimpften Cu-Konzentration von $C_0 = 140 \mu\text{g Cu/L}$. Berechnet wurde der dimensionslose Sättigungsindex mit dem Programm WATEQ4F (Anhang A 5.1).....	58

Tab. 10:	Verwendete Stabilitätskonstanten log K für die Sb(V)-Spezies im Kalkschotterwasser, berechnet mit dem Programm HYDRAQL.	59
Tab. 11:	Bilanzierung der jeweiligen Adsorptionsschritte der Batch-Versuche in den drei kupferkontaminierten Aquifersedimenten. M_{Input} bedeutet Eingabemenge.....	60
Tab. 12:	Bilanzierung der jeweiligen Desorptionsschritte der Batch-Versuche für Kupfer (obere Tabelle) und Antimon (untere Tabelle) in den drei Aquifersedimenten. M_{Input} bedeutet Eingabemenge.....	60
Tab. 13:	Hydraulische Parameter der vier Säulenmaterialien, experimentell bestimmt mit Tritium und berechnet mit dem Dispersionsmodell (DM). Diese Größen wurden bereits auf die Durchflussrate der folgenden reaktiven Migrationsversuche (0,4 L/h) von den ursprünglichen Versuchsdurchflüssen von 0,1 und 0,2 L/h umgerechnet.....	65
Tab. 14:	Zusammenfassung der durchgeführten Versuche mit ihren unterschiedlichen Eingabekonzentrationen (C_0), -mengen (M_{input}), Versuchsdauer und Applikationsformen. Kupfer wurde kationisch in der Oxidationsstufe +II, Antimon anionisch in der Oxidationsstufe +V und Bromid anionisch in der Oxidationsstufe -I injiziert.	68
Tab. 15:	Sorptionsparameter der Cu-Durchgangskurve im Quartären Kies, berechnet mit dem kombinierten Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977).....	72
Tab. 16:	Anpassungsparameter für die Cu-Durchgangskurve im Quartären Kies (Abb. 29-31) berechnet mit drei verschiedenen numerischen Isothermenmodellen basierend auf MOLS, wobei die Peclet-Zahl 20 ergab.....	75
Tab. 17:	Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der beiden Konzentrationsmaxima des Vierstufenversuchs im Quartären Kies mit dem Programm WATEQ4F. Es wird hier für jedes Element die Bestimmungsgrenze (BG) angegeben.....	82
Tab. 18:	Parameter aus dem punktförmigen Sb-Versuch im Tertiären Sand nach Anwendung des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).	90
Tab. 19:	Übersicht der berechneten Reaktionskonstanten für die kontinuierlichen Sb-Versuche im Quartären Kies, Tertiären Sand und im Dogger-Sand. Die Berechnungen des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).	92

Tab. 20:	Reaktionsparameter aus dem Dirac-Versuch mit Antimon im Quarz-Sand nach Anwendung des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).	95
Tab. 21:	Bilanzierung der Sb-Gehalte aus den Kurzzeit-Versuchen zum Versuchsende in den zwei gepufferten Sedimenten und dem Referenzmaterial im Vergleich. M_{input} steht für Eingabemenge und W für den Wiedererhalt.	95
Tab. 22:	Bilanzierung der Cu- und Sb-Gehalte aus den Langzeitversuchen zum Versuchsende der drei Aquifersedimente und dem Referenzmaterial im Vergleich. M_{input} steht für Eingabemenge und W steht für Wiedererhalt.	96
Tab. 23:	Zusammenstellung der Retardationskoeffizienten (R_3) verschiedener Applikationen für die vier porösen Sedimente, ermittelt anhand des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).	97
Tab. 24:	Übersicht der durchgeführten Versuche mit ihren unterschiedlichen Eingabekonzentrationen (C_0), -mengen (M_{input}), Versuchsdauern und Applikationsformen für jeden Säulentyp. Kupfer wurde kationisch in der Oxidationsstufe +II und Bromid anionisch in der Oxidationsstufe -I injiziert.	99
Tab. 25:	Auflistung der einzelnen Cu-Wiedererhalte der verschiedenen Be- und Entladungsschritte der drei Aquifersedimente Quartärer Kies, Tertiärer Sand, Dogger-Sand und des Referenzmaterials Quarz-Sand mit den dazugehörigen dynamischen Sorptionsparametern bei Versuchende. Dabei bedeutet M_{input} die Eingabemenge an Kupfer, M_{Rest} die in der Säule verbliebene Cu-Menge und W der Cu-Wiedererhalt am Säulenausgang.	110
Tab. 26:	Retardationskoeffizienten R_3 in den vier verschiedenen Aquifersystemen unter Verwendung von huminstoffhaltigem DOC-Wasser und EDTA-Wasser.	110
Tab. 27:	Bilanzierung der für die sequentielle Extraktion eingesetzte Eingabemenge durch Bestimmung der königswasserlöslichen Fraktion nach DIN 38 414-S7 von Mischproben aus Gesamtsäulenlänge von 1 m.	122

Anhang

Tab. A1:	Physikochemische Messgrößen bei einer Raumtemperatur von 20°C nach DIN 38 404 (1984, Teil C4-C8) und DVWK (1989b).	172
Tab. A2:	Geräteparameter für die Königswasseraufschlussapparatur.	173

Tab. A3: Geräteparameter für die Bestimmung von Schwermetallen mittels der ICP-OES.	175
Tab. A4: Analytische Grenzen der ICP-OES in wässriger Lösung (jeweils oberer Wert) und aus Sedimentproben (jeweils unterer Wert).....	177
Tab. A5: Geräteparameter für die Bestimmung der Anionen und Kationen.	178
Tab. A6: Geräteparameter für die Bestimmung der EDTA _{gesamt} und EDTA-Schwermetallkomplexe.	178
Tab. A7: Geräteparameter für die Bestimmung des Carbonat-/ Hydrogencarbonatgehaltes von Grundwässern und Eluaten.	180
Tab. A8: Geräteparameter für die Bestimmung von relativen Zetapotentialen verschiedener natürlicher Sedimente.....	180
Tab. A9: Geräteparameter für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (DOC) in wässrigen Lösungen.	181
Tab. A10: Geräteparameter für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) in Festproben nach DIN 38 409-H3 (1989).....	182
Tab. A11: Zusammenstellung von Richt- und Grenzwerten unterschiedlicher Verordnungen und Richtlinien.	186
Tab. A12: Mittlere Cu- und Sb-Gehalte verschiedener Kompartimente. Die Literaturdaten stammen aus folgenden Quellen: (1) HINDEL & FLEIGE (1991), (2) SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992), (3) FÖRSTNER & WITTMANN (1983) und (4) MERIAN (1984).....	188
Tab. A13: Kationische Zusammensetzung der eingebauten Aquifersedimente (Königswasseraufschluss nach DIN 38 414-S7 1983 und HF-Totalaufschluss Verfahren).....	189
Tab. A14: Trockenraumdichte γ und totale Porosität n in den 14 verwendeten Sedimentsäulen.....	190
Tab. A15: Berechnungen zur maximalen Cu- und Sb-Belegungen an den Austauscheroberflächen der Aquifersedimente aus punktförmigen sowie kontinuierlichen Injektionen.....	191
Tab. A16: Physikochemische Parameter der Versuchswässer. BG bedeutet Bestimmungsgrenze.....	192
Tab. A17: Auflistung der einzelnen Kationen-Gehalte der eingesetzten Wässer.....	193
Tab. A18: Auflistung der einzelnen Anionen-Gehalte der eingesetzten Wässer	193

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Aqua Dest.	entionisiertes Wasser
BayGLA	Bayerisches Geologisches Landesamt
BET-Methode	Stickstoff-Adsorptionsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BRUNAUER, EMMET und TELLER (1938)
BG	Bestimmungsgrenze
DEV	Deutsches Einheitsverfahren
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	organischer Kohlenstoff im Wasser nach Filterung durch einen 0,45 µm Filter
DM-Modell	Standard-Konvektions-Dispersions-Modell
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e. V.
EDL	Elektrische Doppelschicht
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EGME	Verfahren zur Bestimmung der inneren und äußeren Oberflächen (engl.: ethylene glycol monoethyl ether sorption)
EG	Erfassungsgrenze
eq	Ionenäquivalent
FE-Programm	Forschungs- und Entwicklungsprogramm
FeS	eisenführender Dogger-β-Sand (Kurzform: Dogger-Sand)
G	Kurzform: Quartärer Kies
GSF	Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit
GW	Grundwasser
IC	Ionenchromatograph
ICP-OES	Optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung
IÖC	Institut für ökologische Chemie (GSF, Neuherberg)
JB	Jahresbericht der GSF
IEP	Isoelektrischer Punkt
IfH	Institut für Hydrologie (GSF, Neuherberg)
KW	Königswasseraufschluss
Losebl.	Loseblattsammlung
LMU	Ludwig-Maximilians-Universität München
LW	Leitungswasser
M	Mol

MOLS	Method-of-Lines solutions
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachgewiesen
NG	Nachweisgrenze
p.A.	chemische Verbindungen weisen Analyse-Qualität auf
PZC	Ladungsnullpunkt (eng.: point of zero charge)
S	Sandfraktion
Stdabw	Standardabweichung
SV	Säulenversuch
TOC	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt im Wasser ohne Filterung
TS	Kurzform: Tertiärer Sand
TUM	Technische Universität München
TVO	Trinkwasserverordnung
U	Schlufffraktion
USN	“ultrasonic nebulizer system“ der ICP-OES
UPA	ultrafine particle analyzer
VGA-76	“vapor generation accessory system“ der ICP-OES
WGK	Wassergefährdungsklassen
WWA	Wasserwirtschaftsamt
QzS	Kurzform: Quarz-Sand

Wichtige chemische Substanzen

Borsäure	$B(OH)_3$
Diethylentriaminpentaessigsäure (engl. diethylenetriaminepenta- aceticacid)	$((HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2)_2N-CH_2-COOH$ (Kurzform: $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, DTPA bzw. DETPA)
Ethylendiamintetraessigsäure (engl. ethylenediaminetetra- aceticacid)	$(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ (Kurzform: $C_{10}H_{16}N_2O_8$, EDTA)
Flußsäure	HF
Fulvinsäure (engl.: fulvic acid)	FA
gelöster organischer Kohlenstoff	DOC, DOM
Huminsäure (engl.: humic acid)	HA

Kaliumantimonat	$K[Sb(OH)_6]$
Kupfernitrat	$Cu(NO_3)_2$
Polyethylen	PE
Titriplex II	$(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ (Kurzform: EDTA)
Titriplex III	$2 Na (OOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ (Kurzform: Na_2 -EDTA)

Verzeichnis der Symbole

Lateinische Buchstaben:

Symbol	Einheiten	Bedeutung
AAK	[mval/g]	Anionen-Austauschkapazität
C	[mg/L]	Konzentration
C_0	[mg/L]	charakteristische Anfangskonzentration nach DIN 51 401 (1983)
C_{carb}	[Massen-%]	carbonatischer Kohlenstoff
C_{max}	[mg/kg]	maximale Beladung der Sedimentmatrix (Sorptionskapazität)
C_{org}	[Massen-%]	organischer Kohlenstoff im Gestein
C_{res}	[Massen-%]	Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoff C_{tot} und carbonatischen Kohlenstoff C_{carb}
C_S	[mg kg ⁻¹]	Beladung der festen Phase
C_l	[mg kg ⁻¹]	Konzentration der Flüssigkeit
C_{S1}	[mg/L]	Konzentration eines Stoffs in der porösen Matrix, der einer kinetischen Wechselwirkung 1. Ordnung zwischen Lösung und poröser Matrix folgt
C_{S2}	[mg/L]	Konzentration eines Stoffs in der porösen Matrix mit linearer Wechselwirkung und sofortiger Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und poröser Matrix
C_{tot}	[Massen-%]	Gesamtkohlenstoffgehalt
d, Ø	[cm]	Durchmesser
d_i	[mm]	Korndurchmesser (bei i-Gewichts % Siebdurchgang der Kornsummenkurve)

D	[m ² /s]	Dispersionskoeffizient
D _L	[m ² /s]	longitudinaler Dispersionskoeffizient
D _m	[m ² /s]	molekularer Diffusionskoeffizient
D _T	[m ² /s]	transversaler Dispersionskoeffizient
Eh	[V]	Redoxpotential
F	[cm ²]	Filterquerschnitt der Säule
I	[-]	hydraulischer Gradient
k ₁ , k ₂	[-]	Reaktionskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen der kinetischen Reaktion 1. Ordnung (S ₁)
k ₃	[-]	Verteilungskoeffizient für die lineare Reaktion mit sofortigem Gleichgewicht (S ₂)
k _f	[m/s]	Durchlässigkeitsbeiwert
K	[-]	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion
K _{1,2}	[-]	Sorptionsaffinität der 1. und 2. Reaktion
K _{ads}	[-]	Gleichgewichts-Komplexierungskonstante der Sorptionsreaktion
K _d	[m ³ ·kg ⁻¹]	Verteilungskoeffizient bei Sorptionsreaktionen
K _s	[-]	Säurekapazität
KAK	[mval/g]	Kationen-Austauschkapazität
LF	[μS/cm]	elektrische Leitfähigkeit bei 25°C
m _{ges}	[kg]	gesamte Masse des trockenen Sediments
m-Wert	[mL]	verbrauchte Menge an Säure zum Erreichen eines pH-Werts von 4,3
M	[mg]	Masse des injizierten Tracers/Schadstoffes
n	[%]	Gesamtporosität
n _{eff}	[%]	effektive (durchflusswirksame) Porosität
n _{eq}	[mol]	Äquivalentstoffmenge
O ₂	[mg/L]	Sauerstoffgehalt in der gelösten Phase
pCO ₂	[mbar]	Partialdruck von Kohlendioxid
Pe	[-]	Peclet-Zahl (Pe ≡ v·x/D _m)
pH	[-]	pH-Wert
pH _{pzc}	[-]	Ladungsnullpunkt als Funktion des pH-Wertes
Q	[m ³ /s]	Durchflußmenge
R ₃	[-]	Retardationskoeffizient
S, S ₁ , S ₂	[-]	Massentransferfunktion zwischen Wasser und poröser Matrix

t	[s]	Zeitvariable
t ₀	[s]	mittlere Verweilzeit des Wassers
t _{ges.}	[h]	Gesamtdauer der Tracerimpfung
t _{pulse}	[h]	Impfzeitraum eines kontinuierlichen Tracerversuchs
T	[°C]	Temperatur
TS ^F	[mg/kg]	Trockensubstanz bezogen auf den Feststoff
TS ^S	[mg/kg]	Trockensubstanz bezogen auf den Schwebstoff
U	[-]	Ungleichförmigkeitsgrad
v _a	[m/s]	mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers
v _f	[m/s]	Darcy Filtergeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen (z. B. Säule)
V _f	[%]	Feststoffvolumen
V _g	[%]	Gesamtvolumen
V _i /V _{eff}	[-]	Porenaustauschvolumen der Säule
V _p	[%]	Porenvolumen des Lockersediments
V/m	[cm ³ /g]	Volumen-Masse Verhältnis
x	[cm]	Länge der Säule

Griechische Buchstaben:

Symbol	Einheiten	Bedeutung
α _L	[m]	longitudinale Dispersivität
α _T	[m]	transversale Dispersivität
β	[-]	Ausdruck einer Gleichgewichtskonstante (β = 1/v-1)
ρ	[g/cm ³]	spezifische Gesteinsdichte
λ	[nm]	Wellenlänge
γ	[g/cm ³]	Trockenraumdichte des Sedimentes
σ	[m ² /g]	spezifische Oberfläche, die durch die BET-Methode bestimmt wurde
ζ	[mV]	(relatives) Zetapotential

1 EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG

Problemstellung

Schwermetalle sind in Spurenkonzentrationen lebenserhaltend und in hohen Konzentrationen oft toxisch. Untersuchungen zur Mobilität von Schwermetallen sind daher von erheblicher ökologischer Relevanz. Schwermetallverbindungen sind im Gegensatz zu den meisten organischen Schadstoffen in der Natur nicht abbaubar, d. h. persistent, reichern sich oft in mineralischen und organischen Substanzen an und bleiben so über längere Zeit gespeichert.

Der zunehmende Zwang zur Sanierung von Altlastenflächen, wie etwa Bergbau- oder Deponiegeländen ließ in den vergangenen Jahren das Verhalten von Schwermetallen in der Umwelt zu einem Mittelpunkt des Interesses werden (HERMS & BRÜMMER 1980, SEILER 1995, WOHNLICH 1998). Ähnliches gilt für den Einsatz von schwermetallhaltigen Fungiziden (z. B. Landwirtschaft, Schiffsbau) und Pestiziden (Wein- und Hopfenanbau), die lokal zu beträchtlichen Bodenbelastungen geführt haben. Außerdem haben Schwermetalle einen großen Anteil an den atmosphärischen Belastungen. Sie werden geogen in geringen Mengen durch Verwitterungsprozesse und anthropogen in großem Umfang durch Bergbauaktivitäten, Hüttenbetriebe, metallverarbeitende Industrie, Verbrennungsprozesse, Deponien und Tiefenwassergewinnung freigesetzt. Die emittierten Metallverbindungen gelangen über die Atmosphäre (SIEFERT et al. 1998) und Hydrosphäre in die global bedeutenden Schwermetallsenken der Sedimente bzw. Böden sowie durch Inkorporation in Lebewesen und damit in die Nahrungskette (Abb. 1) (APPELO & POSTMA 1999, BAYGLA 1987, FETTER 1999, SHUMAN & HARGROVE 1985). Unter toxikologischen Gesichtspunkten sind die Elemente Blei (Pb), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg), Kupfer (Cu) und Antimon (Sb) besonders relevant und von der EU als Risikoelemente benannt (EU-TRINKWASSERRICHTLINIE 1998). Ihre Verfügbarkeit und Einbindung in biologische Strukturen kann auf verschiedenen Skalenebenen bedeutsam werden: Auf globaler Ebene kann es z. B. durch Pb, auf regionaler Ebene durch Cd und auf lokaler Ebene durch Hg, Cu und Sb zu relevanten Beeinflussungen von Leben und Gesundheit kommen (mündl. Mitteilung SEILER).

Der Transport von Schwermetallen von der Geländeoberfläche bis ins Grundwasser (Abb. 1) ist von verschiedenen Einflüssen abhängig.

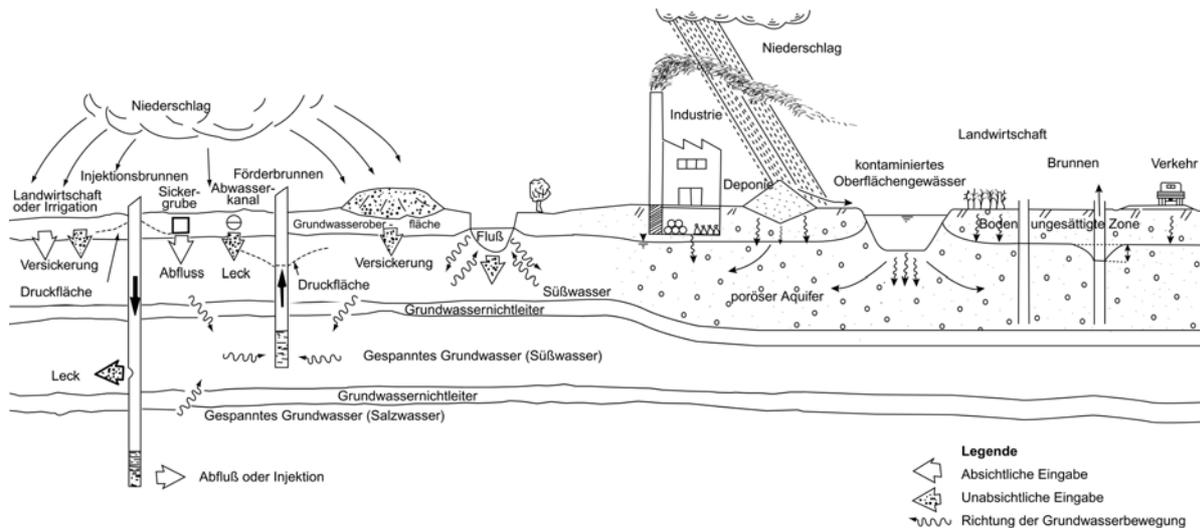


Abb. 1: Transportwege von Schadstoffen in das Grundwasser (abgeändert nach ZAPOROZEK 1981).

Eine signifikante Rolle spielen die Art, der Aufbau und das Gefüge der Sedimente, die hydrodynamischen und hydraulischen Randbedingungen im Aquifer, die Konzentration, Art und Speziesverteilung der Schwermetalle und die Begleitstoffe im Eluenten (vgl. DVWK 1989a).

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Umweltrelevanz des Metalls Kupfer und des Metalloids Antimon, die beide häufig in Baumaterialien bzw. Farben vorkommen. Insbesondere zu Antimon liegen bislang nur wenige Forschungsergebnisse bezüglich seiner Mobilität in Gesteins- und Wassersystemen sowie zur Verträglichkeit und Wirkung der verschiedenen toxischen Speziesformen auf den Menschen vor (AMME 1999, BLAY 1999, BRANNON 1985, FAHRENHORST 1993, LINTSCHINGER et al. 1998 und SHARMA & PATEL 1993). Speziell vor diesem Hintergrund bot sich ein Vergleich mit dem in dieser Hinsicht wesentlich besser erforschten Kupfer an (FISCHER 1996, HAMER 1993, HUBER & FRIMMEL 1994, ISENBECK et al. 1985, KLOTZ et al. 1997, 1998, Taylor 1989 und VON LÜRTHE et al. 1994). Für Kupfer gibt es bislang keine Grenzwerte, sondern nur einen Richtwert, obwohl seine toxische Relevanz unbestritten ist. Der Grenzwert für Antimon wird demnächst herabgesetzt (TVO 2003).

Mit Fragen zur Mobilität von Kupfer und Antimon wird in dieser Arbeit auch das Verhalten der beiden Komplexbildner DOC und EDTA, die vermehrt in der aquatischen Umwelt auftreten (z. B. industrielle Abwässer in Flüssen), in Zusammenhang gebracht. Eine mögliche Remobilisierung der an Flusssedimenten festgelegten Schwermetalle durch die erwähnten Komplexbildner könnte eine Gefährdung für Wasserressourcen, die von der Infiltration der Flüsse abhängen, darstellen. Trotz der Vielzahl von Arbeiten über Wechselwirkungen von

Schwermetallen mit organischen Substanzen (ARTINGER et al. 1998, BLOOMFIELD et al. 1976, BODES-FISCHER 1985, DUNNIVANT et al. 1992, FRIMMEL 1981, HERMS & BRÜMMER 1978, KÖNIG 1985, MORTENSEN 1963, PILARSKI et al. 1995, SURDAM et al. 1989, THIELEN et al. 1984) sind Art und Ausmaß der Wechselwirkungsprozesse zwischen Schwermetallen und DOC bzw. EDTA sowie der Cotransport bzw. die Cosorption solcher Stoffe mit DOC bzw. EDTA noch nicht hinreichend geklärt (BUCKAU et al. 2000, KALBITZ 1996, LORENZ 1997, MÜLLER & SEILER 2001, WOLF et al. 2001 und XUE et al. 1995).

Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des FE-Vorhabens „Quantitative Erfassung reaktiver Prozesse zur Rückhaltung und Mobilisierung von Schadstoffen im unterirdischen Wasser“ und des Querschnittsthemas „Bewertung von Schwermetalexpositionen in der Umwelt“ des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit.

Ziel der hier durchgeführten Laborexperimente war es, reaktive Prozesse zur Rückhaltung und Mobilisierung von Kupfer und Antimon in der Grundwasserzone zu bilanzieren. Analytische sowie numerische Anpassungen sollten zudem Aussagen über qualitative und quantitative Parameterabhängigkeiten des Stofftransports in unterschiedlichen wassergesättigten, porösen Medien ermöglichen. Daraus sollten schließlich Aussagen über die Schutzfunktion von Aquiferen bei Schwermetallkontaminationen und deren Gefährdungspotential für das Grundwasser abgeleitet werden.

Um die genannten Ziele zu erreichen wurden Laborversuche zur Löslichkeit beider Elemente, Batchversuche zum Sorptionsverhalten, Säulenversuche mit verschiedenen, wasserwirtschaftlich für den süddeutschen Raum wichtigen Lockergesteinen zur Migration und Sorption sowie sequentielle Analysen an den Sedimenten vor und nach der Versuchsdurchführung vorgenommen. In verschiedenen Ansätzen wurden diese Ergebnisse dann mathematisch modelliert. Für die Versuche wurden Quartäre Kiese aus der Münchener Schotterebene, Tertiäre Sande aus dem Tertiär-Hügelland und Eisensande aus dem Dogger der Frankenalb ausgewählt. Diese Sedimente unterscheiden sich sedimentologisch, mineralogisch und in ihrem Puffervermögen stark voneinander.

2 KUPFER, ANTIMON UND DIE KOMPLEXBILDNER DOC UND EDTA

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Der Begriff Schwermetalle (SM) umfasst nach DUFFUS (2001) sowohl Metalle als auch Metalloide, da sie beide in einen ähnlichen Bezug mit Kontaminationen und potentieller Toxizität bzw. Ökotoxizität gebracht werden können. Gemäß dieser Definition wird in der vorliegenden Arbeit auch dann von Schwermetallen gesprochen, wenn von dem Halbmetall Antimon die Rede ist. Die ursprünglich charakteristischen Größen, die Schwermetalle auszeichnen (Dichte $> 5 \text{ g/cm}^3$, Atommasse $> 23 \text{ g/mol}$ und Ordnungszahl > 11), treten also gegenüber der Eigenschaft der Reaktivität des Metalls bzw. Metalloids in den Hintergrund.

Die Untersuchungen zur Migration von Schwermetallen wurden am Beispiel von Kupfer und Antimon durchgeführt, da beide Elemente aus toxikologischer Sicht besonders relevant und von der EU (EU-TRINKWASSERRICHTLINIE 1998) als Risikoelemente eingestuft sind. Für die Laborversuche wurde die anionische Form des Antimons ausgewählt, da diese im Vergleich zum kationischen Kupfer und den meisten anderen anorganischen Schadstoffen amphoter sowie sehr mobil ist. Um das Remobilisierungsverhalten vom nahezu immobilen Kupfer detaillierter zu untersuchen, wurde der natürliche und künstliche Komplexbildner DOC und EDTA eingesetzt. Im folgenden Kapitel werden zunächst die beiden Schwermetalle gegenübergestellt und ihre physikalischen, chemischen sowie toxischen Eigenschaften miteinander verglichen. Des Weiteren soll auf ihr Vorkommen, ihre Verwendung und Verbreitung in Ökosystemen unter Angabe bestehender Grenzwerte eingegangen werden. Daran anschließend werden die beiden Komplexbildner kurz hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz charakterisiert.

Kupfer

Bei dem Element Kupfer handelt es sich um ein hellrötliches, glänzendes Metall mit der Dichte $8,93 \text{ g/cm}^3$ (vgl. Def. SM). Charakteristisch ist die sehr gute Dehnbarkeit und Leitfähigkeit des Metalls. Kupfer besitzt die Ordnungszahl 29 und hat ein mittleres Atomgewicht von $63,546 \text{ g/mol}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 1083 °C und der Siedepunkt bei 2315 °C (MERIAN 1984). Das Übergangsmetall steht in der Nebengruppe Ib des Periodensystems und tritt in seinen Verbindungen überwiegend ein- und zweiwertig positiv auf mit jeweils unterschiedlichen Löslichkeiten und Stabilitäten. Insgesamt reichen die Oxidationsstufen über ei-

nen Bereich von 0 bis + IV, wobei die blauen (z. B. das hier eingesetzte $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und grünen Cu(II)-Salze die stabilsten sind. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuchen wurde Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) eingesetzt, das sich durch seine gute Löslichkeit von 57 % (Angabe lt. Herstellerfirma und D'ANS & LAX 1967).

Charakteristisch für das chemische Verhalten von Kupfer im aquatischen Milieu ist, dass es in der Natur hauptsächlich in der Oxidationsstufe II, in Erzen I und nur in untergeordneter Form elementar auftritt. Kupfer neigt stark zu anorganischer sowie organischer Komplexbildung, wobei diese mit zunehmender Konzentration der Liganden im Grundwasser steigt. Daher ist es meistens wenig pflanzenverfügbar.

Im sauren Bereich kommt Kupfer unter oxischen Bedingungen hauptsächlich als frei hydratisiertes Cu^{2+} Kation vor (Abb. 2). Bei einem pH-Wert von 7,5 ist kaum noch freies Kupfer anzutreffen und im carbonathaltigen Grundwasser werden bevorzugt Carbonatkomplexe ausgebildet. Im DOC-Wasser kann Kupfer auch in komplexer Form gebunden (mit z. B. Huminstoffen) vorliegen. Da Kupfer sich amphoter verhält und im aquatischen Milieu Aqua-komplexe ausbildet, steigt der prozentuale Anteil der hydrolysierten Cu-Spezies mit zunehmendem pH-Wert des Grundwassers an.

Abb. 3 zeigt ein Eh-pH Diagramm für das Cu-CO₂-H₂O System. Man erkennt, dass die Löslichkeit im carbonatischen Milieu durch Kupfercarbonate bestimmt wird und im oxischen Bereich höher als im anoxischen ist. Im letzteren wird die Löslichkeit vorwiegend durch Sulfide beeinflusst.

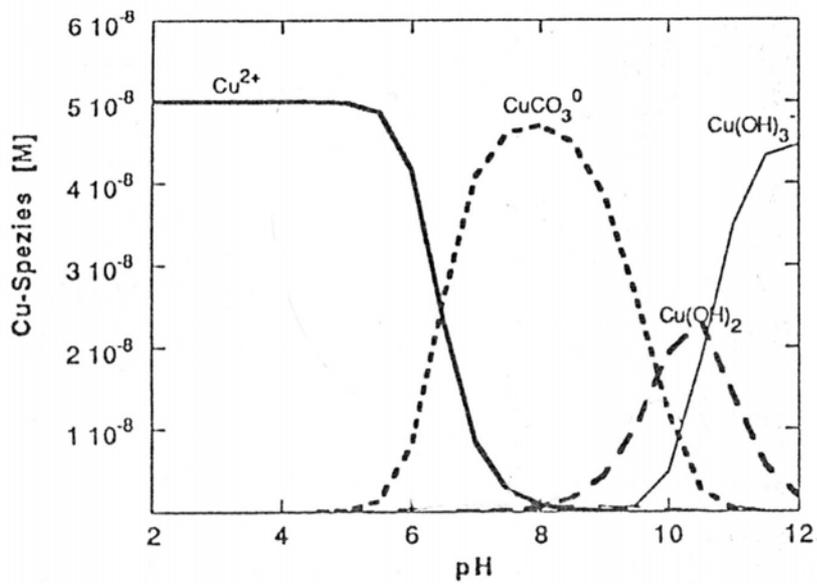


Abb. 2: Verschiedene Cu-Spezies als Funktion des pH-Wertes in einem carbonatgesättigten aquatischen Milieu (DZOMBAK & MOREL 1990).

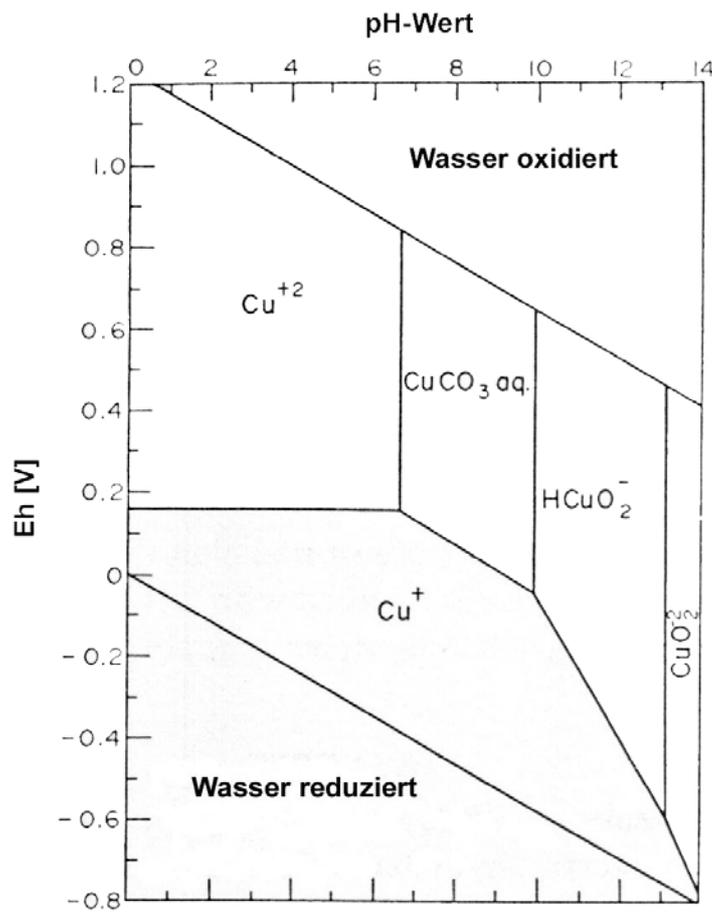


Abb. 3: Eh-pH Stabilitätsdiagramm für fünf dominierende gelöste Cu-Spezies im carbonatischen Milieu im Gleichgewicht bei 25 °C und 1 atm (DREVER 1997).

Antimon

Antimon ist ein stark silberweiß glänzendes, sprödes Halbmetall, dessen Dichte mit $6,689 \text{ g/cm}^3$ zwischen der seiner Nachbarn Arsen und Bismut liegt. Es befindet sich mit seiner Ordnungszahl 51 und dem Atomgewicht $121,75 \text{ g/mol}$ in der Gruppe Vb des Periodensystems der Elemente. Der Schmelzpunkt der stabilen grauen Sb-Modifikation liegt bei $630,5 \text{ °C}$ und der Siedepunkt bei 1400 °C unter Atmosphärendruck (HOLLEMANN & WIBERG 1985). Die Kristallform ist wie bei seinem Homologen Arsen rhomboedrisch und aus Wabenschichten mit dreiwertigem Antimon aufgebaut (RÖMPP 1989). Es besteht aus den beiden natürlichen Isotopen ^{121}Sb und ^{123}Sb .

Antimon tritt vorwiegend in den Oxidationsstufen – III, 0, + III und + V auf, wobei in natürlichen, oxischen und gepufferten Systemen (oberflächennaher Bereich mit positiven Eh-Werten) die Oxidationsstufe + V überwiegt und als Lewis-Säure wirkt (AMME 1999, HOLLEMANN & WIBERG 1985). Neben der chemischen Aufoxidation im oxischen Milieu wird Antimon durch das Bakterium *Stibiobacter senarmonitii* zu fünfwertigem Antimon aufoxidiert (SCHLEGEL 1985). Deshalb wird die anionische Antimonspezies + V in Form des weißen Antimonsalzes Kaliumhexahydroxoantimonat ($\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$) bevorzugt für Migrationsversuche verwendet. Dafür spricht auch die hohe Löslichkeit von 20 g/L , was einem Löslichkeitsprodukt von 1,9 entspricht (GMELIN 1938).

Ein Zusammenwirken der Eh- und pH-Bedingungen beschreibt die Verteilung der Sb-Spezies für die vorliegende Oxidationsstufe und den Grad des Fortschreitens der Hydrolysereaktion. Abb. 4 zeigt ein derartiges Zustandsdiagramm. Im neutralen Bereich ist Antimon wenig mobil, wobei es in den sauren ($\text{pH} \leq 2,7$) und alkalischen Bereichen ($\text{pH} \geq 8,3$) mit seiner Mobilität i. d. R. stark zunimmt (ATSDR 1992).

Für das eingesetzte Kaliumantimonat wird die berechnete Löslichkeit im aquatischen Milieu in Tab. 1 dargestellt. Beschränkt wird diese Löslichkeit durch die im Grundwasser auftretenden Natrium- und Kaliumionen (vgl. AMME 1997, GMELIN 1967). Mit Calcium (Ca)-, Barium (Ba)-, Silber (Ag)-, Quecksilber (Hg)- und Cu-Ionen bilden sich schwerlösliche Antimonatsalze (GMELIN 1949). Die schwache Antimonat-Komplexverbindung $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ dissoziiert leicht zu SbO_3^- und zum kationischen Antimon(V)oxid SbO_2^+ (Abb. 5).

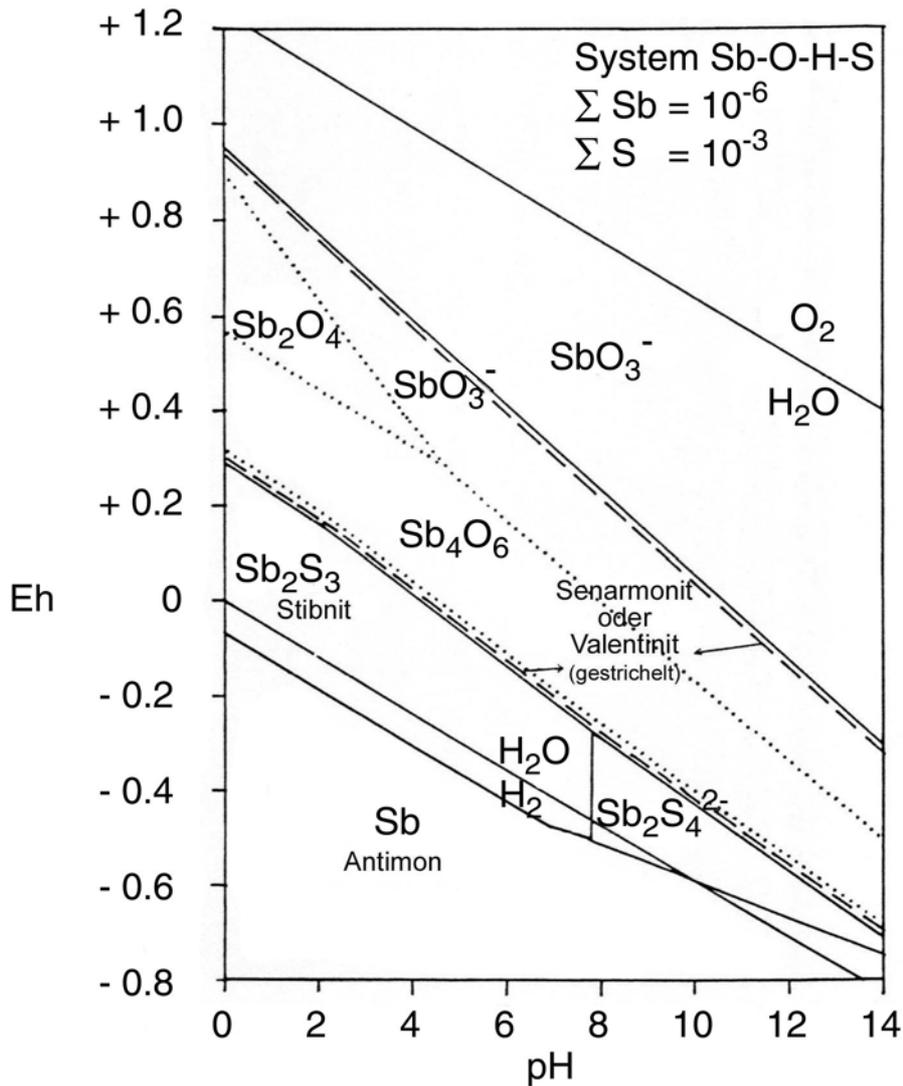


Abb. 4: Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für das Antimon-System Sb-O-H-S in wässriger Lösung (Aktivität von Antimon $\Sigma \text{Sb} = 10^{-6}$ M) (VINK 1996).

Tab. 1: Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Sb(V)-Verbindungen in wässriger Phase aus folgenden Literaturangaben: (1) AMME (1999), (2) GMELIN (1938) und (3) GMELIN (1949).

Mineralspezies	Summenformel	Löslichkeit [g/L]	Löslichkeitsprodukt [log]
Kaliumantimonat	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	28,12	- 1,942 ⁽²⁾
Kaliumtriantimonat	$\text{K}_2\text{HSb}_3\text{O}_9 \cdot 6,11 \text{H}_2\text{O}$	0,629	- 16,241 ⁽²⁾
Antimon(V)oxid	Sb_2O_5	1,86 (bei pH 2)	- 12,48 ⁽³⁾
Calciumdiantimonat-hexahydrat	$\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,1127	- 10,567 ⁽¹⁾

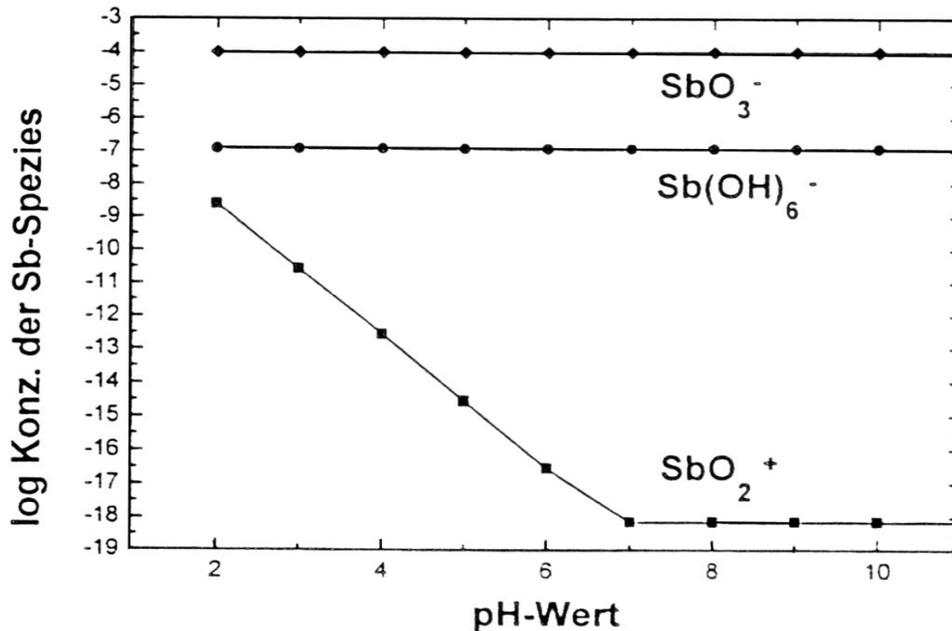


Abb. 5: Berechnete Speziesverteilung von Sb(V) im aquatischen Milieu als Funktion des pH-Wertes für eine Konzentration 10^{-4} M (AMME 1999).

Da die Redoxbedingungen die Art der Spezies bestimmen, dominieren unter natürlichen Bedingungen die Spezies der Antimonate Sb(OH)_6^- und Sb(OH)_5 sowie die polymeren Hydroxidverbindungen (ATSDR 1992, AMME 1997). Im sauren Bereich bzw. im Kontakt mit CO_2 fällt aus diesen Antimonat-Lösungen das feste Antimon(V)oxid Sb_2O_5 aus (AMME 1999). Diese Verbindung ist nach VINK (1996) kein natürliches Mineral. Insgesamt gilt damit, dass Antimon der Sb(V)-Spezies unter natürlichen Bedingungen anionisch auftritt und zum SbO_3^- und SbO_2^+ dissoziieren kann (AMME 1999, STRÄHLE & SCHWEDA 1995).

DOC

Laut Definition werden bei DOC ("dissolved organic carbon") nur Partikel betrachtet, die einen $0,45 \mu\text{m}$ Filter passieren können (Abb. 6).

Das DOC-haltige Wasser stammt aus dem Dachauer Moos in der Nähe von Graßlfing (Gemeinde Olching, Landkreis Fürstentfeldbruck), 17 km nordwestlich von München. Ausgewählt wurde ein Torfstich, der junge Huminstoffe mit oberflächennahem Grundwasser in gleichbleibender Zusammensetzung und ausreichend hoher DOC-Konzentration für die anstehenden Untersuchungen zur Verfügung stellt. Dabei konnten folgende physikalischen Parameter bestimmt werden:

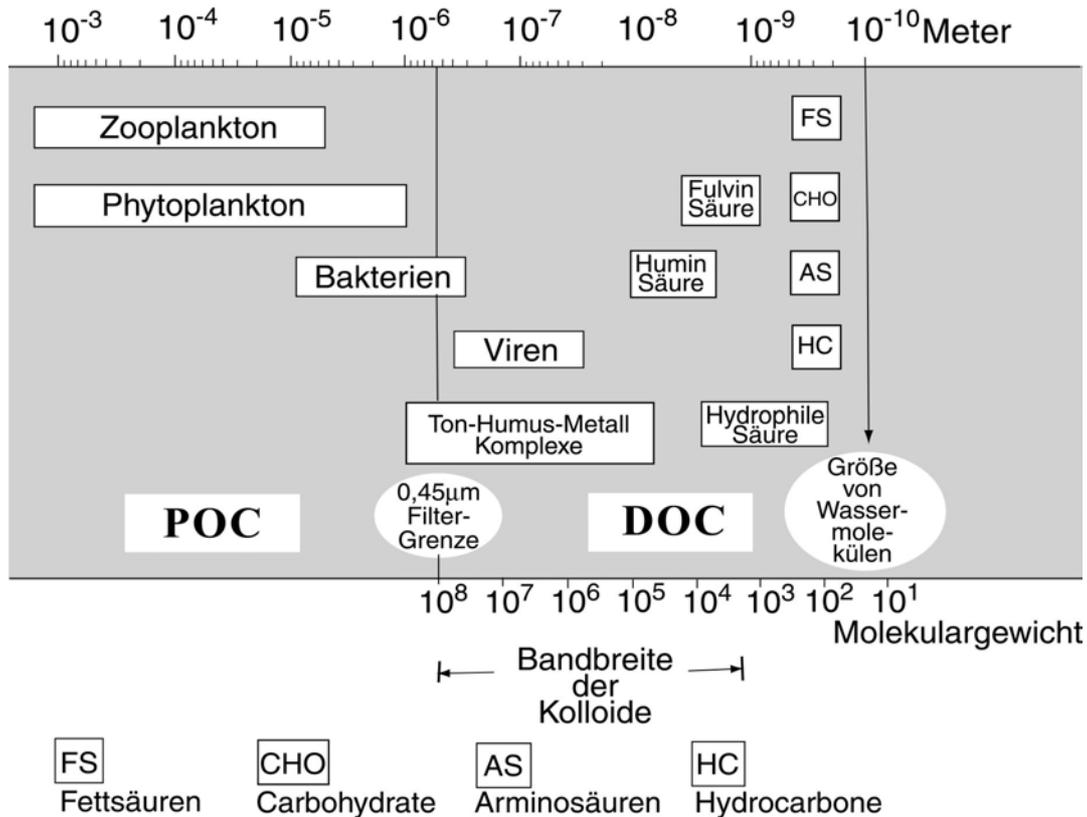


Abb. 6: Größenverteilung des gelösten DOC und partikulärem POC in natürlichen Wässern (THURMAN 1985).

Der pH-Wert des DOC-Wassers betrug 7,3 bei 22° C, die Leitfähigkeit 281 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und der Sauerstoffgehalt 8,8 mg/L. Die DOC-Konzentration wurde mit dem TOC-Analysator zu 28,14 bzw. 29,5 mg C/L gemessen.

Gelöste Huminstoffe wie Huminsäuren (HA) und Fulvinsäuren (FA) bilden bei pH-Werten zwischen 6-8 Anionen, die von einer Hydrathülle umgeben sind. Huminstoffe dienen als Protonendonatoren und treten mit einem Anteil von 40 % am gesamten DOC in vielen Oberflächengewässern auf (SCHNITZER & KHAN 1978, THURMAN 1985). Aus diesen Eigenschaften der Huminstoffe resultieren ihre hohen Wasserlöslichkeiten, ihre große Mobilität im Aquifer, die Pufferkapazität der assoziierten Säuren und die Fähigkeit Bindungsplätze für Schwermetalle zur Verfügung stellen zu können.

Das eingesetzte DOC besteht nach WOLF et al. (1996) zu etwa 40 % aus Huminstoffen. Diese wiederum setzen sich zu etwa 90 % aus FA und zu ca. 10 % aus HA zusammen.

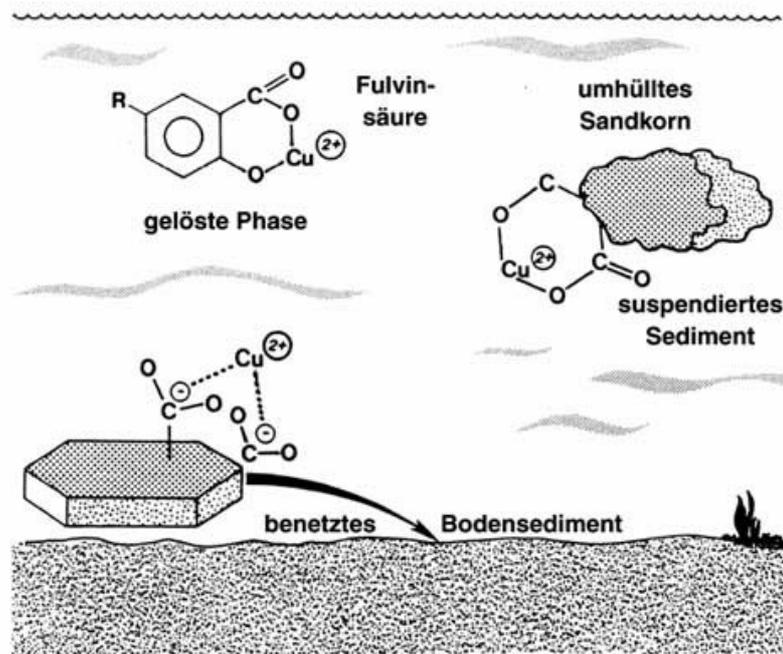


Abb. 7: Komplexbildung von Cu^{2+} -Ionen durch DOC (FA, HA) im Sediment und in der gelösten aquatischen Phase eines Porengrundwasserleiters (in Anlehnung an THURMAN 1985).

Bei den durchgeführten Laborversuchen mit DOC entspricht demnach einer Impfkonzentration von 29,5 mg C/L einem Gehalt von 21,2 mg C/L an Fulvinsäure. Das Molekulargewicht dieser Fulvinsäure wurde von WOLF et al. (1999b, 2001) auf etwa 750 g/mol abgeschätzt. Die zugehörige Komplexbildungskonstante von Kupfer wurde mit 5,9 bestimmt (WOLF et al. 1999b).

Mit seinem charakteristisch sorptiven Verhalten an der Sedimentoberfläche kommt DOC (FA, HA) eine große Bedeutung insbesondere beim Transport von hydrophoben Schwermetallen zu (Abb. 7). Voraussetzung dabei ist jedoch, dass sich diese schnell genug an DOC (FA, HA) anlagern.

EDTA

Bei den Remobilisierungsversuchen in Kap. 5.2 wird außerdem der starke synthetische Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure als $\text{Na}_2\text{-EDTA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Charakteristisch für EDTA ist seine hohe Löslichkeit im neutralen Bereich, die bei 100 g/L liegt (MERCK 2001). Gemäß den Herstellerangaben beträgt sein Molekulargewicht 372,24 g/mol und der Schmelzpunkt liegt bei 244-246°C (Kristallwasserabgabe). Die schwache EDTA-Säure

(pK_S -Wert 4-5 bei 20 °C, MERCK 2001) bildet mit SM-Ionen stabile Chelatkomplexe, wobei die Stabilität mit steigender Wertigkeit und Anzahl der Chelatringe zunimmt. EDTA besitzt die Koordinationszahl 6 und ist zwei- oder mehrzählig. Dabei wird Cu^{2+} pseudooktaedrisch von vier Sauerstoffatomen (O) und zwei Stickstoffatomen (N) umgeben (Abb. 8).

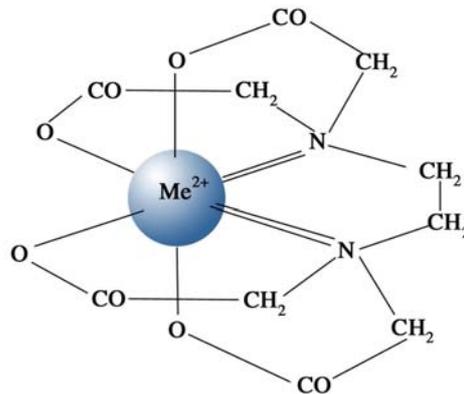


Abb. 8: Räumlicher Aufbau eines EDTA-Metall-Komplexes (MERZ et al. 1996).

Die Komplexierung von Kupfer ist ein rascher Prozess mit spontaner Reaktionskinetik und erfolgt durch intramolekulare Umlagerung: H^+ -Ionen der nicht neutralisierten Carboxylgruppen lagern sich an die Stickstoffatome an. Dabei entsteht nach ATKINS (1982) eine Betailstruktur, die in neutraler bzw. basischer Lösung mit zweifach positiv geladenen Kationen M^{2+} einen 1:1 Komplex bilden und zwei H^+ -Ionen frei werden lässt. Das Migrationsverhalten von Cu-EDTA ist nahezu nicht-reaktiv, wobei die SM-Mobilität von der sich jeweils bildenden EDTA-Spezies im natürlichen Wasser abhängt. Unter natürlichen Bedingungen ist EDTA sehr schwer biologisch abbaubar (ALDER et al. 1990, FRIMMEL et al. 1989, MEANS et al. 1980). Es konnte jedoch ein abiotischer, photochemischer Abbau nachgewiesen werden (KARI & GIGER 1995a, KARI et al. 1995b, XUE et al. 1995). LORENZ (1997) quantifiziert diesen auf ca. 30 % bei einer Adaptionszeit von 40 Tagen.

2.2 Vorkommen, Verwendung und Verbreitung von Kupfer und Antimon

Kupfer

Der mittlere Kupfergehalt innerhalb der ersten 16 km der kontinentalen Kruste beträgt 0,007 % (rund 35 mg Cu/kg) (RÖMPP 1989). In der Natur ist das mineralische Kupfer weit verbreitet und kommt in Form von Oxiden, Sulfiden, Carbonaten und Chloriden vor. Die Kupfergewinnung erfolgt meist aus sulfidischen Erzen (Kupferkies, Buntkupfererz, Cubanit und Kupferglanz). Hauptsächlich ist Kupfer mit Eisen assoziiert und tritt häufig mit Oxiden und basischen Carbonaten auf, wie es der Fall bei Malachit und Rotkupfererz ist. Der Weltverbrauch an Raffinade belief sich 1987 auf 10,43 Mio. t, davon wurden allein in Deutschland insgesamt 987.000 t verbraucht; dieser Verbrauch wird zu einem erheblichen Teil durch Wiedergewinnung gedeckt (KORTE 1992, RÖMPP 1989).

Kommerzielle Verwendung finden Kupfer und seine Verbindungen durch ihre leichte Verformbarkeit und gute Wärmeleitfähigkeit in der Elektrotechnik, in Heizungs- und Kühlungsanlagen (Rohr, Kessel), in der metallverarbeitenden Industrie sowie in der Produktion von Viskose und Pigmenten. Dadurch, dass Kupfer leicht oxidierbar und sehr reaktionsfähig ist, kann es als idealer Katalysator sowie in der Pyrotechnik eingesetzt werden. Eine weite Verbreitung hat Kupfer zudem in Schädlingsbekämpfungsmitteln (Pestizide), im Einsatz gegen Pilze (Fungizide), Algen (Algizide) und Weichtiere, beim Wein- und Hopfenanbau sowie in Viehfuttermitteln (CuSO_4), wo Kupfer zur Beschleunigung des Wachstums eingesetzt wird (GRASSMANN 1993).

Kupfer wird durch die oben beschriebenen anthropogenen Aktivitäten in großen und geogen in kleinen Mengen durch Verwitterungsprozesse freigesetzt. Es trägt zu einem erheblichen Anteil zu den atmosphärischen Belastungen bei und kommt in den Altlasten der Industrieländer vor. Kupfer kommt zudem diffus verteilt in organischen und anorganischen Sedimenten und Böden vor und wird zu 97 % über den Niederschlag transportiert. RUPPERT (1987) konnte in Waldböden des bayerischen Tertiärhügelland 15 mg Cu/kg feststellen, was aus Immissionen herrührt. Durch Emissionen des Kfz-Verkehrs können bis in maximal 10-20 m Entfernung von den Verkehrswegen, d. h. im Spritzwasserbereich, erhöhte Cu-Konzentrationen gemessen werden (RUPPERT & JONECK 1988). Zudem kann Kupfer auch in höherem Maße mit dem Klärschlamm, Gülle und Abwasser Äcker und das Grundwasser erreichen. Die meisten

überhöhten Gehalte von Cu^{2+} in Böden stammen von der galvanischen und chemischen Industrie.

Antimon

Im Gegensatz zum Kupfer besteht die oberste Erdkruste nur zu 10^{-4} Gew.-% (0,3 μg Sb/kg) aus Antimon, d. h. es ist seltener als einige Seltene Erden, aber häufiger als Edelmetalle (RÖMPP 1989). Analog zu Arsen kommt Antimon in der Natur in Form von Antimonsulfiden, Metallantimoniden und Antimonoxiden vor (Tab. 2). Dabei ist das verbreitetste Mineral das Antimonerz Grauspießglanz, dessen Zersetzungsprodukt der Weißspeißglanz ist.

Tab. 2: Natürlich vorkommende Sb-Mineralerale (HOLLEMANN & WIBERG 1985).

Gruppe	Mineralname	Summenformel
<u>Antimonsulfide</u>	Grauspießglanz/ Antimonglanz/ Antimonit/ Stibnit	Sb_2S_3
	Stephanit/ Melanglanz/ Sprödglererz	Ag_5SbS_4
<u>Metallantimonide</u>	Breithauptit	NiSb
	Dykrasit/ Antimonsilber	Ag_3Sb
<u>Antimonoxide</u>	Bystroemit	MgSb_2O_6
	Cervantit	Sb_2O_4
	Rotspeißglanz/ Kermesit/ Pyrostibit/ Antimonblende	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$
	Tripuyit	FeSb_2O_6
	Weißspeißglanz/ Valentinit/ Antimonblüte/ Senarmontit	Sb_2O_3

Das Metalloid Antimon erreicht über verschiedene Industriezweige (Kohle-, Abfallverbrennung, Altlasten, Pigment-, Keramik-, Glas-, pharmazeutische- und Halbleiterindustrie-Produktion von Galium-Antimonid) das Abwasser und infiltriert in das Grundwasser. Sb-Emissionen können sich aus dem Rösten von Antimonerzen und dem Zigarettenrauch ergeben. Es ist Bestandteil in verschiedenen Metalllegierungen, Plastik, Papier, Farbstoffen und Textilien. Weitere Verwendung findet Antimon in der Solartechnik, als Legierungsbestandteil für Bleiakkus, als Lager- und Elektrodenmetall, bei der Munitionsherstellung und in Flammschutzmitteln (Zündhölzer, bengalische Feuer) (VEHLOW et al. 1997). Antimon (Kaliumantimon-tartrat- früher Natrium-Stibogluconat) wird auch als Therapeutikum gegen parasitäre Tropenkrankheiten eingesetzt (HERWALDT & BERMAN 1992).

Die Weltproduktion beträgt etwa 70.000 t/a und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie jene von Titan und Uran (MERIAN 1984). Jährlich werden 10.000-15.000 t durch Kohleverbrennung und durch Altlasten freigesetzt, wovon 7.000 t durch Flüsse ins Meer verfrachtet werden. In der Umgebung von Schießplätzen, Stadt, Kohleindustrie, Goldminen und Blei- sowie Kupferschmelzereien findet man vermehrt Antimonbelastungen. Es konnten z. B. in der Schweiz bereits in den Kugelfängen von Schießplätzen insgesamt 20 t Blei in Kombination mit 1,4 t Antimon festgestellt werden, die durch SM-Verlagerungen akute Grundwasserschäden hervorrufen (mündl. Mitteilung JOHNSON). Auch FAHRENHORST (1993) konnte für Wurf-tauben-Schießplätze in der Nähe von Münster das 15-fache der zulässigen Menge an Antimon feststellen.

Antimonverbindungen werden schließlich auch durch geochemische Prozesse wie der Gesteinsverwitterung oder durch anthropogene Quellen freigesetzt und über den Luftpfad (Antimonverarbeitung, Kohleverbrennung und Kraftfahrzeugverkehr) und die Bodenzone ins Grundwasser eingetragen. In Luftschwebeteilchen ist Antimon gegenüber der Erdkruste um Faktoren von bis zu 3.000 angereichert (FÖRSTNER & WITTMANN 1983).

Im Anhang B1 befindet sich eine Übersicht zu den mittleren Gehalten von Kupfer und Antimon in verschiedenen Umweltkompartimenten. Für die Luft wird bei Kupfer eine Spannweite von 10-500 ng Cu/m³ und bei Antimon von 0,0017-63 ng Sb/m³ angegeben, wobei für Europa Zentralwerte von 340 ng Cu/m³ bzw. 8 ng Sb/m³ gelten (ALLOWAY 1999). Es werden für Böden durchschnittliche Cu-Konzentrationen von rund 20–30 µg Cu/kg vorgefunden.

Für Gesteine können generell Gehalte für Kupfer zwischen 4-90 mg Cu/kg und für Antimon < 0,3-0,7 mg Sb/kg angegeben werden. Dabei ist festzustellen, dass im hiesigen humiden Klima die Schwermetallgehalte ausschließlich vom Ausgangsgestein beeinflusst werden. Mit wachsenden Gehalten an Tonmineralen, Glimmern und Plagioklasen nehmen auch die Grundgehalte von Kupfer zu, wobei Quarze und Carbonate Cu-Kontaminationen verdünnen können (RUPPERT 1987).

DOC

Hauptquellen von DOC sind neben den bereits erwähnten Mooren (Torfstich) auch die Humusauflage (Streuhorizont) und Braunkohlen in Sedimenten, Braunkohlewässer; weniger tra-

gen die Stoffwechselprodukte von Organismen bei. Nach MC MAHON & CHAPELLE (1991) wird das hochmolekulare DOC letztlich mikrobiell und über mehrere Zwischenstufen zum energetisch niedrigeren CO₂ abgebaut. LEENHEER et al. (1974) stellt für unbelastete Grundwasser DOC-Werte unter 2 mg C/L fest, wobei die Mittelwerte bei rund 0,7 mg C/L liegen.

Der DOC-Gehalt nimmt mit der Tiefe des Bodenprofils bis zum Grundwasser ab, wobei der TOC-Gehalt von den grob- zu feinkörnigen Sedimenten zunimmt. Diese liegen beispielsweise in Quartären Kiesen/Sanden im Bereich von 0,008-1,88 Gew. %, in Silten bei 1,4 Gew. % und in Tonen bei 5,2 Gew. % (MATTHESS 1984). In den klastischen Sedimenten wurden diese für Carbonate im Bereich von 0,15-0,5 Gew. % und für Sandsteine bei 0,04-0,42 Gew. % nachgewiesen (WEDEPOL 1978).

Weitere Ausführungen über die Senken, Verfügbarkeit und Verbreitung von DOC im Grundwasser werden in den Arbeiten von BUCKAU et al. (2000), FRIMMEL 1998, GEYER (1993) und SEILER (1996) beschrieben.

EDTA

EDTA wird hauptsächlich in der Metallverarbeitung und Galvanotechnik (30 %) sowie bei Wasch- und Reinigungsmitteln und der Photoindustrie (jeweils zu 20 %) eingesetzt (MERZ et al. 1996). Außerdem findet der synthetische Komplexbildner Verwendung in der Textilindustrie (10 %) sowie in der Papierverarbeitung (5 %).

EDTA gelangt mit Abwässern in Oberflächengewässer (Flüsse, Seen). Der Hintergrundgehalt in Oberflächengewässern liegt nach BROWN & LESTER (1979) zwischen 6-640 µg C/L, nach FÖRSTNER & MÜLLER (1974) bei 100 µg C/L und im Trinkwasser aus dem Ruhrtal wurden 10-45 µg C/L nachgewiesen (DIETZ 1987).

Da EDTA persistent ist, kann es ungehindert Grund-, Oberflächenwasser und Kläranlagen passieren. Folglich ist es schwer aus dem Sediment-/Grundwasser-System eliminierbar. Daher ist es wichtig, Ersatzstoffe für EDTA z. B. in Waschmitteln zu finden. Der Grenzwert für EDTA liegt nach der TVO (1990) bei 10 µg/L.

2.3 Umweltrelevanz von Kupfer, Antimon, DOC und EDTA

Kupfer

Kupfer ist für Menschen, höhere Tiere und einige Pflanzen ein essentielles Spurenelement und wird im Stoffwechsel benötigt. Die hohe Akkumulation von Kupfer in den obersten Sedimentschichten (s. Kap. 5.3) kann besonders zu einer toxischen Gefahr für flachwurzelnde Pflanzen (z. B. Getreide, Kartoffeln) werden. Oberflächengewässer sind wegen des Erosionseintrags und durch sauren Regen gefährdet, da Kupfer ein starkes Pflanzen- und Fischtoxin ist. DELAS (1967) nennt für sandige Böden, deren pH-Wert unterhalb von 6 liegt, 25 µg Cu/kg als Grenze der Toxizität (z. B. Weinanbau).

In hohen Dosen wirkt Kupfer gesundheitsschädlich bzw. toxisch. Gelöste Kupfersalze sind ab 0,02 mg Cu/L stark gewässerschädigend; davon sind insbesondere Bakterien, Algen, Krebse und Fische betroffen (LEWANDOWSKI et al. 1997). Kleinkinder können sich beim Genuss von kupferhaltigem Wasser Kupfervergiftungen (Leberzirrhose) zuziehen. Für Erwachsene sind Spuren von Kupfer (z. B. durch Kupferleitungen) im Trinkwasser in der Regel wenig bedenklich und machen sich weit unterhalb der Schädlichkeitsgrenze bereits durch ihren bitteren Geschmack bemerkbar. Gemäß LEWANDOWSKI et al. (1997) können Kupfergehalte in Milligramm-Mengen Erbrechen und Durchfall sowie in Gramm-Mengen Übelkeit, Krämpfe und Schweißausbrüche hervorrufen. Doch auch Kupferarmut kann Schäden beim Menschen wie z. B. beim Wachstum, im Skelett und in Gefäßen hervorrufen und bei Pflanzen wichtige Enzymsysteme stören (MERIAN 1984). Nach Arbeiten der WHO benötigt der erwachsene Mensch täglich Kupfer von 0,03 mg Cu/kg Körpergewicht, Kinder sogar bis zu 0,08 mg Cu/kg.

Trotz der großen Umweltrelevanz von Kupfer existiert bisher noch kein Grenzwert für Trinkwasser, sondern nur ein den WHO-Empfehlungen angepasster Richtwert. Gemäß dem Konzentrations-/Speziesverhältnis wurde der offizielle Richtwert für Kupfer mit 3 mg Cu/L festgelegt (TVO 1990). Gemäß der neuen Trinkwasserverordnung, die im Jahr 2003 in Kraft tritt und weitgehend der bestehenden EU-Trinkwasserrichtlinie von 1998 entspricht, soll dieser auf einen Grenzwert von 2 mg Cu/L (bei einem pH-Wert < 7,4) im Versorgungsbereich (z. B. Hausinstallationen) verschärft werden (TVO 2003). Für den Boden wurde ein Grenzwert von 100 mg/kg festgelegt (KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG 1989).

Das hier verwendete Kupfernitrat ist gesundheitsschädlich und wird in die Giftklasse 3 eingestuft.

Antimon

Antimon und seine Verbindungen sind giftig und gesundheitsschädlich, wobei die dreiwertige Spezies die fünfwertige in ihrer Toxizität übersteigt. 0,1 g Kalium-Antimon-Tartrat (Brechweinstein) kann für den Menschen bereits tödlich wirken. Antimon(V)oxid gilt als kanzerogen, wobei die letale Dosis beim Menschen bei etwa 100 mg Sb/kg liegt (MERIAN 1984). Diese toxische Wirkung beruht auf der Schädigung von inneren Organen (Lungenödeme, Leberzirrhose, Niereneffekte, Herz-Kreislauf), des Knochenmarks und auf der Hämolyse (Abtrennung der roten Blutkörperchen) (MERIAN 1984). Danach nimmt die Toxizität in der Reihenfolge Antimon(III)-sulfid, Antimon(V)-sulfid, Antimon(III)-oxid und Antimon(V)-oxid ab.

Im Gegensatz zu Kupfer existiert für Antimon gemäß der Trinkwasserverordnung (1990) ein Grenzwert für den Trinkwasserbereich, der bei 0,01 mg Sb/L festgelegt worden ist. Dieser soll mit der Einführung der neuen TVO (2003) auf 0,005 mg Sb/L gesenkt werden. Weitere gültige Regelwerke und Verordnungen für Kupfer und Antimon sind im Anhang B1 zusammengestellt. Das hier verwendete Kaliumantimonat gilt als umweltgefährlich und wird in die Giftklasse 2 eingestuft.

DOC

Generell weisen alle Huminstoffe eine hohe Persistenz auf (DVWK 1988). Durch seine Eigenschaft als natürlicher Komplexbildner besitzt DOC die Fähigkeit u. a. schwerlösliche bzw. stark sorptive Giftstoffe wie z. B. SM, Radionuklide sowie Xenobiotika (Pestizide, Herbizide) freizusetzen und bis in die Grundwasserzone zu transportieren. Das Gefahrenpotential und die damit verbundenen Synergieeffekte lassen sich, hinsichtlich ihrer Komplexität und Nachhaltigkeit bisher nur qualitativ abschätzen.

EDTA

Nach MERCK (2001) wird EDTA der Giftklasse 4 und der WGK 2 zugeordnet und gilt somit als gesundheitsschädlich. Die biologische Wirkung von EDTA auf Bakterien und Fische ist eine entgiftende (KARI & GIGER 1995a). Durch sein nicht-reaktives Verhalten hat es eine hohe Umweltrelevanz.

3 DER TRANSPORT VON SCHWERMETALLEN IM PORENGRUNDWASSERLEITER

Im folgenden Kapitel wird auf die Prozesse detailliert eingegangen, die beim Stofftransport im Porengrundwasserleiter auftreten können (vgl. MATTHESS 1990). Dabei werden die hydraulischen Eigenschaften der vier durch diese Arbeit untersuchten Aquifersysteme und die Wechselwirkungen des Grundwassers mit der jeweiligen Aquifermatrix besonders hervorgehoben. Die Prozesse des Grundwasserflusses lassen sich durch die hydraulischen Größen der Durchlässigkeit und der effektiven Porosität, jene des Stofftransports durch die Konvektion, die hydrodynamische Dispersion und die Sorption beschreiben.

3.1 Stofftransport im Grundwasser

Der Stofftransport in der gesättigten Zone poröser Medien wird im Wesentlichen von der Konvektion, der hydrodynamischen Dispersion, der Sorption und den physikalischen, chemischen und mikrobiologischen Prozessen an der Grenzfläche fest/flüssig gesteuert (BEAR 1972).

Die **Konvektion** beschreibt den Grundwasserfluss mit dem Stoffe nicht-reaktiv transportiert werden. Konzentrationsänderungen aufgrund konvektiver Bewegungen des Grundwassers lassen sich wie folgt beschreiben (Gl. 1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_a \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit C:	Konzentration des Tracers in Wasser	[mol · m ⁻³]
v _a :	mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers	[m · s ⁻¹]
x:	Fließstrecke	[m]
t:	Zeit	[h]

Dabei wird die Abstandsgeschwindigkeit v_a gemäß dem Darcy-Gesetz für laminare Strömungen folgendermaßen definiert (Gl. 2) (HÖLTING 1996):

$$v_a = \frac{v_f}{n_{\text{eff}}} = \frac{k_f \cdot I}{n_{\text{eff}}} = \frac{Q}{F \cdot n_{\text{eff}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit	v_f :	Filtergeschwindigkeit des Wassers	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
	n_{eff} :	effektive Porosität	[-]
	k_f :	Durchlässigkeitsbeiwert	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
	I :	hydraulischer Gradient	[%]
	Q :	Durchflussmenge	$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$
	F :	Querschnitt	$[\text{m}^2]$

Die **hydrodynamische Dispersion** beschreibt die Ausbreitung eines Stoffes längs und quer zur Grundwasserfließrichtung (Abb. 9). Man fasst hiermit die beiden Teilprozesse der **molekularen Diffusion** und der **hydromechanischen Dispersion** im engeren Sinne zusammen (BEAR 1961).

