

Die Analyse des Schadstofftransports in Tonen und Tongesteinen

Heimerl, H., Kohler, E. E. u. H. Tremel

Angewandte Geologie Prof. Dr. E. E. Kohler, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg

Zusammenfassung

Die Schadstoffmobilität in der geologischen Barriere wird modelliert und mathematisch analysiert, um für die Zukunft Aussagen über die Sicherheit einer bestehenden oder zu errichtenden Deponie machen zu können. Im folgenden wird aufgezeigt, wie die Schadstoffausbreitung in Tonen und in klüftigen Tongesteinen beschrieben werden kann. Dabei werden aus bestehenden Konzentrations-Zeit und Konzentrations-Ort Wertepaaren freie Schadstoffbindungs- und Schadstofftransportparameter auf der Grundlage entsprechender Modelle und Modellversuche berechnet. Mit Hilfe dieser freien Parameter können dann die Konzentrationen für alle weiteren Orte und alle weiteren Zeiten quantitativ prognostiziert werden. Darüberhinaus wird der Einfluß von kolloidchemischen Parametern (z.B. KAK) auf die Diffusion potentieller Schadstoffe in Tonen bestimmt. Damit werden aus spezifischen Oberflächeneigenschaften Aussagen zum Transportverhalten getroffen.

1. Einleitung

Nach den einschlägigen Verwaltungsrichtlinien sind Deponien so zu errichten, daß "mehrere weitgehend voneinander unabhängig wirksame Barrieren geschaffen und die Freisetzung und Ausbreitung von Schadstoffen nach dem Stand der Technik verhindert werden" (TA SIEDLUNGSABFALL, 1993). Ein wesentliches Element dieses Multibarrierenkonzeptes bildet die geologische Barriere. Dabei handelt es sich um einen geologisch und hydrogeologisch geeigneten Standort (STIEF, 1992), der noch genauer festzulegenden Anforderungen der Sorptionskapazität genügen sollte, der gering durchlässig ist, den diffusiven Schadstofftransport verhindern sollte, eine bestimmte Mindestmächtigkeit besitzen und homogen ausgebildet sein sollte. Als geologische Barriere sind vor allem tonmineralhaltige Lockergesteine (Tone), bei hohem Sorptionsvermögen auch Tongesteine (diagenetisch verfestigte Tone) von Bedeutung. Für eine Beschreibung des Untergrundes ist eine quantitative Prognostizierung des Schadstoffaustrags wesentlich. Eine unbedingte Voraussetzung der mathematischen Analyse des Schadstofftransportverhaltens ist die Beschreibung der spezifischen Eigenschaften des Gesteins. Daher werden die wesentlichen Gesteinseigenschaften modelliert und das Transportverhalten von Schadstoffen unter diesen spezifischen Bedingungen berechnet.

Wie bereits hingewiesen, werden bei der Schadstofftransportmodellierung zwei Grenzfälle des Gesteins betrachtet: Der Kluffleiter und der Porenraumleiter. Klüfte existieren im diagenetisch stark verfestigten Gestein, Poren eher in Lockersedimenten. Klüfte durchziehen als Spalten und Risse größere Bereiche des Untergrundes. Die Größe der Poren im Porenraumleiter wird weitgehend von der Korngrößenzusammensetzung der mineralischen Komponenten, der Plastizität und Quelfähigkeit (bzw. Schrumpffähigkeit) des Sediments, von der Größe und Belegung der Oberflächen sowie von der Verkittung des Sediments bestimmt. Im Kluffleiter besteht keine Korrelation von Korngröße bzw. Oberfläche der mineralischen Komponenten zur

Größe und Breite der Kluff. Aufgrund einer höheren Tortuosität (Windung), aufgrund eines wesentlich geringeren hydraulischen Querschnittes bzw. eines höheren Porenverengungsfaktors und aufgrund einer höheren zugänglichen Oberfläche der Matrix unterbinden Porenraumleiter die Konvektion und Diffusion wesentlich besser als Kluffleiter. Die Immobilisierung der Schadstoffe im Kluffleiter beruht auf einer Diffusion von der Kluff in den Porenraum (SUDICKY u. FRIND, 1982; VEULLIET, 1994). Dies bedeutet, daß der Schadstoff in das immobile Porenwasser diffundiert. Damit kann auch eine Schadstoffbindung im Inneren der Gesteinsmatrix erfolgen und bleibt nicht auf die Oberfläche der Klüfte beschränkt. Im folgenden wird exemplarisch dargestellt, wie die Schadstoffausbreitung in Tonen und Tongesteinen aus der Kenntnis der kolloidchemischen Daten, Diffusionskoeffizienten und Porenwassergeschwindigkeiten berechnet und simuliert werden kann. Dabei werden im Fall der Lockergesteine (Tone der Oberen Süßwassermolasse und zum Teil Nordbayerns) nur Laboruntersuchungen und im Fall der Festgesteine (Tongestein der Sondermülldeponie Münchehagen und Tongesteine Nordbayerns) Labor- und Felduntersuchungen betrachtet.