Ursachen für die **hydromechanische Dispersion** sind nach ISENBECK-SCHRÖTER (1995) heterogene Strömungsgeschwindigkeiten im Mikrobereich. Die mathematische Beschreibung erfolgt durch den longitudinalen (D_L) und transversalen Dispersionskoeffizienten (D_T) (Gl. 3, 4,) (SCHEIDEGGER 1960, 1961):

$$D_L = \alpha_L \cdot v_a^b \quad (\text{Gl. 3})$$

mit	D_L :	longitudinaler Dispersionskoeffizient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
	α_L :	longitudinale Dispersivität	[m]

und $D_T = \alpha_T \cdot v_a^b \quad (\text{Gl. 4})$

mit	D_T :	transversaler Dispersionskoeffizient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
	α_T :	transversale Dispersivität	[m]

Die Größen α_L und α_T werden als longitudinale und transversale Dispersivität bezeichnet, wobei die erstere um ein bis zwei Größenordnungen größer ist (ISENBECK-SCHRÖTER 1995, KÄSS 1992, KLOTZ 1973, 1982) als die transversale Dispersivität.

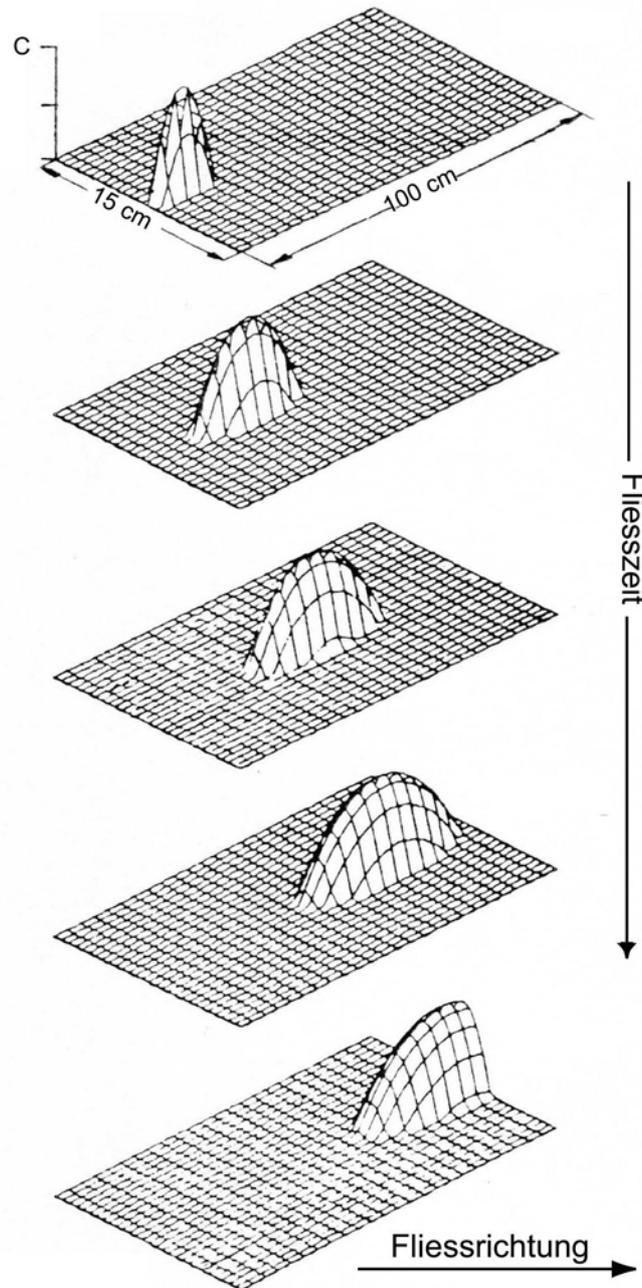


Abb. 9: Ausbreitungsverhalten eines Schadstoffes wie z. B. Kupfer und Antimon in Abhängigkeit von der Fließstrecke innerhalb eines Säulenquerschnitts (SCHRÖTER 1983).

Nach SEILER (1985) treten unter Geländebedingungen in ungleichförmigen Kiesen longitudinale Dispersivitäten von größer als 1 m auf; diese Werte liegen deutlich über den Werten der Laborversuche. Die Größe b befindet sich nach Laboruntersuchungen zwischen 1,0 und 1,2 und wird i. d. R. bei der longitudinalen Dispersion gleich 1 gesetzt (KLOTZ 1982). Nach Laborversuchen von BERTSCH (1978) variiert das α_L/α_T -Verhältnis im Bereich 1:5 bis 1:20. Der Fehlerbereich für die Verteilung der hydrodynamischen Dispersivität im Laborversuch liegt bei $\pm 0,02$ (mündl. Mitteilung KLOTZ).

Die **molekulare Diffusion** ist ein Vermischungsprozess von festen, flüssigen oder gasförmigen Teilchen, hervorgerufen durch die Brown'sche Molekularbewegung (DEGEN & HASENPATT 1988, EINSTEIN 1906). Für stationäre Fließbedingungen kann der diffusive Stofffluss durch ein homogenes Medium anhand dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben werden (Gl. 5) (FICK 1855):

$$J = D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit J :	Stofffluss pro Zeiteinheit	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
C :	Konzentration des Tracers in Wasser	[mol · m ⁻³]
D _m :	molekularer Diffusionskoeffizient	[m ² · s ⁻¹]

Für den instationären Zustand gilt das 2. Fick'sche Gesetz (Gl. 6) (CRANK 1975):

$$J = D_p \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Gl. 6})$$

mit D _p :	Porendiffusivität	[m ² · s ⁻¹]
----------------------	-------------------	-------------------------------------

Der Verdünnungsprozess im homogenen porösen Medium heißt Mikrodispersion, im heterogenen Bereichen, wo größere Durchlässigkeitsunterschiede auftreten, Makrodispersion.

Die Peclet-Zahl beschreibt das Verhältnis des Stofftransports zwischen der Konvektion und der hydromechanischen Dispersion und wird für die Modellrechnungen in Kap. 3.3 herangezogen werden (Gl. 7):

$$Pe = \frac{v_a \cdot x}{D_L} = \frac{x}{\alpha_L} = \frac{1}{P_D} \quad (\text{Gl. 7})$$

mit Pe:	Peclet-Zahl	[-]
	P _D : Dispersionsparameter	[-]

Kolloide haben eine Partikelgröße von 10^{-6} - 10^{-9} m (Abb. 6) und besitzen deswegen hohe spezifische Oberflächen (RUSSEL et al. 1989). Neben einigen anorganischen Kolloiden besitzen vor allem organische Kolloide ein sehr starkes Sorptionsvermögen, wie z. B. diejenigen des DOC (SCHACHTSCHABEL 1940). Nach STUMM (1993) wird die Einteilung zwischen einer Lösung und kolloidalen Suspension bei einem Äquivalentdurchmesser von 10^{-9} m vollzogen. Außerdem stellen nach ihm Kolloide Sorptionssenken für Schadstoffe aller Art dar und sind im DOC aufgrund ihrer zahlreichen funktionellen Gruppen ein bevorzugter Bindungspartner. An Partikel gebundene Stoffe werden teilweise sogar schneller als ein nicht-reaktiver Tracer durch den Aquifer transportiert, wenn endosmotische Effekte in Kapillaren oder ein Größenausschluss-Effekt hinzukommen (GRAF et al. 2002). Danach ist bekannt, dass Metalloxide sehr gut an SiO_2 -Kolloiden sorbieren können und somit in einem „Huckepack-Verfahren“ transportiert werden. Außerdem werden gleichgroße Hämatit-Kolloide in einem Silicatsand sofort und nahezu irreversibel sorbiert, da Hämatit bei einem pH-Wert von 7 bereits eine nennenswerte positive Ladung aufweist.

Die Kolloidforschung betrachtet folgende Faktoren (CORAPCIOGLU & JIANG 1993):

- Art
- Verfügbarkeit
- Menge an Kolloiden
- Transport im Grundwasser.

Hieraus sollen die Auswirkungen des kolloidalen Transports von Schwermetallen auf die Biosphäre bzw. das aquatische System abgeschätzt werden. Eine Reihe von Arbeiten haben detailliert die Transportmechanismen von Kolloiden im Grundwasser untersucht (BAUMANN et al. 1997, EINSIEDL 2000, HOFMANN 1998, KLOTZ 2001, LANG & AMME 1998, SCHÄFER 1998).

3.2 Sorptionsmechanismen an der Sediment-/Grundwasser-Phasengrenze

3.2.1 Physikochemische Sorptionsmodelle

Bei der Betrachtung oberflächenaktiver Prozesse spielen vor allem die an der Oberfläche von Feststoffen ablaufenden Anlagerungs- und Aufnahmeprozesse eine große Rolle.

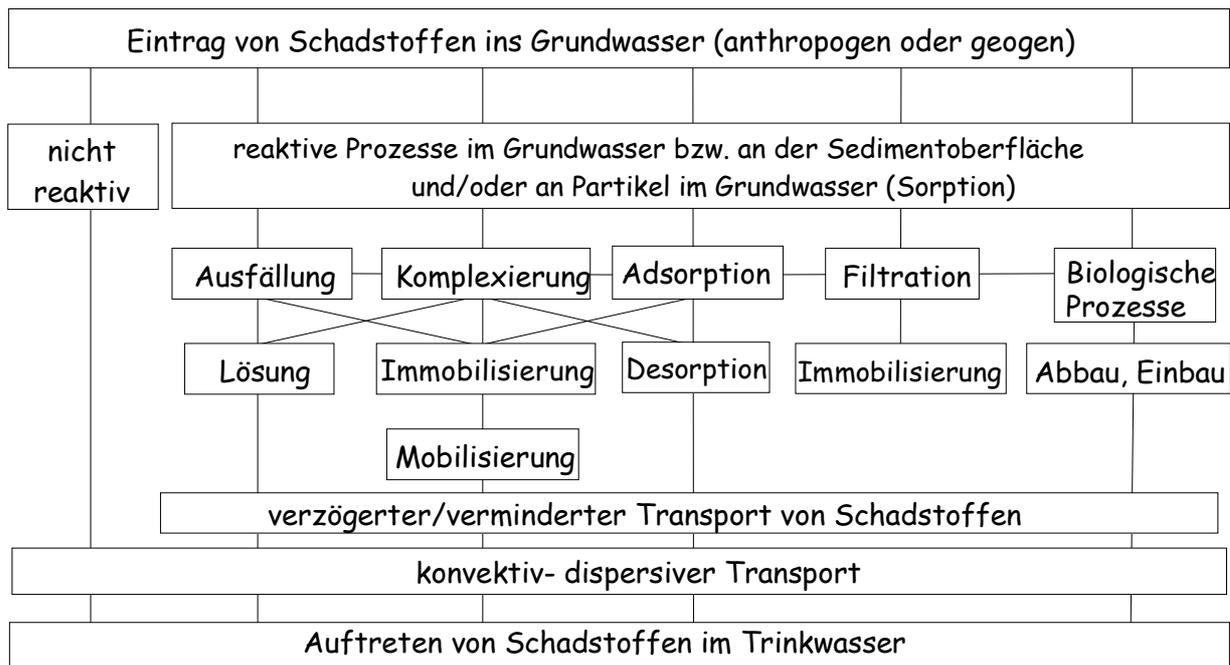


Abb. 10: Übersicht der physikochemischen Prozesse, die bei einer Kontamination ins Grundwasser stattfinden und das Transportverhalten steuern (abgeändert nach MÜLLER 1998a).

Im folgenden sollen unter dem Sammelbegriff Sorption die möglichen Wechselwirkungen von Metall-Ionen mit Tonmineralen, Eisenoxiden, -hydroxiden, Carbonaten sowie Huminstoffen wie z. B. Adsorption, Ionenaustausch, Ausfällung, Mitfällung, die organische Kolloidfiltration, die Komplexbildung und der diadoche Einbau zusammengefasst werden.

Aufgrund der hohen Komplexität der physikochemischen Wechselwirkungen in inhomogen geogenen Sedimenten können dort potentiell alle diese Prozesse auftreten, weshalb die wichtigsten in den nächsten Kapiteln detailliert beschrieben werden. Diese gesamten Betrachtungen werden unterhalb der Löslichkeiten der SM-Spezies gesehen. Abb. 10 gibt einen Überblick über diese verschiedenen Einzelprozesse, die bei Stoffeinträgen in Aquifersysteme auftreten und das Migrationsverhalten der Schwermetalle steuern und somit beeinträchtigen können.

Danach kann die Migration von reaktiven Schadstoffen im Aquifer durch hydraulische Eigenschaften des aquatischen Systems sowie durch dessen chemisches und physikalisches Adsorptionsvermögen der Schadstoffe beschrieben werden (vgl. SONTHEIMER et al. 1985). Während der Grundwasserpassage können zudem auch biologische Transformationen wie z. B. Abbau-, Absterbe-/Vermehrungs- und Volatisierungsprozesse stattfinden, außerdem auch der

Zerfall von Isotopen, der hier jedoch nicht vorkommt und daher nicht weiter betrachtet wird.

Bei der **Adsorption** von Schwermetallen an der Gesteinsmatrix sind zwei unterschiedlich starke Bindungstypen ausgeprägt: Die unspezifische Adsorption (Physisorption) und die spezifische Adsorption (Chemisorption). Bei der ersteren werden Schwermetalle über elektrostatische Bindungen an permanenten oder variablen Valenzen der Tonminerale und Fe-, Al-, Mn-Oxide als auch -Hydroxide adsorbiert und durch Ionenaustauschvorgänge wieder freigesetzt (LAHM 1996).

Abhängig vom spezifischen Adsorptionsmechanismus sind neben der Ionenbindung auch die Van der Waals- und die kovalenten Bindungen von Bedeutung. Sie sind dafür verantwortlich, dass aufgrund der besonderen Struktur der Austauscher einzelne Kationen bzw. Anionen unabhängig von ihrer Ladung oder Hydratation bevorzugt angelagert werden. Betragsmäßig erreichen die Van der Waals-Kräfte ähnliche Werte wie die elektrostatischen Kräfte, sind aber weniger weitreichend. Dabei spielen beispielsweise Brückenbildung (bei Kettenmolekülen), Coulomb'sche Kräfte (bei Ladungsdifferenz) oder Grenzflächenkräfte (bei Gel- und Solzustände) eine große Rolle. Weitere Kräfte, die bei Adsorptionsvorgängen auftreten können, sind Dispersions-, Repulsions-, Valenz- und Wechselwirkungskräfte sowie Dipol-Wechselwirkungen.

Die Adsorption von gelösten Schwermetallen an der Gesteinsmatrix ist stark pH-abhängig und nach BRÜMMER et al. (1988) auf einen engen sorbent- und sorbatspezifischen pH-Bereich beschränkt. Dieser Zusammenhang der SM-Adsorption ist in Abb. 11 an einer Eisenhydroxidoberfläche dargestellt. Das Diagramm zeigt wie die Kationenbindungen, d. h. im Speziellen die Cu-Adsorption, bei ansteigendem pH-Wert zunehmen, wohingegen die Adsorption von Anionen abnimmt. Dieser Sachverhalt kann mit der Ausbildung zum einfachen Hydrolysekomplex (Gl. 8-9) und der damit erhöhten Anzahl der Adsorptionsplätze erklärt werden.

Bei Adsorptionsprozessen kann es zusätzlich zu Hysterese-Effekten kommen, die eine teilweise gehemmte oder schleppende Einstellung der Austauschgleichgewichte in Zwischenschichträumen von Tonmineralen und im Inneren von Huminstoffen bewirken können (SCHROEDER 1992). Die Ursache dieses Effektes liegt in der Bevorzugung der bereits adsorbierten Ionen beim Austausch gegen Ionen der Lösung.

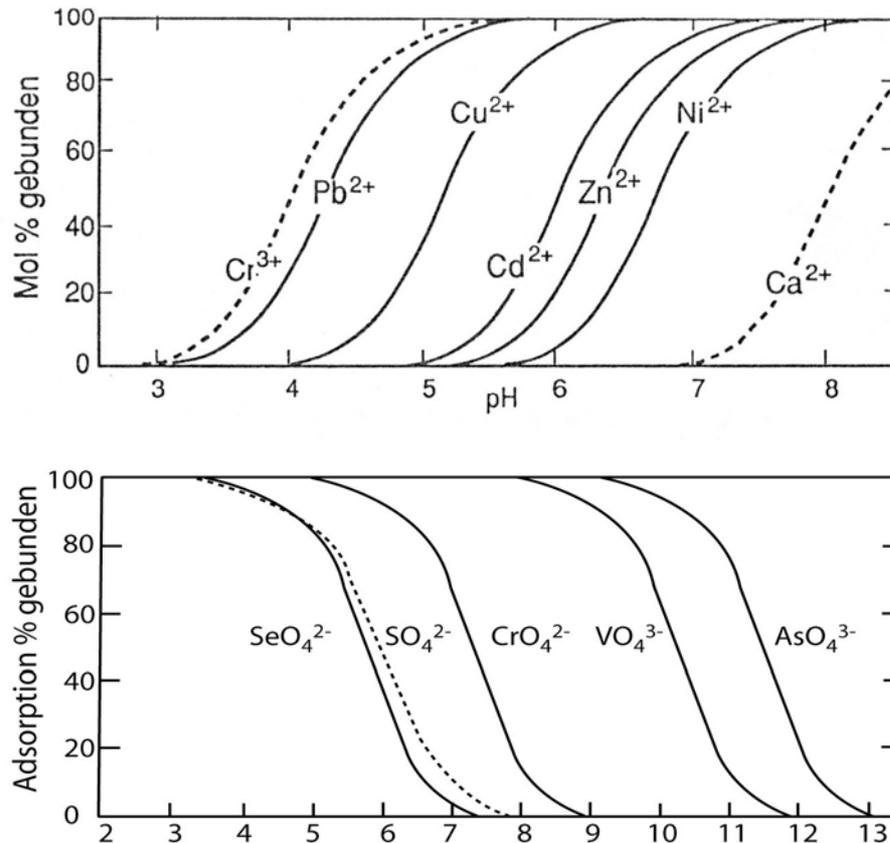


Abb. 11: Ausmaß der Adsorption von Kationen (oben) und Anionen (unten) an einer Fe(III)-hydroxid-Oberfläche als Funktion des pH-Wertes (SIGG & STUMM 1996).

Die Geschwindigkeit von Adsorptions- und Desorptionsprozessen ist grundsätzlich von zwei Parametern abhängig, nämlich von der molekularen Diffusionsrate des zu adsorbierenden Stoffes in den Adsorbenten und von der Adsorptionsrate an der Oberfläche des Adsorbenten. Sie ist proportional zur Konzentration der Sorbenten in Lösung und zum Angebot an Adsorptionsplätzen.

Die chemischen Vorgänge der **Lösungs-, Fällungs- und Ionenaustauschprozesse** einer Substanz werden bei GARRELS & CHRIST (1965) im Detail näher erläutert. In Abhängigkeit vom pH-Wert, der Temperatur und vom Druck kann es entweder zur Lösung oder zur Fällung eines Stoffes kommen, wobei der chemische Verlauf des Fällungsprozesses von Mineralphasen an Mineraloberflächen in drei Schritten beschrieben werden kann (CHARLET & MANCEAU 1992):

1. Schritt: Ausbildung von Kristallisationskeimen (heterogene Nukleierung)
2. Schritt: Kristallwachstum der neuen Mineralphase (Anlagerung von Ionen an diese Keime)

3. Schritt: Vermischung der beiden Mineralphasen (intrastrukturelle Diffusion).

Neben den oben beschriebenen Mechanismen ist darüber hinaus vor allem die **Oberflächenkomplexierung** für den Schadstofftransport im Sediment-/Grundwasser-System essentiell.

Grundlage der Oberflächenkomplexierung ist die Theorie der elektrischen Doppelschichten (EDL) nach STERN (1924), die in Abb. 12 schematisch skizziert wird. Gemäß dem Stern-Modell kann man sich die Vorgänge an der Phasengrenze Sediment/Grundwasser so vorstellen, dass diese im einfachsten Fall mit einer Hydroxylschicht bedeckt ist. Detailliertere Beschreibungen dazu befinden sich in den Arbeiten von ALLOWAY (1999), FISCHER (1996) und JACOBASCH & SCHURZ (1998).

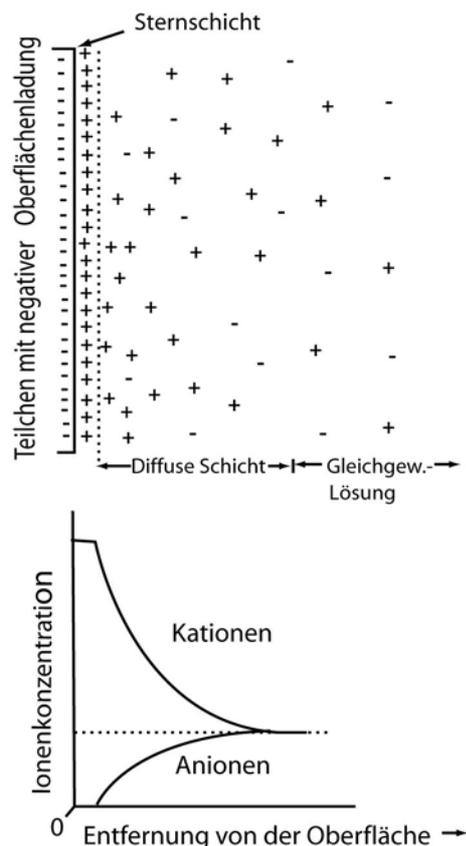


Abb. 12: Stern-Modell zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht (GRAHAME 1947, LYKLEMA 1991, PARKS 1990). Die obere Grafik beschreibt schematisch die Doppelschicht in der Nähe einer negativ geladenen Oberfläche. Die untere Grafik stellt den Zusammenhang zwischen der Ladung und dem Potential dar.

Die Oberflächenkomplexierung von Kationen erfolgt unter Freisetzung von Protonen, während bei der Anionenkomplexierung die Hydroxylgruppe der Oberfläche durch das sorbierende Ion ersetzt wird. Diese funktionellen Gruppen besitzen einen amphoteren Charakter, d. h. sie können sowohl als Säure wie auch als Base fungieren und somit Protonen aufnehmen (Assoziation) oder abgeben (Dissoziation) (Gl. 8, 9).



mit S : Oberfläche
 pKS 1, pKS 2 : Protonierungskonstanten

Mit den beiden Gleichungen 8 und 9 kann auch der isoelektrische Punkt (IEP) bzw. Ladungsnullpunkt erklärt werden, bei dem definitionsgemäß die Oberfläche ungeladen ist. Der Wert heißt pH_{PZC} , bei dem das Zetapotential (ζ) im Bereich der unspezifischen Adsorption bei Null liegt. Im sauren Milieu ist die Sedimentoberfläche durch die Adsorption von Hydroniumionen (H_3O^+) positiv und im alkalischen Milieu durch angelagerte Hydroxylgruppen (OH^-) negativ geladen. Diese pH-abhängigen Säure-Base Reaktionen des Hydroxids wurden durch Zetapotential-Messungen erfasst (Abb. 13, 14). Abb. 13 zeigt die Ergebnisse für reine Mineralphasen, Abb. 14 von den hier untersuchten natürlichen Aquifersedimenten.

Alle natürlichen Sedimente und Nichtmetalloxide weisen über den pH-Bereich von $2 < \text{pH} < 12$ eine negative Oberflächenladung ähnlich dem Quarz auf (Abb. 14).

Dagegen neigen Metalloxide (z. B. Fe_2O_3) generell zur Bildung einer positiven Oberflächenladung im sauren Milieu, wobei diese bei Ferrihydrit bis in den neutralen und bei Titandioxid bis in den alkalischen Bereich reicht. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) begründen die negative Nettoladung der Böden, die im wesentlichen durch organische Substanz entstehen, im gesamten pH-Bereich durch die permanente Ladung der Schichtsilicate. Eine Sonderstellung nimmt dabei das Calciumcarbonat ein, dass bis ins alkalische Milieu (pH 10,5) positiv geladen ist. Verantwortlich für diese Tendenz der Ladungsausrichtung ist nach GRAF et al. (2002) eine Folge der pK_S -Werte der Oberflächenhydroxide.

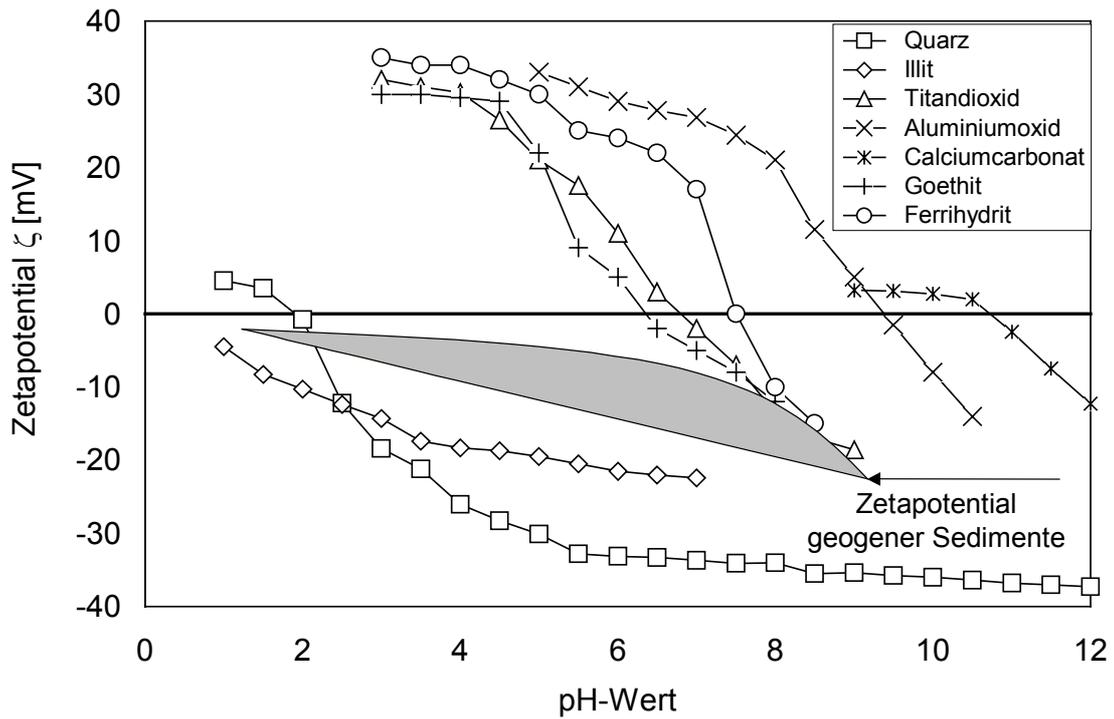


Abb. 13: Zetapotentiale als Funktion des pH-Wertes nahe dem Ladungsnullpunkt pH_{PZC} von sieben verschiedenen Reinphasen im Vergleich zu natürlichen Sedimenten. In Anlehnung an GRAF et al. (2002) und SCHÄFER (1998).

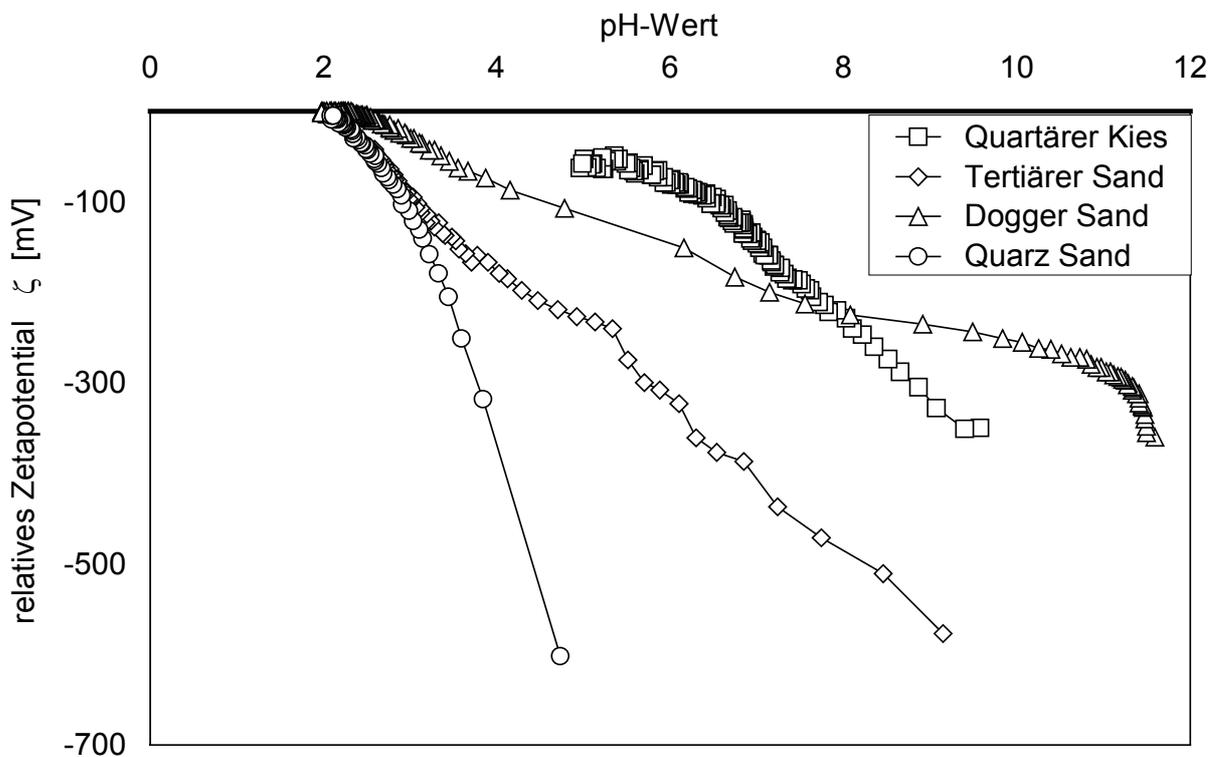


Abb. 14: Relative Zetapotentiale als Funktion des pH-Wertes von vier verschiedenen natürlichen Sedimenten bei einer Ionenstärke von 1 M und dem Hintergrundelektrolyten NaClO_4 .

Die gemessenen Oberflächenpotentiale im neutralen Bereich nehmen in ihrer Negativität vom Quarz-Sand mit – 800 mV bis zum Quartären Kies mit – 170 mV ab und bilden folgende Reihung:

Quarz-Sand > Tertiärer Sand > Dogger-Sand > Quartärer Kies

Festzuhalten ist außerdem, dass immer nur die Summe der Oberflächenladungen gemessen werden, d. h. die Oberfläche wird dominiert von negativen Ladungen. Es können aber auch positive „Ladungsinseln“ auftreten (mündl. Mitteilung SEILER). Es bestimmen z. B. beim Dogger-Sand nicht die positiven Eisenmineralphasen das gemessene Ladungsvorzeichen, sondern die negativen Quarzanteile. Dasselbe gilt für die positiven Carbonatphasen im Quartären Kies, die von den überschüssigen negativen Tonmineralladungen dominiert werden. In Abb. 15 werden die wichtigsten reinen Mineralphasen als Funktion des pH-Wertes dargestellt und in Tab. 3 sind ihre zugehörigen isoelektrischen Punkte zusammengestellt.

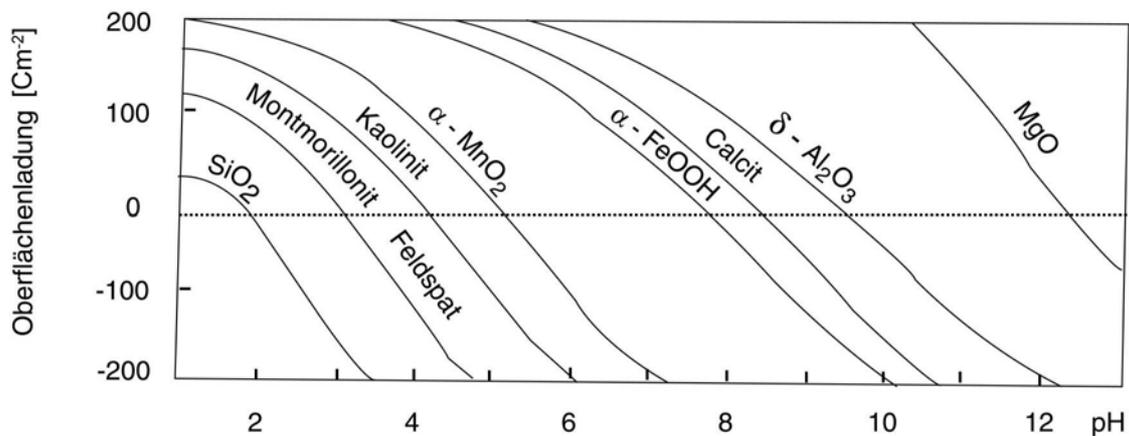


Abb. 15: Einfluss des pH-Wertes auf die Oberflächenladung einiger repräsentativer Mineralphasen (SIGG & STUMM 1996)

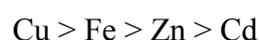
Tab. 3: Isoelektrische Punkte (pH_{pzc}) wichtiger Mineralphasen aus folgenden Literaturangaben: (1) ERIKSEN & CUI (1994), (2) CORNELL & SCHWERTMANN (1996), (3) HOCELLA (1990), (4) MANNING & GOLDBERG (1997), (5) PARKS (1965), (6) SVERJENSKY & SAHAI (1996) und (7) WEINER et al. (1996).

Mineralphase	Summenformel	pH_{pzc}
Quarz	SiO_2	$2,0 \pm 0,2$ ⁽⁵⁾
Montmorillonit (2:1)	$(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_2 \cdot 2,5$ $(\text{Na}, \text{Ca})_x \cdot n \text{H}_2\text{O}$	⁽⁴⁾
Kaolinit (1:1)	$(\text{Al})_4 \cdot [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot [\text{OH}]_8$	6,4 ⁽⁶⁾
Goethit	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	6,7 ⁽⁵⁾
Titandioxid (Rutil)	TiO_2	7,0 ⁽⁷⁾
Ferrihydrit	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,5 ⁽²⁾
Hämatit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8,0 ⁽²⁾
Illit (2:1)	$\text{K}_{0,8}\text{Al}_{1,35}\text{Fe}_1\text{Mg}_{0,15}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{12}\text{H}_2$	8,2 ⁽¹⁾
Chlorit	$\text{Mg}_3\text{Al}_{4,1}\text{Si}_{2,9}\text{O}_{18}\text{H}_8$	8,8 ⁽¹⁾
Aluminiumoxid	Al_2O_3	9,0 ⁽⁷⁾
Calcit	CaCO_3	9,5 ⁽³⁾

Zusammenfassend ist auch hier festzuhalten, dass im Bereich natürlicher pH-Werte Nichtmetalloxide überwiegend negative und Metalloxide überwiegend positive Oberflächenladungen haben.

Da die natürlichen Sedimente überwiegend aus Nichtmetalloxide bestehen, werden Anionen sowie anionische Komplexe (z. B. Antimonat) eine mit Sedimenten gefüllte Säule weitgehend unbeeinflusst passieren, wohingegen Kationen bzw. kationische Komplexe (z. B. Kupfer) stark sorbiert werden können.

Es sind leicht und schwerlösliche organische Metallkomplexe zu unterscheiden und für die SM-Mobilität von erheblicher Bedeutung. Leicht lösliche organische Schwermetallkomplexe (häufig Komplexe mit Fulvin- bzw. Fulvosäuren) führen zu erhöhtem SM-Transport bzw. zur SM-Verlagerung im Bodenprofil, schwer lösliche Komplexe dagegen zu einer Festlegung, aus der die Schwermetalle schwer mobilisierbar sind. Die Komplexierungsfähigkeit der Huminstoffe (HS) gegenüber den einzelnen Metallen kann anhand der SM-HS-Stabilitätsreihe angegeben werden (Allen et al. 1993):



Dabei ist die Stabilität der Metall-Komplexe von folgenden Faktoren abhängig:

- Anzahl der Atome, die eine Bindung mit den Metall-Ionen eingehen
- Anzahl und Größe der sich ausbildenden Ringe
- Art und Konzentration der Metall-Ionen
- pH-Wert der Lösung.

In Tab. 4 sind die Komplexierungskonstanten für wichtige Spezies bzw. Huminstoffkomplexe von Kupfer gegenübergestellt. Sie geben die Stärke der Oberflächenkomplexierung an.

Tab. 4: Komplexierungskonstanten für wichtige Cu-Spezies (25 °C), die in natürlichen Grundwässern auftreten können. Die thermodynamische Datenbasis stammt von BALL & NORDSTROM (1991), (1) COURPRON (1967), (2) SCHWEINGRUBER (1981) und (3) WOLF et al. (1999a).

Gleichgewichtsreaktion		log K
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	- 8,0
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	- 13,68
$\text{Cu}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	- 26,9
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	- 39,6
$2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	- 10,359
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{CO}_3)$	6,73
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,83
$\text{Cu}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$\Leftrightarrow \text{CuHCO}_3^+$	2,7
$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{CuSO}_4$	2,31
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$	$\Leftrightarrow \text{CuCl}^+$	0,43
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	$\Leftrightarrow \text{CuCl}_2$	0,16
$\text{Cu}^{2+} + 3 \text{Cl}^-$	$\Leftrightarrow \text{CuCl}_3^-$	- 2,29
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$	$\Leftrightarrow \text{CuCl}_4^{2-}$	- 4,59
$\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}^{2+}\text{-EDTA}$	- 20,6 ⁽²⁾
$\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\Leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4\text{-EDTA} + 4 \text{H}^+$	- 39,4 ⁽²⁾
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fulvat}^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu-Fulvat}$	5,9 ⁽³⁾
$\text{Cu}^{2+} + \text{Humat}^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu-Humat}$	6,2
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu-Huminsäure}$	7,0 ⁽¹⁾
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-}$	$\Leftrightarrow \text{Cu-Humussäure}$	3,23 ⁽¹⁾

Außerdem zeigen die Stabilitätskonstanten der metallorganischen Komplexe, dass das organische Material (HS, FA) mit Kupfer relativ stabile Komplexe bilden kann (vgl. CAVALLARO & MC BRIDE 1978). Verwendung finden diese Komplexbildungskonstanten bei der geochemischen Modellierung (Kap. 3.3.3) und dienen als thermodynamische Datenbasis. Im Vergleich hierzu zeigt Tab. 5 die Stabilitätskonstante für Sb(V).

Tab. 5: Komplexierungskonstanten log K für die Sb(V)-Spezies (AMME 1999).

Mineral	Gleichgewichtsreaktion	Log K
Antimonat	$\text{SbO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_6^-$	- 25,76

Die Komplexbildungstendenz der Huminstoffe steigt mit zunehmender Ladung der Metall-Ionen stark an. Nach RASHID (1971) können zwei Drittel der Gesamtbindungskraft von Metall-Ionen an Huminsäuren auf Komplexierung zurückgeführt werden, nur ein Drittel auf den Kationenaustausch.

In Kap. 5 wird diese Hypothese anhand konkreter Versuchsbeispiele verifiziert und angewendet.

3.2.2 Sorption auf spezifischen Mineraloberflächen

Im folgenden soll ein Überblick über die wichtigsten spezifischen Mineralphasen gegeben werden, die in den natürlichen Aquifersedimenten auftreten und für die Sorption von Schadstoffen bzw. Element-Bindungsformen an Sedimentoberflächen hauptverantwortlich sind. Zunächst zeigt Tab. 6 eine Übersicht der Austauschkapazitäten der weiter unten beschriebenen Minerale, die außer vom pH-Wert auch von der Bindungsstärke und damit von der Art der Kationen abhängig sind (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992).

Tab. 6: Durchschnittliche Austauschkapazitäten der in den vier Sedimenten nachgewiesenen Minerale aus folgenden Literaturangaben: (1) ALLARD & KARLSSON (1983), (2) HEIM (1990), (3) CORNELL & SCHWERTMANN (1996), (4) DAVIS & HAYES (1986), (5) SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) und (6) RELYEA (1979). KAK beschreibt die Kationen-Austauschkapazität und AAK die Anionen-Austauschkapazität.

Mineralphase	KAK [mval/100g]	AAK [mval/100g]
Quarz	0,15 ⁽⁶⁾	0,01 ⁽⁶⁾
Calcit	0,04 ⁽¹⁾	0,01 ⁽¹⁾
Hämatit	0,05 ⁽¹⁾	0,70 ⁽⁴⁾
Chlorit	10 – 40 ⁽²⁾	0,03 ⁽¹⁾
Illit	20 – 50 ⁽¹⁾	9 ⁽⁵⁾
Organische Substanz	180 - 300 ⁽⁵⁾	-

Die Einteilung der typisch reaktiven Mineralphasen der Aquifersedimente, die für eine SM-Sorption in Frage kommen, ergibt sich primär aus ihren spezifisch mineralogischen Bestandteilen. Die folgende Gegenüberstellung der unterschiedlichen Mineraloberflächen erfolgt in Anlehnung von AMME (1999), DAVIS & LECKIE (1978), GREENWOOD & EARNSHAW (1990), FRIMMEL (1998), HEIM (1990), HOLLEMANN & WIBERG (1985), MATTHES (1990) und SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992). Folgende Mineralphasen stellen potentielle Adsorberoberflächen für Kupfer und Antimon dar:

- Silicate (z. B. Quarz)
- Carbonate (z. B. Calcit)
- Eisenoxide/-hydroxide (z. B. Ferrihydrit, Hämatit)
- Tonminerale (z. B. Chlorit, Illit)
- Organische Substanz (z. B. Huminstoffe).

Sowohl in **Silicaten** wie auch in Tonmineralen erfolgt der kationische SM-Einbau durch Diffusion über Gitterdefektstrukturen. Sorption findet in den ersteren nur an den negativ geladenen, amphoteren Hydroxylgruppen der Si-OH Oberflächen statt. Die kleinen Oberflächen bedingen nur eine geringe Austauschkapazität der Ionen.

Grenzflächen zwischen **Carbonatoberflächen** und Grundwasser zeigen andere Adsorptionsreaktionen als diejenigen an Silicat- oder Eisenoxid-Oberflächen, da nicht die H⁺ und OH⁻-Ionen das Potential der Grenzfläche bestimmen. Ob Calcit eine positive bzw. nega-

tive Oberflächenladung besitzt, ist von der Konzentration der funktionellen Oberflächengruppen Ca^{2+} und CO_3^{2-} abhängig (HOCELLA 1990). Schwermetalle sorbieren sehr gut auf den Calcit-Oberflächen, wenn ihre Carbonate schwerlösliche Phasen sind. Der Fällung von CdCO_3 geht in CaCO_3 gepufferten aquatischen Systemen eine Sorption des Cd^{2+} -Kations an hydratisiertem Calcit voraus (DAVIS et al. 1987). Ähnlich hat man sich die Cu-Adsorption hier vorzustellen.

Die Stoffgruppe der **Eisenoxide/-hydroxide** weist besonders große spezifische Oberflächen (vgl. Tab. 7) und daher entsprechend hohe Sorptionsfähigkeiten gegenüber Schwermetallen auf. AMME (1999) stellt für das anionische Sb(V) eine bevorzugte Festlegung an den Eisenoxidoberflächen fest, die stark kovalent geprägt sind. Er begründet diese Tatsache mit der Dichte der amphoteren Oberflächengruppen. An der Hämatitoberfläche ist das Kaliumantimonat nach BLAY (1999) überwiegend innersphärisch komplexiert und bildet ein Envelope. AMBE (1987) erzielte für die Sb(V)-Adsorptionskapazität experimentell Werte von 7 mg Sb/g bei einer Temperatur von 30 °C und rechnerisch ca. um den Faktor 7 höhere Mengen. BLAY (1999) konnte für die dreiwertige Sb-Spezies die höchsten Sorptionskapazitäten an den Eisenoxidphasen Hämatit und Goethit nachweisen, während die fünfwertige Sb-Spezies in der Form $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ hauptsächlich auf dem Tonmineral Illit adsorbiert. Der Ladungsnullpunkt ist in Eisenoxiden/-hydroxiden höher als in organischen Substanzen. Anionische Metalloidverbindungen wie Kaliumantimonat können an den positiven Sedimentoberflächen sorbiert werden, da die Oxide/Hydroxide in der Lage sind, H^+ -Ionen zu verdrängen (MC LAREN & CRAWFORD 1973). Durch die Diffusion von Schwermetallen in das Kristallgitter der Eisenoxide kann eine irreversible Festlegung erfolgen.

Das charakterisierende Merkmal der **Tonminerale** besteht darin, dass sie eine hohe Quellkapazität aufweisen, die den Abstand aufweiten und so Fremdionen einlagern können. Bei mäßig sauren bis neutralen pH-Bedingungen ist die Adsorptionskapazität der Tonminerale hoch. Sie besitzen jedoch im Vergleich zu den Oxiden/Hydroxiden und den organischen Substanzen eine geringe Sorptionskapazität. Die Sorption von Metall-Ionen findet meist auf der äußeren Tonmineraloberfläche statt. Sie kann durch den Einbau von zweiwertigen Kationen in der Zwischenschicht gesteigert werden. Die SM-Adsorption nimmt in der Reihenfolge wie folgt ab (ALLOWAY 1999, HERMS 1989):

Vermiculit > Montmorillonit > Illit > Chlorit > Kaolinit

Daran erkennt man, dass die Fixierung von z. B. Cu^{2+} mit abnehmenden Kieselsäure-/Sesquioxid Verhältnis im Sediment steigt. Die spezifische Adsorption oder Okklusion von Kupfer in oktaedrischer Koordination legt nahe, dass die Adsorption von Cu^{2+} nicht direkt von der Kationen-Austauschkapazität der Tone abhängt, sondern stärker vom pH-Wert und damit von der Basensättigung des Austauschkomplexes sowie der Menge von oktaedrisch koordinierten Ionen auf den exponierten Oberflächen (ALLOWAY 1999).

Huminstoffe spielen bei der Migration von Schwermetallen im Sediment-/Grundwasser-System eine bedeutende Rolle, da sie z. B. mit Kupfer stabile Komplexe bilden (Tab. 4) und folglich gut im Aquifer kolloidal transportiert werden können. Die große Anzahl der funktionellen Gruppen ist charakteristisch für die HS-Struktur. Diese erklären ihren anionischen Säurecharakter, das Komplexierungsvermögen gegenüber den SM-Ionen und die Fähigkeit, Wassermoleküle und Ionen reversibel zu sorbieren. Für die Bindungskraft der Huminstoffe sind besonders die pH-Wert abhängigen negativ geladenen funktionellen Gruppen wie z. B. Carboxyl- (COOH), phenolische Hydroxid- (OH) und Enol-Gruppen verantwortlich, die nach Austausch von Protonen durch angelagerte Kationen neutralisiert werden können (KIM et al. 1991). Am stärksten an der KAK der organischen Substanz von Böden sind die COOH -Gruppen beteiligt. Herausragend sind dabei sowohl ihre komplexierenden Eigenschaften als auch ihre enorm hohen Austauschkapazitäten, die weit über den entsprechenden Werten der Tonminerale liegen (Tab. 6) und so für hohe Sorptionskapazitäten verschiedenartiger Schadstoffe sorgen. Dies liegt an der größeren Anzahl und Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Generell werden Schwermetalle durch Anionen jeglicher Art sowie Huminsäuren und EDTA in ihrer Löslichkeit beeinflusst, da sie mit ihnen lösliche Komplexe bilden und somit mobilisiert werden können. Je mehr lösliche Huminstoffe im Sediment sind, desto mehr Schwermetalle können in Form von löslichen metall-organischen Komplexen gebunden werden. Der Gehalt an organischer Substanz steigt häufig mit dem Tongehalt an, da nachgewiesen werden konnte, dass die Huminstoffe die feinen Tonmineralpartikel dicht umhüllen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Daher nimmt der Huminstoffgehalt mit steigender Oberfläche der Tone vom Grob- zum Feinton zu.

3.3 Mathematische und geochemische Modelle

Bei der Modellierung des Stofftransports spielen wie gezeigt vorwiegend Wechselwirkungen zwischen dem Grundwasser und der porösen Sedimentmatrix eine Rolle. Bei oberflächenaktiven Prozessen können zwei verschiedene theoretische Ansätze unterschieden werden: Die empirische Beschreibung mit Hilfe von Isothermen-Modellen (Kap. 3.3.1, 3.3.2) und der mechanistische Ansatz auf der Basis der Gleichgewichts-Thermodynamik (Kap. 3.3.3). Die derzeit verfügbaren Konzepte sind in der Lage, die Wechselwirkungen und den Stofftransfer für Kupfer und Antimon zwischen der porösen Matrix und Wasser unter Berücksichtigung einer Kinetik 1. Ordnung zu betrachten (CAMERON & KLUTE 1977, CARNAHAN & REMER 1984, SCHWEICH & SARDIN 1981). Die im folgenden beschriebenen Modelle wurden für die Migrationsversuche mit Kupfer und Antimon (Kap. 5.1) verwendet.

3.3.1 Lineare Transportmodelle

Das kombinierte Wechselwirkungsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) wurde hier zur Beschreibung der Cu- und Sb-Migration in Säulenexperimenten verwendet. Es findet seine Anwendung am häufigsten bei natürlichen heterogenen Aquifermaterialien (CARNAHAN & REMER 1984) und bei zeitabhängigen Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgängen oder Ionenaustauschprozessen zwischen der flüssigen und festen Phase.

Die analytische Lösung koppelt den eindimensionalen konvektiv-dispersiven Transport bei konstantem Durchfluss mit einer sofortigen Gleichgewichtsreaktion eines linearen Isotherms und einer kinetischen Reaktion 1. Ordnung (Abb. 16) (HENDRY et al. 1999, KLOTZ et al. 1988, MALOSZEWSKI & HENDRY 1997). Die Zahl der Parameter der Transportgleichung kann in geeigneter Weise reduziert werden, so dass schließlich entweder eine irreversible Sorption, eine reversible Sorption mit sofortiger Gleichgewichtseinstellung oder gar ein reaktionsfreier Transport modelliert werden kann.

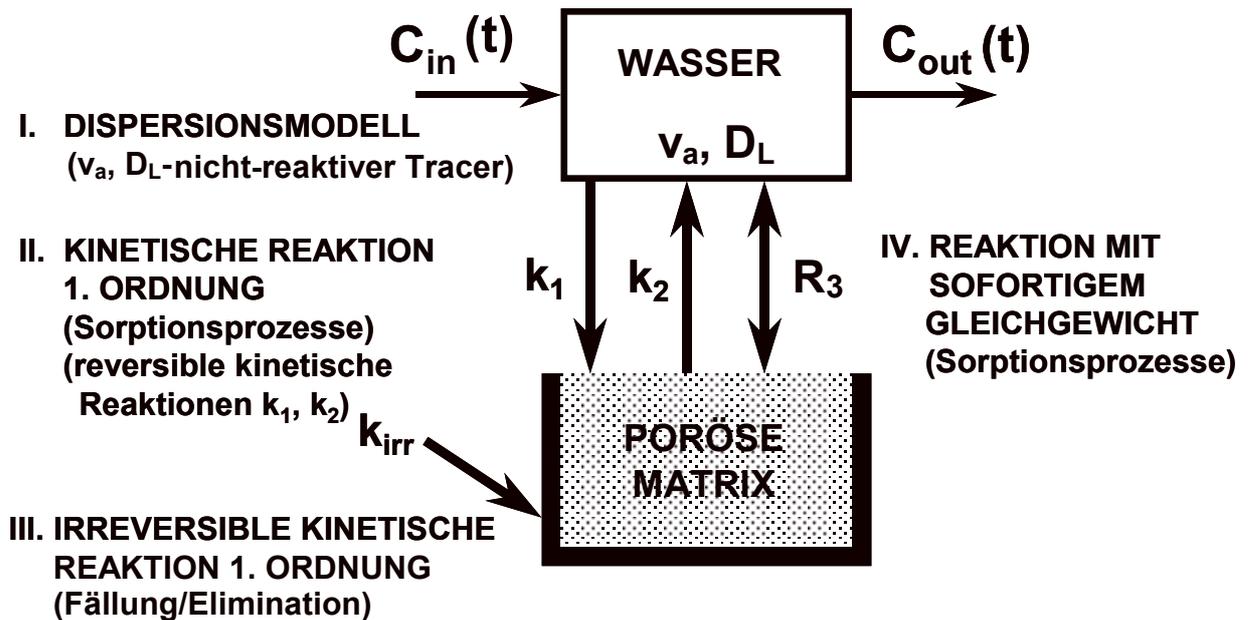


Abb. 16: Schematische Darstellung des Reaktions- und Transportmodells (verändert nach MALOSZEWSKI & KLOTZ 2002a). C beschreibt die Schwermetallkonzentration im Grundwasser, D den Dispersionskoeffizient ($D = \alpha_L \cdot v_a$ mit $\alpha_L =$ Dispersivität), v_a die mittlere Geschwindigkeit des Wassers, t die Zeit, k_1 und k_2 die Vorwärts- und Rückwärts-Reaktionskonstante bei einer kinetischen Reaktion, R_3 den Retardationskoeffizient bei einer Reaktion mit sofortigem Gleichgewicht und k_{irr} die Reaktionskonstante bei einer irreversiblen Reaktion.

Die Schadstoffmigration durch wassergesättigte Säulen kann mittels folgender eindimensionalen Differentialgleichungen 10 und 11 beschrieben werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_a \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1 - n_{eff}}{n_{eff}} \cdot S(t) \quad (\text{Gl. 10})$$

$$S(t) = S_1(t) + S_2(t) \quad (\text{Gl. 11})$$

$$S_1(t) = \frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = k_1 C - k_2 C_{s1} \quad (\text{Gl. 11.1})$$

$$S_2(t) = \frac{\partial C_{S2}}{\partial t} = k_3 \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{Gl. 11.2})$$

und $C_S(t) = C_{S1}(t) + C_{S2}(t)$ (Gl. 11.3)

mit	v_a	: mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
	D_L	: longitudinaler Dispersionskoeffizient	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
	n_{eff}	: effektive Porosität	[-]
	x	: Länge der Säule	[m]
	t	: Zeitvariable	[s]
	C	: Tracer- bzw. Schadstoffkonzentration im Wasser	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
	C_{S1}	: Tracer- bzw. Schadstoffkonzentration in der porösen Matrix, die einer kinetischen Wechselwirkung 1. Ordnung zwischen Lösung und poröser Matrix folgt	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
	C_{S2}	: Tracer- bzw. Schadstoffkonzentration in der porösen Matrix mit linearer Wechselwirkung und sofortiger Gleichgewichtseinstellung	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
	k_1, k_2	: Reaktionskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen der kinetischen Reaktion 1. Ordnung (S_1)	$[\text{h}^{-1}]$
	k_3	: Verteilungskoeffizient für die lineare Reaktion mit sofortigem Gleichgewicht (S_2)	[-]
	S	: Massentransferfunktion zwischen Wasser und poröser Matrix	[-]

Bei Anwendung des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977) erhält man für die Momentaninjektion nach LENDA & ZUBER (1970) und MALOSZEWSKI & HENDRY (1997) folgende Gleichung 12:

$$C(x,t) = \frac{M}{Q t_0 R_3} \cdot \exp(-\lambda t) \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot \frac{D}{v_a x t_0} \cdot R_3 t}} \cdot \left\{ \frac{R_3 t_0}{t} \cdot \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{t}{R_3 t_0}\right)^2}{4 \cdot \frac{D}{v_a x} \cdot \frac{t}{R_3 t_0}} - \beta k_1 \frac{t}{R_3} \right] + \right.$$

$$\left. \sqrt{\beta k_1 k_2 R_3 t_0} \cdot \exp(-k_2 t) \cdot \int_{u=0}^1 \exp \left[-\frac{\left(1 - \frac{ut}{R_3 t_0}\right)^2}{4 \cdot \frac{D}{v_a x} \cdot \frac{ut}{R_3 t_0}} - (\beta k_1 - R_3 k_2) \frac{ut}{R_3} \right] \cdot \right.$$

$$\left. I_1 \left(\frac{2t}{R_3} \sqrt{\beta k_1 k_2 R_3 (1-u)u} \right) \cdot \frac{du}{u\sqrt{1-u}} \right\} \quad (\text{Gl. 12})$$

mit $t_0 = x/v_a$

und $C(x,t)$: Konzentration am Ort x zum Zeitpunkt t	[mol·m ⁻³]
x	: Länge der Säule	[m]
v_a	: Abstandsgeschwindigkeit des Wassers	[m·s ⁻¹]
M	: Masse des injizierten Tracers	[kg]
Q	: Durchflussrate	[m ³ ·s ⁻¹]
$D/v_a x$: Dispersionsparameter	[-]
R_3	: Retardationskoeffizient mit sofortigem Gleichgewicht	[-]
I_1	: Besselfunktion 1. Art und 1. Ordnung	[-]
t_0	: mittlere Verweilzeit des Wassers	[s]
β	: Gleichgewichtskonstante	[-]
u	: Integrationsvariable zwischen 0 und 1	[-]

Hierfür gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen:

$$S_1(x,0) = 0 \quad (\text{Gl. 12.1})$$

$$S_2(x,0) = 0 \quad (\text{Gl. 12.2})$$

$$C(\infty,t) = 0 \quad (\text{Gl. 12.3})$$

$$C(x,0) = 0 \quad (\text{Gl. 12.4})$$

$$C(0,t) = M/Q \cdot g(t) \quad (\text{Gl. 12.5})$$

mit $g(t)$: Dirac-Funktion für Momentan-Injektionen (Gl. 12).

Die Lösung der Gleichungen 10 und 11 für kontinuierliche Injektionen, die die Schadstoffkonzentrationen $C(t)$ im Säulenausfluss beschreiben, werden in den Arbeiten von HARVEY & GARABEDIAN (1991), HENDRY et al. (1997, 1999), KLOTZ et al. (1988) und MALOSZEWSKI & HENDRY (1997) näher erklärt. Für diese gelten folgende Anfangs- und Randbedingungen:

$$C(0,t) = C_0 \text{ für } t \leq t_{\text{pulse}} \quad (\text{Gl. 12.6})$$

$$C(0,t) = 0 \text{ für } t > t_{\text{pulse}} \quad (\text{Gl. 12.7})$$

Die Lösung der Gleichungen (10) und (11) umfasst fünf Modellanpassungsparameter: Die beiden hydrodynamischen Parameter v_a und D_L und die drei Reaktionsparameter k_1 , k_2 und R_3 , wobei für den Retardationskoeffizient R_3 gilt (Gl. 13):

$$R_3 = 1 + \beta \cdot k_3 \quad \text{mit } \beta = \frac{1 - n_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Zur Ermittlung der fünf Parameter ist eine inverse Lösung der Gl. 10 möglich. Um diese zu ermöglichen, werden zuerst mit Hilfe eines nicht-reaktiven Tracers (hier: Tritium) die beiden hydraulischen Parameter $\alpha_L = (D_L/v_a)$ und v_a bestimmt. Dadurch wird die Anzahl der Anpassungsparameter auf die drei Sorptionsparameter k_1 , k_2 und R_3 bei vorgegebenen Rand- und Anfangsbedingungen reduziert.

In der Praxis ist es ratsam auch den Massenwiedererhalt $W(t)$ des untersuchten Stoffs zu berechnen (Gl. 14):

$$W(t) = \frac{Q}{M_0} \int_0^t C(t) dt \cdot 100 \quad (\text{Gl. 14})$$

mit $W(t)$: Wiedererhalt [%]

Dabei errechnet sich die Masse des injizierten Tracers für kontinuierliche Versuche gemäß Gleichung 15:

$$M = Q \cdot t_{\text{pulse}} \cdot C_0 \quad (\text{Gl. 15})$$

wobei das Produkt der Durchflussmenge und des Injektionszeitraums t_{pulse} das Impfvolumen darstellt. Auch beim Dirac-Impuls wird die Masse des injizierten Tracers über das Produkt der Impfkonzentration und dem Wasservolumen ermittelt.

Für die Auswertung der Tracer-/Schadstoffversuche wurden folgende Programme verwendet:

FIELD : Zur Bestimmung der hydraulischen Parameter v_a und
(MALOSZEWSKI 1981) $\alpha_L = D_L/v_a$. Damit wird die Ausbreitung eines nicht-reaktiven Tracers modelliert.

KLUTE : Damit wird die Ausbreitung reaktiver Schadstoffe mit Dirac-
(MALOSZEWSKI 1997a) Impulsen als Anfangsbedingung modelliert.

KLUTE-STEP: : „Trial and error“ Anpassungsverfahren für Pulse-Funktionen.
(MALOSZEWSKI 1997b) Damit werden kontinuierliche Versuche modelliert.

Mit Hilfe des Modellierungsprogramms FIELD wurden die zwei hydraulischen Fließparameter v_a und D/v_a gemäß dem „best-fit“ Verfahren des Dispersionsmodells nach der Methode der kleinsten Quadrate an die experimentell gemessene Durchgangskurve iterativ angepasst. Zur Auswertung von reaktiven Dirac-Versuchen mit sofortigem Gleichgewicht wurde dann das KLUTE Programm verwendet. Die Pulse-Injektionen mit der Versuchsdauer T_{step} wurden hauptsächlich mit dem KLUTE-STEP Programm ausgewertet. Beide Programme arbeiten jeweils nach dem „trial and error“ Prinzip, um die gesuchten Reaktionsparameter zu ermitteln.

3.3.2 Nichtlineare Transportmodelle

Der Übergang zu Modellen, die den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen in der flüssigen und an der Feststoffphase über nichtlineare Isothermen beschreiben, erfordert im allgemeinen den Einsatz numerischer Lösungsverfahren. Im vorliegenden Fall wurde das von GHERGUT & BEHRENS (2000) für Umweltmodelle erstmals entwickelte Verfahren MOLS („Method-of-Lines solutions“) verwendet und mittels MATHEMATICA 3.0 implementiert.

Lineare Isothermen wie die Henry-Isotherme sind bei geringen Konzentrationen und einer Gleichwertigkeit der Bindungsplätze einsetzbar (Gl. 16) (HENRY 1805):

$$C_s = K_d \cdot C_l \quad (\text{Gl. 16})$$

mit	C_s	: Beladung der festen Phase	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
	C_l	: Konzentration der flüssigen Phase	$[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}]$
	K_d	: Verteilungskoeffizient	$[\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}]$

Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, hat man komplexere nichtlineare Ansätze zu betrachten (BÜRGLSSER et al. 1993). In der Literatur am häufigsten diskutiert wird dabei die Freundlich-Isotherme (Gl. 17) (FREUNDLICH 1906, KARICKHOFF 1984).

$$C_s = K \cdot C_l^{1/n} \quad (\text{Gl. 17})$$

mit	K, n	: Isothermenkonstanten	$[-]$
-----	--------	------------------------	-------

Im Gegensatz zu der linearen Beziehung sind bei der Freundlich-Isotherme nicht alle Sorptionsplätze gleichwertig und es wird kein Adsorptionsmaximum erreicht.

Speziell für die SM-Sorption wird von einigen Autoren (LUCKNER & SCHESTAKOW 1991, SIEGER 1993) die Verwendung der Langmuir-Isotherme, gekoppelt mit einer Kinetik 1. Ordnung, empfohlen. Ihre nichtlineare Ausprägung kann man nach SPOSITO (1982) wie folgt beschreiben (Gl. 18):

$$C_S = C_{\max} \cdot \frac{K_1 \cdot C_1}{1 + K_1 \cdot C_1} \quad (\text{Gl. 18})$$

mit C_{\max} : Sorptionskapazität im Gleichgewicht [mg·kg⁻¹]

K_1 : Sorptionsaffinität [L·mg⁻¹]

Dies lässt erkennen, dass nichtlineare Ansätze die Möglichkeit bieten, die Sorptionskapazitäten (C_{\max}) und Sorptionsaffinitäten K_1 (Kehrwert der Halbsättigungskonzentrationen) der gelösten und ausgetauschten Spezies im Grundwasser direkt zu bestimmen. Bei der Annahme von mehreren Sorptionsplätzen in der Aquifermatrix wird eine Superposition von zwei oder mehreren Langmuir-Isothermen notwendig (Gl. 19). Dabei gilt, dass die Reaktionen reversibel sind und ausschließlich lokalisierte Monoschichtadsorptionen an Sorptionsplätzen mit der gleichwertigen Energie betrachtet werden. Langmuir-Isothermen beschreiben i. d. R. eine hyperbolische Kurve, was bedeutet, dass mit zunehmender Konzentration eine Absättigung der Adsorberoberflächen eintritt (LANGMUIR 1918).

$$C_S = C_{\max 1} \cdot \frac{K_1 \cdot C_1}{1 + K_1 \cdot C_1} + C_{\max 2} \cdot \frac{K_2 \cdot C_1}{1 + K_2 \cdot C_1} \quad (\text{Gl. 19})$$

mit $C_{\max 1,2}$: Sorptionskapazität im Gleichgewicht der Sorptionsplätze 1, 2 [mg·kg⁻¹]

$K_{1,2}$: Sorptionsaffinität der Sorptionsplätze 1, 2 [L·mg⁻¹]

Gemäß dem „two-site“ Modell von CAMERON & KLUTE (1977) können auch beim Langmuir-Isothermen Modell in Gleichung 19 zwei unterschiedliche Sorptionsprozesse unterschieden werden: Der erste Sorptionsvorgang beschreibt einen schnellen Prozess mit geringen Bindungsaffinitäten, wie es z. B. beim Kationenaustausch und der außersphärischen Oberflächenkomplexierung der Fall ist. Der zweite Sorptionsprozess besteht aus verschiedenen langsamen Prozessen mit hohen Affinitäten, die nach DAVIS & KENT (1990) durch eine inner-sphärische Oberflächenkomplexierung erklärt werden können. Die beiden Sorptionskapazitäten (eine für den im Gleichgewicht befindlichen Prozess und eine für den kinetisch verlaufenden Prozess) werden aus den Konzentrationen am Säuleneinlauf sowie –auslauf berechnet. Dabei wird angenommen, dass die eluierte Kupfermasse die Kapazität der langsamen Bindungsaffinität ($C_{\max 1}$) ausmacht, wohingegen der irreversible immobile Kupferanteil dem Anteil der Kapazität mit hohen Bindungsaffinitäten ($C_{\max 2}$) entspricht.

3.3.3 Thermodynamische Gleichgewichtsmodelle

Im Unterschied zu den beiden zuvor diskutierten Modellen betrachten die mechanistischen geochemischen Modelle WATEQ4F (BALL & NORDSTROM 1991) und HYDRAQL (PAPELIS et al. 1988) ausschließlich Gleichgewichtszustände (ohne Transport und kinetische Prozesse), die dem Massenwirkungsgesetz gehorchen (DVWK 1992). Vorteile dieser Modelle sind jedoch, dass spezielle chemische Fragestellungen, wie z. B. der Kationenaustausch oder auch die Oberflächenkomplexierung an zwei Bindungsplatzarten (z. B. Hämatit) simuliert werden können. Mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen lassen sich Wechselwirkungen mit reaktiven Schadstoffen, festen Sedimentoberflächen und konkurrierenden Ionen nachvollziehen.

Im Strömungsfeld eines Porenaquifers kann man jedoch nicht von einer Gleichgewichtssituation ausgehen. Deshalb sind die erhaltenen Ergebnisse nur bedingt auf das Säulensystem übertragbar. Die Fehler lassen sich dabei nur schwer quantifizieren, liegen jedoch überschlagsmäßig zwischen 10 und 20 % (mündl. Mitteilung WOLF). Mit dem analytischen Messfehler ergibt dies einen Gesamtfehler, der zwischen 25 und 30 % liegt.

Ziel ist es, die thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten der hier gelösten Cu- und Sb-Spezies zu berechnen. Ähnliche thermodynamische Programme zur Gleichgewichtsberechnung sind z. B. GEOCHEM (SPOSITO & MATTIGOLD 1980) und PHREEQC 2 (PARKHURST 1995). Eine Kombination von Sorptions- und Fällungsprozessen mit hydrodynamischen Transportmodellen bietet CoTRem 2.3 (ADLER et al. 2000). Dieses beschreibt eine Transport- und Reaktionsmodellierung für nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Abläufe.

Da die Modellrechnungen in ihrem Ergebnis stark von der Qualität des thermodynamischen Datensatzes abhängig sind, wurden für beide Elemente unterschiedliche Programme gewählt. Für Kupfer bietet das Rechenprogramm WATEQ4F und für Antimon HYDRAQL eine geeignete thermodynamische Datenbasis. Als Eingabedaten benötigen sie alle zur Verfügung stehenden anorganischen Spezies von Kupfer bzw. Antimon, um die gewünschten Komplexbildungs-, Sorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte berechnen zu können (Anhang E). Die notwendigen Inputparameter der beiden Programme sind im folgenden aufgelistet:

- physikochemische Parameter der wässrigen Lösung (pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Reaktionstemperatur, Redoxpotential)
- KAK und die spezifische Oberfläche
- DOC-Gehalt
- Hauptanionen und Hauptkationen-Gehalte (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- und Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)
- Schwermetalle ($\text{Fe}_{\text{ges.}}$, Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})
- Aktivitäten der Cu(II)- bzw. Sb(V)-Spezies
- chemische Randbedingungen zu den sorbierenden Oberflächen und sich auflösenden Mineralen
- rechnerische Methoden (Anzahl der Iterationen, relative Fehlerberechnung).

Dabei wird beim WATEQ4F Programm Malachit als diejenige Mineralphase angenommen, die die Konzentration in der flüssigen Phase bestimmt. Theoretisch könnten auch andere amorphe Phasen der Cu-Konzentration diese Rolle übernehmen, doch gibt es für diese noch keine ausreichende Datenbasis. Die Aktivitätskoeffizienten für die Ionen werden nach der erweiterten DEBYE-HÜCKEL-Gleichung berechnet (TRUESDUELL & JONES 1974) und die Iteration zur Lösung der Gleichungssysteme numerisch gelöst. Dabei werden alle Reaktionsteilnehmer aus einer Liste von ca. 120 (WATEQ4F) und ca. 90 (HYDRAQL) Komponenten ausgewählt.

Aus den thermodynamischen Berechnungen resultieren Werte für die folgenden Größen:

- pH-Werte und Ionenstärke der Lösungen
- prozentuale Verteilung jedes Elementes auf seine Spezies
- absolute Spezies-Konzentrationen
- Konzentrationen und Verteilung der sorbierenden Spezies auf zwei verschiedenen Oberflächen und Oberflächenladungen.

4 MESSANORDNUNG, MATERIALIEN UND SÄULENVERSUCHE

Kapitel 4 geht ausführlich auf den standardisierten Säulenversuchsaufbau für Transportversuche, inklusive der verwendeten Aquifersedimente, der Versuchswässer, der Vorversuche, des Versuchsaufbaus und auf die Durchführung der Laborversuche ein. Ziel der Untersuchungen war es, das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Kupfer und Antimon in vier mineralogisch unterschiedlichen Sedimenttypen zu beurteilen.

4.1 Versuchsvorbereitung

Charakteristik der Aquifermaterialien

Um den Einfluss der porösen Lockersedimente auf das Migrationsverhalten von Kupfer und Antimon in der Grundwasserzone zu untersuchen, wurden folgende vier für die Wasserversorgung im Süddeutschen Raum typischen Aquifersedimente, eingesetzt.

- Der **Quartäre Kies** (kurz: G) aus Feldkirchen (9 km nordöstlich von München), der als sehr stark gepuffertes Aquifersystem gilt, wurde einer Kiesgrube oberhalb des Wasserspiegels gemäß DIN 4021 (1971) entnommen. Somit wurde ein Verlust des tonig/schluffigen Feinkornmaterials vermieden. Die glazifluvialen Kiese gelten als typische Aquifervertreter der Münchener Schotterebene und des bayerischen Voralpenlandes (vgl. SEILER 1993).
- Der **Tertiäre Sand** (kurz: TS) aus Neuherberg (15 km nördlich von München) kann als mittelstark gepuffertes System angesehen werden. Er wurde aus sieben Bohrungen der Teufe zwischen 16–25 m gewonnen und anschließend homogenisiert.
- Der **eisenführende Quarzsandstein** (Eisensand des Dogger- β , verkürzt auch **Dogger-Sand** (kurz: FeS) genannt, kommt aus Thalmässing (Blatt Nr. 6933 Thalmässing, SCHMIDT-KALER 1987) in der Fränkischen Alb (40 km nördlich von Ingolstadt), wo er Mächtigkeiten von durchschnittlich 30–40 m aufweist (BAYGLA 1996). Dieser braunrote, hämatitreiche Dogger-Sand stellt im Gegensatz zu den beiden ersten Lockersedi-

menten ein ungepuffertes System dar und wird speziell zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Eisen-Verbindungen und den Schwermetallen Kupfer und Antimon verwendet.

- Der **Quarz-Sand** (kurz: QzS) (Filtersand aus dem Brunnenbau) stammt aus Schnaittenbach (Oberpfalz) und wird als carbonatfreies und somit ungepuffertes, quasi inertes Referenzmaterial verwendet.

Die Kornsummenbänder dieser vier Lockersedimente sind in Abb. 17 dargestellt. Dabei fällt bei der Siebkurve des Quartären Kies der hohe Ungleichförmigkeitsgrad und der recht hohe Schluff- und Tonanteil von 18 % sowie der Sandanteil von 45 % auf. Dagegen sind die Lockersedimente aus dem Tertiär, Dogger und dem Filtersand homogen in der Kornverteilung und bestehen hauptsächlich aus Fein- und Mittelsanden. Für die Säulenfüllungen wurde bei dem Quartären Kies die Kiesfraktion (> 2 mm) abgetrennt. Die genauen Angaben zu den eingesetzten Sedimentgewichten der Säulenfüllungen und der daraus berechneten Trockenraumdicke γ sowie der totalen Porosität n werden in Tab. 7 sowie im Anhang C aufgelistet.

Auffällig ist, dass der Quartäre Kies eine größere longitudinale Dispersivität hat, als die anderen drei Sande (Abb. 18). Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass der inhomogenere Quartäre Kies einen größeren Ungleichförmigkeitsgrad und größere Korngrößen aufweist (Tab. 7). Im Gegensatz dazu lässt sich für den homogenen Quarz-Sand eine geringere longitudinale Dispersivität errechnen. Dies wiederum liegt an der hohen Gleichförmigkeit und geringen Korngröße.

Mit Hilfe des Ultrafine Particle Analyzers (UPA) wurde die Korn-/Teilchengrößenverteilung am Säulenauslauf der Dogger-Sande bestimmt. Dieses Vorhaben diente als zusätzlicher Nachweis dafür, dass die gröberen Eisenkolloide/„coatings“ nach einer dreivierteljährigen Equilibrierungsphase bereits ausgespült worden sind. Es konnten Feststoffpartikel mit Teilchendurchmessern im Bereich von 6-10 μm gemessen werden, die jedoch als Grundlast von organischen Huminsäuren (mündl. Mitteilung KLOTZ) betrachtet werden können (Abb. 19). Aus Abb. 19 kann gefolgert werden, dass alle gröberen eisenhaltigen Schwebstoffe bereits ausgespült worden sind. Somit war die Equilibrierungsphase abgeschlossen und es konnte folglich mit den Durchlaufversuchen begonnen werden.

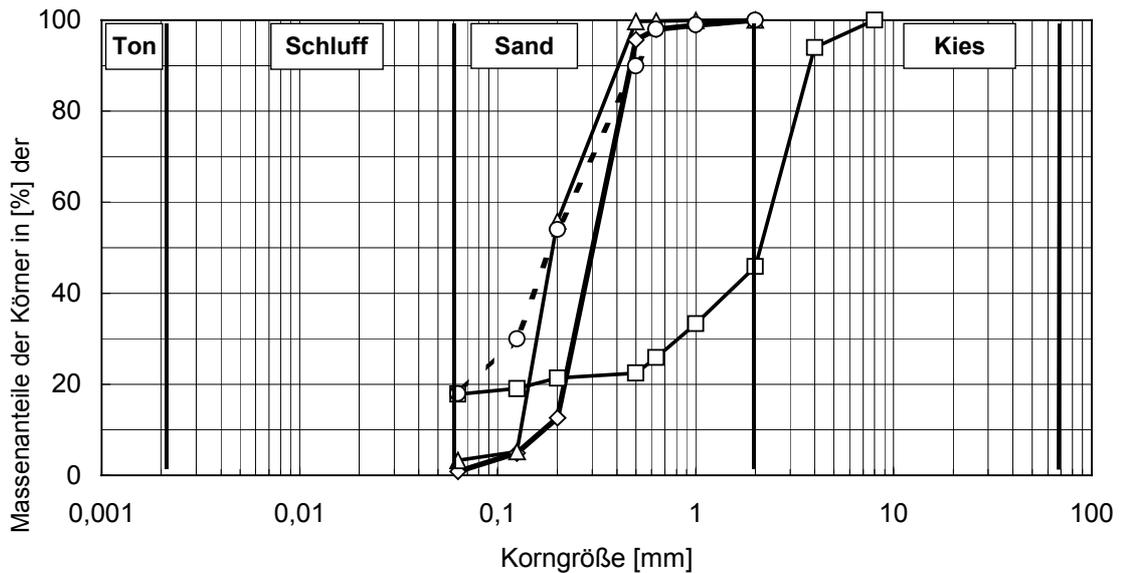


Abb. 17: Kornsummenkurven der vier beprobten Aquifersedimente. Die durchgezogene Linien mit den Quadraten symbolisieren den Quartären Kies, die Rauten den Tertiären Sand, die Dreiecke den Dogger-Sand und die gestrichelte Linie mit den Kreisen den Quarz-Sand.

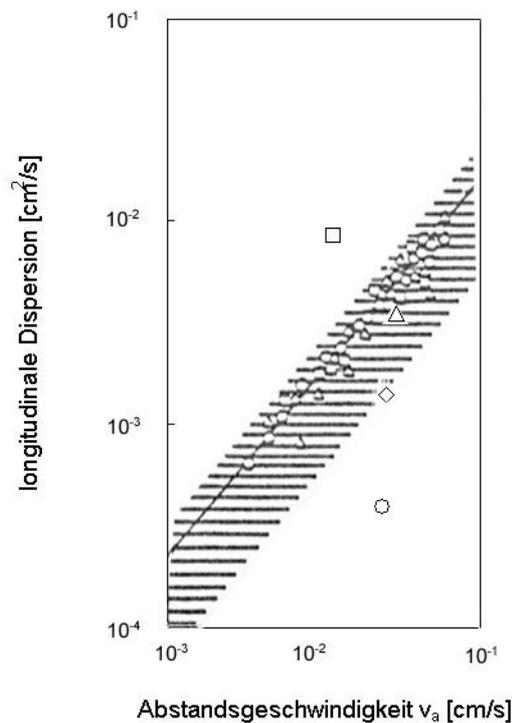


Abb. 18: Longitudinaler Dispersionskoeffizient D_L als Funktion der Abstandsgeschwindigkeit v_a für Sande der Korngröße 0,1-7 mm (Kreise und Dreiecke innerhalb des schraffierten Streifens im Hintergrund aus KLOTZ (1982) und KLOTZ & MOSER (1974)) im Vergleich zum Quartären Kies (Quadrat, Korngröße 0,1-8 mm), Tertiärem Sand (Raute, Korngröße 0,1-2 mm), Dogger-Sand (Dreieck im Vordergrund, Korngröße 0,1-2 mm) und Quarz-Sand (geriffelter Kreis, Korngröße 0,5-1,5 mm).

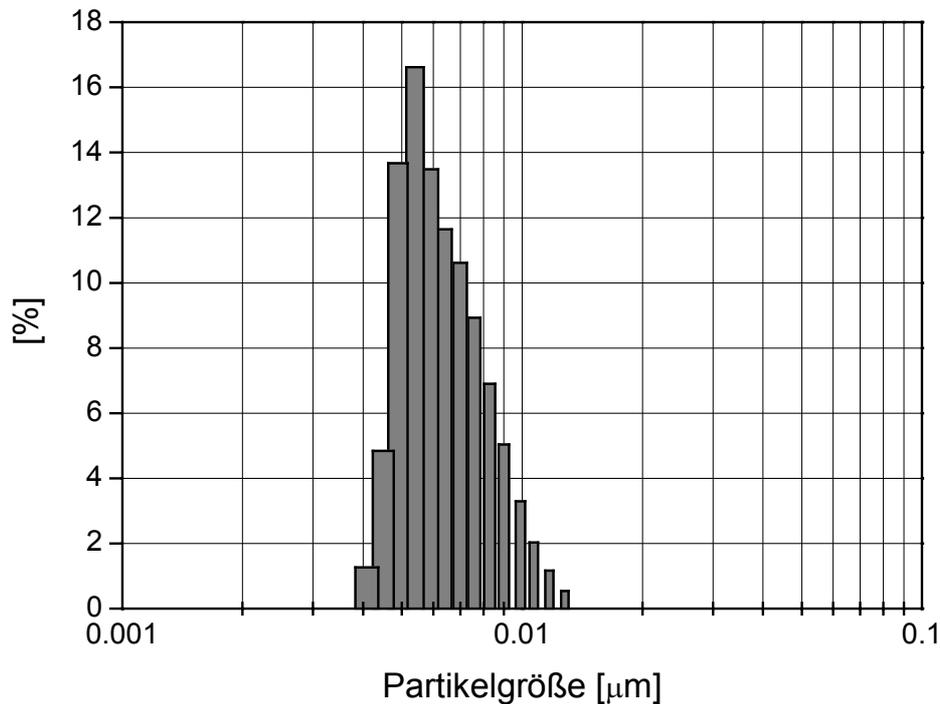


Abb. 19: Kolloidgrößenverteilung vom Dogger-Sand eluiert mit Niederschlagswasser.

Die sedimentologischen Parameter sowie eine hydrologische Charakterisierung der verwendeten Aquifersedimente sind in Tab. 7 zusammengestellt. Dabei wurden die Durchlässigkeitsbeiwerte k_f (DIN 18 130 1989) für geringe Ungleichförmigkeitsgrade wie z. B. den Sanden nach HAZEN (1892) und für größere (z. B. Quartärer Kies) nach SEILER (1973) berechnet (Anhang A 1.1). Im Vergleich hierzu sind die k_f -Werte von BEYER (1964) teilweise mit $1,1 \cdot 10^{-3}$ (Quartärer Kies), $4,0 \cdot 10^{-4}$ (Tertiärer Sand), $1,9 \cdot 10^{-4}$ (Dogger-Sand) und $6,2 \cdot 10^{-3}$ (Quarz-Sand) etwas höher (EINSIEDL 2000). Die in Tab. 7 dargestellten äußeren spezifischen Oberflächen wurden anhand der BET-Methode bestimmt (Anhang A 1.6). Die zusätzliche Bestimmung der inneren und äußeren Oberflächen wurde anhand dem EGME-Verfahren von EINSIEDL (2000) für den Quartären Kies und den Dogger-Sand durchgeführt und kann mit 8,4 und $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben werden.

Tab. 7: Charakteristika der Säulen und hydraulische Kenngrößen der verschiedenen porösen Sedimentfüllungen.

Säulenparameter	Einheiten	Quartärer	Tertiärer	Dogger-	Quarz-
		Kies	Sand	Sand	Sand
Säulenlänge	[cm]		100		
Säulendurchmesser	[cm]		15		
eingestellte Filtergeschwindigkeit v_f	[m·d ⁻¹]		0,5		
Fläche der Säule	[m ²]		0,0177		
Durchflußmenge Q	[L·h ⁻¹]		0,4		
Eluent	[-]	Kalkschotterwasser		entionisiertes Wasser	
KAK (nach MEHLICH 1948)	[mval/g]	2,60	1,55	5,60	0,40
spezif. Oberfläche σ (BET-Methode)	[m ² ·g ⁻¹]	4,71	2,25	11,0	0,52
C _{org} - Gehalt	[Massen-%]	0,06	0,01	0,03	-
Ungleichförmigkeitsgrad U	[-]	63,0	1,6	1,8	-
k _F Wert (nach HAZEN 1892)	[m·s ⁻¹]	-	3,7 · 10 ⁻⁴	1,7 · 10 ⁻⁴	2,6 · 10 ⁻⁴
k _F Wert (nach SEILER 1973)	[m·s ⁻¹]	9,6 · 10 ⁻⁴	-	-	-
Trockenraumdichte γ	[g·cm ⁻³]	1,9	1,5	1,5	1,6
spezifische Gesteinsdichte ρ	[g·cm ⁻³]	2,7	2,5	2,6	2,6
longitudinale Dispersivität α_L	[cm]	26,0	2,7	6,5	0,8
Abstandsgeschwindigkeit v_a	[m·d ⁻¹]	5,4	1,6	1,8	1,6
effektive Porosität n_{eff}	[%]	9	31	28	31
totale Porosität n	[%]	11	35	28	30

Das Verhältnis der Gesamt KAK zur Gesamtmenge des geimpften Elements Kupfer bzw. Antimon wird in Anhang D dargestellt. Anhand dieser Parameter können z. B. Abschätzungen zum Grad der Kupferabsättigung in den Säulen gemacht werden (FOHRMANN 2000).

Die Elementzusammensetzung der Sedimente wurde anhand des Königswasseraufschluss-Verfahrens nach DIN 38 414–S7 (1983) ermittelt und ist in Abb. 20 dargestellt. Dabei wurde der Quarz-Sand hier nicht mit berücksichtigt, da dieser zu 100 % aus Siliciumdioxid besteht. Im Anhang B 2 wird hierzu zusätzlich ein Vergleich zum HF-Aufschluss Verfahren gemacht, das tendenziell zu den gleichen Gehalten führt. Dabei ist jedoch ersichtlich, dass der Gesamteisengehalt im Dogger-Sand am höchsten und im Tertiären Sand am geringsten ist (Tab. 8).

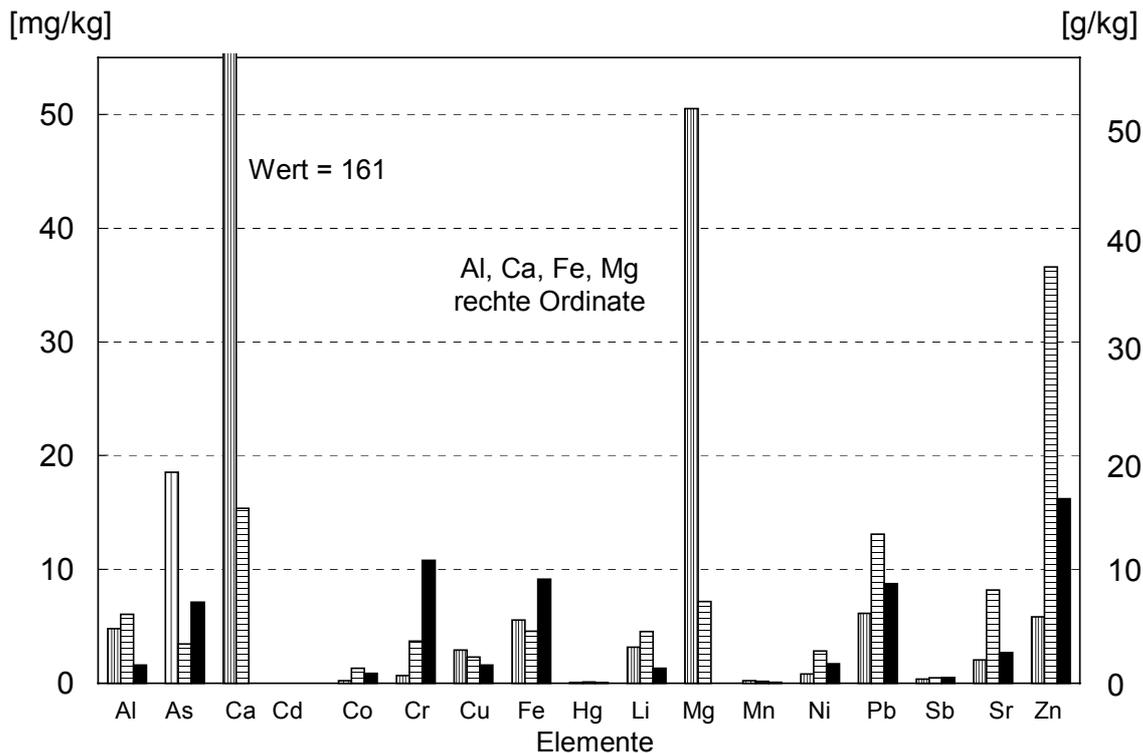


Abb. 20: Geogene SM-Grundgehalte in den drei natürlichen Aquifersedimenten (gemäß dem Königswasseraufschluss nach DIN 38 414-S7 1983). Die Sedimentproben vom Quartären Kies werden durch eine vertikale Schraffur, diejenigen vom Tertiären Sand durch eine horizontale Schraffur und diejenigen vom Dogger-Sand durch schwarze Balken dargestellt.

Tab. 8: Sedimentologische Zusammensetzungen der drei geogenen Aquifersedimente im Vergleich zum Referenzmaterial Quarz-Sand. Die Eisengehalte wurden hier mit dem Königswasseraufschluss-Verfahren nach DIN 38 414-S7 (1983) bestimmt (Anhang B 2).

lithogene Parameter	Einheiten	Quartärer	Tertiärer	Dogger-	Quarz-
		Kies	Sand	Sand	Sand
Kies/Sand Fraktion	[%]	81	95	95	98
Schluff/Ton Fraktion	[%]	19,0	4,9	5,2	2,0
Carbonat-Gehalte	[%]	98	30	0	0
Eisen-Gehalte	[g/kg]	5,5	4,6	9,2	n. b.
Organische Substanz (C _{org})	[Massen-%]	0,06	0,06	0,03	0,01

Die Eisengehalte wurden von EINSIEDL (2000) anhand der Differenzthermoanalytischen Messung (DTA) und Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen (REM) noch spezifischer untersucht. Dabei konnte im Quartären Kies mittels der ersten Methode Ferrihydrit nachgewiesen werden und anhand der zweiten Hämatit im Dogger-Sand. Außerdem finden sich Spuren der Tonminerale Chlorit und Illit im Quartären Kies und Tertiären Sand (BURGER 1993, ZAHN 1988).

Versuchswässer

Entsprechend der charakteristischen Zusammensetzung der Lockersedimente wurde versucht, die jeweiligen chemisch gleichartigen natürlichen Grundwassertypen auszuwählen bzw. zu simulieren. Das heißt, für den gepufferten Quartären Kies und Tertiären Sand wurde das Neuharberger Leitungswasser verwendet, das nach GERB (1958) dem Grundwassertyp Kalkschotterwassers entspricht. Dieser zeichnet sich durch seine überwiegend hohen Calcium-, Magnesiumwerte (Erdalkalien > 80 %) und Hydrogencarbonatkonzentrationen (> 60 %) sowie geringen Chloridgehalte aus. Gemäß der Nomenklatur von FURTAK & LANGGUTH (1967) wird das Leitungswasser als normal erdalkalisch eingestuft. Dagegen wurde für die Säulenversuche mit Dogger-Sand und Quarz-Sand entionisiertes Wasser eingesetzt, das seinen hydrochemischen Eigenschaften zufolge einem gering mineralisierten Niederschlagswasser entspricht.

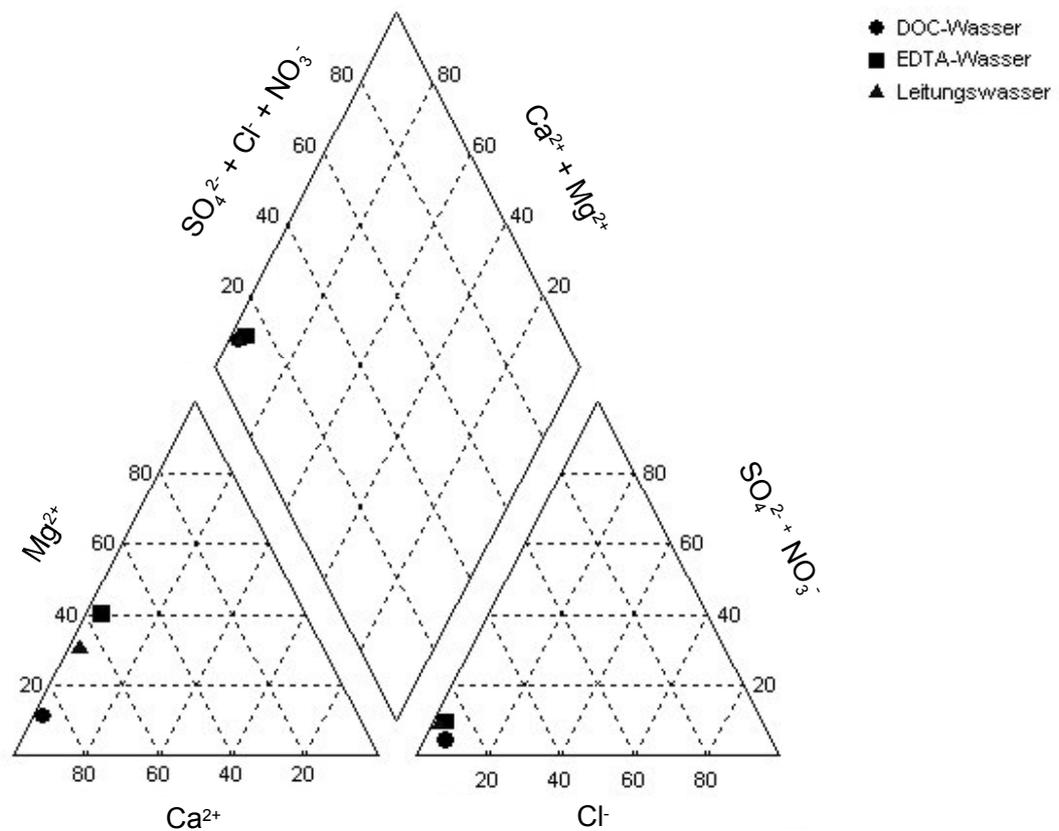


Abb. 21: Charakterisierung des Wasserchemismus der drei verwendeten Eluenten anhand des PIPER-Diagramms (PIPER 1944).

Die Remobilisierungsversuche wurden mit dem natürlichen DOC-haltigen Wasser aus dem Dachauer Moos und dem synthetischen EDTA-Wasser durchgeführt.

Das PIPER-Diagramm (PIPER 1944) in Abb. 21 fasst die hydrochemischen Zusammensetzungen der eingesetzten Versuchswässer anhand von Anionen- und Kationendreiecken zusammen. Dabei wird das entionisierte Wasser nicht dargestellt, da die Ionengehalte zu gering für deren Einordnung sind. Übersichtstabellen befinden sich im Anhang E.

Im Kalkschotterwasser wird die Löslichkeit durch das Calciumcarbonat begrenzt. Deswegen wurden die eingesetzten Kupfer- und Sb-Konzentrationen so gering wie möglich gewählt, so dass sie nur etwas über der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Analysegeräte (Anhang A 4), jedoch unterhalb der Carbonatsättigung lagen. Diese ist von der Löslichkeit der Hydroxide, Hydrogencarbonate und Carbonate im Grundwasser abhängig.

4.2 Vorversuche

Ziel der Voruntersuchungen war es, alle potentiellen Störfaktoren und Kontaminationsquellen der verwendeten Materialien für den Säulenaufbau im Vorfeld zu bestimmen und einzugrenzen. Im ersten Schritt wurden alle verwendeten Probenahmegefäße, die für die Spurenanalytik bestimmt waren, mit HCl (1 %) und drei Mal mit Millipore Reinstwasser vorgespült. Somit konnte eine anfängliche Cu- bzw. Sb-Adsorption oder -Verunreinigung ausgeschlossen werden. Als weitere Maßnahme wurden die zur Ansäuerung verwendeten Säuren (HCl, HF) auf ihre Cu- und Sb-Grundgehalte hin untersucht. Dabei konnten jedoch bei verschiedenen Säuregehalten (0,1, 1 und 10 %) nur Messwerte nahe der Bestimmungsgrenze am ICP-OES festgestellt werden. Anhand der Koloniezahlbestimmung gemäß § 1 Abs. 2 der TVO (1990) wurden die geogenen Aquifersedimente auf eventuelle mikrobiologische Verunreinigungen überprüft. Da gemäß der TVO (1990) als Richtwert für Trinkwasser die Koloniezahl bei maximal 1000 pro 1 mL liegen darf, kann die ausgezählte Anzahl der Keime in 1 mL Wasser aus den Versuchen mit Quartärem Kies und Tertiärem Sand mit 1240 Keimen bzw. mit dem Dogger-Sand mit 990 Keimen vernachlässigt werden (DAMBACHER 2001). Auch ein Staubeintrag in die Säulen durch die Laborluft war nach 24 Stunden nicht nachweisbar.

Im zweiten Schritt wurde die pH-Konstanz im Sediment-/Grundwasser-System überprüft, da

diese eine wesentliche Rolle für die Migration von Kupfer und Antimon spielt (HEM 1977, RODDA et al. 1993). Mit Hilfe der beiden geochemischen Programme WATEQ4F (BALL & NORDSTROM 1991) und HYDRAQL (PAPELIS et al. 1988) wurde jeweils der pH-Wert bestimmt, bei dem sich die spezifischen Systeme mit dem Kohlendioxidhalt der Atmosphäre in ein Gleichgewichtszustand einstellen. Lediglich bei dem gepufferten Quartären Kies-Kalkschotterwasser-System musste parallel zur Cu-Injektion ein Stickstoff-/Kohlendioxid-/Sauerstoff-Gasgemisch mit der Zusammensetzung N₂: 77 %, O₂: 20 %, CO₂: 3 % (berechnet für die physikochemischen Parameter: pH-Wert = 7,0, LF = 560 µS/cm, Eh = 350 mV, O₂-Gehalt = 8,3 mg/L, T = 22 °C bei p_{CO2} = 950 mbar) eingeleitet werden, um so eine pH-Konstanz während der gesamten Versuchsdauer als auch eine Gleichgewichtseinstellung aller gelösten Mineralphasen zu gewährleisten. Außerdem konnte so eine Carbonatausfällung im Vorfeld vermieden und die Labortemperatur von 22 °C gegenüber der Leitungswassertemperatur von ca. 10 °C im Jahresdurchschnitt, ausgeglichen werden. Während des Betriebes der Gasanlage von insgesamt 6,4 Monaten (1044 t/t₀-Einheiten) wurden alle physikochemischen Milieu-Parameter von einem Schreiber aufgezeichnet, um eine Konstanz der Versuchsbedingungen überprüfen zu können. Dabei wurden pH-Wert Schwankungen von ± 0,2 Einheiten toleriert, welche geringfügig über der Fehlergrenze der Messgeräte liegen (Anhang A 2). Die dabei entstandenen kinetischen Prozesse sowie Gleichungen zur Beschreibung der Gleichgewichte zwischen der carbonathaltigen Lösung und dem CO₂-Partialdruck sind bei SCHÄFER (1989) detailliert aufgeführt.

Als weiterer Schritt wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt, um die jeweils maximalen Löslichkeiten in den spezifischen Aquifersystemen zu ermitteln. Anhand der löslichkeitsbegrenzenden Festphasen konnten die Löslichkeitskonstanten gemäß dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden. Versuche mit unterschiedlich hohen Cu-Konzentrationen zeigten, dass die Cu-Sorption umso größer war, je höher die Konzentrationen heraufgesetzt wurden. Hier liegt aller Wahrscheinlichkeit eine Löslichkeitsüberschreitung mit entsprechender Cu-Ausfällung bzw. Cu-Mitfällung vor. Diese gewonnenen Anhaltswerte wurden in WATEQ4F bzw. HYDRAQL eingespeist, und für die Kupfer- bzw. Antimon-Spezies die jeweilige maximale Löslichkeit in den spezifischen Grundwassertypen berechnet. Es errechnete sich für das carbonatgesättigte Kalkschotterwasser für Kupfer eine maximale Löslichkeit von 2,3 µmol Cu/L (148,8 µg Cu/L) und für Antimon eine von über 4,9 µmol Cu/L (600,0 µg Cu/L). Im DOC-haltigen Wasser liegt diese für Kupfer um den Faktor 1,7 mit 3,9 µmol/L (243,0 µg Cu/L) höher. Da bis zu diesen Konzentrationen die Auflösung der

beiden Schwermetalle im Kalkschotterwasser gewährleistet ist, wurden für die folgenden Elutionsversuche in Kap. 5.1–5.2 Impfkonzentrationen, die mit $2,2 \mu\text{mol Cu/L}$ ($140 \mu\text{g Cu/L}$) und $4,1 \mu\text{mol Sb/L}$ ($500 \mu\text{g Sb/L}$) leicht darunter liegen, gewählt.

Anders wurde bei dem huminstoffhaltigem DOC- und EDTA-Wasser verfahren, die für die Remobilisierungsversuche von Kupfer (Kap. 5.2) vorgesehen waren. Zunächst wurden die jeweiligen Mengen an DOC bzw. EDTA berechnet, die für eine stöchiometrische Cu-Remobilisierung notwendig waren (XUE et al. 1995). Da DOC bzw. EDTA jedoch auch andere Ionen als Kupfer mobilisieren können, wurde vorsichtshalber mindestens die 10-fache Menge eingesetzt. Dabei wurde immer die Bildung eines 1:1 Cu-FA vorausgesetzt und eine Komplexierungs-konstante für Cu-FA-Komplexe von $K_{\text{Cu-FA}} = 10^{5,9}$ und $K_{\text{Cu-EDTA}} = 10^{-20,6}$ angenommen (Tab. 4). Hieraus ergaben sich für das DOC-haltige Wasser eine maximale Löslichkeit von $3,82 \mu\text{mol/kg H}_2\text{O}$ und im Neuherberger Kalkschotterwasser eine von nur $2,34 \mu\text{mol/kg H}_2\text{O}$ (Abb. 22). Somit wurde ein Drittel mehr Kupfer von DOC-Wasser als von Kalkschotterwasser komplexiert. Für deren Quantifizierung im DOC-Wasser sind neben den DOC-Konzentrationen zusätzlich noch Fulvinsäure-Komplexe im Wasser zu berücksichtigen. Im DOC-Wasser waren Fulvinsäuren mit $1,51 \mu\text{mol/kg H}_2\text{O}$ am stärksten vertreten, wodurch Kupfer um den Faktor 1,6 besser löslich war als ohne diese (Abb. 22). Im DOC-Wasser wurde Kupfer zu 40 % an Cu-Fulvate gebunden. Diese bildeten sich im Kalkschotterwasser praktisch nicht aus, weshalb dort die Löslichkeit um den Faktor 1,6 niedriger war.

Die in Tab. 9 dargestellten Ergebnisse des DOC-Wassers weisen für die kupfer- und carbonathaltigen Minerale eine deutliche Untersättigung auf, d. h. alle gelösten Stoffe befinden sich in Lösung. Dahingegen wurde im Kalkschotterwasser das Löslichkeitsgleichgewicht von Calcit leicht überschritten, womit die Möglichkeit einer Carbonatausfällung besteht. Alle Kupferminerale hingegen blieben in Lösung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei solchen Fällungsreaktionen andere gelöste Stoffe, wie z. B. Kupfer aus der Lösung mit Calcit mitgefällt werden können, obwohl deren Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten ist (LEE 1975). Zudem ist anzunehmen, dass die PVC-Kanister und die Plexiglassäulen nicht zu 100 % dicht sind und somit CO_2 -Gas entweichen konnte (vgl. SCHÄFER 1989).

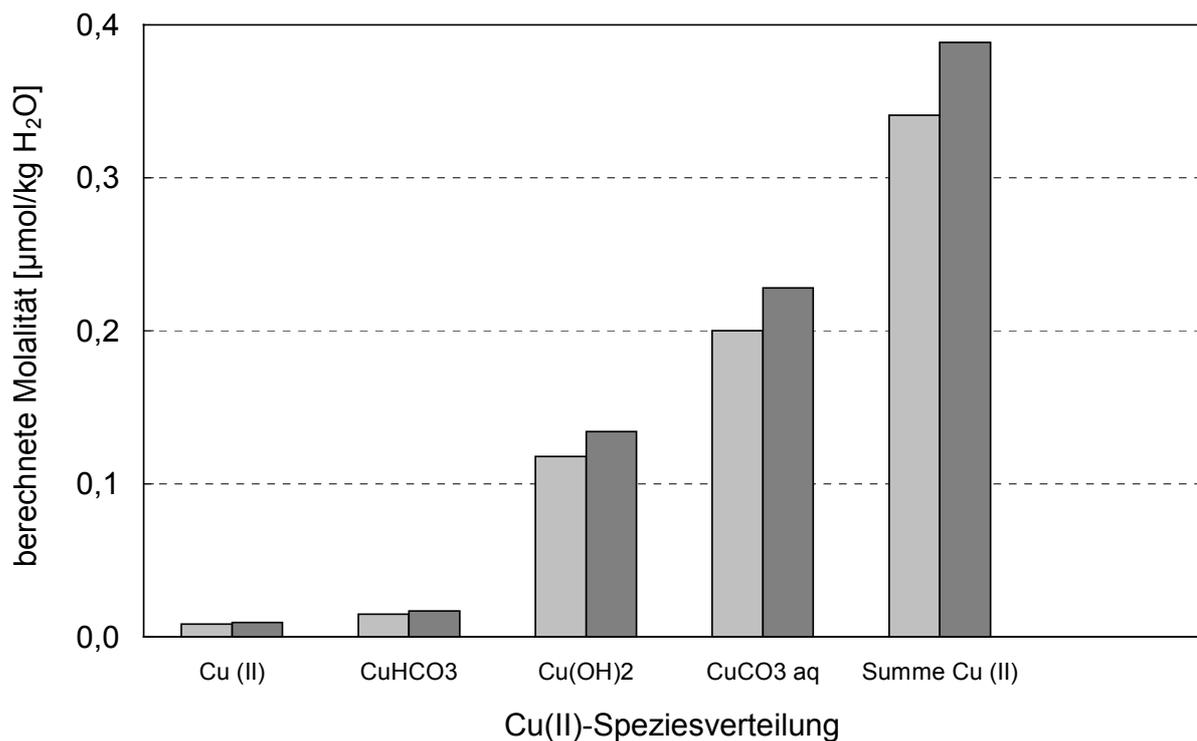


Abb. 22: Speziesverteilung von Kupfer im Kalkschotterwasser (hellgraue Balken) im Vergleich zum DOC-Wasser aus dem Dachauer Moos (dunkelgraue Balken).

Tab. 9: Sättigungszustände der Cu(II)-Spezies im Kalkschotterwasser und im DOC-Wasser (Dachauer Moos) bei einer geimpften Cu-Konzentration von $C_0 = 140 \mu\text{g Cu/L}$. Berechnet wurde der dimensionslose Sättigungsindex mit dem Programm WATEQ4F (Anhang A 5.1).

Mineralphase	Kalkschotterwasser	DOC-Wasser
Calcit	0,39	-1,91
Aragonit	0,24	-0,34
Dolomit (d)	-0,07	-1,73
Dolomit (c)	0,50	-1,17
Antlerit	-4,21	-4,43
Atacamit	-3,65	-3,33
Azurit	-1,0	-1,0
Brochantit	-3,6	-3,88
Cuprit	-6,53	-0,25
Malachit	0,0	0,0
Tenorit	-0,14	-0,14

Im gepufferten Aquifer kann sich an den reaktiven Calcitoberflächen vermehrt Kupfer niederschlagen und teilweise dauerhaft fixiert bzw. mitgefällt werden. Dadurch erreicht das geochemische System ein lokales Gleichgewicht.

Im Vergleich hierzu wurde die Verteilung der Sb(V)-Spezies für das limitierende carbonatgesättigte Kalkschotterwasser berechnet. Die dazu benötigten Stabilitätskonstanten sind in Tab. 10 zusammengestellt.

Tab. 10: Verwendete Stabilitätskonstanten log K für die Sb(V)-Spezies im Kalkschotterwasser, berechnet mit dem Programm HYDRAQL.

Mineralspezies	Gleichgewichtsreaktion	log K
Antimondioxid	$\text{SbO}_2^+ + 4 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Sb}(\text{OH})_6^- + 2 \text{H}^+$	- 2,32
Metaantimonat	$\text{SbO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Sb}(\text{OH})_6^-$	- 2,93

Berechnet man für beide Sb-Spezies die tatsächlich vorliegenden Anteile so ergibt sich bei einem pH-Wert von 7,6 für Antimondioxid 0 %, da diese Spezies nach AMME (1999) nur im sauren Milieu ($\text{pH} \leq 4$) stabil ist. Dagegen ist das Antimondioxid mit 100 % im Kalkschotterwasser vertreten, wobei das erstere ab einem pH-Wert über 3 stabil ist. In der Arbeit von AMME (1999) werden für weitere Grundwasser-Systeme Speziesverteilungen für Sb(V) dargestellt.

Ein weiteres Ziel der Voruntersuchungen war es, anhand von Batch-Versuchen eine Abschätzung zur Sorption der beiden Elemente Kupfer und Antimon in den drei Aquifersedimenten zu erhalten. Dafür wurden die Aquifersedimente im Batch-Versuch zuerst mit Kupfer und danach mit Antimon aufgeladen. Daran anschließend wurden den Cu- und Sb-beladenen Sedimenten die Komplexbildner DOC und EDTA zugegeben, um ihr Desorptionsverhalten beurteilen zu können. Nähere Beschreibungen zur Durchführung der Vorversuche sind in DAMBACHER (2001) nachzulesen. Die Bilanzen für die Adsorptions- und Desorptionsversuche werden in Tab. 11 und 12 tabellarisch aufgelistet. Dabei entsprach das Flüssig-/Massen-Verhältnis (V/m) der eingesetzten Eluenten- und Sedimentmengen jeweils 2,5.

Die Bilanzierung der Vorversuche zeigte, dass Antimon von den Cu-beladenen Sedimenten in der Reihenfolge Dogger-Sand > Quartärer Kies > Tertiärer Sand sorbiert wurde. Quantitativ wäre vermutlich die Sb-Anlagerung an den ursprünglich negativ geladenen Sedimentoberflä-

chen deutlich geringer ausgefallen, wären diese nicht zuvor mit positiv geladenen Kupfer aufgeladen worden, die die negativen Sb-Chelatkomplexe bevorzugt adsorbieren.

Tab. 11: Bilanzierung der jeweiligen Adsorptionsschritte der Batch-Versuche in den drei kupferkontaminierten Aquifersedimenten. M_{input} bedeutet Eingabemenge.

Typ	M_{input} Sb	Sb im Eluat		Sb am Sediment	
	[μg]	[μg]	[%]	[μg]	[%]
G	50	8,8	18	41,2	82
TS	50	20,5	41	29,5	59
FeS	50	4,1	8	45,9	92

Tab. 12: Bilanzierung der jeweiligen Desorptionsschritte der Batch-Versuche für Kupfer (obere Tabelle) und Antimon (untere Tabelle) in den drei Aquifersedimenten. M_{input} bedeutet Eingabemenge.

Typ	Cu im Wasser	Desorption mit DOC		Desorption mit EDTA		Summe Σ	
	M_{input}	Cu am Sediment		Cu am Sediment		Cu am Sediment	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
G	0,8	0,0	0,8	0,8	99,2	0,8	100
TS	2,0	0,1	0,3	1,7	84,2	1,8	85
Fe S	3,6	0,0	1,1	1,7	47,8	1,7	49

Typ	Sb im Wasser	Desorption mit DOC		Desorption mit EDTA		Summe Σ	
	M_{input}	Sb am Sediment		Sb am Sediment		Sb am Sediment	
	[μg]	[μg]	[%]	[μg]	[%]	[μg]	[%]
G	41,2	4,3	10,5	8,3	20,2	12,6	31
TS	29,5	4,4	14,9	9,0	30,5	13,4	45
Fe S	45,9	5,0	10,9	13,3	29,6	18,3	41

Dieser Anlagerungsprozess von Antimon verläuft schnell, so dass bereits nach 14 Tagen ein Gleichgewicht erreicht wird. Vergleicht man diese Resultate mit denen der Desorptionsversuche während der Batch-Experimente, so wurde Antimon mit den beiden Komplexbildnern in Summe maximal zur Hälfte (Tertiären Sand) wieder gelöst, wohingegen Kupfer im Quartären Kies in Summe vollständig remobilisiert werden konnte. Betrachtet man hier die Reaktionskinetik, so ist diese für Kupfer besonders im Quartären Kies groß, da die Desorption mit DOC bereits nach 10 Tagen und mit EDTA nach fünf Tagen nahezu vollständig abgeschlossen ist.

Im Gegensatz hierzu steht der Dogger-Sand, der eine sehr langsame Desorptionskinetik (> 40 Tage) während der DOC und EDTA Remobilisierung aufweist. Klar wird dabei auch, dass EDTA ein vielfaches höheres Leachingpotential aufweist, was vermutlich mit seiner hohen Komplexierungskonstante zusammenhängt (Tab. 4). Diese Ergebnisse sollen als Vorinformation für die Remobilisierungsversuche in den Durchlaufsäulen dienen.

4.3 Versuchsdurchführung

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen den Säulenaufbau, der in Anlehnung an KLOTZ (1979, 1992) erfolgte. Die verwendeten Plexiglassäulen sind 1 m lang und haben einen Innendurchmesser von 0,15 m. Die Abmessungen wurden dabei in Hinblick darauf gewählt, dass der Innendurchmesser mindestens dem 25-fachen mittleren Korndurchmesser und die Länge dem 4-fachen Säulendurchmesser entsprach (KLOTZ 1992). Die Säulen waren im Ein- und Auslauf mit Flüssigkeitsverteiltern und Filtersanden (2 mm Quarz-Sand und Gewebe) gegen das Auswaschen von Feinmaterial ausgestattet. Die Säulen wurden jeweils mit Aluminiumfolie abgedeckt, um ein zusätzliches Mikroben- und Algenwachstum durch Lichteinfall zu unterbinden. Jedoch können– wie in der Natur auch– nach wie vor Biofilme entstehen, die sich bevorzugt an eisenreichen Sedimenten ausbilden (mündl. Mitteilung VOMBERG). Pro Versuchslauf wurden jeweils vier der insgesamt 14 Säulen mit den drei selben geogenen Aquifersedimenten gefüllt, um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und einen überprüfaren Versuchsaufbau gewährleisten zu können. Eine Ausnahme bildete der Quarz-Sand, der als Referenzmaterial nur zwei Säulenfüllungen belegte. Ein konstanter Versuchswasserdurchfluss durch die Säulen wurden anhand einer Mariotte'schen Flasche sowie einer automatischen Peristaltikpumpe im Säulenzufluss und einem Überlaufgefäß im Abfluss sichergestellt. Der Einbau des gesättigten porösen Sedimentmaterials entsprach in etwa der Lagerungsdichte der Aquifersedimente unter natürlichen Bedingungen. Er erfolgte gestört, wobei je ca. zwei Zentimeter dünne Sedimentschichten im wassergesättigten Zustand mit einem Rundstab gleichmäßig durch Stampfen verdichtet wurden. Dadurch wurden Lufteinschlüsse und eine Korngrößenfraktionierung vermieden. Die Durchlaufsäulen wurden im Down-Flow-Verfahren betrieben, d. h. die Injektionslösungen wurden von oben nach unten auf die Säulen beschickt.



Abb. 23: Säulenaufbau mit den Aquifersedimenten Quartärer Kies (G), Tertiärer Sand (TS) und Dogger-Sand (FeS).

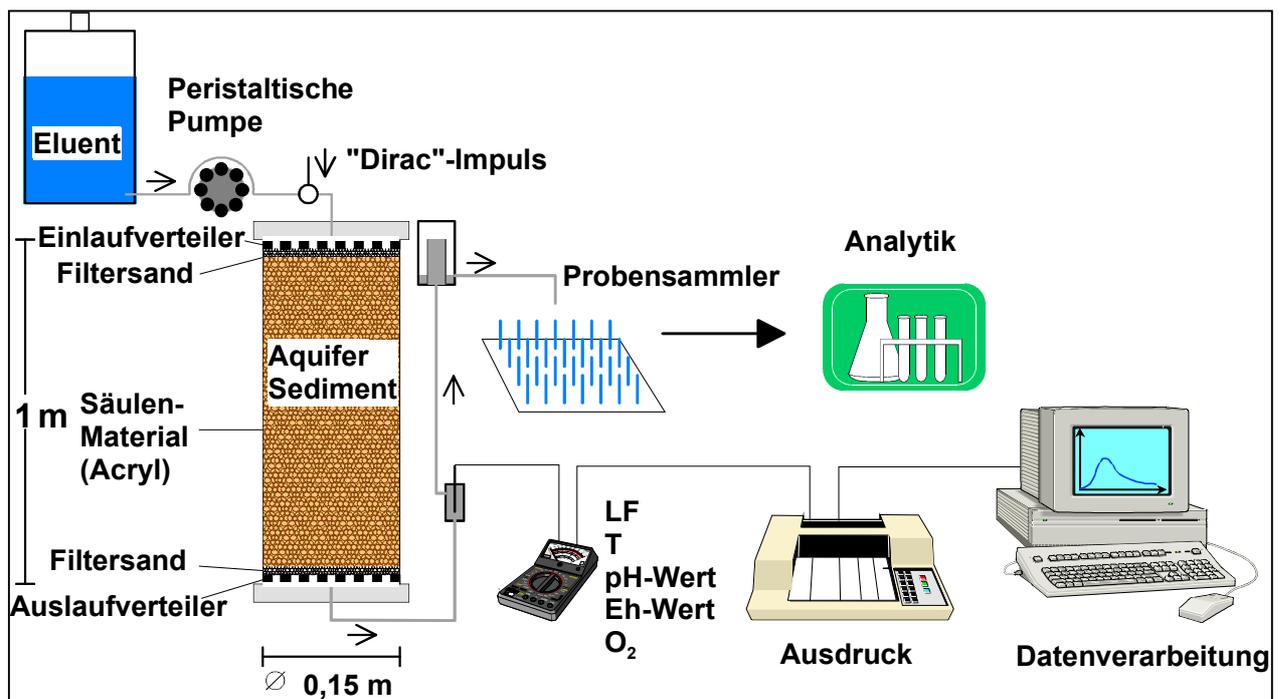


Abb. 24: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Säulenanlage zum Stofftransport.

Es wurde dabei zwischen der punktförmigen (Dirac-Impuls) und der kontinuierlichen (Pulse-Injektion) Applikationsform unterschieden, wobei die Injektion des Tracers bzw. Schwermetalls entweder durch ein Infusionszwischenstück direkt vor dem Einlaufverteiler (Dirac-Impuls) oder durch einen Kanister im Zuflussbereich (Pulse-Injektion) erfolgte.

Die injizierten Tracer verteilen sich walzenartig gemäß Abb. 9 über den gesamten Säulenquerschnitt in Richtung Säulenausgang, wo die Konzentrations-Zeit-Verteilungen am Säulenauslauf (Durchgangskurve) gemessen wurden. Zudem wurden diese mit Messsonden für pH, LF, Eh, T und O₂ in separaten Durchfluszellen, die an einem Schreiber gekoppelt waren, vor dem Überlauf „online“ registriert.

Zur Stabilisierung des Korngerüsts wurden die Säulen mit einem konstanten Durchfluss von $Q = 0,4 \text{ L/h}$ mit dem jeweiligen spezifischen Versuchswasser durchströmt, um einen quasi-stationären Zustand zwischen Aquifermaterial und Eluenten zu erreichen. Der Durchfluss wurde in Anlehnung an die Geländefließgeschwindigkeiten von ca. 10 m/d für die Quartären Kiese der Münchener Schotterebene und 2 m/d für die Sande des Tertiär-Hügellandes gewählt. Die Konditionierungsphase betrug zwei bis neun Monate im neutralen Milieu, was jeweils von der Menge des auszuspülenden Feinkornanteils und der Größe des austauschbaren Porenvolumen des jeweiligen eingesetzten Aquifersediments abhängig war. Dabei variierte der pH-Bereich zwischen 7,0 und 7,5 bei annähernd konstanten Labortemperaturen von 22 °C.

Die Quartären Kiese benötigten aufgrund ihres hohen schluffig/tonigen Feinkornanteils vier Monate, bis sich das Korngerüst stabil auf die hydrodynamischen Bedingungen in der Säule eingestellt hatte. Die Dogger-Sande hatten mit neun Monaten die längste, die Tertiären Sande sowie Quarz-Sande mit drei Monaten die kürzeste Vorlaufzeit für eine hydrodynamische Gleichgewichtseinstellung. Die Equilibrierungsphase galt als abgeschlossen, sobald die Trübung im Auslauf nicht mehr erkennbar war und der pH-Wert und der LF-Wert im Säulenuat konstant blieben. Erst dann wurden die hydraulischen Kenngrößen der Aquifersedimente mit nicht-reaktiven Tracern bestimmt. In Abb. 25 und 26 sind die gemessenen und modellierten Tritiumdurchgangskurven mit den zugehörigen Wiedererhaltskurven für die vier verschiedenen Säulenmaterialien wiedergegeben. Tab. 13 zeigt die modellhaft ermittelten Parameter, die anhand des im Kapitel 3.3.1 beschriebenen Programms FIELD angepasst wurden.

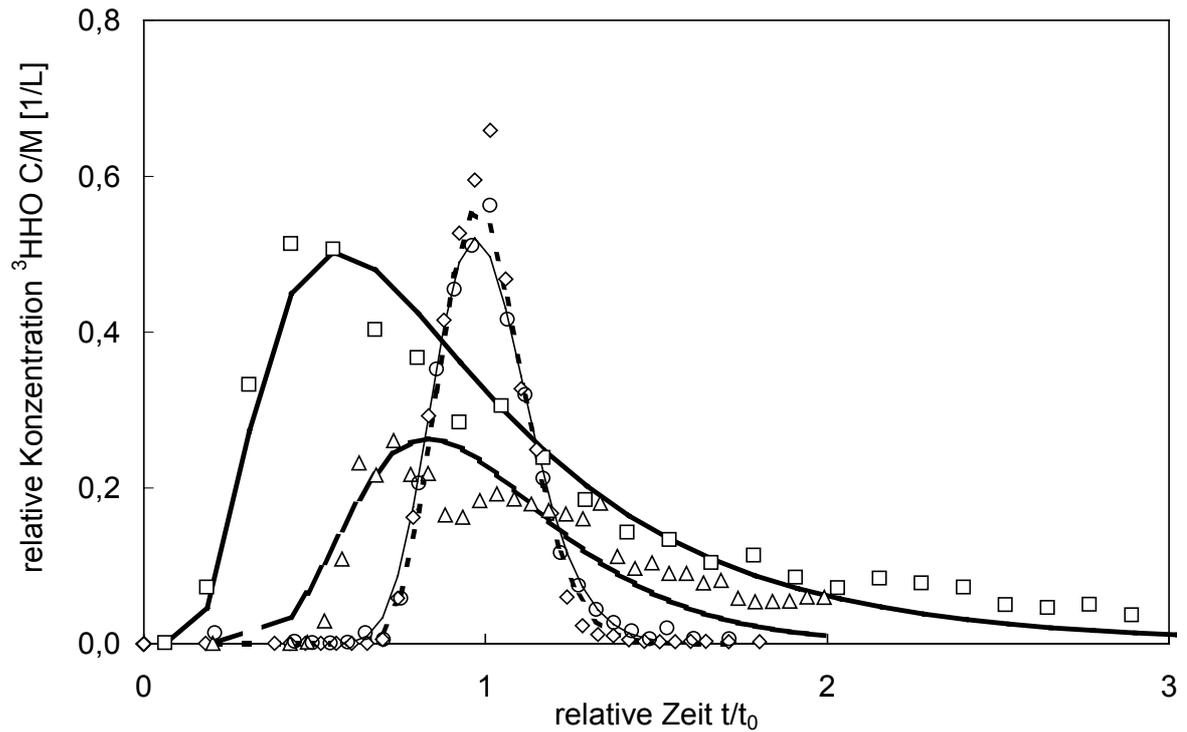


Abb. 25: Vergleich der gemessenen und modellierten Dirac-Tritiumkurven im Quartären Kies (Quadrate und durchgezogene dicke Linie), Tertiären Sand (Rauten und durchgezogene dünne Linie), Dogger-Sand (Dreiecke und gezackte Linie) und Quarz-Sand (Kreise und gestrichelte Linie). Der Versuchsdurchfluss liegt in den Quartären Kiesen bei 0,2 L/h und in den drei Sanden bei 0,1 L/h.

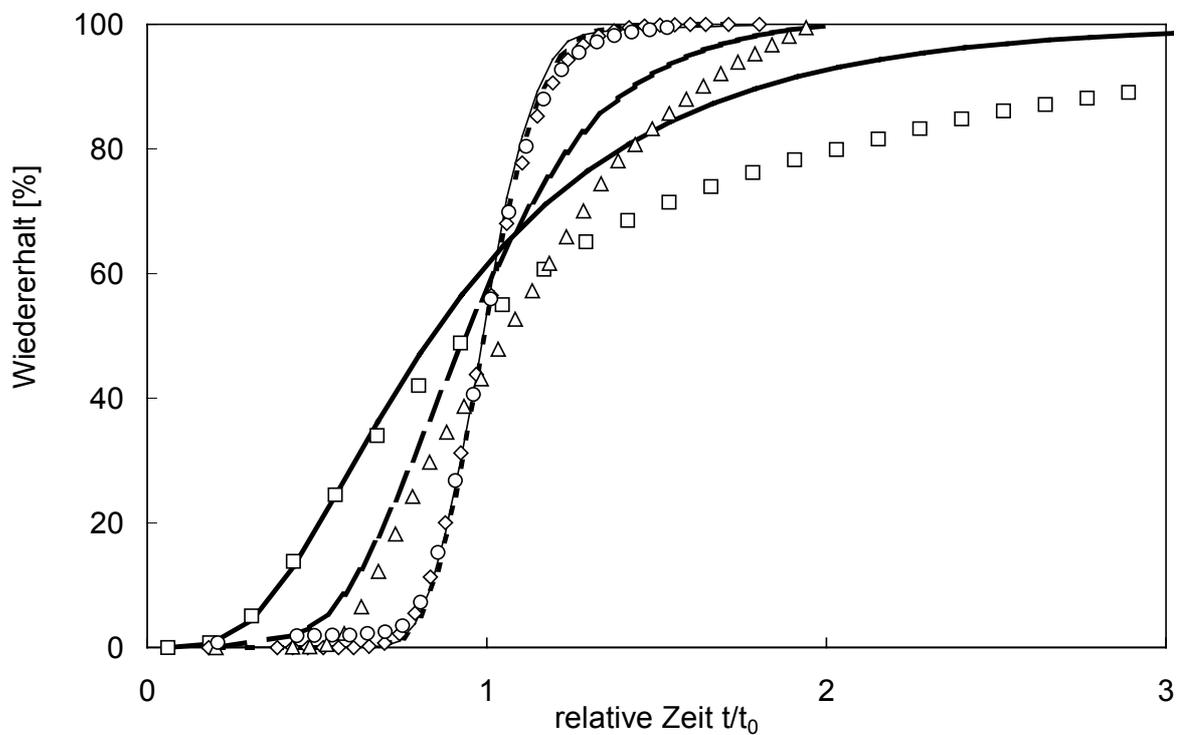


Abb. 26: Vergleich der gemessenen und modellierten Wiedererhalte der Dirac-Tritiumkurven aus Abb. 25. Es gelten hierfür die gleichen Symbole wie in Abb. 25.

Tab. 13: Hydraulische Parameter der vier Säulenmaterialien, experimentell bestimmt mit Tritium und berechnet mit dem Dispersionsmodell (DM). Diese Größen wurden bereits auf die Durchflussrate der folgenden reaktiven Migrationsversuche (0,4 L/h) von den ursprünglichen Versuchsdurchflüssen von 0,1 und 0,2 L/h umgerechnet.

Sedimenttyp/Modellierungsparameter für Tritium (Q = 0,4 L/h)	Einheiten	Quartärer Kies	Tertiärer Sand	Dogger-Sand	Quarz-Sand
mittlere Verweilzeit des Wasser t_0	[h]	4,1	13,8	12,5	14,5
mittlere Abstandsgeschwindigkeit v_a	[m/d]	5,4	1,6	1,8	1,6
longitudinale Dispersivität α_L	[m]	0,260	0,027	0,065	0,008
effektive Porosität n_{eff}	[%]	9,2	31	28	32
$\beta = (1-n_{eff})/n_{eff}$	[-]	9,9	2,2	2,6	2,3

Aus den Abb. 25 und 26 sowie der Tab. 13 ergaben sich folgende Schlüsse für die vier Aquifersedimente:

Die mittlere Verweilzeit des Wassers war im Quartären Kies um den Faktor 3–3,6 geringer als in den drei Sanden und die mittlere Abstandsgeschwindigkeit entsprechend größer.

- Im Quartären Kies stellte die effektive Porosität einen um den Faktor 3 –3,5 kleineren Wert dar als in den Sanden.
- Die hydrodynamische Dispersion betrug im Quartären Kies die größten Werte, was mit der hohen Ungleichförmigkeit und der großen Korngröße zusammenhängt, wohingegen der Quarz-Sand als Referenzmaterial homogen war. Die beiden anderen Sande lagen dazwischen, wobei der Dogger-Sand den Tertiären Sand um das 8-fache übertraf.

Um auch während der Versuchsphase die hydraulischen Fließparameter dokumentieren zu können, war der nicht-reaktive Tracer Bromid (Kaliumbromid) parallel zu den Schadstoffen injiziert. Die Transportversuche mit dem kationischen Kupfer und dem anionischen Antimon wurden mit Impfkonzentrationen von $C_0 = 140 \mu\text{g Cu/L}$ und $C_0 = 500 \mu\text{g Sb/L}$, die mit dem nicht-reaktiven Tracer Kaliumbromid mit $C_0 = 250 \mu\text{g Br/L}$ in den vier verschiedenen Sedimentmaterialien und zwei Versuchswässern durchgeführt. Die Probenahme erfolgte während des gesamten Eluierungsversuches kontinuierlich am Säulenauslauf. Die aufgefangenen Eluatproben wurden zur Durchflusskontrolle entsprechend der Messintervalle gewogen und auf ihre chemischen Parameter (Hauptanionen und -kationen) analysiert. Dazu wurden die Elu-

atproben jeweils durch einen 0,45 µm Filter geschickt, die Cu-Proben mit HCl (1 %), die Sb-Proben mit HF (1 %) angesäuert und anschließend sofort analysiert. Die Probenahme erfolgte in definierten Zeitintervallen, die sich angefangen vom Minuten- und Stundentakt bis zu einer Tages- und Wochentaktung aufweiteten.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse der Säulenversuche zur Kupfer- und Antimon-Migration und -Sorption präsentiert und interpretiert. Der erste Abschnitt umfasst die Auswertung der Migrationsversuche, die die Parameterabhängigkeit der gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe auf der Basis der Reaktionsmodelle von CAMERON & KLUTE (1977) beinhaltet. Als verbesserte Näherung wird für die kontinuierliche Versuchsreihe im Quartären Kies ein numerisches Modell basierend auf MOLS („Method-of-Lines solution“, GHERGUT & BEHRENS 2000) diskutiert. Mit diesen Modellansätzen wird versucht, die Konzentrations-Zeit-Verteilungen zu quantifizieren. In einem weiteren Schritt sollen für einige ausgewählte Messsequenzen auch qualitative Abschätzungen anhand von entstehenden Entwicklungs-Konzentrationsprofilen sowie geochemischen Speziesverteilungen gemacht werden. Daran anschließend erfolgt im Abschnitt 5.2 die Darstellung der Ergebnisse aus den Remobilisierungsversuchen. Im dritten Abschnitt wird detailliert auf die chemischen Bindungsformen und -verteilungen anhand der sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) eingegangen. Im letzten Abschnitt werden die Erkenntnisse aus den Laboruntersuchungen mit dem Geländemaßstab verglichen.

5.1 Migrationsverhalten von Kupfer und Antimon: Säulenversuche und Modellierung

In den folgenden Versuchsdiagrammen der Migrationsversuche entspricht der Ursprung dem Injektionszeitpunkt. Für alle Diagramme wurde eine normierte Darstellung für die Konzentration und Zeit gewählt, um einen direkten Vergleich zwischen den unterschiedlichen porösen Medien und den eingesetzten Schadstoffen zu ermöglichen. Bei der gleichzeitigen Injektion eines nicht-reaktiven Tracers mit einem reaktiven Schadstoff wurde die auf die Eingabekonzentration M (bei punktförmiger Injektion) bzw. C_0 (bei kontinuierlicher Injektion) normierte Konzentration (C_t) gegen die relative Zeit t/t_0 aufgetragen. Das bedeutet, dass die Zeitachse auf die mittlere Verweilzeit des Wassers durch die Säule ($t_0 = x/v_a$) normiert wurde. Die Darstellung der ausgetauschten Porenvolumina (V_i/V_{eff}), die häufig für Säulenversuche verwendet wird, wurde hier nicht angewendet. Grund hierfür ist, dass die mittlere Verweilzeit des Wassers als direkte Größe aus den entsprechenden Tritiumvorversuchen hervorgeht, wohingegen die effektive Porosität (n_{eff}) keine direkte Beobachtungsgröße ist, sondern erst berechnet werden muss. Außerdem konnten die experimentellen Datenreihen als direkter Input

für die verschiedenen Modellierungsprogramme verwendet werden (es wurde hier mit Konzentrations-Zeit-Reihen gearbeitet) und musste nicht zuvor umgerechnet werden. Betragsmäßig änderte sich dadurch jedoch kaum etwas, da die beiden Größen sehr nahe beieinander liegen. Tab. 14 bietet einen Überblick der 10 durchgeführten Migrationsversuche und deren Versuchsbedingungen. Um das reaktive Sorptionsverhalten von Kupfer und Antimon zu untersuchen, wurden sowohl punktförmige als auch kontinuierliche Versuche durchgeführt.

Tab. 14: Zusammenfassung der durchgeführten Versuche mit ihren unterschiedlichen Eingabekonzentrationen (C_0), -mengen (M_{input}), Versuchsdauer und Applikationsformen. Kupfer wurde kationisch in der Oxidationsstufe +II, Antimon anionisch in der Oxidationsstufe +V und Bromid anionisch in der Oxidationsstufe -I injiziert.

Nr.	Sediment	Substanz	C_0	M_{input} im Impfvolumen	Art des Versuchs/Dauer
1	Quartärer Kies	Cu	140 µg/L	1.) 310 mg in 2213 L 2.) 330 mg in 2355 L	Pulse; $t_{ges.} = 2,13$ Jahre 1.) $t_{pulse} = 32$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 1327$ 2.) $t_{pulse} = 34$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 1410$
2	Quartärer Kies	Sb	500 µg/L	5 mg in 10 mL	Dirac-Impuls
3	Quartärer Kies	Sb Br	500 µg/L 250 µg/L	1,8 g in 3600 L 15 mg in 60 L	Pulse; $t_{pulse} = 46$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 1908$
4	Tertiärer Sand	Cu	140 µg/L	527 mg in 3764 L	Pulse; $t_{pulse} = 56$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 682$
5	Tertiärer Sand	Sb Br	500 µg/L 250 µg/L	5 µg in 10 mL 2,5 µg in 10 mL	Dirac-Impuls
6	Tertiärer Sand	Sb Br	500 µg/L 250 µg/L	1,8 g in 3600 L 15 mg in 60 L	Pulse; $t_{pulse} = 49$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 557$
7	Dogger- Sand	Cu	140 µg/L	5,6 mg in 40 L	Pulse; $t_{pulse} = 42$ d, $t_{pulse}/t_0 = 81$
8	Dogger- Sand	Sb Br	500 µg/L 250 µg/L	1,6 g in 3200 L 15 mg in 60 L	Pulse; $t_{pulse} = 48$ Wochen, $t_{pulse}/t_0 = 650$
9	Quarz- Sand	Cu	140 µg/L	5,6 mg in 40 L	Pulse; $t_{pulse} = 5$ d, $t_{pulse}/t_0 = 8,3$
10	Quarz- Sand	Sb Br	500 µg/L 125 µg/L	5 µg in 10 mL 1,25 µg in 10 mL	Dirac-Impuls

Bei den Dirac-Impulsen ist jedoch zu beachten, dass hier nur das Injektionsvolumen von Kupfer bzw. Antimon angegeben wurde und nicht das Gesamtvolumen.

5.1.1 Kupfer im gepufferten Quartären Kies

Beim Cu-Versuch im Quartären Kies wurde aufeinanderfolgend jeweils zwei Mal Kupfer abwechselnd kontinuierlich appliziert und mit einem Kalkschotterwasser (Neuherberger Leitungswasser) eluiert. Damit sollte die Bindungsfestigkeit von Kupfer auf verschiedenen Sorptionsniveaus erfasst werden.

Da sich Kupfer in allen Sedimenten stark sorptiv verhält und somit kaum migrationsfähig ist, werden im folgenden die Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche gezeigt. Im Gegensatz zu allen anderen hier untersuchten Sedimenten konnte nur beim Quartären Kies ein Konzentrationsdurchbruch von Kupfer nach 800 t/t₀-Einheiten (4,2 Monate) beobachtet werden (Abb. 27).

Zu Beginn wurde Kupfer vollständig von der Quartären Kiesoberfläche zurückgehalten, was eine irreversible Reaktion impliziert. Erst nach 4,2 Monaten, wenn alle starken Akzeptorplätze im oberen Viertel der Säule abgesättigt waren, brach Kupfer durch (Abb. 27).

Im ersten Versuchsabschnitt (800 t/t₀-Einheiten) war ein Grundrauschen zu beobachten, das nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze von Kupfer mit der ICP-OES liegt (Anhang A 4.1). Dann stieg die Cu-Durchgangskurve sehr langsam an. Das Grundrauschen wird mit Bypassflüssen im Quartären Kies aufgrund seines hohen Ungleichförmigkeitsgrades (Tab. 7) und seiner kleinen hydrodynamisch wirksamen Porosität erklärt. Der verzögerte Cu-Durchbruch hing mit einer starken Cu-Sorption zusammen.

Eine erste Maximalkonzentration von $C/C_0 = 0,18$ (1. Maximum) wurde nach 7,3 Monaten (1300 t/t₀-Einheiten) mit einem Wiedererhalt von 13 % erreicht (Abb. 28). Daran anschließend wurde 7,2 Monate (1500 t/t₀-Einheiten) mit Leitungswasser aus Neuherberg eluiert, um so die Desorptionsprozesse detailliert untersuchen zu können. Es wurde solange mit Leitungswasser gespült, bis ein Konzentrationsrückgang auf Null festgestellt wurde. Daran schloss sich eine zweite Cu-Impfung an, wobei hier bereits nach einer Woche das Cu-Maximum der ersten Injektion erreicht werden konnte.

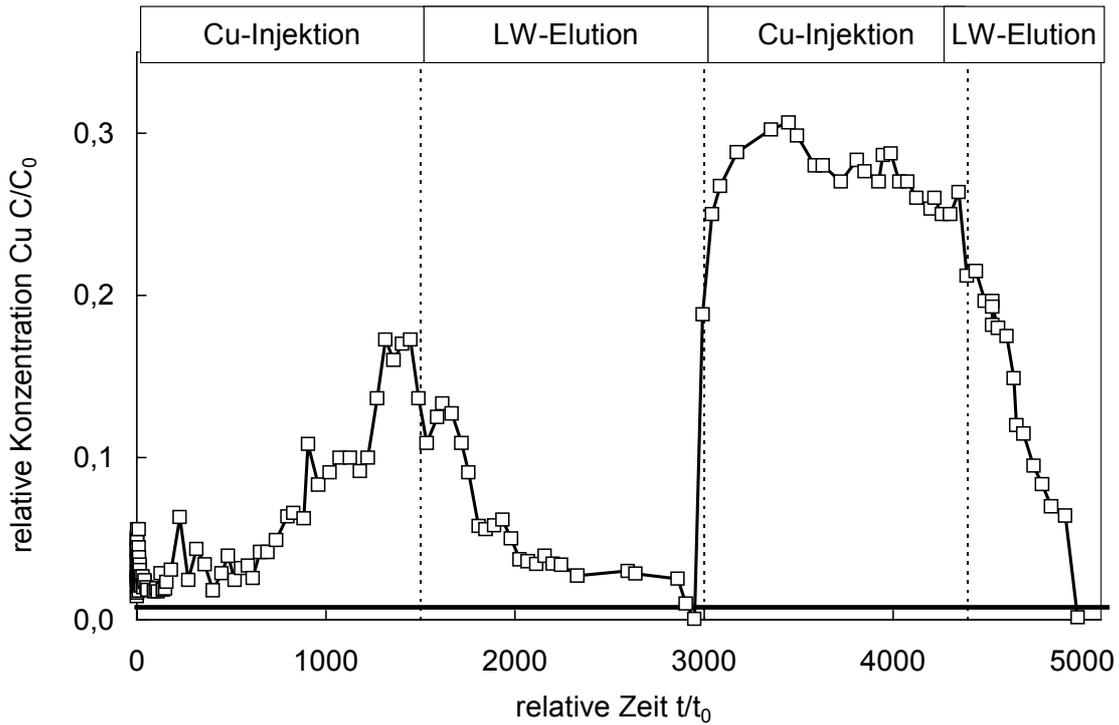


Abb. 27: Durchgangskurve des Kupfers im Quartären Kies bei kontinuierlicher Beimpfung mit seinen Beladungs- und Entladungsschritten. LW steht für das Neuherberger Leitungswasser. Die Bestimmungsgrenze für Kupfer liegt hier bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).

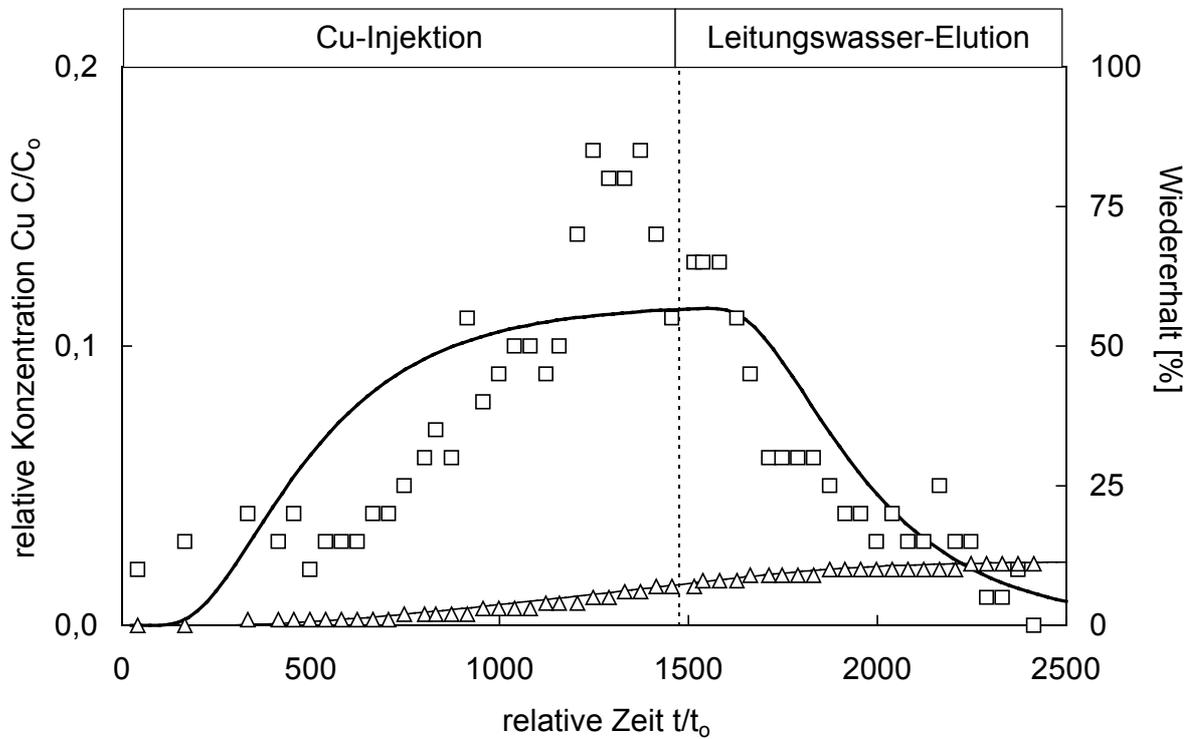


Abb. 28: Beobachtetes 1. Maximum der kontinuierlichen Cu-Durchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhaltkurve (Dreiecke) mit ihren modellierten Anpassungskurven (durchgezogene Linien) mit dem Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) im Quartären Kies.