2. Theoretische Grundlagen

Die Diffusion

Unter Diffusion ist ein statistischer Ausgleichsprozess auf molekularer Ebene zu verstehen, der auf der Brown'schen Bewegung beruht (ADAM et al., 1988; LENNARTZ, 1992). Die Diffusion wird für den stationären Fall durch das 1. Fick'sche Gesetz und für den instationären Fall durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben. Für den stationären Fluß J_i gilt nach dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$(1.) J_i = -D_{i,0} \left(\frac{dc_i}{dx} \right)$$

Dabei ist c_i die Konzentration des potentiellen Schadstoffes i , gemessen in Stoffmenge pro Volumen- oder Masseinheit, $D_{i,0}$ ist der Diffusionskoeffizient, gemessen in Flächeneinheit pro Zeiteinheit und x ist der Ort.

Für die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies i gilt dann nach dem zweiten Fick'schen Gesetz:

$$(2.) \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = D_{i,0} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)$$

Dabei ist t die Zeit.

Die Konvektion

Unter der Kraftwirkung der bewegten Porenraumflüssigkeit werden auch die in ihr gelösten Stoffe transportiert. Dies wird als konvektiver Transport bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen hydraulischem Gradienten und Fließgeschwindigkeit wird in der Hydrogeologie sehr häufig durch das Darcy-Gesetz beschrieben. Es gilt:

$$(3.) V_a = \frac{k_f \Delta h}{n \Delta x}$$

Dabei ist k_f der Durchlässigkeitsbeiwert, $\Delta h/\Delta x$ der hydraulische Gradient angegeben in Meter Wassersäule pro Fließweg und n die Porosität, die im wassergesättigten Untergrund gleich dem Wassergehalt θ ist.

Die Dispersion

Unter Dispersion versteht man die Verteilung bzw. Vermischung von gelösten Inhaltsstoffen im bewegten Porenwasser bei laminarer wie turbulenter Strömung. Diese Vermischung wird durch unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten von Wasservolumina hervorgerufen. Die Dispersion ist ein Prozeß, der zusätzlich zum konvektiven einen weiteren strömungsabhängigen Beitrag zum Massenfluß liefert (SCHNEIDER u. GÖTTNER, 1989). Je höher die Inhomogenität, desto höher ist die Durchmischung, desto höher ist der dispersive Beitrag.

In theoretischen und experimentellen Arbeiten (SCHEIDEGGER, 1961) wird belegt, daß der dispersive Massenfluß formal analog dem diffusiven Massenfluß als Produkt aus effektivem Dispersionskoeffizienten D_m und Konzentrationsgradienten darstellbar ist. Dispersionskoeffizient und Diffusionskoeffizient werden zum hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten D addiert.

$$(4.) D = D_i + D_m$$

Der effektive Dispersionskoeffizient D_m wird als Produkt der Dispersivität α (eine gesteinsabhängige Größe) und der mittleren Porenwassergeschwindigkeit V_a (SCHNEIDER u. GÖTTNER, 1989) beschrieben. Es gilt:

$$(5.) D_m = \alpha V_a$$

3. Modellierung des Schadstofftransports im Tongestein (diagenetisch verfestigter Ton)

3.1. Das Modell

Der geologische Körper wird in x -Richtung unendlich ausgedehnt angenommen. Senkrecht zu den Klüften verlaufen Poren oder dünne Risse, die wassergesättigt sind. In diesen senkrecht verlaufenden Poren oder Rissen ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit gleich Null. Es wird eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit V_a parallel der Längsachse der Klüfte in x -Richtung im Klüftsystem angenommen. Diese Strömungsgeschwindigkeit ist so hoch, daß die Diffusion in x -Richtung vernachlässigt werden kann. Der Schadstoff wandert in einem Diffusionsprozess von der Klüft in die Risse bzw. Poren in z -Richtung. Die Gesamtheit dieses Porenraumes aus Matrix, Oberfläche und Porenlösung wird als einheitliche Phase betrachtet und als Porenraumphase bezeichnet. Es findet nur vernachlässigbare Diffusion in x -Richtung in der Porenraumphase statt. An der Grenzfläche zwischen mobilem Porenwasser (in den Klüften) und Porenraumphase