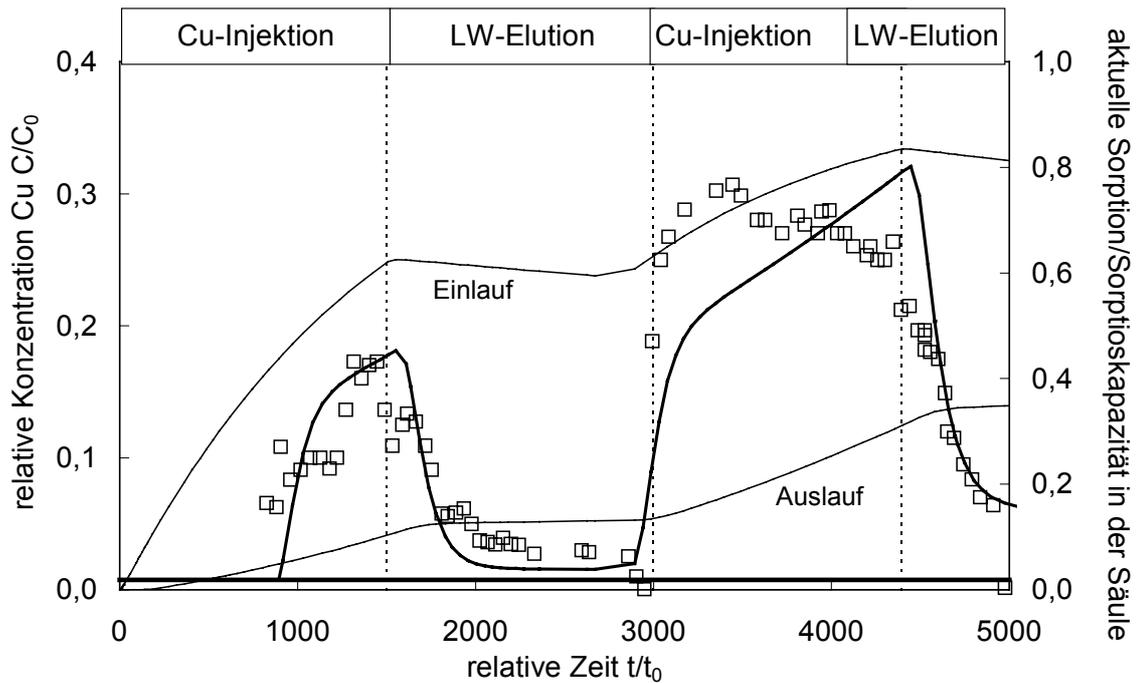


Abb. 29: Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „two-site“ Modells (mitteldicke Linie) an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies mit einer Henry und einer Langmuir-Isotherme. Zusätzlich dazu ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säuleneinlauf und -auslauf (dünne Linien) dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt das Ende der Injektion bzw. den Anfang der Elution an. Die BG liegt bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).

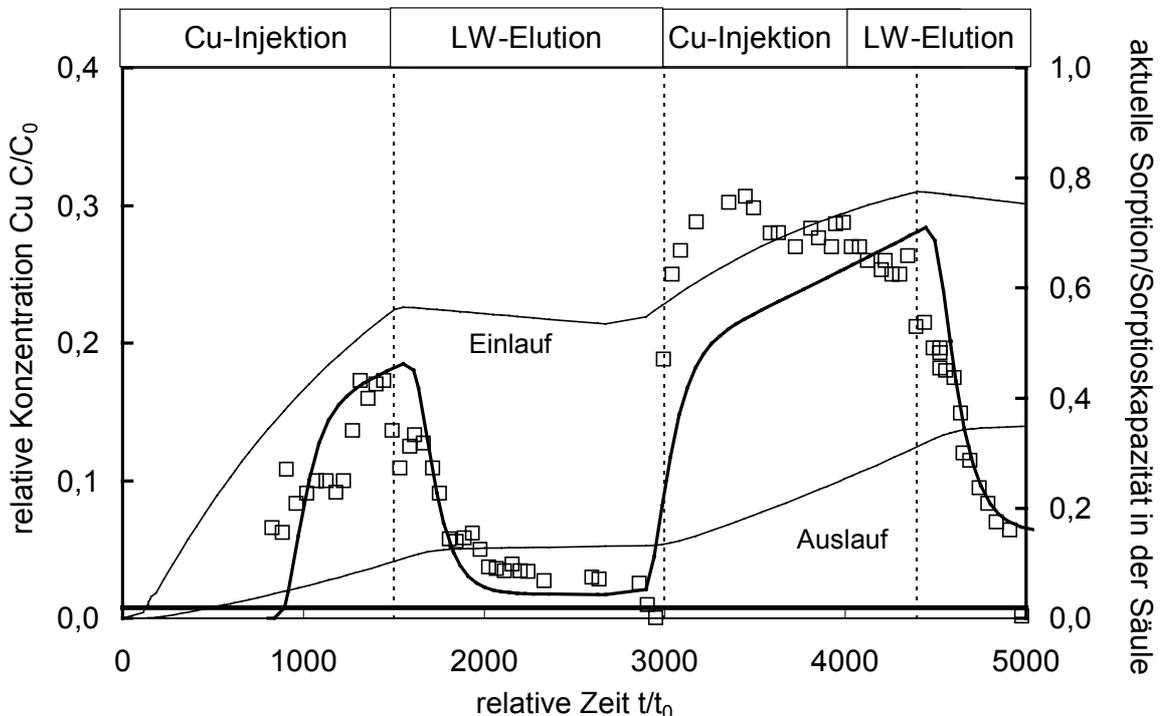


Abb. 30: Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „two-site“ Modells (mitteldicke Linie) an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies mit zwei Langmuir-Isothermen. Zusätzlich dazu ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säuleneinlauf und -auslauf (dünne Linien) dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt das Ende der Injektion bzw. den Anfang der Elution an. Die BG liegt bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).

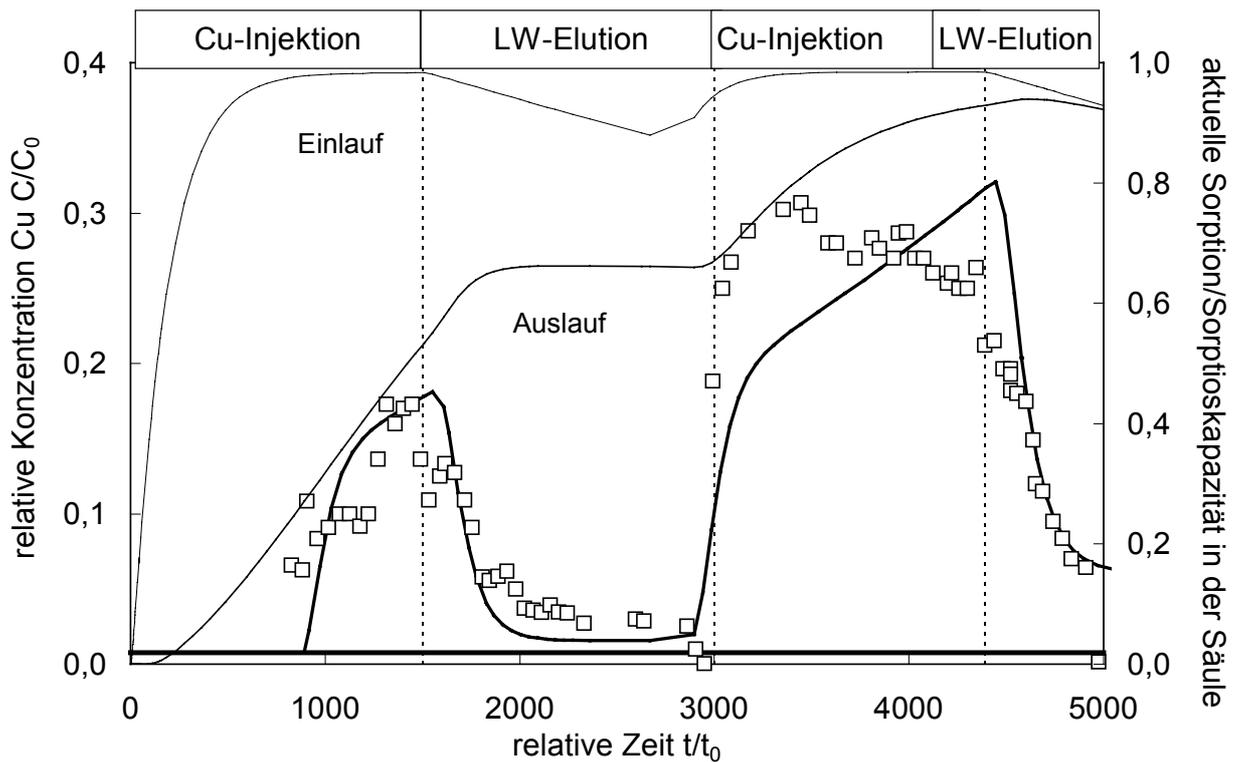


Abb. 31: Nichtlineare numerische Anpassungskurve des „three-site“ Modells (mitteldicke Linie) mit einer zusätzlich irreversiblen Komponente an die experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit Kurve von Kupfer (Quadrate) im Quartären Kies. Außerdem ist die Sorptionskapazität von Kupfer am Säulenein- und -auslauf (dünne Linien) dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt das Ende der Injektion bzw. den Anfang der Elution an. Die BG liegt bei 0,01 mg Cu/L (dicke Linie).

Tab. 15: Sorptionsparameter der Cu-Durchgangskurve im Quartären Kies, berechnet mit dem kombinierten Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977).

Modellierungsparameter für Kupfer	Einheiten	Quartärer Kies
Retardationskoeffizient $R_3 = 1 + \beta \cdot k_3$	[-]	2000
Konstante $k_1 = K_1 / \beta \cdot t_0$	[h ⁻¹]	0,0015
Konstante $k_2 = K_2 / t_0$	[h ⁻¹]	0
Konstante $k_3 = R_3 - 1 / \beta$	[-]	94,2
Verteilungskoeffizient $k_d = k_3 + k_1 / k_2$	[-]	-

Dieses „Hochschnellen“ der Cu-Konzentration kann damit erklärt werden, dass die oberste Kiesschicht bereits durch Kupfer abgesättigt war. Beim weiteren verzögerten Konzentrationsanstieg ging Kupfer in ein neues Sorptionsniveau über. Das zweite Cu-Maximum konnte nach 18,1 Monaten (3446 t/t₀-Einheiten) mit einer Maximalkonzentration von C/C₀ = 0,31 und einem Wiedererhalt von 5 % beobachtet werden. Nach dem 2. Konzentrationsmaximum stellte sich ein gewisses Konzentrationsplateau (Sättigung am Konzentrationsgradienten) ein,

das einen Gleichgewichtszustand zwischen Sorption und Desorption vermuten lässt. Die Lösungsraten blieben im Schwankungsbereich der analytischen Genauigkeit konstant.

Die leicht abfallende Tendenz dieses plateauähnlichen Zustandes lässt sich durch eine Cu-Fällung beschreiben. Addiert man nun die beiden integrierten Cu-Konzentrationsflächen unter den Cu-Durchbruchskurven miteinander, so konnte ein insgesamt Wiedererhalt von 18 % erfasst werden. Nach dieser Versuchsabfolge mit Kupfer im Quartären Kies blieben insgesamt 82 % der applizierten Kupfermenge in der Säule zurück.

Insgesamt zeigten die beiden experimentellen Cu-Durchgangskurven eine enorme Breite, was auf eine große Dispersivität, einen hohen Ungleichförmigkeitsgrad und eine große Heterogenität des porösen Lockersedimentes hinweist. Besonders bei grobkörnigen Sedimenten kann die hydrodynamische Dispersion noch durch Dichtekonvektion vergrößert werden. Zudem konnten keine Desorptionsprozesse mit einem damit verbundenen Tailing beobachtet werden, da ein relativ rascher Konzentrationsrückgang auf Null registriert wurde (Abb. 27, 28).

Modelliert wurde die gemessene Cu-Durchgangskurve erst ab 800 t/t_0 -Einheiten, da das Kupfer vorher vollständig irreversibel an der Kiesmatrix sorbiert wurde. Es handelt sich bei diesen Sorptionsprozessen um komplexere irreversible Vorgänge, die nicht anhand von Isothermenmodellen beschrieben werden können (mündl. Mitteilung MALOSZEWSKI). Durch diese Verschiebung des Beginns der Datenkurve nach rechts änderten sich jedoch die Anpassungsparameter nicht merklich. Vorwegzunehmen ist hier, dass die analytische sowie numerische Simulation nur eine Abschätzung für die chemisch ablaufenden Prozesse liefern kann und die Qualität der experimentell ermittelten Messdatenreihen nicht übertreffen kann.

Für die mathematische Auswertung der zusammengesetzten Cu-Durchgangskurve im Quartären Kies- bestehend aus einem Cu-Beladungs- und LW-Elutionsschritt- wurde zunächst das eindimensionale lineare Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) angewendet (Abb. 28). Mit ihm wurden die reaktiven Transport- und Sorptionsprozesse für Kupfer im durchströmt gesättigten System ermittelt und empirisch quantifiziert (Tab. 15). Damit ergab sich ein hoher Retardationskoeffizient von 2000. Daraus konnte eine irreversible Sorption vermutet werden, was sich auch dadurch widerspiegelt, dass für den Desorptionskoeffizient $k_2 \cong 0$ gilt. Dementsprechend reduzierte sich die Massentransport-Gleichung (Gl. 10, 11) für

irreversible Sorptionsvorgänge von drei auf zwei Parameter. Um eine Verfälschung der Dispersivität durch Verschmälerung der angepassten Modellkurve zu vermeiden, wurde die modellierte Durchgangskurve stark in ihrem Maximum gestaucht, was zu einer leichten Erniedrigung der Sorptionskapazität führte. Laut Definition gilt für einen Retardationskoeffizient größer drei die Reaktion als irreversibel. Demzufolge spielt die Kinetik von Kupfer im Quartären Kies, die hier nur indirekt über die Transportprozesse der reaktiven Stoffe bestimmt wurde, eine dominante Rolle.

Trotz einer mehrmonatigen kontinuierlichen Cu-Injektion kam es beim 2. Maximum zu keinem weiteren Konzentrationsanstieg. Es wurde hier ein Sättigungsplateau erreicht, das jedoch eine abfallende Tendenz aufwies, was aus der Cu-Abnahme durch vermutliche Fällungsprozesse resultiert. Diese dominierten hier gegenüber den Ad- und Desorptionsprozessen. ISENBECK-SCHRÖTER (1995) kann im pH-Bereich zwischen 7,0 und 7,6 anhand einer Sensitivitätsstudie auch Cu-Carbonatausfällungen nachweisen, die weitgehend frei von kinetischen Effekten sind. Das 1. Maximum konnte somit mit Hilfe von Sorptions- und Desorptionsprozessen beschrieben werden, wobei die ersteren vermutlich an drei unterschiedlichen Mineraloberflächen (Ton/Schluff, Eisenoxide und Carbonate) stattfanden. Des Weiteren konnte aus den hier dargestellten experimentellen Ergebnissen gefolgert werden, dass Kupfer bevorzugt an negativ geladenen Ferrihydrit- (EINSIEDL 2000), Chlorit- und Illitoberflächen (BURGER 1993, ZAHN 1988) adsorbiert wurde. Außerdem ist die Cu-Migration hinsichtlich des Wasserdurchflusses stark verzögert, was zu hohen Retardationskoeffizienten R_3 führte. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Cu-Anpassung mit dem kombinierten Wechselwirkungsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) als nicht allzu genau einzustufen war. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass weitere physikalische bzw. chemische Reaktionsprozesse während der Cu-Passage durch das Sediment stattfanden, welche das Modell nicht in Betracht zieht. Ein Beispiel hierfür wären Hystereseeffekte, die bei den Sorptions- und Desorptionsprozessen der Beladungs- und Eluierungsschritte mit Kupfer entstehen können.

Um nun eine verbesserte Anpassung des Modells an die experimentellen Datenreihen im Quartären Kies zu erreichen, wurde ein nichtlineares, deterministisches Verfahren basierend auf einem erweiterten Modell von CAMERON & KLUTE (1977) herangezogen (Abb. 29-31) (vgl. KINZELBACH 1986, 1992). Die daraus für Kupfer resultierende Sorptionskapazität konnte zwar nicht unmittelbar aus den Durchgangskurven abgelesen werden, jedoch anhand einer Parameteranpassung der beiden nichtlinearen Modelle an die experimentell ermittelten Da-

tenpunkte bestimmt werden. Die Sorptionskapazität wird als die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen, die maximal an der Aquifermatrix belegt werden können, definiert. Es wurden im folgenden jedoch nicht die maximalen Sorptionskapazitäten bestimmt, sondern nur diejenigen, die ausschließlich für die hier verwendete Impfkonzentration von 140 µg Cu/L gültig waren. Deshalb sollten sie als Minimalwert betrachtet werden. Wie in FOHRMANN et al. (2002a, 2002b) dargestellt, wurden auch mit hypothetisch höheren bzw. niedrigeren Eingabekonzentrationen innerhalb des Bereichs der Löslichkeit von Kupfer ähnliche Ergebnisse erreicht. Die Sorptionskapazitäten wurden zur Modellkalibrierung herangezogen und neben weiteren Reaktionsparametern für die zwei folgenden nichtlinearen Anpassungsmodelle in Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Anpassungsparameter für die Cu-Durchgangskurve im Quartären Kies (Abb. 29-31) berechnet mit zwei verschiedenen Isothermenmodellen basierend auf MOLS mit einer Peclet-Zahl $Pe = 20$.

Reaktionsparameter für Cu im Quartären Kies	Einheiten	„two-site“ Modell		„three-site“ Modell
		Henry & Langmuir	Langmuir & Langmuir	Langmuir & Freundlich/Langmuir
Konstante $k_1 = K_1/\beta \cdot t_0$	[h]	0,33-0,35	0,35	0,80
Konstante $k_2 = K_2/t_0$	[h]	0,0001	0,0001	0,0001
Konstante $k_3 = R_3 - 1/\beta$	[-]	50-65	-	65
Sorptionskapazität (Gleichgewicht), C_{max}	[mg·kg ⁻¹]	-	2,2	-
Sorptionskapazität (Kinetik), C_{max}	[mg·kg ⁻¹]	5,7	3,6	0,7-0,9
Sorptionsaffinität, $1/K$	[L·mg ⁻¹]	-	5,0	-

Das „two-site“ Modell (Abb. 29, 30) wurde für reversible Prozesse ohne Fällungsprozesse angewendet, wobei die Kalibrierung durch Annahme einer irreversiblen Sorption ($k_2 = 0$) erfolgte. Für den ersten Fall des „two-site“ Modells wurde für den schnellen Sorptionsvorgang mit sofortigem Gleichgewicht ein linearer Prozess ausgewählt und für denjenigen im Ungleichgewicht eine nichtlineare modifizierte Isotherme mit Kinetik 1. Ordnung gemäß der Gleichung 19. Die numerische Anpassungskurve in Abb. 29 gibt das Verhältnis zwischen der aktuellen Sorption und der Sorptionskapazität im Säuleneinlauf und -auslauf wieder. Das normierte Verhältnis der freien Sorptionsplätze in der Kiesmatrix war hier sehr groß und wurde

auf 800 festgelegt. Rechnet man diese Anzahl der hypothetisch angenommenen Bindungsplätze auf die gesamte Säulenfüllung um, so erhielt man für diese Simulation eine Sorptionskapazität von insgesamt 5,7 mg Cu/kg. Im Säuleneinlauf wurde diese zu 80 % und am Säulenauslauf zu 40 % erreicht, was eine Abnahme der Kapazität mit der Tiefe verdeutlichte (Abb. 29, 30). Vergleichsweise konnte HADELER (1999) für Zink Sorptionskapazitäten auch anhand eines „two-site“ Modells reiner Quarz- und Geothitsysteme mit 1,7 und 5 mg/kg bestimmen. Damit kann gezeigt werden, dass bei reinen Quarzoberflächen rund 3-fach geringere Sorptionskapazitäten berechnet werden. Überträgt man diese Befunde auf das Carbonatsystem, so ist im alkalischen Milieu (ab pH-Wert 11) mit einer weit höheren Sorptionskapazität für Kupfer zu rechnen, da dort die Carbonatoberflächen negativ geladen waren. Insgesamt konnten mit der ersten Variante des „two-site“ Modells nur die Desorptionsprozesse zufriedenstellend angepasst werden.

Für die zweite Anpassungsvariante des „two-site“ Modells (Abb. 30, Tab. 14) wurde für beide Prozesse eine nichtlineare Langmuir-Isotherme ausgewählt, für die sich eine reversible Gesamtsorptionskapazität von 5,8 mg Cu/kg ergab. Davon wurden ca. 1/3 (300 Bindungsplätze) mit sofortigem Gleichgewicht und ca. 2/3 (500 Bindungsplätze) kinetisch verzögert transportiert. Wie in der ersten Anpassung des „two-site“ Modells konnte auch hier die identische Anzahl von 800 Adsorptionsplätzen belegt werden, nur mit dem Unterschied, dass hier zwei Sorptionskapazitäten nämlich für beide Langmuir-Isothermen jeweils eine existierten. Diese betragen 2,17 und 3,6 mg/kg, d. h. es lag 75 % des Kupfers am Säuleneinlauf und 25 % am Säulenauslauf vor. Zusammenfassend ergab sich damit, dass ein Ersatz der linearen Isotherme mit einem Parameter durch eine nichtlineare mit zwei bis drei Parametern die Cu-Anpassung nicht wesentlich verbesserte.

Für das „three-site“ Modell wurde zusätzlich zum „two-site“ Modell eine irreversible Komponente speziell für Fällungsprozesse hinzugefügt (Abb. 31). Gemäß den Modellanpassungen entsprach die Sorptionskapazität für kinetische Prozesse einem Wert zwischen 0,7 und 0,9 mg Cu/kg (FOHRMANN et al. 2002b). Das bedeutet, dass sich im Säuleneinlauf eine ausgefällte/fixierte Cu-Menge von 35 mg Cu/L und im Säulenauslauf eine von 1 mg Cu/L integriert über die gesamte Versuchsdauer feststellen ließ. Im Vergleich zu dem vorigen „two-site“ Modell war die Sorptionskapazität hier acht bis neun Mal niedriger, was den Effekt der Fällungsprozesse bzw. eines zusätzlichen irreversiblen Sorptionsprozesses in der Matrix neben den Sorptionsvorgängen im pH-neutralen Milieu beschreibt. In dem „two-site“ Modell

waren auch die Cu-Konzentrationen im Säuleneinlauf und -auslauf deutlich höher, wobei diejenigen im „three-site“ Modell zum Versuchsende ($t/t_0 = 5000$) fast ähnlich gering waren (irreversible Bilanzverluste), was auf ein homogenes Säulenprofil hindeutete (Abb. 32, 33). Doch auch hier konnten lediglich die Desorptionsprozesse im abfallenden Kurvenast zufriedenstellend beschrieben werden. Diese Ergebnisse lieferten zusätzliche Informationen zu den mit den experimentell gewonnenen Ergebnissen aus dem Königswasseraufschluss und dem sequentiellen Extraktionsverfahren, die eine irreversibel festgelegte Cu-Konzentration in den ersten 16 cm der Kiessäule bestätigten. Es konnten hiermit Sorptionsprozesse quantitativ ausreichend beschrieben werden (HAMER 1993, MALOSZEWSKI 1990, SELIM & AMACHER 1988, SPOSITO 1982). Trotz der oft unter Nichteindeutigkeit leidenden Aussagekraft von Modellen mit mehr als drei effektiven Anpassungsparametern sind folgende Interpretationsmöglichkeiten des beobachteten Cu-Verhaltens im gepufferten Quartären Kies denkbar:

- Der hohe Ungleichförmigkeitsgrad ($U = 63$) des Quartären Kieses bewirkt sehr wahrscheinlich eine Mehrkomponentenströmung.
- Nach dem Konzept von LEWANDOWSKI et al. (1997) kann die 4-Stufenkurve anhand von vier verschiedenen chemischen Prozessen beschrieben werden:
 - Im Bereich niedriger Konzentration überwiegen die Prozesse der **Adsorption**. Im Idealfall hat man es mit einer monomolekularen Beladung zu tun (vgl. Stern-Modell (STERN 1924), Kap. 3.2.1). Die Beladung des Quartären Kieses nimmt mit andauernder kontinuierlicher Cu-Injektion linear zu. Die Adsorptionsplätze sind im Überschuss vorhanden.
 - Bei weiter ansteigender Cu-Konzentration wird Kupfer in weiteren Schichten über dem bereits angelagerten Kupfer adsorbiert (**Mehrschichtadsorption**). Die Beladungszunahme wird dabei jedoch geringer, was dem empirischen Isothermenmodell von Freundlich entspricht.
 - Bei erneuter Konzentrationszunahme steigt die Beladung wieder an. In diesem Bereich wird die Mehrschichtadsorption zunehmend von der Oberflächenfällung abgelöst. Oberflächenfällung bedeutet, dass an der Oberfläche der Sedimentmatrix eine Fällung stattfindet, obwohl das Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten

ist. Dieser Effekt der Oberflächenfällung nimmt umso stärker zu, je näher die Cu-Konzentrationen in der Lösung an das Löslichkeitsprodukt herankommen.

- Oberhalb des Löslichkeitsproduktes fällt i. d. R. jede zugegebene SM-Menge aus (Fällung). Die Konzentration in der Lösung nimmt nicht mehr weiter zu, d. h. es wird eine Art Konzentrationsplateau erreicht.
- Es kommt zu einer Überlappung von Sorptions- und Fällungsprozessen. Dabei können auch beide Prozesse mit fließenden Übergängen auftreten. Somit kann die Cu-Durchgangskurve nur anhand von mehreren verschiedenen, teilweise sich überlagernden Prozessen beschrieben werden.
- Die Cu-Spezies wird am heterogenen Kiesmaterial an mindestens einer Bindungsstelle irreversibel immobilisiert bzw. es entsteht bei lokalen Milieubedingungen (steigender pH-Wert auf 7,6 nach Abschalten der CO₂-Zufuhr) eine Cu-Fällung durch die Übersättigung der Calcit- und Dolomitphase im Kalkschotterwasser (Abb. 36, 37) oder im gepufferten Aquifermaterial.
- Die Cu-Spezies wird am Kiesmaterial an mindestens zwei reversiblen Sorptionsstellen wie z. B. hier an den ton-/schluffhaltigen sowie carbonathaltigen Adsorberoberflächen, davon an mindestens einer Stelle im Ungleichgewicht, sorbiert bzw. desorbiert (erweiterte Grundvorstellung des CAMERON & KLUTE Modells (1977)).
- An mindestens einer Sorptionsstelle sind im verwendeten Konzentrationsbereich Sättigungseffekte anzunehmen.

Als nächster Schritt wurden acht sukzessive Konzentrations-, Tiefenprofile unterschiedlicher Zeitintervalle modellhaft aufgenommen (Abb. 32, 33). Die erste Kurve wurde für das Zeitintervall nach dem ersten Viertel der kontinuierlichen Cu-Impfung in Abb. 27 berechnet ($t/t_0 = 373$) und die zweite nach dem Ende der erste Cu-Injektion ($t/t_0 = 1490$). Dieses Zeitraster wurde für die erste Elution mit Kalkschotterwasser ($t/t_0 = 2949$), die zweite Cu-Injektion und die zweite Eluierungsphase ($t/t_0 = 4537$) beibehalten. Abb. 34 und 35 spiegeln die zeitliche Evolution der räumlichen Konzentrationsprofile während der letzten Elutionsphase mit Kalkschotterwasser des 4-Stufenversuches mit Kupfer wider. Insgesamt nahmen in die-

sem Zeitraum die Cu-Konzentrationen ab, und zwar in der Gesteinsmatrix linear (leichte Abnahme) und im Kalkschotterwasser exponentiell (starke Abnahme).

Mit Hilfe der Transportmodelle wurde bereits die Aussage über die zur Verfügung stehende Anzahl an Adsorptionsplätzen im Quartären Kies hinreichend dargelegt. Die Sorptionsplätze sind jedoch nur im Bereich der Löslichkeit von Kupfer gültig. Folgende Fragestellungen bleiben in Bezug auf den 4-Stufenversuch (Abb. 26) noch offen:

- Wie sieht die Cu-Speziesverteilung in den jeweiligen Konzentrationsmaxima der Cu-Durchgangskurve aus? Können auch anhand der unterschiedlichen Cu-Speziesverteilungen Fällungsprozesse nachgewiesen werden?
- Welche Cu-Mineralphasen haben sich vor dem Säuleneinlauf und -auslauf gebildet und wie sind diese verteilt?

Um diese Fragen klären zu können, wurde das geochemische Modell WATEQ4F herangezogen. Als Eingabeparameter für die thermodynamischen Berechnungen der Speziesverteilungen für die beiden Cu-Maxima im Kalkschotterwasser wurden jeweils 10 gemittelte Konzentrationswerte aus den jeweiligen Maxima verwendet (Tab. 17). Ziel war es dabei, die Lösungs- und Fällungsreaktionen von den Sorptionsprozessen zu differenzieren und im Einzelnen zu quantifizieren. Abb. 36 zeigt, dass im zweiten plateauförmigen Maximum die dominierenden $\text{Cu}(\text{OH})_{2,\text{aq}}$ Spezies und die CuCO_3 -Spezies gegenüber dem erste Maximum geringfügig erhöht sind. Dies bestätigte auch die höhere GesamtCu-Menge von $0,39 \mu\text{mol Cu/kg H}_2\text{O}$. Dieser Effekt kann neben der langsamen Kinetik von Kupfer (ISENBECK et al. 1985, HONEYMAN & SANTSCHI 1988, STUMM & MORGAN 1996, SVENSSON 1992) der Grund für die konstante Cu-Absättigung sein. Anhand der aufgezeigten Speziesverteilung konnte gefolgert werden, dass im zweiten Konzentrationsmaximum eher die Grundlage für eine Cu-Mitfällung gegeben ist als im ersten Maximum. Bereits TITUNOWA (1976) konnte bei Verunreinigungen des Grundwassers durch die Cu-Spezies Cu^{2+} , CuOH^+ und CuCl^+ beobachten, dass diese gut durch das Untergrundmaterial adsorbiert werden.

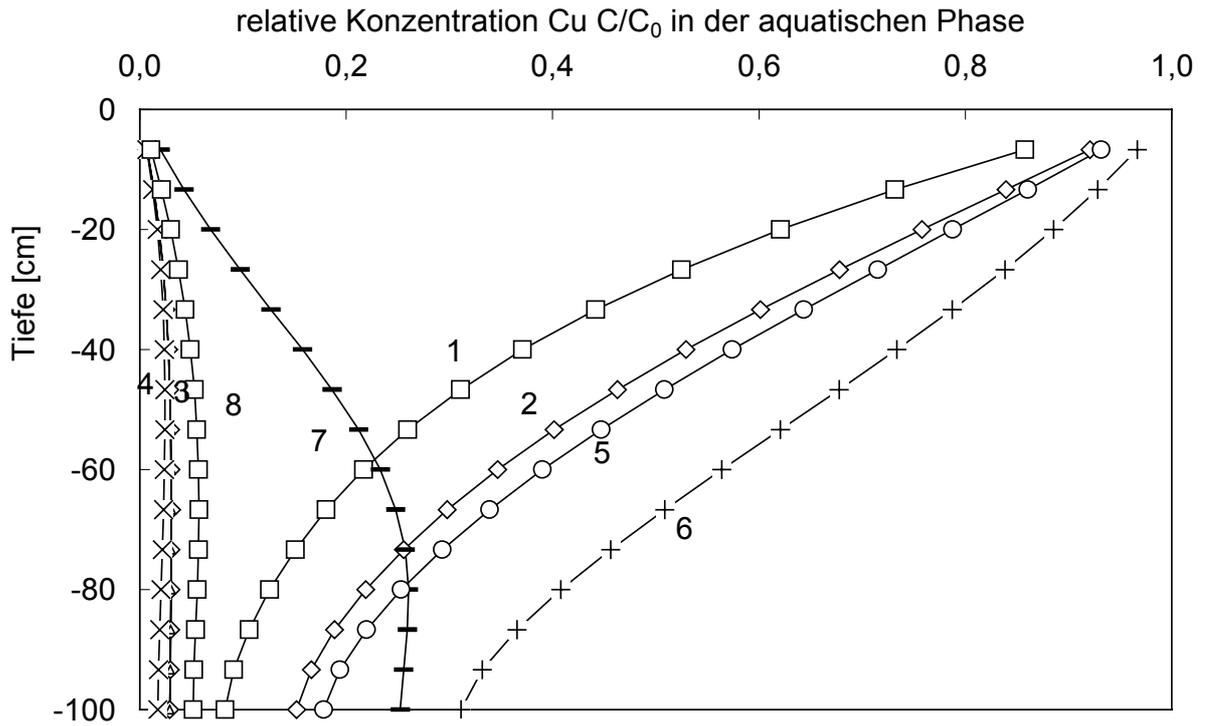


Abb. 32: Simulierte Konzentrations-Tiefen Profile in der wässrigen Phase des Kalkschotterwassers der Säule. Die Zahlenschar 1-8 symbolisiert acht nacheinander ablaufende Zeitabschnitte des kontinuierlichen Cu-Versuchs (s. Text).

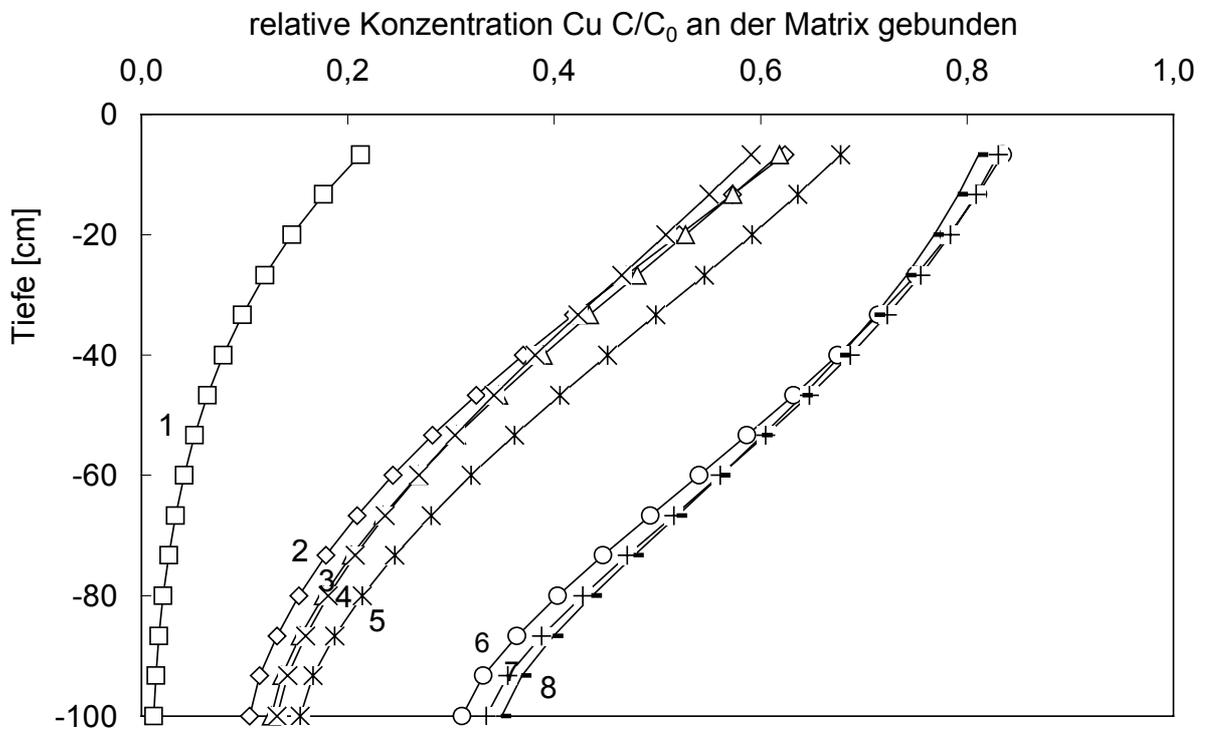


Abb. 33: Simulierte Konzentrations-Tiefen Profile in der festen Sedimentmatrix des Quartären Kieses der Säule. Die Zahlenschar 1-8 symbolisiert acht nacheinander ablaufende Zeitabschnitte des kontinuierlichen Cu-Versuchs (s. Text).

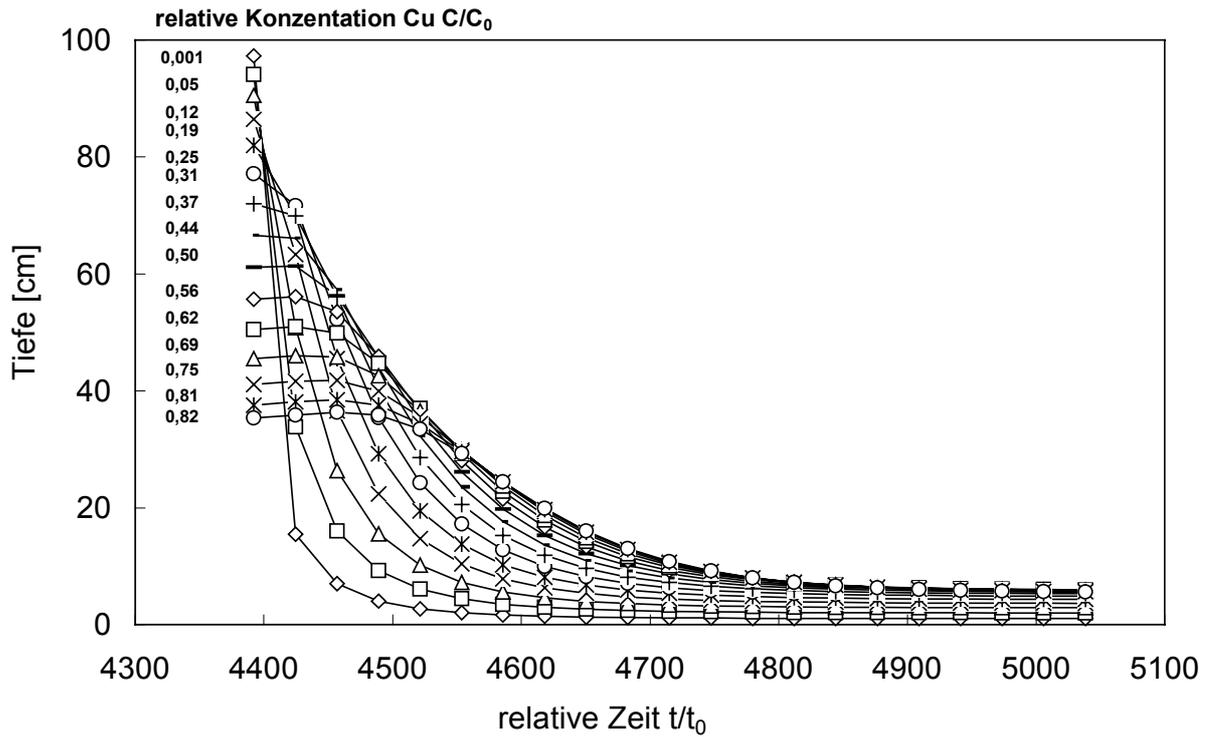


Abb. 34: Simulierte zeitliche Evolution der räumlichen Konzentrationsprofile im Kalkschotterwasser (wässrige Phase). Die relativen Konzentrationen stehen links neben der Grafik.

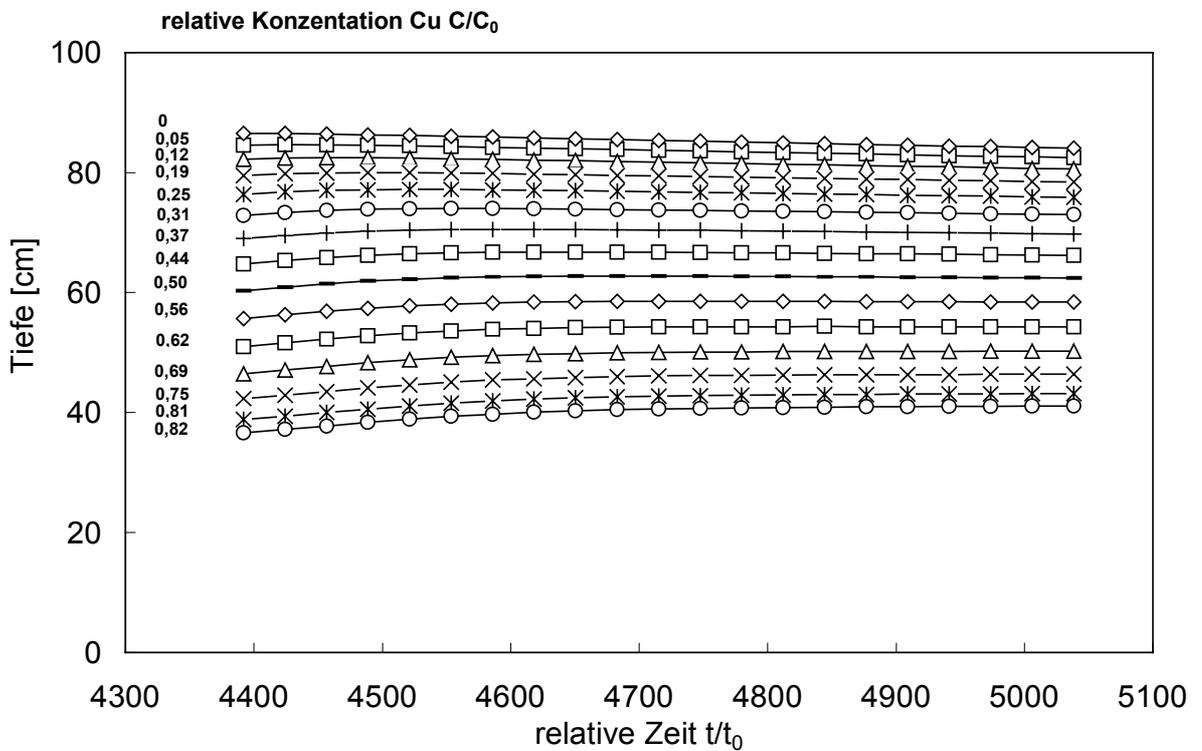


Abb. 35: Simulierte zeitliche Evolution der räumlichen Konzentrationsprofile in der Sedimentmatrix des Quartären Kieses (feste Phase). Die relativen Konzentrationen stehen links neben der Grafik.

Tab. 17: Eingabeparameter für die geochemische Modellierung der beiden Konzentrationsmaxima des Vierstufenversuchs im Quartären Kies mit dem Programm WATEQ4F. Es wird hier für jedes Element die Bestimmungsgrenze (BG) angegeben.

Quartärer Kies	Einheit	BG	Max. 1 LW	Max. 2 LW
pH-Wert	[-]	[-]	7,5	7,5
LF	[μ S/cm]	[-]	560	560
Eh	[mV]	[-]	350	350
O ₂	[mg/L]	[-]	8,3	8,3
T	[°C]	[-]	22	22
DOC	[mg/L]	0,5	0,6	0,6
Ca ²⁺	[mg/L]	1,6	80	80
Mg ²⁺	[mg/L]	1,2	22,0	22,3
Na ⁺	[mg/L]	0,6	3,1	3,1
K ⁺	[mg/L]	0,7	1,1	1,0
NH ₄ ⁺	[mg/L]	0,1	n.n.	n.n.
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	15	329	328
CO ₃ ²⁻	[mg/L]	[-]	n.b.	n.b.
Cl ⁻	[mg/L]	0,4	6,6	6,0
NO ₃ ⁻	[mg/L]	0,2	11,2	9,5
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	1,0	11,3	11,0
HPO ₄ ²⁻	[mg/L]	0,4	n.n.	n.n.
Br ⁻	[mg/L]	0,2	n.n.	n.n.
Al	[mg/L]	0,01	0,022	0,025
Ba	[mg/L]	0,01	0,023	0,022
Fe	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Mn	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Co	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Cd	[mg/L]	0,001	n.n.	n.n.
Cr	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Cu	[mg/L]	0,005	0,022	0,025
Li	[mg/L]	0,005	n.n.	n.n.
Ni	[mg/L]	0,03	n.n.	n.n.
Pb	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Sb	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.
Sr	[mg/L]	0,004	0,27	0,20
Zn	[mg/L]	0,03	0,09	0,11

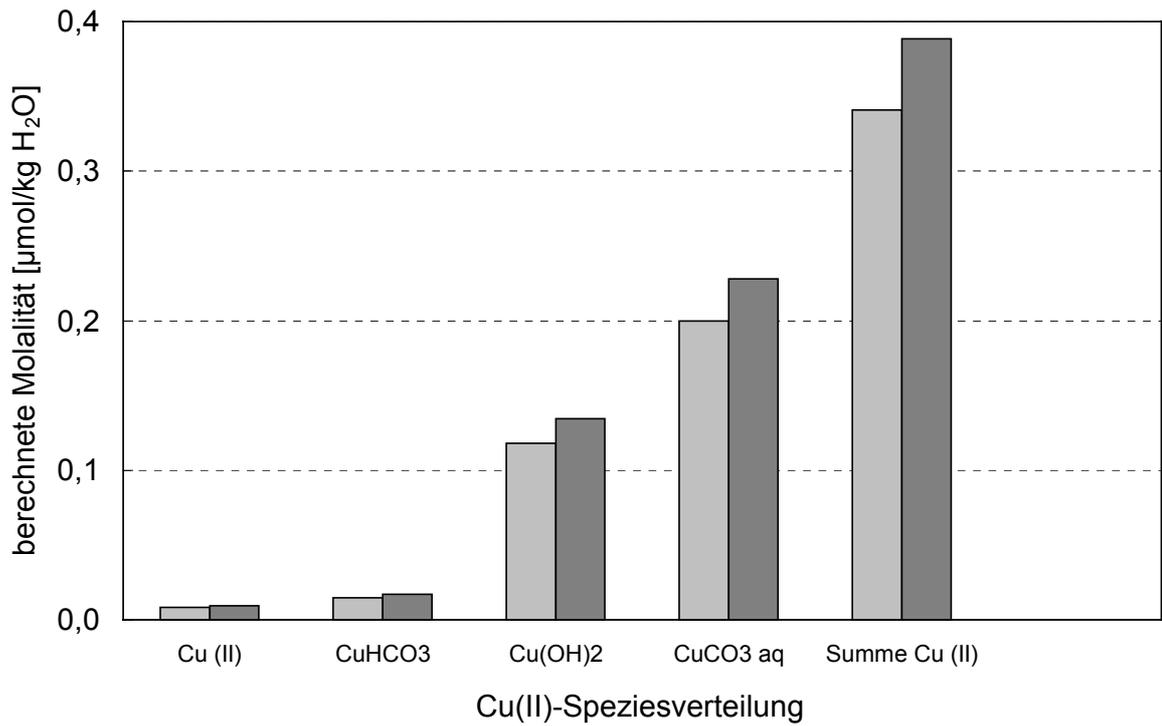


Abb. 36: Speziesverteilung von Cu(II) im Quartären Kies bei den zwei verschiedenen Konzentrations-Maxima. Die hellgrauen Säulen spiegeln das 1., die dunklen das 2. Maximum wider.

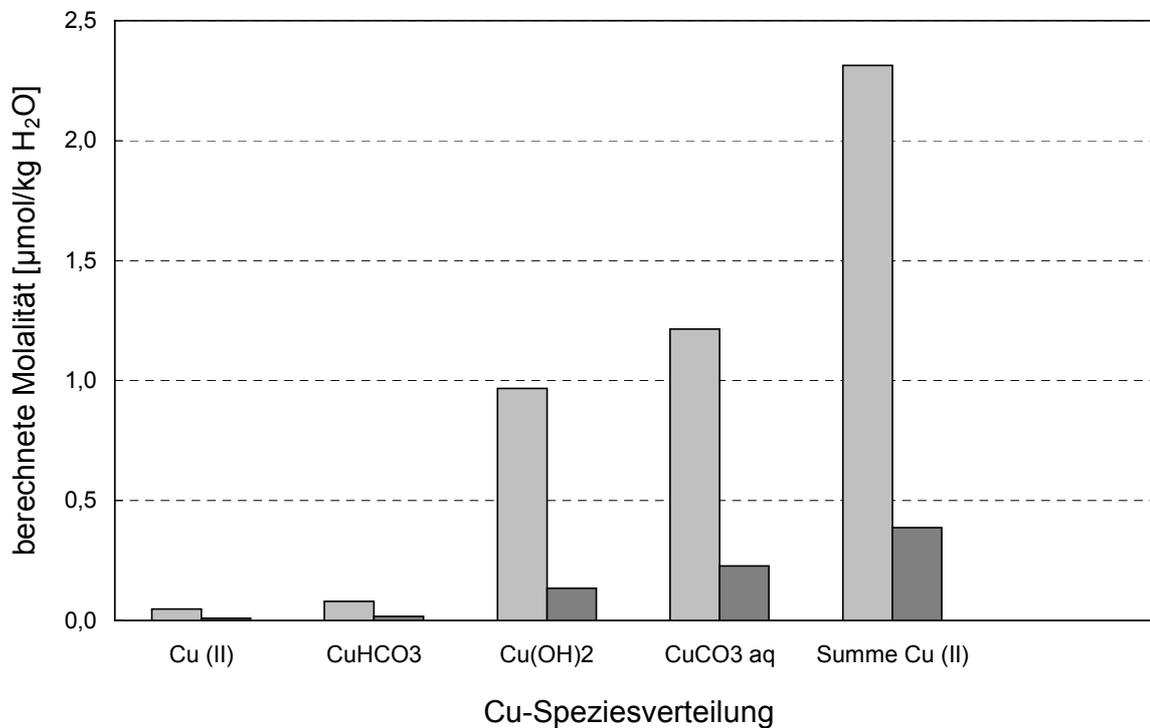


Abb. 37: Vergleich der Cu-Speziesverteilung im Kalkschotterwasser vor und nach der carbonatgesättigten Quartären Kiessäule. Die hellgrauen Säulen symbolisieren das Kalkschotterwasser vor dem Säuleneinlauf, die dunklen am Säulenausfluss.

Vergleicht man nun in Abb. 37 das Kalkschotterwasser vor dem Säuleneinlauf mit dem Wasserchemismus nach dem Säulenauslauf, so zeigte sich, dass der Effluent insgesamt 5,9 Mal weniger Kupfer enthielt als der Eluent.

Dies zeigt indirekt, dass Kupfer während der Säulenpassage entweder durch Adsorptions- oder auch Mitfällungsprozesse an die Sedimentmatrix des Kieses sorbiert wurde. Auch HAMER (1993) kam anhand seiner geochemischen Modellierung mit dem Programm PHREEQC 2 (PARKHURST et al. 1990, PARKHURST 1995) zu dem Ergebnis, dass für den verzögerten Cu-Transport durch Säulen erhöhte Adsorptions- und Fällungsprozesse verantwortlich zu machen sind.

5.1.2 Antimon im gepufferten Quartären Kies

Um das reaktive Sorptionsverhalten von Antimon detailliert untersuchen zu können, wurden sowohl punktförmige Versuche zur Vorerkundung als auch kontinuierliche Langzeitversuche durchgeführt. In Abb. 38 wird ein Dirac-Impuls mit Antimon dargestellt. Der Erstanstieg von Antimon trat leicht verzögert nach 7,3 Stunden ($1,8 t/t_0$ -Einheiten) und einer Retardierung von 2 in Form einer schmalen, scharfen Tracerwolke auf. Den abrupten Anstieg von Antimon, der sich durch die geringe hydrodynamische Dispersion ergab, konnte die Modellierung nicht wiedergeben. Es ist anzunehmen, dass die relativ starke, reversible Sorption bevorzugt an den positiv geladenen carbonathaltigen Adsorberoberflächen stattfindet, was das 4,8-fach gedämpfte Konzentrationsmaximum und den niedrigen Wiedererhalt von 39 % erklären lässt. Das lange signifikante Tailing und der nur sehr langsam abfallende Kurvenast der Sb-Durchgangskurve können neben starken Desorptionsprozessen wahrscheinlich auch auf Mikroporen- und Matrixflüsse zurückgeführt werden. Auch die Konzentrations-Zeit-Kurve aus der kontinuierlichen Impfung spiegelte dieses Bild der starken Sorptionsvorgänge wider. Erst nach 3329 t/t_0 -Einheiten wurde die Sorptionskapazität erreicht (Abb. 39). Die Wiederfindungsrate für Antimon lag hier bei 85 %, weil es zu ca. 15 % an den positiv geladenen Carbonatoberflächen des Quartären Kieses festgelegt wurde (FOHRMANN et al. 2001, 2001). Die geringe Sorptionskapazität des Antimons konnte außerdem durch die hydraulischen Parameter wie der dreifach geringeren effektiven Porosität und der 9- bzw. 4-fach höheren hydrodynamischen Dispersion im Vergleich zu dem Tertiären Sand und dem Dogger-Sand erklärt werden.

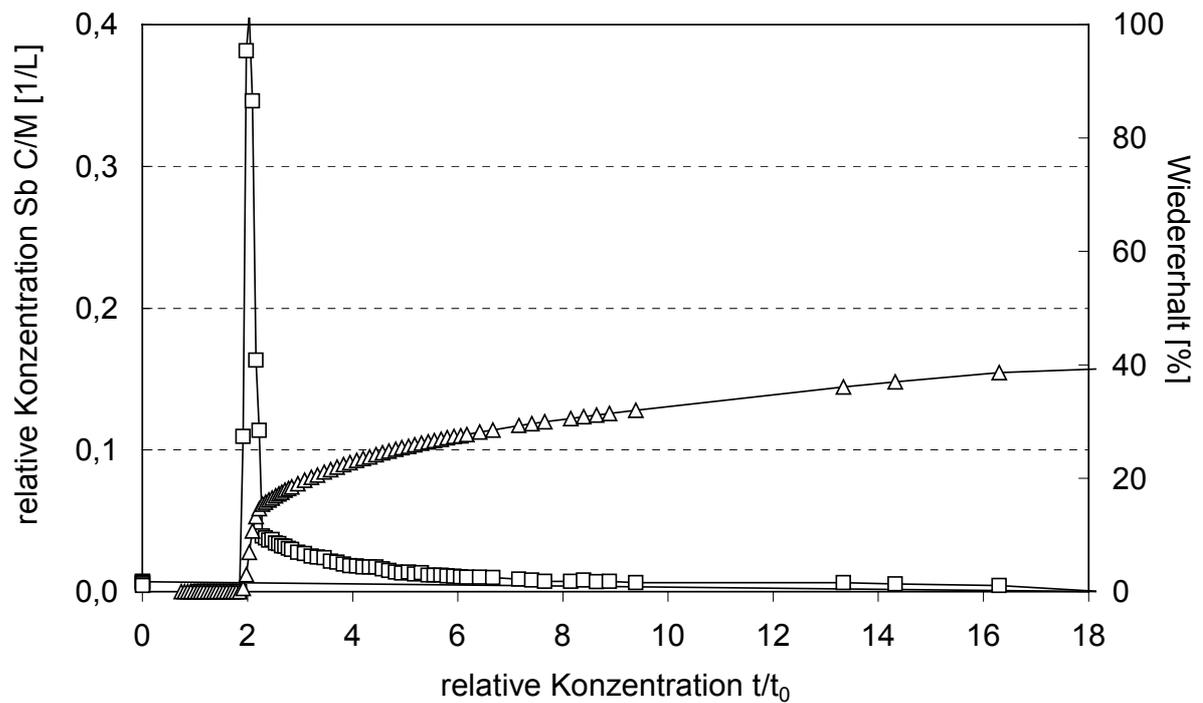


Abb. 38: Experimentelle Durchgangskurve eines Dirac-Impulses mit Antimon im Quartären Kies (Quadrate). Der Wiedererhalt wird bei Antimon mit Rauten symbolisiert. Die Eingabemasse M von Antimon ist hier 5 mg.

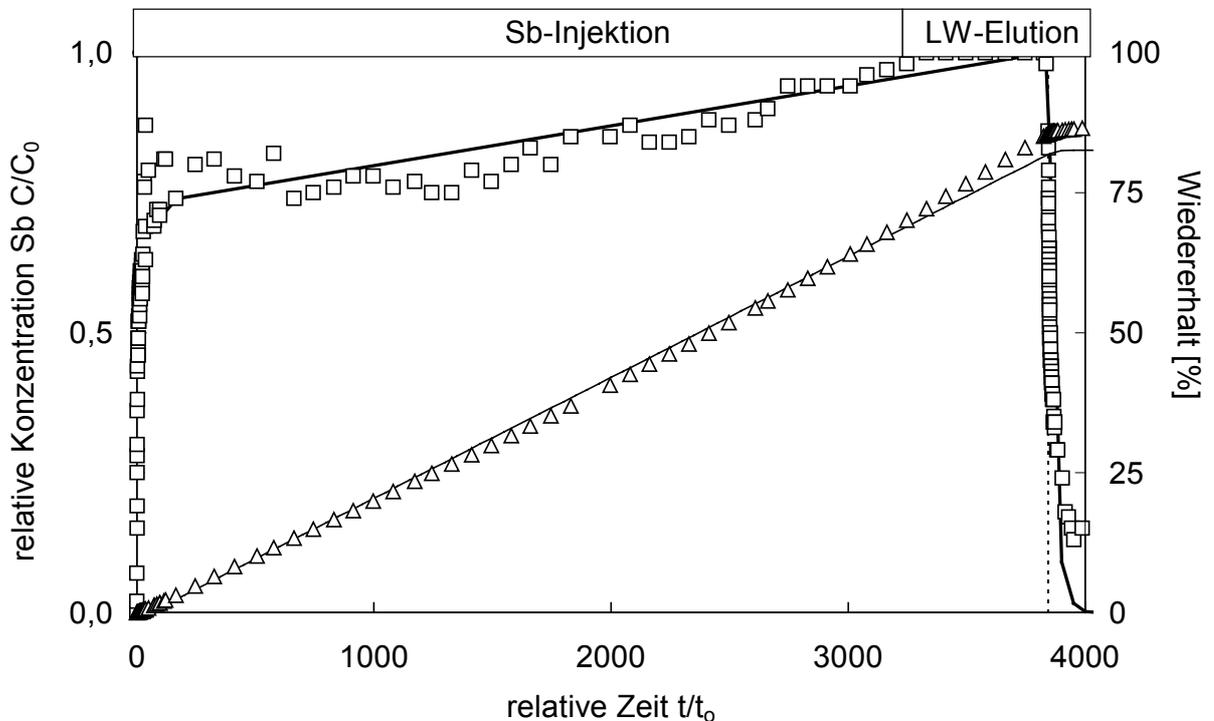


Abb. 39: Sb-Durchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhalt (Dreiecke) im Quartären Kies eines kontinuierlichen Versuches. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).

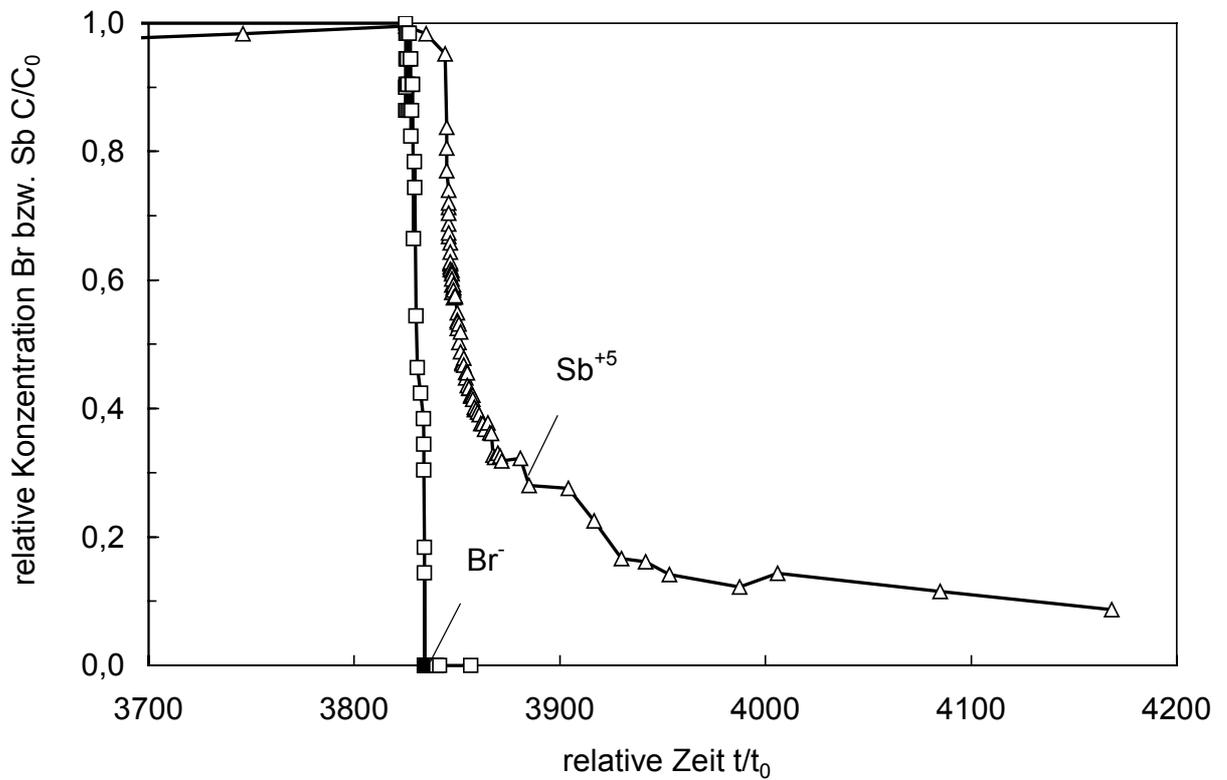
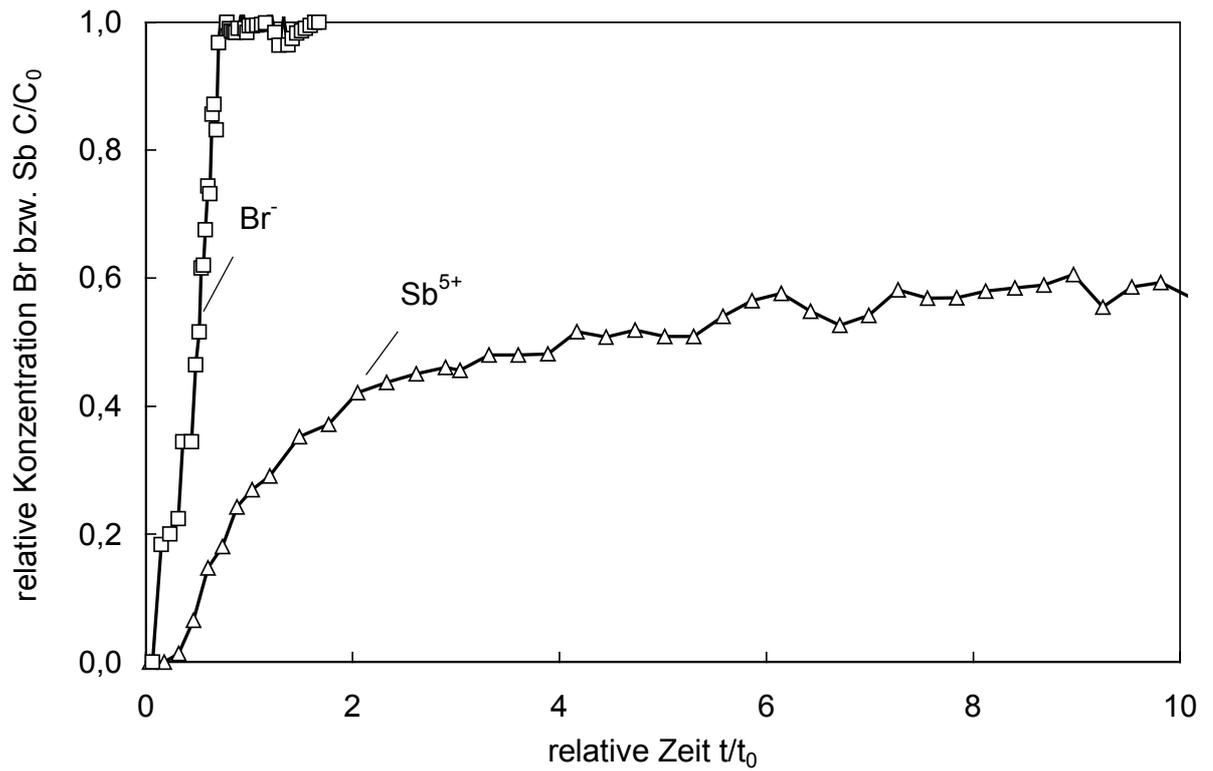


Abb. 40: Vergleich von Br^- - (durchgezogene Linie mit Quadraten) und Sb^{5+} - (durchgezogene Linie mit Dreiecken) Durchgangskurven im Anstiegsbereich (obere Grafik) und im Kurvenabfallbereich (untere Grafik) des Quartären Kiesel.

Dadurch kommt es zu größeren Verdünnungseffekten der Schadstoffkonzentrationen in der Säule. Dieser Prozess wird zudem durch die hohe Inhomogenität und den großen Ungleichförmigkeitsgrad verstärkt.

Die Anpassungsparameter aus der kontinuierlichen KLUTE-STEP Modellierung nach dem Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) werden in Tab. 19 den drei anderen Sedimenten gegenübergestellt.

Im Gegensatz zur praktisch irreversiblen Cu-Sorption passierte anionisches Antimon die Sedimentsäulen fast ohne Sorption, d. h. die Maximalkonzentrationen der Impfkonzentration wurden jeweils erreicht ($C/C_0 = 1$). Insgesamt zeichneten sich die Durchgangskurven (Abb. 39) besonders durch ihr ausgeprägtes Tailing, ihre hohen Wiedererhalte (82-90 %) und guten Modellanpassungen aus. Die hohe Sb-Mobilität kann durch das Anionen-Ausschluss-Prinzip (die Oberflächenladung von Sb(V) ist negativ) erklärt werden.

Ein Vergleich mit dem nicht-reaktiven Tracer Bromid zeigte, dass das reaktive Antimon bei seiner Ausbreitung leicht verzögert den Säulenausgang erreichte (Abb. 40), was sich in den experimentell gewonnenen Retardationskoeffizienten von 1,8 (Dirac-Impuls) und 3,1 (Pulse-Injektion) ausdrückte.

5.1.3 Kupfer und Antimon im gepufferten Tertiären Sand

Im Gegensatz zum Quartären Kies war das kationische Kupfer im Tertiären Sand auch im kontinuierlichen Langzeitversuch völlig immobil. Dabei kann angenommen werden, dass Kupfer irreversibel an negativ geladenen Tonmineralien (Illit, Chlorit), Oxiden, Hydroxiden und in Biofilmen an den Kornoberflächen festsetzt. Letztere gelten besonders für Schwermetalle als bevorzugte Senke (mündl. Mitteilung SEILER). Als zusätzliche Bindungsplätze des Tertiären Sandes kommen organische Liganden sowie Komplexe in Frage, was auch die Untersuchungen der sequentiellen Extraktion in Kap. 5.3 zeigen. HAMER empfiehlt (1993) keine zu geringen Durchflussraten zu wählen, da die Unterschiedlichkeit der Raten der Sorptionsreaktionen in Säulenversuchen von der Fließgeschwindigkeit abhängen. Einen weiteren Grund für das ausgeprägte Adsorptionsverhalten stellen die relativ hohen spezifischen Oberflächen der Sedimentproben der Aquifermatrix dar, wobei hier erst die großen äußeren Oberflächen abgesättigt werden müssen, damit es zu einem Cu-Durchgang kommen kann.

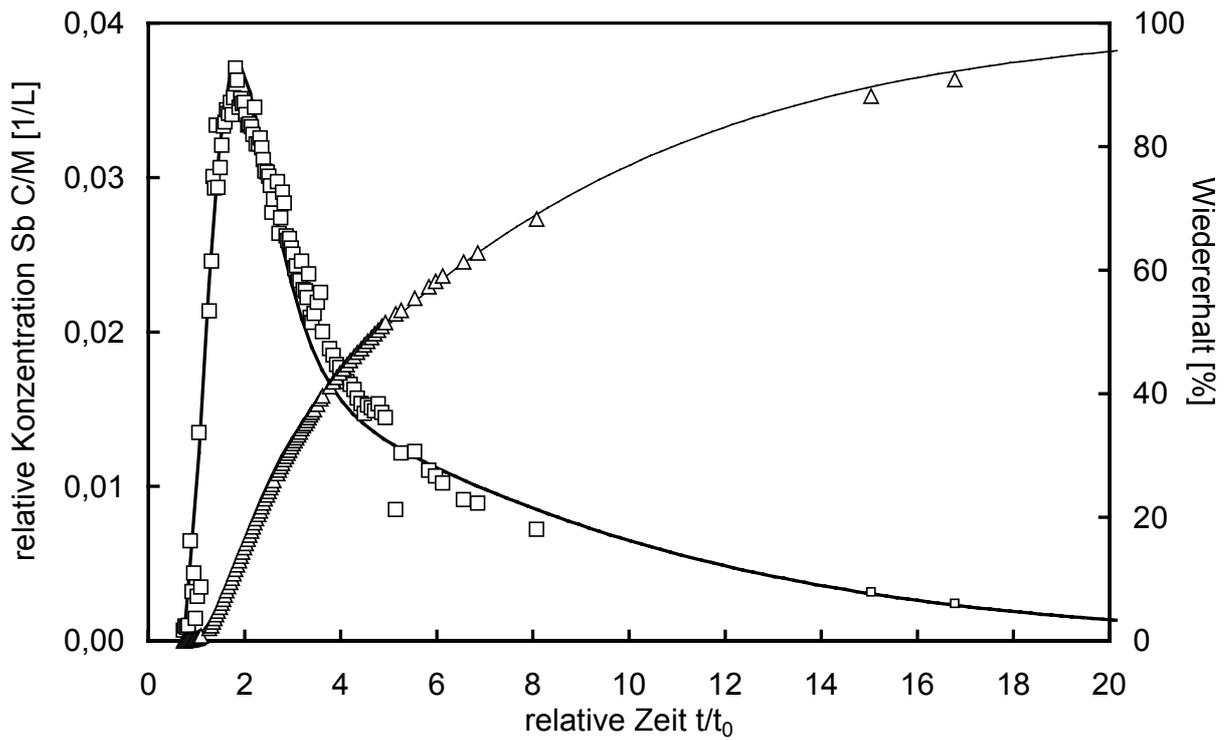


Abb. 41: Durchgangskurve eines Dirac-Impulses mit Antimon im Tertiären Sand (Quadrate). Der Wiedererhalt wird mit Dreiecken symbolisiert. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils die modellierten Datenreihen dar.

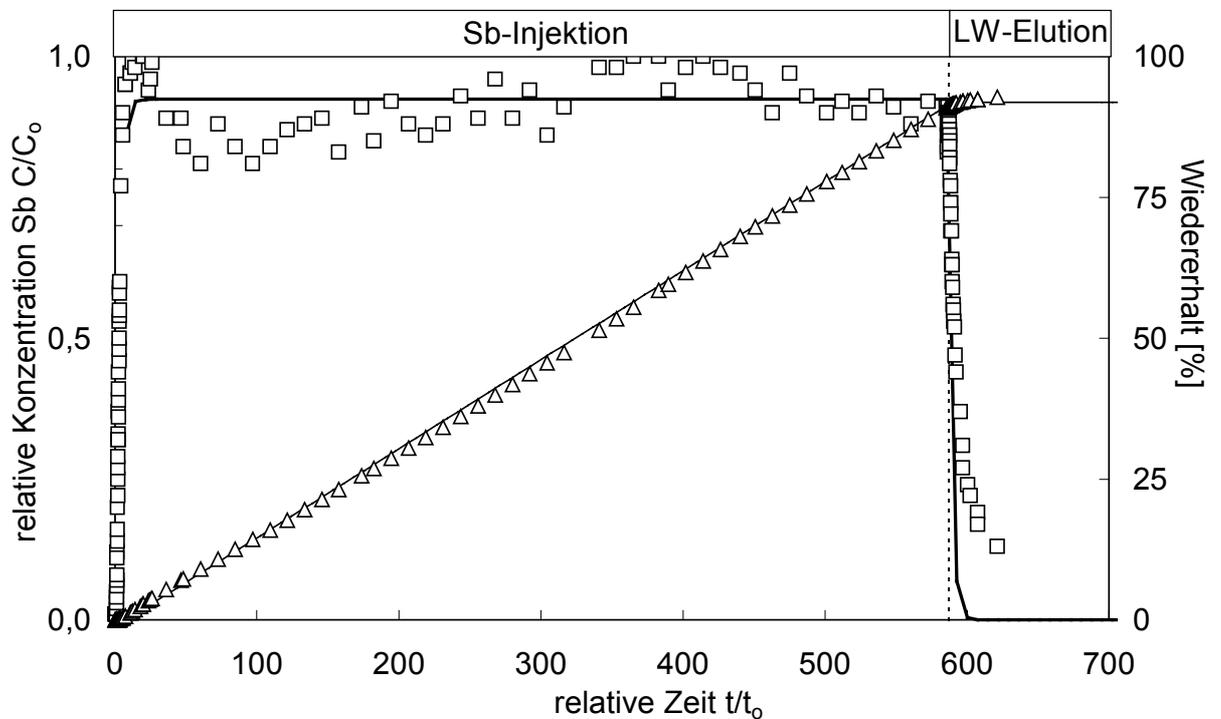


Abb. 42: Sb-Durchgangskurve (Quadrate) für eine kontinuierliche Sb-Impfung mit Wiedererhalt (Dreiecke) im Tertiären Sand. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen.