herrscht ständig Gleichgewicht bezüglich der Schadstoffverteilung. Am Punkt " x gleich Null" herrsche zu allen Zeiten t eine konstante Ausgangskonzentration. Die Porenraumphase in z -Richtung wird als unendlich ausgedehnt angenommen. Wechselwirkungen mit anderen Migranten werden ausgeschlossen. Das Speichervermögen der Klüfte wird als vernachlässigbar gering angenommen. Damit ergibt sich folgendes Bild:

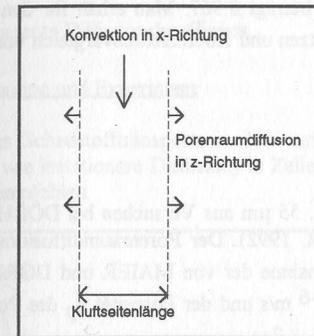


Abb. 1.: Schadstofftransport im Klüftleitersystem

Zur Behandlung der Konvektion im Klüftsystem bei gleichzeitiger Abdiffusion in die Porenraumphase wird ein von WAGNER (1943) im Rahmen eines metallurgischen Problems entwickelter mathematischer Lösungsansatz angewendet. Bei Berücksichtigung gesteinspezifischer Eigenschaften wie Klüftseitenlänge e , Porosität des Porenraums n_p , dem Porenraumdiffusionskoeffizienten $D_{i,im}$ der Spezies i sowie der Gleichgewichtskonstanten $K_{i,im}$ einer Spezies i zwischen der Lösung des Porenraums und der Klüft erhält man Gleichung (6.) (KÖHLER u. HEIMERL, 1994).

$$(6.) c_{i,m} = c_{i,m}^0 \left[\operatorname{erfc} \left\{ \left(\frac{n_p K_{i,im} \sqrt{D_{i,im}}}{V_a e} x \right) \frac{1}{2\sqrt{t}} \right\} \right]$$

In etwas kürzerer Schreibweise kann auch geschrieben werden:

$$(7.) c_{i,m} = c_{i,m}^0 \left[\operatorname{erfc} \left\{ (A x) \frac{1}{2\sqrt{t}} \right\} \right]$$

3.2. Vergleich von Theorie und Experiment

DÖRHÖFER und MAIER (1992) bestimmen die Strömungsgeschwindigkeit V_a im Hauptabstrom der Sondermülldeponie Münchehagen in horizontaler Richtung zu 40 m/a. Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von $1.27 \cdot 10^{-6}$ m/s. Die Strömung in vertikaler Richtung wird im folgenden vernachlässigt. Die Porosität n_p des Porenraums beträgt maximal 25 Prozent (DÖRHÖFER u. MAIER, 1991; 1992). Im untersuchten Areal wird eine Betriebszeit t von 15 Jahren angenommen. Dies entsprechen $4.73 \cdot 10^8$ Sekunden. In Abhängigkeit vom Ort x (Rand der Deponie entspricht " x gleich Null") werden in unterschiedlicher Entfernung x von der

Deponie die Sulfatkonzentration im Sickerwasser bestimmt (DÖRHÖFER u. MAIER, 1992). Es wird das in dieser Arbeit entwickelte Modell des Kluffleiters zur Auswertung herangezogen. Es wird der Porenraumdiffusionskoeffizient in der immobilen Porenraumlösung $D_{i,im}$ bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante $K_{i,im}$ des Schadstoffs i (hier Sulfat) wird dabei zu 1.0 angenommen.

Mit Gleichung (7.) wird eine Ausgleichsrechnung im Programm "Multigraph" durchgeführt. Der Korrelationskoeffizient bei der Rechnung beträgt 0.967. Man erhält für den Parameter A $397.0 \text{ s}^{1/2}\text{m}^{-1}$. Es gilt dann, wie durch Gleichsetzen und Koeffizientenvergleich von Gleichung (6.) mit Gleichung (7.) gezeigt werden kann:

$$(8.) D_{i,im} = \left(\frac{AeV_a}{n_p K_{i,im}} \right)^2$$

Es wird eine Klufföffnungsweite e von ca. $55 \mu\text{m}$ aus Versuchen bei DÖRHÖFER und MAIER bestimmt (vergl. DÖRHÖFER u. MAIER, 1992). Der Porenraumdiffusionskoeffizient $D_{i,im}$ in der immobilen Lösung beträgt (unter Annahme der von MAIER und DÖRHÖFER errechneten Abstandsgeschwindigkeit V_a von $1.27 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ und der Porosität n_p des Porenraums von 0.25) einen Wert von $1.2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ($1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$).

4. Schadstofftransport im Ton (Lockergestein)

4.1. Das Modell

Die Haupttransportrichtung im Deponieuntergrund ist die x -Richtung. Der geologische Körper (Deponieuntergrund), in dem der Transport des Schadstoffs stattfindet, ist homogen und in x -Richtung unendlich ausgedehnt. Der Schadstofftransport findet in den Porenräumen in der wässrigen Porenraumlösung statt. Die Beschreibung der Bindung geschieht mittels eines Retardationsfaktors. Die Bindung wird reversibel angenommen. Ursache des Transports sind Konvektion, Dispersion und Diffusion. An der Stelle " x gleich Null" wird eine zu allen Zeiten t konstante Ausgangskonzentration angenommen. Dieses Modell ist als Retardationskonzept bekannt. Unter oben genannten Voraussetzungen lautet die Lösung der Gleichung:

$$(9.) c_i(x, t) = c_i^0 \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{R x - V_a t}{2\sqrt{DRt}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left[\frac{V_a x}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{R x + V_a t}{2\sqrt{DRt}} \right] \right\}$$

Für R gilt dabei:

$$(10.) R = 1 + \frac{\rho_a k_d}{\theta}$$

Dabei ist θ der volumetrische Wassergehalt, D der Dispersionskoeffizient, c_i die Konzentration des potentiellen Schadstoffs i , c_i^0 die konstante Ausgangskonzentration, R der Retardationsfaktor, ρ_a die Trockendichte und k_d eine Bindungskonstante.

Unter der Voraussetzung von vernachlässigbarer Strömungsgeschwindigkeit V_a (gilt sehr häufig für Tonabdichtungen) geht Gleichung (9.) in Gleichung (11.) über. Gleichung (11.) beschreibt den Transport mittels Diffusion:

$$(11.) c_i(x, t) = c_i^0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x\sqrt{R}}{2\sqrt{D_i t}} \right]$$

Für Gleichung (11.) kann Gleichung (12.) geschrieben werden. Es gilt:

$$(12.) c_i(x, t) = c_i^0 \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{i,a} t}} \right] \right\}$$

Dabei ist $D_{i,a}$ der apparente Diffusionskoeffizient.

4.2. Vergleich von Theorie und Experiment

Zur Beschreibung des Schadstofftransports in den vorliegenden geologischen Proben wird die Diffusion (stationäre wie instationäre Diffusion) in Zellen untersucht. Untersuchungen dieser Art werden in GDA E 6 empfohlen.

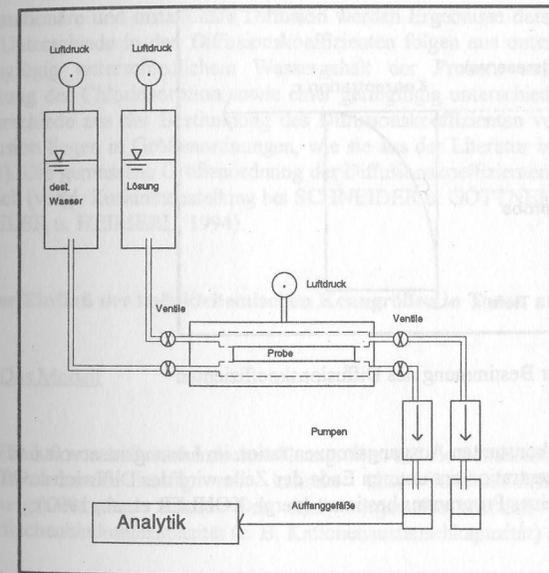


Abb. 2: Diffusionszellen (MANN, 1993; HEIMERL u. KOHLER, 1994)