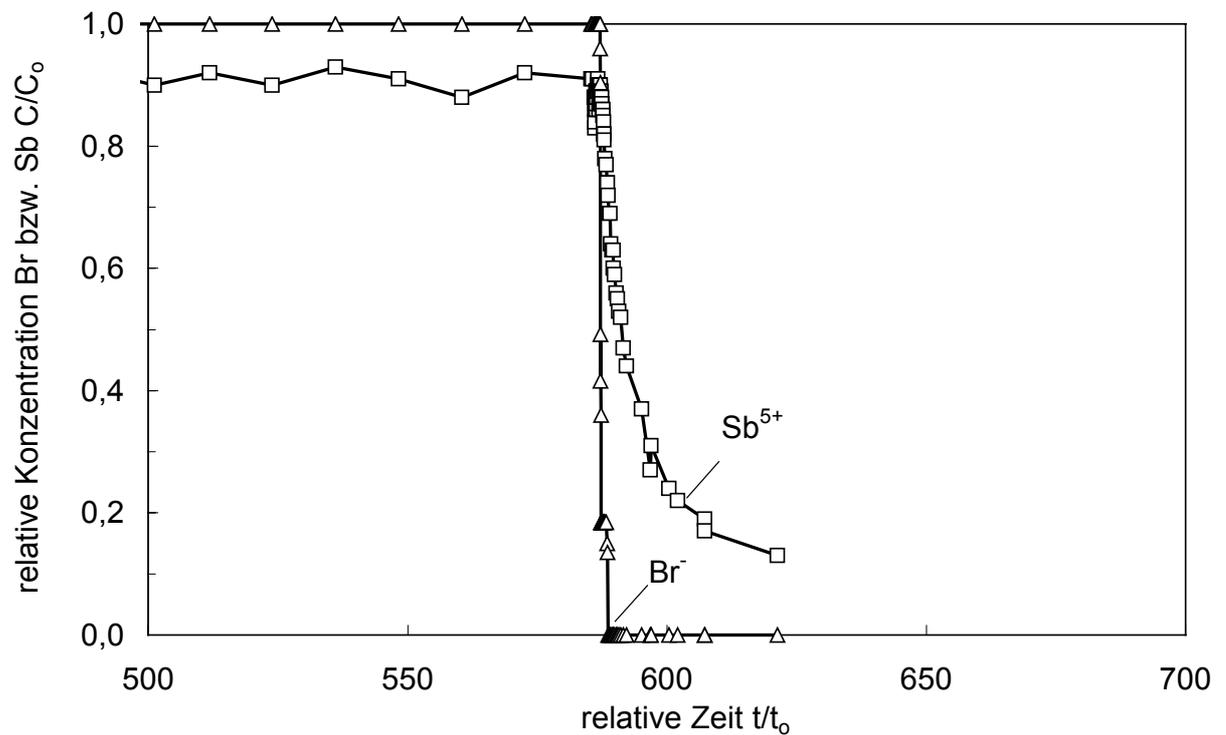
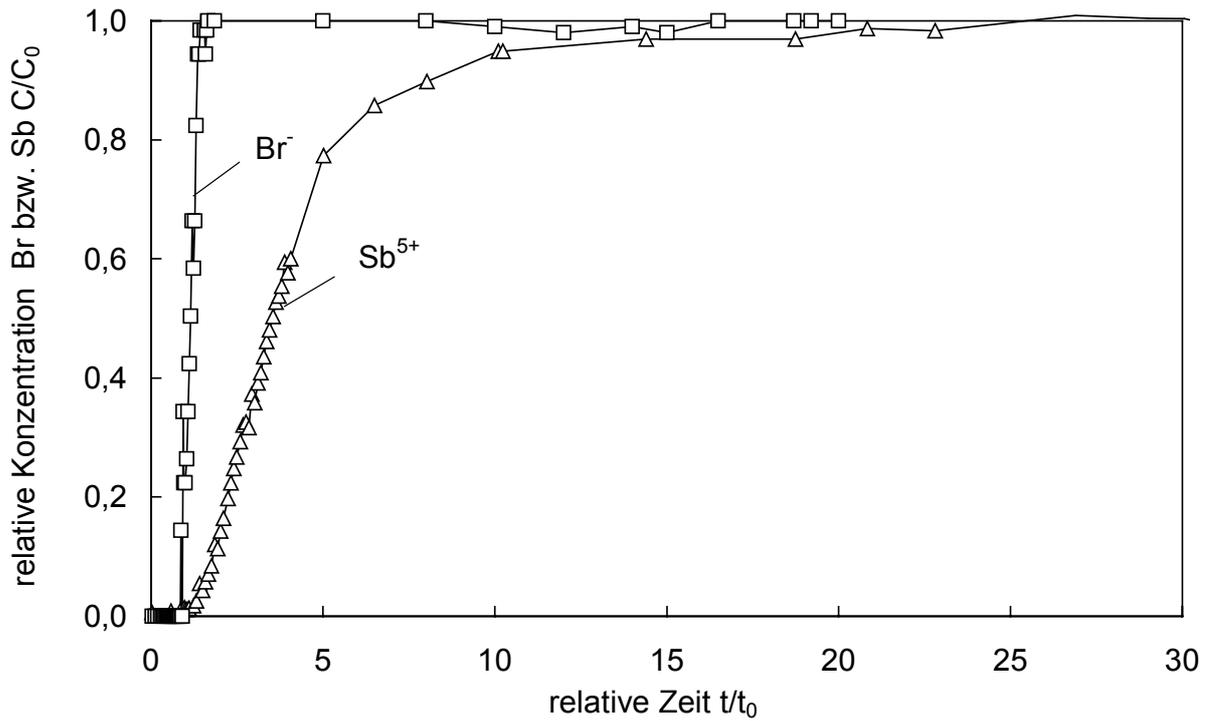


Abb. 43: Vergrößerung des Ausschnitts aus Abb. 42 im Anstiegsbereich (obere Grafik) und Kurvenabfallbereich (untere Grafik) der Sb-Durchgangskurve (durchgezogene Linie mit Dreiecken) für eine kontinuierliche Impfung im Tertiären Sand im Vergleich zum nicht-reaktiven Tracer Bromid (durchgezogene Linie mit Quadraten).

Tab. 18: Parameter aus dem punktförmigen Sb-Versuch im Tertiären Sand nach Anwendung des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).

Modellierungsparameter für Antimon	Einheiten	Tertiärer Sand
Retardationskoeffizient $R_3 = 1 + \beta \cdot k_3$	[-]	2
Konstante $k_1 = K_1 / \beta \cdot t_0$	[h ⁻¹]	0,069
Konstante $k_2 = K_2 / t_0$	[h ⁻¹]	0,033
Konstante $k_3 = R_3 - 1 / \beta$	[-]	0,45
Verteilungskoeffizient $k_d = k_3 + k_1 / k_2$	[-]	2,54

Antimon verhält sich im Vergleich zu den anderen beiden Aquifermaterialien im Tertiären Sand am mobilsten. Nur im Referenzmaterial ist Antimon noch um 2 % mobiler (Tab. 18).

Abb. 41 zeigt anhand eines Dirac-Impulses und seiner mathematischen Anpassung mit dem Reaktionsmodell von CAMERON & KLUTE (1977) eine gedämpfte Durchgangskurve, die im Vergleich zum nicht-reaktiven Tracer Bromid in ihrem normierten Konzentrationsmaximum 16-fach niedriger ist (aus Maßstabsgründen in Abb. 41 nicht dargestellt). Um diesen Kurvenverlauf erklären zu können, muss Antimon einer spontanen reversiblen Inaktivierung unterliegen. Diese scheint hauptsächlich auf Sorptionsvorgänge zurückzuführen sein. Außerdem zeichnete sich die Durchgangskurve des Antimons durch ein starkes Tailing aus, was mit intensiven Desorptionsprozessen begründet werden kann. Der zögernde Konzentrationsrückgang im abfallenden Ast spiegelte die langsame Kinetik des Desorptionsprozesses wieder. Aus der Modellierung der Sb-Durchgangskurve in Abb. 41 konnte eine Retardierung von 2 abgeleitet werden, die auf ein reaktives Ausbreitungsverhalten schließen lässt. Die Wiederfindungsrate am Säulenausgang belief sich auf 97 %, wobei diejenige vom kontinuierlichen Versuch unter den gleichen hydraulischen Bedingungen und Sb-Konzentrationen 92 % betrug (Abb. 42). Eine vollständige Konzentrationsabsättigung wurde bereits nach 18 t/t_0 -Einheiten erreicht. Ab diesem Zeitpunkt passierte Antimon nahezu unbeeinflusst die Säule. Die Antimonausbreitung erfolgte im Anstiegs- und Kurvenabfallbereich im Vergleich zum nicht-reaktiven Tracer Bromid leicht verzögert (Abb. 43). Modelliert wurde für die kontinuierliche Antimonzugabe ein Retardationskoeffizient von 2,8.

5.1.4 Kupfer und Antimon im ungepufferten Dogger-Sand

Kupfer wies auch im Dogger-Sand ein immobiles Verhalten auf. Während des gesamten Beobachtungszeitraums erfuhr Kupfer eine hohe irreversible Anlagerung an dem eisenreichen Aquifersediment. Auch nach 210 t/t_0 -Einheiten passierte kein Kupfer die Säule. Dafür kann mit hoher Wahrscheinlichkeit der hohe anionische Quarzbestandteil verantwortlich gemacht werden, der das kationische Kupfer vollständig sorbiert.

Im Gegensatz dazu existierte bei den Versuchen mit anionischem Antimon im Dogger-Sand eine Korrelation mit den Eisenphasen, die offensichtlich auf das Transport- und Sorptionsverhalten einen starken Einfluss hatten. Dieser Effekt lies sich besonders gut anhand einer momentanen anionischen Antimonzugabe zeigen, wobei die Tracerwolke hier vollständig sorbiert wurde und somit keinen Konzentrationsdurchbruch aufwies. Die negative Sb-Komplexverbindung legte sich folglich an die im pH-neutralen Bereich positiv geladenen Hämatit-Kolloide stark fest. Dieser Vorgang wird primär von der Ionenbindung zwischen dem anionischen Sb(V)-Ion und den positiv geladenen Eisenoxiden, -hydroxiden sowie Mn-, und Al-Oxiden unterstützt. Die Annahme der stark sorptiven Anlagerung von Antimon an positiv geladene Eisenoxide und -hydroxide („coatings“) wurde auch von BENJAMIN & LECKIE (1981) und BLAY (1999) unterstützt. GERRITSE et al. (1982) bestätigten die Vermutung, dass Antimon sich in sandigen Böden relativ mobil verhält, und stellen bei anderen Sedimenttypen eine starke Sb-Anlagerung fest. CRÖBMANN et al. (1989) konnten anhand von Sorptionsversuchen für die Sb(V)-Spezies eine deutlich geringere Adsorption ermitteln als für die Sb(III)-Spezies. Betrachtet man nun für eine kontinuierliche Antimonimpfung das Antimonverhalten im Dogger-Sand, so wird bereits nach 11,4 Tagen (22 t/t_0 -Einheiten) die Sorptionskapazität erreicht (Abb. 44). Dabei wies Antimon unter den Versuchbedingungen eine Retardierung von 1,7 auf. Der Wiedererhalt wurde zu 89 % bestimmt, d. h. es verblieben 11 % reversibel fest an der Sedimentoberfläche gebunden. Zusammengefasst kann man sich die Sb-Sorption im Dogger-Sand folgendermaßen vorstellen: Die Belegung der bevorzugten Adsorptionsplätze an den Eisenoxid- und -hydroxidoberflächen (Hämatit) erfolgt stufenweise (Abb. 45, vgl. STERN-Model (STERN 1924)).

Vergleicht man nun die Sorptionskapazitäten aller hier durchgeführten kontinuierlichen Langzeitversuche untereinander, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

Tertiärer Sand > Dogger-Sand > Quartärer Kies

Hieraus wird ersichtlich, dass die Sorptionskapazität vom Tertiären Sand bis zum Quartären Kies stetig zunimmt. Mit Ausnahme des Quartären Kiesel sind die Sorptionskapazitäten für Antimon sehr klein (Tab. 19). Je schneller die Sorptionskapazitäten erreicht werden, desto höhere Wiedererhalte (85-92 %) und längere Tailings können in den jeweiligen Sedimenten beobachtet werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Abnahme der Sorptionskapazität mit einer Oberflächenabnahme und einem steigenden Korndurchmesser eng verknüpft ist. Die Ergebnisse der kontinuierlichen Säulenversuchen aus den beiden Sanden deuten auf eine hohe Sb-Mobilität und ein damit verbundenes rasches Erreichen der Sorptionskapazitäten hin. Danach folgt Antimon einer reversiblen kinetischen Reaktion 1. Ordnung mit einem sofortigem Gleichgewicht in allen drei Aquifersedimenten. Der Retardationskoeffizient R_3 , der die Gleichgewichtsreaktion beschreibt, erreicht seinen geringsten Wert im Quartären Kies. Das Gleiche gilt erwartungsgemäß für den Verteilungskoeffizienten k_d für die Hin- und Rückreaktion mit sofortigem Gleichgewicht ($k_d = k_3 + k_1/k_2$). Für Reaktionen im Gleichgewicht wurde die größte Retardierung im Tertiären Sand beobachtet, wohingegen der höchste Verteilungskoeffizient für beide Reaktionstypen im Dogger-Sand gefunden wurde. Im Vergleich zu den punktuellen Versuchen fallen im Tertiären Sand hier die Retardierung geringfügig höher und die Sorptionsparameter k_1 , k_2 und k_d niedriger aus.

Insgesamt kann für die dargestellten Sb-Versuche in den drei Aquifersedimenten eine gute Anpassung an die beobachtete Sb-Durchgangskurven und die Wiedererhalte durch das jeweils verwendete kombinierte Reaktionsmodell erreicht werden.

Tab. 19: Übersicht der berechneten Reaktionskonstanten für die kontinuierlichen Sb-Versuche im Quartären Kies, Tertiären Sand und im Dogger-Sand. Die Berechnungen des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).

Modellierungsparameter für Antimon	Einheiten	Quartärer	Tertiärer	Dogger-
		Kies	Sand	Sand
Retardationskoeffizient $R_3 = 1 + \beta \cdot K_3$	[-]	1,4	2,8	2,0
Konstante $k_1 = K_1/\beta \cdot t_0$	[h ⁻¹]	0,005	0,042	0,003
Konstante $k_2 = K_2/t_0$	[h ⁻¹]	0,0060	0,0220	0,0004
Konstante $k_3 = R_3 - 1/\beta$	[-]	0,19	0,45	0,39
Verteilungskoeffizient $k_d = k_3 + k_1/k_2$	[-]	0,80	2,36	7,89

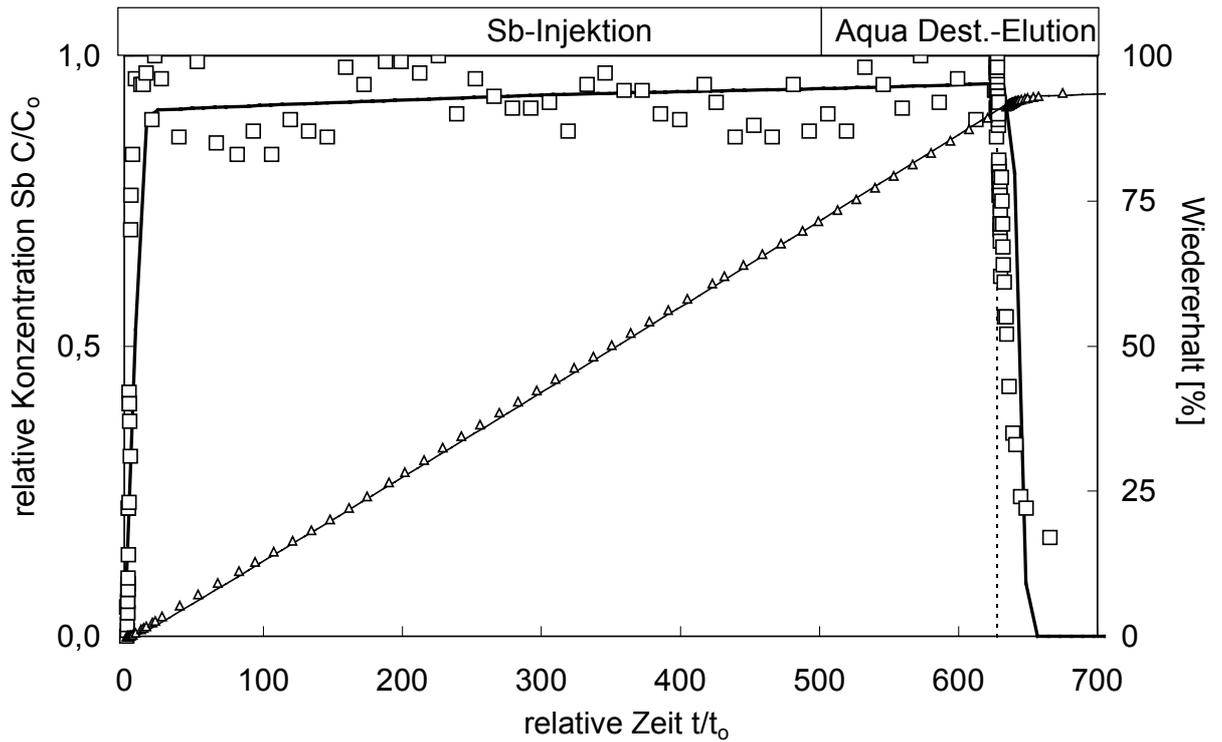


Abb. 44: Kontinuierliche Sb-Durchgangskurve (Quadrate) und Wiedererhalt (Dreiecke) im Dogger-Sand. Die durchgezogenen Linien beschreiben die jeweils dazugehörigen modellierten Datenreihen. Die gestrichelte Linie gibt das Ende der Injektion bzw. den Anfang der Elution an.

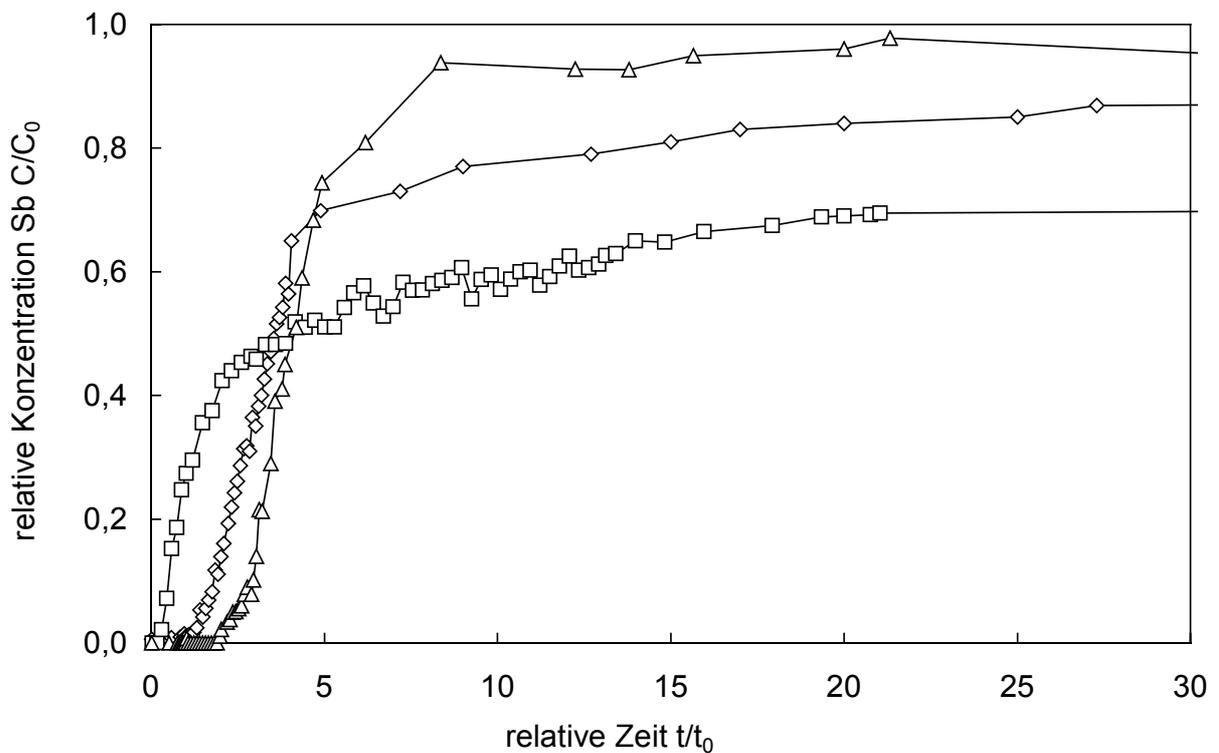


Abb. 45: Anfangsverhalten der Sb-Durchgangskurven bei einer Pulse-Injektion in den drei Aquifersegmenten Quartärer Kies (Quadrate), Tertiärer Sand (Rauten) und Dogger-Sand (Dreiecke).

5.1.5 Kupfer und Antimon im ungepufferten Quarz-Sand

Das Referenzmaterial wurde als Vergleichssediment zu den anderen drei Aquifermaterialien eingesetzt. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es monomineralische Quarz-Oberflächen besitzt.

Antimon wurde nicht an den negativ geladenen Quarzkomponenten gebunden, sondern trat ungehindert durch die Säule (Abb. 46). Da der Säuleneinbau nach KLOTZ (1992) Randeffekte und Bypassflüsse am Säulenrand nahezu ausschließen kann, war das 7,2-fach gestauchte Konzentrationsmaximum ausschließlich auf die verstärkte Sorption von Antimon im Vergleich zu Bromid zurückzuführen (aus Maßstabsgründen in Abb. 46 nicht dargestellt). Mit einem Retardationskoeffizient von 1,6 wies Antimon unter den Versuchsbedingungen eine geringe Retardierung auf. Diese geringe Verzögerung zur Fließgeschwindigkeit des Wassers und der hohe Wiedererhalt am Säulenauslauf von 99 % spiegelt ein nahezu nicht-reaktives Verhalten wider.

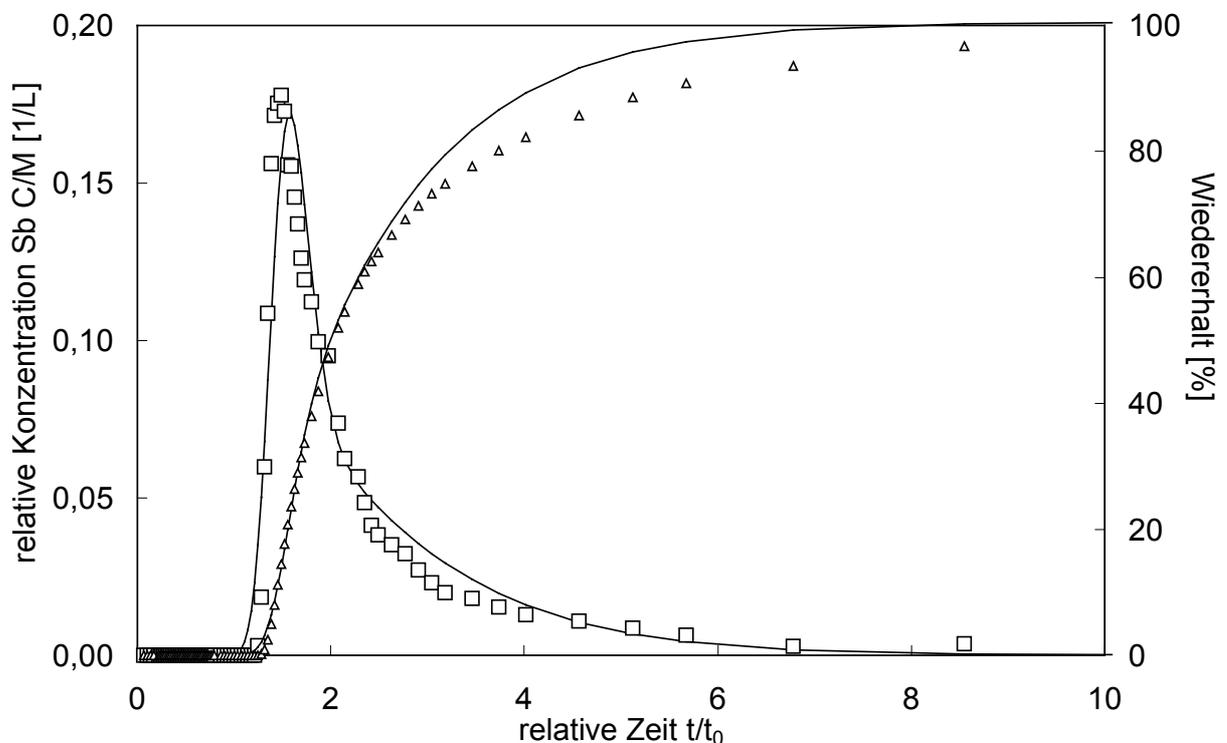


Abb. 46: Durchgangskurve eines Dirac-Impulses mit Antimon im Quarz-Sand (Quadrate). Der Wiedererhalt wird mit Dreiecken symbolisiert. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils die modellierten Datenreihen dar.

Tab. 20: Reaktionsparameter aus dem Dirac-Versuch mit Antimon im Quarz-Sand nach Anwendung des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).

Modellierungsparameter für Antimon Einheiten Quarz-Sand		
Retardationskoeffizient $R_3 = 1 + \beta \cdot k_3$	[-]	1,6
Konstante $k_1 = K_1 / \beta \cdot t_0$	[h ⁻¹]	0,007
Konstante $k_2 = K_2 / t_0$	[h ⁻¹]	0,083
Konstante $k_3 = R_3 - 1 / \beta$	[-]	0,26
Verteilungskoeffizient $k_d = k_3 + k_1 / k_2$	[-]	0,34

5.1.6 Bilanzierung aller Kupfer- und Sb-Versuche

Die Bilanzierungen zeigen, dass für die Verluste der Cu- bzw. Sb-Konzentrationen am Säulenausgang hauptsächlich Sorptionsprozesse verantwortlich zu machen sind. Speziell im pufferstarken System des Quartären Kieses werden diese im Falle von Kupfer noch zusätzlich von Fällungsprozessen überlagert.

Tab. 21: Bilanzierung der Sb-Gehalte aus den Kurzzeit-Versuchen zum Versuchsende in den zwei gepufferten Sedimenten und dem Referenzmaterial im Vergleich. M_{input} steht für Eingabemenge und W für den Wiedererhalt.

Sediment	Element	M_{input}	W im Eluat		Rückhaltung am Sediment	
		[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Quartärer Kies	Sb	5	1,95	39	3,05	61
Tertiärer Sand	Sb	5	4,85	97	0,15	3
Quarz- Sand	Sb	5	4,95	99	0,05	1

Als löslichkeitsbegrenzende Festphasen kommen für Kupfer im vorliegenden geochemischen Milieu vor allem Cu-Carbonate in Betracht (Abb. 36, 37). Insgesamt lassen sich für Kupfer hohe und für Antimon nur geringe Sorptionskapazitäten feststellen, was an den stark verzögerten bzw. raschen Kurvendurchgängen zu erkennen ist.

Tab. 22: Bilanzierung der Cu- und Sb-Gehalte aus den Langzeitversuchen zum Versuchsende der drei Aquifersedimente und dem Referenzmaterial im Vergleich. M_{input} steht für Eingabemenge und W steht für Wiedererhalt.

Sediment	Element	M_{input}	W im Eluat		Anlagerung am Sediment	
		[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Quartärer	Cu	1122	201	18	920	82
Kies	Sb	1852	1574	85	278	15
Tertiärer	Cu	645	0	0	645	100
Sand	Sb	1692	1557	92	135	8
Dogger-	Cu	166,6	2,6	1,6	164	98
Sand	Sb	1626	1447	89	179	11
Quarz-	Cu	560	0	0	560	100
Sand						

Nach den Elutionsstudien der sequentiellen Extraktion können ähnliche Ergebnisse wie bei den Säulenversuchen erreicht werden. Das bedeutet, dass beim Kupfer jeweils die Mobilität in der folgenden Reihenfolge

$$\text{Quartärer Kies} \gg \text{Quarz-Sand} = \text{Tertiärer Sand} = \text{Dogger-Sand}$$

abnimmt. Dies stimmt qualitativ gut mit den Untersuchungen von HUBER & FRIMMEL (1994) überein.

Als weiteres werden die experimentell bestimmten Retardationskoeffizienten aus den vier Sedimenten in Tab. 23 zusammengefasst.

Im Vergleich zu Tab. 23 wurden von KLOTZ (1999) für Kupfer niedrigere Retardationskoeffizienten, für den Quartären Kies ($R_3 = 10,4$) und für den Tertiären Sand ($R_3 = 7,3$), ermittelt. Die Wiedererhalte nahmen nach ihm vom pufferstarken Quartären Kies zum pufferschwachen Quarz-Sand von 1 bis über 80 % zu.

Vergleichsstudien für Antimon lagen nur für die kationische Sb(III)-Spezies vor (KLOTZ 1999, THANABALSINGAM & PICKERING 1990). Daher konnten keinerlei Vergleiche gezogen werden.

Tab. 23: Zusammenstellung der Retardationskoeffizienten (R_3) verschiedener Applikationen für die vier porösen Sedimente, ermittelt anhand des Reaktionsmodells von CAMERON & KLUTE (1977).

Sediment	Element	Retardationskoeffizient R_3
Quartärer Kies	Cu	2000
	Sb	Dirac: 2,0 Pulse: 2,8
Tertiärer Sand	Cu	-
	Sb	Dirac: 2 Pulse: 2,8
Dogger-Sand	Cu	-
	Sb	Pulse: 1,6
Quarz-Sand	Sb	Pulse: 1,6

Dabei wird angenommen, dass die Höhe der Cu-Sorption bei der Festlegung an Feldspatoberflächen von der Kationen-Austauschkapazität abhängt, die Sorption an Kalken von der Oberflächenkomplexierung und für die höchsten Beladungen an den Fe- und Mn-Oxihydratoberflächen die sehr großen inneren Oberflächen verantwortlich sind. Auch AUALITIA & PICKERING (1986) konnten für die SM-Sequenz $Pb > Cu > Cd$ bei ansteigendem pH-Wert eine abnehmende Sorptionskapazität für die folgenden Mineralphasen feststellen:



Demnach ist bei einer Zunahme der Oxide, Hydroxide und der Anzahl an Adsorptionsplätzen im neutralen Bereich die Sorptionskapazität für Kupfer an Tonmineral- und Eisenerzoberflächen am kleinsten (SERPAUD et al. 1994).

5.2 Säulenversuche zur Remobilisierung von Kupfer mit den Komplexbildnern DOC und EDTA

Zur Remobilisierung von Kupfer wurde in einem ersten Schritt ein huminstoffhaltiges Wasser mit DOC-Konzentrationen zwischen 28,1 und 29,5 mg C/L aus dem Torfstich bei Graßlfing (Dachauer Moos) eingesetzt. Je Remobilisierungsversuch wurde von diesem ca. 200 L bei

einem Wasservolumen in der Säule von $V_S = 17,6$ L appliziert. In einem zweiten Versuchsschritt wurde das bei weitem stärkere EDTA verwendet. Dabei wurde die einzusetzende EDTA-Konzentration im Verhältnis 1:1 zur potentiell remobilisierbaren Cu-Konzentration berechnet. Ziel dieser Versuche war es, das Remobilisierungspotential des natürlich vorkommenden Komplexbildner EDTA für festgelegtes Kupfer in verschiedenen Sedimentaquiferen zu erfassen. Außerdem sollte dabei der Einfluss der beiden Komplexbildner auf die Beständigkeit des festgelegten Kupfers überprüft werden, was von ökotoxikologischer Relevanz ist. Ein weiterer Aspekt ist die Desorptionskinetik von DOC und EDTA zu ermitteln.

Antimon wurde hier nicht untersucht, da es bereits als Antimonat-Komplex vorliegt und so kaum Sorption in den untersuchten Sedimenten zeigt.

5.2.1 Vergleich der drei Aquifersedimente mit dem Referenzmaterial

Abb. 47-58 und Tab. 24 stellen die vier durchgeführten Beladungsversuche mit Kupfer sowie die acht Remobilisationsversuche in Kombination mit dem nicht-reaktiven Tracer Bromid und deren Versuchsbedingungen im neutralen Milieu vor. Demnach wurden die untersuchten Sedimente langfristig mit minimal 4,8 mg Cu und maximal mit 22,5 mg Cu beladen (Tab. 24). Dabei limitieren die geochemischen Randbedingungen die Cu-Mobilität aufgrund der geringen Löslichkeit besonders im Kalkschotterwasser entscheidend. Für jeden Sedimenttyp werden zwei Remobilisierungsversuche hintereinander durchgeführt: Zunächst mit dem schwächeren natürlichen Komplexbildner DOC und danach mit dem stärkeren künstlichen EDTA. Parallel wird auch hier der Referenztracer Bromid eingesetzt.

Nach den entsprechenden Versuchsbeschreibungen schließt sich jeweils die gegenüberstehende Interpretation der Ergebnisse für die Aquifersedimente mit hohen Pufferkapazitäten und für diejenigen mit niedrigen Pufferkapazitäten an. Die Abbildungen der Durchgangskurven zeigen jeweils gesondert die Konzentrationsmaxima der Eluatsproben an.

Tab. 24: Übersicht der durchgeführten Versuche mit ihren unterschiedlichen Eingabekonzentrationen (C_0), -mengen (M_{input}), Versuchsdauern und Applikationsformen für jeden Säulentyp. Kupfer wurde kationisch in der Oxidationsstufe +II und Bromid anionisch in der Oxidationsstufe -I injiziert.

Nr.	Sediment	Substanz	C_0	M_{input} im Impfvolumen	Art des Versuchs/Dauer
1		Cu	119 µg/L	4,8 mg in 40 L	Pulse; $t_{pulse} = 20$ d
		Br	232 µg/L	9,3 mg in 40 L	$t_{pulse}/t_0 = 119$
2	Quartärer	DOC	28,14 mg/L	5,6 g in 200 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
	Kies	Br	232 µg/L	13,9 mg in 60 L	$t_{pulse}/t_0 = 124$
3		EDTA	20,5 mg/L	3,8 g in 187 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
		Br	350 µg/L	21 mg in 60 L	$t_{pulse}/t_0 = 124$
4		Cu	119 µg/L	22,5 mg in 189 L	Pulse; $t_{pulse} = 20$ d
		Br	232 µg/L	9,3 mg in 40 L	$t_{pulse}/t_0 = 35$
5	Tertiärer	DOC	28,14 mg/L	5,6 g in 200 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
	Sand	Br	250 µg/L	15 mg in 60 L	$t_{pulse}/t_0 = 37$
6		EDTA	20,5 mg/L	4 g in 193 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
		Br	250 µg/L	15 mg in 60 L	$t_{pulse}/t_0 = 37$
7		Cu	140 µg/L	5,6 mg in 40 L	Pulse; $t_{pulse} = 4$ d
		Br	250 µg/L	10 mg in 40 L	$t_{pulse}/t_0 = 8$
8	Dogger-	DOC	29,5 mg/L	5,9 g in 200 L	Pulse; $t_{pulse} = 23$ d
	Sand	Br	500 µg/L	100 mg in 200 L	$t_{pulse}/t_0 = 45$
9		EDTA	20,5 mg/L	4 g in 193 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
		Br	260 µg/L	50,2 mg in 193 L	$t_{pulse}/t_0 = 41$
10		Cu	140 µg/L	5,6 mg in 40 L	Pulse; $t_{pulse} = 5$ d
		Br	250 µg/L	10 mg in 40 L	$t_{pulse}/t_0 = 8$
11	Quarz-	DOC	29,5 mg/L	5,9 g in 200 L	Pulse; $t_{pulse} = 21$ d
	Sand	Br	500 µg/L	100 mg in 200 L	$t_{pulse}/t_0 = 35$
12		EDTA	20,5 mg/L	4,4 g in 216 L	Pulse; $t_{pulse} = 25$ d
		Br	160 µg/L	9,6 mg in 60 L	$t_{pulse}/t_0 = 42$

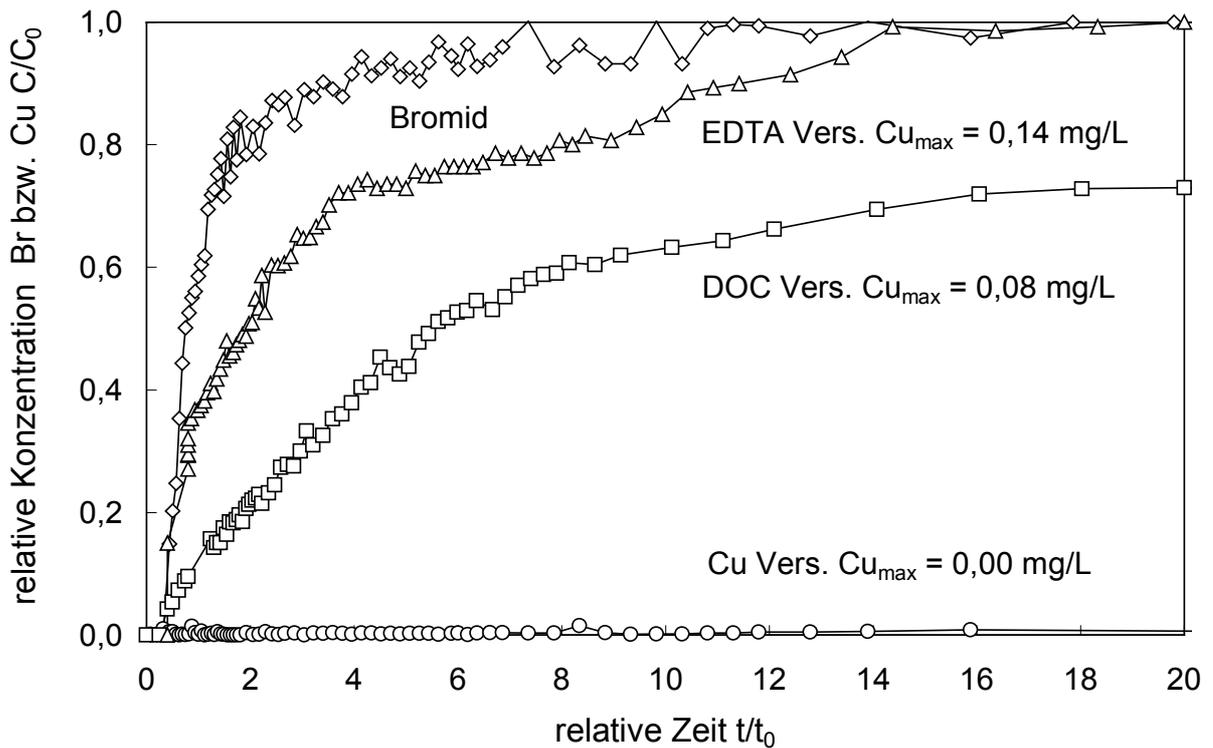


Abb. 47: Durchgangskurven aus den Remobilisierungsversuchen mit huminstoffhaltigem Wasser und EDTA im Quartären Kies. Als nicht-reaktiver Referenztracer wurde Bromid eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

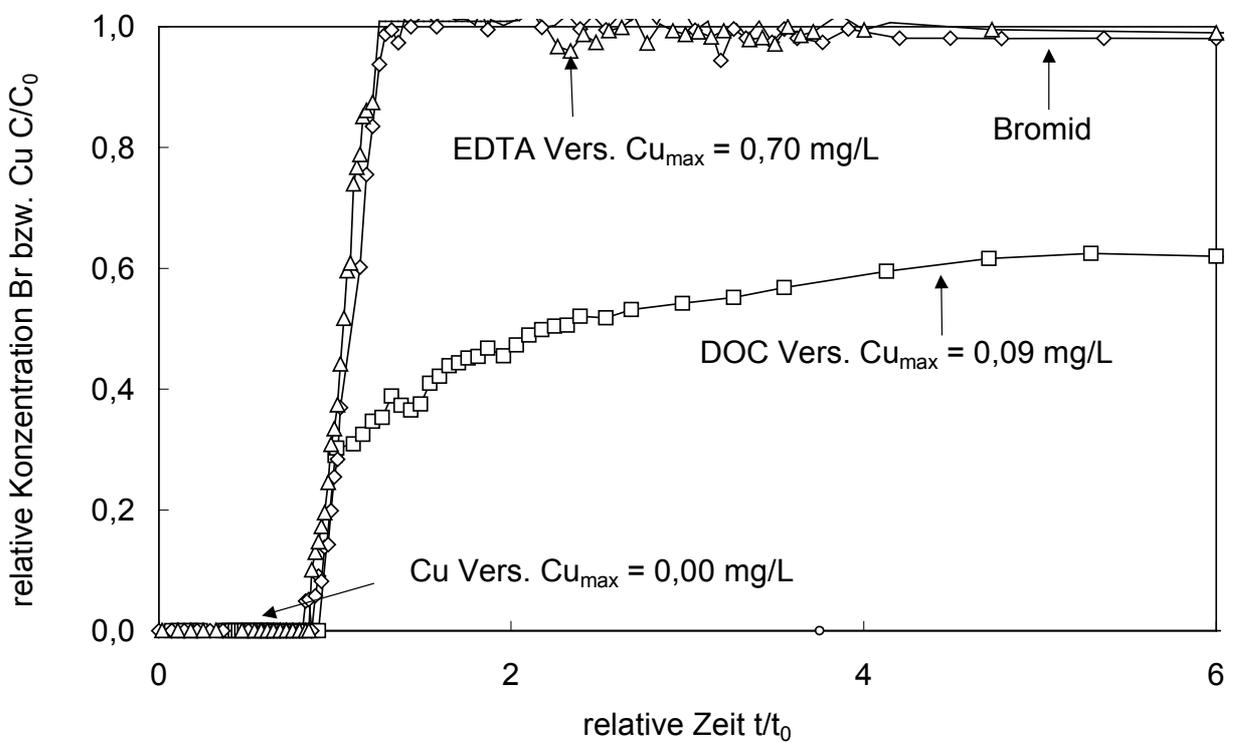


Abb. 48: Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit huminstoffhaltigem Wasser und EDTA im Tertiären Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

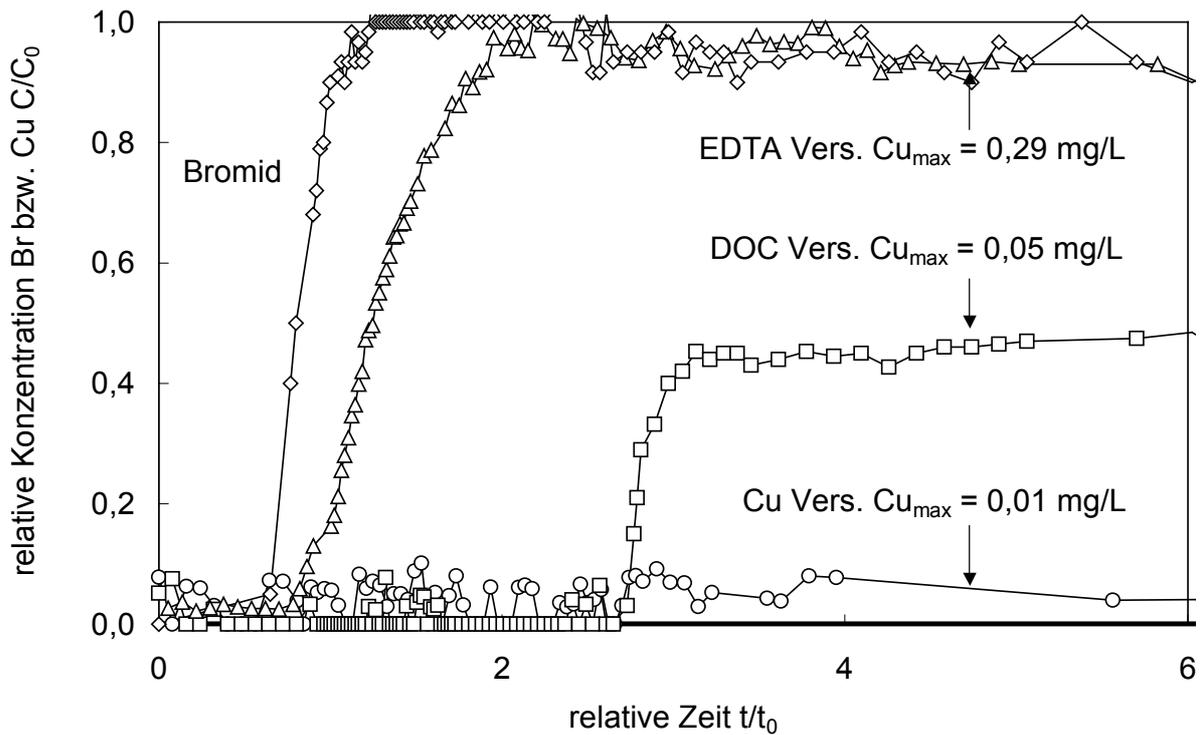


Abb. 49: Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen Wasser und EDTA im Dogger-Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

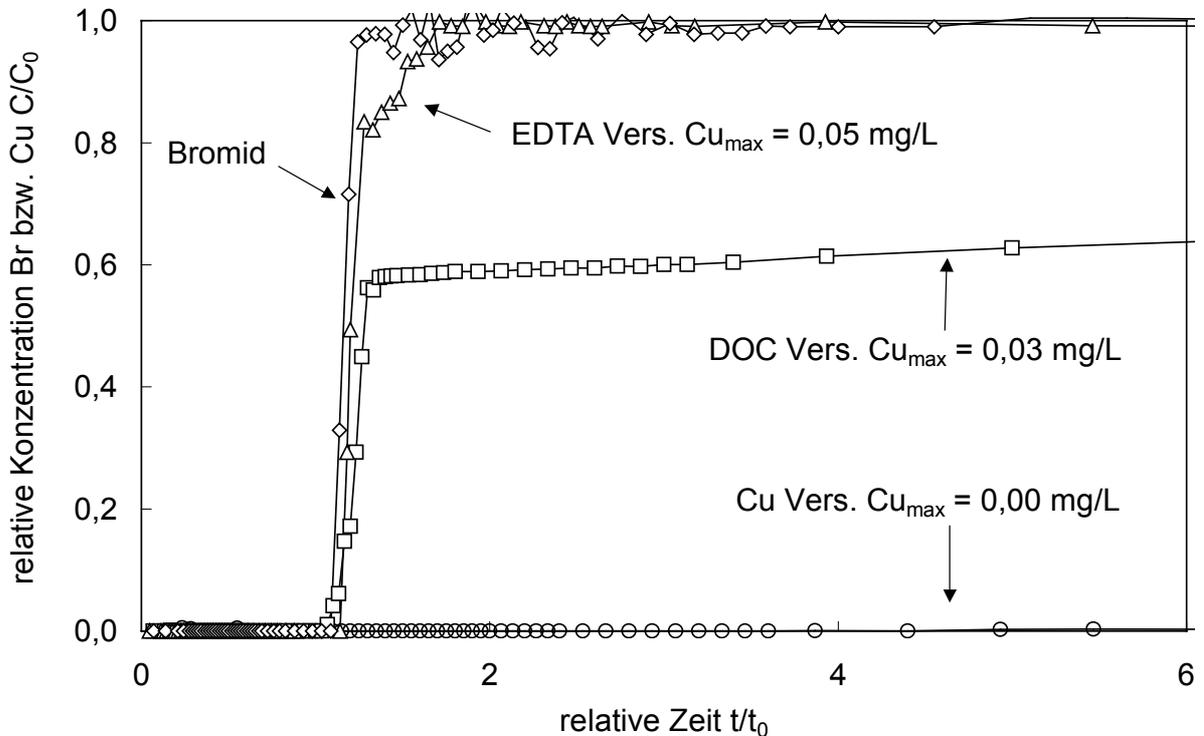


Abb. 50: Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen Wasser und EDTA im Quarz-Sand. Bromid wurde als nicht-reaktiver Referenztracer eingesetzt. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

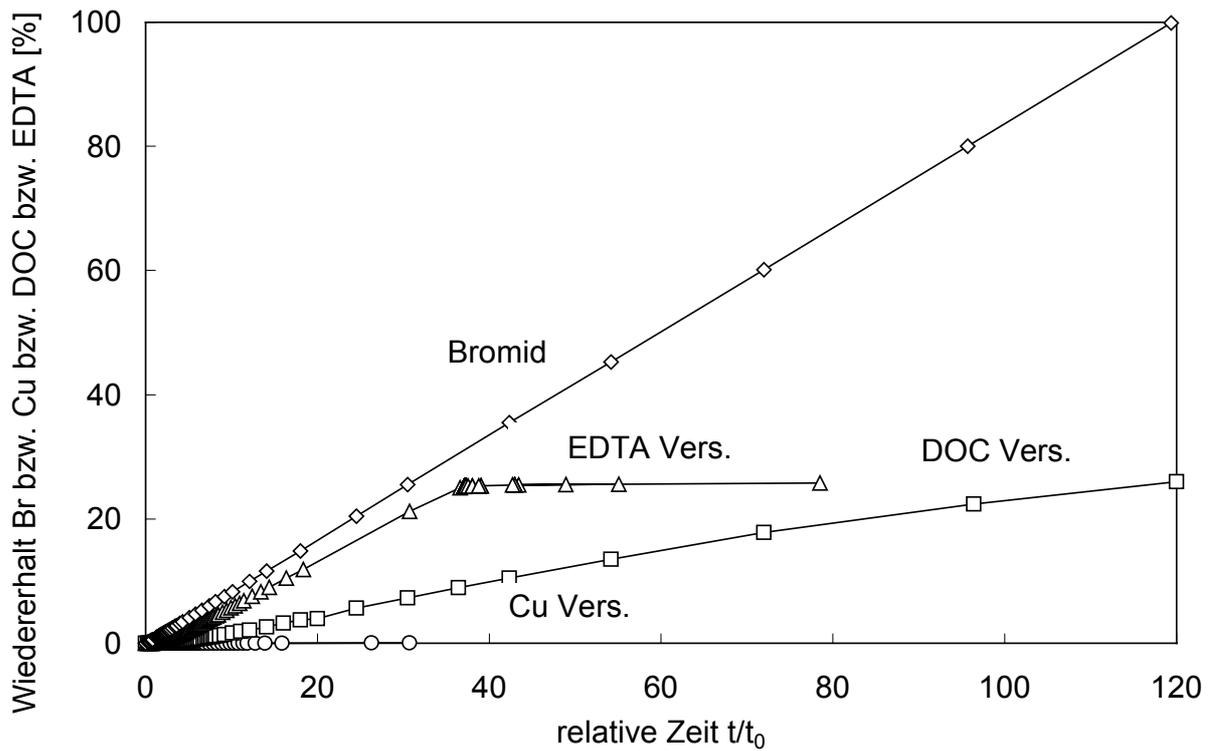


Abb. 51: Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Quartären Kies im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

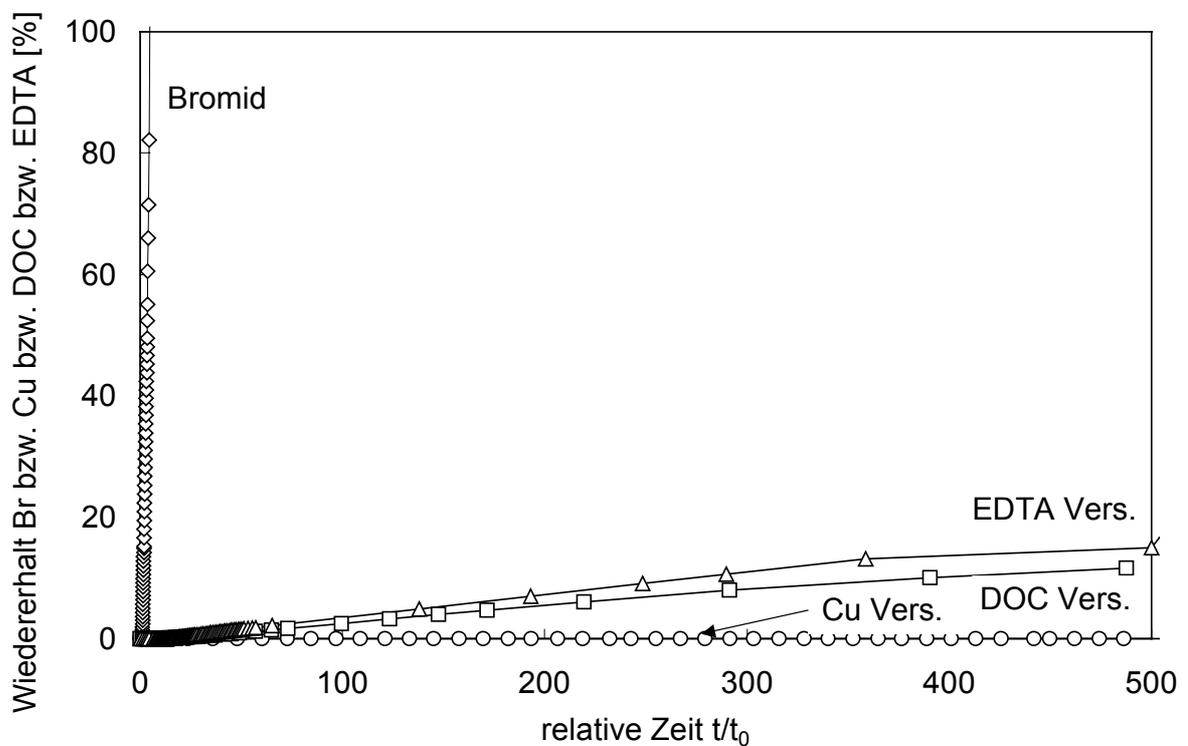


Abb. 52: Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Tertiären Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

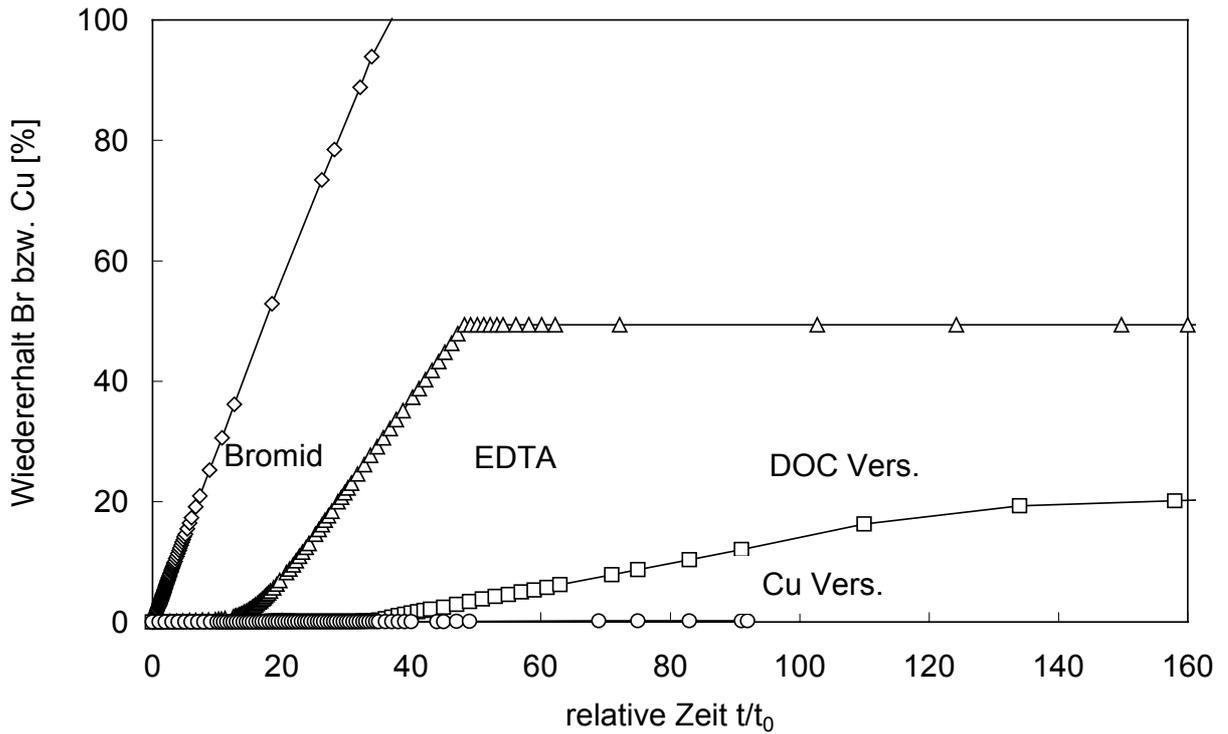


Abb. 53: Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Dogger-Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

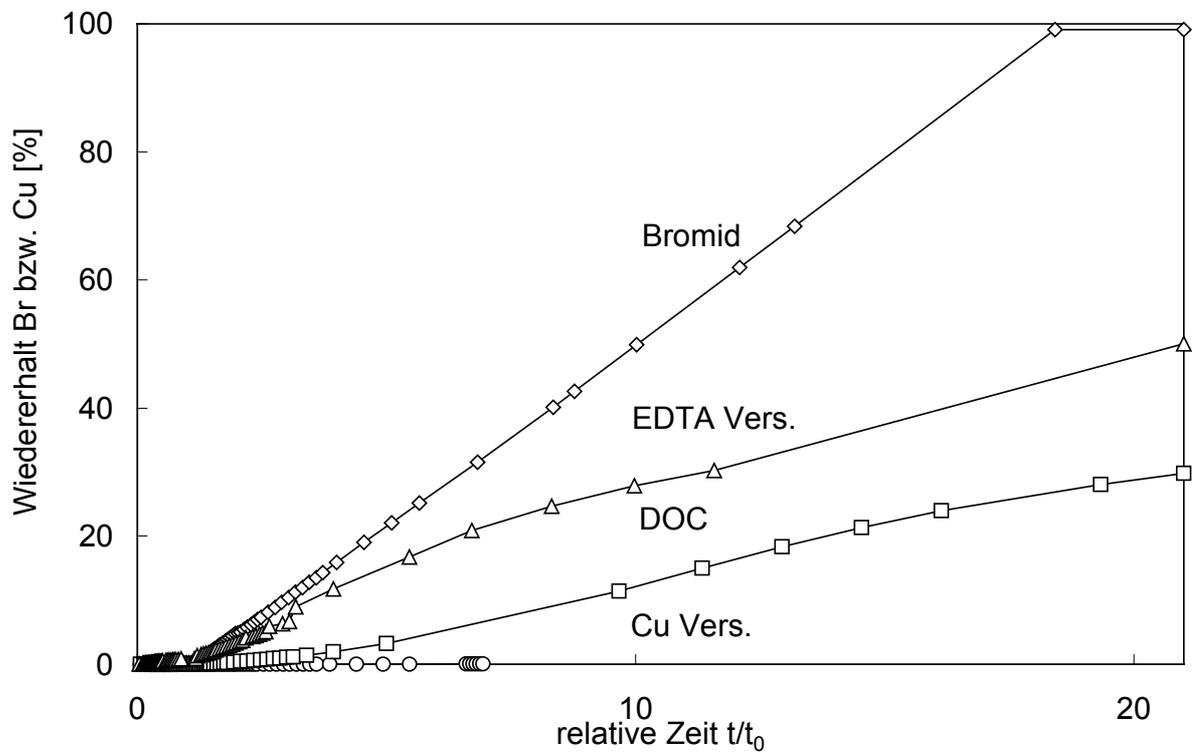


Abb. 54: Summenkurven des Wiedererhalts aus den Remobilisierungsversuchen im Quarz-Sand im Vergleich zum Referenztracer Bromid. Die Abkürzung Vers. bedeutet Versuch.

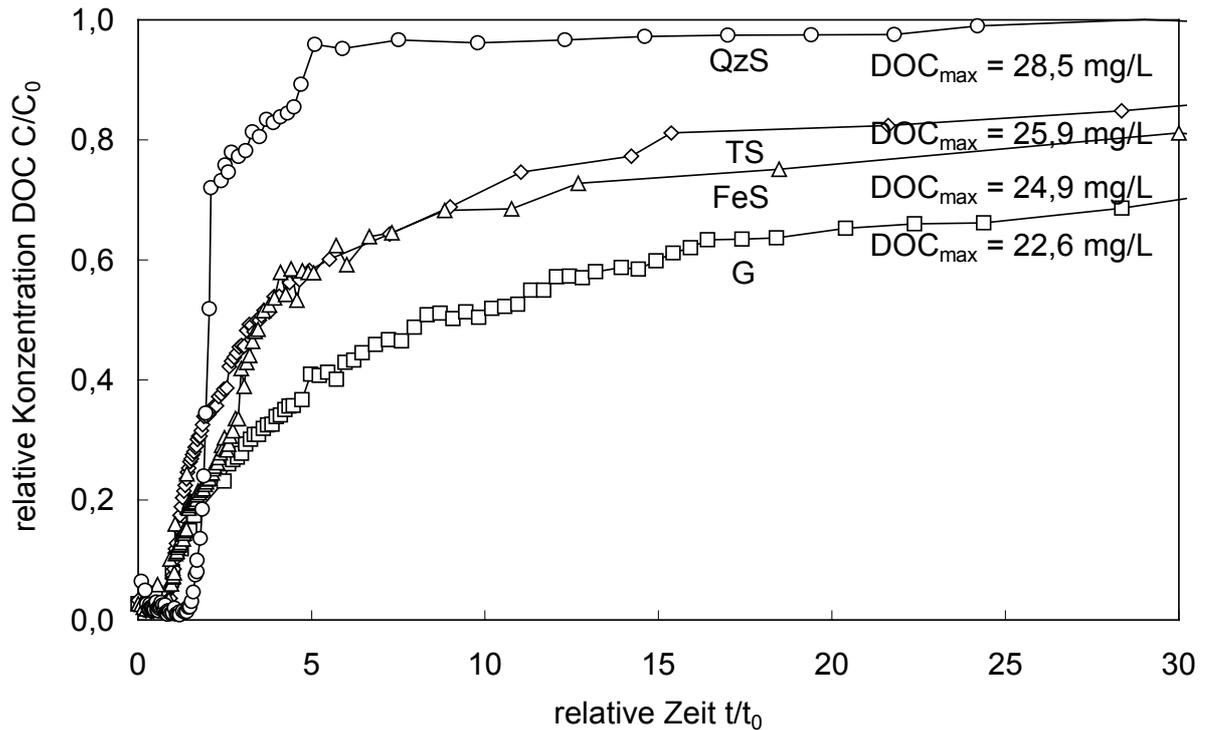


Abb. 55: Durchgangskurven der DOC-Versuche mit huminstoffhaltigem Wasser in den vier verschiedenen Aquifersystemen. Die Nachweisgrenze von DOC liegt hier bei 0,02 mg C/L.

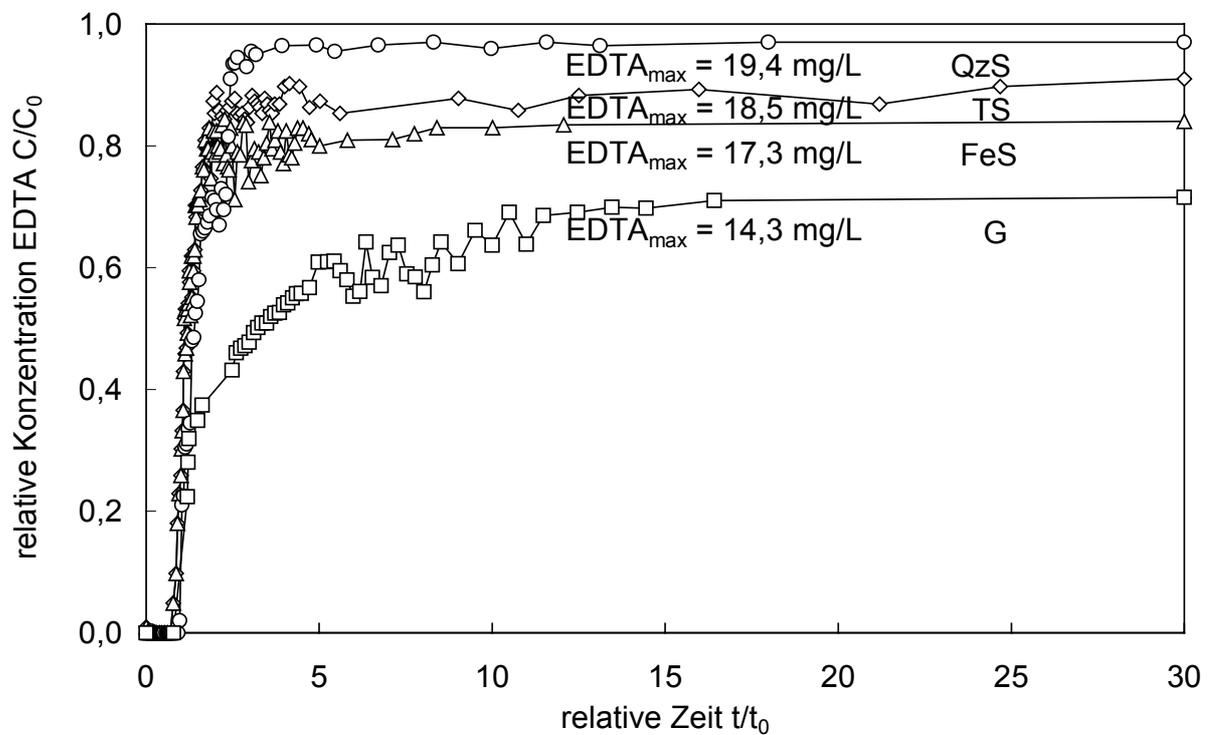


Abb. 56: Durchgangskurven der EDTA-Versuche in den vier verschiedenen Aquifersystemen. Die Nachweisgrenze von EDTA liegt hier bei 0,05 mg C/L.

Nach Abb. 47 ist bereits eine deutliche Remobilisierung von Kupfer durch DOC (Cu_{max}) beim gepufferten Quartären Kies erkennbar. Dies ist an der 40-fach höheren Cu-Konzentration im Maximum gegenüber dem gemessenen Hintergrundgehalt aus der Cu-Impfung abzulesen. Gegenüber Bromid ist das Migrationsverhalten von Kupfer mit DOC verzögert.

MC CARTHY et al. (1993) und WARWICK (1993) konnten in sandigen Grundwasseraquiferen feststellen, dass sich DOC erst wenn alle möglichen Sorptionsplätze für organische Moleküle besetzt sind, annähernd wie ein nicht-reaktiver Tracer verhält. Bei dem darauffolgenden hier durchgeführten EDTA-Versuch erfolgt die Cu-Komplexierung rascher. Dafür verantwortlich ist die hohe Komplexierungskonstante und das annähernd nicht-reaktive Verhalten von EDTA. Letzteres konnte auch MÜLLER (1998a) anhand seiner Remobilisierungsversuche in quartären Kiesen der Münchener Schotterebene nachweisen. Deshalb ist auch mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei zusätzlichen EDTA-Versuchen weiteres Kupfer zu mobilisieren wäre. MÜLLER (1998a) konnte sogar noch nach 11 Monaten, d. h. nach drei durchgeführten EDTA-Remobilisierungsversuchen Kupfer remobilisieren. Insgesamt beläuft sich bei den in Tab. 24 vorgestellten Versuchen die Wiederfindungsrate nach beiden Remobilisierungsversuchen auf 51,7 %, wobei beide Komplexbildner jeweils die Hälfte mobilisieren können (Abb. 47, 51, Tab. 25). Dabei nimmt die DOC-Konzentration in den ungepufferten Sedimenten von anfänglichen 29,5 mg C/L am Säuleneinlauf auf 24,9 mg C/L am Säulenauslauf ab, was einer gesamten DOC-Sorption von 15,6 % entspricht. Im Vergleich dazu verhalten sich die Durchgangskurven im weniger pufferfähigen Tertiären Sand ähnlich, die Wiedererhalte sind jedoch nur halb so groß (Abb. 48, 52, Tab. 25). Unabhängig davon erfolgt die DOC- und EDTA-Komplexierung im Tertiären Sand gleich schnell wie beim Bromidtracer. Cu-EDTA zeigt einen annähernd ähnlichen nicht-reaktiven Verlauf wie die Bromidtracerkurve, nur Cu-DOC weist ein leicht sorptives Verhalten mit einer Retardierung von 2,2 auf (Tab. 26). Die Wiedererhalte, die sich nach dem ersten Remobilisierungsversuch mit DOC ergeben, belaufen sich auf 11,7 % und nach dem zweiten mit EDTA ebenfalls auf 11,7 %. Dabei nimmt die DOC-Konzentration von anfänglichen 28,2 mg C/L am Säuleneinlauf auf 25,9 mg C/L am Säulenauslauf ab, was einer gesamten DOC-Sorption von 8,2 % entspricht.

JAPENGA et al. (1995) erklären die geringen mobilisierbaren Cu-Mengen in pufferfähigen Sedimenten mit hohen Ca-Konzentrationen damit, dass an den DOC-Oberflächen sich nur noch geringe Mengen von Kupfer festlegen können, da die konkurrierenden Ca-Kationen die

vorhandenen Akzeptorplätze an der Sedimentoberfläche bereits belegt haben. Darüber hinaus wird das negativ geladene, hydrophobe DOC-Molekül an die positiv geladenen, carbonatreichen Sedimentoberflächen irreversibel adsorbiert, bis alle möglichen Bindungsplätze belegt sind. Erst dann remobilisiert es überschüssiges Kupfer. Aus diesem Grunde wird DOC im Quartären Kies auch am stärksten retardiert ($R_3 = 5,5$).

Im Gegensatz dazu beobachtet man in den ungepufferten Sedimenten ein deutlich anderes Migrationsverhalten von DOC und EDTA. Dieses drückt sich besonders in den höheren Wiedererhalten am Säulenausgang und den leicht geringeren Retardationskoeffizienten aus. Jedoch können auch hier an beiden Aquifersystemen die Sorptionsgrenzen nicht zu 100 % erreicht werden, sondern nur zu maximal 83 %. Vergleicht man nun die experimentell ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven von DOC und EDTA im Dogger-Sand mit den entsprechenden Durchgangskurven des Bromidtracers, so beschreibt der Verlauf von DOC einen verzögerten Anstieg ($R_3 = 2,8$), derjenige von EDTA einen nahezu nicht-reaktiven mit einer Retardierung um 1,2 (Abb. 49, 53, Tab. 26). Diese Beobachtung wurde auch bei den Wiedererhalten gemacht, die sich zwischen 28 und 49 % bewegen. Eine Besonderheit des Dogger-Sandes ist, wie in Kap. 5.1 bereits erwähnt, der durch Eisenkolloide getragene Cu-Transport (Abb. 57). Dabei wird Kupfer parallel mit den Eisenkolloiden durch DOC bzw. EDTA partikelgetragen ausgetragen. Bedingungen für den Partikeltransport sind, dass die Porengrößen groß genug sind (geometrische Voraussetzung) und die Oberflächenpotentiale der Partikel und des Sediments das gleiche Vorzeichen aufweisen (Ladungsvoraussetzung) (KLOTZ 2001). Neben diesem Effekt wurde das Konkurrenzverhalten zwischen den beiden Schwermetallen Kupfer und Eisen detailliert untersucht.

Während der EDTA-Passage kann eine Zunahme der Eisen-Konzentration durch eine Fe-EDTA Komplexierung beobachtet werden, wohingegen der natürliche Komplexbildner DOC keinen Einfluss auf die Eisenkonzentration zeigt. Eine Erklärung für das verzögerte Durchlaufen der Säule von Eisen im Vergleich zu Kupfer ist, dass Eisen innersphärisch im Dogger-Sand gebunden ist. Kupfer hingegen ist nur locker außersphärisch an der Sedimentoberfläche fixiert. Auch ELLIOTT et al. (1986) können ein Konkurrenzverhalten der Schwermetalle untereinander feststellen. In Abb. 57 erreichen beide Elemente ein C/C_0 -Verhältnis über 1, was eine Anreicherung von Kupfer bedeutet.