Dabei strömt auf der einen Seite der geologischen Probe eine konzentrierte Lösung, auf der anderen Seite der geologischen Probe destilliertes Wasser. Aufgrund der Wärmebewegung findet Diffusion in Richtung des Konzentrationsgradienten statt. Die Konzentrationszunahme im destillierten Wasser wird analytisch erfaßt. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfolgt nach Einstellung des stationären Zustandes unter Annahme einer vernachlässigbaren Strömung aus Gleichung (13.) (CHO et al., 1993). Es gilt:

$$(13.) D_i = - \left(\frac{\Delta Q}{A \Delta t} \right) / \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)^1$$

¹Die Vernachlässigung des Wassertransports vom Diluat- zum Konzentratkompartiment aufgrund des osmotischen Drucks beim Versuchsaufbau für die stationäre Diffusion ist gerechtfertigt, wie Volumenbestimmungen am Konzentratkompartiment zeigen.

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

Instationäre Diffusion:

Auch der instationäre Bereich kann zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden. Dabei werden Zellen, wie in Abb. 4 dargestellt, verwendet. Die Bodenprobe wird in dünne Segmente geschnitten, die Konzentrationen werden bestimmt und die Diffusionskoeffizienten berechnet.

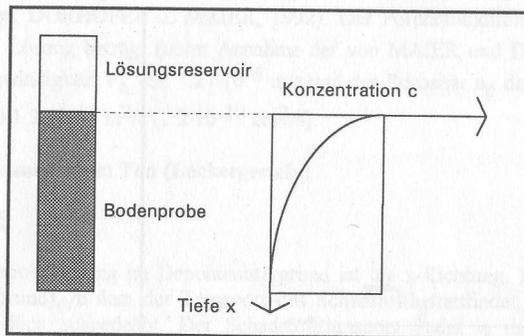


Abb. 3: Zellen zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Unter der Voraussetzung einer konstanten Ausgangskonzentration im Lösungsreservoir und einer vernachlässigbar geringen Konzentration am unteren Ende der Zelle wird der Diffusionskoeffizient über Gleichung (12.) mit Hilfe eines Programms bestimmt (vergl. KOHLER et al., 1993):

Meßergebnisse:

Es werden die apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{i,a}$ der Tracer Cl^- , K^+ und Na^+ in acht Tonen bestimmt (Tone der Oberen Süßwassermolasse und Nordbayerns). Zwei unterschiedliche Typen von Diffusionszellen werden dabei eingesetzt (stationäre u. instationäre Diffusion). Meßergebnisse aus beiden Zellen liefern für denselben Ton und Tracer Ergebnisse ähnlicher Größenordnung.

Tab. 1: Diffusionskoeffizienten in Tonen und Tongesteinen

Probe	D_{Cl^-} , stationär	D_{Cl^-} , instationär
	[$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$]	[$10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$]
Ichenhausen	3.6	5.6
Aichach	3.0	4.5
Buttenwiesen	3.9	8.5
Kröning1	5.4	8.3
Kröning2	3.9	8.8
Michelbach	2.9	6.8
Birkenschlag	2.8	5.4

Für stationäre und instationäre Diffusion werden Ergebnisse derselben Größenordnung erhalten. Die Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten folgen aus unterschiedlichen Konzentrationen², geringfügig unterschiedlichem Wassergehalt der Proben, aufgrund einer unterschiedlichen Wirkung der Chloridsorption sowie einer geringfügig unterschiedlichen Probenaufbereitung. Die Unterschiede aus der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von stationärer und instationärer Diffusion liegen in Größenordnungen, wie sie aus der Literatur bekannt sind (vergl. CHO et al., 1993). Die gemessene Größenordnung der Diffusionskoeffizienten ist für KCl -Lösungen in Tonen typisch (vergl. Zusammenstellung bei SCHNEIDER u. GÖTTNER, 1989; KOHLER et al., 1993; KOHLER u. HEIMERL, 1994).

5. Der Einfluß der kolloidchemischen Kenngrößen in Tonen auf die Diffusion

5.1. Das Modell

Der Einfluß von kolloidchemischen Kenngrößen auf die Schadstoffmobilität wird in den Modellen der Geochemie häufig nur indirekt über Retardationskoeffizienten und kinetische Bindungskonstanten erfaßt. Das hier vorgestellte Modell beschreibt den Einfluß der Oberflächenbindungskapazität (z. B. Kationenaustauschkapazität) auf die Schadstoffdiffusion.

Der betrachtete geologische Körper (geologische Barriere), in dem die Diffusion des potentiellen Schadstoffs i stattfindet, ist homogen und in x -Richtung (Hauptdiffusionsrichtung) unendlich ausgedehnt. Es werden in jeder Volumeneinheit des geologischen Körpers an jedem Ort x die zwei Bereiche "freie Porenraumlösung" und "Oberfläche" angenommen. Unter der Oberfläche sind die Oberflächen der Bindemittel ("surface-coatings") und die Oberflächen der Tonminerale zu verstehen (Adsorptionsbarriere). Am Ort " x gleich Null" herrscht zu allen Zeiten t eine konstante Quellenkonzentration. Es wird angenommen, daß die Oberfläche einheitliche, maximale Bindungskapazität $S_{i,B}$ (Einheit: mol/m^2) für den Schadstoff besitzt. Solange diese Bindungskapazität an der Stelle x nicht überschritten ist, findet eine Diffusion in x -Richtung nur an den Oberflächen als Oberflächendiffusion statt. Die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche ist immer Null. Wenn die Oberfläche an der Stelle x vollständig belegt ist, findet an dieser Stelle x auch eine Diffusion im wässrigen Milieu des freien Porenraums statt. Die Diffusion an der Oberfläche und in der freien Porenraumlösung wird dann als gemeinsamer

²obige Diffusionsgleichungen sind streng genommen nur für die unendlich verdünnte Lösung gültig; Diffusionskoeffizienten sinken mit steigender Konzentration.

Diffusionsprozess behandelt. Die Diffusionskoeffizienten des Schadstoffs i betragen $D_{i,s}$ in der Oberflächenphase und $D_{i,p}$ für die Porenraumdiffusion. Eine Veränderung des betrachteten geologischen Körpers durch aggressive Sickerwässer wird in die Überlegungen nicht miteinbezogen. Der potentielle Schadstoff i wird nicht abgebaut und sehr gut an der Oberfläche (Beispiel: Kupfer-, Blei-, Zinkionen) adsorbiert. Das sprunghafte (unstetige) Ansteigen des Diffusionskoeffizienten von einem konstanten Wert auf einen anderen konstanten Wert bei einer bestimmten Konzentration wird von CRANK (1957) behandelt. Für geologische und bodenkundliche Probleme werden hier mathematische Lösungsansätze übernommen.

Die Grenze am Ort x , an dem der Diffusionskoeffizient bei einer bestimmten Konzentration unstetig ansteigt (hier ist die Konzentration gleich der Oberflächenbindungskapazität $S_{i,b}$), wird als mobile Front X (verschiebt sich als Funktion der Zeit) bezeichnet. Es wird die Frage, ab welchem Zeitpunkt t_x die Oberfläche am Ort x im Porenraumleiter vollständig belegt ist und nach welchem Zeitgesetz sich die mobile Front X (d. h. die Tiefe, bei der der Boden gerade mit dem potentiellen Schadstoff i gesättigt ist) im Porenraumleiter vorwärtsschiebt, genauer untersucht. Die Abhängigkeit der Konzentration c vom Ort x zu einem beliebigen Zeitpunkt t läßt sich im folgenden schematischen Bild darstellen:

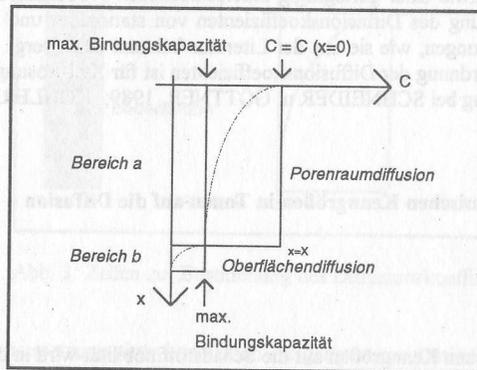


Abb. 4.: Schematische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit

5.2. Berechnungsbeispiel

Es werden die Modellannahmen wie oben getroffen. Die Diffusion vollziehe sich unterhalb der einheitlichen maximalen Bindungskapazität $S_{i,b}$ (entspreche der Kationenaustauschkapazität KAK) als Oberflächendiffusion, oberhalb der Bindungskapazität $S_{i,b}$ vollziehe sich die Diffusion als Volumendiffusion im Porenraum (Porenraumdiffusion) mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{i,p}$. Die Oberflächendiffusion sei gegenüber der Porenraumdiffusion vernachlässigbar gering. Die Konzentration $C_{i,0}$ der konstanten Quelle ist größer als die Oberflächenbindungskapazität $S_{i,b}$ des Untergrundes (CRANK 1957). Es gilt mit den Konstanten α und β :