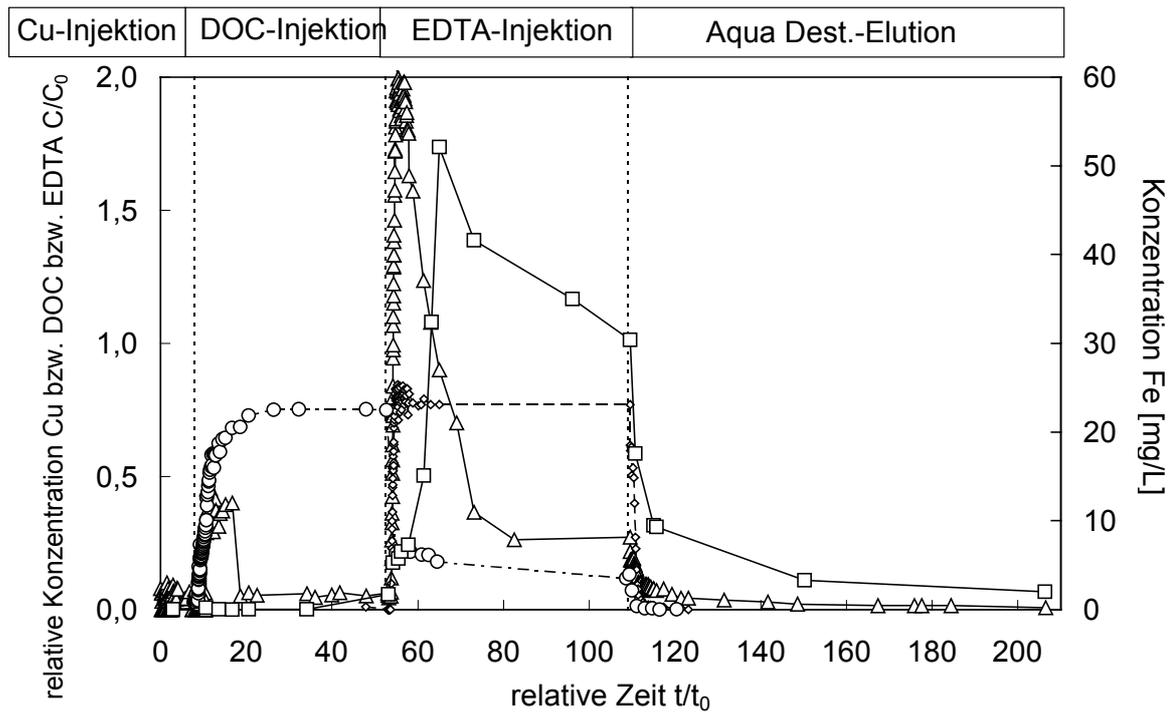


Abb. 57: Durchgangskurven der Remobilisierungsversuche mit dem huminstoffhaltigen Wasser DOC (Kreise mit gestrichelter Linie) und EDTA (Rauten mit durchbrochener Linie) zeigen das Konkurrenzverhalten zwischen den beiden Schwermetallen Cu (Dreiecke mit Linie) und Fe (Quadrate mit Linie) im Dogger-Sand.

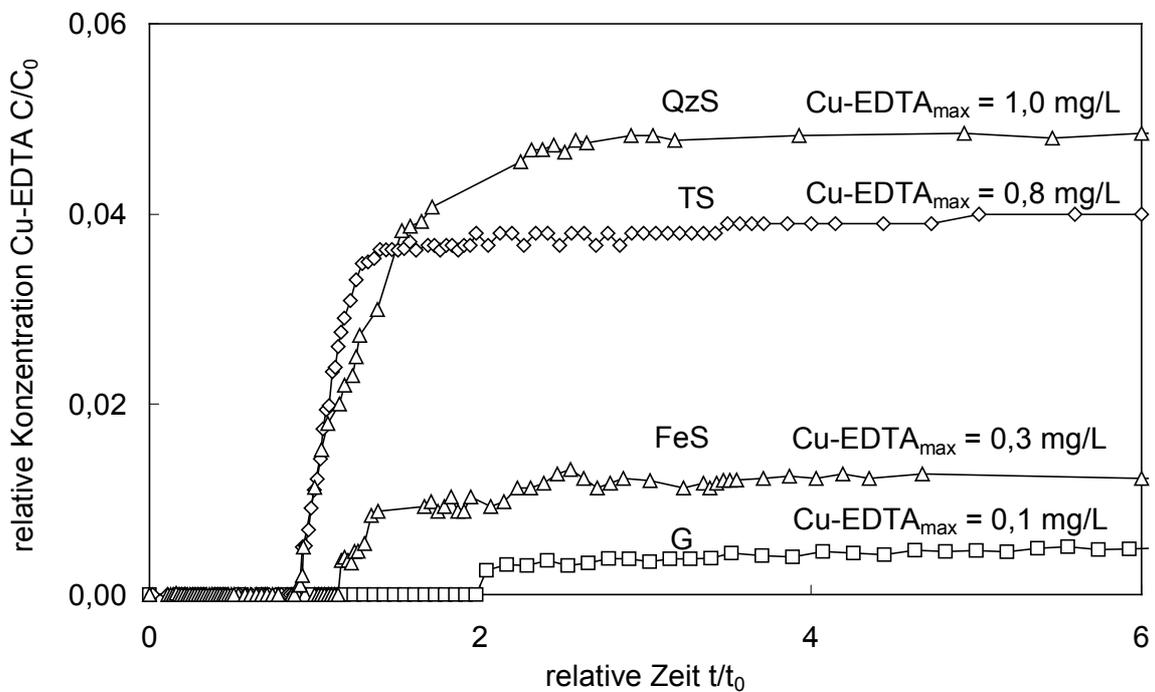


Abb. 58: Durchgangskurven der relativen Cu-EDTA Konzentrationen, normiert auf die EDTA_{gesamt}-Konzentrationen in den vier verschiedenen Aquifersystemen.

Kupfer reagiert mit beiden Komplexbildnern und erzielt bei der EDTA Remobilisierung eine fünffach höhere Maximalkonzentration als beim DOC.

Außerdem kann eine hohe Cu- und Fe-Affinität zum EDTA festgestellt werden. Die SM-Komplexierung durch EDTA stellt einen sehr schnellen Vorgang dar, was am raschen Cu-EDTA Anstieg sichtbar wird. Abb. 58 zeigt die Cu-EDTA Konzentrationen, die bei einer 1:1 Komplexierung von Cu:EDTA mit den Cu-Konzentrationen übereinstimmen.

Das Migrationsverhalten von Cu-EDTA ist dabei nahezu nicht-reaktiv. Auffallend dabei ist, dass der Quarz-Sand am wenigsten stark retardiert und der Quartäre Kies am stärksten.

Das ungepufferte Referenzmaterial Quarz-Sand zeigte bei allen Remobilisierungsversuchen die mobilsten Durchgänge, was die geringen Retardierungen und die hohen Wiedererhalte zeigen (Abb. 50, 53, Tab. 26). Zwischen der Fließgeschwindigkeit des Wassers und der Transportgeschwindigkeit von DOC und EDTA gibt es kaum einen Unterschied, wohingegen DOC ein niedrigeres Maximum aufweist, was auf Sorptionsprozesse zurückzuführen ist (Abb. 55, 56, 58). Insgesamt erreichen 96,6 % der applizierten DOC-Konzentrationen den Säulenauslauf, was einer gesamten DOC-Sorption von nur 4 % entspricht. EDTA wird mit 5 % an der Quarzmatrix gebunden. Demnach ist die Remobilisation von Kupfer mit Hilfe von DOC und EDTA im Quarz-Sand ein Prozess mit rascher Reaktionskinetik, da bereits wenige Minuten nach der jeweiligen Zugabe die Cu-Konzentration im Säulenauslauf höher ist als die gemessene Hintergrundkonzentration. Mit jedem weiteren Remobilisierungsversuch benötigt die Komplexierung mehr Zeit, da das vorhandene Kupfer immer fester gebunden ist.

Im Gegensatz zu den Aquifersedimenten mit hoher Pufferkapazität sind in den zwei ungepufferten Sanden nur geringe Ca^{2+} -Konzentrationen vorhanden, was die Fähigkeit der beiden Komplexbildner, Kupfer zu mobilisieren, steigert (Tab. 25). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass eine Konkurrenz zwischen den Ca- und Cu-Kationen an den DOC-Adsorberoberflächen besteht und eine wichtige Rolle spielt. Eine weitere Begründung für die relativ hohen Mobilitäten liegt vermutlich darin, dass Kupfer aufgrund des Kationen-Ausschluss-Prinzips von den im neutralen Milieu positiv geladenen Eisenoxiden und- hydroxiden abgestoßen wird und somit relativ ungehindert die Säule passieren kann.

Die Auflösung eines Fe(III)-Oxides durch einen organischen Liganden (DOC) kann anhand von drei Prozessen erklärt werden (CORNELL & SCHWERTMANN 1996):

- Liganden-Adsorption,
- Fe-Abtrennung (langsamer Prozess, d. h. niedrige Desorptionskonstante k_2)
- Protonen-Adsorption (Verteilungskoeffizient k_3).

DOC verhält sich somit auf positiven Mineraloberflächen sorptiv (vgl. SCHIMETSCHKE 1997) und wird an ihnen irreversibel gebunden, bis alle möglichen Sorptionsplätze für organische Moleküle belegt sind. Diese Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei konstanten geochemischen Bedingungen recht schnell, da i. d. R. nur geringe Konzentrationen in den Porengrundwasserleitern vorkommen. DOC und EDTA verhalten sich im Quarz-Sand nicht-reaktiv, da die Silicatoberflächen auch negativ geladen sind und es folglich zur Repulsion kommt.

5.3.3 Bilanzierung

Abschließend wird von den Remobilisierungsversuchen eine Bilanzierung der Cu-Konzentrationen für den Bereich zwischen Säuleneingang und -ausgang durchgeführt, um quantitative Aussagen über die Selektivität der Anlagerung treffen zu können. Die injizierte Masse von Kupfer bzw. die Masse der beiden Komplexbildner DOC sowie EDTA wurden nach Gleichung 15 berechnet und für alle einzelnen Remobilisierungsschritte bilanziert. Tab. 25 zeigt folgende abnehmende Reihenfolge für die Freisetzung von Kupfer:

Quarz-Sand > Dogger-Sand > Quartärer Kies > Tertiärer Sand

Die geringe Mobilität von Kupfer im Tertiären Sand kann vermutlich auch durch die großen spezifischen Oberflächen, diffusive Prozesse in Mikroporen und durch eine besonders feste Cu-Adsorption an negativ geladenen Tonmineraloberflächen erklärt werden. Dagegen ist im Dogger-Sand mit seinen positiven Eisenmischoxiden das gelöste Kupfer einer Repulsion unterworfen, was zu einer höheren Mobilität führt.

Aus diesen Gründen sind die Wiedererhalte durch Remobilisierung im Tertiären Sand 53 % niedriger als im Dogger-Sand. Obwohl der Tertiäre Sand die größte Cu-Menge unter den

untersuchten Sedimenten anlagert (Tab. 25), kommen nur 29 % der eingegebenen Menge wieder am Säulenausgang am Versuchende heraus, wovon DOC knapp 12 % und EDTA 17 % remobilisieren.

Tab. 25: Auflistung der einzelnen Cu-Wiedererhalte der verschiedenen Be- und Entladungsschritte der drei Aquifersedimente Quartärer Kies, Tertiärer Sand, Dogger-Sand und des Referenzmaterials Quarz-Sand mit den dazugehörigen dynamischen Sorptionsparametern bei Versuchende. Dabei bedeutet M_{Input} die Eingabemenge an Kupfer, M_{Rest} die in der Säule verbliebene Menge an Kupfer und W der Cu-Wiedererhalt am Säulenausgang.

Typ	Cu-Injektion			DOC-Injektion			EDTA-Injektion			H ₂ O-Elution		Summe Σ		
	M_{Input}	W		M_{Rest}	W		M_{Rest}	W		W		W		
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	
G	26,9	0,0	0,0	26,9	7,0	26,0	19,9	6,9	25,8	13,0	0,9	3,4	14,8	55,2
TS	486,9	0,1	0,0	486,8	57,0	11,7	429,8	81,3	16,7	348,5	0,5	0,1	138,9	28,5
FeS	5,6	0,0	0,2	5,6	1,6	28,4	4,0	2,8	49,4	1,2	0,2	4,0	4,6	82,0
QzS	5,6	0,0	0,0	5,6	1,7	29,8	3,9	2,8	50,1	1,1	0,2	3,4	4,7	83,3

Tab. 26: Retardationskoeffizienten R_3 in den vier verschiedenen Aquifersystemen unter Verwendung von huminstoffhaltigem DOC-Wasser und EDTA-Wasser.

Sediment	Eluent	Retardationskoeffizient R_3
Quartärer Kies	DOC-Wasser	5,5
	EDTA-Wasser	2,0
Tertiärer Sand	DOC-Wasser	2,2
	EDTA-Wasser	1,2
Dogger- Sand	DOC-Wasser	2,8
	EDTA-Wasser	1,2
Quarz- Sand	DOC-Wasser	1,3
	EDTA-Wasser	1,0

Im Gegensatz zu den Wiedererhalten der Migrationsversuche ändern sich die Retardationskoeffizienten bei Einsatz eines huminstoffhaltigem DOC-Wassers nur geringfügig (Tab. 22, 25).

Dabei ist festzustellen, dass die Zugabe von huminstoffhaltigem DOC-Wasser die Wiederfindungsrate im Säulenausfluss beim Quartären Kies um das doppelte und beim Quarz-Sand um das 30-fache erhöht.

Die wasserlöslichen Huminstoffe erfahren beim Transport durch verschiedene Aquifersysteme unter Ungleichgewichtsbedingungen eine Retardierung, was auf ein sorptives Verhalten von DOC zurückzuführen ist. Die HS-Sorption erreicht mit großer Wahrscheinlichkeit an allen drei Aquifersedimenten sowie am Referenzmaterial ihre Sorptionsgrenze, was der stetige Anstieg vermuten lässt. Dieses typische Verhalten von Huminstoffen ist von vier Faktoren wie dem DOC-Gehalt und dessen Zusammensetzung, der Chemie des huminstoffhaltigen Wassers, der Körnung des Aquifersediments und den organischen Belägen auf den Mineralkörnern (AAK) abhängig (MATTHESS et al. 1992, MURPHY et al. 1992). Die Retardationskoeffizienten von EDTA sind nur halb so hoch wie diejenigen von DOC, was für ein annähernd nicht-reaktives Verhalten spricht. Vergleicht man die Bilanz der Remobilisierungsversuche mit derjenigen von EDTA in den quartären Kiesen (Dornach) sowie den Tertiären Sanden (Neuherberg) von MÜLLER (1998a), so stellt man fest, dass dieser mit seinen drei EDTA-Versuchen insgesamt 54 % der festgelegten Cu-Menge aus der Kiesmatrix remobilisieren konnte und 38 % aus dem Tertiären Sand. Folglich wird auch hier im Tertiären Sand weniger mobilisiert, als dies im stark gepufferten Quartären Kies der Fall ist. Für Kupfer ergibt sich für die beiden Komplexbildner DOC und EDTA folgendes abfallendes Remobilisierungspotential (Abb. 55-56)

Quarz-Sand > Tertiärer Sand > Dogger-Sand > Quartärer Kies

Dies stimmt gut mit den Ergebnissen aus der sequentiellen Extraktion überein. Zusammengefasst kann hier festgestellt werden, dass die geringere Mobilität im Dogger-Sand durch seine positiv geladenen Eisenmischoxidoberflächen erklärt werden kann, wohingegen die negativen tonig/schluffigen Oberflächen durch Repulsion zu einer höheren Mobilität führen können. Zudem kann beobachtet werden, dass EDTA nur im Quarz-Sand nahezu nicht-reaktiv reagiert. Dagegen kommt es in den anderen drei Aquifersedimenten zu geringen Retardierungen (Tab. 26).

5.3 Sequentielle Extraktion an drei porösen Aquifersedimenten zur Bestimmung von Bindungsformen

Die sequentielle Extraktion erfolgte im Rahmen der Diplomarbeit von Herrn S. Dambacher (2001) und wird hier in ihren wesentlichen Ergebnissen wiedergegeben.

Ziel des hier angewandten sequentiellen Extraktionsverfahrens gemäß der DIN 38 414-S4 (1984) ist es, die verschiedenen charakteristischen Bindungsformen und -stärken von Kupfer und Antimon an spezifischen Mineraloberflächen im Detail zu erfassen. Um die Mobilität und Bioverfügbarkeit abschätzen zu können, sind Aussagen über die Verteilung dieser Elemente zwischen dem Säuleneinlauf und -auslauf notwendig (PRÜEB 1994, SCHWEDT 1983, ZEIEN 1991, 1995). Außerdem wird die sequentielle Extraktion zur Differenzierung der relativen Bindungsfestigkeit von Metallen an verschiedenen Feststoffphasen und zur Abschätzung der potentiellen Reaktivität unter veränderten Umweltbedingungen herangezogen (FÖRSTNER 1983). Die Aquifersedimente wurden innerhalb von acht Extraktionsschritten sukzessive bei immer niedriger werdenden pH-Werten weiter aufgeschlossen. Die erste Extraktionsstufe entsprach dem S 4-Test nach DIN 38 414-S4 (1984) und behandelt die wasserlösliche Fraktion. Der 2. bis 7. Extraktionsschritt wurde gemäß dem optimierten Extraktionsverfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) aufgeschlossen (s. DAMBACHER 2001). Der 8. Extraktionsschritt wurde anhand des Königswasseraufschlusses gemäß DIN 38 414-S7 (1983) durchgeführt.

Für die Anwendung der sequentiellen Extraktion wurden jeweils Mischproben aus den drei Säulenmaterialien Quartärer Kies, Tertiärer Sand und Dogger-Sand nach ca. einjähriger Beladungsphase mit Kupfer und Antimon der kontinuierlichen Langzeit-Transportversuche entnommen. Es wurden fünf bis sieben Fraktionen der Säulentiefe 0 bis maximal 40 cm beprobt. Die kupferbelasteten Proben wurden meist nicht so tief untersucht, da Kupfer nur in den oberen 16 cm vorzufinden war (Abb. 60, 62). Dahingegen migriert Antimon bis in eine Tiefe von 40 cm (Abb. 64, 66).

Es ist jedoch zu beachten, dass nur die Elementgehalte, die durch das Extraktionsverfahren gelöst wurden, berücksichtigt werden. Die unlöslichen immobilen Anteile, die im Sediment zurückbleiben gehen folglich nicht mit in die Bilanz ein. Außerdem ist es vor der Durchführung der sequentiellen Extraktion erforderlich, die Kornfraktion $d > 2$ mm abzutrennen, wobei

beim Quartären Kies ein Kornverlust zwischen dem Bereich 2 cm und 2 mm eintritt. Dieser Verlust schlägt sich später auch in der Bilanz nieder (Abb. 67).

5.3.1 Gesamtüberblick der Schwermetallverteilung

Die Ergebnisse werden durch aufsummierte Säulendiagramme, bezogen auf den Gesamtgehalt der jeweiligen Einzelwerte der Elemente, dargestellt. Dabei stellt die Abszisse die Tiefen der entnommenen Säulensedimente dar. Alle Gesamtgehalte von Kupfer und Antimon der Sedimentproben werden abzüglich ihres geogenen Hintergrundgehaltes in Abhängigkeit von der Tiefe aufgelistet. Dieser Hintergrundgehalt wurde zuvor anhand eines Königswasser-aufschlusses bestimmt (Abb. 20, Tab. A13). Die Summe der Konzentrationen der Einzextraktionen entspricht dem Gesamtgehalt an Kupfer bzw. Antimon (100 %). Die Wiederfindungsrate in den einzelnen Extraktionsschritten wird auf diesen Wert bezogen. Die hier untersuchten kontaminierten Sedimente stammen aus den Säulentiefen von 0 bis maximal 40 cm. In Tab. 22 werden die Ausgangsmengen, d. h. die in der Säule zurückgebliebenen Cu- bzw. Sb-Gehalte der drei Aquifersedimente dargestellt.

Zunächst werden die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für die Cu-Gehalte im gepufferten Quartären Kies und daran anschließend im ungepufferten Dogger-Sand in den Abbildungen 59-62 diskutiert. Im Vergleich dazu werden diejenigen von Antimon in den Abbildungen 63-66 gezeigt. Da der Tertiäre Sand bzgl. seines Carbonatgehalts zwischen den beiden vorigen Aquifersedimenten liegt, kann in seinem Fall auf eine detaillierte Darstellung verzichtet werden und er dient lediglich zu Vergleichszwecken. Außer der Darstellung der Säulendiagramme wurden die Ergebnisse auch anhand von Liniendiagrammen dargestellt, um neben den Bindungsformen und -stärken auch die Konzentrationsverteilungen mit Zunahme der Säulentiefe zu erfassen.

Im Quartären Kies weisen die Cu-Konzentrationen über die ersten 10 cm eine weitgehend homogene Verteilung in allen sieben Extraktionsschritten auf.

Freisetzung

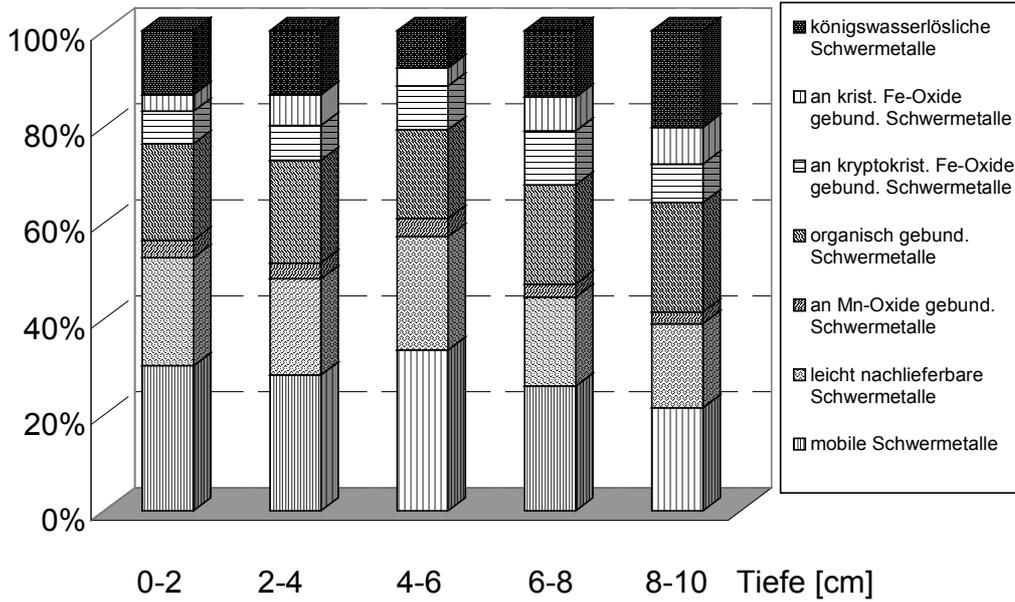


Abb. 59: Prozentuale Verteilung der Cu-Bindungsformen im Quartären Kies nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).

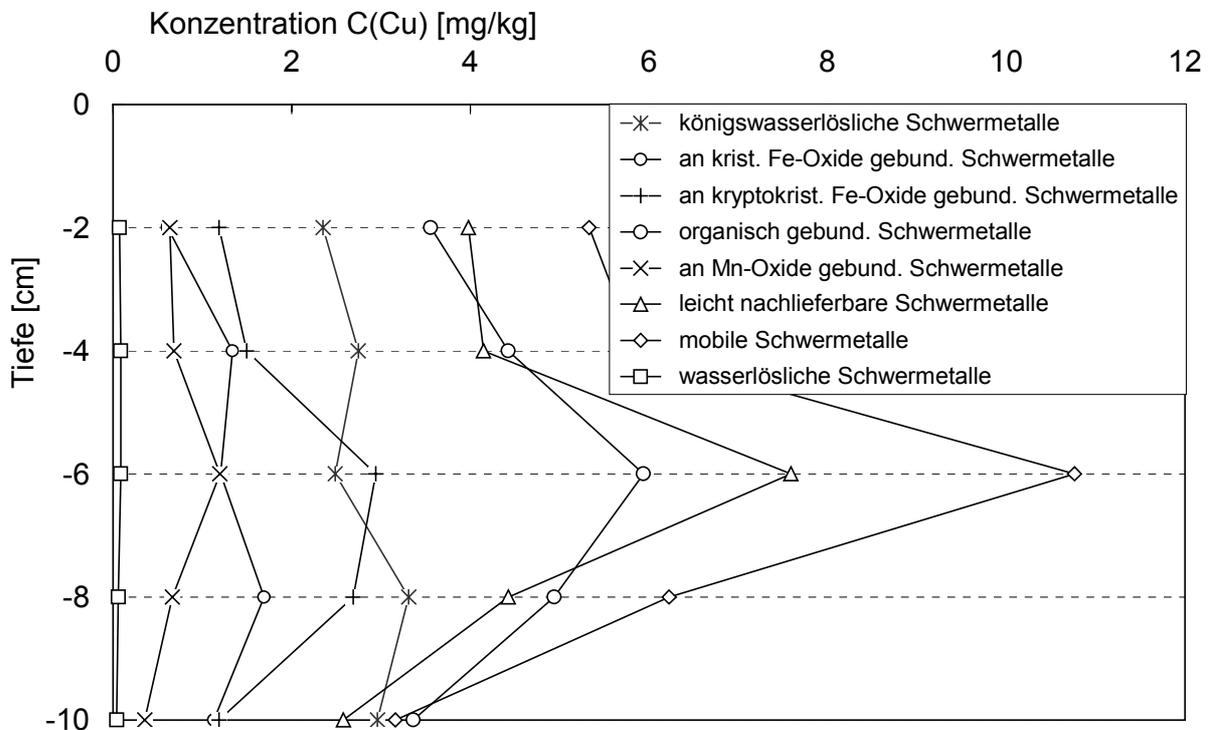


Abb. 60: Verteilung der Cu-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Quartären Sand (DAMBACHER 2001).

Freisetzung

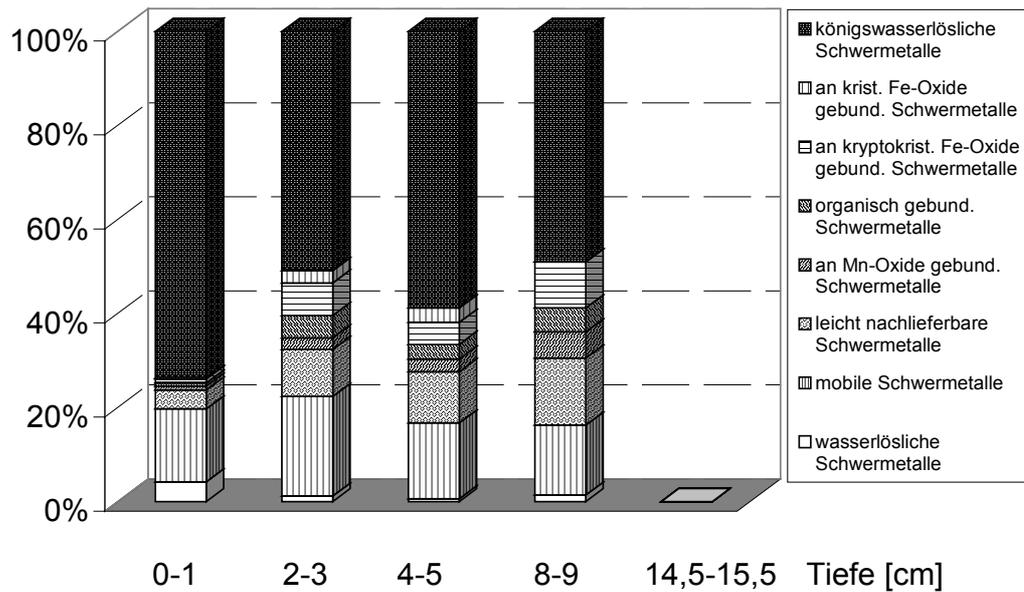


Abb. 61: Prozentuale Verteilung der Cu-Bindungsformen im Dogger-Sand nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).

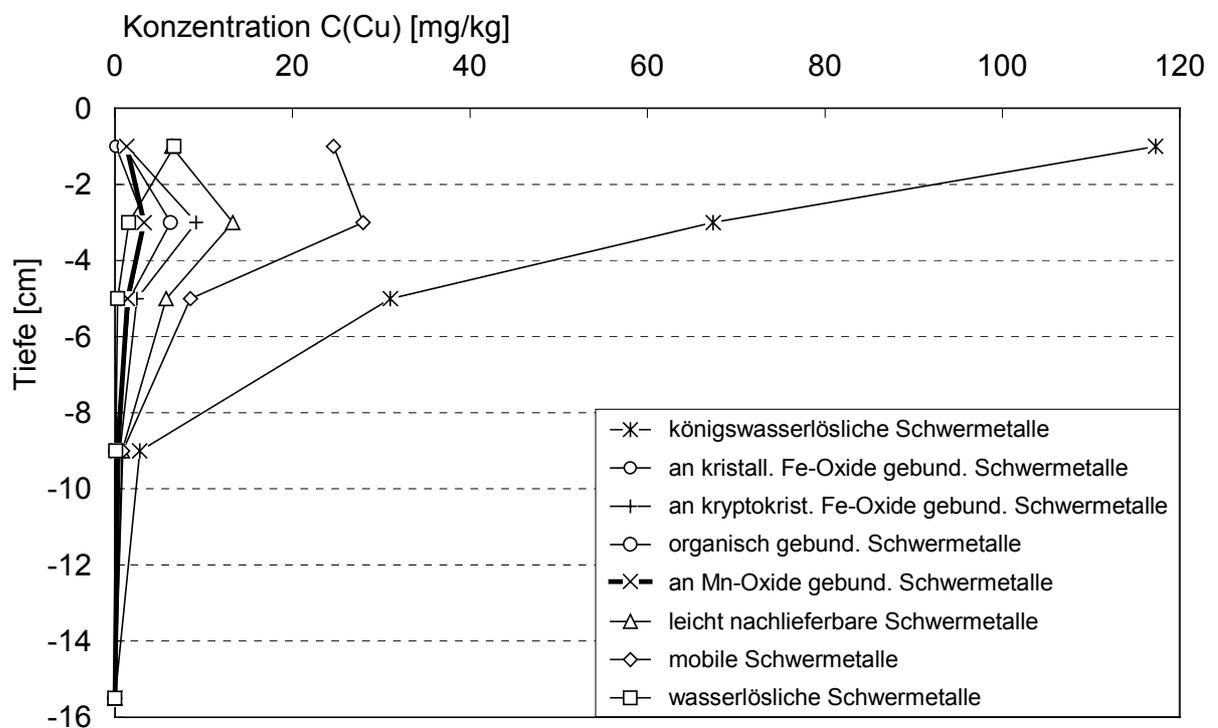


Abb. 62: Verteilung der Cu-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Dogger-Sand (DAMBACHER 2001).

Es fehlt die wasserlösliche Fraktion in allen Tiefen, was eventuell auf die vorangegangenen Säulen-Elutionsversuche in den zurückzuführen ist. Dagegen ist die mobile und leicht nachlieferbare Fraktion mit bis zu 50 % vertreten. Die chelatspezifischen Extraktionsausbeuten von 20 % belegen die hohe Leachingeffizienz von $\text{NH}_4\text{-EDTA}$. Mit zunehmender Tiefe liegt Kupfer in festeren Bindungsformen vor, was sich in der leichten Zunahme der kristallinen Fe-Oxid-Fraktion sowie der königswasserlöslichen Schwermetallfraktion widerspiegelt. Insgesamt wird Kupfer in recht großen Mengen (Schwankungsbreite zwischen 14,8 und 32 mg/kg) an der Kiesoberfläche sorbiert. Besonders gilt dies für die Tiefe 4-6 cm, wo die Cu-Sorption ihr Maximum mit 29,2 % erreicht.

Im Dogger-Sand ist die Cu-Sorption im Vergleich zu den beiden anderen Sedimenten am stärksten, d. h. die dominierende Hauptbindungsform ist in allen Tiefen die königswasserlösliche Fraktion. Dabei ist auffällig, dass bereits in einer Tiefe von 14,5-15,5 cm kein Kupfer mehr nachgewiesen werden konnte. Wie in den anderen beiden Sedimenttypen kann auch hier ein zunehmender Konzentrationsabfall mit fortschreitender Profiltiefe beobachtet werden (vgl. AUGSBURG 1995). Die maximale Cu-Konzentration ist in dem obersten Zentimeterbereich mit 158,8 mg Cu/kg nachzuweisen. Damit liegt sie um das 14-fache höher als im Quartären Kies und um das 7-fache höher als im Tertiären Sand.

Im Vergleich dazu zeigt Antimon im Quartären Kies eine 4- bis 13-fach schwächere Sorptionskapazität, d. h. Antimon wird nur in sehr geringen Mengen am Sediment angelagert. Dies hängt sowohl mit der niedrigen Ausgangsbeladung aus den Transportversuchen (Tab. 14) als auch mit der hohen Mobilität des anionischen Antimons zusammen. Auffallend ist dabei, dass die höchste Sb-Konzentration in der Tiefe zwischen 14 und 16 cm auftritt. Das extrahierte Antimon wird überwiegend (55 %) an kryptokristalline und kristalline Fe-Oxide und -hydroxide gebunden, was die große Bedeutung der eisenhaltigen Verbindungen für die Immobilisierung im Sediment bestätigt (CORNELL & SCHWERTMANN 1996, LINTSCHINGER et al. 1997). Fügt man zusätzlich noch die königswasserlösliche Fraktion hinzu, bestimmen diese schwerlöslichen Fraktionen mit 82 % die Hauptbindungsformen. Die drei restlichen sehr leicht gebundenen Anteile sind über das Säulenprofil homogen verteilt. Ähnlich geringe Sb-Gehalte (zwischen 0,23 und 2,02 mg/kg) wie im Quartären Kies können auch im Tertiären Sand bis in eine Profiltiefe von 40 cm nachgewiesen werden.

Freisetzung

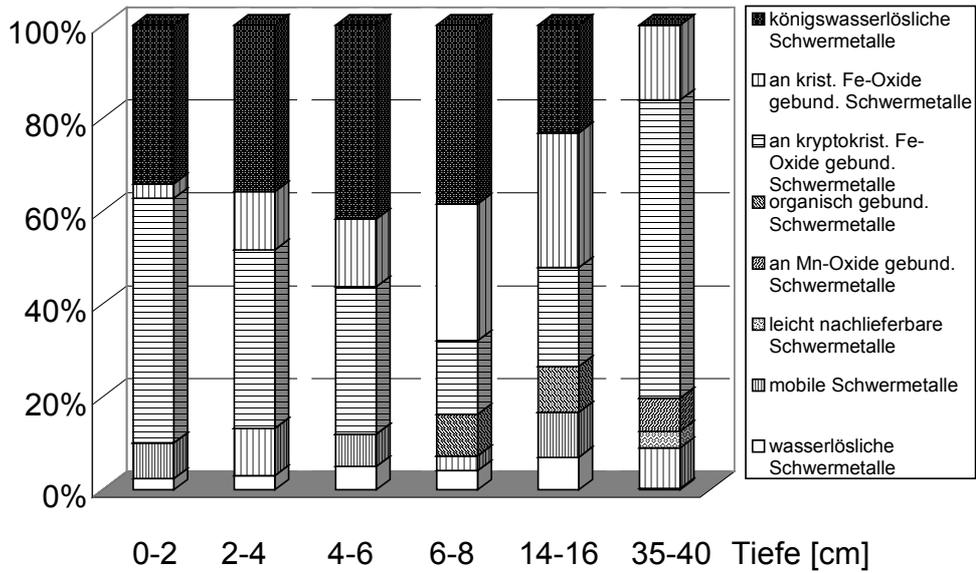


Abb. 63: Prozentuale Verteilung der Sb-Bindungsformen im Quartären Kies nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).

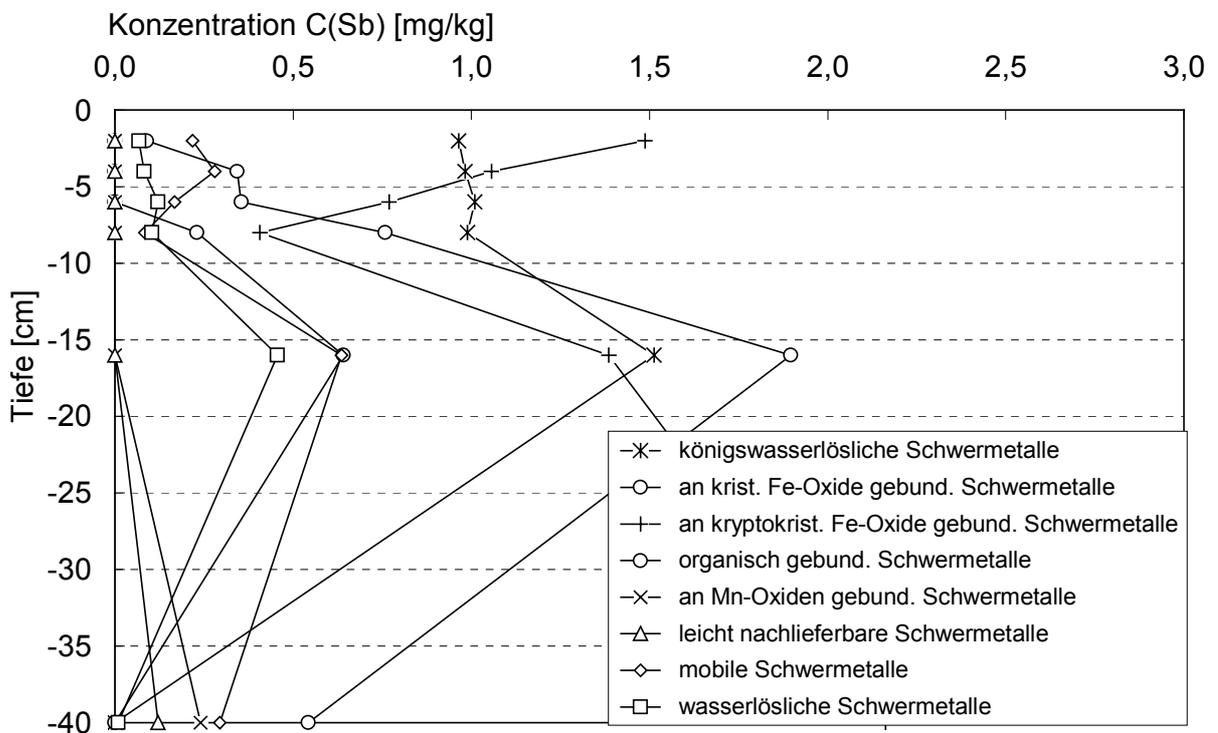


Abb. 64: Verteilung der Sb-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Quartären Kies (DAMBACHER 2001).

Freisetzung

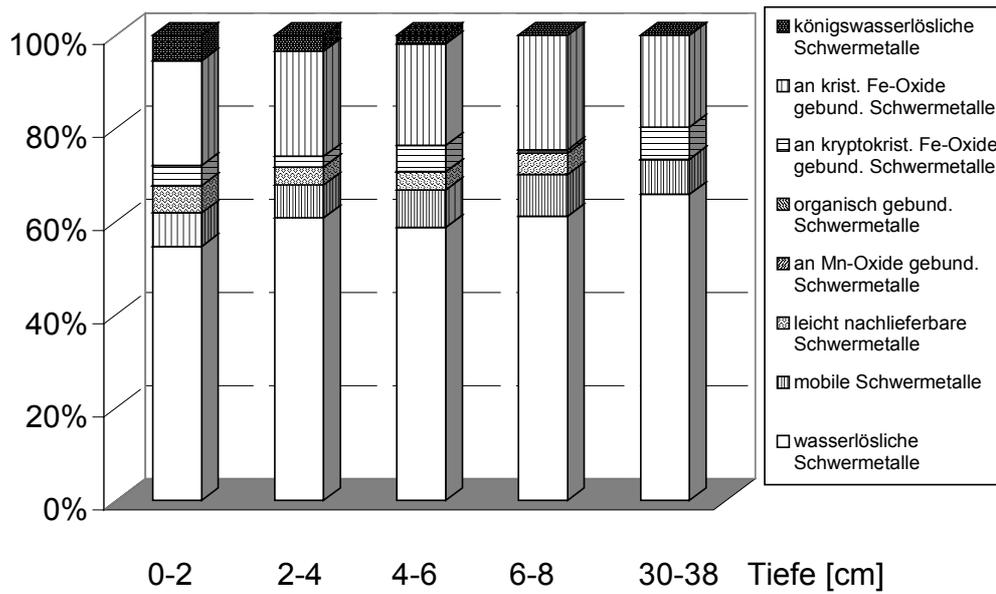


Abb. 65: Prozentuale Verteilung der Sb-Bindungsformen im Dogger-Sand nach der sequentiellen Extraktion, dargestellt in Prozent der jeweiligen Fraktion des aufsummierten Gesamtgehaltes (DAMBACHER 2001).

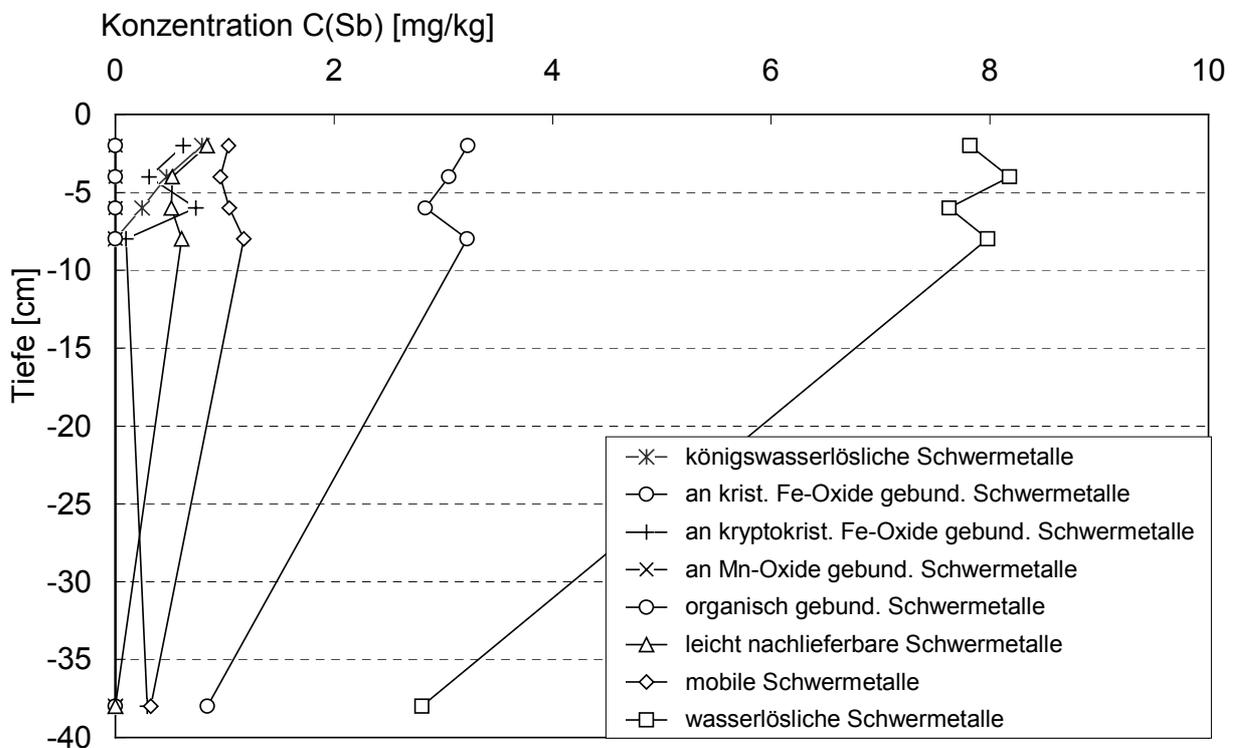


Abb. 66: Verteilung der Sb-Bindungsformen mit zunehmender Tiefe im Dogger-Sand (DAMBACHER 2001).

Im Dogger-Sand ist die Ausbeute der extrahierten Sb-Gehalte in den oberen 10 cm mit 85,13 mg Sb/kg recht hoch. Diese nehmen jedoch mit zunehmender Tiefe stetig ab. Die Hauptbindungsform ist in allen Tiefen die wasserlösliche Fraktion mit 50-60 %. Dafür sinkt mit zunehmender Tiefe sukzessive die 7. und 8. Fraktion von 24,5 auf 6,4 % bzw. von 53 auf 0 % ab. Vergleicht man dieses Verhalten mit demjenigen im Quartären Kies mit seiner dominierenden 8. Fraktion, dann fällt auf, dass es sich hierzu diametral entgegengesetzt verhält. Diese Tatsache resultiert unter anderem aus der niedrigen Verweilzeit im Quartären Kies.

5.3.2 Zusammenfassung

Insgesamt lassen sich große Unterschiede in der Menge und Bindungsstärke des gelösten Kupfers und Antimons in den drei Aquifersedimenten erkennen. Folgende Hauptgründe werden dafür verantwortlich gemacht:

- Unterschiedliche Materialeigenschaften der Aquifersedimente
- Größe und Art der spezifischen Mineraloberfläche (KAK)
- Eingabe der Schadstoffspezies als Anion oder Kation.

Zusammenfassend können für das kationische Kupfer eine Abnahme der Bindungsstärken und eine Abnahme der Mobilität in folgender Reihenfolge beobachtet werden:

Quartärer Kies > Dogger-Sand > Tertiärer Sand

Die Freisetzung von Antimon nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Dogger-Sand > Quartärer Kies > Tertiärer Sand

Diese Ergebnisse aus dem sequentiellen Extraktions-Verfahren können folgendermaßen interpretiert werden: Einerseits können für Kupfer große Mengen (Varianz zwischen 110 und 350 mg Cu/kg) in den obersten Sedimentschichten (0-16 cm) festgestellt werden, wobei die Konzentrationen im Dogger-Sand am schnellsten mit der Tiefe abfallen, gefolgt vom Quartären Kies und Tertiären Sand. Bei den beiden letzteren sind die angetroffenen

Konzentrationen um das 3,2 bzw. 1,5-fache höher. Dies bedeutet, dass die vertikale Verlagerung des Kupfers nur sehr langsam voranschreitet. Verstärkt wird dieser Prozess durch den vorherrschenden annähernd neutralen pH-Wert, da eine Mobilisierung des gebundenen Kupfers bevorzugt im sauren Milieu (bis pH-Wert 6) erfolgt. Auffällig bei der Cu-Verteilung ist, dass sich das Konzentrationsmaximum beim Quartären Kies und Tertiären Sand erst nach 4-6 bzw. 8-10 cm einstellt. Neben sedimentologischen Eigenschaften (wie z. B. der hohe Ungleichförmigkeitskoeffizient von $U = 63$ beim Quartären Kies) ist hierfür vermutlich in hohem Maße der kolloidale Partikeltransport verantwortlich zu machen. Tendenziell wird Kupfer bevorzugt an organischen und silicatischen immobilen Komponenten gebunden (HERMS 1982, KEPPLER & BRÜMMER 1997, MC LAREN & CRAWFORD 1973). Dabei handelt es sich bei der Adsorption von Kupfer an organischen Substanzen um schnell ablaufende Prozesse, während die Veränderung der SM-Bindungsformen langsam abläuft und in erster Linie auf Diffusionsprozesse zurückzuführen ist (KEPPLER & BRÜMMER 1998). Die Richtung der Diffusion weist dabei von äußeren Oberflächen zu Bindungsplätzen an inneren Oberflächen von Silicaten.

Dagegen zeigt die Verteilung von anionischem Antimon im Säulenprofil ein grundlegend anderes Bild. Die Konzentrationsfront dringt bis zu einer Tiefe von ca. 40 cm vor, d. h. Antimon ist nur gering sorptiv. Die Beladung erfolgt hier nach der Größe der spezifischen Oberflächen.

Versucht man die Bindungsstärke der beiden Elemente an den verschiedenen spezifischen Mineralphasen zu quantifizieren, so erhält man Informationen über ihre Mobilität. Das kationische Kupfer wird von den im Mittel positiv geladenen Carbonatoberflächen (Quartärer Kies) und Eisenoxid und -hydroxidoberflächen (Dogger-Sand) gemäß dem Kationen-Ausschluss-Prinzip abgestoßen. Dadurch wird Kupfer schneller mobilisiert als in den negativ geladenen Tonmineralen (bei $pH_{PZC} > 3$) und Silicaten (bei $pH_{PZC} > 2$) des Tertiären Sandes.

Das anionische Antimon verhält sich im Dogger-Sand am mobilsten, was im wesentlichen auf die negativ geladenen Silicatoberflächen zurückzuführen ist, die einen Repulsionseffekt bewirken. Die in der Literatur oft zitierte bevorzugte spezifische Adsorption von Antimon an organische Substanzen kann auch hier der Grund für die geringen Wiederfindungsraten im Tertiären Sand sein (LINTSCHINGER et al. 1998, HERMS & BRÜMMER 1978, MÜLLER 1998b, ZEIEN & BRÜMMER 1991).

5.3.3 Bilanzierung

Zur Quantifizierung der sequentiellen Extraktion wurden die Elementgehalte aus allen acht Fraktionsschritten aufsummiert und mit dem Königswasseraufschluss der gleichen Sedimentprobe verglichen (Abb. 67).

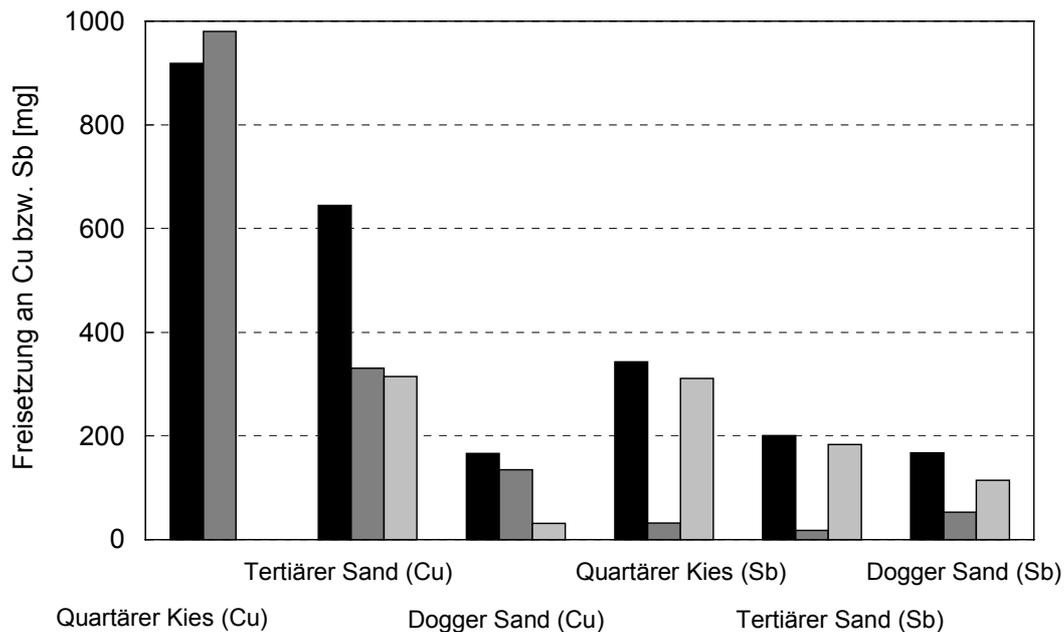


Abb. 67: Vergleich der Metallfreisetzung aus den drei Aquifersedimenten anhand des Königswasseraufschlusses nach DIN 38 414-S7. Die schwarzen Balken symbolisieren die sorbierte Menge von Kupfer bzw. Antimon am Sediment aus den Langzeit-Säulenversuchen, der mittelgrauen die freigesetzte Menge durch den Königswasseraufschluss und die hellgrauen Balken die Differenz der beiden vorherigen Größen.

Anschließend wurde die sorbierte Menge an Kupfer und Antimon aus den Durchlaufsäulenversuchen der freigesetzten Menge aus der sequentiellen Extraktion gegenübergestellt (Tab. 27). Es ist jedoch zu beachten, dass die Gehalte der mobilen, nachlieferbaren und fixierten Schwermetallfraktionen nach FÖRSTNER (1983) nur qualitative Abschätzungen liefern. Die Wiederfindungsraten für Kupfer aus der sequentiellen Extraktion können mit 100 % für den Quartären Kies, mit 51 % für den Tertiären Sand und mit 81 % für den Dogger-Sand angegeben werden (Tab. 27). Die Wiedererhalte der Eluatsproben aus der sequentiellen Extraktion werden für Antimon mit 9 % (Quartärer Kies), 8 % (Tertiärer Sand) und 31 % (Dogger-Sand) quantifiziert (Tab. 27).

Tab. 27: Bilanzierung der für die sequentielle Extraktion eingesetzte Eingabemenge durch Bestimmung der königswasserlöslichen Fraktion nach DIN 38 414-S7 von Mischproben aus Gesamtsäulenlänge von 1 m.

Sediment	Element	Anlagerung am Sediment	Wiedererhalt		Rückstand im Sediment	
		aus den Säulenversuchen	im Eluat			
		[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
Quartärer	Cu	920	920	100	0	0
Kies	Sb	278	26	9	252	91
Tertiärer	Cu	645	330	51	315	49
Sand	Sb	135	11	8	124	92
Dogger-	Cu	164	133	81	31	19
Sand	Sb	179	56	31	123	69

Im Gegensatz zum Kupfer kann beim Antimon der größte Anteil nicht mit der sequentiellen Extraktion nach ZELEN & BRÜMMER (1989) gelöst werden. Diese Tatsache kann unter anderem damit erklärt werden, dass das kationische Kupfer zu einem wesentlich höheren Anteil an das jeweilige negativ geladene Aquifersediment gebunden wird als das anionische Antimon. Außerdem wird dies auch aus den Wiedererhalten der Säulenversuche sichtbar. Für die sequentielle Extraktion von Kupfer stand demnach dem Quartären Kies 82 % und dem Tertiären Sand bzw. Dogger-Sand 100 % der wiedererhaltenen Cu-Menge zur Verfügung. Beim Antimon hingegen waren es nur 15 % (Quartärer Kies), 8 % (Tertiären Sand) und 11 % (Dogger-Sand) der wiedererhaltenen Sb-Menge (Tab. 22). Wie man sieht, spielt die Art der Sedimentoberflächen (z. B. auch Biofilme), an welchen Antimon gebunden wird, nur eine untergeordnete Rolle. Antimon kann danach nur zu einem geringen Anteil remobilisiert werden.

5.4 Vergleich der Laborergebnisse mit den Geländeversuchen

Die hier durchgeführten Säulenversuche mit natürlichen heterogenen Aquifersedimenten haben zum Ziel, hydraulische und geochemische Prozesse im Mikrobereich mechanistisch zu erfassen und mathematische sowie thermodynamische Daten zur Prozessbeschreibung zu ermitteln. Darüber hinaus wurden Modelle zum Transportverhalten von Kupfer erstellt, um einen Beitrag zur Beschreibung komplexer Wechselwirkungen zwischen dem Grundwasser, den Aquifermaterialien und den beiden Schadstoffen Kupfer und Antimon zu liefern.

Im Gegensatz dazu versuchen die Geländeversuche, ein komplexes System (instationäre Strömungsfelder mit Ungleichgewichtssituationen und Heterogenitäten) zu beschreiben, welches aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten sowie Komponentensystemen besteht. Dabei ist die Betrachtung der Reaktionskinetik unabdingbar.

Vorteile der Durchlaufsäulenversuche im Labormaßstab liegen darin, dass Wirkungsmechanismen erkannt und selektiv im Detail untersucht werden können. Dabei wird dies durch die Tatsache vereinfacht, dass qualitativ sowie quantitativ die Wiederfindungsraten der Eingabemasse der injizierten Tracer bzw. Schadstoffe vollständig bilanziert werden können. Zudem können die bei den Versuchsfeldern auftretenden Verdünnungsprozesse im Wege der hydrodynamischen Dispersion während des Transportes und die dabei entstehenden Tracerverluste bzw. Konzentrationsverminderungen vernachlässigt werden. Zur Simulation kann schließlich ein vereinfachtes 1-D Modell zur Beschreibung der Transportprozesse herangezogen werden. Dahingegen reichen die thermodynamischen Gleichgewichtsgesetze oft zur Beschreibung von Geländeversuchen nicht aus. Deshalb wird bei Transportmodellierungen im Gelände meist von 2-D Betrachtungsweisen ausgegangen.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Laborversuchen auf natürliche Verhältnisse ist aufgrund der eng definierten Randbedingungen und dem homogenen Säulenaufbau nach KLOTZ (1992) nur begrenzt möglich (vgl. VON LÜHRTE et al. 1994). Trotzdem sind diese Einschränkungen zur Bestimmung der transportbestimmenden Prozesse unumgänglich, da die komplexen kinetischen Prozesse, die bei der Migration von Schadstoffen im Grundwasser auftreten, für eine Simulation natürlicher Systeme noch zu wenig bekannt sind. Die verhältnismäßig niedrige Geschwindigkeit, mit der Kupfer von Sedimenten spezifisch adsorbiert

wird, erschwert die Übertragung der Ergebnisse von Adsorptionsversuchen im Labor auf natürliche Bedingungen (ALLOWAY 1999).

Vergleicht man bei beiden Systemen die Wiedererhalte aus den Migrations- und Remobilisierungsversuchen auf verschiedenen großen Skalenebenen, so fällt auf, dass sich diese ähnlich verhalten und in der gleichen Größenordnung befinden. Im Quartären Kies können bei den Transportversuchen mit Kupfer in den Säulen bei der ersten Cu-Injektion mit DOC und EDTA 12,8 % und bei der zweiten 5,2 % wiedergewonnen werden, wobei der Wiedererhalt im Gelände mit 8 % dazwischen liegt (Abb. 69) (MÜLLER 1998a). Im Gegensatz hierzu können für den Tertiären Sand keine Cu-Konzentrationen am Säulenausgang registriert und im Versuchsfeld Neuherberg lediglich 1 % wiedergefunden werden. Bei den Remobilisierungsversuchen können für die Quartären Kiese im Labor (mit DOC und EDTA) und im Gelände (mit EDTA) ein Wiedererhalt von insgesamt 55 bzw. 54 % erreicht werden, wobei die Cu-EDTA Komplexe unverzögert den Kiesaquifer auf dem Versuchsfeld passieren (Abb. 68, 69) (MÜLLER 1998a). Diese Tatsache birgt eine unerwartet große Gefahr für die Kontaminierung des Grundwasserleiters durch das nun mobil gewordene Kupfer und ist somit von erheblicher Umweltrelevanz. Für den Tertiären Sand aus Neuherberg wird im Labor ein Wiedererhalt für Kupfer von insgesamt 29 % erzielt und im Gelände einer von 39 % (Abb. 69) (MÜLLER 1998a). Zusammenfassend lassen sich für die Säulenversuche stärkere Adsorptionsaffinitäten beobachten, als dies im Gelände der Fall ist.

Dagegen sind die Retardationskoeffizienten in den Säulenversuchen jeweils höher, was auf ein anderes Ausbreitungsverhalten schließen lässt (Tab. 26). Dieses kann mit dem vermehrten Transport in den Makroporenbereich der quartären Kiese des Versuchsfeldes erklärt werden, da sich dort vermehrt bevorzugte Fließkanäle herausbildeten (Bypassflüsse) und sich natürliche Heterogenitäten wie z. B. inhomogenere Porengrößenverteilungen und andere Ungleichförmigkeitsgrade auswirken (vgl. DICKOPF 1994).

Vergleicht man nun die Fließgeschwindigkeiten miteinander, so können in den quartären Kiesen in Dornach durchschnittlich 15 m/d, d. h. 2,7-fach höhere Geschwindigkeiten als in den Säulen beobachtet werden (DICKOPF 1994). Diese Durchflussgeschwindigkeiten wurden jedoch bewusst so eingestellt, um auch Sorptionsprozesse mit langsamer Kinetik erfassen zu können.

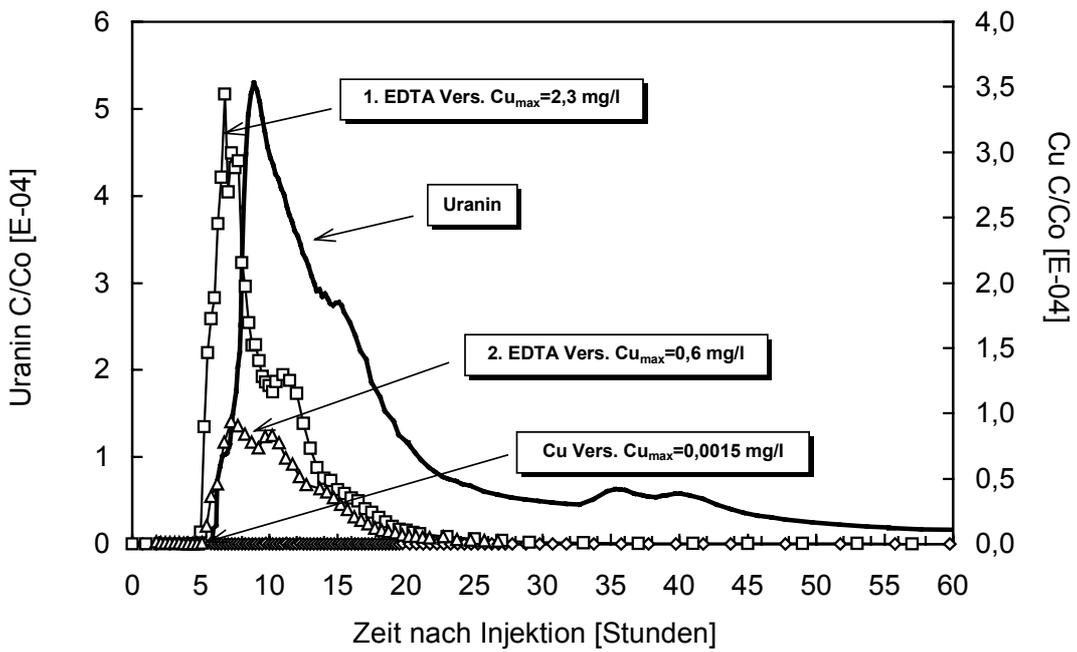
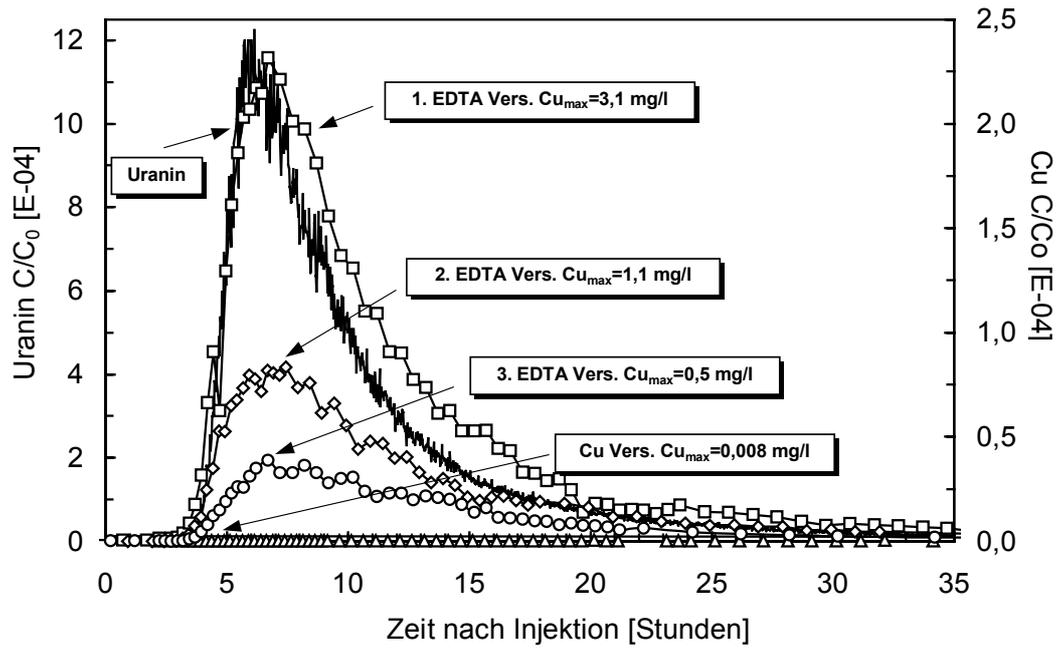


Abb. 68: Durchgangskurven der Cu- und EDTA-Versuche auf dem Versuchsfeld in Dornach (Quartäre Kiese, obere Grafik) und in Neuherberg (Tertiäre Sande, untere Grafik) aus zwei (Tertiären Sand) bzw. drei (Quartärer Kies) Remobilisierungsversuchen (MÜLLER 1998a).

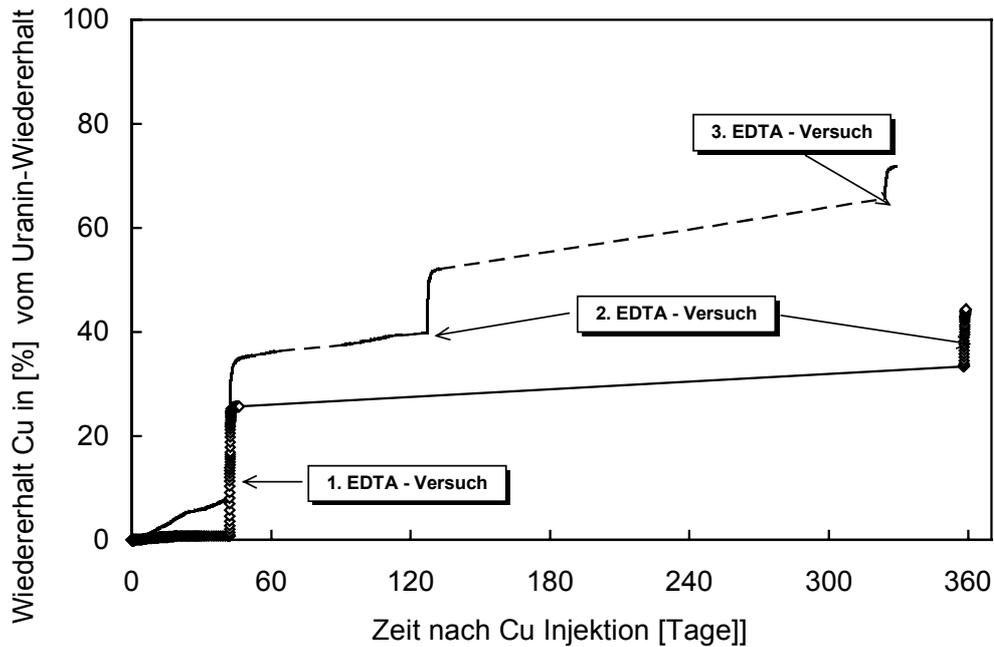


Abb. 69: Wiedererhalt von Kupfer bezogen auf die Anfangskonzentration in Bezug zum Wiedererhalt von Uranin bei Cu- und EDTA-Versuchen im Quartären Kies (Dornach) und im Tertiären Sand (Neuherberg) aus zwei (Tertiären Sand) bzw. drei (Quartärer Kies) Remobilisierungsversuchen (MÜLLER 1998a).

Für das Gebiet Scheyern gibt SEILER (1996) als Fließgeschwindigkeiten für die Tertiären Sande und Kiese 0,5-1,5 m/d an. Damit stimmen die in den Säulenversuchen eingestellten Abstandsgeschwindigkeiten von rund 1,6 m/d nahezu genau mit den natürlichen Gegebenheiten in Sanden überein.

Ein Vergleich mit dem Dogger-Sand sowie mit Sb(V)versuchen im Gelände konnten nicht gezogen werden, da bisher keine Vergleichsdaten vorliegen.

6 SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das geochemische Verhalten von Kupfer und Antimon im Grundwasser mit der Charakterisierung der Oberflächen- und mineralogischen Eigenschaften der Aquifermaterialien zu verknüpfen. Diese Ergebnisse sollen im Folgenden vor dem Hintergrund einer mechanistischen Modellbetrachtung zusammenfassend bewertet werden.

6.1 Zusammenfassende Wertung der Ergebnisse

Ein wichtiger Aspekt des Verhaltens von Schwermetallen in der Umwelt ist deren Migrations- und Mobilisierungsfähigkeit. Neben der äußerst effektiven hydromechanischen Dispersion wurden auch geochemische Vorgänge wie Adsorption, Komplexbildung und Fällung bestimmt. Die Erfassung der geochemischen Prozesse, denen Kupfer und Antimon unterliegen, resultieren aus den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten durch Batch-Versuche, sequentielle Extraktionen und Durchlaufsäulenversuche und wurden durch Transportmodelle und thermodynamische Modellrechnungen auf ihre Plausibilität hin überprüft. Die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Untersuchungen zeigen untereinander deutliche Parallelen bezüglich der Mobilität und dem Adsorptionsverhalten von Kupfer und Antimon auf. Ausnahme bilden jedoch die Batch-Versuche (DAMBACHER 2001), die mit Abstand die höchsten Adsorptionswerte lieferten. Dies ist auf eine 100 %-ige Festlegung an die Sedimentmatrix im Gleichgewichtszustand zurückzuführen, was eine Übertragbarkeit auf höhere Skalenebenen nur sehr eingeschränkt möglich macht.

Ziel war es, Sorptionskapazitäten von Kupfer und Antimon anhand von Säulenversuchen in heterogenen natürlichen Aquifersystemen zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigen hier, dass die Sorptionskapazität für Kupfer in allen vier untersuchten Sedimenten „groß“ ist, d. h. quasi kein Kupfer kurz- und langfristig den Ausgang einer 1 m langen Säule erreicht. Dagegen ist diese für Antimon „klein“.

Entsprechend der mineralogischen Zusammensetzung des Säulenmaterials zeigen sich aber auch deutliche Unterschiede im Verhalten der beiden Schwermetalle. Der Tertiäre Sand und Quarz-Sand halten Kupfer vollständig, der Quartäre Kies nur zu 82 % nach einer Versuchs-

dauer von 2,3 Jahren zurück. Neben den positiv geladenen, abstoßenden Carbonatoberflächen gegenüber den Cu-Kationen spielen Unterschiede in der Sorptionskinetik eine wichtige Rolle. Der Dogger-Sand sorbiert Kupfer zu 98,4 % an Eisenmischoxide (Hämatit) und mobilisiert es vermutlich parallel mit der Auswaschung von Eisen. Dagegen wird das anionische Antimon an Quarzoberflächen sowohl des eisenführenden Dogger-Sandes als auch des Quarz-Sandes sowie im tonigen Tertiärmaterial kaum angelagert (1-11 %), jedoch zu 20 % an positiven carbonatischen Quartären Kiesoberflächen fixiert. Diese hohe Mobilität von Antimon ist an den relativ geringen Retardierungen (1,8-3,1) und hohen Wiedererhalten (85-99 %) erkennbar. Demzufolge sorbieren die negativ geladenen Ton-, Quarz- und organischen Mineraloberflächen im Gegensatz zum Kupfer Antimon nicht nennenswert, dafür jedoch bevorzugt eisenreiche und vermindert stark carbonatische. Charakteristisch für den Dogger-Sand ist der Partikeltransport von Kupfer an Eisenmischoxidoberflächen. Dabei wird Kupfer ab Versuchsbeginn rund 99 Stunden ($8 t/t_0$ -Einheiten) kolloidal ausgetragen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mobilität für Kupfer in den hier untersuchten stark gepufferten Sedimenten höher ist als in ungepufferten, wohingegen sie bei Antimon geringer ist. Die Immobilität von Kupfer wird durch organische sowie schluff- und tonhaltige Mineraloberflächen verstärkt. Der bei den Reinphasen gefundene Trend (vgl. AMME 1999, BLAY 1999), wonach Antimon stark durch sekundäre Eisenphasen zurückgehalten werden kann, jedoch kaum Wechselwirkungen mit Tonen eingeht, konnte auch hier bestätigt werden. Folglich ergeben sich für die ersteren höhere Sorptionskapazitäten als für die Tone. Der Grund hierfür ist neben dem Repulsionseffekt auch auf die niedrigen spezifischen Oberflächen zurückzuführen, die die Summe der zur Verfügung stehenden Bindungsplätze begrenzen.

Eine besonders signifikante Bestätigung fanden diese Ergebnisse durch das sequentielle Extraktionsverfahren nach ZEIN & BRÜMMER (1989), da die fehlenden wasserlöslichen Cu-Anteile in allen drei Aquifersedimenten auch auf eine geringe Mobilität und starke Bindungsformen hindeuten. Dagegen wird beim Antimon durchschnittlich 60 % an den wasserlöslichen und mobilen Fraktionen bis in einer Tiefe von ca. 40 cm gebunden, was niedrige Bindungsstärken vermuten lässt. Die Extraktionsausbeuten lagen beim Kupfer zwischen 50 und 75 %, wohingegen sie beim Antimon erwartungsgemäß nur bei maximal 32 % lagen. Damit erhärtet sich auch der Verdacht aus den Säulenversuchen, dass Kupfer im pH-neutralen Milieu von den Carbonatoberflächen schwächer sorbiert wird als Antimon, was auf die Ladungspotentiale

der Aquifersedimente zurückzuführen ist. Trotzdem spielen die sedimentspezifischen Unterschiede hier keine so wichtige Rolle, wie dies bei den Säulenversuchen der Fall war.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (vgl. HADELER 1999, HAMER et al. 1992, HAMER 1993, ISENBECK-SCHRÖTER 1995, KIM et al. 1994, KINZELBACH et al. 1992, KOBUS et al. 1992, LAWRENCE et al. 1999, MALOSZEWSKI & KLOTZ 2002b, MONTERO et al. 1994, NORDSTROM & MUÑOZ 1986, SIEGER 1993, SVERJENSKY 1993, VON LÜHRTE et al. 1994, VUCETA & MORGAN 1978) belegen die gezeigten Untersuchungen, dass Säulenversuche in Kombination mit Modellrechnungen zum Transportverhalten und zur Differenzierung geochemischer Prozesse beim Stofftransport in verschiedenen Aquifersystemen sehr gut geeignet sind. Da die Sorptionskinetik für Kupfer und Antimon eine essentielle Rolle in allen Aquifermaterialien spielt, wurde diese im Detail mittels Transportmodellen für lineare und nichtlineare Prozesse nachgestellt (NYFFLER et al. 1984). Anhand dieser konnte eindeutig eine sehr langsame, irreversible sowie verzögerte Sorptionskinetik für Kupfer nachgewiesen werden, wohingegen beim Antimon spontane Anlagerungsmechanismen dominieren. Die Desorptionskinetik war bei Kupfer im Quartären Kies verschwindend klein und insbesondere wesentlich geringer als beim Antimon. Für Kupfer können im wesentlichen lineare Prozesse mit sofortiger Gleichgewichtseinstellung für Anlagerung und Desorption angenommen werden. Antimon folgt bevorzugt einer reversiblen kinetischen Reaktion, verknüpft mit der Einstellung sofortigen Gleichgewichts. Die Retardationskoeffizienten (R_3), die einen Gleichgewichtszustand anzeigen, sind für Antimon im Vergleich zum Kupfer sehr gering, wobei diejenigen im Quartären Kies die niedrigsten Werte aufweisen. Die gleiche Tendenz gilt für den Verteilungskoeffizient (K_d), der ebenfalls für Antimon im Quartären Kies klein, für Kupfer dagegen um den Faktor 94 höher ist. Da speziell für Kupfer im Quartären Kies die Anpassungsparameter mit dem linearen CAMERON & KLUTE (1977) Modell nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Daten lieferten, wurden nichtlineare Erweiterungen des CAMERON & KLUTE-Modells betrachtet. Mögliche Gründe für die begrenzte Aussagekraft des linearen Modells sind vermutlich, dass geochemische Prozesse wie zu geringe Löslichkeitsprodukte im Kalkschotterwasser und Aus- bzw. Mitfällungen mit Kupfer nicht integriert sind. Die nichtlinearen Isothermenmodelle lieferten jeweils eine relativ hohe Sorptionskapazität (0,7 -5,8 mg/kg) für Kupfer.

Im Vergleich dazu konnte das lineare Modell die Sb-Versuche anhand von reversiblen linearen Sorptions-/Desorptionsprozessen zufriedenstellend beschreiben. Den geochemischen

Modellrechnungen zufolge kann die Verteilung der Cu-Gehalte im Quartären Kies als eine Kombination von Oberflächenkomplexierung und Fällungsprozessen (Kupfercarbonat-Gleichgewicht) interpretiert werden. Nach ISENBECK-SCHÖTER (1995) wirkt die Erhöhung der Hydrogencarbonatkonzentration limitierend auf die Kupferlöslichkeit und bewirkt einen Fällungsprozess, wobei der ansteigende pH-Wert zur Oberflächenaktivierung und zur verstärkten Oberflächenkomplexierung und so zu steigender Sorption führt.

Um das Remobilisierungsverhalten von nahezu immobilem Kupfer in allen vier Aquifersystemen beurteilen zu können, wurden Säulenversuche mit DOC und EDTA durchgeführt. Ähnlich wie GEYER (1994) und SEILER (1996) konnte für DOC ein sorptives Verhalten von rund 38 % (Quartärer Kies), 20 % (Tertiärer Sand) und 25 % (Dogger-Sand) registriert werden, im Referenzmaterial jedoch keines. Für das Rückhaltevermögen von EDTA ergab sich ein ähnliches Bild, wobei sich hier jedoch die Kurvenanstiege schneller vollzogen und somit die Retardationskoeffizienten geringer ausfielen, was auf fast nicht-reaktive Reaktionen schließen lässt. Bezogen auf die Remobilisierung von Kupfer bedeutet dies, dass es maximal zu 83 % (Quarz-Sand) und minimal zu 29 % (Tertiärer Sand) wieder mobilisiert werden konnte. Die Versuche mit unterschiedlichen Mineralkomponenten in den Aquifersedimenten haben gezeigt, dass hier die organischen, quarzhaltigen und tonig/schluffigen Adsorberoberflächen eine wesentliche Rolle spielen. Hauptgrund hierfür ist vermutlich das Anionen-Ausschluss-Prinzip, dass die negativ geladenen Komplexbildner von den ebenfalls negativen Sedimentoberflächen abstoßen lässt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Mobilität von Kupfer durch folgende Effekte erhöht werden kann:

- Komplexbildung mit DOC und EDTA
- hohe Austauschraten in der Säule (kurze Verweilzeiten)
- konkurrierende Ionenaustauschreaktionen (z. B. Cu^{2+} mit Ca^{2+})
- Kolloidtransport
- Erniedrigung des pH-Wertes (hypothetisch).

Stellt man eine abschließende qualitative Beurteilung bzgl. des Gefährdungspotentials von Kupfer und Antimon an und prüft diese auf ihre Umweltverträglichkeit, so können folgende Schlüsse gezogen werden: Der beobachtete, besonders langsame Konzentrationsrückgang bei

Kupfer (große Retardierung) und Antimon (langes Tailing) führt zu einer lang andauernden Belastung des Aquifers. Zwar kann durch den Effekt des „natural attenuation“ im Oberbodenhorizont einiges mechanisch wie chemisch ausgefiltert werden, jedoch kann es in Abhängigkeit des Flurabstandes auch zur Aufsättigung kommen und in den Aquifer perkolieren. Gemäß der Detailbewertung der Verteilung von Kupfer im Profil können am Säuleneinlauf 75-80 % der Impfmenge auftreten. Eine stärkere Cu-Belastung birgt solange kein Risiko für das Grundwasser, bis alle Bindungsstellen an den Sedimentoberflächen abgesättigt worden sind. Außerdem verhindert die hohe Sorption für Kupfer und die geringe Carbonatlöslichkeit in gepufferten Systemen einen raschen Konzentrationsdurchbruch. Folglich geht von der akkumulierten Kontamination in den nächsten zwei Jahren keine Gefahr aus, da Kupfer auch erst nach dieser Beimpfungszeit in den hier durchgeführten Langzeitversuchen maximal bis in den oberflächennahen Bereich von 16 cm nachgewiesen werden konnte. Gelangen nun jedoch Komplexbildner wie beispielsweise DOC oder EDTA über das Uferfiltrat bzw. direkt aus der ungesättigten Bodenzone in das Grundwasser, so entsteht eine komplett inverse Situation: Kupfer wird durch diese verschieden stark remobilisiert und erreicht so als Cu-Chelat voraussichtlich schnell den Grundwasserleiter. Der remobilisierte Cu-EDTA Komplex weist ein nicht-reaktives Transportverhalten auf, was die Umweltrelevanz von Kupfer erheblich steigert. Man kann davon ausgehen, dass EDTA mindestens die zwei- bis dreifache Menge an Kupfer eluieren kann als DOC, da die Komplexierungskonstante von EDTA um das ca. 15-fache höher ist. Das geochemische Fenster für eine Cu-Verlagerung im Untergrund ist nach ISENBECK-SCHÖTER (1995) wesentlich größer als dasjenige für Chrom. Biofilme können die Quantifizierung allerdings noch weiter nach unten korrigieren, da sie auch bevorzugt Schwermetalle zu sorbieren vermögen (mündl. Mitteilung SEILER). Im Unterschied dazu stellt anionisches Antimon bereits beim Transport durch den Aquifer eine große Gefährdung dar, da es in allen Sedimenttypen mobil reagiert und kaum verzögert bis ins Trinkwasser perkolieren kann. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von obigen Komplexbildnern noch verstärkt werden, jedoch nicht so massiv wie im Falle von Kupfer.

Abschließend kann festgestellt werden, dass insgesamt eine Vielzahl von parallel bzw. hintereinander ablaufenden Prozessen in den Aquifersystemen verschiedener Pufferkapazität eine Rolle spielen und gemeinsam das Reaktionsverhalten von Kupfer bzw. Antimon bestimmen. Aufgrund dieses Zusammenwirkens kommt es zu komplexen und schwer durchschaubaren Vorgängen, die anhand von summierten Einzelreaktionen bzw. der Betrachtung von Komponentensystemen im Labormaßstab nachvollzogen werden müssen.

6.2 Weiterführende Untersuchungen

Abschließend soll diskutiert werden, inwieweit sich aus den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen Vorgaben bzgl. der Schwerpunktsetzung zukünftiger Untersuchungen, die den Schwermetalltransport in wassergesättigten, porösen geogenen Aquifersedimenten betreffen, ableiten lassen.

Was die apparative Seite betrifft, können neben der bewährten automatisierten Befüllungsanlage der Wassertanks (Anhang H) am Säulenaufbau Modifikationen vorgenommen werden. Eine Säule aus Glas anstelle der hier verwendeten Plexiglassäule für das stark gepufferte Aquifersystem Quartärer Kies könnte eine vollständige Abdichtung des geschlossenen Systems garantieren, so dass beim Einleiten eines CO₂-Gasgemisches für die Stabilisierung des geochemischen pH-neutralen Milieus (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) keine Verluste entstehen würden. Hiermit könnte man die Säule effektiver und kostengünstiger betreiben. Auch zusätzliche Abdichtungskappen der Wassertanks könnten dazu beitragen.

Weitere Versuchsvarianten wären mit geringeren Fließgeschwindigkeiten ($v_a \leq 1,6$ m/d) und Konzentrationen zu experimentieren, um so auch Sorptionsprozesse unter anderen hydraulischen Randbedingungen und Konzentrationsgradienten zu erfassen. Darüber hinaus könnten detaillierte Untersuchungen zur Kinetik in der Ungleichgewichtslage anhand von Säulenversuchen mit Fließunterbrechungen nach dem definierten Versuchsablauf von BRUSSEAU et al. (1989) durchgeführt werden.

Weiterhin könnten neben den umweltrelevanten Komplexbildnern DOC und EDTA weitere häufig auftretende, künstliche Komplexbildner wie z. B. NTA und DTPA in die Untersuchungen mit einbezogen werden, um diese anhand ihrer Synergieeffekte als vorliegender SM-Cocktail im Grundwasser zu beurteilen (vgl. MÜLLER & SEILER 2001, SILLANPÄÄ & OIKARI 1996, STUMPF ET AL. 1996). Zudem könnten ihre Komplexierungspotentiale denjenigen von DOC und EDTA gegenübergestellt und bzgl. ihrer Umweltrelevanz im Vergleich beurteilt werden.

Die Schwermetalle könnten auch gemeinsam als Cocktail (vgl. MÜLLER 1998a) appliziert werden. Dies würde Untersuchungen zum Konkurrenzverhalten sowie zu den kausalen Zusammenhängen ökotoxikologischer Gesichtspunkte erlauben. Da die punktuellen bzw. konti-

nuierlichen eingetragenen SM-Kontaminationen mit großer Wahrscheinlichkeit das Grundwasser auch vermischt als Cocktail erreichen, wäre dieser Versuchsansatz hinsichtlich der Übertragbarkeit auf natürliche Verhältnisse besonders interessant.

Als weiterer Schritt kann eine radioaktive Markierung der Schwermetalle in Erwägung gezogen werden. Der Vorteil gegenüber der nasschemischen Methode besteht darin, dass diese Markierung empfindlicher ist, sowie „online“ registriert und somit effektiver detektiert werden kann. Chemisch betrachtet wäre diese Methode auch einfacher in der Handhabung, da geringere Konzentrationen einsetzbar sind und somit keine Einschränkungen in dem jeweiligen SM-Mobilitätsfenster zu erwarten ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Impfkonzentrationen mindestens dem dreifachen Wert der Halbwertszeit entsprechen müssen (mündl. Mitteilung KLOTZ).

Anhand von Sensitivitätsanalysen, Plausibilitätskontrollen und statistischen Auswerteverfahren könnte weiterhin die Bedeutung der einzelnen experimentell ermittelten Parametern bzw. Modellparameter beurteilt werden.

Sicherlich wäre es auch ratsam, die experimentellen sowie modellierten Ergebnisse aus den Säulenversuchen mit größerskaligen Einrichtungen wie z. B. Tanks, Großlysimetern oder Versuchsfeldern zu vergleichen. Dabei könnten neue Erkenntnisse bzgl. der Übertragbarkeit der Laborergebnisse sowie weitere Abschätzungen hinsichtlich des Migrationsverhaltens der Schwermetalle unter Einbeziehung von natürlichen Störfaktoren, wie z. B. von Heterogenitäten, instationären Strömungsfeldern und der transversalen Dispersivität gewonnen werden. Zudem könnten mit dieser Strategie lineare und nichtlineare Transportmodelle adäquat den natürlichen Gegebenheiten angepasst werden.

7 LITERATUR

- ADLER, M., HENSEN, C. & SCHULZ, H.D. (2000): CoTReM Version 2.36 – a computer program for non-steady-state transport and reaction modelling.- Handbook, 58 p.
- ALDER, A.C., SIEGRIST, H., GUJER, W. & GIGER, W. (1990): Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment.- Water Res., **24**: 733 p.
- ALEKIN, O.A. (1962): Grundlagen der Wasserchemie- Einführung in die Chemie natürlicher Wässer. 260 S.; Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- ALLARD, B. & KARLSSON, M. (1983): Ion exchange capacities and surface areas of some major components and common fracture filling materials of igneous rocks.- SKB Technical Report, 83-64; Stockholm.
- ALLEN, H.E., PERDUE, E.M. & BROWN, D.S. (1993): Metals in Groundwater.- 1-337; Chelsea/USA (Lewis Publishers).
- ALLOWAY, B.J. [Hrsg.] (1999): Schwermetalle in Böden- Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen.- 511 S., Berlin (Springer).
- AMBE, S. (1987): Adsorption Kinetics of Antimony(V) Ions onto α -Fe₂O₃ Surfaces from an Aqueous Solution.- Langmuir, **3**: 489-493.
- AMME, M. (1997): Modellrechnungen zur Speziation und Sorption von Antimon(V).- GSF-JB des Instituts für Hydrologie, 105-112; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- AMME, M. (1999): Geochemische Modellierung der Speziation und Sorption ausgewählter Nuklide und Schwermetalle in natürlichen Sediment-Grundwasser-Systemen. Diss. TU-München, 266 S.; München.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (1999): Geochemistry, groundwater and pollution.- 536 p.; Rotterdam (A.A. Balkema).

- ARTINGER, R., KIENZLER B., SCHÜBLER, W. & KIM, J.I. (1998): Effects of humic substances on the ^{241}Am migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *J. Contam. Hydrol.*, **35**: 261-275.
- ATKINS, P.W. (1982): *Physical Chemistry*.- 2nd ed., 1095 p.; San Francisco (W.H. Freeman & Company).
- ATSDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (1992): Toxicological Profile for Antimony and compounds.- U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service, 136 S.; Atlanta
- AUALIITIA, T.A. & PICKERING, W.F. (1986): The Specific Sorption of Trace Amounts of Cu, Pb and Cd by Inorganic Particulates.- *Water, Air & Soil Poll.*, **35**: 171-185.
- AUGSBURG, A. (1995): Untersuchungen zur Mobilisierung von Kupfer aus Rückständen der Hausmüllverbrennung.- Unveröff. Dipl.arbeit Univ. Karlsruhe, 96 S.; Karlsruhe.
- BALL, W.J. & NORDSTROM, D.K. (1991): User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters.- 189 p.; Menlo Park/ California (U.S. Geological Survey).
- BAUMANN, T., FRUHSTORFER, P. & NIEBNER, R. (1997): Sickerwassertransport von Kolloiden und Schwermetallen in Bergbaufolgelandschaften.- Felduntersuchungen und Laboruntersuchungen.- *Grundwasser*, **3**: 3-13.
- BAYGLA, BAYERISCHES GEOLOGISCHES LANDESAMT (1987): Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns.- *GLA Fachberichte*, **2**: 97 S.; München.
- BAYGLA, BAYERISCHES GEOLOGISCHES LANDESAMT (1996): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1: 500 000.- 329 S.; München.
- BEAR, J. (1961): On the tensor form of dispersion in porous media.- *J. Geoph. Res.*, **66/4**: 1185 p.

- BEAR, J. (1972): Dynamics of fluids in porous media.- 764 p.; New York (American Elsevier).
- BENJAMIN, M. & LECKIE, J.O. (1981): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide.- J. Coll. Interf. Sci., **79/1**: 209-221.
- BERTSCH, W. (1978): Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion- ein Literaturüberblick.- DGM, **22/2**: 37-45; Koblenz.
- BEYER, W. (1964): Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilung.- WWT, **14**: 165-169.
- BLAK QZ- BUND/LÄNDER-ARBEITSKREIS „QUALITÄTSZIELE“ (1993): Konzeption zur Ableitung von Qualitätszielen zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen.- UBA; Berlin (unveröff.).
- BLAY, K. (1999): Sorption wässriger Antimon-Spezies an bodenbildende Festphasen und Remobilisierung durch natürliche Komplexbildner. Diss. TU-München, 138 S., München.
- BLOOMFIELD, C. & KELSO, W.J. & TRUDEN, G. (1976): Reactions between metals and humified organic matter.- J. Soil. Sci., **27**: 16-31; Oxford.
- BODES-FISCHER, H. (1985): Zum Sorptionsverhalten von Huminstoffen gegenüber Metallionen.- Diss. Univ. Marburg, 154 S.; Marburg.
- BRANNON, J.M. (1985): Fixation and Mobilization of Antimony in Sediments.- Environ. Poll., **9/B**: 107-126.
- BROWN, M.J. & LESTER, J.N. (1979): Metal Removal in Activated Sludge. The role of Bacterial Extracellular Polymers.- Water Res., **13**: 817-837.

- BRÜMMER, G.W., Gerth, J. & Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I Adsorption and diffusion of metals.- *J. Soil Sci.*, **39**: 37-52.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.- *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 309-319.
- BRUSSEAU, M.L., RAO, P.S.C., JESSUP, R.E. & DAVIDSON, J.M. (1989): Flow Interruption: A Method for Investigating Sorption Nonequilibrium.- *J. Contam. Hydrology*, **4**: 223-240.
- BUCKAU, G., ARTINGER, R., GEYER, S., WOLF, M., FRITZ, P. & KIM, J.I. (2000): Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon. *Appl. Geochem.*, **15**: 819-832.
- BÜRGLSSER, C.S., ČERNÍK, M., BORKOVEC, M. & STICHER, H. (1993): Determination of Non-linear Adsorption Isotherms from Column Experiments: An Alternative to Batch Studies.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 943-948.
- BURGER, M. (1993): Sickerwasserbewegung und Grundwasserneubildung in fein- und grobkörnigen Lockergesteinen aus dem Tertiärhügelland nördlich von München/Obb. GSF-Bericht **38/93**: 176 S.; Neuherberg.
- CAMERON, D.R. & KLUTE, A. (1977): Convective-Dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model.- *Water Resour. Res.*, **13/1**: 183-188.
- CARNAHAN, C.L. & REMER, J.S. (1984): Nonequilibrium and equilibrium sorption with a linear sorption isotherm during mass transport through an infinite porous medium- some analytical solutions.- *J. Hydrol.*, **73**: 227-258.
- CAVALLARO, N. & MC BRIDE, M.B. (1978): Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils.- *Soil Sci. Soc. Am. Proceed.*, **42**: 550-556.

- CHARLET, L. & MANCEAU, A.A. (1992): X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide-Water Interface. II. Adsorption, Coprecipitation and Surface Precipitation on Hydrous Ferric Oxide.- *J. Colloid Interface Sci.*, **148**: 443-458.
- CORAPCIOGLU, M.Y. & JIANG, S. (1993): Colloid-facilitated groundwater contaminant transport.- *Water Resour. Res.*, **29/7**: 2215-2226.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. (1996): *The Iron Oxides*.- 573 S.; Weinheim (VCH).
- COURPRON, C. (1967): Détermination des constantes de stabilité des complexes organo – métalliques des sols.- *Ann. Agron.*, **18**: 623-638.
- CRANK, J. (1975): *The mathematics of diffusion*.- 2nd ed., **VIII**: 414 p.; New York (Oxford Univ. Press).
- CRÖßMANN, G., FAHRENHORST, C., KLÖTHER, G., RENGER, M., SIMON, J. & WESS, J. (1989): Die Belastung in Böden auf Sportschießplätzen durch Bleischrot und Wurftauben. Umweltbundesamt UBA-Texte.- **35/89**: 126 S.; Berlin.
- DAMBACHER, S. (2001): Sequentielle Extraktion und Batch-Versuche an kupfer- und antimonbelasteten wasserwirtschaftlich relevanten Lockergesteinen in Oberbayern zur Feststellung der chemischen Bindungsformen und ihren hydrologischen Auswirkungen. Unveröffentl. Dipl.arbeit Univ. Augsburg, 81 S.; Augsburg.
- D'ANS, J. & LAX, E. [Hrsg.] (1967): *Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Makroskopische physikalische und chemische Eigenschaften*. **1/3**: 1522 S.; Berlin (Springer).
- DAVIS, J.A. & LECKIE, J.O. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions.- *J. Coll. Int Sci.*, **67**: 90-107.
- DAVIS, J.A. & HAYES, K. [eds.] (1986): *Geochemical processes at mineral surfaces*, ACS Symposium Series, **323**: 486 p.; Washington (The American Chemical Society).

- DAVIS, J.A., FULLER, C.C. & COOK, A.D. (1987): A model for trace metal sorption on the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation.- *Geochim. Acta*, **51**: 1477-1490.
- DAVIS, J.A. & KENT, D.B. (1990): Surface complexation modeling in aqueous geochemistry.- In: HOCELLA, M.F. & WHITE, A.F. [eds.]: *Mineral-water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy*, **23**: 177-260.
- DEGEN, W. & HASENPATT, R. (1988): Durchströmung und Diffusion in Tonen.- *Schrift. Angew. Geol. Karlsruhe*, **4**: 123-129.
- DELAS, J. (1967): Liaisons entre cuivre et matière organique dans un podzol développé sur sable des landes et accidentellement enrichi en cuivre.- *Ann. Agron.*, **18 (I)**: 17-29.
- DICKOPF, B. (1994): Ausbreitung und Persistenz ausgewählter Pestizide in quartären Kiesen der Münchener Schotterebene.- *Diss. LMU-München, GSF-Bericht 22/94*, 125 S.; München.
- DIN 4021 (1971): Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e. V.; Weinheim (VCH).
- DIN 18 124 (1973): Baugrund. Untersuchung von Bodenproben (Bestimmung der Korndichte mit dem Kapillarpiknometer); Baugrund. Untersuchung von Bodenproben-Wassergehalt (Bestimmung durch Ofentrocknung); Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 404-C10 (1979): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.- Calciumcarbonatsättigung eines Wassers. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S.; Weinheim (VCH).

- DIN 18 123 (1983): Baugrund. Untersuchung von Bodenproben (Korngrößenverteilung). Baugrund. Untersuchung von Bodenproben, Wassergehalt (Bestimmung durch Ofentrocknung). Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- Normenausschuss Bauwesen (NaBau). [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 9 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 414-S7 (1983): Schlamm und Sedimente- Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen. Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 6 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 51 401 (1983): Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)- Begriffe.- 1: 14 S.; Berlin (Beuth).
- DIN 38 414-S4 (1984): Schlamm und Sedimente- Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser.- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 404-C4 (1984): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.- Bestimmung der Temperatur. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V. 10 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 404-C5 (1984): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.- Bestimmung des pH-Wertes. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V. 7 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 404-C6 (1984): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.- Bestimmung der Redox-Spannung. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V. 8 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 404-C8 (1984): Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen.- Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V. 10 S.; Weinheim (VCH).

- DIN 38 405-D18 (1985): Anionen (Bestimmung von Arsen mittels Atomabsorptionsspektrometrie). Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 414-S2 (1985): Schlamm und Sedimente (Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz). Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 7 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 4022 (1987): Benennen und Beschreiben von Boden und Fels.- Normenausschuss Bauwesen (NABau). [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e. V.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 406-E7 (1988): Kationen (Bestimmung des Kupfer-Ions). Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 9 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 38 406-E22 (1988): Kationen (Bestimmung der 33 Elemente Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cv, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn und Zr durch Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Aufschlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 19 S.; Weinheim (VCH).
- DIN 18 130 (1989): Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes.- Normenausschuß Bauwesen (NABau). [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e. V., 1; Weinheim (VCH).
- DIN 38 409-H3 (1989): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC)).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e. V., 1; Weinheim (VCH).
- DIN 51 008 (1990): Optische Emissionsspektroanalyse (OES).- Systeme mit Flammen und Plasmen: 2; Berlin (Beuth).

- DIN 32 645 (1994): Chemische Analytik. Nachweis-, Erfassungs-, und Bestimmungsgrenze (Ermittlung unter Wiederholungsbedingungen)- Begriffe, Verfahren, Auswertung. Bau- grund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben (Auf- schlüsse im Boden).- [Hrsg.]: Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S.; Berlin (Beuth).
- DIETZ, F. (1987): Neue Ergebnisse über die Belastung von Trinkwasser mit EDTA.- Wasser und Abwasser Forschung, **128**: 286-288.
- DREVER, J.F. (1997): The Geochemistry of natural waters- Surface and Groundwater Envi- ronments.- **3**: 436 S.; Englewood Cliffs, New Jersey (Prentice Hall).
- DUFFUS, J.H. (2001): Heavy Metals – A Meaningless Term. In: WURZBACHER, C. [ed.]: Chemistry International.- **23/6**: 163-167; Ottawa, Canada.
- DUNNIVANT, F.M., JARDINE, P.M., TAYLOR, D.L. & MC CARTHY, J.F. (1992): Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material.- Soil Sci. Am. J., **56**: 473-444.
- DVWK (1979): Empfehlungen zu Umfang, Inhalt und Genauigkeitsanforderungen bei chemi- schen Grundwasseruntersuchungen.- DVWK Schriften, **111**: 6 S.; Hamburg (Parey).
- DVWK (1982): Entnahme von Proben für hydrogeologische Grundwasseruntersuchungen.- DVWK Schriften, **203**: 26 S.; Hamburg (Parey).
- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers.- DVWK Schriften, **80**: 322 S.; Hamburg (Parey).
- DVWK (1989a): Stofftransport im Grundwasser.- DVWK Schriften, **83**: 296 S.; Hamburg, (Parey).
- DVWK (1989b): Grundwasser- Redoxpotentialmessungen und Probenahmegeräte.- DVWK Schriften, **84**: 172 S.; Hamburg (Parey).

- DVWK (1992): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.- DVWK Schriften, **100**: 344 S.; Hamburg (Parey).
- DZOMBAK, D.A. & MOREL, F.M.M. (1990): Surface complexation modeling - hydrous ferric oxide.- 393 S., New York (Wiley & Sons).
- EIKMANN, T., KLOKE, A. (1993): Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden - Eikmann-Kloke-Werte -. 2. Fassung. In: ROSENKRANZ, D., EINSELE, G., HARREß, H.-M. [Hrsg.]: Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser, **3590**: 1-26.
- EINSIEDL, F. (1995): Bestimmung des Sorptions-/ Desorptionsverhaltens von Uranin und Eosin an stark organischen Böden und der Austauschvorgänge zwischen dem Obinger See und dem Grundwasser.- Unveröffentl. Diplomarbeit LMU-München, 75 S.; München.
- EINSIEDL, F. (2000): Entwicklung und Anwendung neuer Fluoreszenzfarbstoffe und Partikeltracer. Münchner Geologische Hefte. Angewandte Geologie.- Diss. LMU-München. **B**: 107 S.; München.
- EINSTEIN, A. (1906): Eine neue Bestimmung der Moleküldimension.- Annal. Phys., **19**: 289-306.
- ELLIOTT, H.A., LIBERATI, M.R. & HUANG, C.P. (1986): Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils.- J. of Environ. Qual., **15**: 214-219.
- ERIKSEN, T. & CUI, D. (1994): Experimental study of Strontium sorption on fissure filling material.- SKB Technical Report, 94-27; Stockholm.
- EU-TRINKWASSERRICHTLINIE (1998): Richtlinie des Rates vom 03. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (98/83/EG).- Amtsblatt L 330 der Europäischen Gemeinschaften, 05.12.98, 32 S.

- FAHRENHORST, C. (1993): Retardation und Mobilität von Blei, Antimon und Arsen im Boden am Fallbeispiel von Schrotschießplätzen.- Diss. TU-Berlin, 116 S.; Berlin.
- FETTER, C.W. (1999): Contaminant Hydrology.- 497 p.; New Jersey.
- FICK, A. (1855): Über Diffusion.- Poggendorfs Annalen, **94**: 59-86.
- FISCHER, K. (1996): Freisetzung von Schwermetallen aus bodenbildenden Festphasen und Böden unter der Einwirkung von natürlichen organischen Chelatbildnern- umweltgeochemische, umweltanalytische und umweltschutztechnische Aspekte.- Habilitationsschrift TU-München, 378 S.; München.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung.- 225 S.; Berlin (Springer).
- FÖRSTNER U. (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit.- Fresenius Z. Anal. Chem., **316**: 604-611.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, C.T.W. (1983): Metal Pollution in the Aquatic Environment.- 486 S.; Berlin (Springer).
- FOHRMANN, G. (2000): Mobilität von Kupfer und Antimon in bayerischen Aquifersedimenten unterschiedlicher Pufferkapazität.- GSF-JB 1999 des Instituts für Hydrologie: 80-91; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- FOHRMANN, G. (2001): Migrationsverhalten von Kupfer und Antimon in bayerischen Aquifersedimenten unterschiedlicher Pufferkapazität.- Säulenversuche und modellhafte Beschreibung.- GSF-JB 2000 des Instituts für Hydrologie: 79-97; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).

- FOHRMANN, G., MALOSZEWSKI, P. & SEILER, K.-P. (2001): Experimental determination of the copper & antimony mobility in calcareous and non-calcareous aquifer sediments in columns and 1-D reactive transport modelling.- *New Approaches Characterizing Groundwater Flow*. In: SEILER, K.-P. & WOHNLICH, S. [eds.], **1**: 315-319; Lisse (Balkema).
- FOHRMANN, G., GHERGUT, J., MALOSZEWSKI, P. & SEILER, K.-P. (2002a): Zum reaktiven Kupfer-Transport (Cu^{2+}) in einem heterogenen quartären Kies aus Feldkirchen.- *GSF-JB 2001 des Instituts für Hydrologie*: 174-178; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- FOHRMANN, G., MALOSZEWSKI, P. & SEILER, K.-P. (2002b): Experiments and modelling on mobility of copper (Cu) and antimony (Sb) in buffered and non-buffered aquifer sediments.- 15 S.; Amsterdam, Weinheim (Wiley-VCH), in print.
- FREUNDLICH, H. (1906): Über die Adsorption in Lösungen.- *Zeitschr. phys. Chem.*, **57**: 385–470.
- FRIMMEL, F.H. (1981): Komplexierung von Metallionen durch Gewässerhuminstoffe. III. Modellentwicklung und Gewässerbezug.- *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, **14**: 7-10.
- FRIMMEL, F.H., GRENZ, R., KORDIK, E. & DIETZ, F. (1989): Nitriolotriacetat (NTA) und Ethylendinitrioloacetat (EDTA) in Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland.- *Vom Wasser*, **72**: 175-184.
- FRIMMEL, F.H. (1998): Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems.- *J. Contam. Hydr.*, **35**: 201-216.
- FUNK, W., DAMMANN, V., VONDERHEID, C. & OEHLMANN, G. [Hrsg.] (1985): *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*, 225 S.; Weinheim (VCH).
- FURTAK, H. & LANGGUTH, H.R. (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen.- *Mem. IAH-Congress 1965*, **VII**: 86-96; Hannover.

- GARRELS, R.M & CHRIST, C.L. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria.- 450 p.; San Francisco (Freeman, Cooper & Co).
- GERB, L. (1958): Grundwassertypen.- Vom Wasser, **25**: 16-47.
- GERRITSE, R.G., VRIESEMA, R. & DALENBERG, J.W. (1982): Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils.- J. of Environ. Qual., **11**: 359-364.
- GEYER, S. (1993): Isotopengeochemische Untersuchungen an Fraktionen von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) zur Bestimmung der Herkunft und Evolution des DOC im Hinblick auf die Datierung von Grundwasser.- Dissertation, LMU-München, GSF-Bericht, **4/94**: 184 S., Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- GHERGUT, J. & BEHRENS, H. (2000): Method-of-Lines solutions to selected classes of environmental models.- Vorlesungsskript der IAAG-AGH, LMU-München, 1-7; München.
- GMELIN, C.G. (1938): Handbuch der Anorganischen Chemie.- Band Kalium, **M 4**: 1037-1043; Weinheim.
- GMELIN, C.G. (1949): Handbuch der Anorganischen Chemie.- Band Antimon, **B 2**: 380-391; Weinheim.
- GMELIN, C.G. (1967): Handbuch der Anorganischen Chemie.- Band Natrium, **S 4**: 1371-1736; Weinheim.
- GRAF, W., LANG, H., SEILER, K.-P. & ZAPATA, R. (2002): Numerische Modellrechnungen zum Transport von Radionukliden und toxischen Begleitstoffen im Grundwasser des Deckengebirges der Asse und seiner Umgebung.- Bericht mit dem Themenschwerpunkt Radionuklidsorption. Bestellungsnummer. 180947/99/T, 102 S.; Neuherberg.
- GRAHAME, D.C. (1947): The electric double layer and the theory of electrocapillarity.- Chem. Rev., **41**: 441-501.

- GRASSMANN, E. (1993): VI Umweltschadstoffe; VI-3 Metalle, Kupfer. In: WICHMANN, H.E., SCHLIPKÖTER, H.-W. & FÜLGRAFF, G.: Handbuch Umweltmedizin- Toxikologie, Epidemiologie, Hygiene, Belastungen, Wirkungen, Diagnostik, Prophylaxe. Losebl.; Landsberg (Ecomed).
- GREENWOOD, N. & EARNSHAW, A. (1990): Chemie der Elemente.- 1. Aufl., 1707 S.; Weinheim (VCH).
- HADELER, A. (1999): Sorptionsreaktionen im Grundwasser: Unterschiedliche Aspekte bei der Modellierung des Transportverhaltens von Zink.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Univ. Bremen, **145**: 122 S.; Bremen.
- HAMER, K., SIEGER, R., ISENBECK-SCHRÖTER, M. & SCHULZ, H.D. (1992): Transport of heavy metals in saturated columns: Experiments and modelling.- In: HÖTZL, H. & WERNER, A. [Hrsg.]: Tracer Hydrology. 423-431; Rotterdam (Balkema).
- HAMER, K. (1993): Entwicklung von Laborsäulenversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, **39**: 147 S.; Bremen.
- HARVEY, R.W. & GARABEDIAN, S.P. (1991): Use of colloid filtration theory in modelling, movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer. Environ. Sci. Technol., **25/1**: 178 - 185.
- HAZEN, A. (1892): Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration.- Annual report state board of health Mass., **24**: 541- 556; Boston.
- HEIM, D. (1990): Tone und Tonminerale.- 147 S.; Stuttgart (Enke).
- HEM, J.D. (1977): Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.- Geochim. Cosmochim. Acta, **41/1**: 527-538; Oxford.

- HENDRY, J., LAWRENCE, J. & MALOSZEWSKI, P. (1997): The role of sorption in the transport of *Klebsiella Oxytoca* through saturated silica sand.- *Ground Water*, **35**: 574-584.
- HENDRY, J., LAWRENCE, J. & MALOSZEWSKI, P. (1999): Effects of Velocity on the Transport of Two Bacteria through saturated sand.- *Ground Water*, **37/1**: 103-112.
- HENRY, W. (1805): Experiments on the quantity of gases adsorbed by water at different temperatures and under different pressures.- *Ann. Phys.*, **20**: 147-167.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1978): Einfluß organischer Substanzen auf die Löslichkeit von Schwermetallen.- *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.*, **27**: 181-192.
- HERMS, U. & BRÜMMER, G. (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen.- *Landwirtsch. Forsch.*, **33/4**: 408-423.
- HERMS, U. (1982): Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand.- *Diss. Univ. Kiel*, 269 S.; Kiel.
- HERMS, U. (1989): Löslichkeit von Schwermetallen im Boden unter variierenden Milieubedingungen.- In: BEHRENS, D. [Hrsg.]: *Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden.- Dechema-Fachgespräche Umweltschutz*, 385 S.; Frankfurt a. M.
- HERWALDT, B.L. & BERMAN, J.D. (1992): Recommendations for treating leishmaniasis with sodium stibogluconate (Pentostam) and review of pertinent clinical studies. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, **46**: 296-306.
- HINDEL, R. & FLEIGE, H. (1991): Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland-geogene und anthropogene Anteile.- *Forschungsbericht 10701001, UBA-FB91-020*, 137 S., Berlin.

- HOCELLA, M.F. (1990): Atomic Structure, Microtopography, Composition, and Reactivity of Mineral Surfaces.- In: HOCELLA, M.F. & WHITE, A.F. [eds.]: Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy, **23**: 177-260.
- HOFMANN, T. (1998): Kolloide und suspendierte Partikel – Herkunft, Transport und Relevanz von mobilen Festphasen im Hinblick auf die künstliche Wasseranreicherung.- Diss. Univ. Bremen; Bremen.
- HOLLEMAN, A.F. & WIBERG, E. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie. 920 S.; Berlin (de Gruyter).
- HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie.- 5. Aufl., 415 S.; Stuttgart (Enke).
- HONEYMAN, B.D. & SANTSCHI, P.H. (1988): Metals in the aquatic environment.- Environ. Sci. Technol., **22(8)**: 862-871.
- HUBER, L. & FRIMMEL, F.H. (1994): Zum Transportverhalten von Cadmium, Blei und Kupfer in ausgewählten mineralischen Phasen von Grundwasserleitern.- Vom Wasser, **83**: 9-21.
- ISENBECK, M. & MATTHESS, G. (1985): Schadstoffeinträge in den Boden und ihre Auswirkungen auf das Grundwasser.- Forsch. Raumentwicklung, **14**: 22-41; Bonn (BFA Landeskunde und Raumordnung).
- ISENBECK, M., SCHRÖTER, J., KRETSCHMER, W., MATTHESS, G., PEKDEGER, A. & SCHULZ, H.D. (1985): Die Problematik des Retardationskonzeptes- dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle.- Mayniana, **37**: 47-64; Kiel.
- ISENBECK-SCHRÖTER, M. (1995): Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen- Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Univ. Bremen, **67**: 182 S.; Bremen.
- JACOBASCH, H.J. & SCHURZ, J. (1998): Characterization of polymer surfaces by means of elektrokinetic measurements.- Progr. Colloid Polym. Sci., **77**: 40-48.

- JAMES, A.M. (1979): Electrophoresis of Particles in Suspension.- Surf. Colloid Sci., **11**:121-185.
- JAPENGA, J., DOLFING, J. & RÖMKENS, P.F.A.M. (1995): Contaminant mobilisation as influenced by dissolved organic carbon in the soil solution.- Annual report 1994, Research Institute for Agrobiolology and Soil Fertility (AB-DLO); Wageningen/Haren.
- KALBITZ, K. (1996): Untersuchungen zur Freisetzung der gelösten organischen Substanz des Bodens (DOM) und zum Einfluß der DOM auf die Mobilisierung ausgewählter Schadstoffe in Abhängigkeit von Boden und Standorteigenschaften.- Diss. Universität Halle-Wittenberg, 137 S.; Halle/Saale.
- KARI, F.G. & GIGER, W. (1995a): Modelling the photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetate in the river Glatt.- Environ. Sci. Technol., **29/11**: 2814-2827.
- KARI, F.G., HILGER, S. & CANONICA, S. (1995b): Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe(III)-EDTA: Implications of the environmental fate of EDTA in surface waters.- Environ. Sci. Technol., **29/4**: 1008-1017.
- KARICKHOFF, S.W. (1984): Organic Pollutant Sorption in Aquatic System.- J. Hydraul. Engin., **6**: 707-735.
- KÄSS, W. (1992): Geohydrologische Markierungstechnik.- Lehrbuch der Hydrologie, **9**: 324-353; Berlin (Gebrüder Borntraeger).
- KEPPLER, J. & BRÜMMER, G.W. (1997): Schwermetall-Bindungsformen in Böden und ihre Veränderung über die Zeit- Ergebnisse eines Inkubationsversuches.- Mitt. Dt. Bodenk. Ges., **85/I**: 255-258.
- KEPPLER, J. & BRÜMMER, G.W. (1998): Zur Kinetik der Sorption von Schwermetallen an Bodenkomponenten. II. Sorptions- und Diffusionsprozesse in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes.- Mitt. Dt. Bodenk. Ges., **88**: 191-194.

- KIM, J.I., BUCKAU, G., KLENZE, R., RHEE, D.S. & WIMMER, H. (1991): Characterization and complexation of humic acids.- CEC-Report, EUR 13181: 111 p.; Luxembourg.
- KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D. & LAZIK, D. (1994): A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta*, **66-67**: 165-171.
- KINZELBACH, W. (1986): *Groundwater Modelling.- An introduction with sample programs in Basic*. 333 p.; Amsterdam (Elsevier).
- KINZELBACH, W. (1992): *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser.- 2. Aufl.*, 343 S.; München (Oldenbourg).
- KINZELBACH, W., SCHÄFER, W. & HERZER, J. (1992): *Modellierung des großräumigen Schadstofftransports unter Berücksichtigung von Adsorption und chemischen Reaktionen.- In: KOBUS, H. [Hrsg.] (1992): Schadstoffe im Grundwasser- Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser. DFG, 1: 480 S.; Weinheim (VCH)*.
- KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG (1989): *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.- Fachgruppe Wasserchemie, NAW, DIN, 3, Losebl.; (VCH)*.
- KLOKE, A. (1989): *Zur Problematik und Begründung von Schwellenwerten für Schwermetalle in Böden.- In: BEHRENS, D. & WIESNER, J. [Hrsg.]: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden. DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, 81 S.; Frankfurt a. Main (DECHEMA)*.
- KLOTZ, D. (1973): *Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- Z. Deutsch. Geol. Ges., 124: 523-533; Hannover*.
- KLOTZ, D. & MOSER, H. (1974): *Hydrodynamic dispersion as aquifer characteristic. Model experiments with radioactive tracer. In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology.- Proc. Symp. Vienna, 11.-15. March, II: 341-355; Wien (IAEA)*.

- KLOTZ, D. (1979): Säulenversuche zur Bestimmung von bodenphysikalischen Kenngrößen bei wassergesättigtem Fließen.- GSF-Bericht **R 189**: 27 S.; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KLOTZ, D. (1982): Abhängigkeit der longitudinalen Dispersion von Parametern des Grundwassers und des Grundwasserleiters.- GSF-Bericht **R 290/24**: 309 S.; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KLOTZ, D., MALOSZEWSKI, P. & MOSER, H. (1988): Mathematical Modeling of Radioactive Tracer Migration in Water Flowing through Saturated Porous Media.- Radiochim. Acta **44/45**: 373-379.
- KLOTZ, D. (1992): Erfahrung mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration.- GSF- Bericht **7/91**: 118 S., Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KLOTZ, D., LANG, H., HARTMANN, A. & ZEH, P. (1997): Der partikelgetragene Schadstofftransport in Aquiferen.- In: SEILER, K.-P [Hrsg.]: Untersuchungsergebnisse zu Erfassung und Expositionsbewertung der Auswirkungen der Uferfiltration auf Grundwasser. GSF-Bericht **03/97**: 81-98.
- KLOTZ, D. (1998): Laboruntersuchungen zur Migration von Kupfer bei wassergesättigtem Fließen.- GSF-JB 1997 des Instituts für Hydrologie: 62-67; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KLOTZ, D. (1999): Laboruntersuchungen zur Migration von Antimon.- GSF-JB 1998 des Instituts für Hydrologie: 95-102; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KLOTZ, D. [Hrsg.] (2001): Untersuchungen zum huminstoffgetragenen Schwermetall-Transport im unterirdischen Wasser – durchgeführt am Beispiel des Europiums.- GSF-Bericht **13/01** des Instituts für Hydrologie: 195 S.; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- KOBUS, H., SCHÄFER, G., SPTIZ, K. & HERR, M. (1992): Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung.- In: KOBUS, H. [Hrsg.] (1992): Schadstoffe im Grundwasser, Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser. DFG , **1**: 17-81; Weinheim (VCH).

- KÖNIG, N. (1985): Molekülgrößenverteilung, Komplexierungs- und Adsorptionsverhalten natürlicher organischer Substanzen eines Waldbodens und ihr Einfluß auf die Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung.- Mitt. Dt. Bodenk. Ges., **43/1**: 383-388.
- KORTE, F. [Hrsg.] (1992): Lehrbuch der Ökologischen Chemie.- 372 S.; Stuttgart (Thieme).
- KREYSZIG, E. (1965): Statistische Methoden und ihre Anwendungen.- 422 S.; Göttingen (Vandenhoeck & Ruprecht).
- LABO- Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft „Bodenschutz“ (1996): Anforderungen an die Verwertung von kultivierbarem Bodenmaterial – Technische Regeln.- 44 S.
- LAGA- Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft „Abfall“ (1995): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen – Technische Regeln.- Mitteil. LAGA **20/1**; Berlin.
- LAHM, B. (1996): Untersuchung der Sorption und Verlagerung von Terbutylazin an verschiedenen Böden.- Hohenheimer Bodenkundl. Hefte, **32**: 164 S.; Stuttgart.
- LANG, H. & AMME, M. (1998): Zur Migration von Silicat-Kolloiden durch natürliche Sande.- GSF-Bericht **2/99**: 89-95; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- LANGMUIR, I. (1918): The adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica and platinum.- J. Am. Chem. Soc., **40**: 1361-1403.
- LAWA- Länder-Arbeitsgemeinschaft „Wasser“ Arbeitskreis „Zielvorgaben“ (1996): Länderberichte über die Erprobung der vorläufigen Zielvorgaben für Schwermetalle.
- LAWRENCE, T., SEIN, J.R., VARNUM, J.M. & JANSEN, S.A. (1999): Conformational modeling in a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer.- Environ. Sci. Technol., **33/4**: 546-552.

- LEE, F.G. (1975): Role of hydrous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment.- In: KRENKEL, P.A. [ed.]: Heavy Metals in the Aquatic Environment. Proceedings of International Conference held in Nashville, 137-147; Oxford (Pergamon).
- LEENHEER, J.A., MALCOLM, R.L., MC KINLEY, P.W. & ECCLES, L.A. (1974): Occurrence of dissolved organic carbon in selected groundwater samples in the United States.- U.S. Geol. Surv. J. Res., **2**: 361-369.
- LENDÄ, A. & ZUBER, A. (1970): Tracer dispersion in groundwater experiments.- Isotope Hydrology. IAEA, 619-641; Wien.
- LEWANDOWSKI, J., LEITSCHUH, S. & KOß, V. (1997): Schadstoffe im Boden.- 339 S.; Berlin (Springer).
- LEWIS, G.N. & RANDALL, M. (1921): The activity coefficient of strong electrolytes.- J. Amer. Chem. Soc., **43**: 1112-1154.
- LINTSCHINGER, J., KOCH, I., SERVES, S., FELDMANN, J. & CULLEN, W.R. (1997): Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection.- Fresenius J. Anal. Chem., **359**: 484-491.
- LINTSCHINGER, J., MICHALKE, B., SCHULTE-HOSTEDE, S. & SCHRAMEL, P. (1998): Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity.- Intern. J. Environ. Anal. Chem., **72**: 11-25.
- LORENZ, J. (1997): Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase.- Diss. TH-Karlsruhe, 181 S.; Karlsruhe.
- LUCKNER, L. & SCHESTAKOW, W.M. (1991): Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone.- VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 243 p.; Florida (Lewis Publishers).

- LYCLEMA, J. (1991): Fundamentals of Interface and Colloid Science.- 456 p.; London (Academic Press).
- MALOSZEWSKI, P. (1981): Computerprogramm FIELD für die Berechnung der Dispersion und der effektiven Porosität in geschichteten porösen Medien.- GSF-Bericht **R 269**: 33 S.; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MALOSZEWSKI, P. (1990): Mathematical modelling of tracer behaviour in short-term experiments.- Water Resour. Res., **26/7**: 1517-1528.
- MALOSZEWSKI, P. (1997a): Programm KLUTE (Version for constant Q + decay); Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MALOSZEWSKI, P. (1997b): Programm KLUTE-STEP (Version for Step fun.); Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MALOSZEWSKI, P. & HENDRY, J. (1997): Mathematische Modellierung des Transports von *Klebsiella Oxytoca* und *PR1* im wassergesättigten porösen Sand bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten.- GSF-JB 1997 des Institutes für Hydrologie: 142-150; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MALOSZEWSKI, P. & KLOTZ, D. (2002a): Die mathematische Modellierung der Migration ausgewählter Bakterien.- GSF-JB 2001 des Institutes für Hydrologie: 39-45; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MALOSZEWSKI, P. & KLOTZ, D. (2002b): VORAB-Modellierung des Ausbreitungsverhaltens von speziellen organischen und anorganischen Schadstoffen in Sand-Lysimetern (Standort Hipoltstein) für das BMBF-Projekt „Sickerwasserprognose“.- GSF-JB 2001 des Institutes für Hydrologie: 142-154; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MANNING, B.A. & GOLDBERG, S. (1997): Arsenic (III) and Arsenic (V) Adsorption on three California soils.- Soil Sci., **162**: 886-895.
- MATTHES, S. (1990): Mineralogie.- 3. Aufl., 448 S.; Berlin (Springer).

- MATTHESS, G. (1984): The role of natural organics on water interaction with soil rock.- IAHS Publication, **150**: 11-21.
- MATTHESS, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie.- 2. Aufl., 498 S.; Berlin (Gebr. Borntraeger).
- MATTHESS, G., FRIMMEL, F.H., HIRSCH, P., SCHULZ, H.D. & USDOWSKI, E. [eds.] (1992): Progress in Hydrogeochemistry: Organics, carbonate systems, silicate systems, microbiology, models.- 554 S., Berlin (Springer).
- MC CARTHY, J.F., WILLIAMS, T.M., LIANG, L., JARDINE, P.M., JOLLEY, L.W., TAYLOR, D.L., PALUMBO, A.V. & COOPER, L.W. (1993): Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer.- Environ. Sci. Technol., **27/4**: 667-676.
- MC LAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. (1973): Studies on Soil Copper. II. The specific Adsorption of Copper by Soils.- J. Soil Sci., **24/4**: 443-452.
- MC MAHON, P.B. & CHAPPELLE, F.H (1991): Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry.- Nature, **349**: 233-235.
- MEANS, J.L., CUCAK, T. & CREBAR, D.A. (1980): Relative Degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications.- Environ. Poll., **1/B**: 45-60.
- MEHLICH, A. (1948): Determination of cation and anion exchange properties of soils.- Soil Sci., **60**: 429-446; Baltimore.
- MELCHIOR, C. & BASSETT, R. (1990): Chemical Modeling of Aqueous Systems II.- ACS Symposium, Amer. Chem. Soc., **416**: 521 p.; Washington, DC.
- MERCK (2001): Laborkatalog Merck- Chemikalien und Reagenzien.- 1360 S; Darmstadt (Merck eurolab).
- MERIAN, E. (1984): Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. 1. Aufl., 629 S.; Weinheim (VCH).

- MERZ, W., METZGER, J.W. & TWACHTMANN, U. (1996): Schwermetallbilanz einer Kläranlage – Untersuchungen zum Einfluß des Komplexbildners EDTA auf den Stofffluß von partikulär gebundenen sowie gelösten Schwermetallionen.- Abschlußbericht, 33 S.; Stuttgart.
- MONTERO, J.P., MUÑOZ, J.F., ABELIUK, R. & VAUCLIN, M. (1994): A Solute Transport Model for the Acid Leaching of Copper in Soil Columns.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**: 678-686.
- MORTENSEN, J.L. (1963): Complexing of Metals by Soil Organic Matter.- *Soil Sci. Soc. Am. J. Proc.*, **27**: 179-786.
- MÜLLER, J. (1998a): Migration und Remobilisation (EDTA) von Kupfer und Nickel in quartären Kiesen und tertiären Sanden.- GSF-JB 1997 des Instituts für Hydrologie: 68-77; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MÜLLER, J. (1998b): Bindungsform und Mobilität von Schwermetallen aus Pyritabbränden- Ein Vergleich von sequentieller Extraktion und Langzeit-Elutionsexperimenten.- GSF-JB 1997 des Instituts für Hydrologie: 78-97; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- MÜLLER, J. & SEILER, K.-P. (2001): The role of DOC and EDTA on the remobilization of heavy metals in carbonate groundwater.- In: SEILER, K.-P. & WOHNLICH, S. [eds.]: *New Approaches Characterizing Groundwater Flow*. **1**: 149-152; Lisse (Balkema).
- MÜLLER, S. (2000): Technikums- und Freilandversuche zur Charakterisierung der gelösten und kolloidgebundenen Migrationsprozesse von Kontaminanten in natürlichen Grundwassersystemen.- Diss. TU-München, 224 S; München.
- MURPHY, E.M., ZACHARA, J.M., SMITH, S.C. & PHILLIPS, J.L. (1992): The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding.- *Sci. Tot. Environ.*, **117/118**: 413-423.

- NIEDERLÄNDISCHE LISTE (1996): Zur Beurteilung von Konzentrationen verschiedener Stoffe im Boden und Grundwasser für die Nutzungsformen Wohngebiete und Trinkwassergewinnungsgebiete.- "Sondergutachten Altlasten" des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, Drucksache 11/6191, 46 S.
- NORDSTROM, D.K. & MUÑOZ, J.L. (1986): Geochemical Thermodynamics.- 467 p.; Palo Alto (Blackwell Scientific Publications).
- NYFFLER, U.P., LI, Y.-H. & SANTSCHI, P.H. (1984): A kinetic approach to describe trace element distribution between particles and solution in natural aquatic systems.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1513-1522.
- PAPÉLIS, C., HAYES, K. & LECKIE, J. (1988): HYDRAQL: A Program for the Computation of the Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch systems including Surface Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface.- Techn. Report **306**, Dept. of Civil Engineering, 130 p.; Stanford.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C. & PLUMMER, L.N. (1990): PHREEQE- a computer program for geochemical calculations.- U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rep.: **80-96**: 195 p.; Washington D.C.
- PARKHURST, D.L. (1995): User's Guide to PHREEQC (version 2) - A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations.- U.S. Geol. Surv. Wat. Res. Invest. Report 95-4227, 143 p.; Lakewood.
- PARKS, G.A. (1962): The zero point of charge of oxides.- *J. Phys. Chem.*, **66**: 967-973.
- PARKS, G.A. (1965): The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydro complex systems.- *Chem. Rev.*, **65**: 177-198.
- PARKS, G.A. (1990): Surface Energy and Adsorption at Mineral-Water Interfaces.- *Reviews in Mineralogy*, **23**: 133-175.

- PILARSKI J., WALLER P. & PICKERING W. (1995): Sorption of antimony species by humic acid.- *Wat. Air Soil and Pol.*, **84**: 51-59.
- PIPER, A.M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis.- *Trans. Am. Geophys. Union*, **25**: 914 p.
- PRÜEB, A. (1994): Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden.- In: ROSENKRANZ, D., EINSELE, G., HARREß, H.-M. & BACHMANN, G.: *Handbuch Bodenschutz*, **1/Kennziffer 3600**: 1-59; Berlin (E. Schmidt).
- RAHMEN-ABWASSER VWV (1996): Allgemeine Rahmen- Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer.- *GMBI*, 729 S.
- RASHID, M.A. (1971): Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals.- *Soil Sci.*, 298-306.
- RELYEA, J. (1979): Waste Isolation Safety Assessment Program Task 4 – Third Contractor Information Meeting, PNL-SA-8571, **II**: 392 p.; Seattle.
- RENNER, E. (1970): *Mathematisch-statistische Methoden in der praktischen Anwendung*.- 116 S.; Berlin (Paul Parey).
- RODDA, D.P., JOHNSON, B.B. & WELLS, J.D. (1993): The Effect of Temperature and pH on the Adsorption of Copper (II), Lead (II) and Zinc (II) onto Goethite.- *J. Colloid Interface Sci.*, **161**: 57-62.
- RÖMPP, H. (1989): *Chemielexikon- A-C und H-L*.- 216-217 und 2405-2408; Stuttgart (Thieme).
- ROSENKRANZ, D., EINSELE, G., HARREß, H.-M. & BACHMANN, G. (1988): *Handbuch Bodenschutz*, Kennziffer **1530**; Berlin (E. Schmidt).

- RUPPERT, H. (1987): Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns.- BayGLA-Fachberichte, **2**: 97 S., München (BayGLA).
- RUPPERT, H. & JONECK, M. (1988): Anthropogene Schwermetallanreicherungen in bayerischen Böden vor dem Hintergrund der natürlichen Grundgehalte.- Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, **54**: 60 S.; München (BayGLA).
- RUSSEL, W.B., SAVILLE, D.A. & SCHOWALTER, W.R. (1989): Colloidal Dispersions.- New York (Cambridge Univ. Press).
- SACHS, L. (1984): Angewandte Statistik.- 6. Aufl., 552 S.; Berlin (Springer).
- SCHACHTSCHABEL, P. (1940): Untersuchungen über die Sorption der Tonmineralien und organischen Bodenkolloide, und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption im Boden.- Koll.-Beih., **51/5-7**: 200-276.
- SCHÄFER, T. (1989): Mobiler Feststofftransport bei der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung.- Diss. Univ. Mainz, 143 S.; Göttingen (Cuvillier).
- SCHIEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. 13. Aufl., 442 S; Stuttgart (Enke).
- SCHIEDEGGER, A.E. (1960): The Physics of Flow through Porous Media.- 318 p.; Toronto (Univ. of Toronto Press).
- SCHIEDEGGER, A.E. (1961): General theory of dispersion in porous media.- J. Geophys. Res., **66/10**: 3273 p.
- SCHIMETSCHKE, J. (1997): Die Umweltrelevanz von Pyritabbränden für das unterirdische Wasser im Raum Kehlheim.- Diss. LMU-München, 177 S.; München.
- SCHLEGEL, H.G. (1985): Allgemeine Mikrobiologie.- 6. Aufl., 517 S.; Stuttgart (Thieme).

- SCHMIDT-KALER, H. (1987): Geologische Karte von Bayern im Maßstab 1 : 25.000. Erläuterungen zum Blatt Nr. 6933 Thalmässing: 19-21; München (BayGLA).
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. [eds.] (1978): Soil organic matter.- Developments in soil science, **8**: 319 p.; Amsterdam (Elsevier).
- SCHÖNWIESE, C.D. (1992): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. 2. Aufl., 231 S.; Berlin (Gebrüder Borntraeger).
- SCHROEDER, D. (1992): Bodenkunde in Stichworten.- 175 S.; Berlin (Hirt).
- SCHRÖTER, J. (1983): Der Einfluß von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität.- Diss. Univ. Kiel, 152 S.; Kiel.
- SCHWEDT, G.K. (1983): Bindungsformen chemischer Elemente in Bio- und Umweltmaterialien- Teil 3: Zur Mobilität von Elementen in Böden und Sedimenten.- CLB- 34, **10**: 455-458; Frankfurt.
- SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1981): Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns.- J. Hydrol., **50**: 1-33.
- SCHWEINGRUBER, M. (1981): Assessment of Solubility and Speciation of U, Pu, Np, and Th in Natural Groundwaters: Theory, Thermodynamic Data, and primary Applications.- EIR Report No 449, Nagra Technical Report NTB-81-13, 114 p.; Wuerenlingen/Switzerland.
- SEILER, K.-P. (1973): Durchlässigkeit, Porosität und Kornverteilung quartärer Kies - Sand-Ablagerungen des bayerischen Alpenvorlands.- GWF, Wasser, Abwasser, **114**: 353-400; München (Oldenburg).
- SEILER, K.-P. (1985): Results of field experiments on hydrodynamic dispersion in Quaternary gravels of southern Germany.- Proc. on Scientific Basis of Water Res. Management, **153**: 351-360; Jerusalem.

- SEILER, K.-P. (1993): Porengrößenverteilung in quartären Kiesen.- GSF-JB 1993 des Institutes für Hydrologie, 161-168; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- SEILER, K.-P. (1995): Verhalten und Transport von Schadstoffen im Grundwasser.- In: GLÄBER, W., MEYER, D.E. & WOHNLICH, S. [Hrsg.]: Handbuch für die Umweltsanierung. 24-32; Berlin (Ernst & Sohn).
- SEILER, K.- P. (1996): Transport und Immobilisierung von Huminsäuren in quartären und tertiären Lockergesteinen.- GSF-JB 1991 des Institutes für Hydrologie, 214-224; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- SEILER, K.-P. (1997): Die Umweltrelevanz des Stoffaustrages von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischem Wasser des Industriestandortes Kehlheim.- Endbericht, I: 101 S., Neuherberg.
- SELIM, H.M. & AMACHER, M.C. (1988): A second-order kinetic approach for modeling solute retention and transport in soils.- Wat. Resour. Res., **24**: 2061-2075.
- SERPAUD, B., AL-SHUKRY, R., CASTEIGNAU, M. & MATEIJKA, G. (1994): Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment.- Revue Sci. de l'Eau, **7/4**: 343-365.
- SHARMA, M. & PATEL, K.S. (1993): Determination and Speciation of Antimony in Waters.- Intern. J. Anal. Chem., **50**: 63-71.
- SHUMAN, L.M. & HARGROVE, W.L. (1985): Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions.- Soil Sci. Soc. Am. J., **49**: 1117-1121.
- SIEFERT, R.L., JOHANSEN, A.M. & HOFFMANN, M.R. (1998): Measurements of trace metal (Fe, Cu, Mn, Cr) oxidation states in fog and stratus clouds.- J. Air Waste Management Assoc., **48**: 128-143.

- SIEGER, R. (1993): Modellierung des Schwermetalltransportes in porösen Medien unter Ankopplung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermodynamischer Gleichgewichte.- Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Univ. Bremen, **40**: 158 S.; Bremen.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1996): Aquatische Chemie.- 495 S.; Stuttgart (Teubner).
- SILLANPÄÄ, M. & OIKARI, A. (1996): Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay.- Chemosphere, **32**: 1485-1497.
- SONTHEIMER, H., FRICK, B., FETTIG, J., HÖRNER, G., HUBELE, C. & ZIMMER, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung.- DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Univ. Karlsruhe (TH), 337 S.; Karlsruhe.
- SPOSITO, G. & MATTIGOLD, S.V. (1980): GEOCHEM- A computer code for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Kearny Foundation of soil science, University California; Riverside.
- SPOSITO, G. (1982): On the use of Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena.- Soil Sci. Soc. Am. J., **46**: 1147-1152.
- STERN, O. (1924): Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht.- Z. Elektrochem., **30**: 508-516; Weinheim.
- STRÄHLE, J. & SCHWEDA, E. (1995): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie.- 14. Aufl., 704 S.; Stuttgart (Hirzel).
- STUMM, W. (1987): Aquatic Surface chemistry-chemical processes at the particle-water-interface.- 780 p.; New York (Wiley & Sons).
- STUMM, W. (1993): Aquatic colloids as chemical reactants surface structure and reactivity.- Colloids and Surfaces, **73**: 1-18.

- STUMM, W. & MORGAN, J.J (1996): Aquatic chemistry.- 583 p.; New York (Wiley & Sons).
- STUMPF, M., TERNES, T.A., SCHUPPERT, B., HABERER, K., HOFFMANN, K. & ORTNER, H.M. (1996): Sorption und Abbau von NTA, EDTA und DTPA während der Bodenpassage.- Vom Wasser, **86**: 157-171.
- SURDAM, R.C., CROSSEY, L.J., HAGAN, E.S. & HAESLER, H.P. (1989): Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis.- Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., **73**: 1-23.
- SVENSSON, U. (1992): Die Lösungs- und Abscheidungskinetik natürlicher Calcitminerale in wässrigen CO₂-Lösungen nahe dem Gleichgewicht.- Diss. Univ. Bremen, 112 pp.; Bremen.
- SVERJENSKY, D.A. (1993): Physical surface-complexation models for sorption at the mineral-water interface.- Nature, **364**: 776-780.
- SVERJENSKY, D.A. & SAHAI, N. (1996): Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water.- Geochim. Cosmochim. Acta, **60**: 3773-3797.
- TAYLOR, T. (1989): Zum Transportverhalten der Schwermetalle Cadmium, Chrom, Kupfer und Zink in ausgewählten Böden und Sanden.- Diss. Christian-Albrechts-Universität Kiel, 90 S.; Kiel.
- THANABALSINGAM, P. & PICKERING, W.F. (1990): Specific sorption of antimony (III) by the hydrous oxides of Mn, Fe and Al.- Wat., Air and Soil Poll., **49**: 175-185.
- THIELEN, H., BODES, H., LORENZ, I. & KLAMBERG, H. (1984): Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen und Metallionen in wässrigen Systemen.- In: UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, A. [Hrsg.]- Proc. Int. Symp. „RIZA“, **2**: 597-598; München.
- THURMAN, E.M. (1985): Organic Geochemistry of Natural Waters.- **1**: 497 S.; Dordrecht/Niederlande (M. Nijhoff/Dr. W.J. Publishers).

- TITIUNOWA, F.J. (1976): Fizyko- chemiczne procesy w podziemnych wodach. Wzajemność z antropogennymi factorami.- Jzd. Nauka, 125 S.
- TRUESDUELL, A.H. & JONES, B.J. (1974): WATEQUE- a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters.- J. Resear., **2**: 233-248.
- TVO (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe.- In: AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., LANGE-ASSCHENFELDT, H. & STEUER, W. (1991): Die TrinkwV vom 05.12. 1990: 2612 S., ber. 1991: 227 S., 1993: 278 S., 1998: 699 S.; Berlin (Erich Schmidt).
- TVO (2003): Die neue Trinkwasserverordnung. Konsequenzen für Unternehmen, Behörden und Marktpartner.- In: Energie, Wasser & Entsorgung (2001), 2. Aufl., 58-60; Darmstadt (GIT).
- VEHLOW, J., BIRNBAUM, L. & KÖPPEL, W. (1997): Arsen und Antimon in der Abfallverbrennung.- Abfallwirtschaftsjournal, **3/97**: 9-19.
- VINK, B. (1996): Stability relations of Antimony compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams.- Chem. Geol., **130**: 21-30.
- VON LÜHRTE, R., HAMER, K. & ISENBECK-SCHRÖTER, M. (1994): Das Transportverhalten von Cadmium und Kupfer in Grundwasserleitersanden unter Berücksichtigung von Karbonatgleichgewichten. In: MATSCHULLAT, J. & MÜLLER, G. [Hrsg.]: Geowissenschaften und Umwelt. 129-134; Berlin (Springer).
- VUCETA, J. & MORGAN, J.J. (1978): Chemical modelling of trace metals in fresh water: Role of complexation and adsorption.- Environ. Sci. & Technol., **12**: 1302-1309.
- WARWICK, P., ZHAO, R., HIGGO, J.J.W., SMITH, B. & WILLIAMS, G.M. (1993): The mobility and stability of iodine-humic and iodine-humic and iodine-fulvic complexes through sand.- Sci. Tot. Environ., **130**: 459-465.
- WEDEPOL, K.H. [ed.] (1978): Handbook of Geochemistry.- **1/II**: Losebl.; Berlin (Springer).

- WEINER, B.B., TSCHARNUTER, W.W. & FAIRHURST, D. (1996): Zeta Potential a new Approach. Firmenschrift Brookhaven Instruments Germany; Herrsching/München.
- WEIB, J. (1999): Ionenchromatographie.- 2. Aufl., 475 S.; Weinheim (VCH).
- WOHNLICH, S. (1998): Grundwasser als Ressource.- In: BAYER. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN [Hrsg.]: Wie gefährdet ist unser Trinkwasser? Grundwasser-Nutzung und Belastung.- Rundgespräche der Kommission für Ökologie. **14**: 15-27; München (F. Pfeil).
- WOLF, M., TEICHMANN, G., HERTKORN, N., SCHMITT, P., FISCHER, M., JURRAT, D. & SEILER, K.-P. (1996): Isolierung und Charakterisierung von aquatischen Huminstoffen aus einem Torfstich im Dachauer Moos.- GSF-JB 1995 des Institutes für Hydrologie, 187-198; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- WOLF, M., TEICHMANN, G., PELLER, E., HOQUE, E., SZYMCZAK, W. & SCHIMMACK, W. (1999a): Konditionelle Stabilitätskonstanten von Cu(II)-Fulvin-Säurekomplexen verschiedener Herkunft.- GSF-JB des Institutes für Hydrologie, 92-99; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- WOLF, M., TEICHMANN, G., PELLER, E., HOQUE, E., SZYMCZAK, W. & SCHIMMACK, W. (1999b): Copper speciation in aqueous solutions of fulvic acid and related molecular weight distributions.- *Fres. J. Anal. Chem.*, **363**: 596-599.
- WOLF, M., BUCKAU, G., GECKEIS, H., MANGH TANG, N., HOQUE, E., SCYMCZAK, W. & KIM, J.I. (2001): Aspects of measurement of the hydrodynamic size and molecular mass distribution of humic and fulvic acids.- In: GHABBOUR, E.A. & DAVIES, G. [eds.]: Humic Substances: Structures, Models and Functions. Royal Soc. Chem., 51-61.
- XUE, H., SIGG, L. & KARI, F.G. (1995): Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water.- *Amer. Chem. Soc.*, **29**: 59-68.

- ZAHN, M.T. (1988): Die Ausbreitung von Schwermetallen und Anionen im Grundwasser der quartären Kiese aus dem Raum München (Dornach).- Ergebnisse von Labor- und Geländeversuchen.- GSF-Berichte **26/88**: 143 S.; Neuherberg (GSF-Forschungszentrum).
- ZAPOROZEK, A. (1981): Groundwater pollution and its sources.- Geol. J., **5**: 457-471.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden.- Mitt. der Dtsch. Bodenkundl. Ges., **59/1**, 505-510.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G.W. (1991): Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden.- BMFT-Verbundvorhaben Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. In: Berichte aus der Ökologischen Forschung. **6**: 62-91; Jülich.
- ZEIEN, H. (1991): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion.- Mitt. Dt. Bodenk. Ges., **66/I**: 439-442.
- ZEIEN, H. (1995): Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden.- Bonner Bodenk. Abh., **17**: 284 S.

ANHANG

A BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHUNGSMETHODEN

A 1 Sedimentologische Untersuchungsparameter

Als erstes soll auf die Entnahme der natürlichen Sedimentproben für die Langzeitversuche in den Säulen sowie auf deren Vorbehandlung eingegangen werden und anschließend daran auf die verschiedenen Untersuchungsmethoden, die zur Bestimmung der physikalischen Parameter notwendig sind.

A 1.1 Entnahme der Aquifersedimentproben

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Pufferkapazitäten und ihrer wasserwirtschaftlichen Relevanz wurden vier Typlokalitäten in Südbayern zur Probenahme ausgewählt. Die Standorte der drei natürlichen Aquifersedimente und des „inerten“ Referenzmaterials, die zeitlichen Intervalle der Probennahme sowie -konditionierung werden in Kap. 4 und FOHRMANN (2000, 2001) detailliert beschrieben.

Die Entnahme einer repräsentativen Probe für die Säulenfüllung verschiedener Aquifertypen erfolgte nach DIN 4021 (1971) und DIN 4022 (1987). Das Probenmaterial für den Quartären Kies stammt aus einer Kiesgrube in Feldkirchen, für den Tertiären Sand aus sieben Bohrungen aus den Teufen 16-25 m und für den Dogger-Sand aus einer Verwitterungsdecke bei Thalmässing. Der „inerte“ Quarzsand kommt aus einem Kieswerk in der Oberpfalz. Es wurde die dreifache Menge der Probenvolumina, die jeweils für die Säulenversuche benötigt wurden, entnommen, vermischt und durch die Methode des Viertels homogenisiert. Beim Quartären Kies wurde zusätzlich noch das Überkorn größer 2 cm abgesiebt, um Randeffekte zu minimieren.

A 1.2 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Sedimente wurde nach DIN 18 123 (1983) bestimmt. Um einen Verlust der Feinbestandteile beim Quartären Kies zu verhindern, erfolgte die Probenahme

oberhalb des Grundwasserspiegels. Die Nass-Siebung wurde anhand von acht Sieben verschiedener Maschenweite im Bereich zwischen 0,063 und 63 mm durchgeführt. Daraus lassen sich die Korngrößen des 10., 25. und 60. Perzentilwertes ableiten. Aus ihnen errechnet sich der Durchlässigkeitsbeiwert nach HAZEN (1892) und SEILER (1973).