$$(14.) c_i^a = C_{i,0} + \alpha \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{i,p}t}}$$

$$(15.) c_i^b = \beta \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{i,s}t}}$$

$$(16.) \alpha \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D_{i,p}t}} = KAK - C_{i,0}$$

$$(17.) \beta \operatorname{erfc} \frac{X}{2\sqrt{D_{i,s}t}} = KAK$$

Nach Crank (1957) lassen sich obige Gleichungen für $D_{i,s}$ wesentlich kleiner $D_{i,p}$ zu (18.) umformen:

$$(18.) \frac{KAK - c_{i,0}}{\sqrt{\pi} \frac{X}{2\sqrt{D_{i,p}t}} \exp\left[\frac{X^2}{4D_{i,p}t}\right] \operatorname{erf}\left[\frac{X}{2\sqrt{D_{i,p}t}}\right]} + KAK = 0$$

Aus Gleichung (18.) erhält man mit $D_{i,p}$ gleich $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_{i,0}$ gleich $30.0 \text{ mval}/100\text{g}$ und einer KAK gleich 20.0 bzw. $6.0 \text{ mval}/100\text{g}$:

Tab. 2: Tiefe der mobilen Front

Zeit t [Jahre]	Mobile Front bei einer KAK von $20.0 \text{ mval}/100\text{g}$	Mobile Front bei einer KAK von $6.0 \text{ mval}/100\text{g}$
	X [cm]	X [cm]
1	5.28	11.23
2	7.47	15.89
3	9.14	19.45
4	10.56	22.47
5	11.80	25.11
10	16.69	35.51
100	52.79	112.32
1000	166.93	355.17

Die Berechnung wird dabei mit einem in "Multigraph" erstellten Programm durchgeführt. In obiger Tabelle wird der Einfluß der für die Diffusion effektiven Kationenaustauschkapazität auf die Wanderungsgeschwindigkeit der mobilen Front bei vernachlässigbarer Oberflächendiffusion dargestellt. Es läßt sich ein deutlicher Einfluß der mit der Oberfläche eng korrelierten Kationenaustauschkapazität feststellen. Die mobile Front wandert bei höheren Kationenaustauschkapazitäten langsamer.

6. Literatur

- Adam, G., Läuger, P. u. Stark, G., 1988: Physikalische Chemie und Biophysik, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo.
- Cho, W. J., Oscarson, D. W. u. Hahn, P. S., 1993: The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: an assesment of methods. *Appl. Clay Science*, **8**, 283-294.
- Crank, J., 1957: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford.
- Dörhöfer, G. u. Maier, J., 1991: Schadstoffminimierung und -transport in Tongesteinen am Beispiel der Sondermüllabfalldeponie Münchenhagen. In: 1. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Dörhöfer, G. u. Maier, J., 1992: Schadstoffminimierung und -transport in Tongesteinen am Beispiel der Sondermüllabfalldeponie Münchenhagen. In: 2. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Kohler, E. E. u. Heimerl, H., 1994: Die Eignung der Tone der Oberen Süßwassermolasse als Deponieabdichtungsmaterial. Berichtsheft 2 zum 2. Statusseminar am 20. April 1994. Hrsg.: Prof. Dr. Ing. P. A. Wilderer, Dr. U. Potzel, Dipl.-Ing. V. Rehbein.
- Kohler, E. E. u. Heimerl, H., 1994: Schadstoffmobilität und Schadstoffbindung im klüftigen Untergrund der SAD Münchenhagen. *Z. Angew. Geol.* (eingereicht)
- Kohler, E. E., Heimerl, H. u. Radlinger, P., 1993: Die Rolle der Tonmineralogie bei der Beurteilung der geologischen Barriere. 3. Statusbericht "Deponieuntergrund", BMFT-Projekt Nr. 1460605AO, Hannover.
- Lennartz, B. 1992: Verlagerungsverhalten ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel in wassergesättigten und -ungesättigten Böden, Schriftenreihe des Institutes für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Christian Albrechts-Universität Kiel, **18**, Kiel.
- Mann, U., 1993: Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen, Schriftenreihe des Institus für Grundbau, **19**, Bochum.
- Scheidegger, A. E., 1961: General theory of dispersion in porous media, *J. Geophysical Res.* **56**, 3273-3278.
- Schneider, W. u. Göttner, J. J., 1989: Ermittlung von Basisdaten zur numerischen Simulation der Schadstoffausbreitung in mineralischen Deponieabdichtungen, UFOPLAN 103 02 228.
- Stief, K., 1992: Gedanken zur geologischen Barriere von Deponien, Müll und Abfall, **2**, 85-94.
- Sudicky, E. O. u. Frind, E. O., 1982: Contaminant Transport in Fractured Porous media: Analytical Solutions for a System of Parallel Fractures, *Wat. Resourc. Res.*, **18**, 6, 1634-1642.
- Veulliet, E. J., 1994: Simulation von Schadstoffmigration im geklüfteten Grundgebirge. *Schr. Angew. Geol.*, **28**, Karlsruhe.
- Wagner, C., 1943: Über die Konzentrationsverteilung von Legierungsbestandteilen, die aus einem Trägergasstrom in einen Metallblock eindiffundieren, *Z. Physik. Chem.*, **192**, 3/4, 157-162.

Sorptionsmechanismus des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (NaDS) an homoionischen Montmorilloniten

J. González, A. Pohlmeier, H.-D. Narres und M. J. Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC),
Forschungszentrum Jülich (KFA), 50425 Jülich

Zusammenfassung

Anionische Tenside bilden beim Überschreiten des Löslichkeitsproduktes mit den Kationen des Montmorillonits ein Oberflächenpräzipitat an Ca^{2+} - und Pb^{2+} -Montmorillonit. Beim Erreichen der CMC wird dieses in die Micellen solubilisiert. Erfolgt keine Präzipitation, wie dies bei Mg^{2+} - und Cd^{2+} -Montmorillonit der Fall ist, werden die Kationen als Gegenionen an die NaDS-Micellen assoziiert. Für beide Mechanismen erfolgt eine Mobilisierung der Kationen von der Montmorillonitoberfläche in die micellare Phase; die Mechanismen sind jedoch grundsätzlich verschieden.

1 Einleitung

Tenside gehören zu den am meist verbrauchten organischen Chemikalien in Industrie und Haushalten (STACHE, 1992). Nach ihrer Verwendung, z. B. in Wasch- und Reinigungsmitteln, gelangen sie über die Abwässer in die Kläranlagen. Durch unzureichend geklärte Abwässer kann es zu einer Akkumulation in den Sedimenten kommen. Zusätzlich erfolgt eine Tensidakkumulation im Klärschlamm (KUHN, 1991), wobei es durch dessen Nutzung in der Landwirtschaft zu einem Tensideintrag in die Böden kommt. Während die Adsorption von Tensiden an Feststoff-Elektrolyt-Grenzflächen sehr gut untersucht ist, existieren vergleichsweise wenige Arbeiten zur Wechselwirkung von Tensiden mit Montmorillonit. Daher behandelt die vorliegende Arbeit die Wechselwirkung eines ausgewählten anionischen Tensids, Natriumdodecylsulfat (NaDS), mit Metallionen an der Grenzfläche Tonmineral/Elektrolyt als Modell für Prozesse in Böden. Es wird das Verteilungsgleichgewicht essentieller (Mg^{2+} , Ca^{2+}) und toxischer (Cd^{2+} , Pb^{2+}) Metallionen an definierten homoionischen Montmorilloniten (Mg^{2+} -, Ca^{2+} -, Cd^{2+} - und Pb^{2+} -Montmorillonit) untersucht.

Zum Sorptionsmechanismus anionischer Tenside an Schichtsilicaten sind bisher nur wenige Arbeiten erschienen (WAYMAN, 1963; HOWER, 1970; LAW, 1966) die zudem sehr widersprüchlich sind. Die besten Hinweise liefern die Publikationen von HANNA und SIFFERT (HANNA, 1979; ZUNDEL, 1984; SIFFERT, 1985; SIFFERT, 1992); sie beschreiben den Sorptionsmechanismus anionischer Tenside an homoionischen Kaoliniten und Illiten als eine Oberflächenpräzipitation an diesen Mineralen.