A 1.3 Bestimmung der spezifischen Gesteinsdichte

Nach DIN 18 124 (1973) wurde die spezifische Dichte der vier verwendeten Aquifersedimente durch das Kapillar-Pyknometer ermittelt. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen durchgeführt und daraus Mittelwerte gebildet. Die Ergebnisse hierzu sind in Tab. 1 (Kap. 4) dargestellt.

A 1.4 Bestimmung der Lagerungsparameter

Die hier für die Säulenversuche verwendeten Aquifermaterialien sind nichtbindige Lockersedimente mit Einzelkorngefügen. Die Kennzeichnung des Porenraumes erfolgt durch die totale Porosität n und wird nach KLOTZ (1992) folgendermaßen definiert (Gl. A1):

$$n = \frac{V_p}{V_g} = \frac{V_g - V_f}{V_g} \quad (\text{Gl. A1})$$

mit	V_p	: Gesamtporenvolumen	$[\text{cm}^3]$
	V_f	: Feststoffvolumen	$[\text{cm}^3]$
	V_g	: Gesamtvolumen	$[\text{cm}^3]$

Die Gesamtporosität n und die Lagerungsdichte γ wurden aus der für den jeweiligen Säuleneinbau verbrauchten Menge an Probenmaterial und dem Säulenvolumen von 17.700 cm^3 berechnet. Der Anhang C gibt hierzu einen ausführlichen Überblick der spezifischen Säulenfüllungen.

Die Beurteilung der Lagerungsdichte nichtbindiger Lockersedimente erfolgt durch die Trockenraumdichte γ gemäß der Gleichung A2:

$$\gamma = \frac{m}{V_g} \quad (\text{Gl. A2})$$

mit m : Masse des trockenen Sediments [kg]

A 1.5 Bestimmung der hydraulischen Parameter

Die effektive Porosität n_{eff} wurde im Tracerversuch mit tritiiertem Wasser (1 mL Injektionsmenge und $5\mu\text{Ci } ^3\text{H/mL}$ Aktivität) folgendermaßen berechnet (Gl. A3):

$$n_{\text{eff}} = \frac{v_f}{v_a} \quad (\text{Gl. A3})$$

mit v_f : Filtergeschwindigkeit [m · s⁻¹]

v_a : Abstandsgeschwindigkeit [m · s⁻¹]

Der Fehlerbereich der effektiven Porosität n_{eff} kann nach KLOTZ (mündl. Mitteilung) mit $\pm 0,014$ angegeben werden.

Die für die Säulenversuche eingestellte Filtergeschwindigkeit wurde gemäß Gleichung A4 berechnet und aus dem Verhältnis der Säulenlänge L und der Fließzeit t des Tracers zwischen Eingabe- und Nachweispunkt bestimmt. Die Filtergeschwindigkeit lässt sich aus dem Verhältnis des Durchflusses Q [m³ · s⁻¹] und des Durchflussquerschnitts F [m²] beschreiben:

$$v_f = \frac{Q}{F} \quad (\text{Gl. A4})$$

Die eingestellten Geschwindigkeiten während der gesamten Versuchsdauer der Säulenversuche sind in Tab. 7 zusammengefasst.

A 1.6 Bestimmung der Kationen-Austauschkapazität

Die Kationen-Austauschkapazität (KAK) wird als Summenparameter für die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze für Kationen an der Sedimentoberfläche definiert. Sie gibt die Summe der dort austauschbaren Kationen (einschließlich des dissoziationsfähigen Wasserstoffs) an. Ihre Höhe ist vom pH-Wert und der Zusammensetzung der verwendeten Austauschlösung abhängig und beschreibt die unspezifische Sorption. Hauptsächlich wird sie für die qualitative Abschätzung des Kationenbelages der Sedimentoberflächen herangezogen, die wiederum eine große Rolle bei Sorptionsprozessen im Falle des Schadstofftransports spielt. Ihre Bestimmung erfolgt nach der Methode von MEHLICH (MEHLICH 1948). Dabei wird die luftgetrocknete Sedimentprobe (5-20 g) vier Mal mit einer 0,1 M BaCl₂-Triäthanolamin-Lösung (V = 25 mL, pH-Wert 8,1) versetzt und der Austausch der Kationen (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ und H⁺) gemessen. Da die zu analysierenden Sedimentproben nur einen geringen geogenen Grundgehalt an Barium aufweisen, ist dieses Kation als Eintauschion für diese Methode besonders gut geeignet. Außerdem ist bei Barium ein vollständiger Austausch der anderen Ionen gewährleistet bedingt durch seine Stellung in der lyotropen Reihe (MEHLICH 1948). Die ausgetauschten Kationen in der Sammelprobe werden mit dem IC bzw. ICP-OES analysiert (Kap. 8.4.1, 8.4.2), die dann die gesamte Kationen-Austauschkapazität ergeben. Bei den gepufferten Sedimenten kann eine hohe Austauschbarkeit von Ca²⁺-Kationen festgestellt werden. Die ermittelten Ergebnisse für die vier eingesetzten Sedimente stehen in Tab. 7 und werden in Ladungs- bzw. Ionenäquivalent [mval] bezogen auf 100 g Sedimentmaterial angegeben. Da die Sedimentoberflächen generell in natürlichen pH-Bereichen negativ geladen sind (Kap. 3.2.3), dominiert die Kationen-Austauschkapazität gegenüber der Anionen-Austauschkapazität um ein Vielfaches. Aus diesem Grund wird die letztere nicht bestimmt.

A 2 Physikochemische Summenparameter

Die durchgeführten physikochemischen Messungen entsprechen den Empfehlungen des DVWK zu Umfang, Inhalt und Genauigkeitsanforderungen bei chemischen Grundwasseruntersuchungen (DVWK 1979).

Tab. A1: Physikochemische Messgrößen bei einer Raumtemperatur von 20°C nach DIN 38 404 (1984, Teil C4-C8) und DVWK (1989b).

Messgröße	Messgeräte	Einheit	Messfehler
pH-Wert (pH)	pH-Meter pH 196 (WTW), E 50-pH-Einstabmesskette Elektrode (WTW)	[-]	± 0,1
Leitfähigkeit (LF)	Konduktometer LF 196 (WTW), Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 96-1,5 (WTW)	[µS/cm]	≤ 0,5
Temperatur (T)	Konduktometer LF 196 (WTW), Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 96-1,5 (WTW)	[°C]	≤ 0,2
Redoxpotential (Eh)	pH-Meter pH 196 (WTW), Redox-Elektrode Pt 4805 (WTW)	[mV]	± 1
Sauerstoff-Gehalt (O ₂)	Oximeter OXI 197-S (WTW), Sonde Cell OX 325 (WTW)	[mg/L]	± 0,1

Verfahren:

Die physikochemischen Parameter pH-Wert (pH), Leitfähigkeit (LF), Temperatur (T), Redoxpotential (Eh) und Sauerstoff-Gehalt (O₂) (Tab. A1) charakterisieren pauschal die Wasserbeschaffenheit und wurden nach DIN 38 404 (1984, Teil C4-C8) bestimmt. Die ersten drei Messgrößen wurden in Durchflusszellen am Säulenausfluss bei konstantem Durchfluss gemessen, der Eh- und O₂-Gehalt im Säulenüberlauf der Anlage. Alle Messreihen wurden bei einer Raumtemperatur von ca. 22 °C durchgeführt. Um diese physikalischen Messgrößen kontinuierlich über die gesamte Versuchsphase ermitteln zu können, wurden sie mit einem Schreiber aufgezeichnet und anschließend digitalisiert. Die Fehlerbereiche der Messgeräte sind in Tab. A1 dargestellt.

A 3 Chemische Aufschlussverfahren

Bevor man die Sedimentproben anhand verschiedener Aufschlussverfahren untersucht, sind im Vorfeld mehrere Aufbereitungsschritte notwendig. Diese bestehen zunächst aus der Trocknung der aus der Säule ausgebauten Sedimentsproben, die hier bei 35 °C stattfindet, um Verluste leichtflüchtiger Schwermetalle, wie z. B. Hg zu vermeiden. Anschließend werden diese

auf eine Kornfraktion < 2 mm gesiebt, wobei davon ca. 35 g in einer Achatmühle auf die Korngröße von < 0,1 mm gemahlen werden. Erst jetzt kann das Probenmaterial für die drei folgenden Aufschlussarten eingesetzt werden.

A 3.1 Extraktion des säurelöslichen Anteils von Metallen mit Königswasser

Tab. A2: Geräteparameter für die Königswasseraufschlussapparatur.

Geräteparameter	Technische Daten
Kjeldal-Aufschlussapparatur mit Aufschlusskolben, Rückflusskühler, Adsorptionsgefäß und Glasscheidetrichter	Typ SMA 2.000, Fa. Gerhardt
Extraktionsmittel	Königswasser (HCl _{konz.} :HNO _{3 konz.} im Mischungsverhältnis 3:1)

Verfahren:

Zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Schwermetallen und Metalloiden wurde bei den Sedimentproben mit der Kornfraktion < 2 mm nach DIN 38 414-S7 (1983) ein Königswasseraufschluss durchgeführt (Tab. A2). Ziel bei der Bestimmung der „totalen Ionenkonzentration“ durch den Königswasserauszug ist es, die gebundene Spezies in ihrer Gesamtheit zu bestimmen. In der praktischen Durchführung wird die HCl_{konz.} und HNO_{3konz.} im Verhältnis 3:1 tropfenweise der Sedimentprobe zugeführt (Aufschluss). Besondere Vorsicht ist bei den carbonathaltigen Proben geboten, da es durch die CO₂-Entwicklung zu heftigen exothermen Reaktionen in der Aufschlussapparatur kommen kann. Die dabei entstehenden leicht flüchtigen Metalle werden im HNO_{3konz.}-gefüllten Adsorptionsgefäß aufgefangen. Zur Kontrolle wird nach jeder fünften aufgeschlossenen Feststoffprobe ein Blindversuch gemacht. Nach dem Aufschlussverfahren werden die extrahierten Proben durch ein Membranfilter der Porengröße 0,45 µm aus Teflon geleitet und damit vom Königswasser getrennt. Danach werden die verschiedenen Schwermetallkonzentrationen elementspezifisch mit der ICP-OES (Kap. A) analysiert und auf die Trockenmasse gemäß DIN 38 414-S2 (1985) berechnet. Abweichend hiervon wurden die Proben nicht im Exsikkator abgekühlt.

Auch der geogene Hintergrund der Sedimentproben wurde anhand des Königswasseraufschlusses bestimmt, um den genauen Schwermetalleintrag durch die Transportversuche exakt ermitteln zu können.

A 3.2 Flusssäure-Salzsäure-Borsäure-Druckaufschluss

Für die Bestimmung von geringen Schwermetallkonzentrationen in Sedimenten wurde der Flusssäure-Salzsäure-Borsäure-Druckaufschluss im Mikrowellengerät (Multiwave) gemäß den Vorschriften des Bodenschutzgesetzes (ROSENKRANZ et al. 1988) durchgeführt. Hierfür werden 100 mg des jeweilig analysenfein gemahlten Probenmaterials 30 min bei 550 °C geglüht und in die teflonbeschichteten Druckbehälter gegeben. Nach Zugabe von 1 ml konzentrierter Flusssäure, 3,5 ml Salzsäure und 1 ml Salpetersäure werden die Druckbehälter auf 160 °C zwei Stunden lang erhitzt. Die Aufschlusslösung wird anschließend mit 10 ml konzentrierter Borsäure abgeraucht und mit Reinstwasser auf 14,5 ml aufgefüllt. Parallel dazu wurden drei Blindwerte aus der Säuremischung hergestellt und ebenso viele Referenzproben mit bekannten Metallkonzentrationen, um die Einhaltung der Aufschlussbedingungen zu gewährleisten. Anschließend werden alle Schwermetalle in der Aufschlusslösung mit Hilfe der ICP-OES Analytik (Kap. A 4.1) gemessen. Bei hohen Konzentrationen müssen die Proben vor der Messung erst um den Faktor 1:100 verdünnt werden, um das Probenvolumen zu erhöhen und danach 1:10 verdünnt, um zu messenden Konzentrationen zu erniedrigen. Somit ist gewährleistet, dass die Messungen im linearen Bereich der Messapparatur erfolgen und eventuelle Matrixeffekte minimiert werden.

A 4 Analytik

Bei allen Analyseverfahren wurde nach Abschluss der Messung jeweils eine Plausibilitätskontrolle vorgenommen. Dabei wird die Vertrauenswürdigkeit und Zuverlässigkeit der Messergebnisse überprüft und das Verhältnis des Abweichungsbetrages zur „natürlichen Variabilität“ abgeschätzt (SCHÖNWIESE 1992).

A 4.1 Optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES)

Die Bestimmung von Schwermetall- und Metalloidgehalten in Grundwässern, Eluaten sowie aufgeschlossenen Sedimentproben wurde mit Hilfe der Atomemissionsspektrometrie durchgeführt (Tab. A3). Im folgenden soll auf die Methodik des ICP-OES etwas ausführlicher eingegangen werden, da diese bzgl. der Ergebnisse der Säulenversuche eine zentrale Rolle einnimmt und somit die Qualität der Arbeit entscheidend mitbestimmt.

Tab. A3: Geräteparameter für die Bestimmung von Schwermetallen mittels der ICP-OES.

Geräteparameter	Technische Daten
<u>Optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP-OES)</u>	Typ Liberty 200 mit radialem Plasma der Fa. Varian
Ultraschallzerstäuber (USN)	Typ CETAC U- 5.000 AT mit pulsationsarmer Pumpe zur Probenaufgabe
Hydridgenerator (VGA)	Typ VGA 76 der Fa. Varian
Glaszerstäuber	Typ Meinhard CGN mit 2 mL/min Durchfluss
Pobenwechsler	Typ SPS 5 mit automatischer Verdünnungseinheit
Diluter	Fa. Varian
Trägergas	Argon 4.6
Fluss	15 L/min beim USN, 26 L/min beim VGA

Verfahren:

Das grundlegende Prinzip der ICP-OES Analytik (Optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung) beruht auf der Emission von Wellenlängen verschiedener Elemente. Ziel dieser Methode ist die Bestimmung von 12 SM-Gehalten gemäß DIN 38 406-E22 (1988) und drei Metalloid-Gehalten nach DIN 38 405-D18 (1985) sowie DIN 38 406-E22 (1988) in flüssiger Matrix. Die dazugehörige DIN 51 008 (1990) erläutert im Einzelnen die technischen ICP-Begriffe, wobei die DIN 38 406-E7 (1988) speziell die Bestimmung des Kupfer-Ions beschreibt. Das Prinzip basiert auf Anregung von Atomen und der daraus resultierenden emittierten Strahlung, die in Abhängigkeit der jeweiligen Elemente charakteristische Wellenlängen aufweist. Die Intensität der Emission dieser Wellenlängen ist proportional zur Elementkonzentration. Durch Zerstäuben der Wasserprobe und im

anschließenden Verbrennungsvorgang des Aerosols werden mit Hilfe des Trägergases Argon die zu bestimmenden Elemente in einem induktiv gekoppelten Argonplasma bei Temperaturen von 8.000-10.000 K angeregt. Die Probeneinspritzung erfolgt bei der Messung von Schwermetallen mit dem System der USN („ultrasonic nebulizer“), wobei die Metalloide mit der Hydridtechnik VGA („vapor generation accessory system“) bestimmt werden, die eine Erniedrigung der Bestimmungsgrenzen zur Folge hat. Die Elektronen werden in angeregte Zustände versetzt, die sie unter Aussendung elementspezifischer Emissionslinien wieder verlassen. Die so entstandenen Photonen werden zum optischen Emissions-Spektrometer geleitet und dort von Photomultipliern registriert. Anhand der Kalibrierung mit Standardlösungen wurde eine Regressionsgerade 1. Grades der gemessenen Elementkonzentrationen erstellt, womit diese nach dem Gauß'schen Prinzip „der kleinsten Quadrate“ quantifiziert wurden (FUNK et al. 1985, KREYSZIG 1965, RENNER 1970, SACHS 1984). Zur Qualitätssicherung wurde nach jeder fünften Probe ein Bezugsstandard gemessen. Waren die Messwerte außerhalb der eingegebenen 10 % Abweichungstoleranz, erfolgte eine Neukalibrierung mit anschließender Qualitätssicherung. Zusätzlich wurde nach jeder zehnten Probe ein Blindwert bestimmt. Es wurde für jede zu analysierende Probe eine Dreifachmessung durchgeführt. Die Messergebnisse wurden nach DIN 32 645 (1994) bestimmt.

Die Hydridtechnik wird bei den Metalloiden Sb, As und Hg angewendet. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff werden sie in flüchtige Hydride umgewandelt und somit von der Matrix abgetrennt. Diese Methode beruht auf einer Überführung von einer höheren Oxidationsstufe auf eine niedrigere z. B. bei Antimon von + V auf - III. Die Vorreduktion wird gemäß der DIN 38 405-D18 (1985) mit L-Cystein (50 % HCl_{konz.} und 1 % L-Cystein Gemisch) durchgeführt. Die Speziation von Antimon basiert darauf, dass Sb(V) und Sb(III) unterschiedlich schnell bzw. intensiv mit dem Hydridbildner Natriumborhydrid (NaBH₄) reagieren. Dabei wird die leichtere Reduzierbarkeit der empfindlicheren dreiwertigen Oxidationsstufe ausgenutzt. Es kommt zu keiner Sb(V)-Interferenz während der Messung im Vergleich zum USN-Verfahren. Die eigentliche Reduktion erfolgt mit der angesäuerten Probe durch NaBH₄. Dies wird gemäß der folgenden Reaktion schnell zu atomarem Wasserstoff umgesetzt (Gl. A5):



Es erfolgt ein sofortiger H₂-Transfer zur Bildung der Hydride im induktiv gekoppelten Plasma. Anschließend setzt thermische Zersetzung ein. Bei der Vorbereitung der Metalloidproben ist zu beachten, dass das Probe (+ HCl) + L- Cystein Verhältnis 1:1 entspricht. Der Verdünnungsfaktor (VF) lässt sich über folgende Formel berechnen (Gl. A6):

$$VF = \frac{G_{Probe} + G_{H_2O} + \frac{G_{HCl-L-Cystein}}{1,16}}{G_{Probe}} \quad (\text{Gl. A6})$$

Dabei beträgt die Dichte der Salzsäure 1,16 g/cm³. Vorteile der Hydridtechnik können darin gesehen werden, dass keine Matrixeffekte auftreten, da nur die flüchtigen Hydride zum Plasma befördert werden. Aufgrund der Abtrennung der Probe wird eine höhere Empfindlichkeit erzielt. Außerdem sind die Messergebnisse gut reproduzierbar und es können klare Signal/Rausch-Verhältnisse beobachtet werden. Im Vergleich zur AAS-Analytik (DIN 51 401 1983) bestehen die Nachteile in der aufwendigen Probenvorbereitung sowie in den störanfälligeren Reaktionen bei der Messung. Die Fehlerbereiche liegen für Schwermetalle im Grundwasser bei 10 %, in inhomogenen Sediment- bzw. Eluatproben variieren sie bis zu 20 %. Um eine vollständige Konservierung der Elemente auch tatsächlich zu gewährleisten, wurden alle Schwermetallproben vorher je nach Löslichkeit mit HCl (1 %) bzw. mit HF (1 %) angesäuert (< pH 1). Zudem wurden die Proben vor der Analyse je nach Erfordernis mit entionisiertem Wasser verdünnt. Außerdem musste im Vorfeld sicher gestellt werden, dass die zu analysierenden Elemente keinen Interferenzen (z. B Eisen mit Kupfer) unterliegen. Die folgende Tabelle A4 gibt einen Überblick über die Messgenauigkeit, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen von Kupfer und Antimon in wässriger Lösung und aus Sedimentproben.

Tab. A4: Analytische Grenzen der ICP-OES in wässriger Lösung (jeweils oberer Wert) und aus Sedimentproben (jeweils unterer Wert).

Elemente	Wellenlänge [nm]	Verfahren	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
			(NG) [mg/L]	(EG) [mg/L]	(BG) [mg/L]
Cu	324,7	USN	0,002	0,004	0,005
Cu	324,7	USN	0,07	0,13	0,17
Sb	259,8	VGA	0,002	0,004	0,006
Sb	259,8	VGA	0,15	0,28	0,4

A 4.2 Ionenchromatographie (IC)

Tab. A5: Geräteparameter für die Bestimmung der Anionen und Kationen.

Geräteparameter	Anionen	Kationen
<u>Ionenchromatographie (IC)</u>	Dionex DX 100	Dionex DX 100
Vorsäule	Typ AG 12A 4 mm	Typ CG 12A 4 mm
Trennsäule	Typ AS 12A 4 mm	Typ CS 12A 4 mm
Eluent	2,7 mM Na ₂ CO ₃ und 0,3 mM NaHCO ₃	20 mM (CH ₄ O ₃ S)
Flussrate	1 ml/min	1 ml/min
Suppressor	Typ ASRS-I 4 mm	Typ CSRS-I 4 mm
Detektionsart	Leitfähigkeit (Grundleitfähigkeit: 12 µS/cm)	Leitfähigkeit (Grundleitfähigkeit: 2 µS/cm)

Tab. A6: Geräteparameter für die Bestimmung der EDTA_{gesamt} und EDTA-Schwermetallkomplexe.

Geräteparameter	EDTA_{gesamt}	Cu-EDTA
<u>Ionenaustausch-Chromatographie (HPIC)</u>	Dionex 500	Dionex 500
Vorsäule	Typ AG 10	Typ AG 5
Trennsäule	Typ AS 10	Typ AS 5
Eluent	40 mM H ₂ SO ₄	0,5 m NaHCO ₃ und 0,5 m Na ₂ CO ₃
Flussrate	0,8 ml/min	2 ml/min
Suppressor	-	Self-Regenerating-Suppressor vom Typ CSRS-I 4 mm
Gradientenpumpe	GP 50	GP 50
Laufzeit	12 min	10 min
Detektionsart	UV-Adsorption bei der Wellenlänge $\lambda = 260$ nm, Adsorptionsdetektor AD 20	Leitfähigkeit (Grundleitfähigkeit: 10 µS/cm), LF-Detektor CD 20

Verfahren:

Die Detektion der Kationen (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) und Anionen (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) sowie die Bestimmung von $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ und der EDTA-Schwermetallkomplexe (hier: Cu-EDTA) erfolgt anhand der Ionenchromatographie gemäß der Standardmethoden der Trinkwasserüberwachung nach dem DIN-Verfahren (DVWK 1979). Dabei werden die Ionen über eine Vor- und Hauptsäule aufgetrennt, wobei bei der $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ -Bestimmung das reine EDTA-Molekül und bei der Cu-EDTA-Bestimmung das Anion gemessen wird. Diese Trennmethode beruht auf dem Ionenaustauschprozess zwischen der mobilen Phase und den am Trägermaterial gebundenen Austauschgruppen. Die Trennsäulen bestehen aus reproduzierbaren Ionenaustauschharzen mit funktionellen Gruppen fixierter Ladungen mit niedriger Kapazität und hoher chromatographischer Effizienz, so dass ein Injektionsvolumen der zu messenden Probe von wenigen Millilitern (5 ml für die EDTA-Bestimmungen und 25 ml für die Anionen-/Kationen-Analyse) ausreicht (WEIß 1999). Die Auswertung erfolgt jeweils über eine 3-Punkt Kalibrierung, wobei eine Bezugsgerade 1. Ordnung, die den Ursprung schneidet, berechnet wird. Die Auswertung wird somit über eine lineare Flächenintegration der gemessenen Signale vollzogen. Für die Kalibrierung der Cu-EDTA-Messung werden folgende Standards für die 3-Punkt Kalibrierung ausgewählt: 10, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ und ein Nullstandard (Blank). Zur Qualitätssicherung der $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ -Messung werden folgende zertifizierte Standards eingesetzt: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 und 100 mg/L . Für die EDTA-SM-Komplexe werden die 20, 50 und 250 $\mu\text{g/L}$ Standards verwendet. Der Nachweis von $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ erfolgt über die UV-Adsorptionsdetektion, wohingegen der Cu-EDTA-Komplex über die Leitfähigkeit detektiert wird. Für die erste Nachweismethode wurde eine Kalibrierung mit folgenden Standards vorgenommen: 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10 und 100 mg/L . Vor der Messung werden zu den Eluentsproben eine 1:10 verdünnte ($C = 100 \text{ ml}$) 0,2 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und eine 1 M HNO_3 zugegeben. Diese Derivatisierung dient zur Detektion des $\text{EDTA}_{\text{gesamt}}$ vom IC.

In SEILER (1997) können die dazugehörigen Kalibrierbereiche der jeweiligen Methoden und im DVWK (1982) bzw. HÖLTING (1996) die Formel der Ionenbilanz, die zur Kontrolle des plausiblen Vertrauensbereiches der Messergebnisse wichtig ist, nachgelesen werden. Der gesamte Fehlerbereich der Ionenchromatographie liegt bei 10 %. Im Vergleich dazu liegt der Fehlerbereich der beiden EDTA-Messverfahren auch bei 10 %.

A 4.3 Säure-Base Titration

Tab. A7: Geräteparameter für die Bestimmung des Carbonat-/Hydrogencarbonatgehaltes von Grundwässern und Eluaten.

Geräteparameter	Technische Daten
<u>Titrationsanlage</u>	Fa. Schott
Steuerungsmodul	TR 250
<u>Ansäuerungsanlage</u>	Titronic T 110
Probenwechsler	TW 280

Verfahren:

Die Carbonat- (CO_3^{2-}) und Hydrogencarbonatgehalte (HCO_3^-) werden mit der computergesteuerten Titrationsanlage bestimmt. Die Eluats- und Grundwasserproben wurden automatisch mit 0,1 M HCl versetzt und von einem ursprünglichen pH-Wert von 7-7,4 auf einen pH-Wert von 4,3 titriert. Die dabei verbrauchte Menge an HCl in ml entspricht dem m-Wert der Probe. Unter Berücksichtigung des Probenvolumens von 100 ml errechnet sich daraus der Carbonat- und Hydrogencarbonatanteil der zu bestimmenden Wässer. Diese Methodik wird sowohl im Labor als auch im Gelände durchgeführt und basiert auf der Theorie des Kalkkohlenäure-Gleichgewichts (GARRELS & CHRIST 1965):

A 4.4 Bestimmung des Zetapotentials durch potentiometrische Titration

Tab. A8: Geräteparameter für die Bestimmung von relativen Zetapotentialen verschiedener natürlicher Sedimente.

Geräteparameter	Technische Daten
<u>„Particle charge detector“</u>	PCD03 – pH, Fa. Müttek
automatische Titrationsanlage	665 Dosimat, Fa. Metrohm
Flussrate	0,02 mL/min

Verfahren:

Bei den Strömungspotential-Messungen werden die Sedimentproben jeweils mit einer 1 M HClO_4 bzw. NaOH bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,02 mL/min titriert. Als Hintergrundelektrolyt wird NaClO_4 eingesetzt. Nach GRAF et al. (2002) ist dabei die Probenvor-

bereitung bzw. Reinigung von entscheidender Bedeutung, da der Zustand der Oberflächen direkt das Ergebnis beeinflusst. Eine indirekte Beeinflussung erfolgt darüber hinaus durch die zunehmende Ionenstärke der Lösung bei der Titration sowie durch die Tatsache, dass dabei nicht nur Protonen bzw. Hydroxylionen zugegeben werden, sondern auch die Gegenionen Na^+ sowie ClO_4^- . Gemäß GRAF et al. (2002) können geringfügige Änderungen in der Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung durchaus zu einer Verschiebung der pH-Kurven von ± 1 pH-Schritten führen. Zudem ist es wichtig zu wissen, dass mit dem Verfahren der Strömungspotential-Messung stets die Summe der Oberflächenladungen erfasst wird. Stehen also an einer Oberfläche positive als auch negative Ladungen zur Verfügung, so liefert die Messung als Ergebnis den Überschuss einer Ladungsart. Dabei ist zu beachten, dass das Zetapotential (ζ) nur eine berechnete Relativgröße ist und eigentlich kleiner ist als das tatsächliche Oberflächenpotential. Da sich jedoch in hochverdünnten Elektrolytlösungen das Oberflächenpotential mit der Zunahme des Abstandes von der Sedimentoberfläche nur sehr geringfügig ändert, wird das Zetapotential häufig dem Oberflächenpotential näherungsweise gleichgesetzt (JAMES 1979, PARKS 1962). Somit spiegelt das Zetapotential die mittlere Ladungsdichte und die Ladungspolarität der Sedimentproben wieder. Nach diesem Verfahren werden die relativen Zetapotentiale der vier geogenen Sedimente für die Säulenfüllungen untersucht (Abb. 3, Kap. 4.3). Der Faktor zwischen dem Zetapotential und relativem Zetapotential liegt bei ungefähr 10-30 (mündl. Mitteilung LANG).

A 4.5 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Tab. A9: Geräteparameter für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (DOC) in wässrigen Lösungen.

Geräteparameter	Technische Daten
<u>“Total Organic Carbon Analyser“ (TOC)</u>	Typ TOC 5.000 A, Fa. Shimadzu
Flussrate	150 ml/min
Trärgas	Sauerstoff 4.5
Katalysator	Platin
Detektionsart	Infrarotspektrometer
Probenwechsler	Typ ASI 5.000

Verfahren:

Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) von Grundwasser- sowie Säuleneluatsproben erfolgt nach der NPOC-Methode (nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff; „non purgeable organic carbon“). Dabei werden die Wasserproben zuerst durch ein Membranfilter der Porengröße 0,45 µm aus Cellulosenitrat geleitet und in den Probenhalter des TOC-Gerätes gegeben. Dort werden sie mit einer konzentrierten HCl auf einen pH-Wert von 2-3 gebracht, um den anorganischen Kohlenstoff als Kohlendioxid auszutreiben. In Abhängigkeit von der Pufferkapazität der Wasserproben wird die eingesetzte Säurekonzentration gewählt (Schwankungsbreite zwischen 45 und 55 µL einer 2 M HCl). Der nicht ausblasbare, fest gebundene organische Kohlenstoffanteil in der Flüssigkeit wird mit dem Trägergas O₂ zu CO₂ oxidiert. Dieses wird detektiert und gemäß einer 3-Punkt Kalibrierung berechnet. Um einen gerätebedingten Messfehler auszuschließen, wird nach jeder zehnten Probe ein Kontrollstandard gemessen. Insgesamt wird jede Probe vierfach gemessen, wobei die größte Abweichung verworfen und der Mittelwert aus den restlichen drei Werten gebildet wird. Die Auswertung erfolgt durch Integration der Signalflächen. Die Bestimmungsgrenze für DOC liegt bei 0,3 mg/L und die Messgenauigkeit des Gerätes liegt durchschnittlich bei 10 %.

A 4.6 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Festproben (TOC)

Tab. A10: Geräteparameter für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) in Festproben nach DIN 38 409-H3 (1989).

Geräteparameter	Technische Daten
“Total Organic Carbon Analyser“ (TOC)	Typ TOC 5050A der Fa. Shimadzu
Peripherieeinheit	SSM 5.000
Trägergas	Sauerstoff 4.5
Flussrate	150 ml/min

Verfahren:

Die organische Kohlenstoffbestimmung erfolgt nach DIN 38 409-H3 (1989) durch Oxidation mit O₂ und Umwandlung von CO in CO₂ und SO₂ in SO₃⁻. Zuvor wurde die Feuchte mittels Kupferwolle und Eiswasser in einem Hochfrequenzofen entfernt. Die untersuchte Probenmenge betrug jeweils 100 mg ± 0,1 mg. Als Standard werden Zuckerlösungen verwendet, die ausgewertet werden durch Integration der gemessenen Peakflächen. Der Fehlerbereich der Messung liegt bei etwa 15 %.

A 4.7 Bestimmung des Carbonatgehaltes von Sedimenten

Für die Bestimmung des Carbonatgehaltes der drei geogenen Aquifersedimente werden jeweils 1,00 g Sediment in einen 200 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Unter dem Abzug werden mit einer Vollpipette 50 ml einer konzentrierten Salzsäure (32 % p. a.) zugegeben, geschüttelt und die schäumende Gasentwicklung abgewartet. Vor und nach der Gasentwicklung wird der Kolben mit Sedimentprobe gewogen und der Gewichtsverlust bestimmt. Aus der Differenz des Anfangs- und Endgewichtes des Messkolbens wird die entstandene Menge an Kohlendioxid berechnet. Diese wird dann mit dem Faktor 1,364 multipliziert, die der Carbonatmenge bezogen auf 1 g Sediment entspricht. Der Faktor errechnet sich aus folgender Gleichung A7 (DIN 38 404-C10 1979):



Daraus ist ersichtlich, dass aus 1 mol CO₃²⁻ 1 mol CO₂↑ entsteht und dass der Faktor aus dem Quotienten der beiden Molekulargewichte resultiert.

A 5 Grundlagen der thermodynamischen Modellrechnung

A 5.1 Sättigungsindices

Mit Hilfe des Sättigungsindices (SI) kann die Tendenz zur Lösung oder Ausfällung fester Substanzen beurteilt werden, d. h. also ob Stoffe wie beispielsweise Malachit, Calcit, oder Dolomit unter- bzw. übersättigt im carbonathaltigem Wasser vorliegen. Der Sättigungsgrad

eines Wassers in Bezug zur mineralischen Gesteinsmatrix ergibt sich als Quotient aus dem berechneten Ionenaktivitätsprodukt (IAP) der gelösten Spezies und dem zugehörigen Gleichgewichtslöslichkeitsprodukt (LP) (LEWIS & RANDALL 1921) (Gl. A8):

$$SI_{AB} = \log \frac{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}{K_{AB}} = \log \frac{IAP}{LP} \quad [-] \quad (\text{Gl. A8})$$

Der Sättigungsindex SI ist ein Maß für die Abweichung des betrachteten Systems vom Gleichgewichtszustand und beschreibt somit das potentielle Lösungsverhalten eines Wassers gegenüber der jeweiligen Mineralphase: Ist der $SI > 0$ entspricht dies einer Übersättigung und die gelöste Spezies kann ausfallen, ist $SI < 0$ bleiben die Spezies in Lösung, da die Lösung unersättigt ist und bei einem SI-Wert von 0 besteht ein Gleichgewicht. Bei Ausfällungen mineralischer Phasen ist häufig eine kinetisch bedingte Hemmung zu beobachten, wodurch thermodynamisch instabilere Feststoffkörper scheinbar bevorzugt gebildet werden. Nach ausreichender Zeit erfolgt eine Stabilisierung durch Phasenumwandlung, wobei die Zeiträume für die Laborexperimente meist zu lang sind (AMME 1999).

Als Grundlage für die thermodynamischen Gleichgewichtsmodelle (GARRELS & CHRIST 1965; MELCHIOR & BASSETT 1990, STUMM & MORGAN 1996) werden die beschriebenen Größen herangezogen. Die Aktivitätskoeffizienten für wässrige Lösungen werden in den geochemischen Programmen WATEQ4F und HYDRAQL gemäß der DEBEYE-HÜCKEL-Theorie berechnet (ALEKIN 1962, GARRELS & CHRIST 1965, TRUESDUELL & JONES 1974).

Die GIBB'sche freie Energieänderung ΔG_r^0 der jeweiligen Reaktion resultiert aus folgender Gleichung A9:

$$\Delta G_r^0 = \Sigma \Delta G_f^0 \text{ Reaktionsprodukte} - \Sigma \Delta G_f^0 \text{ Ausgangsprodukte} \quad (\text{Gl. A9})$$

$$\Delta G_f^0 : \text{ GIBB'sche freie Standardbildungsenthalpie} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Dieser Wert hängt mit der Gleichgewichtslöslichkeitskonstanten K aus dem Massenwirkungsgesetz zusammen (Gl. A10):

$$\Delta G_r^0 = R \cdot T \cdot \ln \cdot K \quad (\text{Gl. A10})$$

ΔG_r^0	: GIBB'sche freie Energieänderung	[J·mol ⁻¹]
R	: Gaskonstante (8,3144 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	: absolute Temperatur	[K]

Für positive Werte $\Delta G_r^0 > 0$ wird Energie für den Reaktionsablauf benötigt, während ein negativer Wert ein spontanes Ablaufen der Reaktion unter den gewählten Bedingungen bedeutet. Die für die Berechnung der Speziesverteilungen notwendigen umfangreichen thermodynamischen Daten der wichtigsten Spezies sind in den einzelnen Computerprogrammen enthalten, so dass die verschiedenen thermodynamisch möglichen Spezies der zu untersuchenden Elemente Kupfer und Antimon berechnet werden können.

B RICHT- UND GRENZWERTE FÜR KUPFER UND ANTIMON

Tab. A11: Zusammenstellung von Richt- und Grenzwerten unterschiedlicher Verordnungen und Richtlinien.

Verordnungen bzw. Richtlinien	Kupfer- Konzentration	Antimon- Konzentration
Trinkwasserverordnung TVO (1990)	[mg/L]	[mg/L]
Grenzwert	-	0,01
Richtwert (entspricht der WHO-Guideline)	3	-
Verordnung zur Novellierung der TVO (2003)	[mg/L]	[µg/L]
Grenzwert	2 (für pH < 7,4)	0,005
EU-Trinkwasserrichtlinie (1998)	[mg/L]	[mg/L]
Grenzwert	2	0,01
Maximal zulässige Konzentrationen (MZK) im Trinkwasser (WHO)	[µg/L]	[mg/L]
	50	-
Höchste Werte in natürlichem Wasser (ISENBECK & MATTHESS 1985)	[mg/L]	[mg/L]
	344	0,93
Grenzwerte nach RAHMEN-ABWASSERVWV (1996) Abwasser-Einleitungsbedingungen für Gewässer	[mg/L]	
	0,5	-
Bund/Länder-Arbeitsgem. Bodenschutz LABO (1996) Länderübergreifende Hintergrundwerte für Sande	[mg/kg] TS ^F	[mg/kg] TS ^F
	7	< 0,3
Länder-Arbeitsgem. Wasser LAWA- Zielvorgaben (1996)	[mg/kg] TS ^S	
geogener Hintergrundwert	< 20	-
mäßige Belastung	< 120	-
erhöhte Belastung	≤ 480	
sehr hohe Belastung	> 480	-

Verordnungen bzw. Richtlinien (Fortsetzung)	Kupfer- Konzentration	Antimon- Konzentration
Bund/Länder-Arbeitsgem. Qualitätsziele BLAK QZ (1993)	[mg/kg] TS ^S	
Zielvorgabe	50	-
Sanierungswert	> 200	-
Bund/Länder-Arbeitsgemein. Bodenschutz LABO (1996) & Bund/Länder-Arbeitsgemein. Abfall LAGA (1995)	[mg/kg] TS ^F	
uneingeschränkter Einbau	< 40	-
eingeschränkter offener Einbau	40 – 200	-
Eingeschr. Einbau mit techn. Sicherheitsmaßnahmen	200 – 700	-
	[mg/L] (Eluat)	
uneingeschränkter Einbau	< 50	-
eingeschränkter offener Einbau	50 – 150	-
Eingeschr. Einbau mit techn. Sicherheitsmaßnahmen	150 - 200	-
Grenzwerte der KLÄRSCHLAMMVERORDNUNG (1989)	[mg/kg] TS ^F	
Für Böden	60	-
Für Klärschlamm	800	-
Eikmann-Kloke-Orientierungswerte für Stoffe in Böden (KLOKE 1989)	[mg/kg] TS ^F	[mg/kg] TS ^F
Multifunktionale Nutzungsmöglichkeit	50	1
NIEDERLÄNDISCHE LISTE (Neue Hollandliste) (1996)	[mg/kg] TS ^S / [mg/L]	
Zielwert Boden/Grundwasser	36 / 0,015	-
Interventionswert Boden/Grundwasser	190 / 0,075	-

B 1 Mittlere Cu- und Sb-Gehalte verschiedener geogener Kompartimente

Tab. A12: Mittlere Cu- und Sb-Gehalte verschiedener Kompartimente. Die Literaturdaten stammen aus folgenden Quellen: (1) HINDEL & FLEIGE (1991), (2) SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992), (3) FÖRSTNER & WITTMANN (1983), (4) MERIAN (1984).

Medium	Mittlere Cu-Gehalte	Mittlere Sb-Gehalte
Gesteine ^{(1), (2)}	[mg/kg]	[mg/kg]
Ultrabasische Gesteine	10	-
Basalt/ Gabbro	90	< 0,3
Gneis/ Glimmerschiefer	25	< 0,3
Granit	13	0,4
Tonstein	45	0,7
Mergelstein	23	< 0,3
Sandstein	5	0,6
Kalkstein	4	< 0,3
Sedimente ⁽¹⁾		
geogener Hintergrundgehalt	45	-
Sand	< 3-4	< 0,3
Löß	13	< 0,3
Geschiebemergel	15	< 0,3-0,4
Bodenseezuflüsse	65-343	-
Bodensee	100	-
Donau	50-500	-
Rhein	133-408	-
Elbe	35-1250	-
Oberflächengewässer ^{(1), (4)}	[µg/L]	[µg/L]
geogener Hintergrundgehalt	7	0,1-0,2
Main	12	-
Rhein	30	-
Donau	16	-
Rhein, Elbe	20	-
Meerwasser	2-7	0,21
Grundwasser	1,8	0,2

B 2 SM-Gehalte der eingesetzten Aquifersedimente

Tab. A13: Kationische Zusammensetzung der eingebauten Aquifersedimente (Königswasseraufschluss nach DIN 38 414-S7 1983 und dem HF-Totalaufschluss Verfahren).

Element	Einheit	BG	Quartärer Kies		Tertiärer Sand		Dogger-Sand	
			HF-Totalaufschluss	KW-Aufschluss	HF-Totalaufschluss	KW-Aufschluss	HF-Totalaufschluss	KW-Aufschluss
Al	[g/kg]	0,003	6,8	4,8	28,9	6,1	5,6	1,6
Ca	[g/kg]	0,003	177	161	12,5	15,4	0,5	n. n.
Cd	[mg/kg]	0,3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Co	[mg/kg]	0,3	0,5	0,2	2,0	1,3	1,2	0,9
Cr	[mg/kg]	0,3	3,0	0,7	10,7	3,7	16,5	10,8
Cu	[mg/kg]	0,3	2,7	2,9	2,5	2,3	1,6	1,6
Fe	[g/kg]	0,003	4,4	5,5	3,5	4,6	10,0	9,2
Li	[mg/kg]	0,15	5,4	3,1	8,0	4,5	2,5	1,3
Mg	[g/kg]	0,003	50	51	5,7	7,2	0,1	n. n.
Mn	[mg/kg]	0,3	95	228	141	134	35	55
Ni	[mg/kg]	0,3	2,0	0,8	3,2	2,8	2,0	1,7
Pb	[mg/kg]	3	6,5	6,1	18,5	13,1	7,4	8,7
Sr	[mg/kg]	0,3	124	2,0	38,0	8,2	42,2	2,7
Zn	[mg/kg]	1,5	341	5,8	16,1	36,6	19,0	16,2
As	[mg/kg]	0,3	n. b.	18,5	n. b.	3,5	n. b.	7,1
Hg	[mg/kg]	0,3	n. b.	0,04	n. b.	0,11	n. b.	0,03
Sb	[mg/kg]	0,3	n. b.	0,4	n. b.	0,5	n. b.	0,5

C HYDRAULISCHE PARAMETER DER EINGESETZTEN AQUIFERSEDI- MENTE

Tab. A14: Trockenraumdichte γ und totale Porosität n in den 14 verwendeten Sedimentsäulen.

Säulentyp	Füllung Sediment	Füllung Wasser	Trockenraumdichte γ	n
	[g]	[cm ³]	[g/cm ³]	[-]
Quartärer Kies S1	33110	2309	1,91	0,13
Quartärer Kies S2	33583	1441	1,92	0,08
Quartärer Kies S3	32528	1968	1,87	0,11
Quartärer Kies S4	34335	1930	1,96	0,11
Tertiärer Sand S1	25994	4876	1,51	0,28
Tertiärer Sand S2	26027	5492	1,50	0,31
Tertiärer Sand S3	26110	4638	1,50	0,26
Tertiärer Sand S4	26127	4740	1,51	0,27
Dogger-Sand S1	25519	5287	1,46	0,30
Dogger-Sand S2	25293	5567	1,46	0,32
Dogger-Sand S3	30848	4415	1,78	0,25
Dogger-Sand S4	25858	4690	1,48	0,27
Quarz-Sand S1	25582	5201	1,45	0,29
Quarz-Sand S2	32550	5319	1,84	0,30

D BERECHNUNGEN ZUR MAXIMALEN CU- UND SB-BELEGUNG

Tab. A15: Berechnungen zur maximalen Cu- und Sb-Belegungen an den Austauscheroberflächen der Aquifersedimente aus punktförmigen sowie kontinuierlichen Injektionen.

berechnete Untersuchungsparameter	Materialfüllung in der Säule	eingesetzte Menge Cu	eingesetzte Menge Sb	spezif. Oberfläche	KAK	Gesamtoberfläche in der Säule	Gesamt KAK der Säule	Verhältnis Gesamtmenge Element zur Gesamtoberfläche	Verhältnis: Gesamt KAK [mval] zur Gesamtmenge Element [ger. in mval]
Wertigkeit d. Elemente		II	V						
Einheit	[g]	[mmol]	[mmol]	[m ² ·g ⁻¹]	[mval·g ⁻¹]	[m ²]	[mval]	[mmol·m ⁻²]	[-]
Säule									
Quartärer Kies S1	33110	7,1		4,71	2,6	155948	86086	4,6E-05	6045
Quartärer Kies S2	33583		48,9	4,71	2,6	158176	87316	3,1E-04	357
Quartärer Kies S3	32528	6,9		4,71	2,6	153207	84573	4,5E-05	6137
Quartärer Kies S4	34335	5,2		4,71	2,6	161718	89271	3,2E-05	8650
Tertiärer Sand S1	25994	6,3		2,25	1,6	58487	40291	1,1E-04	3193
Tertiärer Sand S2	26027		35,6	2,25	1,6	58561	40342	6,1E-04	227
Tertiärer Sand S3	26110		46,1	2,25	1,6	58748	40471	7,8E-04	176
Tertiärer Sand S4	26127	5,7		2,25	1,6	58786	40497	9,6E-05	3577
Dogger-Sand S1	25519		45,9	11,00	5,6	280709	142906	1,6E-04	623
Dogger-Sand S2	25293		47,2	11,00	5,6	278223	141641	1,7E-04	601
Dogger-Sand S3	30848	6,0		11,00	5,6	339328	172749	1,8E-05	14372
Dogger-Sand S4	25858	7,3		11,00	5,6	284438	144805	2,6E-05	9973
Quarz-Sand S1	25582	5,4		0,52	0,4	13379	10233	4,0E-04	951
Quarz-Sand S2	32550		47,5	0,52	0,4	17024	13020	2,8E-03	55

E WASSERCHEMISMUS DER VERSUCHSWÄSSER

Tab. A16: Physikochemische Parameter der Versuchswässer. BG bedeutet Bestimmungsgrenze, LW Leitungswasser.

Parameter	Einheit	BG	Leitungs- wasser	Leitungs- wasser	Tertiär- wasser	Aqua Dest. Wasser	DOC- Wasser	EDTA- Wasser	EDTA-Was- ser (LW)
Herkunft	[-]	[-]	Neuher- berg	München (SWM)	Neuher- berg	industriell	Dachauer Moor	industriell	industriell
pH-Wert	[-]	[-]	7,4	7,6	7,6	-	7,3	7,3	7,3
LF	[µS/cm]	[-]	560	537	565	14	281	14	14
Eh	[mV]	[-]	350	400	238	-	-	-	-
O ₂	[mg/L]	[-]	8,3	10,6	7,9	6,4	8,8	8,8	8,8
T	[°C]	[-]	22	20	22	22	22	22	22
DOC	[mg/L]	0,5	0,6	0,0	1,3	n.n.	28,1	7,9	9,0
Ca ²⁺	[mg/L]	1,6	88,6	78,5	64,3	n.n.	55,1	n.n.	52,7
Mg ²⁺	[mg/L]	1,2	22,5	21,8	27,3	n.n.	4,4	1,2	23,1
Na ⁺	[mg/L]	0,6	3,3	3,8	6,1	n.n.	1,8	2,7	4,3
K ⁺	[mg/L]	0,7	1,0	1,0	0,9	n.n.	1,2	0,4	1,1
NH ₄ ⁺	[mg/L]	0,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	15	377	298	308	n.b.	169	n.b.	300
CO ₃ ²⁻	[mg/L]	[-]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Cl ⁻	[mg/L]	0,4	6,4	5,6	12,7	n.n.	6,8	n.n.	5,5
NO ₃ ⁻	[mg/L]	0,2	11,1	7,7	17,9	n.n.	1,1	3,6	7,7
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	1,0	9,7	28,7	20,6	n.n.	6,9	n.n.	n.n.
HPO ₄ ²⁻	[mg/L]	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Br ⁻	[mg/L]	0,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Al	[mg/L]	0,01	0,015	n.n.	0,023	0,014	0,000	n.n.	n.n.
Fe	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.	0,409	0,014	0,082	0,015	0,014
Mn	[mg/L]	0,005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Co	[mg/L]	0,005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cd	[mg/L]	0,002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cr	[mg/L]	0,005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	[mg/L]	0,002	0,028	n.n.	0,010	0,002	n.n.	0,005	0,010
Li	[mg/L]	0,002	n.n.	n.n.	0,009	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ni	[mg/L]	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sb	[mg/L]	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sr	[mg/L]	0,001	0,2	n.n.	0,2	n.n.	0,0	n.n.	0,0
Zn	[mg/L]	0,03	0,15	n.n.	0,07	0,04	n.n.	0,11	0,14

Tab. A17: Auflistung der einzelnen Kationen-Gehalte der eingesetzten Wässer.

Kationen	Ca²⁺ [%]	Mg²⁺ [%]	Na⁺ + K⁺ [%]	Ca²⁺ + Mg²⁺ [%]
1. Leitungswasser	68,2	29,2	2,6	97,3
2. Tertiäres Wasser	55,8	39,2	5,0	95,0
3. DOC-Wasser	85,4	11,2	3,3	96,6
4. EDTA-Wasser (+ LW-Eluent)	55,3	39,9	4,8	95,18
5. EDTA-Wasser (+ Aqua. Dest.)	-	43,2	56,8	43,2

Tab. A18: Auflistung der einzelnen Anionen-Gehalte der eingesetzten Wässer.

Anionen	HCO₃⁻ [%]	Cl⁻ [%]	SO₄²⁻ + NO₃⁻ [%]	SO₄²⁻ + Cl⁻ + NO₃⁻ [%]
1. Leitungswasser	89,0	3,3	7,6	10,9
2. Tertiäres Wasser	80,1	5,7	11,4	17,1
3. DOC-Wasser	88,8	6	5,1	11,1
4. EDTA-Wasser (+ LW-Eluent)	-	56,3	42,3	98,6
5. EDTA-Wasser (+ Aqua. Dest.)	-	-	100	100

F VERSUCHSBESCHREIBUNG DER SÄULENEXPERIMENTE

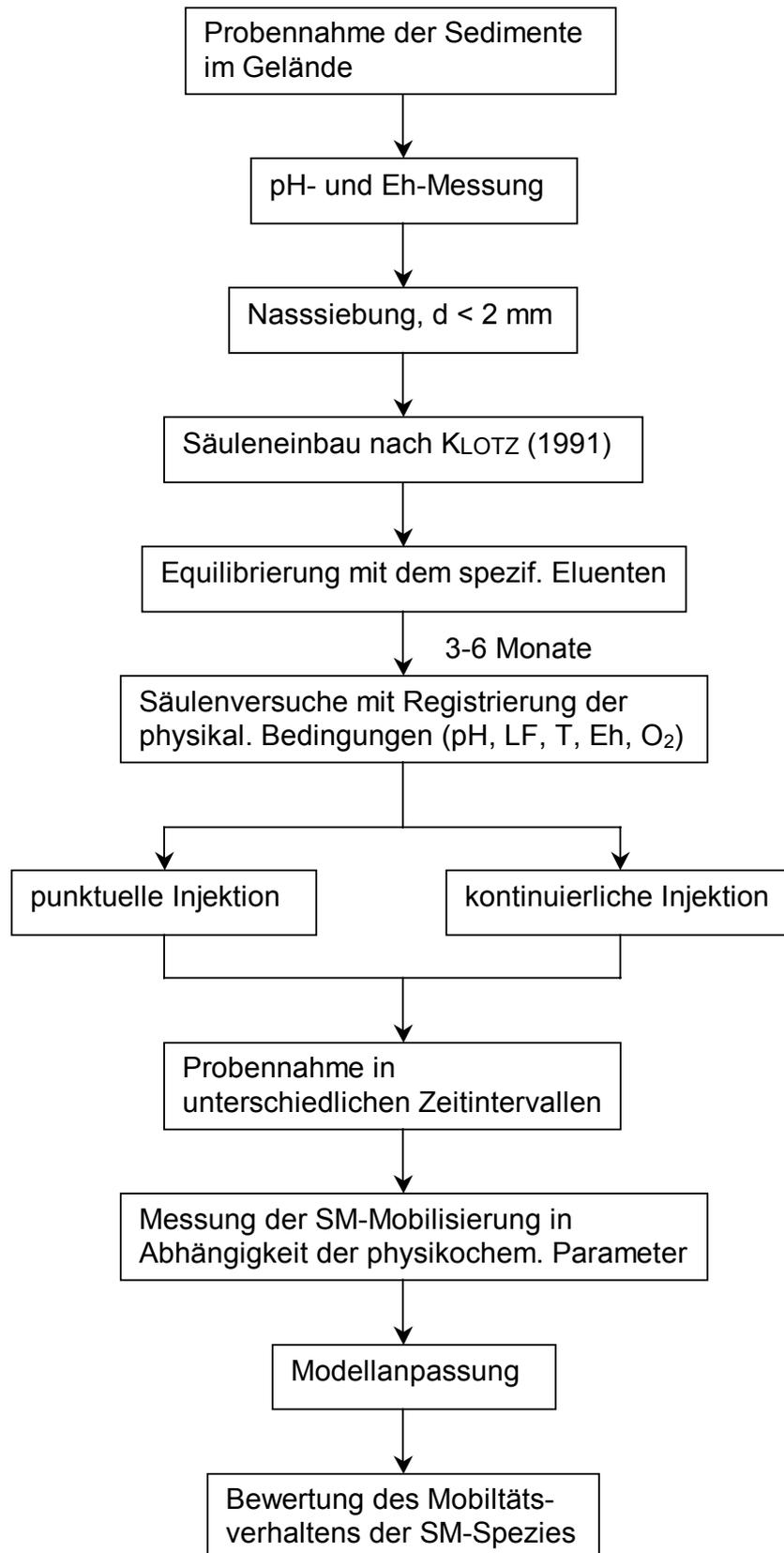


Abb. A1: Flussdiagramm der experimentellen Durchführung der Säulenversuche mit Kupfer und Antimon unter kontrollierten Bedingungen.

G CHEMIKALIEN-, MATERIALIEN- UND SOFTWARELISTE

Chemikalien/Materialien:

- entionisiertes Wasser (Aqua dest.)
- Reinstwasser, p. A., Fa. Millipor Typ Milli-Q-Anlage, Bedford, Ma./USA

Säuren zum Königswasseraufschluss und zum allgemeinen Gebrauch (z. B. Probenansäuerung):

- Essigsäure 96 %, $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Salzsäure konz. 32 %, HCl p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Salzsäure rauchend 37 %, HCl p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Salpetersäure 65 %, HNO_3 p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Schwefelsäure 95 %, H_2SO_4 p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt

Für die Durchlaufsäulenversuche:

- Kaliumhexahydroxoantimonat $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Kupfer(II)-nitrat-Trihydrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Fa. Merck eurolab, Darmstadt

Zum Hydrogencarbonat-Nachweis im Gelände:

- Titrisol Natronlauge 0,1 M, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Titrisol Salzsäure 0,1 M, Fa. Merck eurolab, Darmstadt

Zur ICP-OES und sonstiger Analytik:

- Einzelement-Standardlösungen, Fa. Spectrosol. BDH Chemicals
- KCl
- L-Cystein, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Multielement-Stammlösung Nr. IV p. A. , Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Natriumborhydrid BH_4Na p. A., Fa. FLUKA,
- Natriumhydroxid NaOH p. A., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Natriumhypochlorit $\text{NaH}_2\text{ClO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$., Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Perchlorsäure (verdünnt)

Zu den Transport- und Remobilisierungsversuchen:

- Analysen Siebmaschine, Typ E, Fa. Haver & Bodecker
- Auffülltanks 50 L PE
- Automatische Nachfüllapparatur 14 (12 V DC Output) für die Säulenapparatur, Eigenbau- im Zuge der vorliegenden Arbeit von FOHRMANN & LOWAG- entwickelt
- Durchflusszelle für Messsonden, Glaswinde GL 32 mit Schlaucholiven, Fa. Schmitz, München

- Filter:
 - a) Faltenfilter 595 ¹/₂, Ø = 125 mm, Fa. Schleicher & Schuell, Dassel
 - b) Membranfilter RC 55, 0,45 µm, Fa. Schleicher & Schuell, Dassel
 - c) Membranfilter RC 61, 0,45 µm, Fa. Schleicher & Schuell, Dassel
 - d) Membranfilter NL 17, 0,45 µm, Fa. Schleicher & Schuell, Dassel
 - e) Spritzen-Vorsatzfilter, 0,45 µm, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
 - f) Mikrofaserfilterelemente Typ 200-35-AH, Ø 0,3 µm, Fa. Whatman, Merck eurolab, Darmstadt

- Fliehkraft Kugelmühle, Typ S 2, Fa. Retsch
- Fraktionssammler Modell 2900, Fa. ISCO, München
- Gasgemisch 80/20 (20 % CO₂ in Sauerstoff)
- Infusionszwischenstück (Injektionskanüle), Fa. Braun Melsungen AG, Melsungen
- Kjeldal-Apparatur Typ SMA 2.000 mit Aufschlusskolben und Adsorptionsgefäßen, Fa. Gerhardt
- Strömungspotentialdetektor EKS 100, Fa. Anton Paar, Graz
- PMD Mikrowellen-Druckaufschlussgefäß (Multiwave), Fa. Kürner, Rosenheim

- Lagerungsbehälter für die Eluentenproben:
 - a) Enghalsflasche Glas, 50 ml, für die DOC-Analytik
 - b) Vierkantflasche HDPE, 250 ml Kautex, für die Hydrogencarbonatanalytik
 - c) Weithalsflasche PE 100 ml für die Schwermetall- und Anionen-/Kationenanalytik

- Nachfüllbehälter bzw. Sammelkanister der Eluenten:
 - a) Eurokanister 20 L, 290 x 250 mm, Höhe 368 mm, Fa. Schubert, München
 - b) Lagerballon 60 L, 400 mm x 600 mm, Fa. Schubert, München
- Pumpen:
 - a) Kassettenpumpe IPC-12, Fa. Ismatec SA, Wertheim-Mondfeld
 - b) Schlauchpumpe Minipuls 2 H 3, Fa. Abimed, Langenfeld
 - c) Tauchpumpe Vip-Plus, Fa. Comet, Pfaffenschwede
 - d) Wasserstrahlpumpe, Fa. IDL, München
- Quarz-Sand der Kornfraktion 0,5-0,7 mm, Fa. Busch Quarz GmbH, Schnaittenbach
- Säulen aus Plexiglas, Niveaugefäß und Ein- und Auslaufverteiler sind von der Arbeitsgruppe von Herrn KLOTZ (Institut für Hydrologie) entwickelt und hergestellt worden
- Schlauchverbinder PP, T-Form, Y-Form, Gerade, 8-9 bzw. 6-10 mm, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Schläuche:
 - a) Schläuche aus 3 x 1,5 PVC, transparent, I-Ø 3 mm, A-Ø 1 mm, Fa. Sahlberg, Feldkirchen
 - b) Schläuche aus 3 x 1,5 PVC, transparent, I-Ø 8 mm, A-Ø 1 mm, Fa. Sahlberg, Feldkirchen
 - c) Schläuche aus Tygon IDMR 3,17 mm, Fa. Merck eurolab, Darmstadt
- Schreiber DCR 540 und W+W 540 Schreiberprogramm, Fa. W+W, Balingen-Weilstetten
- Trockenschrank der Fa. Memmert
- Überkopfschüttler Heidolph Reax 2, Fa. Heidolph, Kehlheim
- Waagen:
 - a) Analysewaage, Typ LC 2200 S, Fa. Sartorius, Ismaning
 - b) Feinwaage, Typ AC 120 S, Fa. Sartorius, Ismaning

- Wasserbad, Typ 1013, Fa. GFL, Burgwedel
- Zentrifuge, Typ LL Varifuge RS 3.2, Fa. Heraeus

Verwendete Software:

Allgemeine Programme:

- Corel Draw 7.0 (Corel CORP.)
- Micrografx Designer 7.0 (Microsoft Corp.)
- Micrografx Picture Publisher (Microsoft Corp.)
- Microsoft Excel 2000 (Microsoft Corp.)
- Microsoft Word 2000 (Microsoft Corp.)
- Sigma Plot 2000 (Sigma Corp.)

Software für die Analytik:

- Peak Net 5.11 (Dionex)
- Plasma 96 (Varian)
- Titrisoft 2.11 (Schott)
- TOC-Control 3.11 (Shimadzu)
- W+W 3.11 (Elektronic)

Mathematische Modellierungsprogramme:

- FIELD (MALOSZEWSKI 1981)
- KLUTE (MALOSZEWSKI 1997a)
- KLUTE-STEP (MALOSZEWSKI 1997b)
- MATHEMATICA 3.0 (WOLFRAM RESEARCH INC.)

Geochemische Modellierungsprogramme:

- HYDRAQL (PAPELIS et al. 1988)
- WATEQ4F (BALL & NORDSTROM 1991)
- HydroChem (Rock Ware Inc.)

H SCHALTPLAN DER VOLLAUTOMATISIERTEN SÄULEN-NACHFÜLLANLAGE

Nachfülleinrichtung 14 (12VDC OUTPUT)

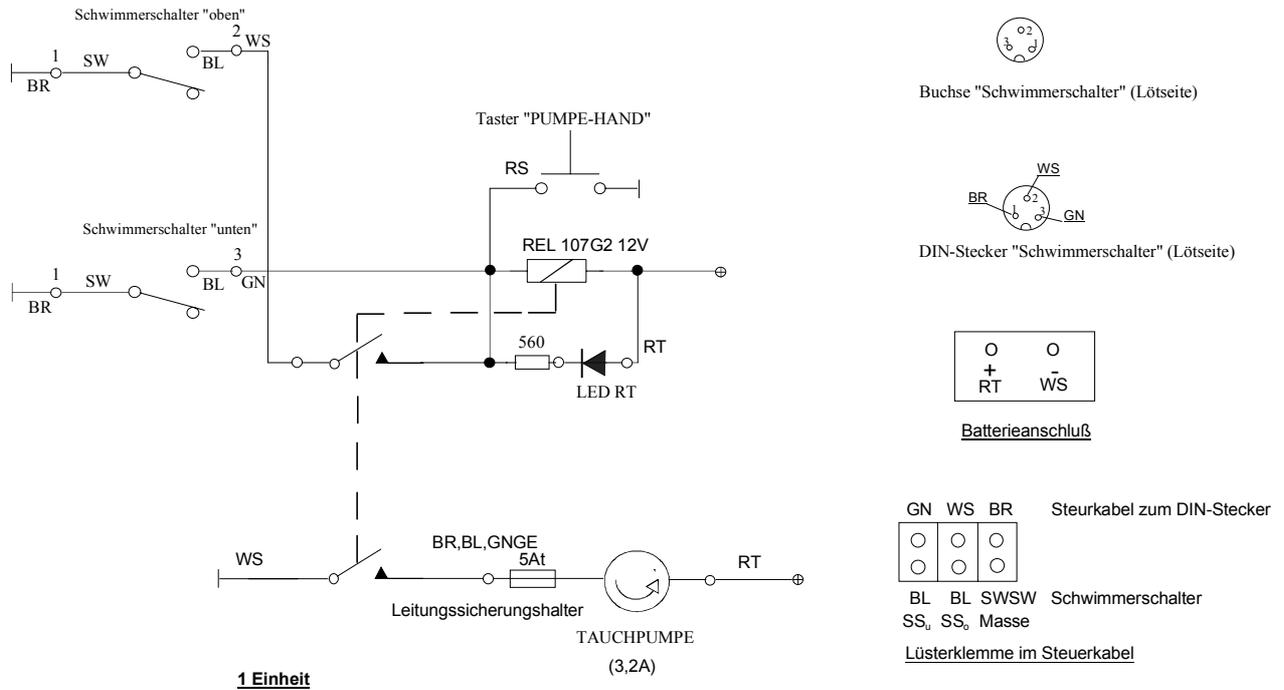
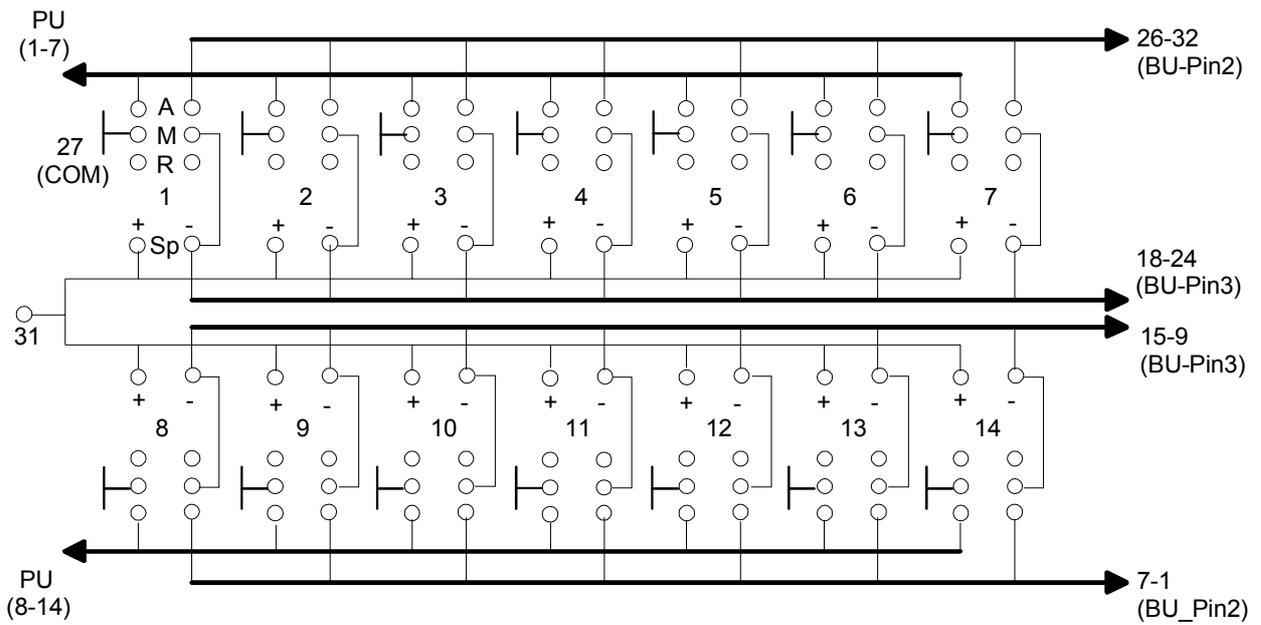


Abb. A2: Anordnung der Säulen-Nachfüllanlage (im Zuge der vorliegenden Arbeit von FOHRMANN & LOWAG entwickelt).



RELAISPLATINE - Lötseite

A = Arbeitskontakt
M = Mittelkontakt
R = Ruhekontakt
Sp = Spule

Abb. A3: Schaltplan für die Belegung der 14 Kanäle der Säulen-Nachfüllanlage (im Zuge der vorliegenden Arbeit von FOHRMANN & LOWAG entwickelt).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K.-P. Seiler (GSF-Institut für Hydrologie, Neuherberg) für die Vergabe, Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit und seine Bereitschaft dafür stets hilfe reich und verständnisvoll zur Verfügung zu stehen.

Herrn Prof. Dr. S. Wohnlich (Ludwig-Maximilians-Universität, München) danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Meinem Betreuer am Institut für Hydrologie (GSF, Neuherberg), Herrn Dr. J. Müller möchte ich herzlich für die Anregung zu dieser interdisziplinären Arbeit sowie für die gute Zusammenarbeit während seiner Zeit hier in München danken.

Dem Diplomanden S. Dambacher, dessen Ergebnisse substantiell am Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danke ich für seine tatkräftige Unterstützung. Auch dem Diplomanden T. Männel sei für die konstruktiven Diskussionen über die Tracerhydrologie und deren mathematische Auswertungsmethoden gedankt.

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Mitarbeiter des GSF-Instituts für Hydrologie nicht möglich gewesen. Im besonderen seien hierbei erwähnt: Herr Dipl.-Phys. D. Klotz und sein Team, allen voran Herrn H. Riedl und Herrn M. Baumann, die mir stets mit Rat und Tat bei dem Aufbau und Betrieb der Säulenanlage zur Seite standen. Ein großes Dankeschön geht auch an Herrn H. Lowag, der bei der Automatisierung der Säulenanlage grundlegend beteiligt war. Des weiteren war mir die gewissenhafte und hilfreiche Unterstützung bei der Bewältigung der großen Anzahl von Proben durch Frau H. Halder, Herrn M. Stöckl sowie die Zivildienstleistenden L. Suwala, T. Hollerith und M. Egger eine unschätzbare Hilfe. An dieser Stelle gilt mein Dank auch Herrn P. Grill aus dem Zentrallabor der GSF.

Besonders erwähnen möchte ich auch Herrn Prof. P. Maloszewski, Frau Dipl.-Phys. J. Ghergut und Herrn Dr. G. Mallén, denen ich viele wertvolle Tipps und Hilfestellungen in Sachen Mathematik und Modellierung verdanke. Den Kollegen Herrn Dipl.-Chem. M. Wolf, Dr. habil. E. Hoque, Herrn Dr. H. Lang und Herrn Dr. F. Einsiedl sei für die zahlreichen Anregungen und fruchtbaren Fachdiskussionen gedankt. Bei den ersten beiden bedanke ich mich insbesondere für ihre gewissenhafte Durchsicht der Arbeit und der Veröffentlichungen.

Für die gute Atmosphäre im „Container“ sei auch der Gruppe von Herrn Dr. S. Schulte-Hostede mit Frau K. Bayer, Frau A. Franke und Herrn Dr. B. Hense gedankt sowie den mitstreitenden Doktoranden U. Naumann und C. Mayer. Herrn Dr. B. Hense sei zudem herzlichst für die Durchsicht der Arbeit gedankt. Auch meinem Zimmerkollegen H. Riedl, der mich durch seine Ermunterungen stets aufs neue motivierte, gebührt ein besonderes Dankeschön.

Frau I. Mosetter und Herrn Michael Böhme danke ich ganz herzlich für ihre tatkräftige Unterstützung am Rechner sowie für ihre praktischen Tipps und Tricks.

Ein großes Lob gebührt meinem lieben Freund Stephan, der es neben der kritischen Durchsicht des Manuskriptes auch immer geschafft hat, mir den notwendigen Abstand zur Arbeit zu vermitteln.

Bei der Geschäftsführung der GSF bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Eltern möchte ich abschließend von ganzem Herzen für ihre liebevolle Unterstützung und ihr Verständnis während der gesamten Ausbildung danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Gina Fohrmann
Anschrift: Wesendonkstrasse 25, D-81925 München
Geburtsdatum: 18.03.1972
Geburtsort: Wuppertal
Familienstand: ledig

Schulbildung

1978-1980 Carl-Schurz Grundschule Bonn
1980-1982 Oberföhringer Grundschule München
1982-1991 Willi-Graf Gymnasium München
1991 Abitur

Studium

Nov. 1991-97 Geologie-/Paläontologie-Studium an der Ludwig-Maximilian-Universität München
Febr. 1996 Diplomkartierung bei Herrn Prof. Dr. H. Miller
Jan. 1997 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. S. Wohnlich
Aug. 1997 Diplom-Hauptprüfung

Promotion

1998-2002 Bearbeitung des vorliegenden Themas „Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver Transportmodellierung“.

Berufliche Tätigkeiten

Febr.-Dez. 1997 Gutachterliche Tätigkeit als freie Mitarbeiterin für den TÜV Süddeutschland und das Ingenieurbüro Mühlbauer in München.
Jan. 1998-Jun. 2001 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Hydrologie des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit.