

## Masterarbeit

# Berechnungsversuche und Modellierung des Fließverhaltens wässriger Reduktionslösungen in chromatkontaminierten Böden

erstellt für

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und  
Entsorgungstechnik**

**Vorgelegt von:**

Patrick Müller

0335058

**Betreuer/Gutachter:**

Dipl.-Ing. Peter Müller

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Leoben, 09.02.2009

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## DANKSAGUNG

Ich bedanke mich herzlich bei meinen Betreuern Herr Dipl.-Ing. Peter Müller und Herr O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber für die umfassende und uneingeschränkte Unterstützung bei der Erstellung dieser Diplomarbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, welche mich im Laufe meiner Diplomarbeit und auch während meines gesamten Studiums unterstützt haben und mir somit den Abschluss dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Andi, Macarena, Manuela, Marc und Robert meinen Kollegen, welche mit mir an diesem Projekt gearbeitet haben und ohne deren Unterstützung, vor allem bei den praktischen Laborarbeiten, eine Fertigstellung dieser Arbeit in dieser Form schwer möglich gewesen wäre.

Bei Frau DI Dr. Sabine Klepsch vom Institute of Soil Research der Universität für Bodenkultur möchte ich mich für die umfassende Unterstützung und Beratung bedanken, welche die durchgeführten Simulationen überhaupt ermöglicht hat.

An dieser Stelle sollen auch meine Studienkollegen und Freunde nicht unerwähnt bleiben, die mir in manch schwieriger Situation beigestanden haben und mir so neue Motivation für meine Arbeit gegeben haben.

## Kurzfassung

In dieser Diplomarbeit wird das Verhalten von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone untersucht. Diese Untersuchungen werden in die Grundlagen für die Entwicklung eines Sicherungs- bzw. Sanierungs-Verfahrens für einen chromkontaminierten Altstandort einfließen. Um das Verhalten von Reduktionslösungen in der ungesättigten Bodenzone zu ermitteln, wurden Beregnungsversuche mit einer Unterdruck-Bodensäulenanlage durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch mit Hilfe einer Simulations-Software Modellierungen des Fließverhaltens in der ungesättigten Bodenzone durchgeführt, um zusätzliche Informationen zu erhalten. Als theoretische Grundlage für die praktischen Beregnungsversuche und die Modellierungen wurde eine umfangreiche Literaturrecherche über den Aufbau von Böden, dem Fließverhalten von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone und der Simulation des Fließverhaltens mit Hilfe von geeigneten mathematischen Modellen durchgeführt.

## Abstract

This diploma thesis deals with the behavior of aqueous solutions in unsaturated soil-areas. The examinations are part of the fundamentals for the development of a decontamination-method, which should be applied at an abandoned industrial site which has been contaminated with hexavalent chromium. The chromate is converted into the less toxic trivalent chromium by using a reduction agent. For the development of an optimal decontamination-method it is necessary to know about the behavior of the used aqueous reduction-agent and the interaction with chromium. To obtain the required information about the behavior of the reduction agent in unsaturated soil, a series of leachate-tests with an underpressure-soil column equipment were conducted. Supplementary simulations about the flowability in the unsaturated soil area were carried out. A literature research about the structure of soil, the flowability of aqueous solutions in unsaturated soil areas and the simulation of the flowability with mathematical models acts as the theoretical background for those practical leachate-tests and simulations.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1	Problemstellung .....	3
1.2	Zielsetzung .....	3
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGENTEIL.....</b>	<b>5</b>
2.1	Aufbau und Zusammensetzung von Böden .....	5
2.1.1	Anorganische Bestandteile .....	5
2.1.2	Organische Bestandteile .....	7
2.1.3	Charakterisierung der Bodeneigenschaften .....	10
2.1.4	Reaktionen in Böden.....	13
2.2	Verhalten von Chrom im Boden .....	17
2.2.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom .....	17
2.2.2	Natürliche und anthropogene Quellen für Chrom in Böden .....	19
2.2.3	Chemisches Verhalten von Chrom in Böden.....	21
2.3	Fließverhalten und Schadstoffausbreitung von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone .....	22
2.3.1	Einflussfaktoren auf Strömungen in porösen Medien .....	22
2.3.2	Beschreibung von Strömungen.....	27
2.3.3	Ausbreitungsmechanismen in der ungesättigten Bodenzone .....	32
2.3.4	Mathematische Modellierung des Fließverhaltens und der Schadstoffausbreitung in der ungesättigten Bodenzone.....	39
2.4	Stand der Technik bei der Sanierung und Sicherung von chromkontaminierten Altlasten.....	42
2.4.1	Sanierungs- und Sicherungskonzepte.....	42
2.4.2	Einteilung der Sanierungs- und Sicherungstechnologien .....	44
<b>3</b>	<b>PRAKTISCHER TEIL.....</b>	<b>52</b>
3.1	Durchführung der Laborversuche in einer Unterdruck-Bodensäulenanlage .	52
3.1.1	Versuche zur Ermittlung der Bodenkennwerte .....	52
3.1.2	Beschreibung der Unterdruck-Bodensäulenanlage .....	60
3.1.3	Durchführung der Beregnungsversuche.....	66

3.1.4	Bestimmung der Chromat- und Eisengehalte in der Bodenlösung .....	69
3.2	Simulation des Fließverhaltens von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone.....	72
3.2.1	Beschreibung der Simulations-Software .....	72
3.2.2	Eingabe der Daten.....	75
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>83</b>
4.1	Laborversuche .....	83
4.1.1	Bodenkennwerte.....	83
4.1.2	Ergebnisse der Berechnungsversuche .....	87
4.2	Ergebnisse aus dem Simulationsprogramm HYDRUS 1D.....	109
4.2.1	Darstellung der Ergebnisse.....	109
4.2.2	Interpretation der Ergebnisse.....	113
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>117</b>
6.1	Literatur.....	117
6.2	Abkürzungsverzeichnis.....	120
6.3	Tabellen.....	122
6.4	Abbildungen.....	123
6.5	Formeln.....	124
	<b>ANHANG A: LISTE MIT DEN SIMULATIONSERGEBNISSEN.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Diese Arbeit enthält zwei Schwerpunkte, zum einen die Simulation des Fließverhaltens von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone mit Hilfe von geeigneten Softwaretools und zum anderen die Durchführung von Auslaugversuchen in einer Labor-Unterdruck-Bodensäulenanlage. Abgerundet werden diese beiden Schwerpunkte durch eine umfassende Literaturrecherche über das Fließverhalten und die Schadstoffausbreitung von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone und den damit in Zusammenhang stehenden Aufbau der Böden. Die aus dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse sollen die Grundlage für die spätere Durchführung einer In-Situ-Sanierung einer Chromatkontaminierten Altlast sein.

## 1.1 Problemstellung

Das Element Chrom ist ein Schwermetall, das in Böden überwiegend in zwei Formen auftritt: als kationisches, meist schwer lösliches und relativ untoxisches dreiwertiges Chrom sowie als gut lösliches und hochtoxisches sechswertiges Chrom in Form des Chromat-Anions. Eine große Anzahl von Altlasten weist als Hauptkontaminanten chromhaltige Verbindungen auf, die durch ihre gute Wasserlöslichkeit vor allem für das Grundwasser gefährlich sind. Aus diesem Grund sind in der Trinkwasserverordnung und in der ÖNORM 2088-1 auch strenge Grenzwerte für Chrom vorgegeben.

Das Verhalten von Chrom im Boden wird von Oxidations- und Reduktionsreaktionen, von Fällungs- und Lösungsvorgängen und von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an der festen Bodenmatrix beeinflusst. Der Erfolg der Sanierung durch Immobilisierung oder geochemische Fixierung hängt davon ab, inwieweit es gelingt, unlösliche und stabile Chromverbindungen zu erzeugen. Die wichtigsten Einflussgrößen für die Mobilität von Chrom sind der pH-Wert sowie der Ton- und Humusgehalt im Boden. Dreiwertiges Chrom kommt im Boden, so wie dies bei den meisten Schwermetallen der Fall ist, als Kation oder als Komplex vor. Die Ausfällung von Chromhydroxiden sowie die Fixierung durch Adsorption an der festen Bodenmatrix hängen stark von den chemischen und physikalischen Zuständen im zu behandelnden Boden ab.

## 1.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung der Forschungsarbeit „Berechnungsversuche und Modellierung des Fließverhaltens wässriger Reduktionslösungen in chromkontaminierten Böden“ liegt in der Darstellung des Verhaltens von wässrigen Reduktionslösungen in der ungesättigten Bodenzone mit Hilfe eines Säulenversuches. Ebenso wie die chemischen und physikalischen Verhältnisse im Boden eine wichtige Rolle spielen, so ist auch die Kenntnis des Verteilungsmechanismus von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone Voraussetzung für die Umsetzung einer effizienten Reduktion von Chromat in Böden. Geeignete Parameter für die Modellierung des Fließverhaltens in der Bodensäule sollen

erarbeitet und in einem Modell eingearbeitet werden, um eine bessere Interpretation der Ergebnisse aus den Berechnungsversuchen erreichen zu können.

Aufbauend auf bereits vorhandenen Laborversuchen sollte so ein optimiertes Verfahren zu Chromatreduktion in durchlässigen Böden gefunden werden, das im Anschluss in einem Feldversuch zur Anwendung kommen könnte. Die Bodensäulenanlage am IAE soll den praktischen Ansatz der Arbeit verdeutlichen, d.h. die Bedienung und die Versuchsdurchführung an der SPS-gesteuerten Anlage ist ein wesentlicher Teil dieser Forschungsarbeit.

## 2 Grundlagenteil

Um das Fließverhalten von wässrigen Lösungen und die Schadstoffausbreitung von Chrom in der ungesättigten Bodenzone verstehen zu können, ist es unumgänglich, auf den Aufbau und die Zusammensetzung von Böden einzugehen. Auch die Beschreibung von Strömungen ist für das Verständnis der Vorgänge in der ungesättigten Bodenzone notwendig. Zusätzlich finden sich in diesem Kapitel eine aktuelle Darstellung des Standes der Technik bei der Sanierung und Sicherung von Chrom-kontaminierten Altlasten.

### 2.1 Aufbau und Zusammensetzung von Böden

Unter dem Begriff Boden versteht man den oberen lockeren und porösen Teil der Erdkruste. Böden sind als komplexe offene Systeme zu verstehen, die aus fester, flüssiger und gasförmiger Phase bestehen und die einem intensiven Stoff- und Energieaustausch unterliegen. Der Boden setzt sich sowohl aus anorganischer als auch organischer Materie zusammen und ist der Lebensraum für eine Vielzahl von Bakterien, Viren, Pilzen, Algen und mikroskopisch kleinen Tieren und Pflanzen aller Art. Die Entstehung von Böden ist auf die Verwitterung von festem Ausgangsgestein zurückzuführen, welche durch das Klima und mikrobiologische Aktivitäten hervorgerufen wird. [1, S. 13 - 14]

#### 2.1.1 Anorganische Bestandteile

Die anorganischen (mineralischen) Bestandteile des Bodens entstammen dem festen Ausgangsgestein. Diese Mineralien sind oft das Ausgangsmaterial der Böden und auch die primäre Nährstoffquelle für viele Mikroorganismen. 90 % der in der Erdkruste auftretenden Gesteine bestehen aus Silikatmineralien. Grundsätzlich werden die in der Erdkruste vorkommenden Gesteine in Magmatite, Sedimente und Metamorphite unterteilt. Magmatite, auch Erstarrungsgesteine genannt, entstehen direkt aus dem flüssigen Magma. Sedimente entstehen durch die Ablagerung und Verfestigung von anderen verwitterten Gesteinen. Metamorphite (Umwandlungsgesteine) werden unter hohem Druck und Temperatur aus Magmatiten und Sedimenten erzeugt. Vor allem Sedimente sind für die Bodenbildung von großer Bedeutung, da diese Gesteine 75 % der an der Oberfläche vorkommenden Gesteine ausmachen. [1, S. 14 - 15]

##### 2.1.1.1 Verwitterung

Die Verwitterung ist ein Wechselspiel zwischen Synthese und Zerfall und stellt die Grundlage der Bodenbildung dar. Bei der Verwitterung sind chemische, physikalische sowie biologische Prozesse beteiligt. Die Stabilität der Mineralien, aus denen später der Boden entsteht, ist vor allem von den klimatischen als auch von den biologischen Bedingungen abhängig. Die physikalische Verwitterung wird durch Temperaturwechsel, Wasser/Eis, Wind, Druckentlastungen und durch Pflanzen verursacht. Durch die Temperaturänderungen und den damit verbundenen Wärmespannungen kommt es zu einer Zerkleinerung des Gesteins.

Durch das Erstarren von Wasser kommt es ebenfalls zu einer zerkleinernden Wirkung auf das feste Gestein. Darüber hinaus haben Wasser, Eis aber auch Wind einen abrasiven Einfluss.

Die chemische Verwitterung wird vor allem durch Hydrolyse, Hydratation, Acidolyse und Oxidation hervorgerufen. Die chemische Verwitterung wird durch Wasser, darin gelöste Salze, Säuren und Sauerstoff beschleunigt. Auch Pflanzen und Mikroorganismen haben einen entscheidenden Einfluss auf den chemischen Abbau. Dabei kommt es zu einer ganzen oder teilweisen Auflösung des Gesteins durch die von den Mikroorganismen produzierten Stoffwechselprodukten. Auf welche Art und Weise und mit welcher Geschwindigkeit die Verwitterung stattfindet, ist in erster Linie von den klimatischen Bedingungen abhängig. Unter ariden Bedingungen dominieren physikalische Mechanismen, während in tropischen Klimaverhältnissen die chemische Verwitterung vorherrscht. [1, S. 15 - 18]

### 2.1.1.2 Textur und Bodenarten

Die anorganischen Bestandteile des Bodens unterscheiden sich in Bezug auf ihre Größe. Die Zusammensetzung des Mineralkörpers und die Verteilung der Korngrößen werden als Textur oder auch Körnung bezeichnet. Die mineralischen Anteile des Bodens werden nach ihrer Größe in Fraktionen unterteilt. In *Tabelle 2.1.1* sind die einzelnen Fraktionen nach ihren Korndurchmessern angeführt. [1, S. 19]

Tabelle 2.1.1: Korndurchmesser von Lockergesteinen [2]

Korndurchmesser [mm]	Benennung	Symbol
> 63	Steine	X
63 - 20	Kies grob	gG
20 - 6,3	Kies mittel	mG
6,3 - 2	Kies fein	fG
2 - 0,63	Sand grob	gS
0,63 - 0,2	Sand mittel	mS
0,2 - 0,063	Sand fein	fS
0,063 - 0,02	Schluff grob	gU
0,02 - 0,0063	Schluff mittel	mU
0,0063 - 0,002	Schluff fein	fU
< 0,002	Ton	T

Die Korngrößenverteilung gibt Auskunft über die physikalischen Eigenschaften des Bodens und hat direkten Einfluss auf den Austausch von Wasser und Nährstoffen sowie auf den Aufbau des Porensystems. Wenn eine Korngrößenklasse in einem Boden überwiegt, so wird dieser Boden nach dieser Fraktion bezeichnet, z.B. Sandboden, wenn mehr als 70 Gewichtsprozent Sand im Boden vorhanden sind. [1, S. 19 - 21]

### 2.1.1.3 Tonminerale

Tonminerale beeinflussen wesentlich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Böden. Sie entstehen durch die Verwitterung von Gesteinen. Das chemische Verhalten wird durch die große innere Oberfläche und den negativen Oberflächenladungen hervorgerufen. Tonminerale sind Schichtsilikate, die aus miteinander verbundenen  $\text{SiO}_2$ -Tetraedern aufgebaut sind. Tonminerale treten in Böden selten in reiner Form auf, sie sind meist mit Humuskolloiden und gefällten Hydroxiden verbunden. Solche Verbindungen aus Tonmineralien und organischen Verbindungen sind für die Steuerung von Ionenkonzentrationen von großer Bedeutung. [3, S. 15 - 17]

### 2.1.1.4 Oxide

Die Oxide und Hydroxide des Eisens, Mangans sowie von Aluminium haben einen gravierenden Einfluss auf das chemische Verhalten von Metallen in Böden. Sie liegen in der Tonfraktion ( $< 2 \mu\text{m}$ ) vor und weisen eine ungeordnete Struktur auf. In entwässerten und gut durchlüfteten Böden fallen Oxidhydrate von Eisen, Aluminium und Mangan aus der Bodenlösung aus und liegen dann in Form von Überzügen von Bodenteilchen, Füllungen von Hohlräumen oder als schalenförmig aufgebaute Knollen vor. Bei der Fällung von Eisenoxiden und Manganoxiden werden oft verschiedene Ionen durch Adsorption eingefangen, man spricht von einer Mitfällung. Wenn es durch die Abnahme von Porenluft oder durch Staunässe zu reduzierenden Bedingungen kommt, so gehen Oxide in Lösung, wodurch es zu einer Freisetzung von gebundenen Ionen kommt. [3, S. 17 - 18]

## 2.1.2 Organische Bestandteile

Die Begriffe Humus und organische Bestandteile sind nicht einheitlich zu definieren. Die organischen Substanzen umfassen alle im Boden befindlichen Pflanzen- und Tierreste, Mikroorganismen, deren Umwandlungsprodukte sowie die produzierten Ausscheidungen. Weiters zählen auch sämtliche vom Menschen in den Boden eingebrachte organischen Produkte, wie zum Beispiel Dünger zu den organischen Substanzen. Oft wird die Gesamtheit der organischen Bodensubstanz als Humus bezeichnet. [1, S. 21]

### 2.1.2.1 Zusammensetzung und Gehalte

Die Zusammensetzung der organischen Substanz variiert von Boden zu Boden, der durchschnittliche Anteil der organischen Substanz besteht aus 49 % Kohlenstoff, 39 % Sauerstoff, 5 % Stickstoff, 5 % Wasserstoff, 1 % Phosphor und 1 % Schwefel (siehe *Abbildung 2.1.1*). Organische Substanz enthält Carboxyl-, phenolische Hydroxyl-, alkoholische Hydroxyl- und Carbonylgruppen. Diese funktionalen Gruppen sind in Form von Kohlenhydraten, Aminosäuren, aliphatischen Fettsäuren, Aromaten und Biopolymeren im Boden vorhanden. Die Einteilung der organischen Bestandteile erfolgt entweder nach der Dichte oder nach der Größe. Der Gehalt an organischer Materie im Boden schwankt stark und kann zwischen 0,1 % in Wüsten und 50 % in organischen Böden liegen.

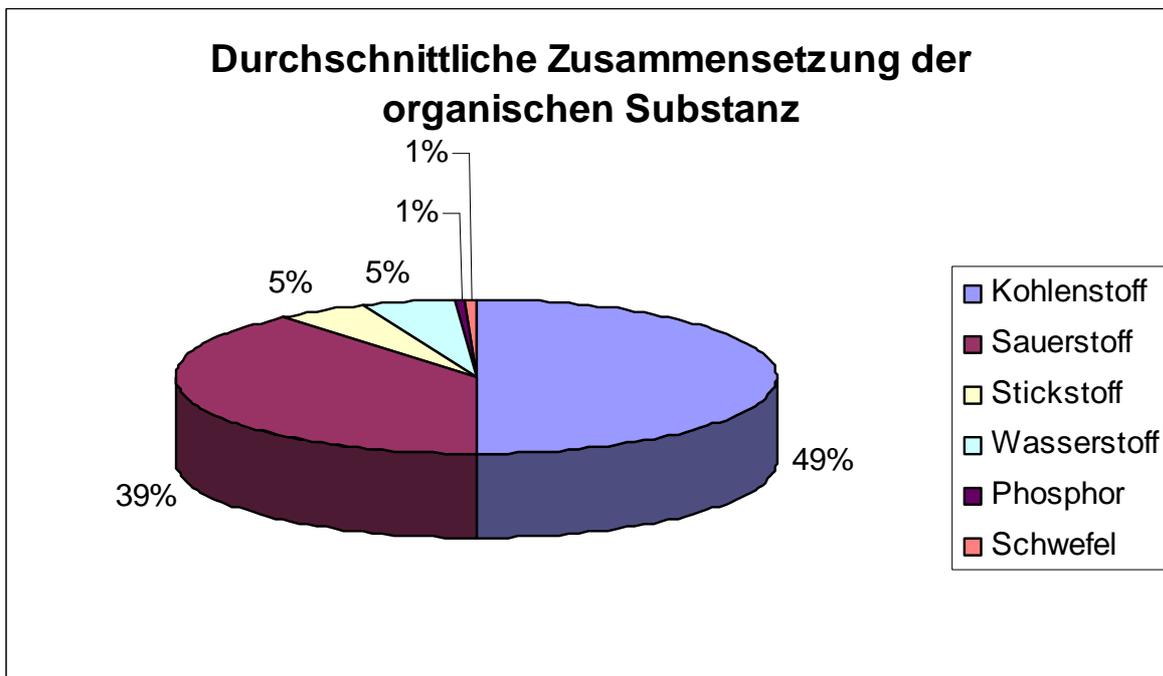


Abbildung 2.1.1: Durchschnittliche Zusammensetzung der organischen Substanz im Boden nach [1, S. 22 - 31]

Der Gehalt an organischer Materie wird ausserdem sehr stark durch den Wasserhaushalt im Boden beeinflusst. Der Anteil an organischem Material im Boden ist umso größer, je höher der Wassergehalt und umso schlechter die Belüftung im Boden ist. Durch einen höheren Gehalt an organischer Materie im Boden werden Schadstoffe besser gebunden, außerdem wird dadurch die Wasserhaltekapazität erhöht. [1, S. 22 - 31]

### 2.1.2.2 Huminstoffe und Humus

Unter dem Begriff Huminstoffe versteht man chemisch komplex aufgebaute, amorphe, organische, bodeneigene Verbindungen. Diese Verbindungen entstehen durch so genannte Humifizierungsprozesse. Huminstoffe weisen eine relativ hohe Resistenz gegen mikrobiellen Abbau auf. Sie bestehen aus Abbauprodukten des Lignins sowie aus aromatischen

Carbonsäuren, Chinonen, Zuckerspaltprodukten, Aminosäuren und sauerstoff- und stickstoffhaltigen Heterozyklen. Huminstoffe zählen zu den Bodenkolloiden, da ihre Größe unter 2 µm liegt. Sie weisen eine große spezifische Oberfläche auf, die sogar größer sein kann als die von Tonmineralien. Neben Metallen kann auch eine Vielzahl organischer Verbindungen mit Huminstoffen reagieren. Huminstoffe sind eine sehr inhomogene Fraktion im Boden und werden entsprechend ihrer Säure-/Basenlöslichkeit in Huminsäuren, Fulvosäuren und Humine unterteilt:

Fulvosäuren sind sowohl in Säuren und Basen löslich als auch in Wasser. Fulvosäuren haben einen nicht so hohen Polymerisationsgrad im Vergleich zu anderen Huminstoffen. Diese Verbindungen sind in Natronlauge löslich und können aus dieser auch nicht durch Säuren ausgefällt werden. Die relativ mobilen Fulvosäuren haben einen höheren Gehalt an funktionalen Gruppen, vor allem Carboxylgruppen. Hingegen sind weniger Aromaten und stickstoffhaltige Verbindungen vorhanden. Fulvosäuren können Eisen- und Manganoxide lösen und die frei werdenden Ionen komplex binden. Verbindungen zwischen Fulvosäuren und Metallen werden als Vulvate bezeichnet. Das Auftreten von Fulvosäuren ist typisch für stark saure Böden.

Huminsäuren weisen gegenüber Fulvosäuren ein höheres Molekulargewicht und höhere Gehalte an Aromaten, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel auf. Charakteristisch für Huminsäuren ist, dass sie sich in Wasser nicht lösen. sie sind hingegen in Natronlauge löslich, im Unterschied zu den Fulvosäuren allerdings können Huminsäuren aus der Natronlauge mit Hilfe von Säuren ausgefällt werden. Huminsäuren zeichnen sich durch ihr hohes Sorptionsvermögen gegenüber Ionen und ihr hohes Wasserhaltevermögen aus. Huminsäuren treten bevorzugt in schwach sauren bis schwach basischen Böden mit starker biologischer Aktivität auf.

Als Humine werden Huminstoffe bezeichnet, die einen hohen Polymerisationsgrad, hohen Kohlenstoffgehalt und eine hohe chemische Stabilität besitzen. Diese organischen Verbindungen sind weder in Wasser, noch in Säuren oder Laugen löslich. Daraus resultiert auch ihre geringe Mobilität, ihr kleines Sorptionsvermögen für Ionen und die niedrige Wasserhaltekapazität. Humine weisen von allen Huminstoffen die höchsten Gehalte an Aromaten auf.

Huminstoffe und Nichthuminstoffe (dies sind die restlichen organischen Verbindungen, die nicht zu den Huminstoffen gezählt werden) bilden gemeinsam den Humuskörper des Bodens. Die Nichthuminstoffe sind die primäre Nahrungsquelle für die im Boden befindlichen Mikroorganismen, da diese mikrobiell nicht so resistent sind wie Huminstoffe. [1, S. 31 - 41]

## 2.1.3 Charakterisierung der Bodeneigenschaften

Im folgenden Kapitel werden einige Parameter besprochen, die maßgeblich auf die Eigenschaften des Bodens Einfluss nehmen.

### 2.1.3.1 Bodenluft

Die Zusammensetzung der Bodenluft (Bodenatmosphäre) unterscheidet sich stark von der Umgebungsatmosphäre in der wir leben und ist auch von Boden zu Boden sehr unterschiedlich. Die Zusammensetzung der Bodenluft ist vom Verhältnis zwischen Bildung und Nutzung der einzelnen Gase abhängig, sowie von der Austauschgeschwindigkeit zwischen der Bodenluft und der umgebenden Atmosphäre. Die am häufigsten vorkommenden Gase sind  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  sowie Wasserdampf und verschiedene flüchtige organische Verbindungen. Die im Boden auftretenden Gase existieren entweder in der Gasphase, adsorbiert an die feste Phase oder gelöst in der Bodenlösung. Der Bodenluftgehalt ist stark vom Wassergehalt und der Textur des Bodens abhängig. Je höher der Wassergehalt und je kleiner die Korngröße des Bodens ist, desto geringer ist auch der Bodenluftgehalt. [1, S. 41 - 43]

### 2.1.3.2 Bodenwasser

Das im Boden befindliche Wasser ist nur zum Teil frei beweglich, da es teilweise an die feste Bodenphase gebunden ist. Auch hier ist die Höhe des Bodenwasseranteils von der Textur und des damit in Zusammenhang stehenden Porenvolumens abhängig. Man unterscheidet zwischen Haft-, Sicker-, Grund- und Stauwasser. Das Wasser, das durch den Niederschlag in den Boden gelangt, wird teilweise entgegen der Schwerkraft durch die Poren des Bodens festgehalten und teilweise als Sickerwasser in tiefere Schichten verlagert. Der Anteil des Niederschlagswassers, der im Boden verbleibt, wird als Haftwasser oder auch als Bodenfeuchte bezeichnet. Der Anteil, der als Sickerwasser in tiefere Schichten gelangt, kann entweder Grund- oder Stauwasser bilden und ist der Anteil, der durch die Bodenmatrix gehalten werden kann. Das im Boden befindliche Haftwasser geht teilweise durch Transpiration der Pflanzen und Evaporation an der Oberfläche an die Atmosphäre verloren. Dieser Verlust wird durch den kapillaren Aufstieg von Grundwasser wieder ausgeglichen.

Im Bodenwasser werden gelöste Stoffe durch Diffusion und Massenfluss transportiert. Das Bodenwasser hat einen wesentlichen Einfluss auf die Belüftung des Bodens, Art und Menge an gelösten Stoffen, das Redoxpotential, den osmotischen Druck, den pH-Wert der Bodenlösung und die Verteilung der Bodengase. Die wässrige Phase ist im ungesättigten Zustand des Bodens normalerweise nicht kontinuierlich verteilt. Dies behindert den Transport von gelösten Stoffen und kann zur lokalen Anreicherung von toxischen Substanzen führen. Unter einem ungesättigten Boden versteht man eine Zone, in der die Poren nicht vollständig mit Bodenwasser gefüllt sind. [1, S. 43 - 45]

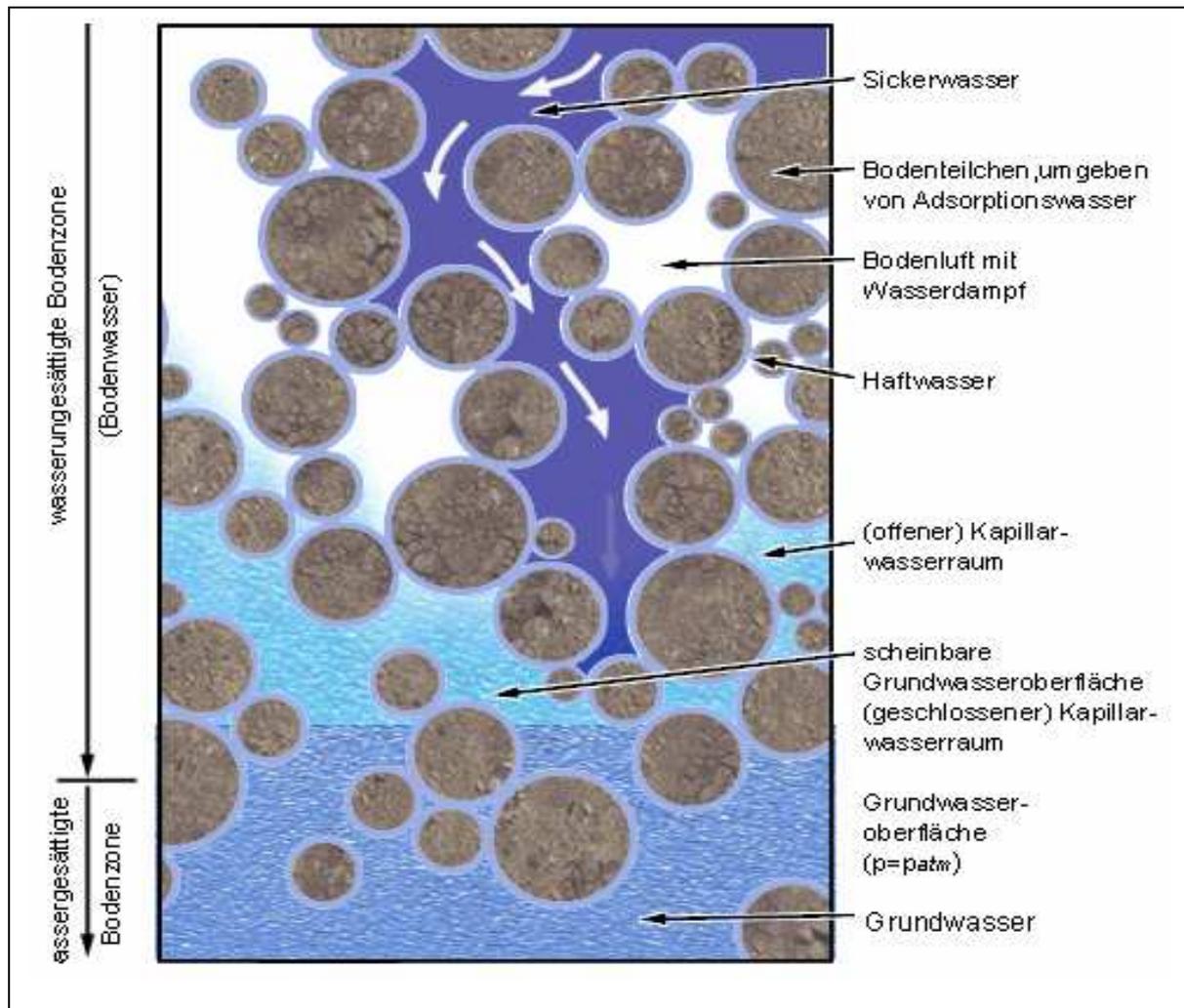


Abbildung 2.1.2: Verteilung des Bodenwassers in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone [4, S. 441]

In *Abbildung 2.1.2* sind die verschiedenen Arten von Bodenwasser und deren Verteilung in der gesättigten und der ungesättigten Bodenzone dargestellt. Wie aus der *Abbildung 2.1.2* ersichtlich wird, ist die Hauptflussrichtung des Sickerwassers vertikal, während sich das Grundwasser zumeist horizontal im Boden bewegt. In der gesättigten Bodenzone ist die Grundwasseroberfläche mit dem Atmosphärendruck  $p_{atm}$  im Gleichgewicht.

### 2.1.3.3 Redoxpotential

Unter dem Redoxpotential versteht man den Oxidations- und Reduktionszustand der chemischen Elemente im Boden. Ist der Boden gut durchlüftet, so dominieren oxidierende Bedingungen gegenüber reduzierenden Verhältnissen. Das Redoxpotential wird als Gesamtpotential aller im Boden vorhandenen Redox-Systeme definiert und schwankt zwischen -300 mV für stark reduzierende Verhältnisse und +850 mV für stark oxidierende Verhältnisse. Die Oxidation ist charakterisiert durch die Aufnahme von Sauerstoff und die Abgabe von Wasserstoff und Elektronen, wohingegen die Reduktion in umgekehrter

Reihenfolge stattfindet. Unter dem Redoxpotential versteht man die Tendenz, unter den vorherrschenden Bedingungen Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Redoxreaktionen sind für viele bodenbildende Reaktionen wie zum Beispiel Mobilisierung, Immobilisierung und Transport vieler Verbindungen ausschlaggebend. Das Redoxpotential ist auch wichtig für die Toxizität von Elementen. [1, S. 48 - 50]

#### 2.1.3.4 Bodenacidität

Unter Bodenacidität versteht man den Gehalt an dissoziationsfähigem Wasserstoff und austauschbaren Aluminiumionen im Boden. Die im Boden ablaufenden biologischen Reaktionen sowie anthropogen verursachte Eingriffe dienen als Hauptsäurequellen im Boden. Beim Abbau von organischer Substanz entstehen verschiedene organische und anorganische Säuren, wobei die bedeutendste Säure die Kohlensäure darstellt. Die stärksten im Boden vorkommenden Säuren sind Schwefelsäure und Salpetersäure, die bei der Oxidation von schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen entstehen. [1, S. 63 - 67]

#### 2.1.3.5 Porenvolumen

Das Porenvolumen, welches auch als Porosität bezeichnet wird, sowie die dazugehörige Porengrößenverteilung, sind wichtige Parameter zur Bestimmung der Bodeneigenschaften. Das Porenvolumen ist abhängig von der Bodendichte, der Körnung, der Kornform, dem Gehalt an organischem Material und der Anordnung der Teilchen. Das Porenvolumen ist umso größer, je kleiner der Korndurchmesser ist und je höher der Gehalt an Ton und organischem Material ist und bewegt sich in einem Bereich von 25 % für kompakte Unterböden bis zu 60 % für sandige, mitteltextierte Oberböden. Man unterscheidet folgende Porengrößenbereiche:

- Weite Grobporen mit Durchmessern  $> 50 \mu\text{m}$
- Enge Grobporen mit Durchmessern zwischen  $50 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$
- Mittelporen mit Durchmessern zwischen  $10 \mu\text{m}$  und  $0,2 \mu\text{m}$
- Feinporen  $< 0,2 \mu\text{m}$

Die Ausbildung von Porensystemen ist von den verschiedenen Bodentypen abhängig. Die Porengrößenverteilung nimmt Einfluss auf die im Boden lebenden Mikroorganismen und den Wasser- und Gashaushalt. In *Tabelle 2.1.2* wird der Zusammenhang zwischen Poren- und Teilchendurchmesser und dem Wasserhaushalt angeführt. [1, S. 85 - 87]

Tabelle 2.1.2: Funktionelle Einteilung von Bodenproben nach dem Porenvolumen und der Korngröße [1, S. 87]

Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Funktion	Teilchendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]
< 0,2	Gebundenes Wasser	< 2
0,2 - 2,5	Speicherung von pflanzenverfügbarem Wasser	2 - 250
2,5 - 100	Kapillare Leitung, Belüftung	250 - 1.000
> 100	Rasche Dränage, Belüftung und Wurzelwachstum	> 1.000

## 2.1.4 Reaktionen in Böden

Den größten Einfluss auf die Vorgänge im Boden haben die Säure-Basen-Eigenschaften, die das Verhalten von Metallen und viele weitere Prozesse steuern. Der pH-Wert bezieht sich auf die Konzentration von Wasserstoffionen in der Bodenlösung. Diese steht in einem dynamischen Gleichgewicht mit den positiven Metallkationen, die an die negativ geladenen Oberflächen der Bodenteilchen gebunden sind. Die Wasserstoffionen, die auch von den negativen Oberflächenladungen angezogen werden, verdrängen teilweise die Metallkationen, wodurch es in oberflächennahen Zonen der Bodenteilchen zu einer höheren Konzentration von Wasserstoffionen kommt.

Der pH-Wert wird auch durch das Redoxpotential beeinflusst. Dabei ist zu beobachten, dass reduzierende Bedingungen zu einer Zunahme des pH-Wertes führen, während oxidierende Bedingungen eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration bewirken. Die Änderungen des Redoxpotentials werden oft durch Schwankungen des Wasserspiegels verursacht. Obwohl es im Boden Mechanismen gibt, die zu einer Pufferung des pH-Wertes führen, schwankt der pH-Wert aufgrund von lokalen Unterschieden doch recht beachtlich.

Der pH-Wert eines Bodens schwankt im Allgemeinen zwischen 4 und 8,5. Schwermetalle sind vor allem im sauren Bereich mobil, mit steigenden pH-Werten sinken die Mobilität und damit auch die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen. [3, S. 12 - 13]

In den folgenden Unterkapiteln werden nun einige spezielle, für den Boden relevante Reaktionen angeführt und beschrieben.

### 2.1.4.1 Oxidation und Reduktion

Wie bereits erwähnt, ist das Redoxpotential im Boden nicht konstant. Dies hat Auswirkungen auf die Verbindungen, die mit den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel,

Eisen und Mangan gebildet werden, aber auch die Metalle Silber, Arsen, Chrom, Kupfer, Quecksilber und Blei können durch die Änderungen des Redoxpotentials beeinflusst werden. Das Redoxpotential wird von der Elektronegativität der Bodenlösung gesteuert und als Potentialunterschied zwischen einer Platinelektrode und einer Wasserstoffnormalelektrode ausgedrückt. Bei der Bestimmung des Redoxpotentials werden die Platinmeselektrode und eine Bezugselektrode in die Bodenlösung eingetaucht und an ein Voltmeter angeschlossen. Für eine erste Abschätzung des Redoxzustandes gibt die Farbe des Bodens Auskunft, so ist eine rötliche bis bräunliche Färbung des Bodens ein Hinweis für eine gute Durchlüftung und somit ein Hinweis für oxidierende Bedingungen.

Die im Boden stattfindenden Redoxreaktionen sind im Grunde langsam ablaufende Reaktionen, die allerdings durch Mikroorganismen katalysiert werden können und dann bedeutend schneller ablaufen. Mikroorganismen haben durch die Atmung auch Einfluss auf die Oxidations- und Reduktionsvorgänge im Boden. Durch den Verbrauch des Sauerstoffes kann es zu anaeroben Prozessen kommen, die reduzierende Bedingungen schaffen, wodurch einige Elemente wie Eisen, Mangan, Kobalt, Quecksilber, Kupfer und Molybdän reduziert werden. Durch die reduzierenden Bedingungen kann es auch zu einer Lösung von wasserhaltigen Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxiden kommen, wobei zuvor mitgefällte Metalle ebenfalls wieder in Lösung gehen. [3, S. 18 - 20]

#### 2.1.4.2 Adsorption und spezifische Adsorption

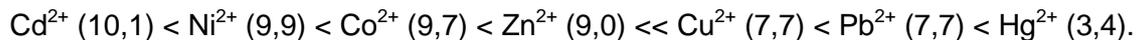
Einer der wichtigsten Prozesse für das Verhalten von Metallen in Böden ist die Adsorption von Metallverbindungen aus der flüssigen Phase an die feste Bodenmatrix. Die Adsorption ist maßgeblich für die Konzentration von Metallen und Metallkomplexen in der Bodenlösung verantwortlich. Bei der Adsorption von Metallen laufen viele verschiedene Teilprozesse ab, weswegen eine exakte Bestimmung der adsorbierten Metallgehalte in der Praxis schwierig ist. Die unspezifische Adsorption wird auch Kationenaustausch genannt und weiter unten näher beschrieben.

Bei der spezifischen Adsorption spricht man von der Anlagerung der Ionen an die Bodenoberflächenliganden, wobei es entweder zu teilweisen kovalenten Bindungen kommt beziehungsweise zur Bindung von Anionen an die Gitterkationen. Dadurch kommt es zu einer wesentlich stärkeren Adsorption von Metallionen in Böden als dies alleine durch die Austauschkapazität des Bodens zu erwarten wäre. Die spezifische Adsorption ist stark vom pH-Wert abhängig und verläuft analog zur Hydrolyse von Metallionen. Dies bedeutet, dass Metalle, die zur Bildung von Hydroxy-Komplexen neigen, auch gut spezifisch adsorbiert werden. Aus diesem Grund ist die Gleichgewichtskonstante  $pK$  der Reaktion:



entscheidend für das Adsorptionsverhalten von Metallen. Die spezifische Adsorption nimmt dabei mit abnehmendem  $pK$ -Wert zu. Für die Reihenfolge der Neigung der spezifischen Adsorption wird, basierend auf dem  $pK$ -Wert, folgende Reihung von Schwermetallen

aufgestellt, beginnend mit der geringsten Neigung der spezifischen Adsorption (die pK-Werte sind in Klammer an die Metalle angeführt):



Für die spezifische Adsorption von Schwermetallen sind die Hydroxide der Metalle Aluminium, Eisen und Mangan die wichtigsten Verbindungs-Partner. [3, S. 20 - 22]

In *Kapitel 2.3.3 Ausbreitungsmechanismen in der ungesättigten Bodenzone* wird noch näher auf die chemisch-physikalischen Grundlagen der Adsorption eingegangen.

### 2.1.4.3 Kationenaustausch

Die meisten Metalle, mit Ausnahme von Vanadium und Molybdän sowie der Halbmetalle Arsen, Antimon und Selen, liegen im Boden als Kationen vor, die durch die negativen Oberflächenladungen der Bodenkolloide adsorbiert sind. Diese Kationen können nun durch andere Ionen aus der Bodenlösung ausgetauscht werden, daher der Name Kationenaustausch. Diese Art der Adsorption ist

- reversibel,
- stöchiometrisch,
- meistens selektiv und
- durch Diffusion gesteuert.

Durch die Selektivität kommt es zu einer Reihenfolge beim Austausch der Kationen. Dabei ist die Verdrängungsfähigkeit umso größer, je höher die Ladungsdichte und je geringer der Hydratationsgrad bzw. der Ionenradius des Kations ist. Generell ist die Austauschfähigkeit von Böden für Kationen größer als für Anionen, dies liegt an der höheren Anzahl an negativen Ladungen auf den Oberflächen der Bodenteilchen. Bei pH-Werten unter 5 trägt organisches Material wegen seiner hohen Adsorptionsfähigkeit wesentlich zur Kationenaustauschfähigkeit von Böden bei. Bei pH-Werten unter 7 tragen Oxide kaum zur Kationenaustauschfähigkeit bei, dafür steigt die Neigung zum Anionenaustausch.

[3, S. 20 - 21]

### 2.1.4.4 Fällung

Bei der Fällung in Böden lagern sich gelöste Ionen an Kristallisationskeime an. Diese Kristallisationskeime sind Kristalle, die aus bereits ausgefällten Ionen bestehen. Die Konzentration der gelösten Ionen liegt dabei um oder leicht unterhalb der Konzentration des Löslichkeitsproduktes. Das Wachstum der Kristalle wird durch die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den gelösten Ionen und dem Kristall hervorgerufen. Dieser Prozess findet aber nicht nur in dieser Richtung statt, denn gleichzeitig werden auch ausgefällte Ionen wieder gelöst. Dabei stellt sich zwischen Fällung und Auflösung ein

dynamisches Gleichgewicht ein, wodurch es zu einer permanenten Umlagerung der Kristalle kommt. Dieser Vorgang wird auch als „Umfällung“ bezeichnet, dabei werden kleine Kristalle schwächer zusammengehalten als große, die sich daher leichter auflösen, was auf den größeren Lösungsdruck auf kleine Kristalle zurückzuführen ist.

Es kommt aber auch zu einer Fällungsreaktion, der so genannten Mitfällung, wenn kein gleichartiger Kristall als Kristallisationskeim vorhanden ist. Dafür sind mehrere Prozesse verantwortlich:

- Ionen werden an andere ausgefällte Kristalle angelagert. Dabei wird das Löslichkeitsprodukt der gelösten Ionen bei der Einlagerung noch nicht überschritten. Durch die Mitfällung kommt es zur Bildung von Mischkristallen wie zum Beispiel in  $\text{CaCO}_3$ .
- Andere Verbindungen in der Bodenmatrix dienen als Kristallisationskeime.
- Wenn die Konzentration der im Boden befindlichen Ionen das Löslichkeitsprodukt deutlich übersteigt, kann es zu einer spontanen Kristallbildung ohne Kristallisationskeim kommen. Dieser Fällungsvorgang ist allerdings eine untypische Reaktion in Böden.

Das Löslichkeitsprodukt ist der mathematische Ausdruck, der die beiden entgegengesetzt ablaufenden Vorgänge (Fällung und Lösung) beschreibt. Wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, fällt das gelöste Ion aus. Manchmal wird diese Ausfällung aber kinetisch gehemmt, weshalb Fällungsvorgänge oftmals langsam oder gar nicht stattfinden.

Die wichtigste Unterscheidung zwischen Adsorption und Fällung ist der Reaktionspartner des Metallions. Bei der Fällung ist der Bindungspartner ein anderes gelöstes Ion, während bei der Adsorption das gelöste Ion mit der festen Bodenmatrix reagiert. [5, S. 113 - 114]

#### 2.1.4.5 Komplexbildung

Durch die organischen Bestandteile des Bodens kommt es zu einer Komplexbildung. Dies ist die zweite adsorbierende Wirkung des organischen Materials neben den ablaufenden Kationenaustauschreaktionen. Bei der organischen Komplexbildung kommt es durch organische Substanzen zur Bildung von so genannten Chelatkomplexen. Bei Chelatkomplexen ist das Metallion das Zentralatom, während die umgebenden Liganden aus organischen Molekülen bestehen. Wenn die Liganden niedermolekular sind, so kann es mit den Metallionen zur Bildung von löslichen Komplexen kommen, wodurch eine Fällung oder Adsorption verhindert wird. Carboxyfunktionen sind die wichtigsten funktionalen Gruppen bei der Bindung mit Metallen. Man kann davon ausgehen, dass die Höchstmenge an komplexorganisch-gebundenem Metall in etwa der Anzahl der im Boden befindlichen Carboxygruppen entspricht. [3, S. 24]

## 2.2 Verhalten von Chrom im Boden

In den folgenden Abschnitten wird allgemein auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Chrom eingegangen und weiters auf die Verwendung und Verteilung in der Umwelt. Auch die gesetzlich festgelegten Grenzwerte werden aufgelistet.

### 2.2.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom

Zunächst werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften und deren Auswirkungen auf den Menschen und seine Umwelt angeführt.

#### 2.2.1.1 Physikalische Eigenschaften

Chrom ist ein Metall aus der sechsten Gruppe des Periodensystems der Elemente und hat die Ordnungszahl 24 mit einer relativen Atommasse von 51,996 g/mol. Von Chrom gibt es fünf radioaktive Isotope. Metallisches Chrom hat ein graues sprödes Aussehen mit einer Dichte von  $7,2 \text{ g/cm}^3$  und einen Schmelzpunkt von  $1.857 \text{ }^\circ\text{C}$ . Chrom hebt sich durch seine Beständigkeit gegenüber oxidativem Angriff sowie durch die Möglichkeit, es auf Hochglanz zu polieren, hervor, weshalb es auch vielfach als Beschichtung und Legierungselement für korrosionsbeständige Stähle eingesetzt wird. Es tritt fast ausschließlich in den Oxidationsstufen +3 sowie +6 auf, wobei  $\text{Cr}^{3+}$  in der Natur die stabilste Form darstellt.  $\text{Cr}^{6+}$  kommt im Boden nicht als freies Ion vor, sondern ist kovalent gebunden, z.B. als Chromat. [3, S. 183]

#### 2.2.1.2 Verwendung

Chrom, welches aus dem Erz Chromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) gewonnen wird, hat seine Hauptverwendung als Legierungselement für rostfreien Stahl. Etwa dreiviertel des produzierten Chroms werden in der Stahlindustrie verwendet. Die Konzentration von Chrom in Stahllegierungen liegt zwischen 10 und 26 %. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist die Produktion von feuerfesten Schamottsteinen aus Chromit. Der restliche Anteil des produzierten Chroms geht in die chemische Industrie. Dort wird es unter anderem zu Pigmenten für Lacke und Holzschutzmittel verarbeitet, allerdings geht die Verwendung von Chrom in Farbmittel aus Umweltschutzgründen zurück. Chrom wird auch zur Gerbung von Leder eingesetzt. [3, S. 183 - 184]

#### 2.2.1.3 Toxizität

Dreiwertiges Chrom ist ein für Tiere essentieller Mikronährstoff. Die Toxizität ist abhängig von der Art der Verbindungen, für  $\text{Cr}^{3+}$ -Verbindungen und für metallisches Chrom sind toxische Wirkungen nicht mit Sicherheit nachgewiesen.  $\text{Cr}^{6+}$ -Verbindungen hingegen lösen beim Menschen sowohl akute als auch chronische Vergiftungen aus, vor allem die hexavalenten Verbindungen der Chromate und Dichromate sind hoch toxisch. Diese

Verbindungen sind mutagen, kanzerogen und lösen Hautschäden aus. Daher ist bei der Beseitigung von Cr<sup>6+</sup>-haltigen Industrieabfällen größte Vorsicht geboten. [7, S. 46 - 47]

Um die toxikologischen Effekte auf die menschliche Gesundheit zu beurteilen, muss man unterscheiden, auf welche Art und Weise und in welchem Zeitraum der Schadstoff aufgenommen wird. Bei der zeitlichen Schadstoffaufnahme unterscheidet man zwischen der akuten Aufnahme (weniger als 14 Tage), der intermediären Aufnahme (zwischen 14 und 365 Tage) und der chronischen Aufnahme (über mehr als 365 Tage). Bei der Art der Aufnahme von Chrom unterscheidet man ebenfalls drei Arten:

- Die orale Aufnahme über die Nahrung
- Die dermale Aufnahme über die Haut
- Die inhalative Aufnahme über die Atmung

Die orale Aufnahme geschieht meistens über Lebensmittel bzw. über das Verschlucken von Erde, was vor allem bei Kleinkindern eine Gefahr darstellt. Eine weitere Möglichkeit der oralen Aufnahme stellt das Verschlucken von kontaminiertem Wasser dar. Von dem verschluckten Chrom wird allerdings nur ein sehr geringer Anteil (2 bis 3 %) über den Verdauungstrakt in den Körper aufgenommen. Darüber hinaus wird das toxisch relevantere sechswertige Chrom sehr schnell von den Verdauungssäften zu dreiwertigem Chrom reduziert.

Die dermale Aufnahme über die Haut geschieht zumeist über den Kontakt mit kontaminiertem Badewasser oder Boden. Das sechswertige Chrom ist leichter wasserlöslich als die dreiwertige Form und wird auch von der Haut schneller aufgenommen, und zwar um den Faktor 10.000. Sechswertiges Chrom führt überdies zu Reizungen der Haut.

Bei der inhalativen Aufnahme über die Atmung wird das Chrom in Form von Partikeln oder gelöst in feinen Flüssigkeitstropfen zugeführt. Auch hier sind die Auswirkungen auf den menschlichen Körper stark von der Wertigkeit des Chroms abhängig. Während das dreiwertige Chrom zu keinen Reizungen führt, verursacht sechswertiges Chrom beim Einatmen schwere Schädigungen der Atemwege. Von dem eingeatmeten sechswertigen Chrom gelangen zwischen 53 und 85 % über die Lungenbläschen ins Blut, während das restliche Chrom in der Lunge verbleibt.

Neben den soeben beschriebenen akuten Schäden durch das Chrom gibt es auch längerfristige Schädigungen durch Krebserkrankungen. [6, S. 217 - 220]

## 2.2.2 Natürliche und anthropogene Quellen für Chrom in Böden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den auftretenden Konzentrationen von Chrom in der Umwelt. Dabei werden sowohl die natürliche (geochemische) Verteilung, als auch die anthropogen verursachten Depositionen von Chrom betrachtet. Des Weiteren werden auch die vom österreichischen Gesetzgeber festgelegten Grenzwerte von Chrom angeführt.

### 2.2.2.1 Geochemische Verbreitung und Verteilung

Chrom ist auf dem Planeten Erde zwar das siebthäufigste Element, in der Erdkruste steht Chrom allerdings nur an 21. Stelle der vorkommenden Elemente. Der Durchschnittsgehalt von Chrom liegt dabei bei ca. 100 mg/kg Gestein. Chrom tritt häufig zusammen mit Eisen in Erstarrungsgesteinen auf. Die höchsten Chrom-Konzentrationen treten in basischen und ultrabasischen Gesteinen auf. Chrom wird, wie bereits erwähnt, aus Chromit gewonnen, das eine Mischung aus Chrom- und Eisenoxid darstellt. Chrom hat eine intensiv färbende Wirkung auf manche Mineralien, so wird z.B. das Rot des Rubins oder das Grün von Smaragden durch  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen hervorgerufen. [3, S. 186 - 187]

### 2.2.2.2 Atmosphärische Deposition

Die weltweiten natürlich und anthropogen verursachten Emissionen von Chrom sind in *Tabelle 2.2.1* dargestellt.

Tabelle 2.2.1: weltweite atmosphärische Chromemissionen [3, S. 191]

<b>Anthropogene Emissionsquellen [t]</b>	
Kohleverbrennung	2.920 – 19.630
Ölverbrennung	450 – 2.270
Stahl- und Eisenproduktion	2.840 – 28.400
Kommunale Abfallverbrennung	98 - 980
Klärschlammverbrennung	150 - 450
Zementherstellung	890 - 1.780
<b>Summe der anthropogenen Emissionen</b>	<b>7.340 - 53.610</b>
<b>Natürliche Emissionsquellen [t]</b>	
Bodenstäube	50.000
Vulkane	3.900
<b>Summe der natürlichen Emissionen</b>	<b>53.900</b>
<b>Gesamtmenge an emittiertem Chrom</b>	<b>61.240 - 107.510</b>

Die größten vom Menschen in die Atmosphäre freigesetzten Chrommengen stammen von der Metallindustrie. Dabei wird Chromoxid häufig in Form von Partikeln aus Lichtbogenöfen emittiert. Die zweite große Chromquelle für die atmosphärische Deposition ist die Herstellung von Feuerfeststeinen. Auch aus der Verbrennung von Kohle werden große Mengen Chrom in die Atmosphäre freigesetzt. Zu erwähnen ist des Weiteren, dass es neben den anthropogenen Chrom-Quellen noch natürliche Quellen für die atmosphärische Deposition gibt. Dies sind die Verwehung von chromhaltigen Bodestäuben und vulkanische Aktivitäten. Es kommt auch zur Ablagerung von chromhaltigen Partikeln aus der Atmosphäre. Dies kann entweder durch die trockene Absetzung von (vor allem) größeren Partikeln geschehen oder durch die nasse Deposition. [3, S. 190 - 192]

### 2.2.2.3 Grenzwerte

In der Trinkwasserverordnung (TWV) sind die Anforderungen an die Qualität von Wasser, das für den menschlichen Gebrauch gedacht ist, geregelt. Das Wasser muss geeignet sein, um ohne Gefährdung der menschlichen Gesundheit getrunken zu werden. Dies ist unter anderem dann gegeben, wenn die in Anhang I, Teil B der Trinkwasserverordnung formulierten Mindestanforderungen eingehalten werden. Der Grenzwert für Gesamt-Chrom (Konzentration für  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{6+}$ ) liegt bei 50  $\mu\text{g/L}$ . [8, §§ 1 - 3]

Weitere Angaben zu Grenzwerten von Chrom findet man in der ÖNORM S 2088-1. Diese Norm dient zur Bewertung von Altablagerungen und Altstandorten in Bezug auf eine mögliche Gefährdung des Grundwassers. In *Tabelle 2.2.2* sind die verschiedenen Orientierungswerte für Chrom angeführt.

Tabelle 2.2.2: Orientierungswerte für Chrom im Grundwasser [9, S. 19]

Parameter		Chrom gesamt	Chrom-VI	Einheit
Mindestbestimmungsgrenze		1		[ $\mu\text{g/l}$ ]
Differenzschwellenwert	A	300%		[ $\mu\text{g/l}$ ]
	B	100%		[ $\mu\text{g/l}$ ]
Prüfwert		10		[ $\mu\text{g/l}$ ]
Maßnahmenswellenwert		50	10	[ $\mu\text{g/l}$ ]

Der Differenzschwellenwert A steht für Werte, die kleiner sind als das fünffache der Mindestbestimmungsgrenze, während der Differenzschwellenwert B für Werte steht, die größer sind als das fünffache der Mindestbestimmungsgrenze. Bei der Überschreitung des Prüfwertes müssen Untersuchungen zur Sachverhaltsklärung durchgeführt werden. Bei der Überschreitung des Prüfwertes ist in der Regel noch keine Gefährdung gegeben. Beim

Maßnahmenschwellenwert hingegen müssen Sicherungs- oder Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden. Zu beachten ist, dass bei Chrom-VI der Prüfwert von 10 µg/L auch als Maßnahmenschwellenwert gilt, dies ist auf der außerordentlich hohen toxischen Bedeutung von sechswertigem Chrom begründet. [9, S. 3 - 19]

### 2.2.3 Chemisches Verhalten von Chrom in Böden

Das chemische Verhalten von  $\text{Cr}^{6+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  ist sehr unterschiedlich.  $\text{Cr}^{6+}$  kommt in Form von Anionen vor, die leichter aus Böden und Sedimenten extrahierbar sind, darüber hinaus wird  $\text{Cr}^{6+}$  auch als die weitaus toxischere Form angesehen.  $\text{Cr}^{6+}$  kommt bei einem pH-Wert von 6 überwiegend in Form von  $\text{CrO}_4^{2-}$  (Chromat) vor. Bei einem pH-Wert von unter 6 tritt  $\text{Cr}^{6+}$  zusätzlich in Form von Hydrochromat  $\text{HCrO}_4^-$  und in Form von Dichromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  auf. Verglichen mit  $\text{Cr}^{6+}$  ist  $\text{Cr}^{3+}$  die weniger mobile Spezies, was zur Folge hat, dass sie stärker von den Bodenpartikeln adsorbiert wird. Die Löslichkeit von  $\text{Cr}^{3+}$  nimmt oberhalb eines pH-Wertes von 4 ab, bis bei einem pH-Wert von 5,5 eine vollständige Fällung eintritt. Normalerweise wird Chrom als das schwerer lösliche und weniger mobile  $\text{Cr}^{3+}$  vorgefunden, welches in der Form von schwer löslichen Hydroxiden und Oxiden auftritt. Sechswertiges Chrom kann im Boden zu  $\text{Cr}^{3+}$  reduziert werden. [3, S. 196 - 200]

Die alleinige Bestimmung der Gesamtgehalte eines potentiell toxischen Stoffs ist nicht ausreichend für eine Gefährdungsabschätzung. Die ökotoxikologische Bedeutung einer Verbindung kann nur mit der Kenntnis der Gesamtkonzentration und der chemischen Form der Verfügbarkeit abgeschätzt werden. Um die verfügbaren Anteile zu bestimmen, gibt es eine Reihe von Aufschluss- und Analyseverfahren, auf die hier nicht näher eingegangen wird. [7, S. 28 - 30]

## 2.3 Fließverhalten und Schadstoffausbreitung von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone

Um die Konzentration und die Verteilung von Schadstoffen - in diesem Fall von Chromat - zu bestimmen, ist es unumgänglich, sich mit dem Fließverhalten von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone zu beschäftigen. Dabei sind vor allem die Einflussfaktoren auf Strömungen wichtig, um die Ausbreitungsmechanismen mit Hilfe von mathematischen Modellen zu berechnen. Diese mathematischen Modelle sind wiederum Grundlage für Simulationen, die mit Hilfe von spezieller Software graphische Darstellungen des Fließverhaltens und der Schadstoffausbreitung ermöglichen.

### 2.3.1 Einflussfaktoren auf Strömungen in porösen Medien

Wässrige Lösungen, die durch die ungesättigte Zone von porösen Medien fließen, werden durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Die Berücksichtigung all dieser Einflussfaktoren erschwert die Erstellung eines geeigneten Simulationsmodells. Aus diesem Grund ist es von außerordentlicher Bedeutung, die physikalischen und chemischen Größen und Zustände so exakt wie möglich zu erfassen.

#### 2.3.1.1 Porosität

Unter der Porosität ( $\varphi$ ) versteht man das Verhältnis des Porenvolumens ( $V_p$ ) zum Gesamtvolumen ( $V_{ges}$ ) aller drei Phasen (*siehe Formel 2.3.1*). Die Porosität ist eine dimensionslose Größe, deren Wert zwischen 0 und 1 liegt. Oft wird dieser Wert auch mit 100 multipliziert um den prozentuellen Anteil des Porenvolumens darzustellen. In der Bodenkunde wird zumeist die effektive Porosität verwendet, die nur jenes Porenvolumen berücksichtigt, welches auch tatsächlich von der Strömung durchflossen werden kann, d.h. abgeschlossene Poren werden bei der effektiven Porosität nicht berücksichtigt. [10, S. 27 - 28]

$$\varphi = \frac{V_p}{V_{ges}} [-]$$

Formel 2.3.1: Porosität

#### 2.3.1.2 Sättigung und Bodenfeuchte

Wenn das Porenvolumen vollständig mit Wasser gefüllt ist, spricht man von einem gesättigten Porenraum. Das Wasser in der gesättigten Zone wird als Grundwasser bezeichnet. Die für das Grundwasser durchlässigen Schichten werden als Grundwasserleiter oder Aquifere bezeichnet. Aquifere sind von grundwasserstauenden Schichten, so genannten Aquitards, begrenzt. Zwischen der Bodenoberfläche und dem Grundwasserspiegel liegt die ungesättigte Zone, auch Aerationzone genannt, in der das Porenvolumen teilweise mit Wasser und Luft gefüllt ist. Der Anteil des Porenvolumens, der mit Wasser gefüllt ist, wird als volumetrische Feuchte ( $\theta$ ) bezeichnet. Die maximale

volumetrische Feuchte ist daher gleich der Porosität. Bei der Entwässerung des Bodens bleibt immer eine gewisse Restfeuchte zurück, die als Rest- oder Residualsättigung ( $\theta_r$ ) bezeichnet wird. Unter der Sättigung ( $S$ ) versteht man wiederum die Größe des gesättigten Bereiches im Verhältnis zum gesamten Porenvolumen unter Berücksichtigung der Residualsättigung (siehe *Formel 2.3.2*).

$$S = \frac{\theta - \theta_r}{\varphi - \theta_r} \quad [-]$$

Formel 2.3.2: Sättigung

Auch die Sättigung ist eine dimensionslose Zahl zwischen 0 und 1 bzw. der prozentuelle Anteil, wenn die Sättigung mit 100 multipliziert wird. Im gesättigten Teil ist die Sättigung gleich 1 oder 100 %. [10, S. 30]

### 2.3.1.3 Bodenwasserpotential

Auf die im Porensystem vorhandene flüssige Phase wirken verschiedene ortsabhängige Kräfte:

- Die Adsorptionskräfte werden durch starke Bindungskräfte an der Oberfläche der Partikel verursacht und nehmen sehr stark mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche hin ab. Bei ca. 10 nm Abstand gehen sie gegen Null.
- Die Kapillarkräfte werden durch die Oberflächenspannung der flüssigen Phase verursacht.
- Bei der Gravitationskraft muss Arbeit aufgewendet werden, um flüssige Phasen im Boden zu bewegen.

Kapillar- und Adsorptionskräfte werden als Bindungs- oder Matrixkräfte bezeichnet. Die Gravitationskraft wirkt den Matrixkräften entgegen. Bezieht man die Matrixkräfte auf die Volumen- oder Masseeinheiten des Bodenwassers, erhält man das Matrixpotential ( $\psi_m$ ) (auch Saugspannung oder Tension genannt). Das Gravitationspotential ( $\psi_z$ ) besteht analog aus der Mengen- oder Volumeneinheit des Wassers im Gravitationsfeld. Sind Salze im Boden vorhanden oder im Bodenwasser gelöst, wirkt zusätzlich das osmotische Potential ( $\psi_o$ ). Alle Potentiale werden als Drücke in Pascal angegeben. Der Druck, welcher dem Matrixpotential entspricht, ist stets kleiner als der umgebende Atmosphärendruck und tritt nur in der ungesättigten Zone auf. Übertretendes Wasser, z.B. aus Bohrlöchern, oder das Grundwasser besitzt kein Matrixpotential sondern steht unter hydrostatischem Druck und wird als Druckpotential ( $\psi_p$ ) bezeichnet.

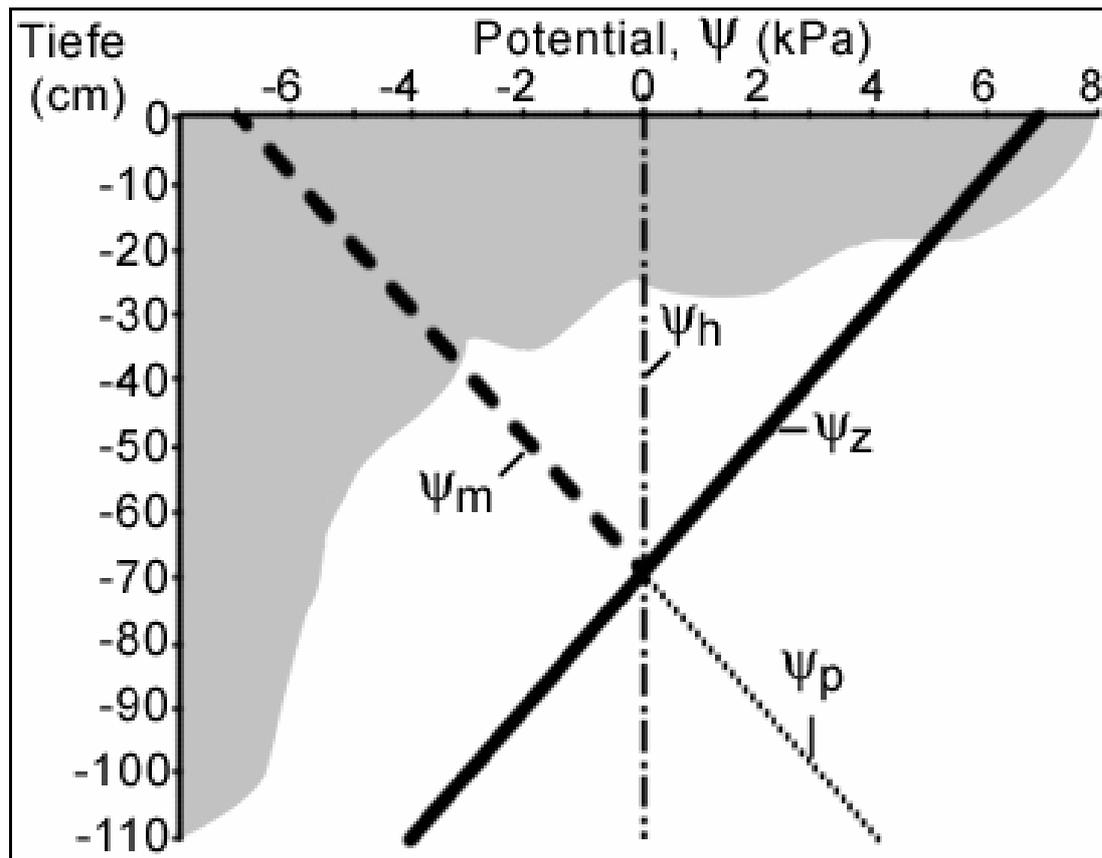


Abbildung 2.3.1: Verteilung der Bodenwasserpotentiale im Gleichgewicht [11]

Die *Abbildung 2.3.1* zeigt die Verteilung der Bodenwasserpotentiale im Falle des statischen Gleichgewichts. Der Ruhegrundwasserspiegel liegt in dieser Abbildung bei einer Tiefe von 70 cm. Am Schnittpunkt zwischen Matrixpotential ( $\psi_m$ ) und Gravitationspotential ( $\psi_z$ ) herrscht ein Druckgleichgewicht mit dem Atmosphärendruck, welcher der Lage des Ruhewasserspiegels entspricht. [11]

### 2.3.1.4 Strömungsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit des Wassers im Porenraum ist sehr unterschiedlich und von den örtlichen Verhältnissen abhängig. In der Porenmitte ist die Strömungsgeschwindigkeit am größten und nimmt durch die Reibungskräfte zum Rand hin ab. Auch die vernetzte Struktur des Porenraums, die so genannte Tortuosität, beeinflusst das Strömungsverhalten. Das Strömungsfeld kann weder exakt berechnet noch gemessen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit wird aus dem Volumenstrom ( $Q$ ), der durch den Querschnitt  $A$  fließt, abgeleitet und als Filter- oder Darcy-Geschwindigkeit ( $v$ ) bezeichnet (siehe *Formel 2.3.3*). [10, S. 31]

$$v = \frac{Q}{A} \quad [m/s]$$

Formel 2.3.3: Filtergeschwindigkeit

### 2.3.1.5 Druck und Druckhöhe

Der hydrostatische Druck steigt mit zunehmender Tiefe und wird, sofern die Dichte ( $\rho$ ) konstant ist, wie folgt mit *Formel 2.3.4* berechnet:

$$p_{stat} = \rho * g * z \quad [hPa] \quad \text{Formel 2.3.4: Hydrostatischer Druck}$$

Dabei wird die Tiefe mit  $z$  bezeichnet. Die Tiefe wird positiv vom Grundwasserspiegel nach unten in Richtung Gravitationsgradienten angenommen. Direkt am Grundwasserspiegel ist der hydrostatische Druck gleich dem atmosphärischen Druck  $p_0$ .

Die Druckhöhe ist jene Höhe der Wassersäule, die den entsprechenden Druck ausübt. Die Druckhöhe wird mit folgendem Ausdruck berechnet (siehe *Formel 2.3.5*):

$$h = \frac{p_{stat}}{\rho * g} - z \quad [cm] \quad \text{Formel 2.3.5: Druckhöhe}$$

Die hier auftretende Höhe wird auch Piezometerhöhe genannt, da sie am einfachsten mit einem Piezometer gemessen werden kann. [10, S. 32 - 33]

### 2.3.1.6 Saugspannung und Kapillardruck

Der Kapillardruck ( $p_c$ ) gibt den Druckunterschied zwischen den beiden Phasen Luft und Wasser wieder. Dieser Druckunterschied bewirkt eine Wölbung der Kontaktfläche zwischen Gas und Wasser, welche eine charakteristische Oberflächenspannung hervorruft. Die Oberflächenspannung bestimmt auch den Winkel zwischen der benetzten und der nicht benetzten Phase.

Die Saugspannung ( $h_c$ ) stellt den Kapillardruck in Längeneinheiten der Wassersäule dar und wird mit folgender *Formel 2.3.6* berechnet

$$h_c = \frac{p_{stat}}{\rho * g} \quad [cm] \quad \text{Formel 2.3.6: Saugspannung}$$

Ein negativer Kapillardruck bzw. eine negative Saugspannung kann als Fortsetzung der entsprechenden Größen Druck und Druckhöhe vom gesättigten in den ungesättigten Bereich interpretiert werden. [10, S. 33]

### 2.3.1.7 Oberflächenspannung

Durch Van der Waals'sche Anziehungskräfte zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit wird das Phänomen der Oberflächenspannung hervorgerufen. Diese Kräfte bewirken auch den Kapillareffekt, der sich durch das Aufsteigen einer Flüssigkeit innerhalb einer Röhre mit kleinem Durchmesser bemerkbar macht. In der ungesättigten Bodenzone entsteht so ein Kapillarwassersaum über dem Grundwasserspiegel (siehe auch *Abbildung 2.1.2*), der umso mächtiger ausgeprägt ist, je geringer der Porendurchmesser ist. [12, S. 37]

### 2.3.1.8 Dichte

Bei der Modellierung des Strömungsverhaltens wird die Dichte des Wassers mit  $1.000 \text{ kg/m}^3$  angenommen. Bei der Vermischung des Wassers mit Salzen kann es allerdings zu einer Änderung der Dichte kommen. Ein weiterer Grund für die Änderung der Dichte ist die Schwankung der Temperatur. Durch die Änderung der Dichte kommt es zu einer Beeinflussung der Strömungs- und Ausbreitungsvorgänge, die bei einer Modellierung der Strömungen berücksichtigt werden müssen. [12, S. 37]

### 2.3.1.9 Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität, auch Zähigkeit genannt, ist als jene Widerstandskraft definiert, die Flüssigkeiten gegen Verschiebung ihrer Teilchen aufbringen müssen. Man unterscheidet zwischen der dynamischen Viskosität ( $\eta$ ) mit der Einheit  $[\text{kg/m}^*\text{s}]$  und der auf die Fluidichte bezogene kinematische Zähigkeit ( $\nu$ ) mit der Einheit  $[\text{m}^2/\text{s}]$ . So wie die Dichte ist auch die Viskosität temperaturabhängig. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist die Viskosität, d.h. die Flüssigkeit ist dünnflüssiger, was zu einer höheren Strömungsgeschwindigkeit führt. [12, S. 37]

### 2.3.1.10 Permeabilität

Der Widerstand, den ein Gestein der Strömung einer Flüssigkeit entgegensetzt, wird als Permeabilität ( $K$ ) bezeichnet und hat die Einheit einer Fläche  $[\text{m}^2]$ . Die Permeabilität ist unabhängig von den hydraulischen Eigenschaften der Flüssigkeit und wird nur von den Gesteinseigenschaften beeinflusst. [12, S. 38]

### 2.3.1.11 Durchlässigkeit

Im Gegensatz zur Permeabilität berücksichtigt die Durchlässigkeit auch die dynamische Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit. Der Durchlässigkeitsbeiwert ( $K_f$ ) mit der Dimension  $[\text{m/s}]$  wird mit folgender *Formel 2.3.7* berechnet:

$$K_f = \frac{K * \rho * g}{\eta} \quad [\text{m/s}]$$

Formel 2.3.7: Durchlässigkeitsbeiwert

Der Durchlässigkeitsbeiwert ist umgekehrt proportional zur temperaturabhängigen Viskosität. Die Werte für den Durchlässigkeitsbeiwert liegen zwischen  $10^{-2} \text{ [m/s]}$  für sehr stark durchlässige Bodenarten und  $10^{-8} \text{ [m/s]}$  für sehr schwach durchlässige Bodenarten. [12, S. 38 - 42]

### 2.3.1.12 Transmissivität

Die Transmissivität ( $T_m$ ) ist ein Maß für eine bestimmte Wassermenge, die über den Querschnitt des Aquifers (Mächtigkeit) übertragen wird und hat die Einheit  $[m^2/s]$ . Die Transmissivität ist das Produkt aus dem Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ) und der gesättigten Mächtigkeit ( $M$ ) des Aquifers. [12, S. 39]

## 2.3.2 Beschreibung von Strömungen

Um die im Boden auftretenden Strömungen beschreiben zu können, benötigt man mathematische Gleichungen, welche die physikalischen Einflussgrößen in Beziehung bringen.

### 2.3.2.1 Das Darcy-Gesetz

Die Resultate der Arbeit, die Henry Darcy 1856 durchgeführt hat, gehören zu den Grundlagen um Grundwasserströmungen zu beschreiben. In der Literatur gibt es mehrere Verallgemeinerungen des Darcy-Gesetzes. Das Darcy-Gesetz wurde in einer Vielzahl von Experimenten bestätigt und liefert gute Ergebnisse zur Beschreibung von Strömungen, allerdings nur für wirbelfreie (laminare) Strömungen. Darüber hinaus gibt es für das Darcy-Gesetz noch andere Beschränkungen der Gültigkeit, die hier kurz aufgezählt werden:

- Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten (Reynolds-Zahl  $> 10$ )
- Bei großen Druckdifferenzen
- In geklüfteten Medien
- Im Karst

Für die Strömungen in porösen Medien ist eine Spezialform des Darcy-Gesetzes aufgestellt worden. Die Grundform dieser Gleichung (siehe *Formel 2.3.8*) ist für eindimensionale, stationäre Strömungen in homogenen, isotropen, gesättigten, unbewegten Porenwasserleitern definiert worden:

$$v_x = -K_f * \frac{\partial h}{\partial x} \quad [m/s]$$

Formel 2.3.8: Darcy-Gesetz für poröse Medien

Diese Form der Gleichung ist eine infinitesimale Darstellung, die an jedem Punkt des betrachtenden Systems gilt. Die x-Achse liegt in der Richtung der betrachtenden eindimensionalen Strömung. Der Fluss erfolgt immer in Richtung abnehmender Wasserspiegelhöhe ( $h$ ), daher ist das Vorzeichen negativ. Um ein System vollständig beschreiben zu können, müssen die Parameter dieser Gleichung in allen Punkten definiert werden, was in der Praxis aber nicht so einfach ist. Mittlerweile gibt es Verallgemeinerungen des Darcy-Gesetzes für mehrdimensionale und instationäre Strömungen in inhomogenen,

anisotropen, ungesättigten und sich bewegenden Medien. Die Darstellung des Darcy-Gesetzes für die ungesättigte Bodenzone wird in *Formel 2.3.9* dargestellt.

$$v = -K * K_f * \left(-\frac{\partial h_c}{\partial S} \nabla S - \nabla z\right) \quad [m/s] \quad \text{Formel 2.3.9: Darcy-Gesetz für die ungesättigte Zone}$$

Die unabhängige Variable ( $z$ ) wird auf den Koordinatenachsen in Richtung der Schwerkraft gemessen. In der Aerationzone ist der Einfluss der Permeabilität zu beachten, die in *Formel 2.3.9* durch die relative Permeabilität ( $K$ ) berücksichtigt wird. Auch die Sättigung ( $S$ ) fließt in diese Formel ein. Der Nabla-Operator  $\nabla$  (auch als Gradienten-Operator bezeichnet) berücksichtigt weitere Koordinatenrichtungen, d.h. die Formel kann in die  $x$ -,  $y$ -, und  $z$ -Richtung angewandt werden. Mit dieser Formel können Strömungsprozesse sowohl unterhalb als auch oberhalb des Grundwasserspiegels beschrieben werden. [10, S. 35 - 41]

All diese Formulierungen gelten allerdings nicht für die experimentell beobachtete Hysterese wie sie in der *Abbildung 2.3.2* dargestellt ist.

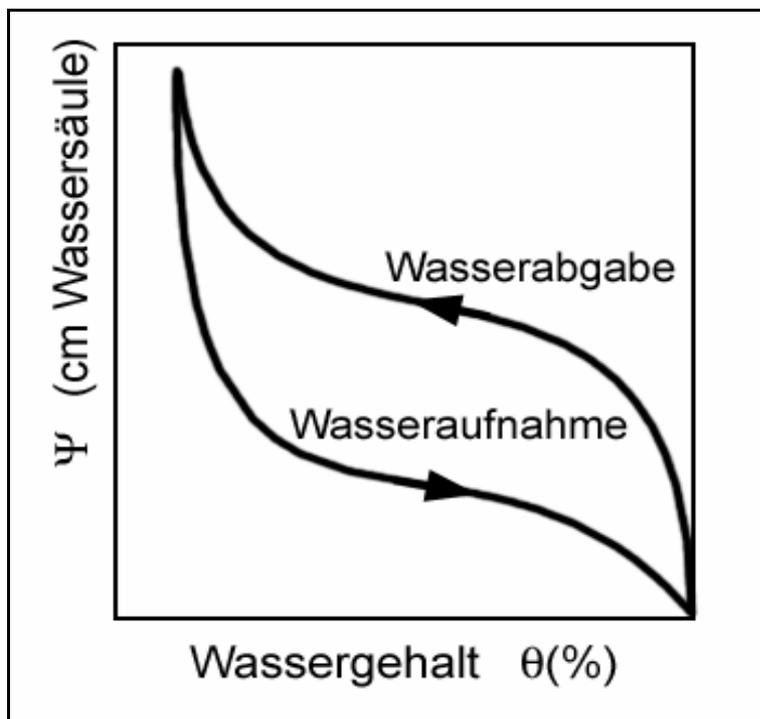


Abbildung 2.3.2: Hysteresekurve [11]

Wird in einer experimentellen Anordnung mit einer gesättigten Probe die Saugspannung (in cm Wassersäule) während der erstmals durchgeführten Entwässerung (Wasserabgabe) gemessen, so ergibt sich eine nicht entwässerbare Residualfeuchte ( $\theta_r$ ). Wird nun eine erneute Bewässerung (Saugspannungskurve der Wasseraufnahme) durchgeführt, so erscheint die gemessene Saugspannungskurve deutlich unter der Saugspannungskurve der Wasserabgabe. [10, S. 41 - 43]

### 2.3.2.2 Prinzip der Massenerhaltung

Es gibt zwei grundlegende Formulierungen der Massenerhaltung. Die Euler-Formulierung stellt die Massenerhaltung als Kontrollvolumen idealisiert in Form eines Quaders dar. Dieser Quader liegt ortsfest in einem Koordinatensystem. Bei der zweiten Darstellung, der Lagrange-Formulierung, verändert sich das Kontrollvolumen in Form und Zeit.

Die Massenänderung in einem bestimmten Zeitraum wird erstens durch den Vergleich der Gesamtmassen zu Beginn und am Ende des Zeitraumes und zweitens durch die Bilanzierung der Ströme über die Seitenfläche des Kontrollvolumens berechnet. [10, S. 43 - 45]

### 2.3.2.3 Zustandsgleichungen

Die Zustandsgleichungen geben die Zusammenhänge zwischen den physikalischen Größen Druck, Dichte und Temperatur wieder. Als zusätzliche Größe kann auch die Konzentration von gelösten Salzen berücksichtigt werden. Die Dichte wird zumeist als Funktion der Temperatur, des Druckes und der Konzentration betrachtet.

Durch die Veränderung der Dichte einer Flüssigkeit in Abhängigkeit vom Druck kann die neue Variable der Kompressibilität ( $\beta$ ) eingeführt werden (siehe *Formel 2.3.10*).

$$\beta = \frac{1}{\rho} * \frac{\partial \rho}{\partial p} \quad [1/\text{bar}] \quad \text{Formel 2.3.10: Kompressibilität}$$

Die Kompressibilität von Wasser liegt bei  $5,4 \cdot 10^{-10}$  [1/bar] und ist für die weiteren Betrachtungen zu vernachlässigen. Weiters gibt es auch Dichteänderungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Salzkonzentration. Die mathematischen Ausdrücke sind analog zu *Formel 2.3.10*, außer dass die Variable p durch die Temperatur bzw. die Konzentration ersetzt wird.

Abschließend ist noch anzumerken, dass für Gase andere Zustandsgleichungen gelten als für Flüssigkeiten. Bei den Zustandsgleichungen für Gase wird oft von der Gültigkeit der idealen Gasgleichung ausgegangen.

Es besteht die Möglichkeit mit Hilfe von numerischen Verfahren bereits aus den diskreten Formulierungen Ergebnisse abzuleiten, d.h. es können Abschätzungen gemacht werden. Die meisten Ansätze allerdings gehen von einer differentiellen Formulierung in Form einer Differentialgleichung aus. [10, S. 45 - 48]

### 2.3.2.4 Differentialgleichungen

Das Darcy-Gesetz und das Prinzip der Massenerhaltung sind die Grundlagen für die Modellierung von Strömungen in porösen Medien. Um numerische Lösungen für die physikalischen Vorgänge zu erhalten, ist es notwendig, die Gleichungen in eine geeignete Form zu bringen. Um die Gleichungen so einfach wie möglich zu gestalten, ist es

zielführend, die Anzahl der Variablen so weit wie möglich zu reduzieren. Die übrig gebliebenen Variablen müssen dann Bedingungen, zumeist in Form von Differentialgleichung, erfüllen. [10, S. 49]

Durch verschiedene Umformungen und Vereinfachungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, ergibt sich ausgehend vom Darcy-Gesetz die so genannte Richards-Gleichung. Die Darcy-Geschwindigkeit ( $v$ ) wurde hier durch die partielle Ableitung des volumetrischen Wassergehaltes ( $\theta$ ) nach der Zeit ( $t$ ) ersetzt. Diese Gleichung kann zur Beschreibung von Strömungen in ungesättigten, porösen Medien herangezogen werden (siehe *Formel 2.3.11*). [10, S. 50 - 51]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla * [K_f * \nabla h] + \frac{\partial K_f}{\partial z} \quad \text{Formel 2.3.11: Richards-Gleichung}$$

Es existieren verschiedene Formulierungen der Richards-Gleichung um verschiedene Problemstellungen optimal behandeln zu können. Beispielsweise für die Beschreibung von diffusionsabhängigen Problemstellungen wird die Richards-Gleichung in folgender Weise geschrieben (siehe *Formel 2.3.12*):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \nabla * [D * \nabla \theta] + \frac{\partial K_f}{\partial z} \quad \text{Formel 2.3.12: Richards-Gleichung (diffusionsabhängig)}$$

In dieser Formulierung der Richards-Gleichung wird die Bodendiffusion ( $D$ ) berücksichtigt (siehe *Formel 2.3.13*). Die Bodendiffusion ist eine stark nicht-lineare Funktion der allgemeinen Transportvariablen ( $\Theta$ ) und im besonderen Maß vom betrachtenden Ort abhängig. Durch die Beschreibung der Bodendiffusion mit Hilfe der Richards-Gleichung können gute numerische Modelle der Diffusionsvorgänge angefertigt werden, die auch schnelle Änderungen der Diffusions- und Transportvariablen berücksichtigen. [13, S. 72 - 73]

$$D = K_f * \frac{\partial h}{\partial \theta} \quad [m^2 / s] \quad \text{Formel 2.3.13: Bodendiffusion}$$

Die Strömungsverhältnisse können, wie zuvor dargestellt, mit Hilfe von Differentialgleichungen beschrieben werden. Allerdings ist dies für die praktische Beschreibung von Problemen nicht ausreichend. Darüber hinaus müssen zusätzlich Rand- und Anfangsbedingungen definiert werden. Ohne diese wäre das betrachtete System nicht eindeutig definiert.

## Randbedingungen

Randbedingungen müssen für die unbekanntenen Variablen angegeben werden. Bei Strömungen in porösen Medien ist dies zumeist die Druckhöhe ( $h$ ), für die Aussagen formuliert werden, die für allgemeine partielle Differentialgleichungen Gültigkeit haben. In der Mathematik werden folgende drei Typen von Randbedingungen unterschieden:

- Dirichlet-Typ: Dies ist eine Randbedingung erster Art, bei der  $h$  vorgegeben ist.
- Neumann-Typ: Dies ist eine Randbedingung zweiter Art. Hier ist die Ableitung der Funktion  $dh/dn$  in der Normalrichtung ( $n$ ) vorgegeben.
- Cauchy-Typ: Dies ist eine Randbedingung dritter Art, bei der die Beziehung zwischen  $h$  und  $dh/dn$  durch eine Funktion definiert ist.

In der Praxis geben die Randbedingungen Informationen vom Rand des untersuchten Gebietes, die im Inneren nicht vorhanden sind. Die Gebietsränder sollten daher so gewählt werden, dass die Punkte mit Zusatzinformationen möglichst nahe am Rand liegen. Allerdings liegen oft nicht ausreichende Messdaten vor, weshalb man die Ränder auch nach geologischen und hydrologischen Gesichtspunkten auswählt. Ein Rand kann zum Beispiel durch konstanten Druck definiert werden, so wie es beim Übergang zwischen der gesättigten und der ungesättigten Bodenzone der Fall ist. Undurchlässige Ränder hingegen sind dadurch charakterisiert, dass die Geschwindigkeit in Normalrichtung null wird. Durch das Darcy-Gesetz wird diese Neumann-Randbedingung für  $h$  wie folgt ausgedrückt:

$$\frac{\partial h}{\partial n} = 0$$

Formel 2.3.14: Neumann-Randbedingung

Diese Neumann-Randbedingung wird auch als „no-flow“-Randbedingung bezeichnet und als Grenzfläche des Überganges zwischen durchlässigen und undurchlässigen Schichten definiert. Besonders der untere Rand zum Erdinneren hin weist eine derartige Bedingung auf. Randbedingungen sind Vereinfachungen von komplexen Vorgängen, allerdings ist darauf zu achten, dass die Ränder so gewählt werden, dass eine Vereinfachung auch ihre Gültigkeit behält. Zur Beschreibung von praktischen Problemen müssen die Randbedingungen fast immer in der allgemeinen Form der Cauchy-Bedingung formuliert werden. [10, S. 53 - 57]

## Anfangsbedingung

Die Anfangsbedingung muss bei instationären Problemstellungen definiert werden, d.h. die Werte der Funktion  $h$  müssen am Anfang bekannt sein. Auch die zeitliche Veränderung der Anfangsbedingung ist von Bedeutung. Die Angabe der Anfangsbedingung ist oft recht kompliziert, da ein Zeitpunkt gewählt werden muss, an dem der Status des Systems vollständig bekannt ist. Deswegen ist die geeignete Wahl der Anfangsbedingung von großer Bedeutung. Oftmals wird ein stationärer Zustand als Ausgangspunkt für einen zeitabhängigen Prozess gewählt. [10, S. 57]

### 2.3.3 Ausbreitungsmechanismen in der ungesättigten Bodenzone

Wie sich in der Praxis das Wasser mit allen seinen Inhaltsstoffen im Boden verteilt, ist von der Art und Stärke der einzelnen Ausbreitungsmechanismen abhängig. Die Verteilung der Stoffe im Boden wird durch das Konzentrationsfeld im untersuchten Gebiet charakterisiert. Die wichtigsten Variablen, welche die Ausbreitungsmechanismen beschreiben, werden nachstehend angeführt und erläutert.

#### 2.3.3.1 Konzentration

Die Konzentration ( $c$ ) ist das Masseverhältnis eines Wasserinhaltsstoffes zur gesamten Wassermenge. In den meisten Fällen ist die Gesamtmasse des Wasserinhaltsstoffes nicht alleine in der wässrigen Phase vorhanden. Es kommt auch zur Anlagerung von Partikeln auf die Oberfläche der festen Phase. Wenn im ungesättigten Fall nur ein Teil der Partikeloberfläche mit Wasser benetzt ist, so ist dies für die Austauschprozesse zwischen der flüssigen und der festen Phase relevant. [10, S. 111 - 112]

#### 2.3.3.2 Advektion und Konvektion

Als Advektion wird der Transport von Inhaltsstoffen mit einer Strömung bezeichnet. Innerhalb eines gleichförmigen Geschwindigkeitsfeldes verändert sich die Position der Inhaltsstoffe nicht, es ändert sich nur die Position des gesamten betrachtenden Gebietes in Richtung der Strömungsrichtung. Bei einer Änderung der Geschwindigkeit kommt es zur Stauchung bzw. Dehnung des betrachtenden Gebietes. [10, S. 113]

In *Abbildung 2.3.3* wird schematisch der advective Transport eines idealen Tracers (dies ist ein Stoff, der keine Wechselwirkungen mit der Feststoffphase aufweist und der nicht abgebaut wird oder zerfällt) im Strömungsfeld dargestellt. Generell gilt: Je höher der Porenanteil und je höher die Strömungsgeschwindigkeit ist, desto größer ist der Einfluss der Advektion auf die Transportmechanismen. Bei gleichmäßiger und wirbelfreier Strömung spricht man von einem laminaren Fließverhalten, bei dem das Darcy-Gesetz gilt. [11]

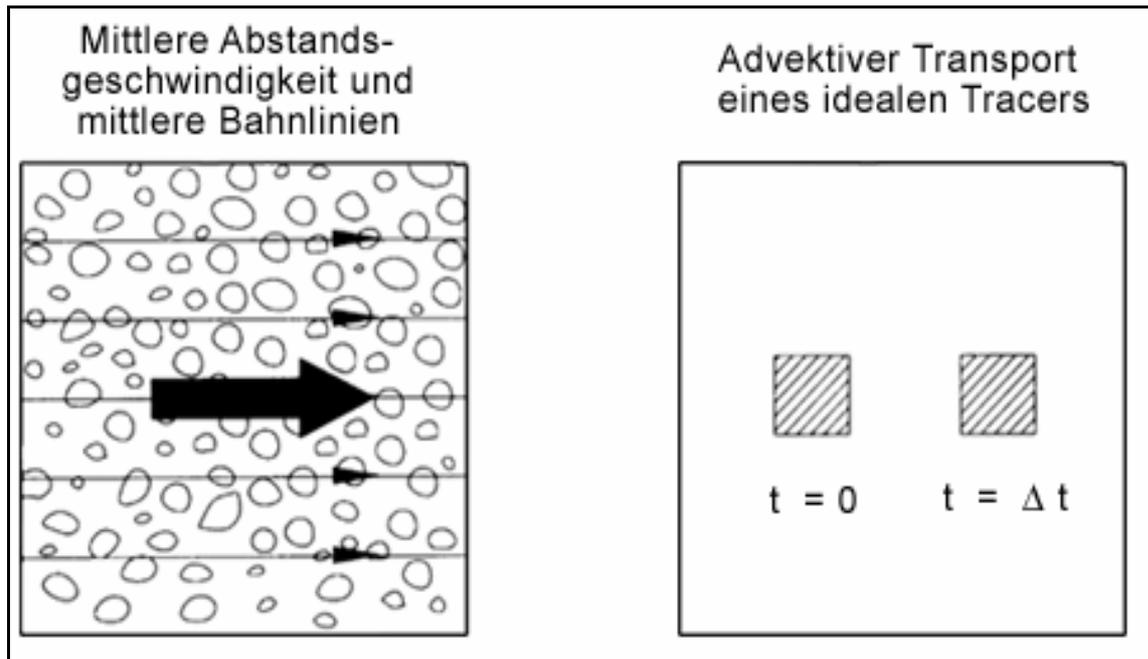


Abbildung 2.3.3: Schematische Darstellung der Advektion [11]

In natürlichen Systemen tritt die Advektion nie alleine auf, allerdings kann man eine Annäherung an die reine Advektion vornehmen, wenn die Advektion vorherrscht, was der Fall ist, wenn die so genannte Peclet-Zahl größer 1 ist. [10, S. 113]

Bei der Konvektion stehen die Strömung und die Ausbreitung miteinander in Wechselwirkung. Änderungen der Dichte und der Viskosität sind die Ursache von Konvektionsströmungen. Die Advektion hat einen Einfluss auf die Konvektion. Die Advektion hingegen ist ein originärer Prozess, der von der Konvektion unabhängig ist. [10, S. 114]

Die Peclet-Zahl ( $Pe$ ), (siehe *Formel 2.3.15*) ist eine dimensionslose Kennzahl, die in der Thermodynamik das Verhältnis von konvektiv transportierter zu geleiteter Materie wiedergibt. Die Variable  $u$  ist die Porenwassergeschwindigkeit und  $d$  ist als der *mittlere Korngrößendurchmesser* definiert. Die physikalische Größe der *Bodendiffusion* ( $D$ ) wurde bereits in der *Formel 2.3.13* definiert. [13, S. 241]

$$Pe = \frac{u * d}{D} \quad [-]$$

Formel 2.3.15: Peclet-Zahl

### 2.3.3.3 Diffusion

Die Diffusion ist ein Prozess, der durch die Unterschiede in der Verteilung der Konzentration hervorgerufen wird. Wenn ein Ort eine höhere Konzentration im Vergleich zu einer anderen Stelle aufweist, so kommt es zur Ausbildung eines diffusen Flusses ( $J$ ), der den Konzentrationsunterschied auszugleichen versucht. Ob der Konzentrationsunterschied tatsächlich ausgeglichen wird, hängt von den Randbedingungen an den jeweiligen Orten ab. Neben der konzentrationsabhängigen Diffusion gibt es auch die Wärmediffusion, die durch

die Unterschiede in der Wärmeverteilung hervorgerufen wird. Die Stärke des Austauschprozesses hängt vom Stoff bzw. der Temperatur sowie von der Flüssigkeit, in der die Diffusion stattfindet, ab. Die Wärmediffusion tritt in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase gleichartig auf. Anders ist dies bei der Konzentrationsdiffusion, die nicht in der festen Phase auftritt. Hier kommt es maximal zu einer Anlagerung der Partikel an die feste Oberfläche. [10, S. 114 - 115]

Der diffuse Fluss ( $J$ ) wird mit Hilfe des ersten Fick'schen Diffusionsgesetzes beschrieben (siehe *Formel 2.3.16*). Dieses Gesetz besagt, dass der Teilchenfluss proportional zur Änderung der Konzentration ( $c$ ) ist. [14, S. 855 - 856]

$$J = -D * \frac{dc}{dx} \quad [kg / s] \quad \text{Formel 2.3.16: 1. Fick'sches Diffusionsgesetz}$$

Um die zeitlichen Veränderungen von Diffusionsprozessen in den inhomogenen Bereichen der Lösung zu betrachten, verwendet man das zweite Fick'sche Gesetz der Diffusion (siehe *Formel 2.3.17*). Diese Gleichung beschreibt die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration eines gelösten Stoffes an einem bestimmten Ort verändert. Die Geschwindigkeit der räumlichen Veränderung der Konzentration an diesem Punkt ist proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort. Eine starke räumliche Änderung der Konzentration führt somit auch zu einer starken zeitlichen Änderung der Konzentration. [14, S. 858 - 859]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Formel 2.3.17: 2. Fick'sches Diffusionsgesetz}$$

Der ideale Fall ist die reine Diffusion, die in homogenen, porösen Medien ohne Strömung stattfindet und in der sich die Konzentration bzw. die Wärme gleichmäßig in alle Raumrichtungen ausbreitet. In der Realität allerdings kommt die reine Diffusion nicht vor, was auf die Dispersion zurückzuführen ist. [10, S. 115]

### 2.3.3.4 Dispersion

Die Dispersion ist ebenfalls ein Vorgang, bei dem Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden. Im Unterschied zur Diffusion wird der Effekt der Dispersion durch Geschwindigkeitsänderungen in dem porösen Medium ausgelöst. Diese Geschwindigkeitsänderungen können in unterschiedlichen Größenordnungen beobachtet werden. Es werden, abhängig von der Größenordnung, drei Arten von mechanischer Dispersion unterschieden (siehe *Abbildung 2.3.4*). [10, S. 115]

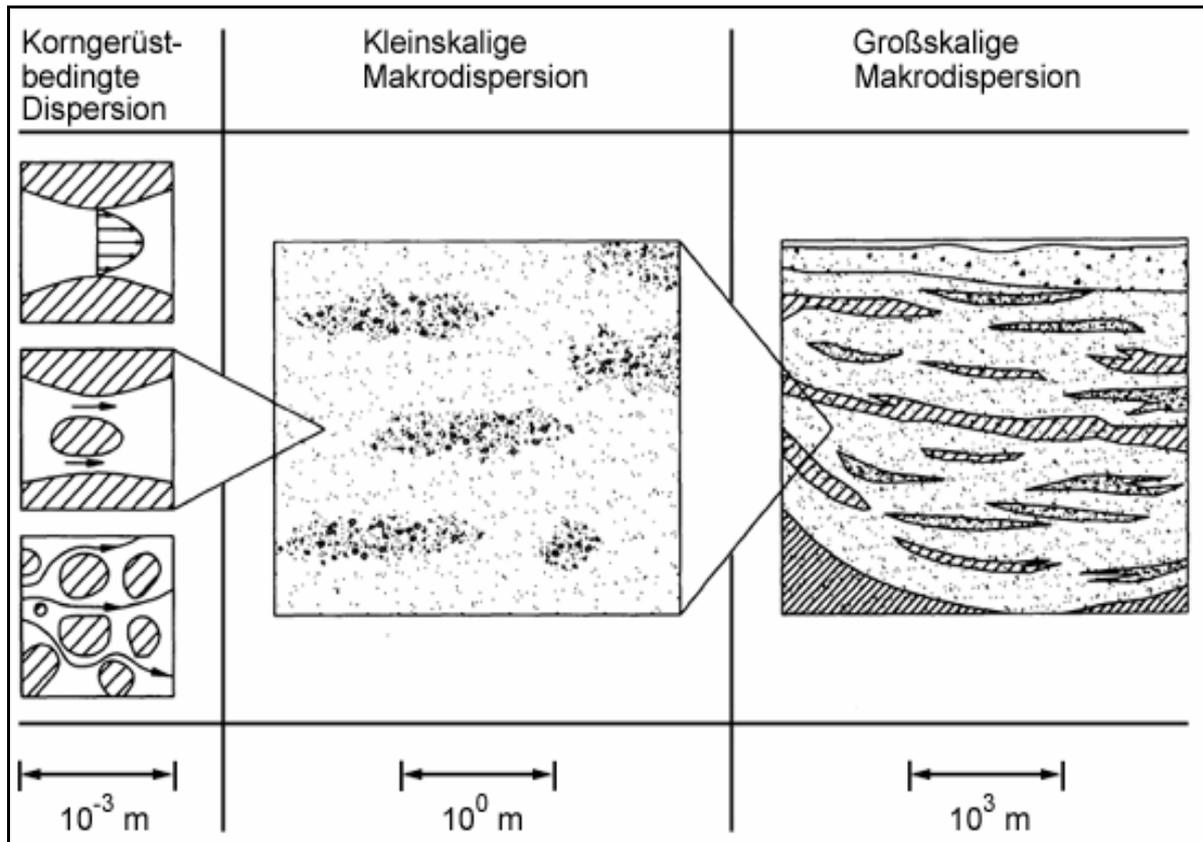


Abbildung 2.3.4: Einteilung der Dispersion nach der Größenordnung [11, Kap. 4.4.2]

Die korngerüstbedingte Dispersion findet im Mikrobereich statt. Hier ist bereits innerhalb einer Pore ein Geschwindigkeitsprofil vorhanden. Die höchsten Geschwindigkeiten treten in der Mitte der Strömung auf und sinken zum Rand hin auf null ab. In der mittleren Größenskala werden die unterschiedlichen Geschwindigkeiten, die durch die unterschiedlichen Porenkanäle hervorgerufen werden, gemessen. Darüber hinaus werden auch für großräumigere Bereiche Modelle erstellt. Für diese großskalige Dispersion gibt es eigene Erklärungsmodelle, welche die Struktur der Inhomogenität des porösen Mediums berücksichtigen. Durch die unterschiedlichen Durchlässigkeiten des porösen Mediums werden Dispersionseffekte verursacht, die auch als Makrodispersion bezeichnet werden. Der betrachtete Modellmaßstab beeinflusst dabei die Dispersion: je größer der betrachtete Maßstab ist, desto ausgedehnter sind die Übergangszonen zwischen den einzelnen Konzentrationen. [10, S. 115 - 11]

Der Transport eines idealen Tracers kann durch die allgemeine advektiv-dispersive Transportgleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v * \nabla c + D * \nabla^2 c$$

Formel 2.3.18: Advektiv-dispersive Transportgleichung

Die advektiv-dispersive Transportgleichung setzt sich zusammen aus Advektion (das Produkt aus der Geschwindigkeit ( $v$ ) und dem Gradienten der Konzentration ( $c$ )) und der hydrochemischen Diffusion (das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) und dem Gradienten der Konzentration ( $c$ ) zum Quadrat). Dabei ist die Dispersivität eine Eigenschaft des porösen Mediums. [11]

Die Dispersion ist auf jeden Fall von der Geschwindigkeit abhängig, dabei ist nicht nur der Betrag der Geschwindigkeit von Bedeutung, sondern auch die Richtung, die für die Intensität der Austauschprozesse bestimmend ist. In der Hauptrichtung der Geschwindigkeit ist auch die Intensität der Dispersion am stärksten. [10, S.116]

### 2.3.3.5 Sorption

Sorptionsvorgänge beschreiben die Wechselwirkungen zwischen der festen und der flüssigen Phase. Dabei wird zwischen der Anlagerung von Partikel an die Oberfläche der festen Phase, der so genannten Adsorption, und dem umgekehrten Prozess, der Abstoßung der Partikel, der Desorption, unterschieden. Die Sorption ist der übergeordnete Begriff dieser beiden Vorgänge. Die anziehenden und abstoßenden Kräfte werden durch Dipolmomente, durch molekulare Bindungen bzw. elektrische Ladungen verursacht. Bei den chemischen Bindungen gibt es eine Vielzahl von möglichen Wechselwirkungen. Im Boden kommt es sehr oft zur Bildung von Komplexen mit dem Muttergestein, welche durch Huminstoffe hervorgerufen werden.

In den meisten Fällen ist die Grundwassergeschwindigkeit so gering, dass sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Adsorption und der Desorption einstellt, das auch als schnelle Gleichgewichtssorption bezeichnet wird. Nur in der unmittelbaren Nähe von Brunnen oder Quellen liegt keine Gleichgewichtssorption vor. [10, S. 117 - 118]

Um die Adsorption erfassen zu können, wird eine Massenbilanz zwischen der gelösten und der adsorbierten Substanz benötigt. Bei der schnellen Adsorption ist die Konzentration der adsorbierten Phase ( $c_a$ ) eine Funktion der gelösten Phase ( $c$ ), d.h.  $c_a = f(c)$ . Die Funktion  $f(c)$  wird hierbei als Isotherme bezeichnet. Es gibt verschiedene Sorptionsisothermen, die am weitest verbreiteten sind in nachstehender *Tabelle 2.3.1* angeführt. [12, S. 79 - 80]

Tabelle 2.3.1: Sorptionsisothermen [12, S. 81]

Sorptionsisothermen		Formel
Henry-Isotherme		$c_a = K_D * c$
Freundlich-Isotherme		$c_a = k_f * c^{n_f}$
Langmuir-Isotherme		$\frac{c}{c_a} = \frac{1}{\alpha * \beta} + \frac{c}{\beta}$
$c_a$	Konzentration der adsorbierten Phase [mg/kg]	
$c$	Konzentration der gelösten Phase [mg/L]	
$K_D$	Verteilungskoeffizient [L/kg] (= $k_f$ wenn $n_f = 0$ )	
$k_f$	Freundlich-Verteilungskoeffizient [L/kg]	
$n_f$	Freundlich-Gleichgewichtskonstante [-]	
$\alpha$	Adsorptionskonstante in Beziehung zur Bindungsenergie	
$\beta$	Maximale durch den Feststoff adsorbierbare Massenkonzentration [mg/kg]	

Wenn es einen linearen Zusammenhang zwischen der adsorbierten und der gelösten Stoffkonzentration gibt, so kann die Henry-Isotherme zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge verwendet werden. Die Henry-Isotherme liefert für geringe Konzentrationen brauchbare Resultate, bei hohen Konzentrationen ist sie nur noch als Orientierungshilfe geeignet. Für höhere Konzentrationen wird die Freundlich-Isotherme verwendet, für die der Freundlich-Verteilungskoeffizient ( $k_f$ ) und die Freundlich-Gleichgewichtskonstante ( $n_f$ ) bekannt sein muss. Die Langmuir-Isotherme wurde unter der Berücksichtigung entwickelt, dass an der Feststoffoberfläche nur begrenzt Sorptionsplätze vorhanden sind, wodurch bei hohen Lösungskonzentrationen ein Grenzwert erreicht wird. Aus den Sorptionsisothermen kann man den Retardationsfaktor (R) und die Rohdichte der Feststoffphase ( $\rho_s$ ) ableiten. Viele Transportmodellierungen verwenden die Henry-Isotherme für ihre Berechnungen, die Verwendung der Freundlich-Isotherme und der Langmuir-Isotherme führt zu nicht-linearen Transportgleichungen und erfordert komplizierte Lösungsverfahren. [12, S. 80 - 83]

Die adsorptive Bindung von Schadstoffen durch Gebirge wird als Retardation bezeichnet und wird mit Hilfe des Retardationsfaktors (R) berechnet:

$$R = 1 + \frac{(1-\varphi)}{\varphi} * \rho_s * K_D \quad [-]$$

Formel 2.3.19: Retardationsfaktor

Der Verteilungskoeffizient ( $K_D$ ) wird experimentell für bestimmte Schadstoffklassen ermittelt oder auf Basis von Erfahrungswerten abgeschätzt. Die Abkürzung  $\phi$  ist die bereits definierte Porosität. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge kann die Retardation in den Transportmodellen oft nur durch stark vereinfachte Beiwerte approximiert werden.

[15, S. 26 - 29]

### 2.3.3.6 Degradation

Unter dem Begriff der Degradation (in diesem Zusammenhang spricht man auch von Zerfall und Abbau) versteht man die Reduktion der Masse, die durch verschiedene natürliche Prozesse verursacht wird, wie zum Beispiel:

- Chemischer Abbau
- Biologische Degradation
- Biochemischer Abbau
- Radioaktiver Zerfall

Während die ersten drei Kategorien vor allem bei der Betrachtung von organischen Stoffen von Bedeutung sind, spielt der radioaktive Zerfall bei anorganischen Stoffen eine Rolle. In den meisten Fällen hängen die chemischen und biologischen Abbauvorgänge zusammen und können somit nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der anaeroben und der aeroben Degradation, abhängig davon, ob die Abbaureaktionen in der Gegenwart von Sauerstoff stattfinden oder nicht. In einem aeroben Milieu wird der Sauerstoff von aeroben Bakterien verbraucht, was zu einem Abbau der organischen Substanz führt. Die entscheidenden Variablen für den aeroben Abbau sind der Sauerstoffgehalt, die Bakterienpopulation und der Schadstoffgehalt. Beim anaeroben Abbau genügt die Betrachtung der Schadstoffkonzentration und der Bakterienpopulation. Der radioaktive Zerfall tritt bei Radionukliden auf und wird durch eine charakteristische Halbwertszeit beschrieben. [10, S. 119]

### 2.3.3.7 Produktion und Reaktion

Der gegenteilige Prozess zum Abbau ist die Produktion, bei der die Konzentration eines Stoffes zunimmt. In der Praxis spielt dieser Prozess seltener eine Rolle als der Masseverlust. Die Zunahme von Masse in einem System wird zumeist über Quellterme, Rand- und Anfangsbedingungen dargestellt. Die Produktionsprozesse können in Form von Bakterienwachstum, diffusen Einträgen oder chemischen Reaktionsprodukten stattfinden. Chemische Reaktionen spielen sehr oft eine wichtige Rolle bei Stoffausbreitungsvorgängen. Die zum Teil komplexen chemischen Vorgänge können in Sorptionsreaktionen, Abbau- und Produktionsprozesse unterteilt werden. Das größte Problem bei Simulationen der

chemischen Reaktionsvorgänge liegt in der Beschaffung von geeigneten Parametern. [10, S. 119 - 120]

### 2.3.3.8 Kolloid-Transport

Kolloide sind Partikel mit einem Durchmesser von 1 bis 1.000 Nanometer. Anorganische Kolloide sind etwa Tonminerale, während Bakterien und Viren zu den organischen Kolloiden zählen. Der Transport von solchen Kolloiden im Porenwasser wird durch andere Mechanismen beschrieben als für die bisher behandelten gelösten Stoffe. Der Kolloid-Transport wird in erster Linie durch die elektrische Ladung der Kolloide, dem pH-Wert des Transportmediums, der Größe der Kolloide und dem mittleren Korngrößendurchmesser bestimmt. Auch die Brown'schen Molekularbewegungen und die Van der Waal'schen Kräfte haben einen entscheidenden Einfluss auf die Bewegungen der Kolloide. Die analytische Beschreibung der Transportbewegungen der Kolloide ist im Hinblick auf die Schadstoffausbreitung von Bedeutung. Dabei werden die Transportgleichungen für gelöste Stoffe ergänzt, indem der Anteil der Kolloide berücksichtigt wird, der während des Transportes ausgefiltert wird. Dieser gefilterte Anteil geht auf verschiedene Effekte wie zum Beispiel Sedimentation, Retardation oder Kolmatation (Verstopfung der Poren eines Filters) zurück. [15, S. 30 - 31]

### 2.3.4 Mathematische Modellierung des Fließverhaltens und der Schadstoffausbreitung in der ungesättigten Bodenzone

Es gibt kein einheitliches Modell, um jede Art der Schadstoffausbreitung zu simulieren. Daher wurden verschiedene analytische Methoden entwickelt, um die auftretenden Probleme optimal zu behandeln. Neben den klassischen Verfahren (geschlossene Lösungen und vor allem numerische Verfahren) gibt es auch eine Reihe von alternativen Ansätzen wie der fraktale Ansatz, die Perkolation, Channeling oder die stochastischen Verfahren, auf die hier nicht näher eingegangen wird. [15, S. 32 - 33]

Das Ziel der analytischen Methoden ist es, aus den zuvor aufgestellten Differentialgleichungen, welche die physikalischen Zusammenhänge beschreiben, explizite Berechnungsformeln für die gesuchten physikalischen Größen zu entwickeln. [12, S. 95]

#### 2.3.4.1 Geschlossene Lösungen

Diese Art von Lösungsverfahren wird in der Praxis in den meisten Fällen nicht verwendet und wird hier nur der Vollständigkeit wegen angeführt. Der Grund für die Unzulänglichkeiten dieser Methode ist in der richtigen Modellierung der Randbedingungen in der ungesättigten Bodenzone begründet. Daher werden in erster Linie auch numerische Verfahren zur Lösung der Differentialgleichungen angewandt. [15, S. 32]

### 2.3.4.2 Numerische Verfahren

Bei der so genannten Diskretisierung werden die Variablen, die normalerweise für ein Intervall der reellen Zahlenebene definiert sind, in eine diskrete Darstellung überführt, bei der nur mehr einzelne Punkte definiert sind. Dadurch wird eine unendliche Anzahl von Unbekannten auf eine endliche Zahl reduziert. Die Punkte, an denen den diskreten Variablen Werte zugeordnet werden, sind an Gitter gebunden. Ein eindimensionales Gitter besteht nur aus hintereinander aufgereihten Intervallen. Ein zweidimensionales Gitter hingegen besteht aus Dreiecken oder Rechtecken und ein dreidimensional aufgebautes Gitter aus Tetraeder bzw. Prismen. Die gesuchten Variablen werden nun an den Knoten- oder Blockmittelpunkten definiert. Die Anzahl der Variablen, welche durch die Punkte definiert werden, wird mit  $N$  bezeichnet. Ziel der Diskretisierung ist es, für das untersuchte System  $N$  Gleichungen aufzustellen und das resultierende Gleichungssystem zu lösen. Um das Gleichungssystem lösen zu können, gibt es mehrere Verfahren. Dabei wird von den angewandten Verfahren erwartet, dass das Gleichungssystem genügend genaue Lösungen für die Randbedingungen der Differentialgleichungen liefert. Dies wird in der numerischen Mathematik als Konvergenz bezeichnet. Die bedeutendsten Verfahren zur Diskretisierung sind die Methoden der Finiten Differenzen, der Finiten Volumina und der Finiten Elemente. [10, S. 59 - 60]

Die Beschreibung der Ausbreitungsprozesse führt stets zu partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung, die als advektiv-dispersive Transportgleichungen (siehe *Formel 2.3.18*) bezeichnet werden. In den Modellen werden die meisten Abhängigkeiten in vereinfachter Form wiedergegeben. In diesen Differentialgleichungen treten gemischte Terme 2. Ordnung sowie Terme 1. Ordnung auf. Bei der Diskretisierung des Raumes gibt es mehrere Möglichkeiten, die nachfolgend kurz erläutert werden. [10, S. 135 - 136]

#### Finite Differenzen

Bei dieser Methode werden die Differentialquotienten in den Differentialgleichungen durch Differenzen-Approximationen ersetzt. [10, S. 60 - 67]

Wie zuvor angeführt, kommen in den partiellen Differentialgleichungen Terme erster und zweiter Ordnung vor. Die Terme zweiter Ordnung, dies sind bei Ausbreitungsmodellierungen Dispersionsterme, die als Diffusivitäten bzw. Leitfähigkeiten auftreten, werden nach dem Differenzenverfahren diskretisiert. Die Terme erster Ordnung sind Geschwindigkeitskomponenten. Die Diskretisierung der Terme erster Ordnung stellt bei der Modellierung oft ein Problem dar, welches umso größer ist, je stärker der Einfluss des Advektionsterms ist. [10, S. 136 - 141]

#### Finite Volumina

Die Idee dieser Methode ist die Massen- und Energieerhaltung innerhalb eines Volumens. Bei diesem Ansatz bleiben auch die physikalischen Größen konstant, man spricht auch von einem konservativen Verhalten. Bei diesem Verfahren ist allerdings darauf zu achten, dass

bei der Anwendung durch Rundungsfehler und die Fortpflanzung dieser Fehler keine zu großen Abweichungen in der Bilanz auftreten. [10, S. 67 - 71]

### **Finite Elemente**

Dieses Verfahren spielt bei der Beschreibung von Ausbreitungsprozessen eine wichtige Rolle, da mit dieser Methode Gebietsränder beliebig nachgebildet werden können. Dies liegt in der hohen Flexibilität der Algorithmen in Bezug auf die Gestaltung der Gitter. Es gibt eine Vielzahl von Finite-Elemente-Methoden, die für die Ausbreitungsprozesse relevant sind, z.B. die Methoden, die von Galerkin oder Verruijt hergeleitet wurden. Die Verfahren der Finiten Elemente sind zumeist nicht konservativ. [10, S. 71 - 77]

### **Finite Zellen**

Unter dem Begriff der Finiten Zellen werden eine ganze Reihe von Verfahren zusammengefasst, welche auf verschiedene Art und Weise auf die Bilanzgleichungen für Zellen aufbauen. Alle Verfahren haben gemeinsam, dass sie die Zu- oder Abnahme der Konzentrationen innerhalb der Zellen für ein gewisses Zeitintervall definieren. Dabei werden alle Parameter innerhalb der Zelle als konstant angenommen. Der Begriff der Finiten Zellen ist nicht eindeutig von den Verfahren der Finiten Differenzen, Volumina und Elementen zu trennen. [10, S. 145 - 147]

### **Diskretisierung der Zeit**

Bei der Diskretisierung der zeitlichen Variablen wird die Zeitachse in Intervalle unterteilt, so wie das analog bei der Diskretisierung der räumlichen Koordinatenachsen durchgeführt wird. Bei der Simulation von instationären Vorgängen werden in Simulationsprogrammen Iterationsschleifen verwendet. Die numerischen Ergebnisse sind umso zuverlässiger, je kleiner die Intervalle der zeitlichen Variablen gewählt werden. Wenn die Zeitintervalle gleich unterteilt sind, so spricht man vom Crank-Nicolson-Verfahren.

Die verwendeten geologischen Daten, die für die Modellierung notwendig sind, unterliegen zumeist großen Fehlern. Um diese Fehler auszugleichen, besteht die Möglichkeit einer Sensitivitäts-Analyse, bei der die Auswirkungen der Eingabedaten auf das Modell überprüft werden. [10, S. 78 - 86]

## 2.4 Stand der Technik bei der Sanierung und Sicherung von chromkontaminierten Altlasten

Die aus Laborversuchen und Simulationen gewonnen Erkenntnisse können als Grundlage für die Auswahl und Spezifizierung der Sanierungs- und Sicherungsverfahren herangezogen werden. Daher wird zum Abschluss des Grundlagenteils der aktuelle Stand der Technik bei der Sanierung und Sicherung von chromkontaminierten Altlasten bzw. Altstandorten angeführt.

Bei den angeführten Technologien muss grundsätzlich zwischen den Begriffen der Sanierung und der Sicherung, sowie zwischen Altlasten, Altablagerungen und Altstandorten unterschieden werden. Diese Begriffe sind im Altlastensanierungsgesetz (ALSAG) definiert:

Altlasten sind Altablagerungen, Altstandorte oder kontaminierte Böden und Grundwasserkörper von denen eine erhebliche Gefahr für Menschen oder die Umwelt ausgeht.

Altablagerungen sind unbefugte Ablagerungen von Abfällen.

Altstandorte sind jene Standorte von Anlagen, in denen umweltgefährdende Stoffe verwendet wurden.

Unter der Sicherung einer Altlast versteht man die Verhinderung von Umweltgefährdungen durch die Emissionen der Altlast.

Die Sanierung der Altlast ist die Beseitigung der Ursache der Gefährdung. [16, § 2]

Wie aus dem Altlastensanierungsgesetz hervorgeht, wird zwischen der Sanierung und der Sicherung von Altlasten unterschieden. Abgesehen von diesen Definitionen können zusätzlich Unterteilungen im Hinblick auf naturwissenschaftliche und technologische Betrachtungsweisen herangezogen werden, welche nachfolgend angeführt sind.

### 2.4.1 Sanierungs- und Sicherungskonzepte

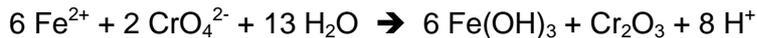
Sanierungs- und Sicherungskonzepte können grundsätzlich nach der Art unterteilt werden, auf welche Weise die Toxizität des Schadstoffes (in diesem Fall von Chrom) vermindert wird. Bei dieser naturwissenschaftlichen Betrachtungsweise unterscheidet man zwischen einer chemischen, biologischen oder physikalischen Umwandlung (Transformation) von Chrom-VI. [6, S. 276]

#### 2.4.1.1 Chemische Transformationen

Zu den chemischen Transformationen zählen die Reduktion, die Sorption und die Fällung von Chrom-VI.

## Reduktion

Eine der am weitesten verbreiteten Sanierungsstrategie ist die Reduktion von sechswertigem Chrom zur dreiwertigen Form. Dies geschieht über eine Redox-Reaktion, bei der Chrom reduziert wird, während eine andere Verbindung oxidiert wird. Diese Verbindungen sind unter anderem Fe(II)- und S<sup>2-</sup>-Verbindungen, CH<sub>4</sub>, Humus- und Fulvosäuren sowie andere reduzierende organische Verbindungen. Die Reduktion von Chrom-VI ist abhängig vom Redoxpotential und dem pH-Wert des Bodens. Die Redox-Reaktion mit zweiwertigem Eisen hat folgende Form:



Bei dieser Reaktion entstehen H<sup>+</sup>-Ionen, was zu einer Absenkung des pH-Wertes und somit zu einem sauren Milieu führt. Das hochtoxische Chromat (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) wird hierbei zum ungefährlicheren Chrom(III)oxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reduziert. Für den Erfolg der Reduktion von sechswertigem Chrom ist die Stabilität der gebildeten dreiwertigen Chrom-Verbindung verantwortlich. Studien haben gezeigt, dass ca. 15 % des neu gebildeten dreiwertigen Chroms durch Manganoxide wieder zurück oxidiert werden. Darüber hinaus ist auch zu beachten, dass Chrom-III mit organischen Verbindungen Komplexe bilden kann, wodurch es zu einer Mobilisierung und somit Verlagerung des Chroms kommt. [6, S. 278 – 279]

## Sorption

Die Sorption ist eine weitere Möglichkeit um die schädlichen Wirkungen von Chrom zu verringern. Es wird in erster Linie Chrom-III sorbiert, wobei es zu Sorptionsraten von bis zu 90 % kommen kann. Mit zunehmenden pH-Wert steigt auch die Affinität zur Sorption zwischen dem Boden und dem dreiwertigen Chrom. Auch ein hoher Anteil an organischem Material erhöht die Aufnahme durch Sorption. Sechswertiges Chrom ist die mobilere Spezies, allerdings kann auch sechswertiges Chrom unter gewissen Bedingungen sorbiert werden. Mit steigendem pH-Wert sinkt bei Chrom-VI die Affinität zur Sorption. Die direkte Sorption von Chrom-VI spielt eine untergeordnete Rolle. Allerdings wird die Sorption indirekt ausgenutzt, wenn sechswertiges Chrom zu dreiwertigem Chrom reduziert wird und dann an die Bodenmatrix sorbiert wird. [6, S. 279 - 280]

## Fällung

Das chemische Gleichgewicht zwischen der festen und gelösten Form von Chrom wird für die Behandlung ausgenutzt. Die Fällung ist ebenfalls vom pH-Wert abhängig. Mit steigendem pH-Wert steigt auch die OH<sup>-</sup>-Konzentration und dadurch wird auch mehr Chrom gefällt. Die Bildung von Komplexen mit Chrom erschwert die Fällung. Die festen Chromverbindungen sind meist gut löslich und somit ist die Fällung wenig geeignet um Chrom-VI zu immobilisieren. [6, S. 280 - 281]

### 2.4.1.2 Biologische Transformationen

Auch Mikroorganismen können durch Enzyme, die sie über den Stoffwechsel ausscheiden, reduzierende Bedingungen schaffen. Bakterien besitzen die Fähigkeit sowohl in aeroben als auch in anaeroben Umgebungen Chrom über Enzyme zu reduzieren. Allerdings ist der anaerobe Abbau sehr langsam, weshalb nur der aerobe Abbau von wirtschaftlicher Bedeutung ist. Für den aeroben Abbau sind der Sauerstoffgehalt, die geochemische Umgebung und der pH-Wert bedeutend für die Reduktionsgeschwindigkeit. Chrom-VI kann auch durch Reaktionen an der Oberfläche von Bakterien reduziert werden. Ein dritter Mechanismus zur Chrom-Reduktion ist die interzelluläre Fällung. Auch Pflanzen besitzen die Fähigkeit, chromhaltige Böden zu dekontaminieren. Dabei wird Chrom-VI von den Pflanzen zu Chrom-III umgewandelt. [6, S. 281 - 282]

### 2.4.1.3 Physikalische Transformationen

Bei chemischen und biologischen Verfahren wird in erster Linie die Dekontamination der Altlast durch die Umwandlung vom hochtoxischen sechswertigen Chrom zum ungefährlicheren und weniger mobilen dreiwertigen Chrom erreicht. Bei den physikalischen Verfahren wird die Dekontamination der Altlast durch folgende drei Mechanismen erreicht: [6, S. 282]

- Vollständige Entfernung des Chroms aus dem Boden durch Extraktion
- Bindung des Chroms durch Aktivkohle oder Ionentauscher
- Isolation der Kontamination durch Barrieren, die ein Übertreten von Chrom in die Umgebung verhindern

## 2.4.2 Einteilung der Sanierungs- und Sicherungstechnologien

In diesem Kapitel sollen die Möglichkeiten der Sanierung und Sicherung anhand der angewandten Technologien beschrieben werden. Dabei wird der Schwerpunkt der Betrachtungen auf die in-situ-Sanierung durch die chemische Reduktion gelegt, da diese Technologie auch bei der Umsetzung eines aktuellen Forschungsprojektes am IAE angewandt werden soll.

### 2.4.2.1 Reduktion der Toxizität

Bei diesen Verfahren steht die Reduktion der Toxizität der Chromatverbindungen im Vordergrund. Dies geschieht über die Reduktion von sechswertigem Chrom zu dreiwertigem Chrom so wie dies bereits in Kapiteln 2.4.1.1 *Chemische Transformationen* und 2.4.1.2 *Biologische Transformationen* beschrieben wurde. Das Chrom verbleibt dabei immobil im Boden. [6, S. 282]

## Chemische Reduktion

Unter dem Begriff der chemischen Reduktion von Chromat versteht man die durchgeführte abiotische Reduktion von sechswertigem Chrom mit Hilfe eines Elektronendonators wie zum Beispiel Schwefel oder zweiwertiges Eisen. Das gebildete dreiwertige Chrom fällt anschließend aus der Bodenlösung aus. Durch diesen Vorgang kommt es auf der einen Seite zu einer Verringerung der Toxizität und auf der anderen Seite zu einer Immobilisierung von Chrom. Die chemische Reduktion umfasst auch die natürliche Reduktion durch im Boden befindliche Oxide.

Bei der chemischen in-situ-Reduktion mit Hilfe von technischen Hilfsmitteln wird ein Reduktionsmittel in den Boden eingebracht. Einige eingesetzte Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), Natriummetabisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ), Kalziummetabisulfit ( $\text{CaHSO}_3$ ), Eisen-II-Sulfat ( $\text{FeSO}_4$ ), Kalziumpolysulfid ( $\text{CaS}_5$ ) oder Eisen-II-Chlorid ( $\text{FeCl}_2$ ). Um eine optimale Reduktion von Chrom durch die Reduktionsmittel zu erreichen, ist eine genaue Einstellung des pH-Wertes, abhängig vom eingesetzten Reduktionsmittel, erforderlich. [6, S. 284]

Des Weiteren wurden auch kondensierte Gerbsäurechemikalien dazu verwendet, um sechswertiges Chrom zu reduzieren. Das entstandene dreiwertige Chrom wurde dann mit Hilfe von oxidierten Gerbsäuren zu einem Komplex umgewandelt. Auch Düngemittel wurden eingesetzt, um Chrom-VI in kontaminierten Böden der Chromeisenerzaufbereitung zu reduzieren. In den Vereinigten Staaten von Amerika wurde Ascorbinsäure zur Reduktion eingesetzt. Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von feinen Partikeln (im Nanobereich) aus nullwertigem Eisen, welches bezogen auf seine Molmasse eine um 21 Mal höhere Wirkung aufweist als normale Eisenfüllungen aus größeren Partikeln. [17]

Neben der in-situ durchgeführten Reduktion wird auch die ex-situ-Reduktion angewandt. Allerdings sind ex-situ-Verfahren nur bei höheren Chromatgehalten im Boden wirtschaftlich sinnvoll durchzuführen. Für die in-situ durchgeführte chemische Reduktion sind die chemischen Bedingungen, der pH-Wert, die Permeabilität, der Grundwasserspiegel, die Alkalinität und die Konzentration von Chrom im Boden relevant. Um an die notwendigen Daten zu kommen, ist es meistens notwendig, Versuche im Labormaßstab durchzuführen bzw. Pilotanlagen zu errichten. Für eine wirtschaftliche Sanierung oder Sicherung einer Altlast ist die vollständige Reduktion des sechswertigen Chroms unerlässlich. Dies kann nur mit Hilfe einer optimierten Auswahl und Einbringung des Reduktionsmittels gelingen, aus diesem Grund ist die Kenntnis der Bedingungen im Boden auch so wichtig. Es gibt mehrere Möglichkeiten, das Reduktionsmittel in den Boden einzubringen. Eine Möglichkeit ist die Einbringung über Drainagen. Eine präzisere Einbringung des Reduktionsmittels gelingt mit dem Jetting-Verfahren, bei dem die Reduktionslösung mit Hochdruck in den Boden eingebracht wird. Es existieren zwei Arten des Jetting-Verfahrens: Bei der ersten Methode wird mit Hilfe von Stahlinjektoren, welche einen Durchmesser von 25 bis 50 mm besitzen, das Reduktionsmittel eingebracht. Dabei wird ein Druck von ca. 41 bar angewendet. Die zweite Methode verwendet Injektoren mit einem geringeren Durchmesser von 6,35 bis 12,7

mm, dafür aber höhere Drücke von bis zu 340 bar. Durch die höheren Drücke können auch schwer zugängliche Bereiche, wie etwa unter Gebäuden, mit dem Reduktionsmittel erreicht werden. [6, S. 284 - 285]

### **Mikrobiologische Reduktion**

Wie bereits beschrieben, können Mikroorganismen Redox-Reaktionen katalysieren. Die Reduktion wird von Algen, Pilzen, Hefen und von Bakterien durchgeführt. Die externe mikrobiologische Reduktion kann nur mit Hilfe von Elektronendonatoren, wie Eisen oder Mangan stattfinden. Der Prozess der mikrobiologischen Reduktion ist zwar der gleiche wie bei der zuvor beschriebenen chemischen Reduktion, allerdings laufen die Reaktionen kinetisch günstiger ab. Eine andere Art der mikrobiologischen Reduktion wird von schwefelreduzierenden Bakterien durchgeführt. Diese Bakterien produzieren Schwefelwasserstoff, das als Reduktionsmittel wirkt.

Bei der Behandlung von Altlasten mit Mikroorganismen, der so genannten Bioremediation, kann der mikrobiologische Abbau durch die Einbringung von Sauerstoff in den Boden beschleunigt werden. Wenn neben Sauerstoff auch noch weitere Nährstoffe in den Boden eingebracht werden, spricht man von einer erweiterten Biostimulation. [6, S. 285 - 288]

### **Phytoremediation**

Bei der Phytoremediation wird das Chrom durch Pflanzen reduziert bzw. aufgenommen. Wird das sechswertige Chrom durch Pflanzen in die dreiwertige Form umgewandelt, so spricht man von der Phytostabilisation. Phytoremediation kann auch ein Beseitigungsverfahren sein, wenn das Chrom über die Wurzeln in das Pflanzengewebe aufgenommen wird und die Pflanzen anschließend geerntet und thermisch behandelt werden. Bei dieser Form der Phytoremediation über die thermische Beseitigung spricht man auch von dem Begriff der Phytoextraktion. Die Phytostabilisation ist eine nützliche Methode bei Standorten, die eine geringe Chromkonzentration aufweisen und bei denen ein konventionelles chemisches und/oder physikalisches Behandlungsverfahren zu teuer wäre. [6, S. 288 - 290]

#### **2.4.2.2 Beseitigungsverfahren**

Bei den Beseitigungsverfahren unterscheidet man zwischen ex-situ und den in-situ durchgeführten Verfahren. In diesem Kapitel wird vor allem auf die in-situ-Verfahren eingegangen, während die ex-situ-Behandlungsverfahren nur aus Gründen der Vollständigkeit angeführt werden. Zu den in-situ-Verfahren zählen die in-situ-Bodenwäsche und die elektrokinetische in-situ-Sanierung. Die Beseitigung durch Ionenaustauscher, Aktivkohle, Adsorption, Membrananlagen und Bodenwaschanlagen zählt zu den ex-situ-Verfahren.

## In-situ-Bodenwäsche

Durch den Waschvorgang werden Kontaminierungen von den Bodenpartikeln in die Waschlösung übertragen. Dabei werden große Mengen der Waschflüssigkeit in den Boden eingebracht und über Drainagen wieder aufgesammelt. Bei der in-situ-Bodenwäsche wird die Waschlösung über Injektoren in den Boden eingebracht und anschließend mit der Hilfe von Pumpen und Drainagen wieder aufgefangen und gereinigt. [18, S. 427 - 431]

Bei der Entfernung von Chrom aus der ungesättigten Bodenzone durch eine in-situ-Bodenwäsche wird Wasser oder eine andere Waschflüssigkeit verwendet. Dabei wird das Wasser zumeist mit Hilfe von Injektoren in den Boden eingebracht, wo es durch die ungesättigte Bodenzone strömt, dort werden die Schadstoffe aus den Porenräumen extrahiert. Die Waschflüssigkeit, in welcher das Chrom gelöst ist, wird anschließend aufgesammelt und einer Behandlung zugeführt. Durch die gute Wasserlöslichkeit von Chrom-VI ist der chromkontaminierte Boden einfach zu reinigen. Die praktische Durchführung der in-situ-Bodenwäsche wird durch die Tiefe des Wasserspiegels sowie die Anfangs- und Restkonzentration von Chrom im Boden bestimmt. Als Waschlösung hat sich Wasser, welches mit Tensiden angereichert wird, durchgesetzt. Als Kennwerte für eine Waschlösung werden der Anteil des gelösten Chroms in der Waschlösung, und der Anteil der Waschlösung, welcher bei der in-situ-Bodenwäsche im Boden verbleibt, angesehen. Das Verfahren der in-situ-Bodenwäsche ist am besten für Böden mit einer relativ hohen Wasserleitfähigkeit geeignet. [6, S. 295 - 296]

## Elektrokinetische in-situ-Sanierung

Bei der elektrokinetischen in-situ-Sanierung wird eine niedrige elektrische Spannung von 50 bis 150 Volt angelegt, um Chrom-VI-Anionen zu mobilisieren. Durch die angelegte Spannung kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Chrom-VI-Anionen in der wässrigen Phase rund um die Anode. Die Elektroden werden in einer Tiefe von 3 bis 5 m direkt in den Boden eingebracht. Rund um die Elektroden wird das angereicherte Grundwasser abgepumpt und behandelt. Eine niedrige Kationenaustauschkapazität, ein hoher Wassergehalt (aber keine gesättigte Bedingung), ein niedriger Salzgehalt und ein hoher Anteil an lösbarem Chrom wirken sich positiv auf den Sanierungserfolg der elektrokinetischen in-situ-Sanierung aus. Um den elektrokinetischen Prozess zu verbessern, können leitfähige Flüssigkeiten in den Boden injiziert werden, dadurch wird auch der Wassergehalt erhöht, was zu einer weiteren Steigerung der Effizienz führt. Dieses Verfahren ist relativ neu und befindet sich teilweise noch im Versuchsstadium. [6, S. 296 - 297]

Durch den Einsatz der elektrokinetischen in-situ-Sanierung ist ein gezielter Transport von Schwermetallen und polaren organischen Verbindungen möglich. Durch elektrokinetische Verfahren ist eine kostengünstige Sanierung von hochkontaminierten und feinkörnigen Böden möglich. Der Transport der Schadstoffpartikel wird durch ein elektrisches Feld ermöglicht, welches im Boden durch ein Elektrodenpaar erzeugt wird. Die elektrokinetische in-situ-Sanierung führt zu einer Konzentration von Schadstoffen rund um die Elektroden. Die

eigentliche Behandlung der Schadstoffe erfolgt nach dem Abpumpen zum Beispiel durch Sorption oder Fällung. [19]

### **Ionenaustauscher**

Ionentauscher werden für die Behandlung von kontaminierten Abwasserströmen eingesetzt. Bei diesem Verfahren werden Ionen aus einer Lösung durch andere Ionen, welche sich in einem Ionentauscher befinden und eine geringere Gefährlichkeit besitzen, ersetzt. Im besprochenen Fall werden die Chrom-VI-Anionen durch Chlorid- oder Hydroxidationen ausgetauscht. Mit Hilfe von Ionentauschern ist eine Entfernung von Chrom bis unterhalb der Nachweisgrenze möglich. Am effektivsten ist dieses ex-situ-Verfahren bei niedrigen pH-Werten. Ionentauscher müssen von Zeit zu Zeit regeneriert, werden wenn der Ionentauscher vollständig mit Chrom beladen ist. Dies geschieht in der Praxis häufig mit Natriumhydroxid. [6, S. 290 - 291]

### **Aktivkohle**

Die Behandlung mit Aktivkohle ist ein etabliertes Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen. Dabei wird der Schadstoff an der Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert. Dreiwertiges Chrom wird nur schwach adsorbiert, wohingegen Chrom-VI besser gebunden wird. Wie gut das sechswertige Chrom dabei adsorbiert wird, ist stark vom pH-Wert abhängig sowie von der Art der Aktivkohle. [6, S. 291]

### **Adsorption**

Neben der Abscheidung über Aktivkohle besteht auch die Möglichkeit, mit Hilfe von anderen Materialien Chrom zu adsorbieren. Bei den eingesetzten Materialien handelt es sich zum Beispiel um Autoreifen, Seegrass oder andere organische Materialien. Der Vorteil dieser Materialien besteht in den geringeren Kosten im Vergleich zu Aktivkohle. Nach der Adsorption werden die verwendeten Adsorptionsmaterialien nicht regeneriert (so wie Aktivkohle), sondern entsorgt. [6, S. 292]

### **Membrananlagen**

In der Abwasserbehandlung werden oft Membrananlagen eingesetzt. Diese Anlagen verwenden semipermeable Membranen, welche die Schadstoffe aus dem Abwasser abtrennen. Dabei ist der Fluss durch die Membranen proportional zum angelegten Druck. Die Einteilung der Membrananlagen erfolgt über die Porengröße der Membranen und ist in *Abbildung 2.4.1* dargestellt.

Chrom-VI-Ionen sind zu klein, als dass sie mit Hilfe von Mikro- oder Ultrafiltration abgetrennt werden könnten, außer man führt eine Vorbehandlung durch, bei der die Ionen in Komplexe überführt werden, die danach einen größeren Durchmesser besitzen. Aus diesem Grund

kommen nur die Nanofiltration und die Umkehrosmose für eine Abscheidung ohne Vorbehandlung in Frage. [6, S. 292 - 294]

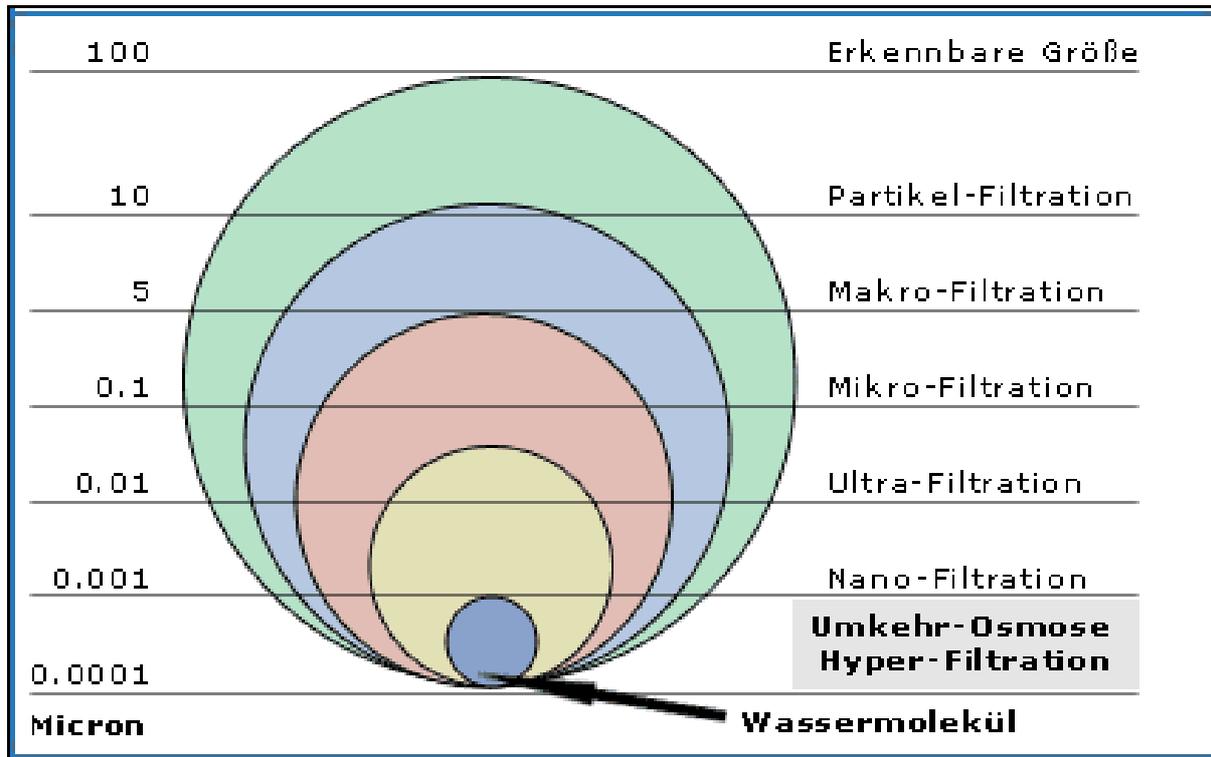


Abbildung 2.4.1: Einteilung der Membranverfahren nach der Porengröße [20]

## Bodenwaschanlagen

Waschverfahren können nicht nur in-situ durchgeführt werden, sondern auch ex-situ mit Hilfe von Bodenwaschanlagen. Die physikalische Abtrennung der Schadstoffe ist von der Zusammensetzung des Bodens abhängig. Die Wäsche wird unter anderem in Rotationswäschern durchgeführt. Die physikalische Abtrennung ist vor allem dann erfolgreich, wenn die Kontaminierung in den größeren Korngrößenklassen vorkommt. Ist der Schadstoff hauptsächlich in den feineren Fraktionen wie Ton oder Schluff vorhanden, so wird die Bodenwäsche erschwert. Bei der Bodenwäsche kommt es zu einer Anreicherung der Schadstoffe im Waschwasser und in den feineren Partikeln. Neben der physikalischen Abtrennung findet auch eine chemische Behandlung mit Hilfe von Säuren, Oxidationsmitteln und Komplexbildnern statt. Die Auswaschbarkeit von Chrom ist auch hier stark vom pH-Wert der Waschlösung abhängig und nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Das mit Chrom angereicherte Waschwasser muss anschließend behandelt werden, zum Beispiel mit Hilfe von Ionentauschern. [6, S. 294 - 295]

### 2.4.2.3 Umschließungs- und Eindämmungsverfahren

Umschließungs- und Eindämmungsverfahren werden dazu verwendet, um die Ausbreitung der Schadstoffe durch das Grundwasser zu verhindern bzw. um eine chemische Immobilisierung der Schadstoffe zu erreichen. Dies wird entweder durch Barrieren erreicht, welche die kontaminierten Bereiche von den unbelastenden Bereichen trennen oder durch die physikalische oder chemische Umwandlung der Schadstoffe. [6, S. 297]

#### Sperrwände

Sperrwände sind physikalische Barrieren, die aus Materialien bestehen, welche eine niedrige Durchlässigkeit aufweisen. Dieses Material ist zum Beispiel Mörtel, der in Form von Schmalwänden in den Boden eingebracht wird. Die Errichtung der Sperrwände alleine ist aber noch nicht genug, um ein Austreten der Schadstoffe zu gewährleisten. Auch eine Kontrolle des Grundwasserspiegels ist erforderlich, was mit Hilfe von Sperrbrunnen technisch umgesetzt wird, über die die Höhe des Grundwasserspiegels reguliert werden kann. Sperrwände werden entweder als chemisch passive oder aktive Barrieren ausgeführt. Bei den passiven Systemen kommt es zu einer Abkapselung des kontaminierten Areals von der Umgebung. Bei den aktiven Systemen hingegen kommt es durch so genannte reaktive Wände zu einer Umwandlung bzw. Adsorption der Schadstoffe. [6, S. 297]

Reaktive Sperrwände sind zum Teil durchlässig, allerdings wird das Chrom bei der Durchquerung der Sperrwand reduziert und/oder immobilisiert. Die Reduktion wird zum Beispiel mit metallischem oder zweiwertigem Eisen, Eisenoxid oder Kalziumsulfid erreicht. [6, S. 302]

#### Verglasung

Bei diesem Verfahren wird über Elektroden, die in den Boden eingebracht werden, eine elektrische Spannung erzeugt. Durch die elektrischen Widerstände des Bodens kommt es zu einer Erwärmung, die soweit geht, dass es zu einer Aufschmelzung des Materials kommt. Nach dem Abschalten der Spannung kommt es zum Erstarren des Materials, wobei der Boden eine glasartige Struktur erhält. Durch diese Verglasung des Bodens werden die Schadstoffe fest im Inneren der erstarrten Schmelze eingebunden, wodurch eine Immobilisierung der Schadstoffe realisiert wird. Dieses Verfahren ist besonders gut für schwer zugängliche Altlasten geeignet, welche aus physikalischen oder technischen Gründen nicht ausgebagert werden können. Allerdings sind die Energiekosten bei diesem Verfahren sehr hoch. Bei zu trockenen Böden ist es darüber hinaus erforderlich, rund um die Elektroden Graphitpartikel einzubetten, um einen Initialfluss zu ermöglichen, damit die Aufschmelzung starten kann. [6, S. 303]

## Verfestigung

Die Verfestigung ist ein Verfahren, bei dem es mit Hilfe von Zusatzstoffen zu einer Immobilisierung des Chroms kommt. Als Zusatzstoff kommt unter anderem Zement in Frage. Der Zement wird dabei über Lanzen in den Boden eingebracht. Durch den Zement kommt es zur Ausbildung einer festen Matrix, in der die Schadstoffe immobilisiert werden. Um eine Auswaschung des Chroms aus dem Zement zu verhindern, besteht auch die Möglichkeit, dem Zement Schlacke beizumengen, wodurch es zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms durch den Schwefel in der Schlacke kommt. [6, S. 303 - 304]

### 3 Praktischer Teil

Die aus dem praktischen Teil gewonnenen Erkenntnisse sollen Teil der Grundlage für die spätere Durchführung einer in-situ-Sanierung sein. Wie bereits im Grundlagenteil dargestellt, ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens unerlässlich für eine erfolgreiche Sanierung oder Sicherung. Die Eigenschaften des Bodens beeinflussen maßgeblich die Verteilung von wässrigen Reduktionslösungen in der ungesättigten Bodenzone. Um diese Eigenschaften des Bodens zu ermitteln, werden Säulenversuche am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik durchgeführt. Aufbauend auf diese Laborversuche soll ein optimiertes Verfahren zu Chromatreduktion in durchlässigen Böden gefunden werden, welches in Zukunft in einem Feldversuch zur Anwendung kommen könnte. Um eine aussagekräftigere Interpretation der Ergebnisse aus den Berechnungsversuchen zu ermöglichen, wird eine Modellierung des Fließverhaltens in der Bodensäule durchgeführt. Die Modellierung des Fließverhaltens wird mit Hilfe der Simulations-Software HYDRUS-1D bewerkstelligt.

#### 3.1 Durchführung der Laborversuche in einer Unterdruck-Bodensäulenanlage

Mit Hilfe von Auslaug- und Berechnungsversuchen an der Unterdruck-Bodensäulenanlage des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik soll der praktische Ansatz dieser Arbeit erarbeitet werden. Für die Durchführung der Laborversuche müssen zuerst bodenspezifische Kennwerte mit Hilfe von verschiedenen Versuchen bestimmt werden. Neben der eigentlichen Versuchsdurchführung wird auch die Unterdruck-Bodensäulenanlage des Instituts beschrieben.

##### 3.1.1 Versuche zur Ermittlung der Bodenkennwerte

Für die Durchführung der Versuche in der Unterdruck-Bodensäulenanlage ist es notwendig, einige bodenspezifische Kennwerte zu ermitteln. Die Kenntnis dieser Bodenkennwerte ist die Voraussetzung für die Durchführung der Versuche auf der einen Seite und der Simulation des Fließverhaltens auf der anderen Seite. Um standardisierte Versuche durchführen zu können, wurde Sand verwendet, dessen Eigenschaften mit den folgenden Bestimmungen ermittelt wurden.

###### 3.1.1.1 Korngrößenverteilung

Wie bereits in *Kapitel 2.1.1.2* angeführt, gibt die Korngrößenverteilung Auskunft über die physikalischen Eigenschaften des Bodens.

Für die Beschreibung der Eigenschaften von unregelmäßigen Teilchen verwendet man einen Äquivalentdurchmesser, der die Vereinfachung erlaubt, Partikel einem Durchmesser zuzuordnen. Bei Korntrennung durch Siebung entspricht der Äquivalentdurchmesser der

Maschenweite. Die Äquivalentdurchmesser werden mit Hilfe eines logarithmischen Maßstabes dargestellt. Die Verteilung der verschiedenen Korngrößenfraktionen im Boden wird durch eine Kornverteilungskurve dargestellt, bei der die Massenanteile von der kleinsten bis zur größten Korngrößenklasse summiert und graphisch dargestellt werden. [21, S. 156]

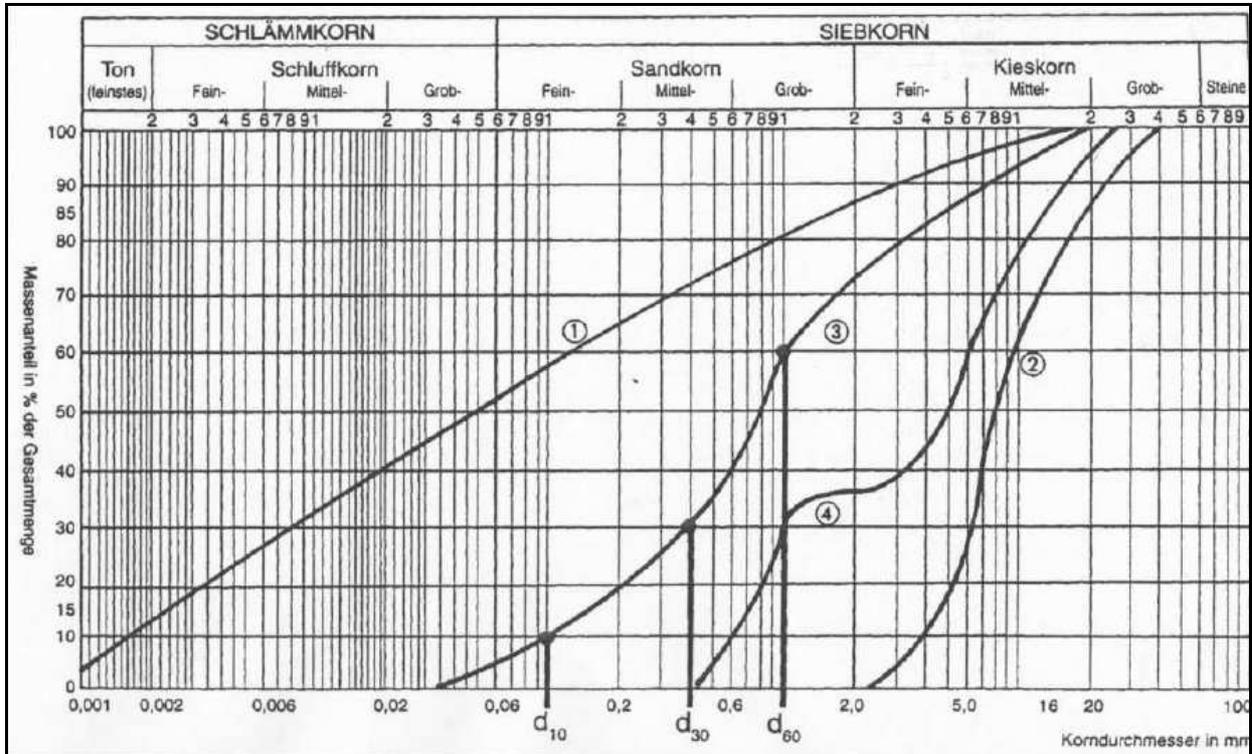


Abbildung 3.1.1: Kornverteilungskurvendiagramm [22]

In *Abbildung 3.1.1* ist ein Kornverteilungskurvendiagramm dargestellt, in dem die ermittelten Anteile in Gewichtsprozent der Korngrößenklassen logarithmisch eingetragen werden. Die steilere Kurve 2 weist eine engere Kornverteilung auf und ist daher gut klassiert. Die Kurve 1 hingegen weist einen flacheren Verlauf auf, d.h. es wird ein weites Spektrum der Körnung abgedeckt.

Die praktische Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Nasssiebung durchgeführt. Die Nasssiebung wird für Korngrößen angewandt, welche zwischen 0,063 und 2 mm liegen. Hierfür wurden Siebe mit einer Maschenweite von 4 mm; 2 mm; 1 mm; 0,5 mm; 0,25 mm; 0,125 mm und 0,063 mm verwendet. Das Größtkorn wurde mit 2 mm angenommen, was eine Mindestprobenmenge von 100 g zur Folge hat. [23, S. 8]

Die Ergebnisse der Nasssiebung werden in *Kapitel 4.1.1.1 Korngrößenverteilung* angeführt und ausgewertet.

### 3.1.1.2 Durchlässigkeitsbeiwert

Der Durchlässigkeitsbeiwert wird anhand der DIN NORM 18130 bestimmt. [24]

Als Apparat für die experimentelle Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes wurde eine Wasserdurchlässigkeitszelle mit veränderlichem hydraulischem Gefälle gewählt. Der genaue Aufbau der Apparatur wird nachstehend anhand von Abbildungen erläutert.

Der Boden wurde in einem Proctorversuch nach ÖNORM B4418 [25] in die Wasserdurchlässigkeitszelle eingebaut und verdichtet. Dabei wurde Sand mit einem Wassergehalt von 8 % in drei gleichmäßigen Schichten in den Proctorkopf mit Aufsatzring eingefüllt (siehe *Abbildung 3.1.2*). Nach jeder Schicht wurde mit Hilfe eines Stahlstempels der Sand vorsichtig glatt gestrichen (siehe *Abbildung 3.1.3*).



Abbildung 3.1.2: Proctortopf mit Aufsatzring



Abbildung 3.1.3: Proctortopf und Stahlstempel

Die eigentliche Verdichtung wird mit Hilfe eines Fallgewichtes von 2,5 kg vorgenommen (siehe *Abbildung 3.1.4*), wobei jede Schicht des Bodens 25-mal verdichtet wird. Der Stempel wird dabei um drei bis vier Umdrehungen im Proctortopf weiterbewegt (siehe *Abbildung 3.1.5*)



Abbildung 3.1.4: Fallgewicht mit Stempel    Abbildung 3.1.5: Proctortopf mit verdichtetem Boden

Nach der Verdichtung wird die nächste Schicht eingefüllt. Nach der dritten Verdichtung soll sich die Höhe des Bodens ca. 0,5 cm über dem Proctortopf befinden. Ist dies der Fall, so kann der Aufsatzring abgenommen werden und der überschüssige Boden wird mit einem Lineal abgezogen, sodass eine glatte Oberfläche zurückbleibt (siehe *Abbildung 3.1.6*).



Abbildung 3.1.6: Proctortopf mit fertig verdichtetem Boden

Der Proctortopf mit dem verdichtenden Boden wird nun von der Grundplatte getrennt und in die Wasserdurchlässigkeitszelle eingebaut. Dabei wird der Proctortopf zwischen zwei Membranen positioniert und mit Hilfe von drei Gewindestangen fixiert (siehe *Abbildung 3.1.7* und *Abbildung 3.1.8*).



Abbildung 3.1.7: Einbau des Proctortopfes



Abbildung 3.1.8: Wasserdurchlässigkeitszelle

Wie aus *Abbildung 3.1.9* ersichtlich ist, sind an der Wasserdurchlässigkeitszelle drei Anschlüsse angebracht. Auf der Unterseite befindet sich der Wasserzulauf (linker grüner Schlauch) und die Entlüftung (rechter transparenter Schlauch), auf der Oberseite der Messzelle befindet sich der Wasserablauf. Durch diese Anordnung ergibt sich eine Durchströmung des verdichteten Bodens in der Wasserdurchlässigkeitszelle von unten nach oben. Der obere Anschluss für den Wasserablauf wird in einen Sammelbehälter geleitet, in dem ein konstanter Wasserstand eingestellt ist. Somit wird ein Referenzwasserstand definiert.



Abbildung 3.1.9: Anschlüsse der Wasserdurchlässigkeitszelle

Das veränderliche hydraulische Gefälle wird durch ein Fallrohr, welches in einer definierten Höhe an der Wand befestigt wird, erzeugt. Wie aus *Abbildung 3.1.10* ersichtlich, sind drei Fallrohre mit unterschiedlichen Innendurchmessern (4 mm, 6 mm, 8 mm) montiert. Für diesen Versuch wurde das Fallrohr mit einem Durchmesser von 6 mm gewählt. Vor der eigentlichen Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit muss die Messzelle entlüftet werden, bis sich in den Leitungen keine Luftblasen mehr befinden. Die Änderung des Wasserspiegels im Fallrohr ist ein Maß für die hydraulische Leitfähigkeit des Bodens. Um die Leitfähigkeit zu bestimmen, wird die Änderung des Wasserspiegels in einem bestimmten Zeitraum gemessen. Zusätzlich wird die Wassertemperatur gemessen, um den Durchlässigkeitsbeiwert auf eine Vergleichstemperatur von 10 °C umzurechnen. Die Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit über den Durchlässigkeitsbeiwert wird dreimal durchgeführt und daraus wird ein Mittelwert gebildet. Die Auswertungen der Messergebnisse befindet sich in *Kapitel 4.1.1.2*.



Abbildung 3.1.10: Fallrohre

### 3.1.1.3 Porenvolumen und Feldkapazität

Die Bestimmung des Porenvolumens und der Feldkapazität wurde mit Hilfe der Bodensäule durchgeführt, welche später auch für die Beregnungsversuche verwendet wurde. Zuerst wurde das Porenvolumen bestimmt, welches bereits in *Kapitel 2.1.3.5* beschrieben wurde. Zu diesem Zweck wurde der Boden mit einem Wassergehalt von 8 % in die Säule eingebaut und mit einer eigens konstruierten Apparatur verdichtet (siehe *Abbildung 3.1.11*).



Abbildung 3.1.11: Bodensäule und Verdichterapparat

Beim Einbau des Bodens in die Bodensäule wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Das exakte Volumen der Säule wurde bestimmt (4.356 mL).
- Die benötigte Trockenmasse wurde berechnet, indem das Volumen mit der Trockendichte des Bodens bei 8 % Wassergehalt multipliziert wurde (7.057 g).

- Die benötigte Gesamtmasse wurde berechnet (Trockenmasse plus das enthaltene Wasser ergibt 7.670 g).
- Einbau des Bodens in acht Schichten, wobei nach jeder Schicht eine Verdichtung mit der Verdichterapparatur durchgeführt wurde. Bei jeder Verdichtung wird das 2,5 kg schwere Fallgewicht 25 mal aus einer Höhe von 36 cm fallen gelassen.

Die Bodensäule mit dem eingebauten Sand wurde nun an die Bodensäulenanlage angeschlossen und mit Wasser (0,5 mL/min) von unten aufgesättigt. Die Durchströmung der Säule findet so lange statt bis der Boden vollständig gesättigt ist und sich am oberen Ende der Säule noch gerade kein Wasserspiegel bildet. Das Volumen des Wassers, das sich im vollständig gesättigten Zustand in der Säule befindet entspricht dem Porenvolumen des Bodens.

Um die Feldkapazität zu bestimmen wurde im Anschluss die Bodensäule entwässert. Das restliche Wasser, das sich danach in der Bodensäule befindet, entspricht der Feldkapazität des Bodens. Die Feldkapazität kann als die Wasserspeicherefähigkeit des Bodens verstanden werden und ist jene Wassermenge, die durch die Gravitation dem Boden nicht mehr entzogen werden kann.

### 3.1.2 Beschreibung der Unterdruck-Bodensäulenanlage

Mit Hilfe dieser Unterdruck-Bodensäulenanlage werden die Beregnungsversuche durchgeführt. Im folgenden Abschnitt wird auf den Aufbau und die Funktionsweise der Bodensäulenanlage eingegangen, um ein besseres Verständnis für die durchgeführten Beregnungsversuche zu bekommen. Zunächst werden die Funktionsweise und der Aufbau der gesamten Bodensäulenanlage beschrieben, anschließend werden die wichtigsten Einzelkomponenten der Unterdruck-Bodensäulenanlage vorgestellt.

#### 3.1.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Durch den Einsatz der Unterdruck-Bodensäulenanlage ist es möglich, hydraulische Untersuchungen von Böden im Labor durchzuführen. Dabei können auch Versuche im ungesättigten Bereich realisiert werden. Die Unterdruck-Bodensäulenanlage des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik ist in *Abbildung 3.1.12* und *Abbildung 3.1.13* dargestellt, wobei die Hauptkomponenten gekennzeichnet sind.

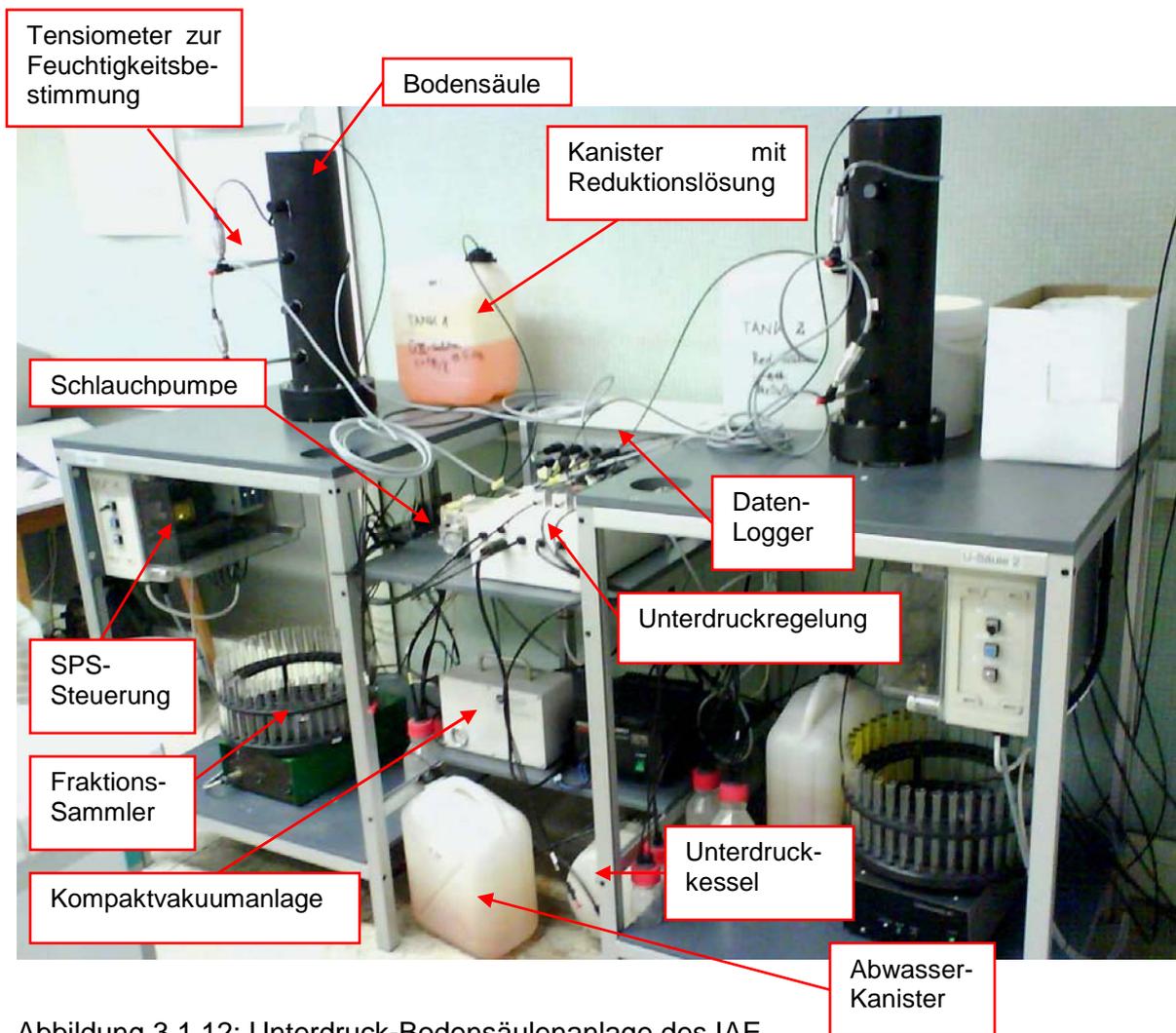


Abbildung 3.1.12: Unterdruck-Bodensäulenanlage des IAE

Das Kernstück der Unterdruck-Bodensäulenanlage ist die Bodensäule, in welche der zu untersuchende Boden eingebaut wird. Es besteht die Möglichkeit, in die Bodensäule Sensoren zur Feuchtigkeitsbestimmung einzubauen. Die Flüssigkeit (zum Beispiel die Reduktionslösung) wird über den Deckel der Bodensäule mit Hilfe einer stufenlos regelbaren Schlauchpumpe gefördert. Die Bodensäule ist auf der Unterseite mit einer für Flüssigkeiten durchlässigen Membran begrenzt.

Die Flüssigkeit, die an der Unterseite austritt, wird aufgefangen und in einen Schleusenbehälter (siehe *Abbildung 3.1.13*) geleitet, der an das Unterdrucksystem angeschlossen ist. Durch den Schleusenbehälter wird ein Teil der gesammelten Probe in den Fraktionssammler geleitet (siehe *Abbildung 3.1.12*). Der Fraktionssammler besteht aus einem Revolvermagazin für 40 Reagenzgläser, das manuell oder über eine SPS-Steuerung weitergedreht werden kann. Der andere Teil der gesammelten Probe aus dem Schleusenbehälter wird über eine Messzelle geleitet, in dem sich Sensoren befinden, welche die Leitfähigkeit, die Temperatur, den pH-Wert und das Redoxpotential messen (siehe *Abbildung 3.1.13*). Die Messergebnisse dieser Sensoren werden über einen Daten-Logger

aufgezeichnet. Nach der Messzelle wird die Flüssigkeit als Mischprobe in einen Abwasserkanister geleitet.

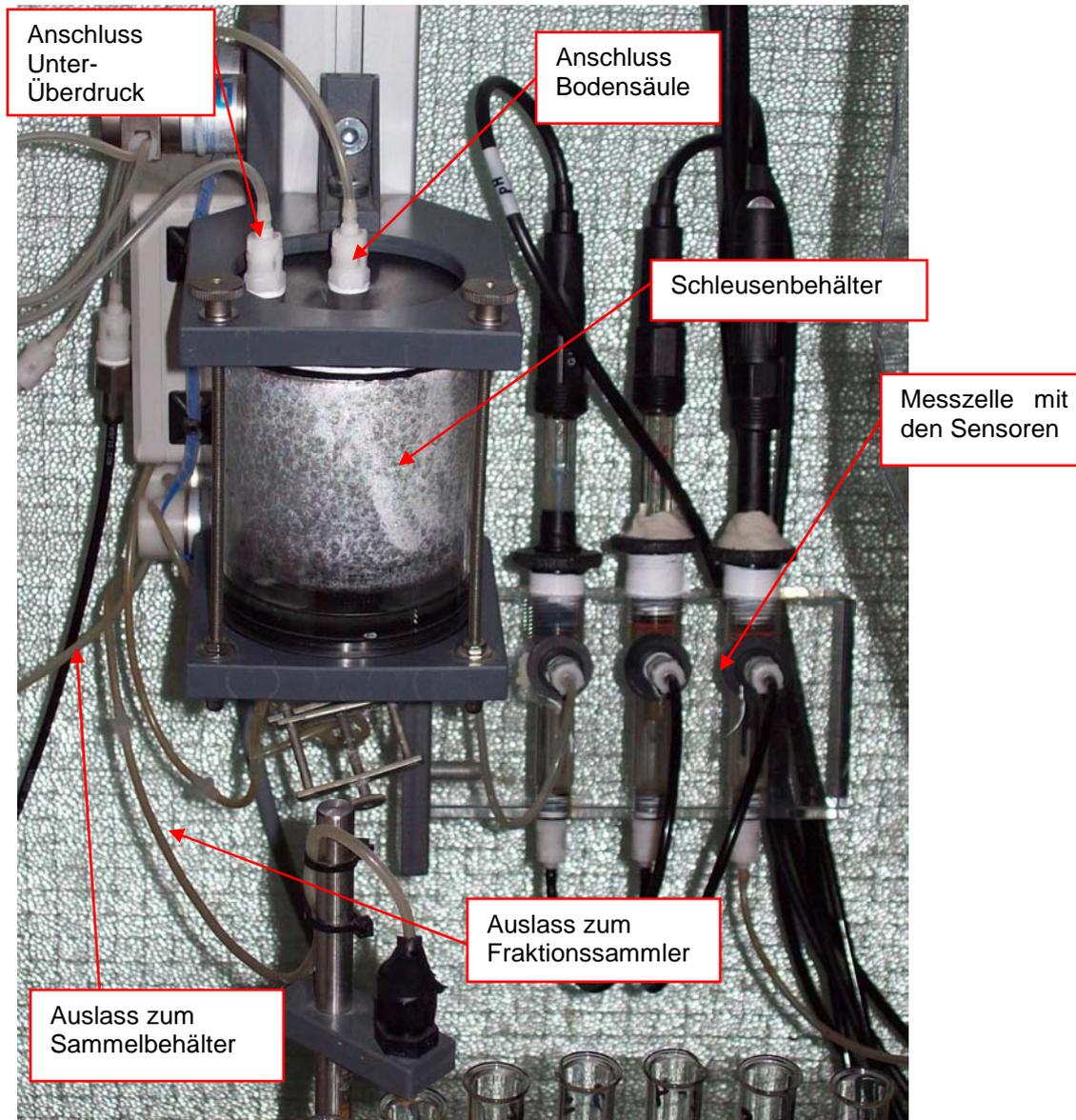


Abbildung 3.1.13: Schleusenbehälter und Messzelle

Der in der Unterdruck-Bodensäulenanlage benötigte Unterdruck wird durch eine Kompaktvakuumanlage erzeugt und in einem Kessel, der auch als Puffer dient, gespeichert. Der benötigte Unterdruck kann über eine Unterdruckregelung eingestellt werden.

Die Unterdruck-Bodensäulenanlage besteht aus jeweils zwei Bodensäulen, Schleusensystemen, Messzellen (mit den dazugehörigen Sensoren) und Fraktionssammlern. Die Kompaktvakuumanlage, die Unterdruckregelung und der Daten-Logger sind an beide Systeme gekoppelt. Durch diesen Aufbau ist es möglich, zwei Experimente parallel zu betreiben. [26, S. 40]

### 3.1.2.2 Bodensäule

Die Bodensäule ist ein Rohr aus Polyethylen mit einem Außendurchmesser von 140 mm und einer Höhe von 500 mm. Das obere Ende der Säule ist mit einem Deckel verschlossen, an dem ein Schlauch zur Beregnung angeschlossen ist. Die untere Seite ist mit einer Keramikmembran über einen Spannring verschlossen. An der Unterseite führt ein Schlauch, an dem Unterdruck angelegt werden kann, über ein Zwei-Wege-Ventil zum Schleusenbehälter. An der Seite der Bodensäule befinden sich vier verschraubbare Öffnungen, über die Sensoren zur Feuchtigkeitsmessung (Tensiometer) bzw. Saugkerzen in die Bodensäule eingeführt werden können (siehe *Abbildung 3.1.14*).

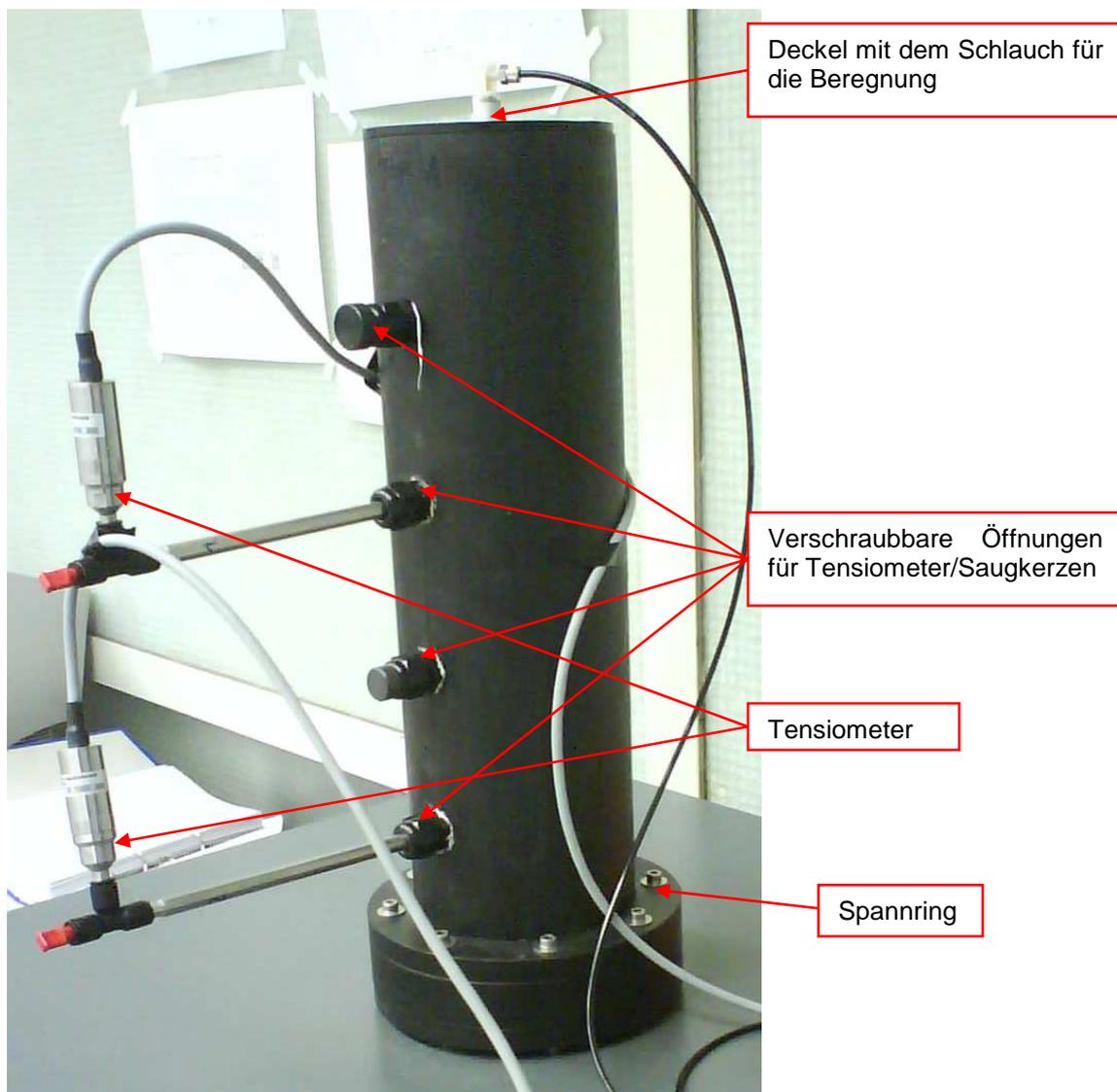


Abbildung 3.1.14: Bodensäule

### 3.1.2.3 Schleusensystem, Messzelle und Sensoren

Die Schleusenzelle ist, wie in *Abbildung 3.1.13* ersichtlich, ein Kunststoffbehälter, bestehend aus den Materialien Polyethylen und Plexiglas, an dem jeweils zwei Anschlüsse an der Unter- und der Oberseite angebracht sind (Oben/Mitte, Oben/Außen, Unten/Mitte und Unten/Außen). Über den Anschluss Oben/Mitte tritt die gesammelte Flüssigkeit von der Bodensäule in das Schleusensystem ein. Über den Anschluss Oben/Außen wird der Unterdruck bzw. Überdruck in der Zelle geregelt. Aus dem Anschluss Unten/Mitte gelangt die Flüssigkeit zum Fraktionssammler, wo sie abhängig vom eingestellten Zeitintervall in die Reagenzgläser abgefüllt wird. Die restliche Flüssigkeit, die nicht zum Fraktionssammler geleitet wird, fließt über den Anschluss Unten/Außen in den Abfallkanister.

Neben dem Schleusensystem befindet sich die Messzelle (siehe *Abbildung 3.1.13*), in der sich die Sensoren zur Bestimmung der Leitfähigkeit, der Temperatur, des pH-Wertes und des Redoxpotentials befinden. Die Messzelle ist ein Kunststoffblock, in der jeder Sensor eine eigene Kammer besitzt, die von der Probenflüssigkeit aus der Schleusenzelle durchströmt wird, bevor die Flüssigkeit in den Abfallkanister entsorgt wird. Es ist darauf zu achten, dass sich in der Messzelle keine Luftblasen befinden, da ansonsten das Ergebnis verfälscht werden würde. [26, S. 6 - 7]

Die Spannungen, die von den Sensoren gemessen werden, werden digital aufbereitet und über Kabel zum Daten-Logger geschickt, wo sie aufgezeichnet und gespeichert werden.

### 3.1.2.4 SPS-Steuerung und Daten-Logger

Durch die SPS-Steuerung wird sowohl die Probennahme als auch die Aufrechterhaltung des Unterdruckes gewährleistet. Durch den Unterdruck, der an der Unterseite der Bodensäule angelegt wird, fließt die Flüssigkeit beständig in den Behälter des Schleusensystems. Durch das Schleusensystem wird gewährleistet, dass der angelegte Unterdruck an der Bodensäulenunterseite konstant gehalten wird, während die Probe mit Überdruck in den Fraktionssammler gelangt. Der Probenahmezyklus wird über ein Zeitrelais gesteuert, das den Zeitpunkt der ersten Probennahme und das Zeitintervall für die folgenden Probennahmen regelt. Die SPS Steuerung und der Daten-Logger sind in *Abbildung 3.1.15* und *Abbildung 3.1.16* dargestellt.



Abbildung 3.1.15: SPS-Steuerung

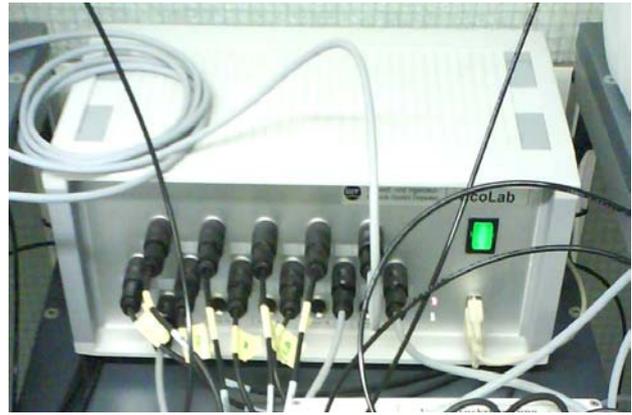


Abbildung 3.1.16: Daten-Logger

### 3.1.2.5 Pumpe und Unterdruckregler

Die Pumpe, mit deren Hilfe die Beregnung an der Oberseite der Bodensäule gewährleistet wird, ist in Form einer Zweikanal-Pumpe ausgeführt. Die Regelung der Pumpe ist unabhängig von der SPS-Steuerung. Die Fördermenge der Pumpe kann ebenso wie die Drehrichtung, manuell eingestellt werden.

Über den Unterdruckregler kann der gewünschte Unterdruck, der an der Bodensäule angelegt wird, eingestellt werden. Die Aufrechterhaltung des Druckes erfolgt über SPS-gesteuerte Ventile. Die Pumpe und der Unterdruckregler sind in *Abbildung 3.1.17* abgebildet.

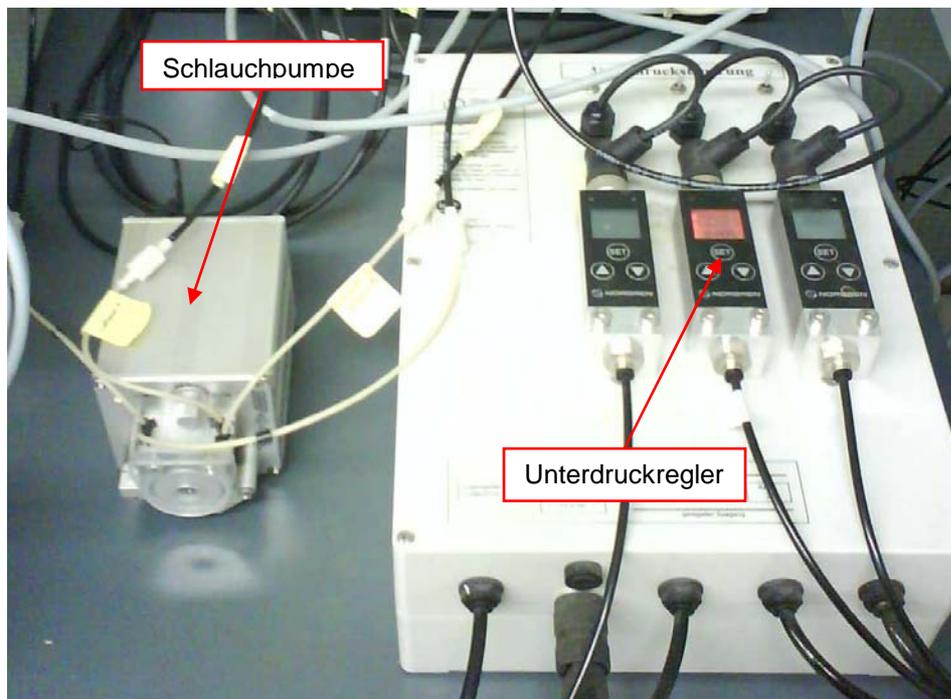


Abbildung 3.1.17: Pumpe und Unterdruckregler

### 3.1.3 Durchführung der Beregnungsversuche

Um die Eignung verschiedener Reagenzien für die Reduzierung von Chrom-VI zu Chrom-III zu untersuchen, wurde mit Hilfe der Unterdruck-Bodensäulenanlage eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Bevor die eigentlichen Beregnungsversuche mit ausgewählten Reduktionsmitteln durchgeführt wurden, wurde das Verhalten von Chrom-VI und der Reduktionslösung (Eisen-II-Chlorid) im Boden mittels eines Beregnungsversuches untersucht. Die Durchführung der Versuche wird nachstehend genau beschrieben. Abschließend wird die analytische Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes mit Hilfe eines Photometers erklärt.

#### 3.1.3.1 Versuch 1: Durchströmen der Bodensäule mit einer wässrigen Chrom-VI-Lösung

Die Kenntnis des Verhaltens von sechswertigem Chrom im Boden ist für diese Arbeit aus zwei Gründen von Bedeutung:

1. Um ein geeignetes Reduktionsmittel zu verwenden, ist es äußerst relevant, zuvor die Wechselwirkungen zwischen hexavalentem Chrom und der Bodenmatrix zu untersuchen.
2. Bessere Vergleichbarkeit der Daten anhand von Experimenten mit der durchgeführten Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung in der Bodensäule.

Der zuvor auf wichtige bodenphysikalische Eigenschaften untersuchte Boden wurde mit einer wässrigen Chrom-VI-Lösung über einen Zeitraum von 70 Stunden (10 ausgetauschte effektive Porenvolumina) beregnet. Die genauen Arbeitsschritte bei diesem Versuch werden nachstehend erläutert.

#### Herstellung der Chrom-VI-Lösung

Für die Beregnung des Bodens wurde eine Chrom-VI-Lösung ( $c = 1 \text{ g/L}$ ) hergestellt. Als Ausgangssubstanz wurde kristallines Natriumdichromat-Dihydrat ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) verwendet, welches in destilliertem Wasser gelöst wurde.

Natriumdichromat-Dihydrat ist eine hoch giftige, kanzerogene, mutagene, ätzende, umweltschädigende und brandfördernde Chemikalie. Daher sind beim Umgang mit Natriumdichromat-Dihydrat besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Das Tragen von Kautschukhandschuhen, Schutzbrille und einem Labormantel ist unerlässlich. Eine zusätzliche Gefährdung besteht durch Einatmen des fein granulierten Natriumdichromat-Dihydrats, da es zu Verätzungen der Atemwege kommen kann. Aus diesem Grund muss beim Hantieren mit dieser Chemikalie eine Atemschutzmaske getragen werden [27].

## Einbau des Bodens

Der Einbau des Bodens in die Bodensäule wurde, wie in *Kapitel 3.1.1.3* beschrieben, durchgeführt. Nach dem Einbau des Bodens wurde die Bodensäule gewogen und an das Unterdruck-System angeschlossen.

## Beregnung des Bodens

Vor der Beregnung des Bodens müssen die Tensiometer für die Messung der Saugspannung kalibriert werden. Nach dieser Kalibration wird der Tank mit der Chromatlösung an die Pumpe angeschlossen, über den die Beregnung stattfindet. Vor dem Start des Versuches werden der volle Tank mit der Chrom-VI-Lösung und der leere Abfalltank gewogen. Die Beregnung wurde mit einem Volumenstrom von 1 mL/min und über einen Zeitraum von 70 Stunden betrieben. Die Ergebnisse zu diesem Versuch befinden sich in *Kapitel 4.1.2.1*.

### 3.1.3.2 Versuche 2 und 3: Beregnungsversuche mit variablen Eisenchlorid-Konzentrationen

Nach der Untersuchung des Verhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung in der Bodensäule (siehe *Kapitel 3.1.3.1*) wurden Beregnungsversuche mit einer wässrigen Eisenchloridlösung durchgeführt. Bei diesen Beregnungsversuchen wurden verschiedene Parameter variiert, um das Reduktionsverhalten von Eisenchlorid im chromkontaminierten Boden zu untersuchen. Diese Beregnungsversuche werden nachstehend angeführt.

In dieser Versuchsreihe wird ein chromkontaminierter Boden mit einer wässrigen Eisenchloridlösung beregnet, wobei die Konzentration des Eisenchlorids in der wässrigen Lösung erhöht wurde. Es wurden zwei Beregnungsversuche durchgeführt, wobei die Eisenchloridlösungen Konzentrationen von 27 mmol/L (Versuch 2) und 54 mmol/L (Versuch 3) aufwiesen.

## Einbau des Bodens

Der Einbau des Bodens in die Bodensäule, wird wie in *Kapitel 3.1.1.3* durchgeführt, nur mit dem Unterschied, dass der gewünschte Wassergehalt von 8 % im Boden nicht mit destilliertem Wasser, sondern mit einer wässrigen Chromatlösung erreicht wird. Der trockene Boden wird vor dem Einbau mit einer wässrigen Chrom-VI-Lösung (mit einer Chromat-Konzentration von 1 g/L) gründlich vermischt.

## Beregnung des Bodens

Nach dem Einbau des Bodens wird die Bodensäule gewogen (ohne Deckel aber mit dem unteren Ventil). Nach dem Wiegen wird die Bodensäule an die Unterdruck-Bodensäulenanlage angeschlossen. Die Bodensäule wird von oben mit der wässrigen

Eisenchloridlösung beregnet. Die Beregung findet mit einem Volumenstrom von 1 mL/min statt und wird über einen Zeitraum von zumindest 70 Stunden (10 ausgetauschte effektive Porenvolumina) betrieben. Die Proben werden, wie im vorigen Beregungsversuch, im Fraktionssammler in Reagenzgläser gefüllt und der Chromatgehalt wird später analysiert. Der Weg der Reduktionslösung durch die Unterdruck-Bodensäulenanlage, die Messung der Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Temperatur und des Redoxpotentials, sowie die Beschreibung der Probennahme im Fraktionssammler wurden ausführlich im *Kapitel 3.1.2* dargestellt und werden an dieser Stelle nicht mehr näher ausgeführt.

Nach jedem der zwei Beregungsversuche wurde die Unterdruck-Bodensäulenanlage gereinigt und für den nächsten Versuch vorbereitet werden, folgende Arbeitsschritte wurden durchgeführt:

- Auswiegen der Bodensäule, der Reagenzgläser, des Abfalltanks und des Tanks mit dem Reduktionsmittel nach der Beregung und Vergleich mit den Massen vor der Beregung
- Entleerung der Bodensäule und anschließende gründliche Reinigung
- Spülung aller Schläuche und Maschinenteile, die mit Flüssigkeiten durchflossen wurden mit destilliertem Wasser. Bis keine Reste des Reduktionsmittels oder der Probenflüssigkeit im System vorhanden sind
- Gründliche Reinigung der Unterdruck-Bodensäulenanlage mit feuchten Tüchern, um eventuelle Chromreste zu entfernen
- Auslesen der Messdaten aus dem Daten-Logger und Übertragung der Messwerte ins Excel-Messprotokoll
- Eintragen der Chrom-VI-Analysewerte ins Messprotokoll
- Füllen der Messzelle mit einer dreimolaren Kaliumchloridlösung zur Sensorpflege.

### **3.1.3.3 Versuche 4, 5, 6 und 7: Beregungsversuche mit variablen Chromgehalten in der Bodensäule**

In dieser Versuchsreihe wurde ein chromatkontaminierter Boden mit einer wässrigen Eisenchloridlösung beregnet, wobei die Konzentration des Eisenchlorids in der wässrigen Lösung bei jedem Versuch bei 27 mmol/L betrug. In dieser Versuchsreihe wurde nicht die Konzentration des Reduktionsmittels variiert, sondern die Konzentration und Verteilung des Chromatgehaltes in der Bodensäule. Es wurden vier Beregungsversuche durchgeführt, wobei die untere Hälfte der Bodensäule (die ersten 21 cm über der Membran) kein Chrom enthielt. Bei den durchgeführten Beregungsversuchen wurden folgende Verteilungen in der Bodensäule gewählt:

1. Versuch 4: Die untere Hälfte der Bodensäule enthält getrockneten Boden (0 % Wassergehalt) ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung versetzt ( $c = 1 \text{ g/L}$ ), bis eine Feuchtigkeit von 8 % erreicht wurde.
2. Versuch 5: Die untere Hälfte der Bodensäule enthält einen Boden mit 8 % Wassergehalt ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung versetzt ( $c = 1 \text{ g/L}$ ), bis eine Feuchtigkeit von 8 % erreicht wurde.
3. Versuch 6: Die untere Hälfte der Bodensäule enthält getrockneten Boden (0 % Wassergehalt) ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung versetzt ( $c = 2 \text{ g/L}$ ), sodass eine Feuchtigkeit von 8 % erreicht wurde.
4. Versuch 7: Die untere Hälfte der Bodensäule enthält einen Boden mit 8 % Wassergehalt ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung versetzt ( $c = 2 \text{ g/L}$ ), bis eine Feuchtigkeit von 8 % erreicht wurde.

### 3.1.3.4 Versuch 8: Durchströmen der Bodensäule mit einer wässrigen Eisen-II-Chlorid-Lösung

Um das chemische Verhalten und die Interaktion von Eisen-II-Chlorid mit der Bodenmatrix zu untersuchen wurde ein Beregnungsversuch mit diesem Reduktionsmittel durchgeführt. Dabei wurde eine Eisenchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 54 mmol/L verwendet. Der Boden wurde, so wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, eingebaut. Der eingebaute Boden enthielt kein Chromat, die Feuchtigkeit von 8 % wurde mit destilliertem Wasser erreicht.

### 3.1.4 Bestimmung der Chromat- und Eisengehalte in der Bodenlösung

Die Flüssigkeitsproben, die am unteren Ende der Bodensäule austreten, werden im Fraktionssammler in Reagenzgläsern gesammelt. Die vorhandenen Chromat-Konzentrationen in der Lösung werden mit Hilfe eines Photometers bestimmt. Vor der photometrischen Messung werden die Proben mit Chemikalien behandelt, damit sich ein Chrom-Komplex bilden kann, der zu einer Färbung führt, die mit dem Photometer gemessen wird.

#### 3.1.4.1 Vorgangsweise bei der Bestimmung des Chromatgehaltes

Das angewandte Verfahren basiert auf der Norm DIN 38405 D24. Bei diesem Test reagieren die Chrom-VI-Ionen mit Diphenylcarbazid in einer schwach phosphorsauren Lösung. Das vorhandene Chromat bildet mit Diphenylcarbazid Chrom-III und Diphenylcarbazon, wobei sich diese zwei Produkte zu einem Komplex verbinden. Dieser Komplex bewirkt eine rotviolette Färbung der Lösung, die vom Photometer gemessen wird. Eine höhere Chrom-VI-Konzentration führt zu einer intensiveren Färbung der Lösung.

Vor Zugabe der Chemikalien zur Probe ist darauf zu achten, dass sich keine Schwebstoffe oder andere Trübungen in der Lösung befinden. Daher werden die Proben vor der Versuchsdurchführung filtriert. Liegt der pH-Wert der Lösung außerhalb des Bereiches von 1 bis 9, wird er mit Hilfe von Natronlauge oder Schwefelsäure eingestellt.

Bei der Durchführung des Tests wird ein gestrichener Mikrolöffel des pulverförmigen Reagens Cr-1 in ein trockenes Reagenzglas gegeben. Anschließend werden 6 Tropfen des Reagens Cr-2 in das Reagenzglas gefüllt und solange geschüttelt, bis sich das Pulver vollständig gelöst hat. Danach werden 5 mL der Probe in das Reagenzglas pipettiert. Das Reagenzglas wird nun mindestens eine Minute lang stehen gelassen, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Danach wird die Probe in eine Glas-Küvette umgefüllt und im Photometer gemessen. [28]

### 3.1.4.2 Vorgangsweise bei der Bestimmung des Eisengehaltes

Das angewandte Verfahren, basiert auf der Norm DIN 38406 E1. Bei diesem Test werden die vorhandenen Eisen-Ionen durch die Reduktion mit Ascorbinsäure in zweiwertiges Eisen überführt. Das zweiwertige Eisen bildet in einem gepufferten Medium mit 1,10-Phenanthrolin einen roten Komplex welcher photometrisch bestimmt werden kann.

Vor Zugabe der Chemikalien zur Probe ist darauf zu achten, dass sich keine Schwebstoffe oder andere Trübungen in der Lösung befinden. Daher werden die Proben vor der Versuchsdurchführung filtriert. Liegt der pH-Wert der Lösung ausserhalb des Bereiches von 2 bis 8, wird er mit Hilfe von Natronlauge oder Schwefelsäure eingestellt.

Bei der Durchführung des Tests werden 8 mL der vorbereiteten Probe in ein Reagenzglas pipettiert und ein Tropfen der Reagens Fe-1 dazugemischt. Anschließend werden 0,5 mL der Reagens Fe-2 in das Reagenzglas pipettiert. Durch schütteln des Reagenzglases wird die Probe homogenisiert. Nach dem homogenisieren wird noch eine Dosis der Reagens Fe-3 beigemischt und die Probe so lange geschüttelt bis die Reagenz vollständig gelöst ist. Das Reagenzglas muss nun 10 Minuten stehen gelassen werden bevor eine Messprobe in die Küvette gefüllt werden kann. Die Eisenkonzentration wird nach der zehnminütigen Wartezeit mit Hilfe des Photometers bestimmt. [29]

### 3.1.4.3 Beschreibung des Photometers

Die Messung mit Hilfe eines Photometers ist eine kostengünstige, zerstörungsfreie, schnelle und einfache Analysemethode. Bei der Photometrie wird die Intensität der Strahlung, die durch eine Flüssigkeit tritt, gemessen. Je stärker die flüssige Probe gefärbt ist, desto stärker wird die Strahlung, die durch die Flüssigkeit gelangt, abgeschwächt. Das Maß der Abschwächung der Strahlung ist somit abhängig von der Konzentration eines Stoffes, der eine Farbänderung bewirkt. Dieser Zusammenhang wird durch das Gesetz von Lambert-Beer beschrieben. [30]

Das Photometer „Spectroquant NOVA 60“ der Firma Merck, welches bei der Messung des Chromatgehaltes verwendet wurde, ist ein Filterphotometer mit Referenzstrahl-Absorptionsmessung. Dieses Gerät ermöglicht eine Simultanerfassung der Wellenlängen zwischen 340 nm und 820 nm. Chromat wird bei einer Wellenlänge von 550 nm erfasst, Eisen bei einer Wellenlänge von 500 nm. Als Lichtquelle wird eine vorjustierte Wolfram-Halogenlampe eingesetzt. [31, S. 64]

Das Photometer wird durch das Öffnen der Abdeckung aktiviert. Das Gerät führt einen automatischen „Self-Check“ (interne Überprüfung der Funktionstüchtigkeit) durch, der einige Minuten in Anspruch nimmt. Bevor mit der Messung der Konzentration begonnen werden kann, wird eine Rundküvette in die dafür vorgesehene Öffnungen gesteckt. Diese Rundküvette ist mit einem Barcode versehen, welcher Informationen über die Einstellungen der Chromat-Konzentrationsmessung enthält. Um mit der Messung der Chromatkonzentration zu beginnen, wird die Rechteck-Küvette (20 mm) mit der vorbereiteten Probe in den dafür vorgesehen Schacht gesteckt. Nach einigen Sekunden erscheint dann das Ergebnis der Messung auf dem Display. Sind in der Probe höhere Chromatkonzentrationen vorhanden muss die Probe mit destilliertem Wasser solange verdünnt werden bis die obere Konzentration im Messbereich (bis 2,5 mg/L) liegt. [31, S. 5]

## 3.2 Simulation des Fließverhaltens von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone

Um die Ergebnisse aus den Berechnungsversuchen besser interpretieren zu können, wurde eine Simulation des Fließverhaltens von wässrigen Lösungen durchgeführt. Die Simulationen sollen in Folge für eine Abschätzung und Optimierung weiterer Versuche dienen. Außerdem wird ein Vergleich mit den Ergebnissen des ersten Berechnungsversuches aus *Kapitel 3.1.3.1* durchgeführt. Mit Hilfe der Simulationssoftware HYDRUS-1D wurde die Verteilung einer wässrigen Chrom-Lösung innerhalb der Bodensäule modelliert. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden anschließend mit den Ergebnissen der Berechnungsversuche verglichen und dienen als Grundlage für eine abschließende Diskussion, bei der auch eventuelle Abweichungen interpretiert werden.

### 3.2.1 Beschreibung der Simulations-Software

Wie bereits im Grundlagenteil angeführt, spielt die ungesättigte Bodenzone eine entscheidende Rolle bei vielen hydrologischen Effekten, wie etwa bei der Infiltration, der Verdunstung, der Erosion oder auch bei der Schadstoffausbreitung. Um diese Effekte besser verstehen und vorhersagen zu können, wurden in den letzten Jahrzehnten einige mathematische Modelle entwickelt. Als die vielversprechendsten Modelle haben sich die Richards-Gleichung und die auf dem Fick'schen Gesetz beruhende Konvektions-Dispersions-Gleichung durchgesetzt. Diese Gleichungen sind auch die Grundlage für die Modellierung des Fließverhaltens mit Hilfe des unentgeltlich verfügbaren Software-Paketes HYDRUS-1D, welches eine eindimensionale Simulation des Fließverhaltens, der Wärmeverteilung und des Ionen-Transportes in der variabel gesättigten Bodenzone ermöglicht. Dabei wird die Richards-Gleichung für die Simulation des Fließverhaltens verwendet, während mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung der Wärme- und Lösungstransport berechnet wird. Zur Eingabe der notwendigen Daten verfügt HYDRUS-1D über eine graphische Oberfläche. Mit Hilfe von HYDRUS-1D können sowohl vertikale und horizontale Strömungen als auch allgemeine (frei definierte) Strömungsrichtungen simuliert werden. Des Weiteren werden auch alle relevanten hydrologischen und atmosphärischen Randbedingungen bei der Simulation berücksichtigt, um ein möglichst realistisches und exaktes Ergebnis zu bekommen. Für die numerischen Lösungen dieser Gleichungen wird ein lineares Finite-Elemente-Modell nach Galerkin herangezogen. [32, S. 1 - 5]

Das HYDRUS-1D-Softwarepaket besteht aus drei Hauptmodulen, welche für die Eingabe der Daten und die Berechnungen der Modelle benötigt werden:

- HYDRUS-1D
- POSITION
- PROFILE

Diese Module werden nachfolgend kurz beschrieben, um mit der Funktionsweise dieser Software besser vertraut zu werden.

Das Modul HYDRUS-1D ist das Hauptprogramm und beinhaltet die Pre-Processing-Einheiten, welche für die Eingabe der Daten benötigt werden und den Post-Processing-Einheiten, die für die Ausgabe und Darstellung der Ergebnisse verantwortlich sind (siehe *Abbildung 3.2.1*). Die Pre-Processing-Einheiten verfügen außerdem über einen Katalog von Bodeneigenschaften, welche für die Beschreibung des Bodens herangezogen werden können. In den Post-Processing-Einheiten werden die Ergebnisse der Simulation in Form von Graphiken (mit x- und y-Koordinaten) dargestellt.

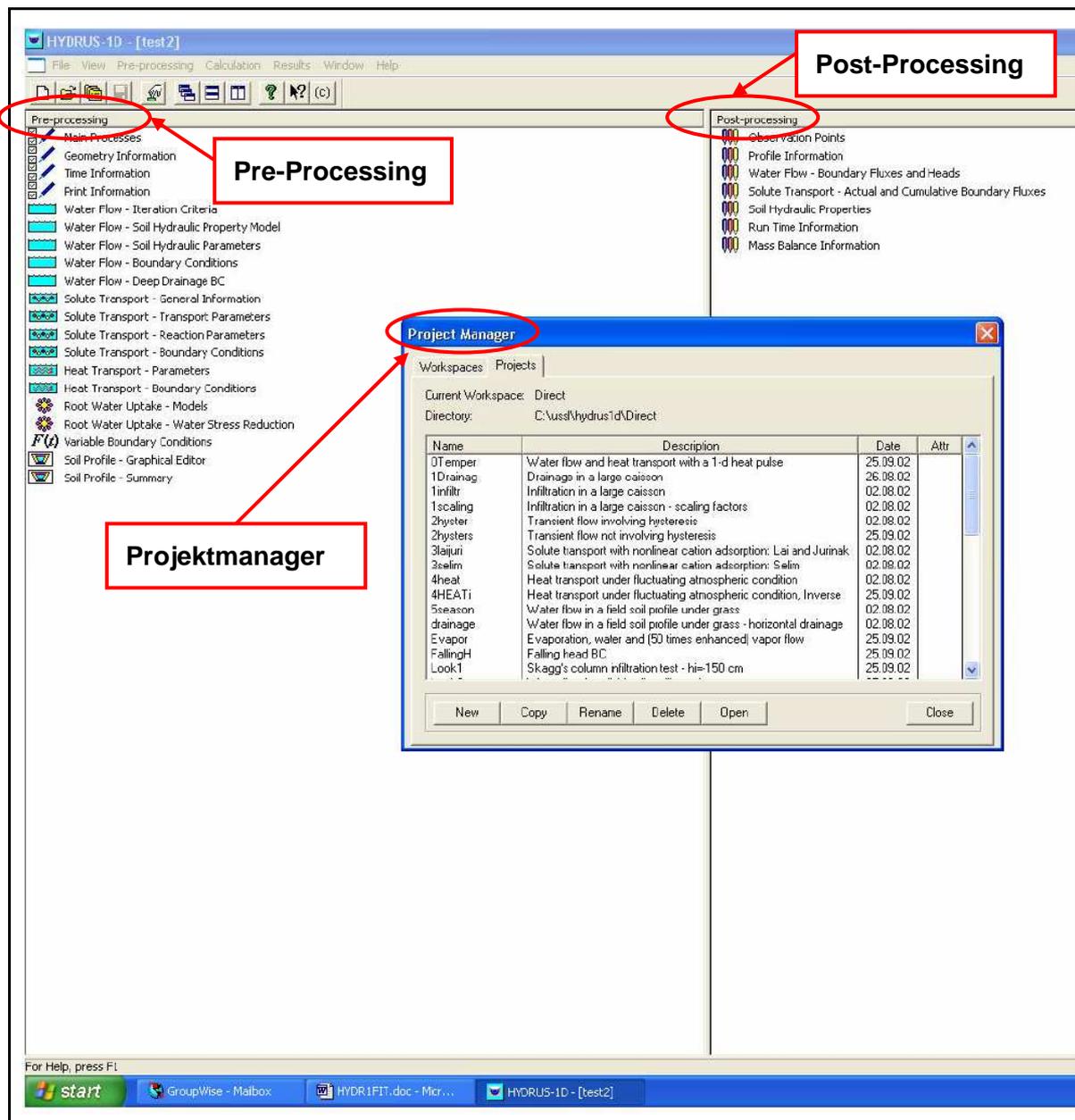


Abbildung 3.2.1: Graphische Oberfläche von HYDRUS-1D mit den Pre-Processing- und Post-Processing-Einheiten und dem Projektmanager [32, S. 228]

Das Modul POSITION beinhaltet den Projektmanager, welcher für die Erstellung und Verwaltung der Projektdaten verantwortlich ist. Jedes Projekt benötigt einen Dateinamen, welcher aus mindestens 8 Zeichen besteht und eine kurze Projektbeschreibung. Die Input- und Outputdaten werden im Projektmanager in Form von Gruppen gespeichert. Der Projektmanager ist ebenfalls in *Abbildung 3.2.1* dargestellt

Das dritte Modul PROFILE wird für die räumliche Diskretisierung des Boden-Profiles benötigt. Für die räumliche Diskretisierung wird das Bodenprofil in Abschnitte unterteilt, die durch so genannte Knoten begrenzt sind. Die Anzahl der Abschnitte und Knoten wird vom Programm automatisch festgelegt, allerdings ist es auch möglich eine manuelle Einteilung vorzunehmen, indem die Anzahl bzw. die Dichte der Knoten eingegeben wird. Mit Hilfe des PROFILE-Moduls ist es somit möglich, eine räumliche Verteilung der zu berechnenden Parameter zu definieren (siehe *Abbildung 3.2.2*)

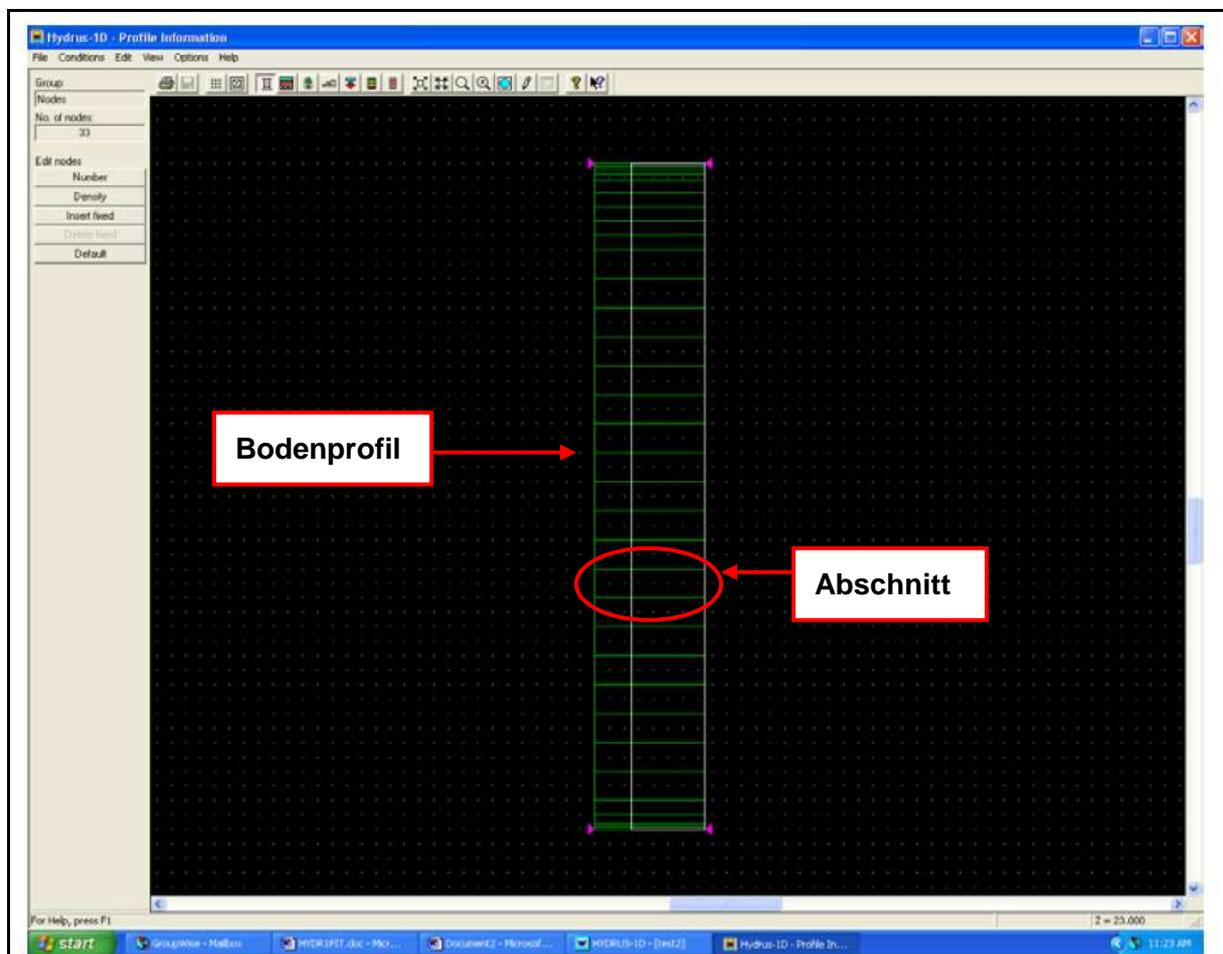


Abbildung 3.2.2: Räumliche Diskretisierung im PROFILE-Modul [32, S. 238]

In diesem Modul wird, wie in *Abbildung 3.2.3* dargestellt, auch die räumliche Verteilung der vorkommenden Bodenmaterialien festgelegt. Bei den aktuellen Versuchen wird nur eine Bodenart verwendet, weshalb eine Einteilung hinfällig wird, da über das gesamte Bodenprofil derselbe Boden eingesetzt wurde. [32, S. 227 - 240]

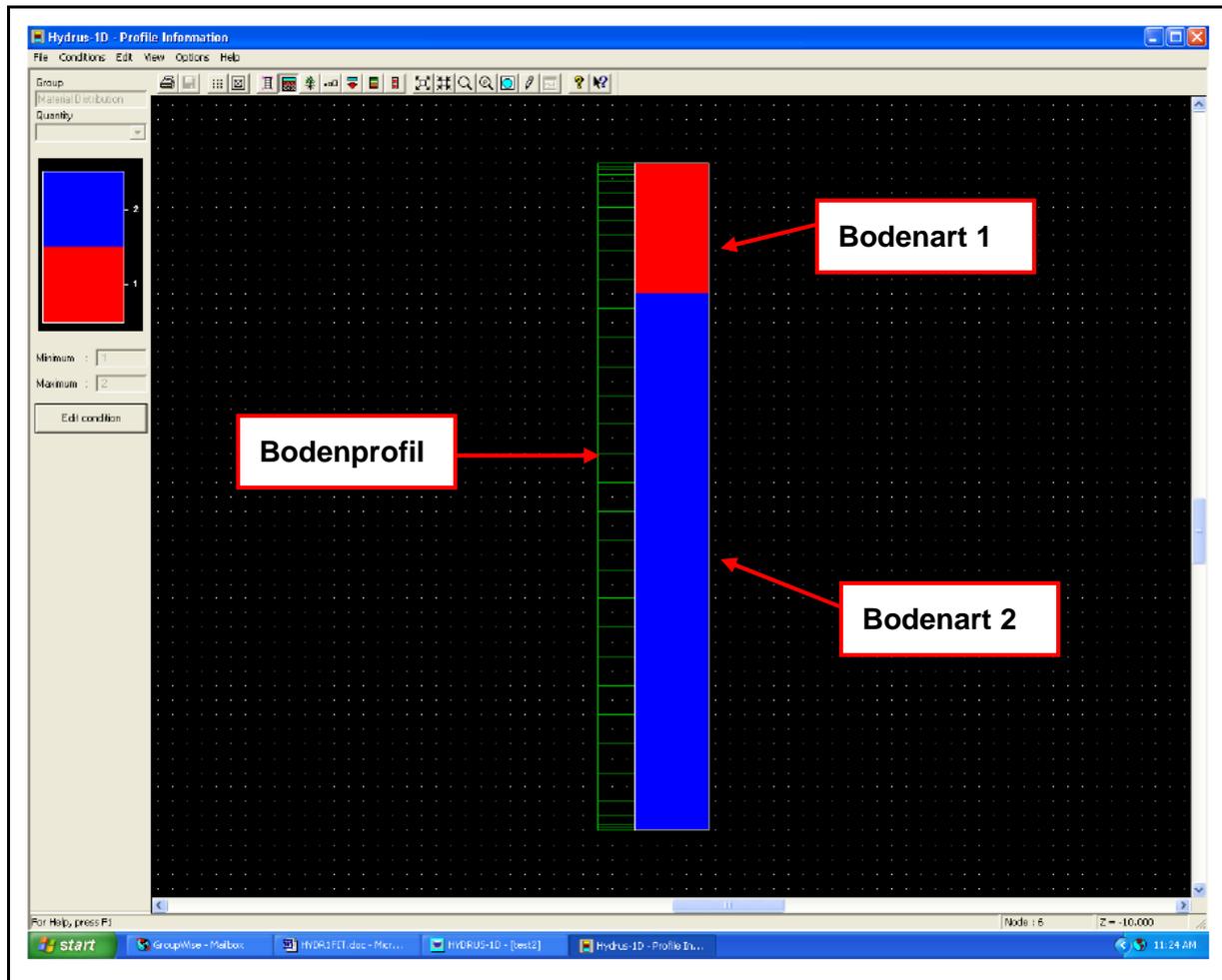


Abbildung 3.2.3: Räumliche Verteilung der Bodenarten im PROFILE-Modul [32, S. 240]

### 3.2.2 Eingabe der Daten

In diesem Kapitel wird Schritt für Schritt dargestellt, welche Daten für die Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung eingegeben wurden. Wie im vorigen *Kapitel 3.2.1* angeführt, werden die Daten über die Pre-Processing-Einheiten eingegeben. Die einzelnen Pre-Processing-Einheiten sind in *Abbildung 3.2.4* dargestellt. Für die Simulation des Fließverhaltens der wässrigen Chrom-VI-Lösung werden allerdings nicht alle Einheiten benötigt, wie zum Beispiel „Heat Transport“ oder „Root Water Uptake“, da diese Eigenschaften hier nicht Thema dieser Untersuchungen sind. Grundsätzlich kann man mit diesem Programm „vorwärts simulieren“ oder „invers“: Bei der vorwärts gerichteten Simulation werden zuerst alle bekannten bodenspezifischen und reaktionsabhängigen Parameter eingegeben um die Konzentrationen der Lösung zu erhalten. Bei der inversen Simulation werden zuerst die Konzentrationen, die man aus einem Auslaugversuch erhält, in das Programm eingegeben, um einige bodenspezifische und reaktionsabhängige Parameter zu berechnen. Dies wurde auch bei dieser Simulation durchgeführt.

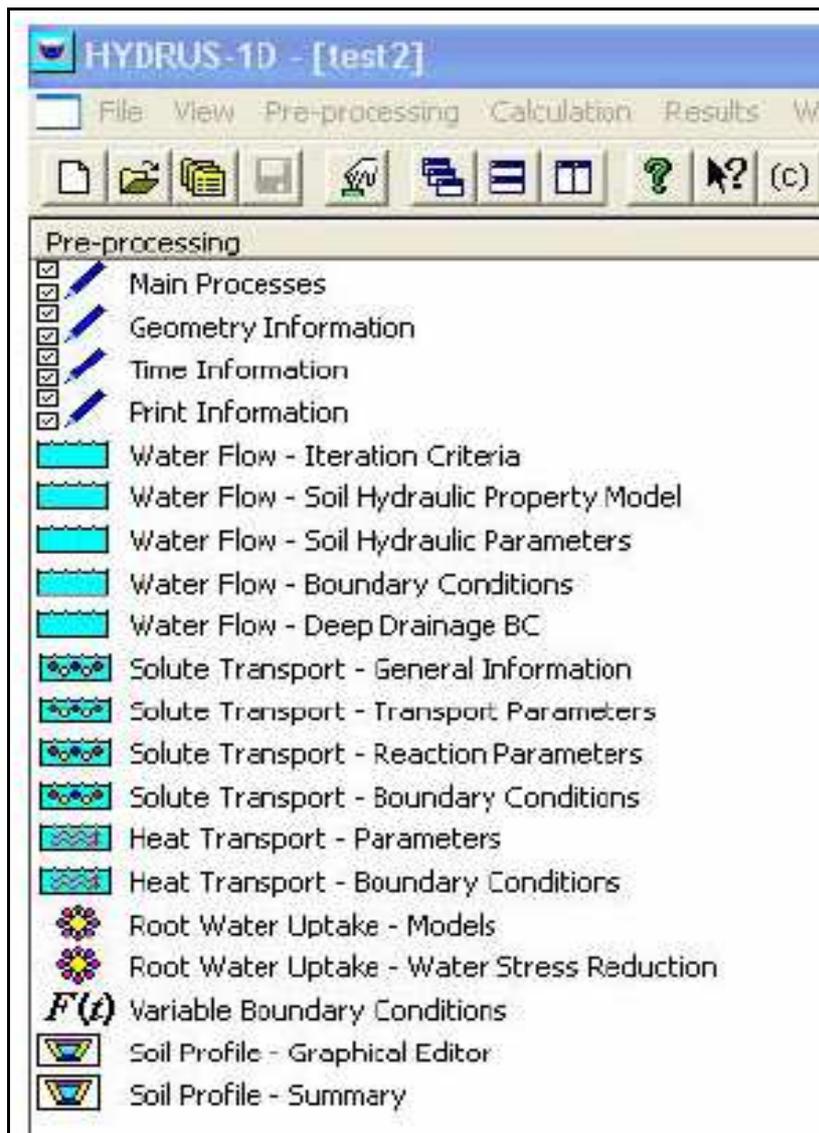


Abbildung 3.2.4: Pre-Processing-Einheiten [32, S. 228]

Die einzelnen Pre-Processing-Einheiten werden nun nachstehend erläutert und die eingegebenen Daten angeführt:

### Main Processes

In diesem ersten Eingabefeld wird festgelegt, welche Prozesse simuliert werden sollen. Es ist eine Auswahl zwischen den Prozessen „Waterflow“ (reiner Wasserfluss), „Generell Solute Transport“ (allgemeiner Lösungstransport), „Major Ion Chemistry“ (Transport von einigen im Boden vorkommenden Ionen), „Heat Transport“ (Wärmetransport), „Root Water Uptake“ (Wasseraufnahme über die Wurzeln) und „Root Growth“ (Wurzelwachstum) ist möglich. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde die Option „Generel Solute Transport“ und „Waterflow“ ausgewählt. Weiters wurde die Option „inverse Simulation“ aktiviert. [33]

## Inverse Solution

Wird die Option „inverse Solution“ ausgewählt, so erscheint ein zusätzliches Eingabefenster, in dem die Randbedingungen für die inverse Lösung festgelegt werden. Hier wird bestimmt, welche Parameter geschätzt werden sollen. In diesem Fall werden die „Soil hydraulic parameters“ (hydraulischen Bodeneigenschaften) und „Solute transport parameters“ (Lösungstransport-Parameter) ausgewählt. Weiters wird hier festgelegt, auf welche Daten sich die Abschätzungen beziehen, als Quelle wurde „resident concentration“ ausgewählt, dies entspricht der Konzentration in der mobilen Phase. Die Gewichtung der Daten (hier: Standard-Gewichtung) sowie die Anzahl der Iterationen (hier: 100) und die Anzahl der Datenpunkte (hier 7) wird in dieser Eingabemaske ebenso ausgewählt. [33]

## Geometry Information

In diesem Eingabefeld werden die Anzahl der Bodenarten (hier: 1), die Profiltiefe (hier: 42 cm) und die Strömungsrichtung (hier: vertikal) festgelegt. Außerdem muss die Einheit für die Länge (hier: [cm]) festgelegt werden. [33]

## Time Information

Zuerst muss die Einheit der Zeit festgelegt werden. Für diese Simulation wurden Stunden ausgewählt. Des Weiteren werden der Start- und Endzeitpunkt und die Zeit-Diskretisierung (d.h. die Zeitabstände zwischen dem Start- und Endzeitpunkt, in dem Berechnungen durchgeführt werden) ausgewählt. Für diese Simulation wurde ein Zeitraum von 72 Stunden festgelegt. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, so genannte „Time-Variable Boundary Condition“ (zeitabhängige Randbedingungen) auszuwählen, was für diese Simulation nicht notwendig war, da ein stationärer Fluss angenommen wurde. [33]

## Print Information

Hier werden die Informationen für die Darstellung der Ausgabedateien festgelegt. Das Eingabefenster „Print Information“ enthält die Print-Optionen (die vorgegebenen Einstellungen wurden übernommen) und die Print times (Zeitpunkte, an denen eine Ausgabedatei erstellt werden soll). Für diese Simulation wurden die Zeitpunkte auf 12 Stunden festgelegt, was in Summe sechs Ausgabedateien ergibt. [33]

## Water Flow – Iteration Criteria

In diesem Modul werden Kriterien für die Wiederholungen der Finite-Elemente-Berechnungen und die damit verbundene Lösungsgenauigkeit der Berechnungen eingestellt. Das Programm HYDRUS-1D erstellt für die Berechnung optimierte Werte, die für diese Simulation übernommen wurden. Allgemein ist zu sagen, dass die Berechnungen umso genauer werden, je mehr Iterationen (Wiederholungen) durchgeführt werden, allerdings

steigen auch der Aufwand und die Dauer der Berechnungen, weshalb einer optimalen Wahl der Iterationskriterien eine wichtige Rolle zukommt. [33]

### **Water Flow – Soil Hydraulic Property Model**

Mit Hilfe dieses Fensters wird das Modell zur Simulation des Fließverhaltens ausgewählt. Für die Strömung einer wässrigen Lösung durch eine Bodensäule wird das Van Genuchten-Mualem-Modell ausgewählt. Das Modell nach Van Genuchten basiert auf der Richards-Gleichung, welche bereits in *Kapitel 2.3.2.4 Differentialgleichungen* beschrieben wurde. Außerdem ist es möglich, das Hysterese-Verhalten des Bodens zu beschreiben. [33]

### **Water Flow – Soil Hydraulic Parameters**

In diesem Eingabefenster werden die Eigenschaften des Bodens definiert. Dieses Modul verfügt über einen Katalog, in dem verschiedene Böden und deren Eigenschaften angeführt sind. Es besteht jedoch die Möglichkeit, selbst Parameter einzugeben, wie dies auch bei dieser Simulation gemacht wurde. Im Rahmen der Bestimmung der Bodenkennwerte wurden einige Parameter für die Simulation adaptiert. So wurde der Restwassergehalt (entspricht der Feldkapazität), der Sättigungswassergehalt (entspricht dem Porenvolumen) und der Durchlässigkeitsbeiwert für den eingesetzten Boden experimentell bestimmt. Die Durchführung der Versuche wurde in *Kapitel 3.1.1* beschrieben.

Im Zuge der Versuche wurden ein Restwassergehalt von 10,8 % (0,108), ein Sättigungswassergehalt von 33,2 % (0,332) und ein Durchlässigkeitsbeiwert von  $1,07 \cdot 10^{-5}$  m/s bestimmt. Der Durchlässigkeitsbeiwert wurde auf die Einheit [cm/h] umgerechnet, was einen Wert von 3,852 cm/h ergibt. Der Durchlässigkeitsbeiwert ist sehr stark vom Einbau des Bodens in die Säule abhängig und kann daher, von Versuch zu Versuch, merklich abweichen. Aus diesem Grund wird der Durchlässigkeitsbeiwert in dieser Simulation „gefittet“, dies bedeutet, dass auf Grund der zu Verfügung stehenden experimentellen Messwerte der Konzentrationen, der Durchlässigkeitsbeiwert neu abgeschätzt werden kann. Dadurch wird der Durchlässigkeitsbeiwert genau für diesen Versuch ermittelt, was wiederum zu genaueren Ergebnissen führt. Die restlichen Werte wurden vom Bodenkatalog übernommen. [33]

### **Water Flow – Boundary Conditions**

Mit Hilfe der „Water Flow Boundary Conditions“ (Wasserfluss-Randbedingungen) können Einflüsse der Atmosphäre oder der umgebenden Bodenbereiche berücksichtigt werden. Die Randbedingungen können für das obere und das untere Ende des Bodenprofils eingestellt werden. Da die Umgebungsbedingungen in der Bodensäulenanlage im Labor als annähernd konstant angesehen werden können (keinen wesentlichen Änderungen des Luftdruckes oder der Temperatur), werden sowohl die unteren als auch die oberen Randbedingungen als konstant angenommen. Für die obere Randbedingung wurde „constant flux“ (konstanter

Fluss) eingestellt, da die Berechnung mit der Chromatlösung kontinuierlich erfolgt. Für die untere Randbedingung wurde „constant pressure head“ (konstante Druckhöhe) ausgewählt, da der angelegte Unterdruck von 30 hPa während des Berechnungsversuches ebenfalls konstant bleibt. [33]

### **Water Flow – Deep Drainage BC**

In diesem Eingabefenster wird der „Upper Boundary Flux“ (der eintretende Fluss der wässrigen Chromat-Lösung) eingegeben. Bei den durchgeführten Versuchen in der Bodensäulenanlage durchströmt die wässrige Chromat-Lösung die Bodensäule mit einem Volumenstrom von 1 mL/min. Dieser Wert wird auf die Einheit [cm<sup>3</sup>/h] umgerechnet, dies ergibt einen Fluss der wässrigen Chromat-Lösung durch die Bodensäule von -0,607 cm<sup>3</sup>/h. Der Wert erhält ein negatives Vorzeichen, welches für einen Fluss steht, der in ein System eintritt. Ein Fluss aus dem System heraus hätte ein positives Vorzeichen zur Folge. [33]

### **Solute Transport – General Information**

Im ersten Fenster zum Lösungstransport werden allgemeine Einstellungen festgelegt. Dazu gehört auch die Einheit der Masse, die hier mit [mg] angegeben wurde. Hier werden die Arten der räumlichen und zeitlichen Gewichtungen des Finite-Elemente-Schemas eingestellt. Für die räumliche Gewichtung wurden die Galerkin-Finite-Elemente und für die zeitliche Gewichtung das „Crank-Nicholson-Scheme“ ausgewählt, so wie vom Programm vorgeschlagen. Auch die Anzahl der Lösungen, die in den Boden eingebracht werden, wird hier festgelegt (in diesem Fall: 1). Wenn nichtlineare Adsorptionsvorgänge zu erwarten sind, besteht auch die Möglichkeit, in diesem Fenster so genannte „Iteration Criterias“ zu definieren, wovon bei dieser Simulation allerdings Abstand genommen wurde. [33]

### **Solute Transport – Transport Parameters**

In dieser Eingabemaske werden die boden- und lösungsspezifischen Parameter für den Lösungstransport durch den Boden eingegeben. Die bodenspezifischen Parameter beinhalten die „Bulk Density“ (Schüttdichte), die in diesem Fall 1.620 mg/cm<sup>3</sup> beträgt und den Dispersionskoeffizienten, der mit 4 cm<sup>2</sup>/h abgeschätzt wurde. Weiters wurden der Fraktionskoeffizient, der bei Gleichgewichtsreaktionen auf 1 gesetzt wird und der „Thl mob-Koeffizient“, der bei Gleichgewichtsreaktionen 0 beträgt, eingesetzt. Der lösungsspezifische Parameter beinhaltet den Diffusionskoeffizienten, der vom Programm mit 0,05 cm<sup>2</sup> übernommen wurde. [33]

### **Solute Transport – Reaction Parameters**

Um die Wechselwirkungen zwischen der wässrigen Lösung und dem Boden, den sie durchströmt, zu beschreiben, müssen Koeffizienten für die stattfindenden Reaktionen eingegeben werden. Dies ist in erster Linie der Adsorptionskoeffizient. Für diese Simulation

wird eine lineare Adsorption angenommen, für die der Adsorptionskoeffizient  $K_D$  gewählt werden muss. Aus der Literatur wird ein Wert für  $K_D$  von  $0,00063 \text{ cm}^3/\text{mg}$  angegeben [34, S. 713]. Dieser Wert wurde in einem ähnlichen Experiment ermittelt. Um diesen Wert abzusichern, wurde der  $K_D$ -Wert ebenfalls gefittet. Daneben sind auch noch andere Adsorptionskoeffizienten (Nu, Beta, Henry), für den Fall einer nicht linearen Adsorption, aufgelistet. Weiters besteht auch die Möglichkeit, Ketten- oder Nebenreaktionen über die Terme SinkW1, SinkS1, SinkG1, SinkW0, SinkS0, SinkG0 und Alpha zu beschreiben. Da bei diesen Versuchen keine derartigen Reaktionen angenommen wurden, wurden diese Terme auch nicht berücksichtigt und auf 0 gesetzt. [33]

### **Solute Transport – Boundary Conditions**

Die wichtigste Eingabe bei den „Solute Transport Boundary Conditions“ (Randbedingungen des Lösungstransportes) ist die Angabe der Konzentration der eingebrachten Chrom-VI-Lösung in den Boden. Bei den Experimenten mit der Bodensäulenanlage wurde eine Cr-VI-Lösung mit einer Konzentration von  $1,0 \text{ g/L}$  verwendet, was umgerechnet einer Konzentration von  $1,0 \text{ mg/cm}^3$  entspricht. Des Weiteren werden „Upper Boundary Conditions“ (obere Randbedingungen) und „Lower Boundary Conditions“ (untere Randbedingungen) ausgewählt. Für die „Upper Boundary Conditions“ wurde „Concentration Flux Boundary Condition“ und für die „Lower Boundary Conditions“ wurde ein „zero Gradient“ ausgewählt, so wie dies für den freien Abfluss über eine Membran in einer Säule vorgesehen ist. [33]

### **Data for inverse Solution**

In diesem Eingabefenster wurden die experimentell ermittelten Konzentrationen (siehe *Kapitel 4.1.2.1*) eingegeben, um eine inverse Lösung des Durchlässigkeitsbeiwertes und des  $K_D$ -Wertes zu ermöglichen. Neben den Konzentrationen werden auch die zeitlichen Abstände der Messungen (1, 12, 24, 36, 48, 60 und 72 Stunden) angeführt. Für jeden dieser sieben Werte muss ein Funktionstyp festgelegt werden. Für alle Messungen wurde der Typ 4 festgelegt, der als „Concentration measurements at certain observation point(s)“ definiert ist und der für diese Experimente am besten geeignet ist. Darüber hinaus werden für jede Messung eine Position und eine Gewichtung festgelegt, die in diesem Fall jeweils mit 1 eingegeben wurde. [33]

### **Heat Transport – Parameters**

Hier werden die spezifischen Wärmetransportparameter für jedes eingesetzte Material eingegeben. Dieses Eingabefeld erscheint bei der Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung nicht. [33]

## Heat Transport – Boundary Conditions

Die für den Wärmetransport benötigten „Upper und Lower Boundary Conditions“ (obere und untere Randbedingungen) werden hier ausgewählt. Dieses Eingabefeld erscheint bei der Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung nicht. [33]

## Root Water Uptake – Models

Über dieses Eingabefenster erfolgt die grundlegende Auswahl der Beanspruchungsfunktionen für Wasser- und Salzgehalte. Diese Beanspruchungsfunktionen beeinflussen maßgeblich die Aufnahme von Wasser und Salzen über die Wurzeln. Dieses Eingabefeld erscheint bei der Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung nicht. [33]

## Root Water Uptake – Water Stress Reduction

Für die zuvor festgelegten Funktionen werden in diesem Eingabefenster die entsprechenden Parameter angegeben. Dieses Eingabefeld erscheint bei dieser Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung nicht. [33]

## Variable Boundary Conditions

Hier werden die Parameter für die zeitabhängigen Randbedingungen definiert, sofern im Eingabefenster „Time Information“, das Feld „Time-Variable Boundary Condition“ (zeitabhängige Randbedingungen) angeklickt wurde. Dieses Eingabefeld erscheint bei dieser Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung nicht. [33]

## Soil Profile – Graphical Editor

Im Graphical Editor werden Veränderungen in der räumlichen Diskretisierung und die Verteilung der Bodenarten vorgenommen. Außerdem werden im Graphical Editor die Position der „Observation Points“ festgelegt. Dies sind jene Punkte in der Säule, für die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt werden. In dieser Simulation wurde am unteren Ende des Bodenprofils (Bodensäule) ein Observation Point gesetzt, da im Experiment auch an dieser Stelle die Chromat-Konzentration in der Bodenlösung bestimmt wird. Auch der Unterdruck von 30 hPa, der am unteren Ende der Bodensäule angelegt wurde, wird hier festgelegt. Der Graphical Editor wurde bereits im *Kapitel 3.2.1* beschrieben. [33]

## Soil Profile – Summary

Abschließend werden die Informationen über die räumliche Diskretisierung, die Verteilung der Bodenarten, Anfangsbedingungen und weitere Parameter ausgegeben. Dies ist die letzte erforderliche Eingabe, bevor das Programm die Berechnungen durchführt. Nachdem die

Berechnungen abgeschlossen sind, was je nach der Komplexität der Berechnungen einige Minuten dauern kann, werden die Ergebnisse in den Post-Processing-Einheiten in Form von Tabellen und als Datensatz ausgegeben. Die Ergebnisse, der Simulation des Fließverhaltens werden in *Kapitel 4.2 Ergebnisse aus dem Simulation* dargestellt und ausführlich erläutert.  
[33]

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der praktischen Laborversuche und der durchgeführten Simulationen zusammengefasst.

### 4.1 Laborversuche

Die Ergebnisse aus den Laborversuchen setzen sich aus notwendigen Voruntersuchungen des eingesetzten Bodens zur Bestimmung der Bodenkennwerte und den Ergebnissen der Beregnungsversuche zusammen.

#### 4.1.1 Bodenkennwerte

Die bestimmten Bodenkennwerte beinhalten die Korngrößenverteilung, den Durchlässigkeitsbeiwert, das Porenvolumen und die Feldkapazität des eingesetzten Bodens.

##### 4.1.1.1 Korngrößenverteilung

Die Ergebnisse der durchgeführten Nasssiegung sind in *Tabelle 4.1.1* angeführt. Für die einzelnen Korngrößen wurde die Masse pro Siebstufe, der prozentuelle Rückstand, der prozentuelle Durchgang sowie die Summenverteilung für den untersuchten Sand ermittelt. Insgesamt wurden 132,91 g Sand eingewogen.

Tabelle 4.1.1: Ergebnisse der Nasssiegung

Korngrößenbereich [mm]		Masse pro Siebstufe [g]	Rückstand [%]	Durchgang [%]	Verteilungsdichte [1/μm]	Summenverteilung [%]
Max.	Min.					
4,00	2,00	1,49	1,12	98,88	0,01	1,12
2,00	1,00	19,91	16,01	83,90	0,15	16,01
1,00	0,50	42,39	47,99	52,01	0,64	47,99
0,50	0,25	38,48	76,95	23,05	1,16	76,95
0,25	0,125	23,17	94,376	5,62	1,39	94,38
0,125	0,063	6,50	99,27	0,73	0,79	99,27
0,063	0,000	0,97	100,00	0,12	0,12	100,00

Anhand der ermittelten Daten der Nasssiebung wurde eine graphische Darstellung der Summenverteilung (siehe *Abbildung 4.1.1*) und der Verteilungsdichte (siehe *Abbildung 4.1.1*) angefertigt. Bei der Summenverteilung werden die Durchgänge kumuliert eingetragen.

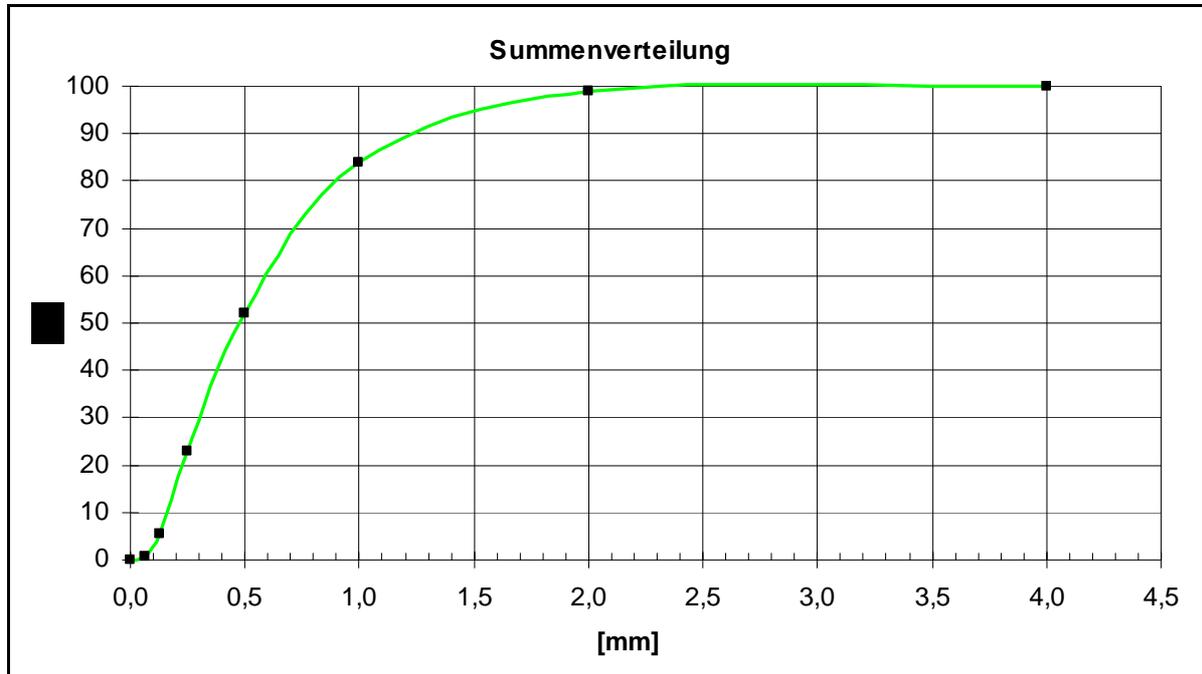


Abbildung 4.1.1: Kornsummenkurve des Bodens

Bei der Verteilungsdichte wird die Häufigkeit einer Korngröße dargestellt.

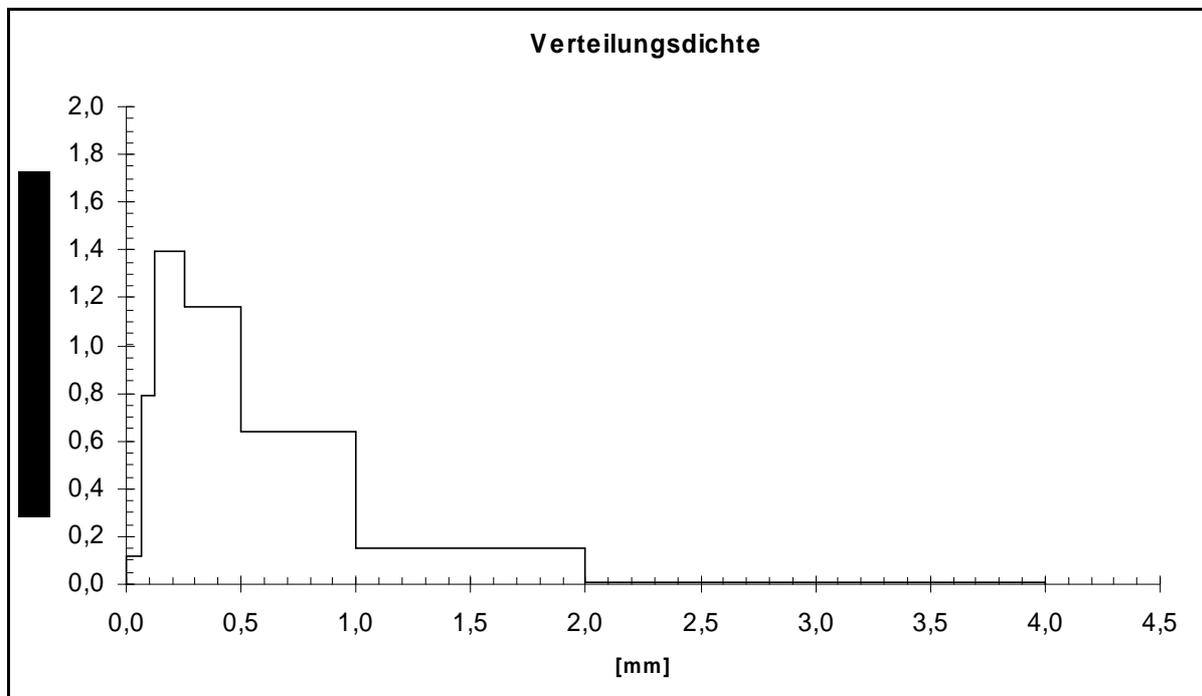


Abbildung 4.1.2: Verteilungsdichte des Bodens

### 4.1.1.2 Durchlässigkeitsbeiwert

Zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes werden folgende konstanten Parameter benötigt: Die Querschnittsfläche des Standrohres ( $2,82 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ ), die Höhe des Probenrohres (0,12 m) und die Querschnittsfläche des Probenkörpers ( $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ). Neben diesen Konstanten fließen zusätzlich die gemessenen Größen der Zeitspanne, der Wassertemperatur und der Höhe des Wasserspiegels vor und nach dem Versuch in die Auswertung ein. Mit Hilfe dieser Parameter wird mit *Formel 4.1.1* der Durchlässigkeitsbeiwert bei variabler Temperatur berechnet:

$$k_f = \frac{a \cdot l_0}{A \cdot t} \cdot \ln \frac{h_1}{h_2} \quad \text{Formel 4.1.1: Durchlässigkeitsbeiwert bei variabler Temperatur}$$

a...Querschnittsfläche des Standrohres [ $\text{m}^2$ ]

$l_0$ ...Höhe des Probenrohres [m]

A...Querschnittsfläche des Probenkörpers [ $\text{m}^2$ ]

t...Zeitspanne der Messung [s]

$h_1$ ...Höhe des Wasserspiegels vor Beginn des Versuchs [m]

$h_2$ ...Höhe des Wasserspiegels nach Beginn des Versuchs [m]

Um den Durchlässigkeitsbeiwert bei variabler Temperatur auf eine Referenztemperatur umrechnen zu können, verwendet man *Formel 4.1.2*, welche den Durchlässigkeitsbeiwert bei 10 °C wiedergibt. Die Variable T ist dabei die gemessene Temperatur in [°C].

$$k_{f(10^\circ\text{C})} = \frac{1,359}{1 + 0,0337 \cdot T + 0,00022 \cdot T^2} \cdot k_{f_{\text{gemessen}}} \quad \text{Formel 4.1.2: Durchlässigkeitsbeiwert bei } 10^\circ\text{C}$$

Die Ergebnisse der drei durchgeführten Messungen sind in *Tabelle 4.1.2* angeführt. Für jeden Versuch wurden ein Durchlässigkeitsbeiwert bei der gemessenen Temperatur und ein Durchlässigkeitsbeiwert bei 10°C berechnet. Aus den drei Messungen wurde im Anschluss ein Mittelwert gebildet.

Tabelle 4.1.2: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Wasserspiegelhöhe vor dem Versuch $h_1$ [m]	2,04	2,04	2,04
Wasserspiegelhöhe nach dem Versuch $h_2$ [m]	1,04	1,02	1,03
Zeitspanne der Messung $t$ [s]	26	29	28
Wassertemperatur $T$ [°C]	19	19	20
Durchlässigkeitsbeiwert bei variabler Temperatur $k_f$ [m/s]	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
Durchlässigkeitsbeiwert bei normierter Temperatur $k_{f(10\text{ °C})}$ [m/s]	$8,87 \cdot 10^{-6}$	$8,16 \cdot 10^{-6}$	$8,17 \cdot 10^{-6}$
Mittelwert von $k_f$ [m/s]	$1,07 \cdot 10^{-5}$		
Mittelwert von $k_{f(10\text{ °C})}$ [m/s]	$8,40 \cdot 10^{-6}$		

Eine hydraulische Leitfähigkeit von  $1,07 \cdot 10^{-5}$  m/s ist typisch für durchlässige Böden und entspricht den erwartenden Wert von Sand (siehe *Tabelle 4.1.3*).

Tabelle 4.1.3: Durchlässigkeitsbeiwerte für unterschiedliche Böden [11, S. 36]

Gesteinstyp	Durchlässigkeit [m/s]
Kies	$> 10^{-2}$
Kiessand	$10^{-3} - 10^{-2}$
Grobsand	$10^{-4} - 10^{-3}$
Feinsand	$10^{-6} - 10^{-4}$
Sandiger Ton	$10^{-9} - 10^{-8}$
Ton	$< 10^{-9}$

#### 4.1.1.3 Porenvolumen und Feldkapazität

Zur Bestimmung des Porenvolumens wird das Volumen des Wassers in der Bodensäule durch das Gesamtvolumen des Bodens in der Bodensäule dividiert. Bei der Bestimmung des Porenvolumens und der Feldkapazität wurde die Dichte des Wassers mit  $1,00 \text{ g/cm}^3$  angenommen.

Tabelle 4.1.4: Porenvolumen und Feldkapazität des eingebauten Bodens

<b>Volumen des Bodens in der Bodensäule [mL]</b>	<b>4.356 <sup>1)</sup></b>
<b>Volumen des Wassers in der Bodensäule [mL]</b>	<b>1.447 <sup>2)</sup></b>
<b>Gesamtes Porenvolumen [%]</b>	<b>33,2</b>
<b>Volumen des ausgeflossenen Wassers aus der Bodensäule [mL]</b>	<b>973 <sup>3)</sup></b>
<b>Feldkapazität [mL]</b>	<b>474 <sup>4)</sup></b>
<b>Feldkapazität [%]</b>	<b>10,8 <sup>5)</sup></b>
<b>Ausgetauschtes effektives Porenvolumen [mL]</b>	<b>426 <sup>6)</sup></b>
<p><sup>1)</sup> Das Volumen wurde experimentell bestimmt.</p> <p><sup>2)</sup> Entspricht dem Wasservolumen, welches vom eingebauten Boden aufgenommen werden kann, bis sich der gesättigte Zustand eingestellt hat.</p> <p><sup>3)</sup> Jenes Volumen, welches bei einem vollständig gesättigtem Boden unter Einfluss der Schwerkraft und ohne angelegten Unterdruck ausfließt.</p> <p><sup>4)</sup> Jenes Wasservolumen, welches nach dem Ausfließen unter Einfluss der Schwerkraft aus der Bodensäule im Boden verbleibt.</p> <p><sup>5)</sup> Die prozentuelle Feldkapazität ergibt sich aus der Division des Gesamtvolumens durch die Feldkapazität in mL.</p> <p><sup>6)</sup> Dies ist jener Anteil des Porenvolumens, welcher bei einer Grundwasserbewegung ausgetauscht wird. Das effektive Porenvolumen ist das gesamte Porenvolumen abzüglich des Haftwassers, welches in den Poren des Bodens verbleibt. Dieser Wert wurde experimentell, unter der Berücksichtigung des angelegten Unterdruckes von 30 hPa, ermittelt (entspricht den Bedingungen während der Versuche).</p>	

## 4.1.2 Ergebnisse der Beregnungsversuche

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Auswertung der durchgeführten Beregnungsversuche, so wie in *Kapitel 3.1.3* beschrieben. Die Ergebnisse werden in Form von Tabellen dargestellt, bei denen der jeweilige Parameter über die ausgetauschten effektiven Porenvolumina (Exchange pore volumes) aufgetragen wird. Bei einer Einbaufeuchte von 8 % beträgt das effektive Porenvolumen 426 mL für Säule 1 und 416 mL für Säule 4 (dies sind die beiden Säulen, welche für die Beregnungsversuche verwendet wurden). Für den Austausch eines Porenvolumens werden in etwa 7 Stunden benötigt. Die wichtigste Kurve ist bei jedem Versuch jene, welche den Verlauf der Chrom-VI-Konzentration darstellt. Die

Chromatkonzentration wurde mit Hilfe eines Photometers (siehe *Kapitel 3.1.4*) für die periodisch gesammelten Proben bestimmt. Darüber hinaus werden auch noch die Verläufe der Temperatur, des pH-Wertes, des Redoxpotentials, der Leitfähigkeit (Conductivity) und der Saugspannung (Matrixpotential) dargestellt. Diese physikalischen Größen wurden mit Hilfe der Sensoren, welche sich in der Messzelle der Bodensäulenanlage befinden (siehe *Kapitel 3.1.2.3*) gemessen, wobei alle 15 Minuten ein Messwert aufgezeichnet wurde. Des Weiteren wurde ein Diagramm, welches den pH-Wert mit dem Redoxpotential in Beziehung bringt, erstellt.

Die Parameter der durchgeführten und zuvor beschriebenen Laborversuche werden in den *Tabelle 4.1.5* und *Tabelle 4.1.6* zusammengefasst, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten.

Tabelle 4.1.5: Beschreibung der Laborversuche (1)

Versuch	Volumen der Bodensäule [mL]	Masse des eingebauten Bodens [g]	Wassergehalt [%]		Masse an Chrom-VI in der Bodensäule [mg]
			Obere Hälfte	Untere Hälfte	
1	4.356	7.718	8	8	0
2	4.356	7.718	8	8	610
3	4.356	7.718	8	8	610
4	4.356	7.718	8	0	305
5	4.252	7.534	8	8	298
6	4.356	7.718	8	0	610
7	4.252	7.534	8	8	595
8	4.356	7.718	8	8	0

In *Tabelle 4.1.5* sind jene Parameter aufgelistet, welche den Zustand der Bodensäule vor dem Beginn des Versuches wiedergeben. Auf die Beschreibung der Versuche (1, 2, 3...) wurde bereits in *Kapitel 3.1.3* eingegangen.

Tabelle 4.1.6: Beschreibung der Laborversuche (2)

Versuch	Berechnungsmittel	Konzentration des Berechnungsmittels [mg/L]	Volumenstrom [mL/min]	Maximale Chrom-VI-Konzentration im Eluat [mg/L]
1	Chrom-VI-Lösung	1.000	1,09	960
2	Eisen-II-Chlorid	1.560	1,14	980
3	Eisen-II-Chlorid	3.120	1,10	940
4	Eisen-II-Chlorid	1.560	1,15	540
5	Eisen-II-Chlorid	1.560	1,07	680
6	Eisen-II-Chlorid	1.560	1,08	1520
7	Eisen-II-Chlorid	1.560	1,01	1150
8	Eisen-II-Chlorid	3.120	1,06	0

*Tabelle 4.1.6* gibt Auskunft über das Berechnungsmittel und die Konzentration, welches auf den eingebauten Boden aufgebracht wurde. Der tatsächliche Volumenstrom wurde am Ende jedes Versuches durch gravimetrische Differenzmessung exakt ermittelt.

#### 4.1.2.1 Versuch 1: Durchströmen der Bodensäule mit einer wässrigen Chrom-VI-Lösung

Wie bereits in *Kapitel 3.1.3.1* ausgeführt, ist das Verhalten von Chrom-VI im Boden und die Interaktion mit der Bodenmatrix von Bedeutung. In den nachstehenden Graphiken werden der Chromgehalt und die weiteren Messgrößen dargestellt und kurz kommentiert.

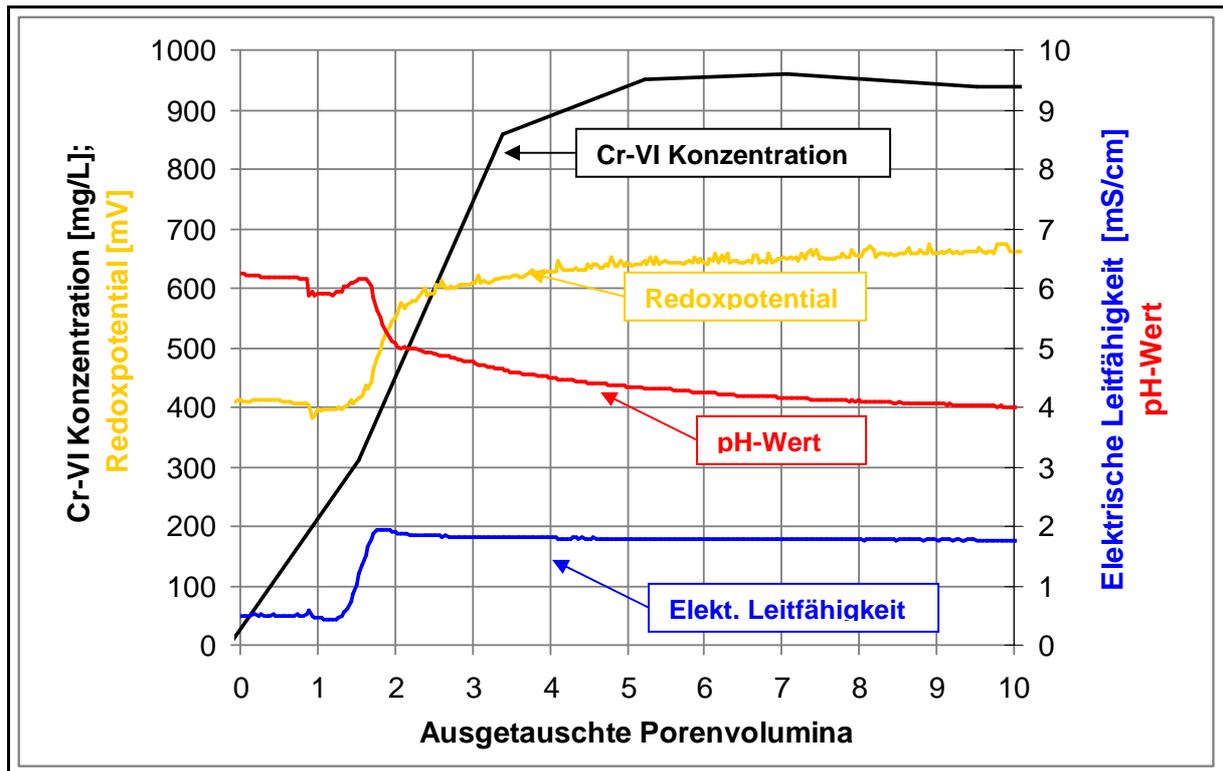


Abbildung 4.1.3: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 1

In *Abbildung 4.1.3* ist die Chrom-VI Konzentration, der pH-Wert, das Redoxpotential und die elektrische Leitfähigkeit über die ausgetauschten Porenvolumina eingetragen. Wie aus der Graphik ersichtlich wird, steigt der Chromatgehalt innerhalb der ersten 4 Porenvolumina steil an, bis er ein Maximum erreicht und dann konstant bleibt. Der Anstieg des Chromatgehaltes zu Beginn des Versuches wird durch das Wasser verursacht, welches sich in der Säule befindet und das durch die Chromatlösung verdrängt wird. Nach ca. 6 ausgetauschten Porenvolumina ist das gesamte in der Bodensäule befindliche Wasser durch die Chrom-VI-Lösung ausgetauscht worden.

Der Verlauf des pH-Wertes ist zu Beginn des Versuches noch relativ hoch (um 6), da sich noch Wasser im System befindet. Mit dem Anstieg der Chromatkonzentration sinkt der pH-Wert stark ab bis er sich bei ca. 4 stabilisiert.

Analog zum Verlauf des pH-Wertes ist auch beim Redoxpotential eine deutliche Änderung kurz vor dem zweiten ausgetauschten Porenvolumen zu beobachten, was auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist. Allerdings führt die Chromatlösung hier zu einem Anstieg der Kurve und somit zu einer Zunahme des Redoxpotentials.

Mit steigender Chromatkonzentration steigt auch die elektrische Leitfähigkeit, da sich anfangs im Wasser kaum Ladungsträger befinden. Nach einem steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu Beginn des Versuches, kommt es zu einer Stabilisierung der Werte ca. nach dem zweiten ausgetauschten Porenvolumen. Die Leitfähigkeit beträgt dann konstant knapp unter 2 mS/cm.

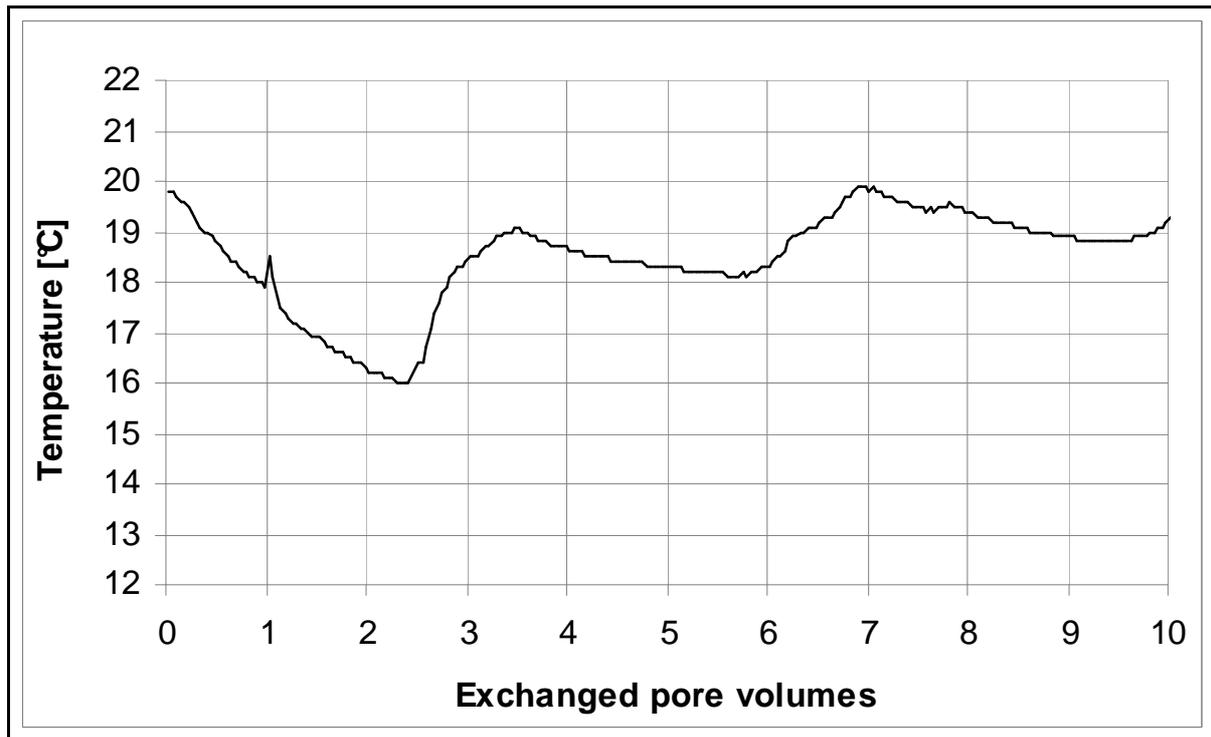


Abbildung 4.1.4: Verlauf der Temperatur im Versuch Cr-VI-Verteilung

In *Abbildung 4.1.4* ist der Temperaturverlauf der Lösung aufgetragen. Die Schwankungen im Temperaturverlauf sind tageszeitlich bedingt. Dieser Temperaturverlauf konnte bei allen durchgeführten Versuchen beobachtet werden. Diese Abbildung ist somit repräsentativ für jeden der 8 Versuche und wird daher bei den folgenden Versuchen nicht mehr dargestellt.

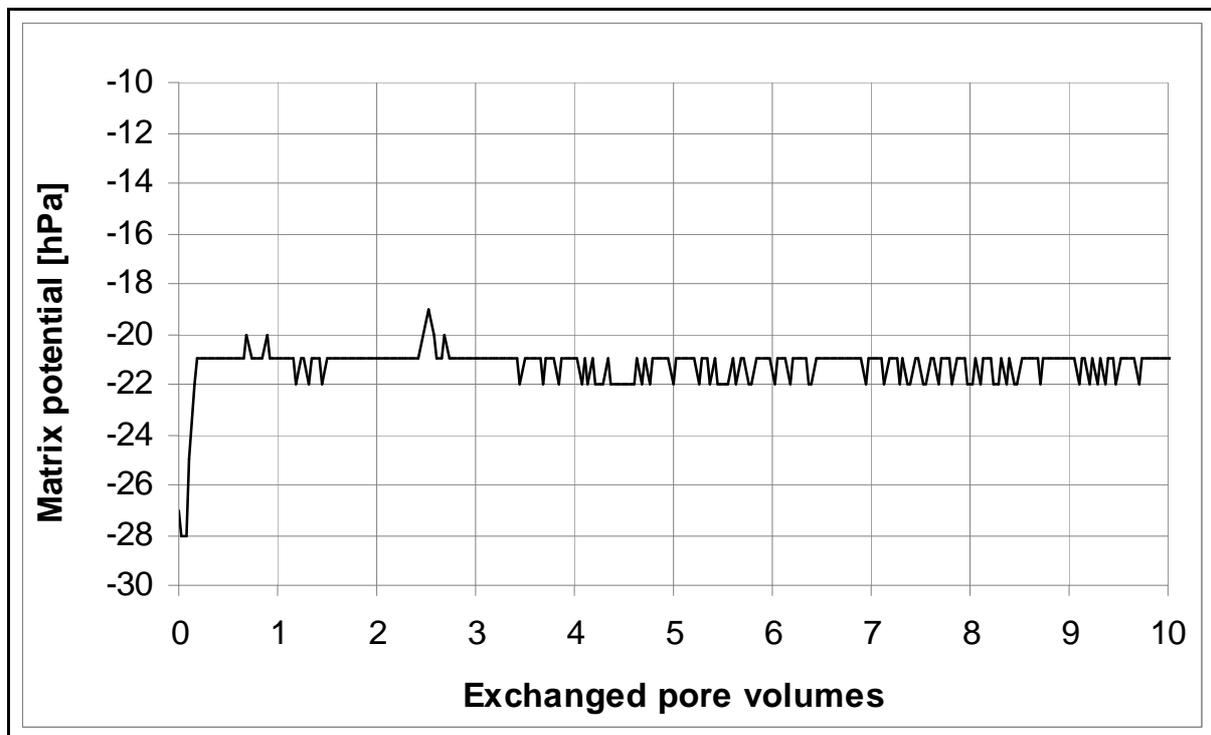


Abbildung 4.1.5: Verlauf des Matrixpotentials im Versuch Cr-VI-Verteilung

Das Matrixpotential wurde bei diesem Versuch mit einem Tensiometer gemessen, welches direkt in die Bodensäule eingebaut wurde und sich 20 cm unter dem oberen Rand (zweite Öffnung von oben) der Bodensäule befindet (siehe auch *Abbildung 3.1.14*). Wie aus der Graphik ersichtlich wird, ist das Matrixpotential und damit auch die Feuchtigkeit über den Versuchszeitraum gleich bleibend und schwankt zwischen -19 und -22 hPa. Der anfänglich niedrige Wert weist auf den trockeneren Zustand vor der Beregnung hin.

#### 4.1.2.2 Beregnungsversuche mit variablen Eisenchlorid-Konzentrationen

Wie in der Versuchsbeschreibung erläutert, wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen die Konzentration der Eisenchlorid-Lösung variiert wurde. In erster Linie soll mit dieser Versuchsreihe festgestellt werden, wie sich eine höhere Konzentration des Reduktionsmittels auf die Reduktion des sechswertigen Chroms auswirkt. Des Weiteren soll festgestellt werden, wie das Reduktionsmittel Eisenchlorid die bodenspezifischen Parameter pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit (Conductivity) beeinflusst, da dies einen wichtigen Einfluss auf die Mobilität der Chromverbindungen im Boden hat.

#### Versuch 2: Beregnung mit 27 mmol/L Eisenchlorid

Beim ersten Versuch dieser Versuchsreihe wurde eine Eisenchlorid-Konzentration von 27 mmol/L gewählt.

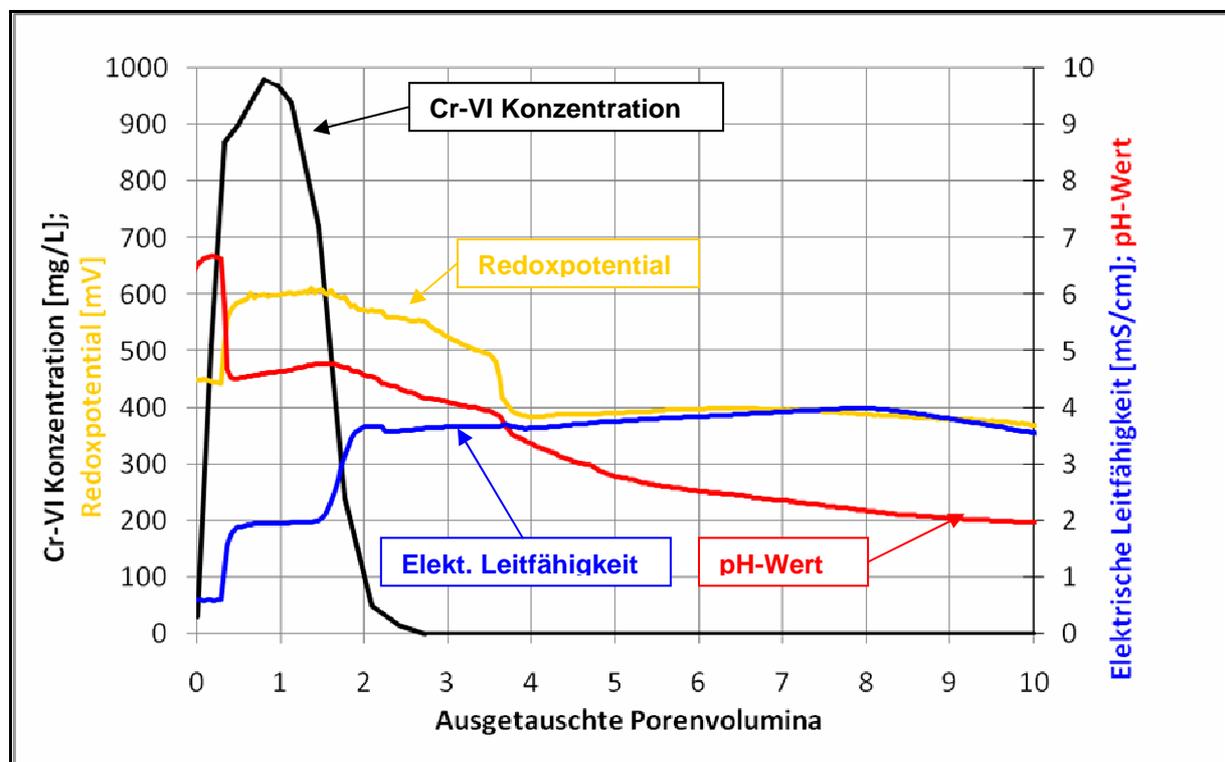


Abbildung 4.1.6: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 2

Wie aus der *Abbildung 4.1.6* ersichtlich ist, kommt es zu einem sehr steilen Anstieg der Chromatkonzentration am Beginn des Versuches. Dies ist dadurch zu erklären, da durch das Beregnen mit dem Reduktionsmittel die Chromatlösung aus der Bodensäule verdrängt wird. Erst nachdem das Reduktionsmittel durch die Bodensäule geströmt ist (ab dem ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumen), kommt es zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms und somit zu einem Absinken der Chromatkonzentration in der Bodenlösung. Nach drei ausgetauschten effektiven Porenvolumina ist kein sechswertiges Chrom mehr in der Bodenlösung nachweisbar (unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze von 0,03 mg/L).

Es kommt zu einem Absinken des pH-Wertes nach einer Beregnung von ca. 0,5 ausgetauschten effektiven Porenvolumina. Dies ist jener Moment, an dem die Chromatlösung zum ersten Mal aus der Bodensäule austritt. Nach 2 ausgetauschten effektiven Porenvolumina kommt es durch die Eisenchlorid-Lösung zu einem weiteren Rückgang des pH-Wertes bis auf 2 (nach 10 effektiv ausgetauschten Porenvolumina).

Das Redoxpotential steigt zu Beginn von 450 auf 600 mV an. Der Anstieg auf 850 mV wird durch die Chromatlösung verursacht und entspricht einer stark oxidierenden Umgebung. Durch das Reduktionsmittel kommt es nach 1,5 ausgetauschten effektiven Porenvolumina zu einem Abfall des Redoxpotentials auf unter 400 mV (nach 4 effektiv ausgetauschten Porenvolumina).

Der erste Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf 2 mS/cm ist, wie im vorangegangenen Versuch, auf die Chromatlösung zurückzuführen. Der zweite Anstieg auf beinahe 4 mS/cm ab dem zweiten ausgetauschten effektiven Porenvolumen wird durch das Eisenchlorid hervorgerufen, welches nach der Reduktion des sechswertigen Chroms durch die Messzelle fließt.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 20 °C und 24 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

Analog zum vorangegangenen Versuch verläuft auch hier das Matrixpotential konstant zwischen -21 und -22 hPa. Der Verlauf des Matrixpotentials entspricht jenem in *Abbildung 4.1.5* und wird daher an dieser Stelle nicht dargestellt.

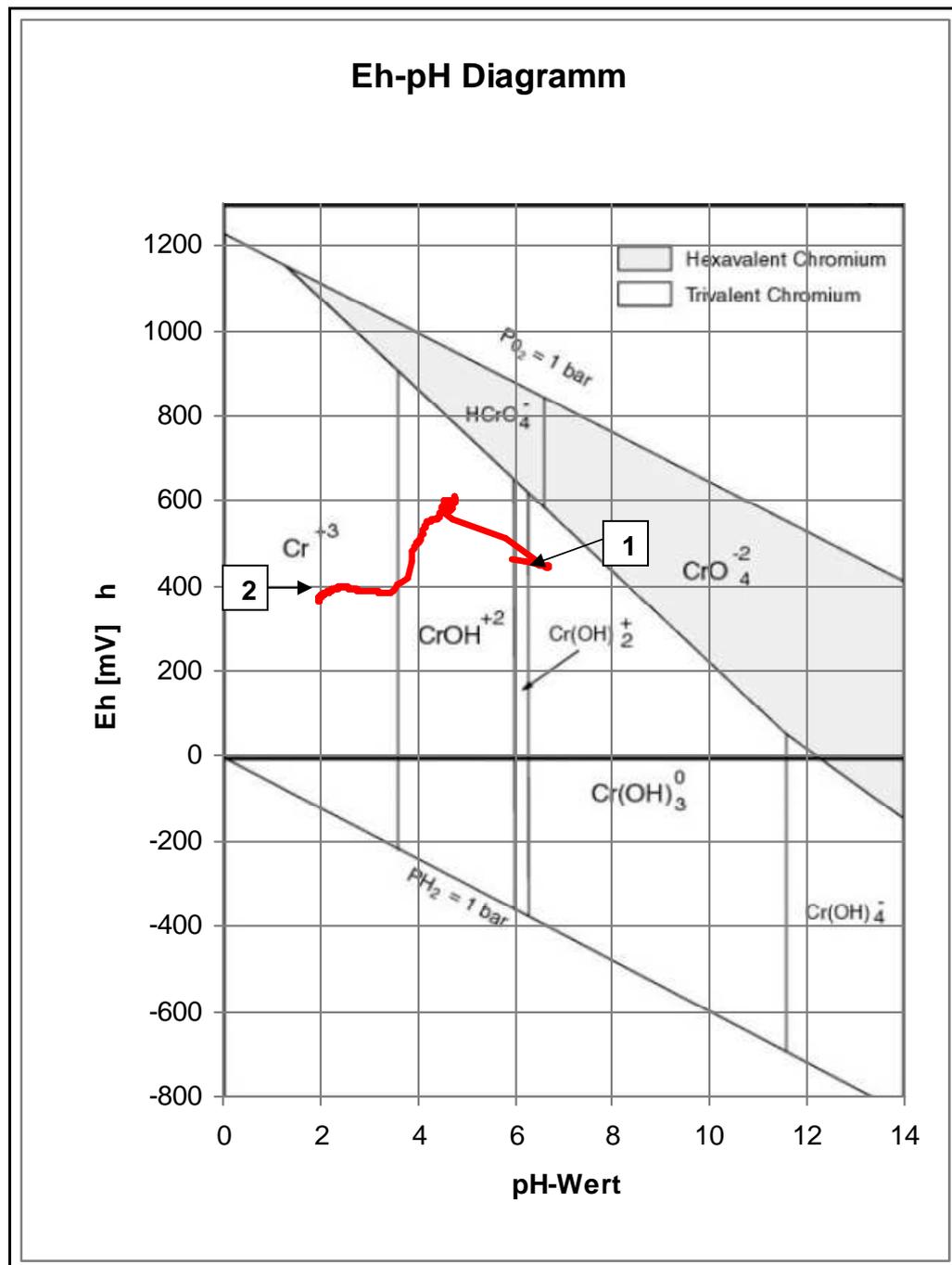


Abbildung 4.1.7: Redoxpotential (Eh) und pH-Wert im Versuch 2

In *Abbildung 4.1.7* wird das Redoxpotential (Eh) mit dem pH-Wert in Beziehung gebracht und durch die rote Kurve dargestellt. Der Beginn des Versuches wird mit der Ziffer 1 angezeigt und das Ende des Versuches mit 2. Überlagert wird die dargestellte Kurve durch ein Diagramm, welches die Bereiche festlegt, in denen die einzelnen Chrom-Verbindungen, abhängig vom pH-Wert und Redoxpotential, in einer stabilen Form vorliegen. Diese Chromverbindungen wurden in einem wässrigen Cr-H<sub>2</sub>O-System bestimmt. [35, S. 25 - 40]

Das graue Feld repräsentiert dabei den Bereich, in denen die sechswertigen Chromverbindungen am stabilsten sind, während die weißen Areale den stabilsten Bereich

für die dreiwertigen Chromverbindungen, darstellen. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, befindet sich die Kurve zu Beginn des Versuches nahe dem grauen Bereich, in dem die sechswertigen Verbindungen am stabilsten sind und bewegt sich im Zuge des Versuches immer weiter in den Bereich der dreiwertigen Chromverbindungen. Dies entspricht dem Ziel dieses Verfahrens, bei dem die hochtoxischen sechswertigen Chromverbindungen mit Hilfe eines Reduktionsmittels in die ungefährlicheren dreiwertigen Formen umgewandelt werden sollen. Entscheidend für den Erfolg dieses Verfahrens ist jedoch auch, dass sich die gebildeten dreiwertigen Verbindungen in einem Milieu befinden, in dem sie stabil sind und nicht mehr mobilisiert werden können.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass das hinterlegte Diagramm für ein stabiles wässriges Cr-H<sub>2</sub>O-System im Gleichgewicht gilt und somit lediglich als erster Anhaltswert anzusehen ist.

### Versuch 3: Beregnung mit 54 mmol/L Eisenchlorid

Beim zweiten Versuch dieser Versuchsreihe wurde die Eisenchlorid-Konzentration von 27 mmol/L auf 54 mmol/L verdoppelt.

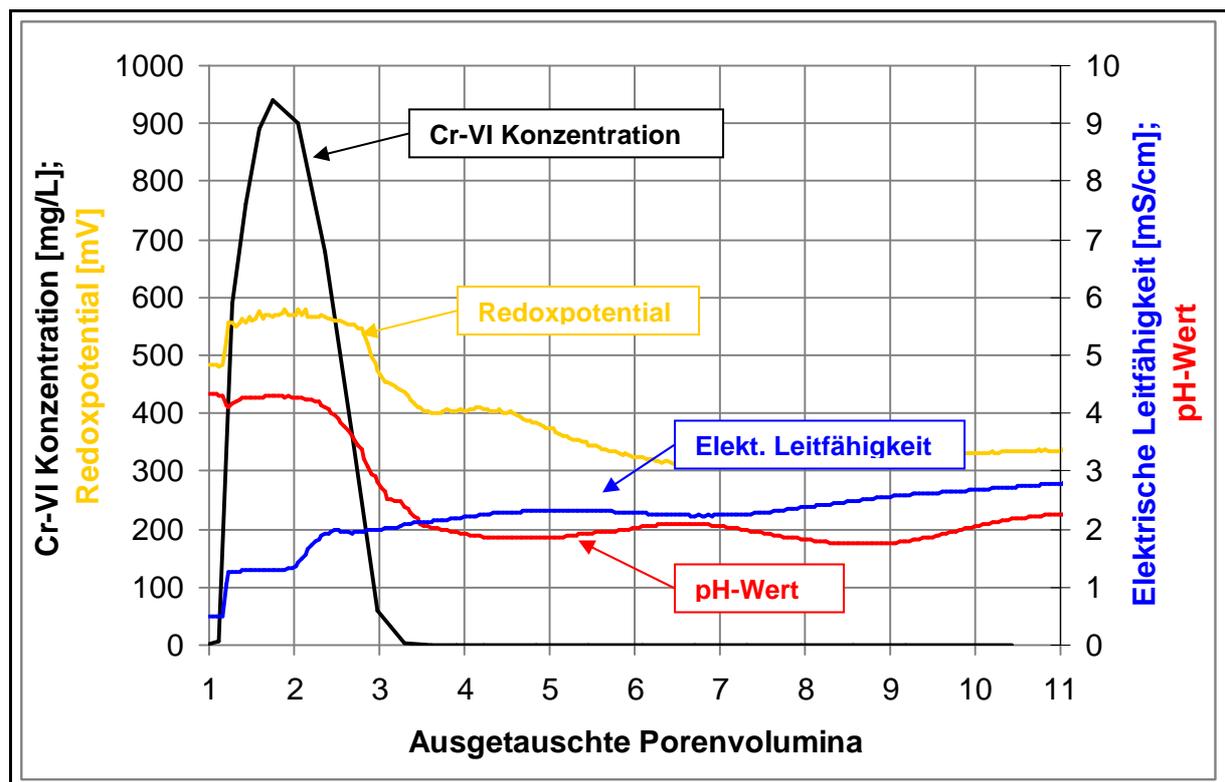


Abbildung 4.1.8: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 3

Der Chromatgehalt verläuft auch hier ähnlich wie beim Versuch 2 (mit einer Eisenchlorid-Konzentration 27 mmol/L). Der verzögerte Anstieg der Konzentrationskurve ist durch ein späteres Anlegen des Unterdruckes an das System zu erklären (3 Stunden und 15 Minuten

nach dem Beregnungsbeginn). Die etwas niedrigere maximale Chromat-Konzentration ist auf die höhere Konzentration der Eisenchlorid-Lösung zurückzuführen.

Der pH-Wert-Verlauf ist dem im Versuch 2 ähnlich. Wieder kann man zwei Absenkungen des pH-Wertes erkennen, welche zu Anfang durch die Chromat-Lösung und später durch die Reduktionslösung hervorgerufen werden.

Der Verlauf des Redoxpotentials *in Abbildung 4.1.8* weist einen ähnlichen Verlauf auf wie im vorangegangenen Versuch. Insgesamt ist das Redoxpotential jedoch etwas tiefer und Werte um 400 mV werden bereits nach 3 ausgetauschten effektiven Porenvolumina erreicht.

In der Graphik ist abermals ein zweistufiger Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen, hervorgerufen durch die beiden Lösungen, welche die Bodensäule durchströmen.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 22 °C und 26 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

Das Matrixpotential folgt dem Trend des zweiten Versuches, allerdings sind die konstanten Werte etwas höher als zuvor (zwischen -11 und -13 hPa).

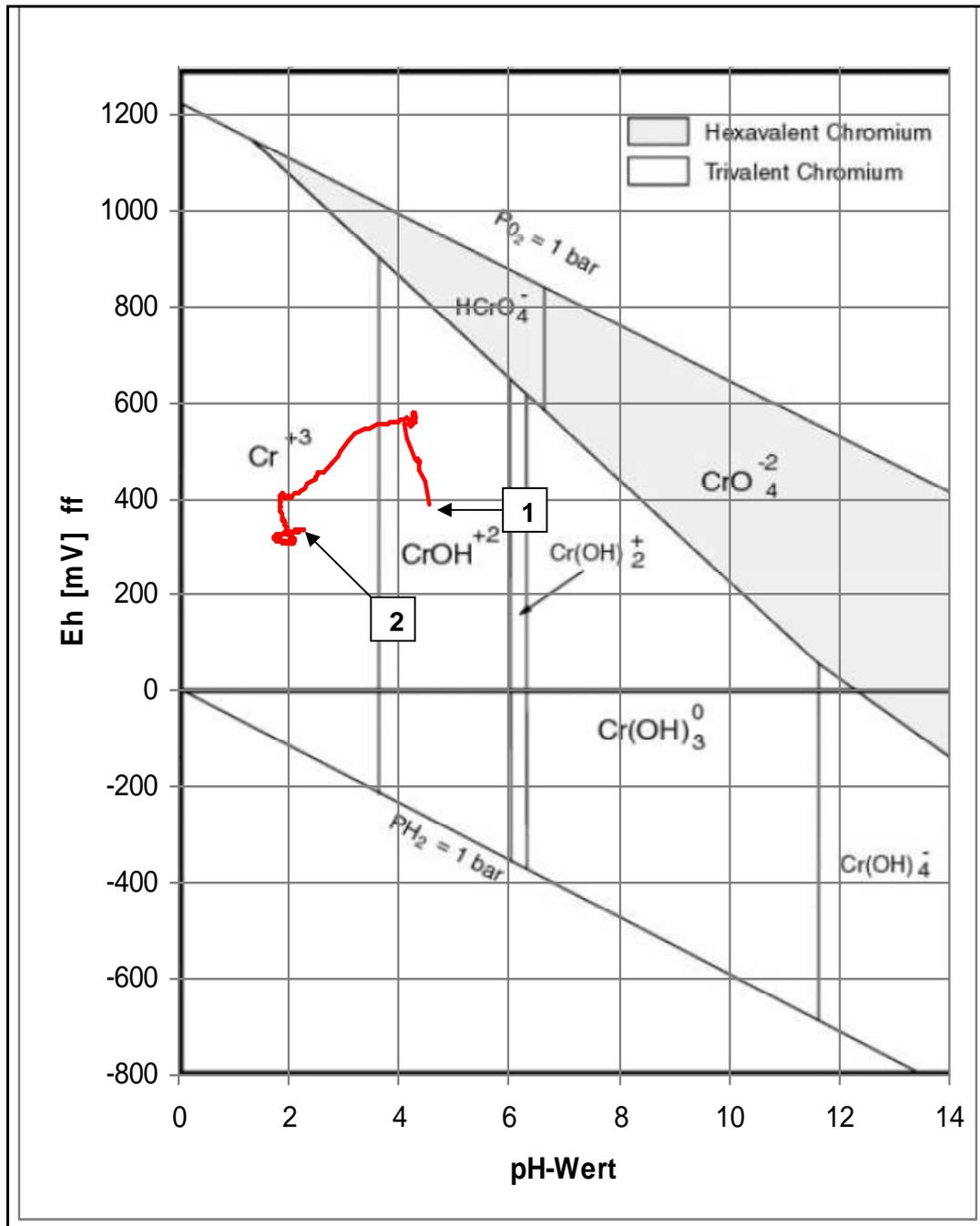


Abbildung 4.1.9: Redoxpotential (Eh) und pH-Wert im Versuch 3

In *Abbildung 4.1.9* ist ein ähnlicher Verlauf wie in Versuch 2 zu erkennen, mit dem Unterschied, dass sich die gesamte Kurve im Bereich der dreiwertigen Verbindungen befindet.

### 4.1.2.3 Beregnungsversuche mit variablen Chromgehalten in der Bodensäule

Wie in der Versuchsbeschreibung dargestellt, wurde in dieser Versuchsreihe ein chromatkontaminierter Boden mit einer wässrigen Eisenchloridlösung beregnet (bei einer konstanten Eisenchlorid-Konzentration von 27 mmol/L). Es wurden vier Beregnungsversuche durchgeführt, wobei die untere Hälfte der Bodensäule (die ersten 21 cm über der Membran) kein Chromat enthält.

#### Versuch 4: 0 % Feuchte und 1 g/L Chromat

In diesem Auslaugversuch enthält die untere Hälfte der Bodensäule getrockneten Boden (0% Wassergehalt) ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer wässrigen Chromatlösung versetzt (mit einer Konzentration von 1 g/L), sodass eine Feuchte im Boden von 8 % erreicht wurde.

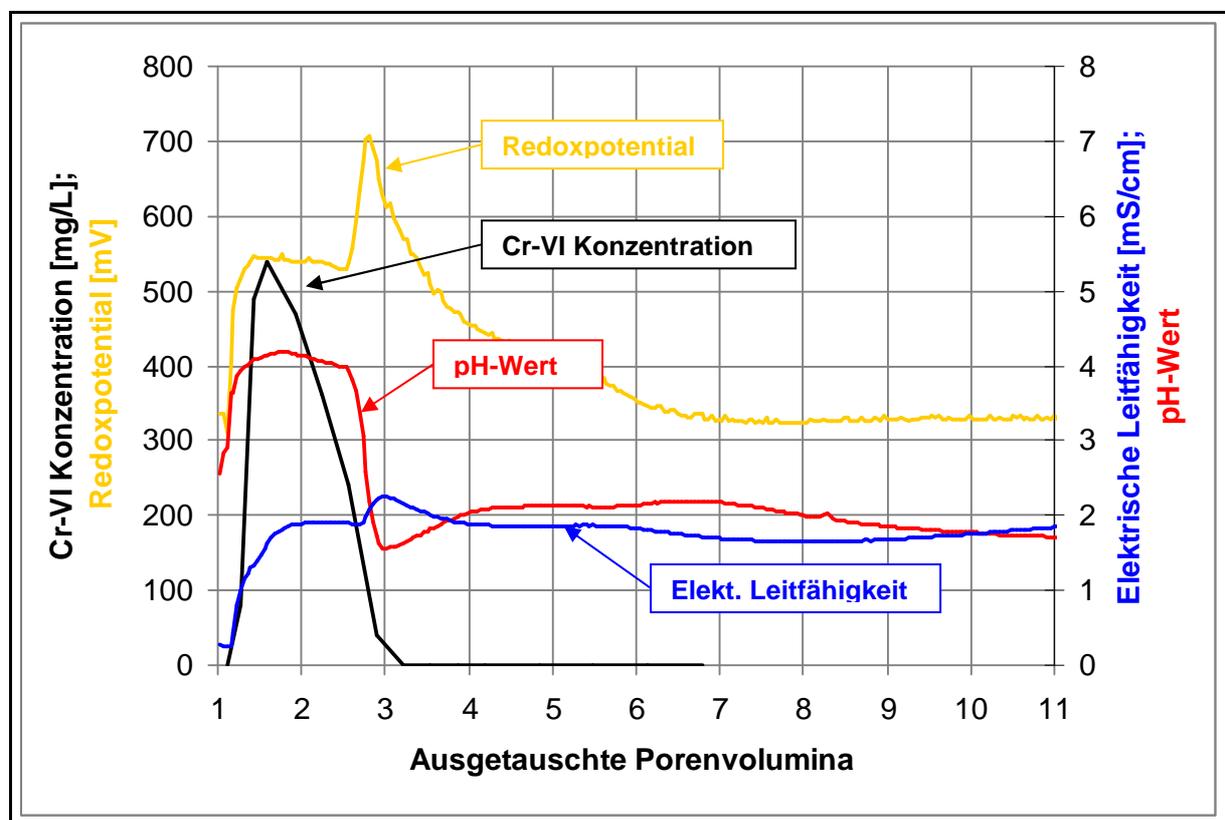


Abbildung 4.1.10: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 4

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen sind zwei Dinge auffallend: Zum Ersten steigt die Chromatkonzentration erst nach dem ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumen, was auch zu erwarten ist, da der untere Teil des Bodens trocken ist und die Lösungen eine gewisse Zeit benötigen, bis sie diesen Teil durchflossen haben. Zum anderen ist die maximale Chromat-Konzentration im Eluat erheblich niedriger. Dies ist darauf

zurückzuführen, dass Teile des Chromats auf dem Weg durch die trockene Zone vom Reduktionsmittel reduziert werden und daher keine so hohen Konzentrationen auftreten.

In *Abbildung 4.1.10* wird ersichtlich, dass durch die Chromat-Lösung ein Anstieg des pH-Wertes hervorgerufen wird. Ab dem zweiten ausgetauschten effektiven Porenvolumen fällt der pH-Wert steil auf ca. 1,5 ab. Dieses Minimum weist darauf hin, dass sich kein Chromat mehr im System befindet.

In dem Diagramm ist wieder ein doppelter Sprung im Verlauf des Redoxpotential zu erkennen, zum einen durch die Chromat-Lösung und zum anderen durch das Reduktionsmittel, welches wieder einen Abfall des Redoxpotentials bewirkt.

Die elektrische Leitfähigkeit ist während des ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumens annähernd Null, da in diesem Zeitraum noch kein Eluat austritt. Danach kommt es zu einem sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 19 °C und 23 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

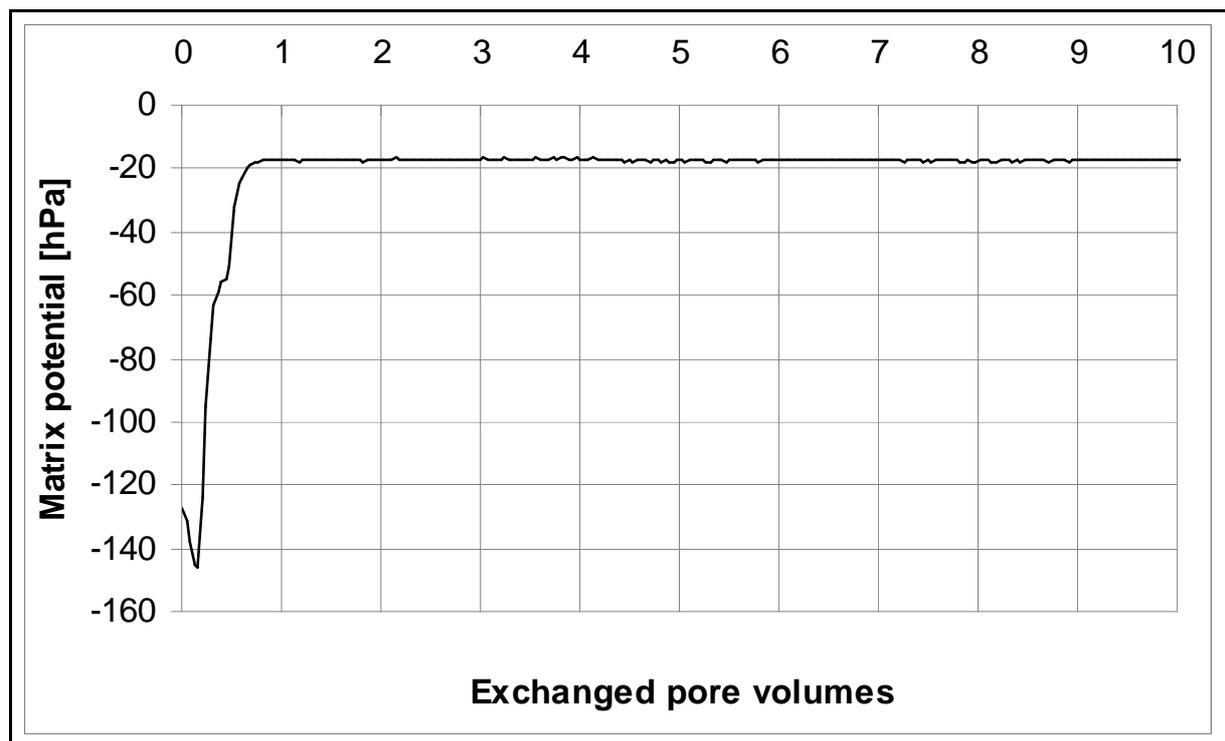


Abbildung 4.1.11: Verlauf des Matrixpotentials im Versuch 4

Dadurch, dass in der unteren Hälfte der Bodensäule nur trockener Boden eingebaut ist, ist auch das Matrixpotential stark negativ (siehe *Abbildung 4.1.11*). Sobald allerdings Flüssigkeit durch den trockenen Bereich fließt, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Matrixpotentials auf die üblichen Werte von ca. -20 hPa.

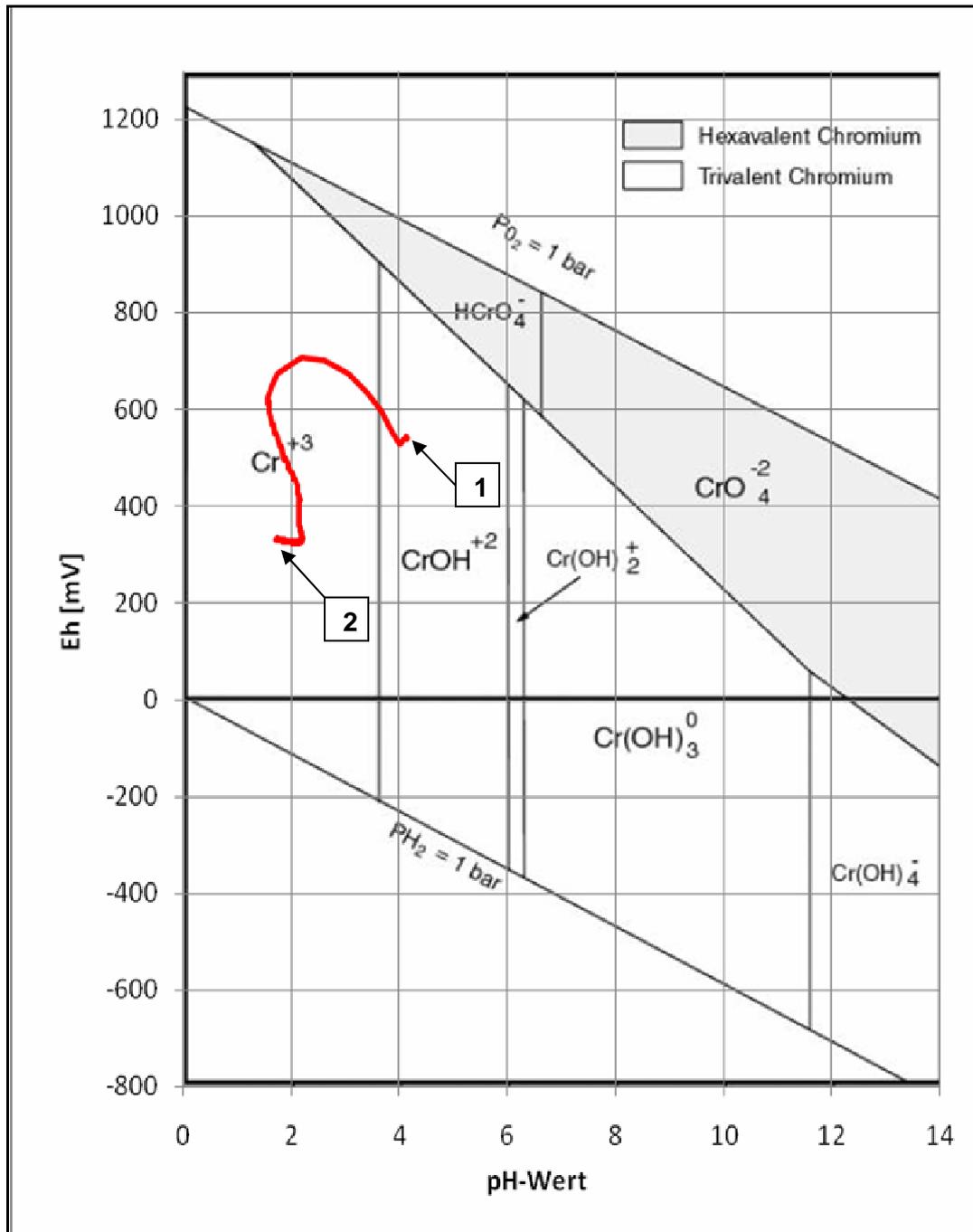


Abbildung 4.1.12: Redoxpotential und pH-Wert im Versuch 4

### Versuch 5: 8 % Feuchte und 1 g/L Chromat

Wie in der Versuchsbeschreibung dargestellt, enthält in diesem Auslaugversuch die untere Hälfte der Bodensäule einen Boden mit 8 % Wassergehalt ohne Chromat, während die obere Hälfte der Bodensäule mit einer Chromatlösung versetzt wurde (mit einer Konzentration von 1 g/L) sodass eine Feuchte von 8 % erreicht wurde.

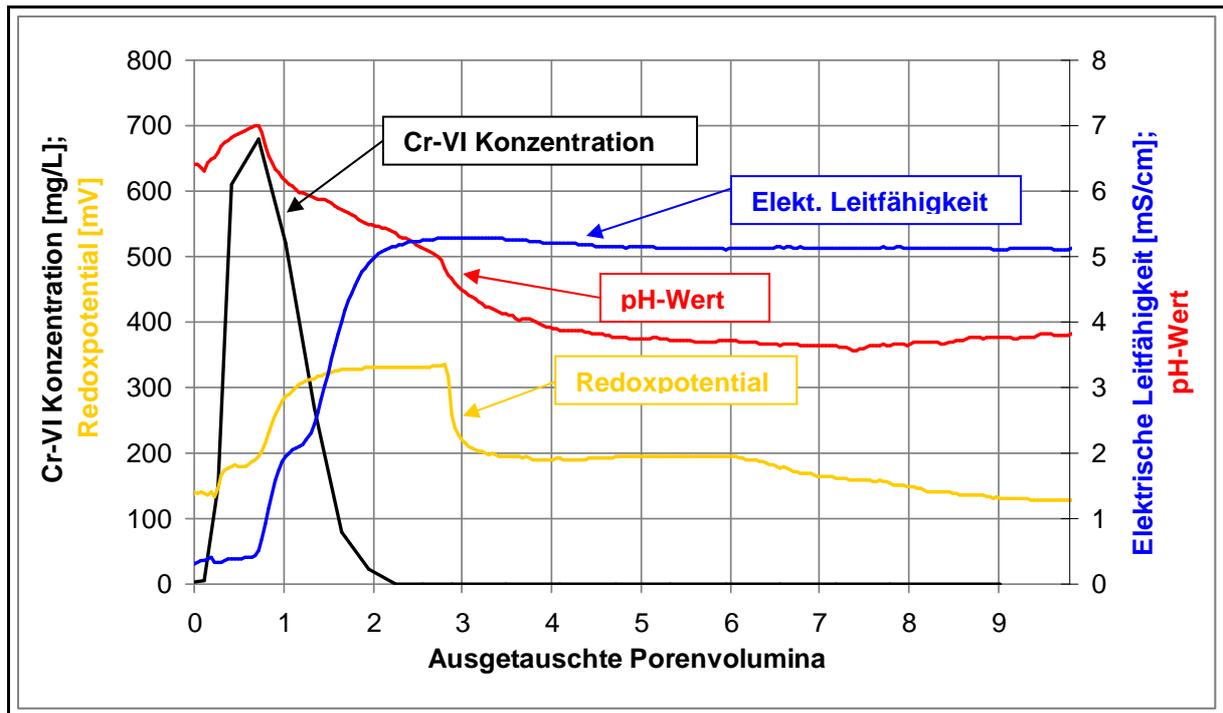


Abbildung 4.1.13: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 5

Die Chromatgehalte im Eluat der Bodensäule verlaufen ähnlich wie bei dem vorangegangenen Versuchen. Während des ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumens befindet sich kein Chromat in der Lösung, da nur jenes Wasser, welches sich in der unteren Hälfte der Bodensäule befindet, ausgetragen wird. Danach kommt es, wie in *Abbildung 4.1.13* dargestellt, wieder zu einem steilen Anstieg der Konzentration, wobei die Spitzenwerte wieder niedriger sind als bei den Beregnungsversuchen der ersten Versuchsreihe. Der gesamte Cr-VI-Gehalt in der Bodensäule ist um die Hälfte niedriger als bei der ersten Versuchsreihe, da nur die obere Hälfte des Bodens mit Chromat ( $c = 1 \text{ g/L}$ ) versetzt wurde.

Die pH-Werte zu Beginn des Versuches resultieren aus dem destillierten Wasser und bewegen sich im neutralen Bereich. Sobald allerdings Chromatlösung aus der Bodensäule austritt, kommt es zu einer Erniedrigung des pH-Wertes auf einen Wert kleiner 5 sowie einer weiteren Erniedrigung auf einen pH-Wert um 4 ab dem Zeitpunkt, an dem sich kein Chromat mehr im System befindet.

Durch das Chromat in der Bodenlösung steigt das Redoxpotential auf ca. 350 mV an, bevor es nach dem dritten ausgetauschten effektiven Porenvolumen, also nach der Reduktion des sechswertigen Chroms, auf 200 mV absinkt.

Ab dem ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumen kommt es zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, verursacht durch die Ionen in der Bodenlösung, welche das System durchströmen (siehe *Abbildung 4.1.13*).

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 19 °C und 23,5 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

Das Matrixpotential verläuft, abgesehen von leichten Fluktuationen, konstant um einen Wert von -14 hPa.

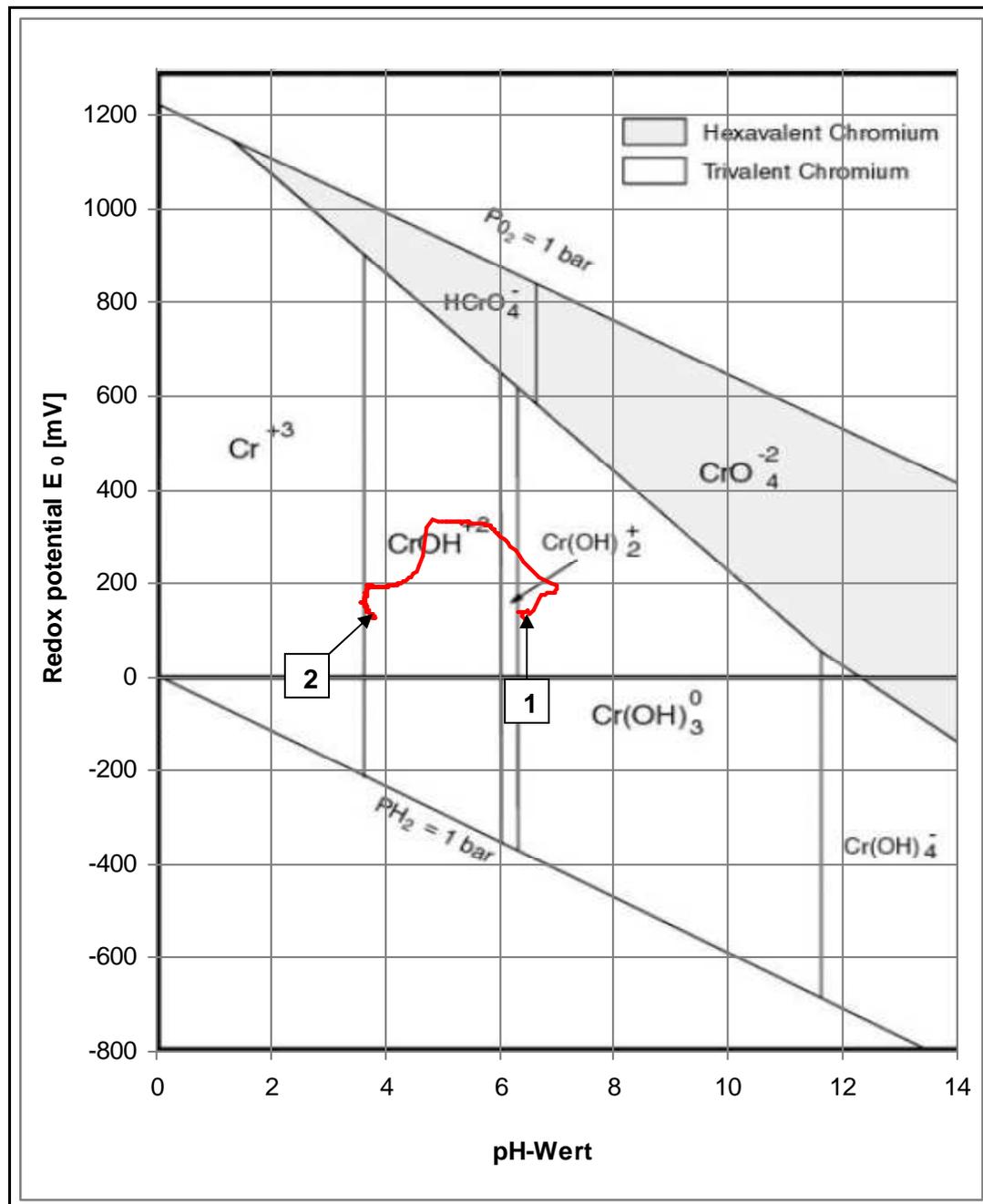


Abbildung 4.1.14: Redoxpotential und pH-Wert im Versuch 5

Auch bei diesem Berechnungsversuch befindet sich die Kurve, so wie sie in *Abbildung 4.1.14* dargestellt ist, immer im dreiwertigen Bereich.

### Versuch 6: 0 % Feuchte und 2 g/L Chromat

In diesem Versuch enthält die untere Hälfte der Bodensäule getrockneten Boden (0 % Wassergehalt) ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung behandelt (mit einer Konzentration von 2 g/L), sodass eine Feuchte von 8 % erreicht wurde.

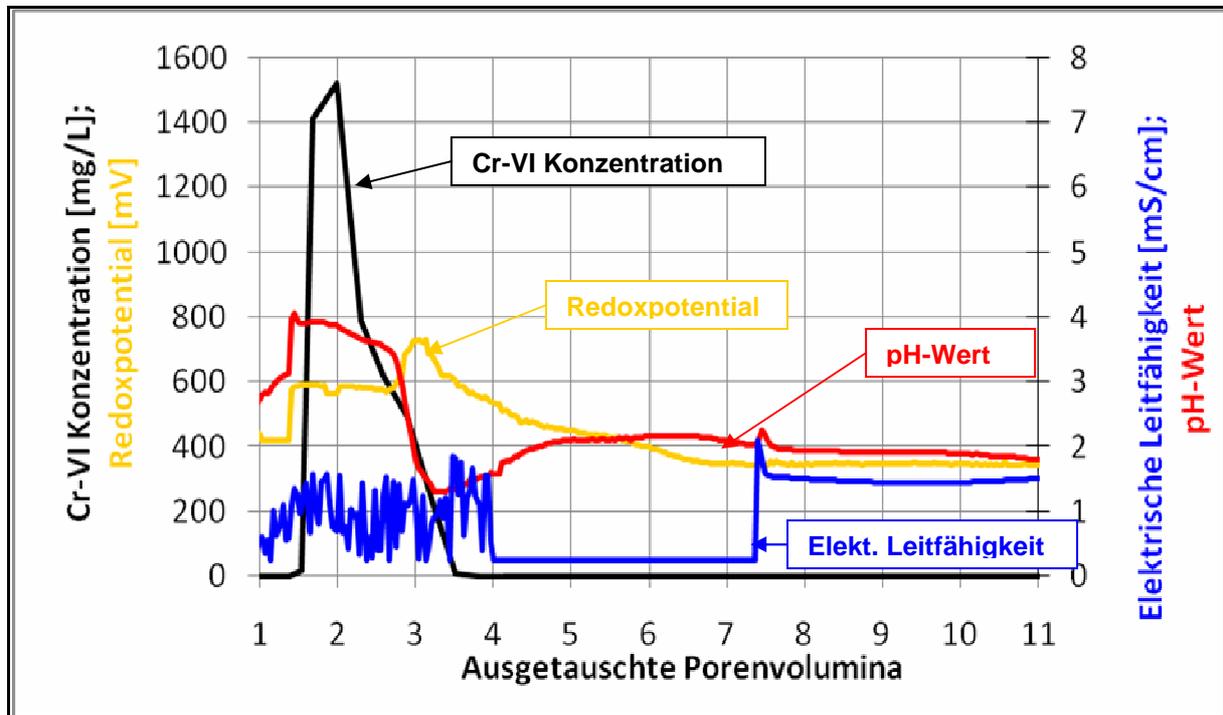


Abbildung 4.1.15: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 6

In *Abbildung 4.1.15* zeigt sich wieder der typische Verlauf des Chrom-VI-Gehaltes in dieser Versuchsreihe. Auch hier liegen die Höchstwerte deutlich unter den maximal erreichbaren 2.000 mg/L. Der Verlauf des pH-Wertes in *Abbildung 4.1.16* entspricht den vorigen pH-Wert-Verläufen.

Der Verlauf des Redoxpotentials im Diagramm entspricht den zu erwartenden Ergebnissen. Allerdings ist das maximale Redoxpotential mit 750 mV deutlich höher als bei den vorigen Beregnungsversuchen. Die Ursache dieser hohen Werte des Redoxpotentials ist die höhere Chromatkonzentration von 2 g/L im eingebauten Boden.

Die Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, so wie sie in *Abbildung 4.1.15* dargestellt sind, können leider nicht für eine Auswertung herangezogen werden. Die sprunghaften Änderungen der Leitfähigkeit zu Beginn des Versuches sind auf einen Fehler des Sensors zurückzuführen, der durch eine Luftblase verursacht wurde.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 18 °C und 24 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

Das Matrixpotential verläuft, abgesehen von leichten Fluktuationen, konstant um einen Wert von -9 hPa.

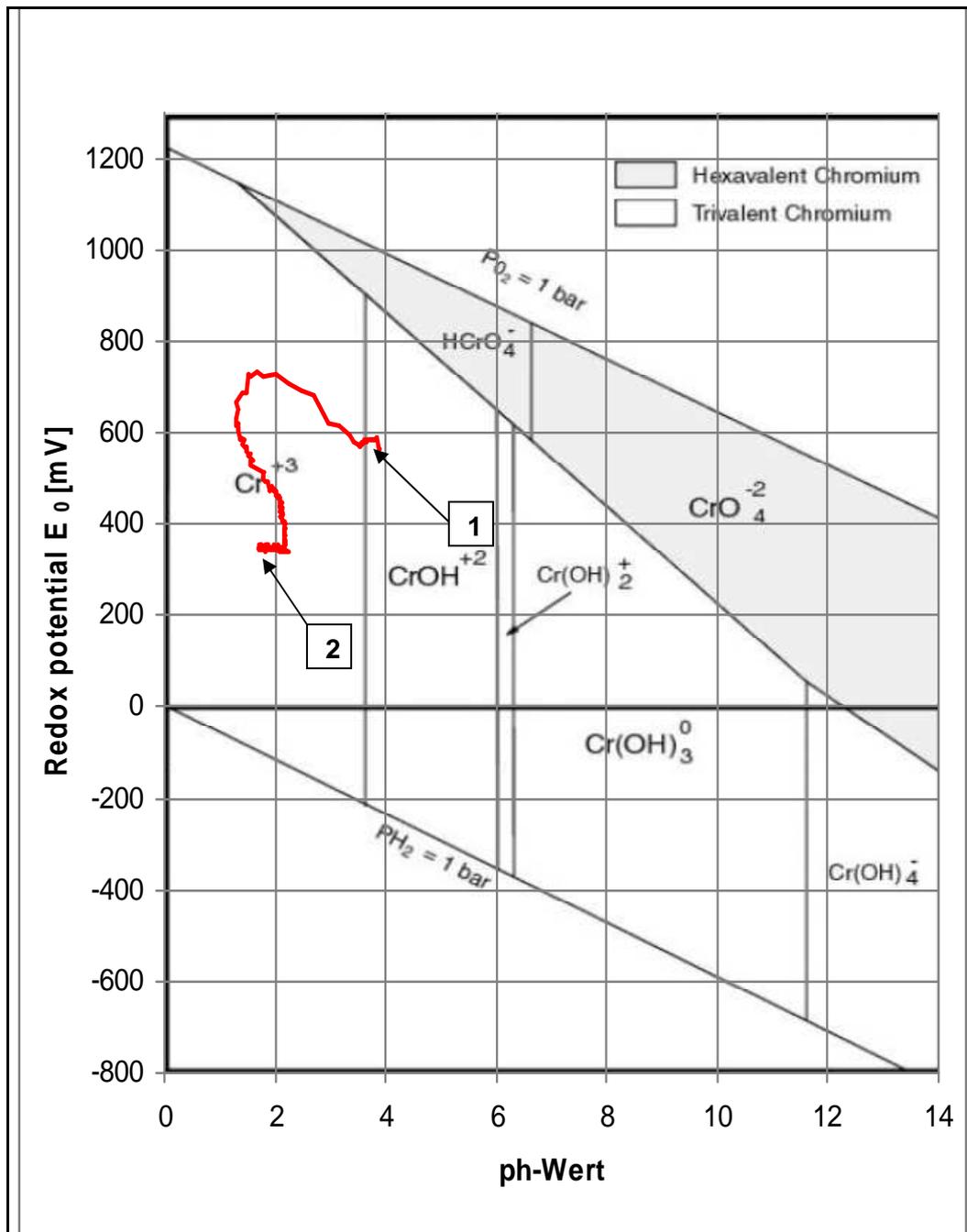


Abbildung 4.1.16: Redoxpotential und pH-Wert im Versuche 6

Was bei diesem Berechnungsversuch auffällt, sind die sehr hohen Werte des Redoxpotentials, welcher durch die höhere Chromatkonzentration im Boden hervorgerufen werden. Am Ende des Auslaugversuches (2) haben sich die Werte für das Redoxpotential durch das Reduktionsmittel deutlich verringert.

### Versuch 7: 8 % Feuchte und 2 g/L Chromat

Wie in der Versuchsbeschreibung dargestellt, enthält in diesem Auslaugversuch die untere Hälfte der Bodensäule einen Boden mit 8 % Wassergehalt ohne Chromat, die obere Hälfte der Bodensäule wurde mit einer Chromatlösung behandelt (mit einer Konzentration von 2 g/L), sodass eine Feuchte von 8 % erreicht wurde.

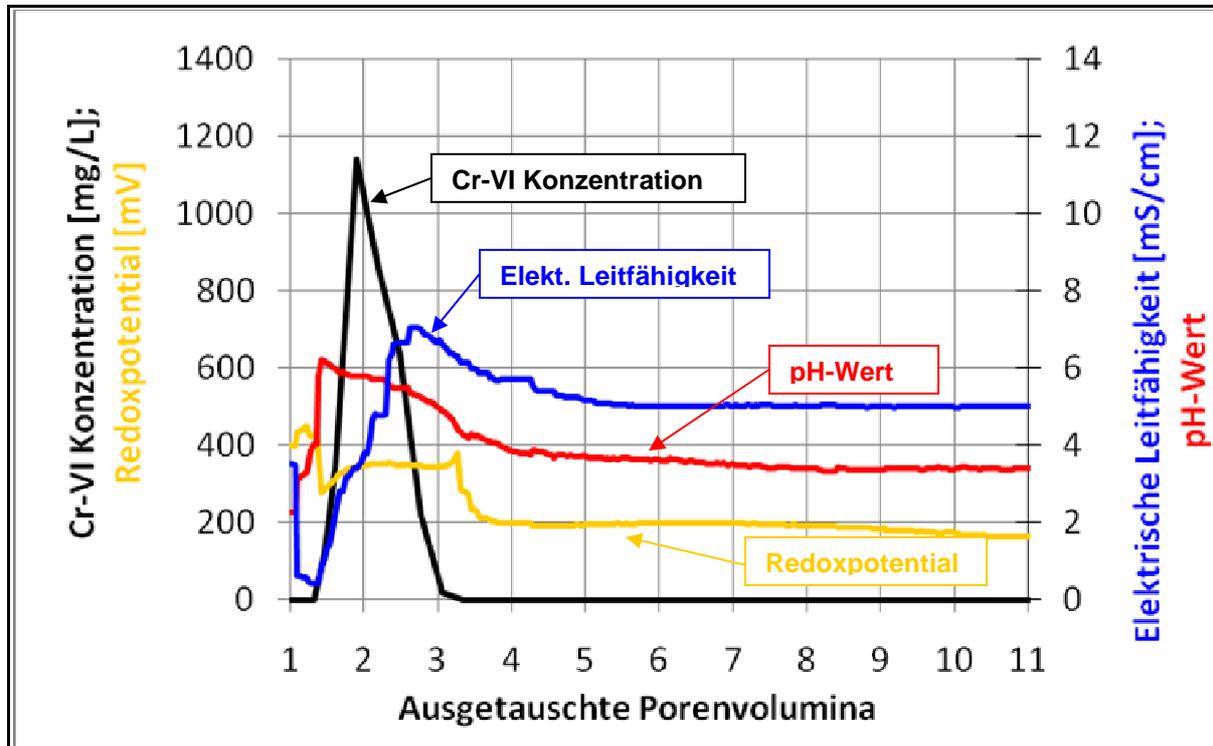


Abbildung 4.1.17: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 7

Während des ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumens ist kein Chromat in der Bodenlösung nachweisbar, da das Chromat eine gewisse Zeit benötigt, um durch die untere Hälfte der Bodensäule zu fließen. Zwischen dem ersten und dritten ausgetauschten effektiven Porenvolumen findet wieder der Anstieg bis zu einem Maximum von knapp 1.200 mg/L und ein Abfall bis unter die Nachweisgrenze statt (siehe *Abbildung 4.1.17*). Die Konzentrationen des Chromats sind nicht so hoch wie bei dem vorhergehenden Versuch, dies wird einerseits durch den Verdünnungseffekt mit destilliertem Wasser hervorgerufen und andererseits durch eine bessere Verteilung im feuchten Boden.

Die maximalen Werte des Redoxpotentials sind in diesem Versuch niedriger als im Versuch 6 da die Chromatlösung beim Durchströmen des unteren Teils der Bodensäule durch die Bodenfeuchte verdünnt wird.

Sehr gut ist der sprunghafte Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in *Abbildung 4.1.17* erkennbar. Verursacht wird dieser Anstieg durch die Lösungen, die ab dem ersten ausgetauschten effektiven Porenvolumen durch die Messzelle fließen.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 18,5 °C und 25 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

Das Matrixpotential verläuft, abgesehen von leichten Fluktuationen, konstant um einen Wert von -12 hPa.

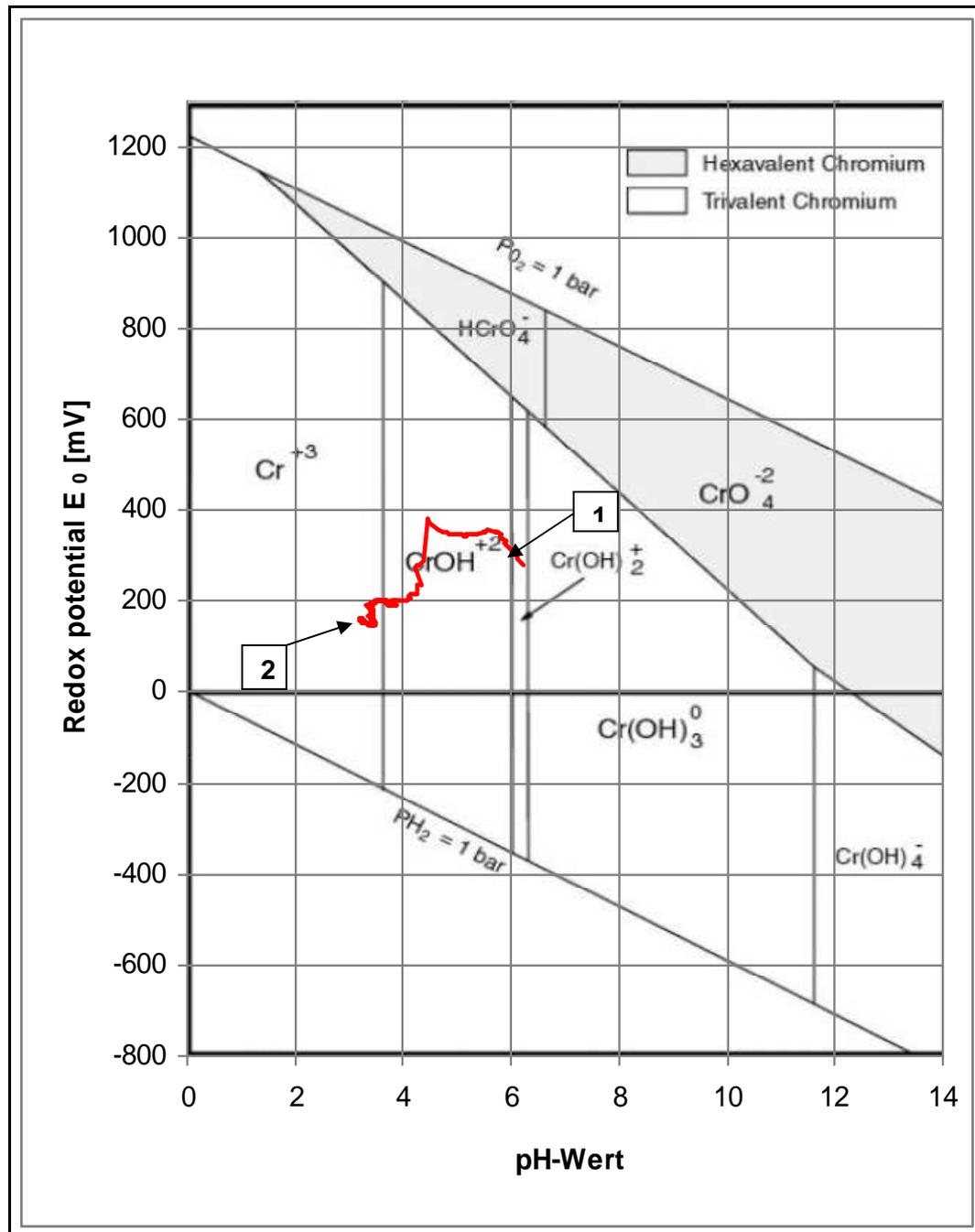


Abbildung 4.1.18: Redoxpotential und pH-Wert im Versuche 7

#### 4.1.2.4 Versuch 8: Durchströmen der Bodensäule mit einer wässrigen Eisen-II-Chlorid-Lösung

Die Ergebnisse des Versuches, in dem das chemische Verhalten und die Interaktion von Eisen-II-Chlorid mit der Bodenmatrix untersucht wurden, werden in folgenden Diagrammen dargestellt.

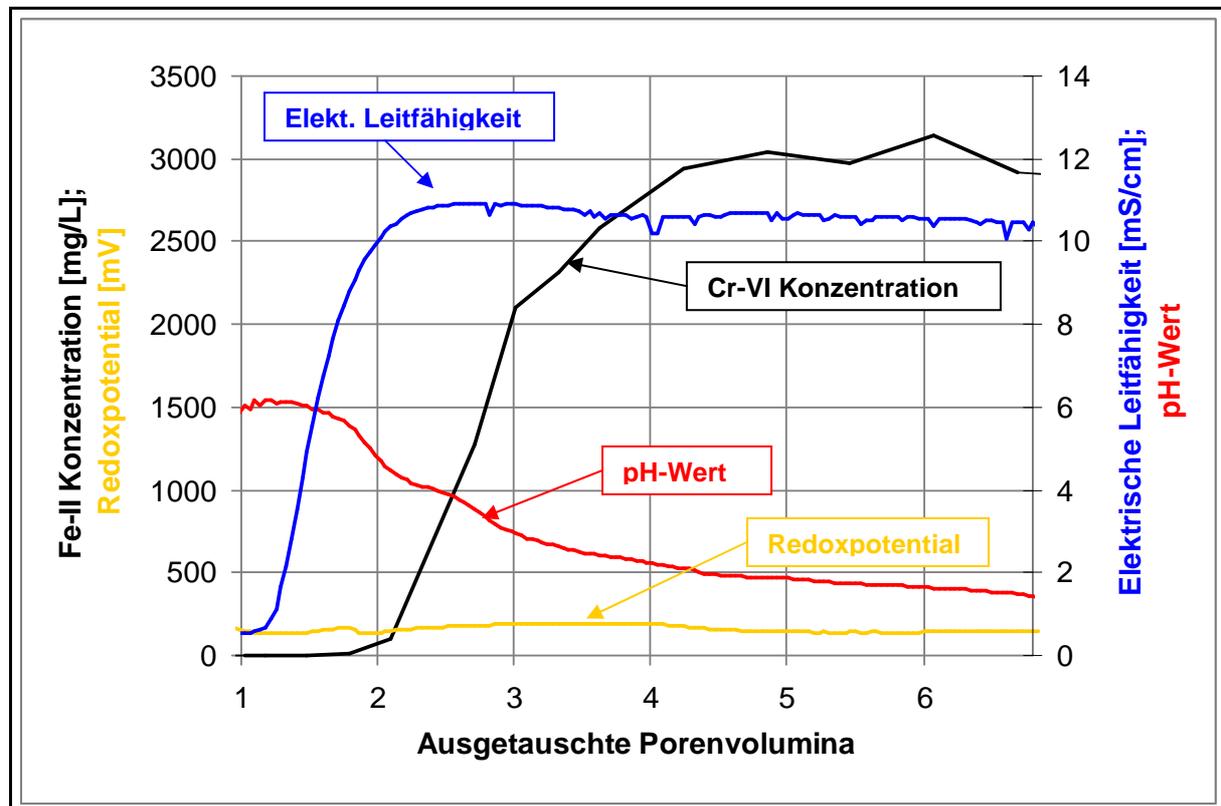


Abbildung 4.1.19: Fe-II Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 8

In *Abbildung 4.1.19* ist die Eisen-II-Konzentration, der pH-Wert, das Redoxpotential und die elektrische Leitfähigkeit über die ausgetauschten Porenvolumina aufgetragen. Wie aus der Graphik ersichtlich wird, steigt der Eisengehalt innerhalb der ersten 4 Porenvolumina steil an, bis er ein Maximum erreicht und dann annähernd konstant bleibt. Nach ca. 5 ausgetauschten Porenvolumina ist das gesamte in der Bodensäule befindliche Wasser durch die Eisenchloridlösung ausgetauscht worden.

Das Redoxpotential veränderte sich bei diesem Versuch nur unwesentlich und bewegte sich im Bereich von 200 mV. Dies erklärt sich daraus, dass es zu keiner Reduktion von Chromat durch die Eisenchloridlösung im Boden gekommen ist und sich somit auch das Redoxpotential kaum verändert hat.

Die elektrische Leitfähigkeit hingegen hat sich sehr deutlich durch die aufgebrauchte Eisenchloridlösung verändert. Die Eisen- und Chlorid-Ionen bewirkten einen starken Anstieg

der Leitfähigkeit von unter 1 mS/cm auf über 10 mS/cm, was auf die erhöhte Anzahl der Ladungsträger gegenüber dem destillierten Wasser zurückzuführen ist. Anionen (in diesem Fall Chlorid-Ionen) durchströmen die Bodensäule schneller, was zu einem früheren Anstieg der Leitfähigkeit gegenüber der Eisenchloridkonzentration erkennbar ist.

Der pH-Wert bewegt sich zu Beginn des Versuches um 6, fällt aber dann stark in den sauren Bereich ab, sobald die Eisenchloridlösung durch die Bodensäule strömt. Zu Ende des Beregnungsversuchs befindet sich der pH-Wert deutlich unter zwei.

Die Temperaturschwankungen bewegten sich während des Versuches zwischen 18 °C und 21 °C, verursacht durch den Tages-Nacht-Zyklus.

## 4.2 Ergebnisse aus dem Simulationsprogramm HYDRUS 1D

Die Ergebnisse aus der Simulation zum Fließverhalten einer wässrigen Chrom-VI-Lösung in der Bodensäule sollen die Vorgänge, welche innerhalb der Säule stattfinden und über die keine messbaren Daten vorliegen, besser verständlich machen. Darüber hinaus soll auch eine Interpretation und Beurteilung der Ergebnisse aus den Berechnungsversuchen erleichtert werden, indem die Ergebnisse des Versuches, (siehe *Kapitel 3.1.3.1*) verglichen werden. Zunächst werden die Ergebnisse, die durch die Eingabe der Parameter (siehe *Kapitel 3.2.2*) erzielt wurden, dargestellt. Im Anschluss werden diese Ergebnisse durch eine abschließende Betrachtung diskutiert.

### 4.2.1 Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Simulation werden vom Programm HYDRUS-1D in Form einer Liste und als Diagramme ausgegeben. In der Liste sind für jeden Zeitpunkt, der festgelegt wurde, (alle 12 Stunden) die Ergebnisse für den Lösungsfluss, die Konzentration sowie der Fehlerbereich als absolute Zahl und als Prozentsatz angeführt. Diese Liste mit den Ergebnissen ist die Grundlage für die vom Programm erstellten Diagramme und im *Anhang A: Liste mit den Simulationsergebnissen* zu finden. Die Ergebnisse in Diagrammform werden hier nachstehend angeführt und erklärt.

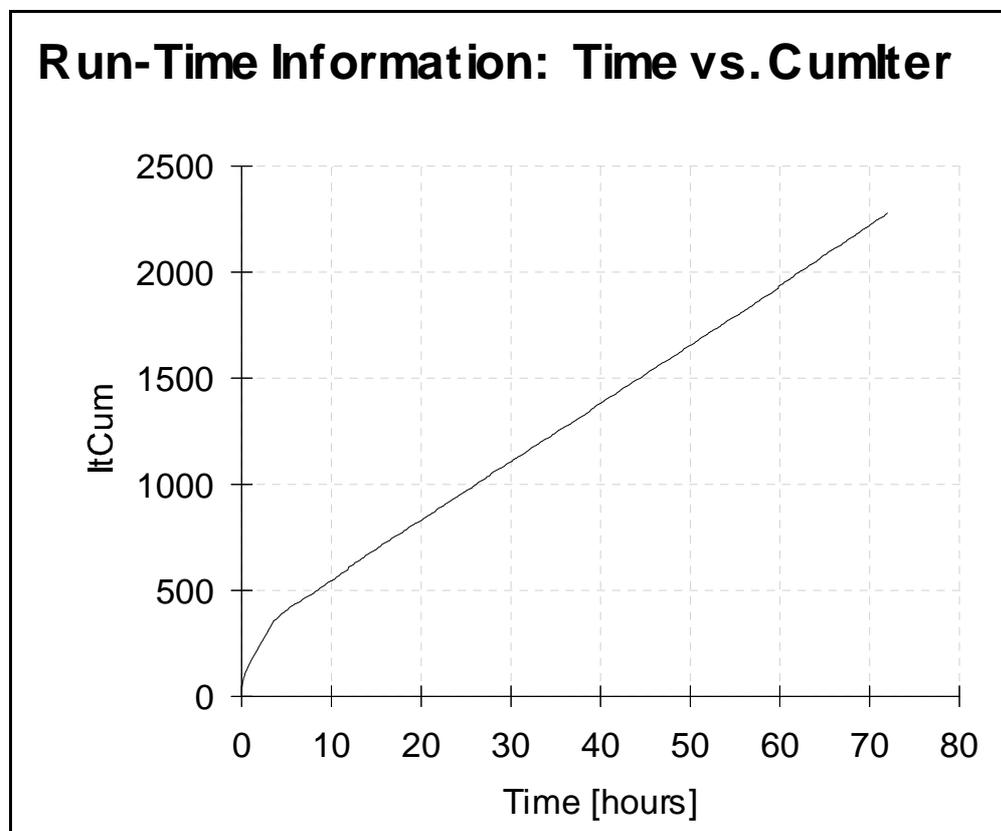


Abbildung 4.2.1: Anzahl der durchgeführten Iterationen

In *Abbildung 4.2.1* ist die Anzahl der vom Finite-Elemente-Modell durchgeführten und wiederholten Berechnungen über den Simulationszeitraum aufgetragen. Die Anzahl der Wiederholungen wird im Diagramm als kumulierte Iterationen bezeichnet und mit „ItCum“ abgekürzt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, werden ca. 2.250 Iterationen über einen Simulationszeitraum von 72 Stunden durchgeführt.

In *Abbildung 4.2.2* ist der Fluss der aufgetragenen Chromatlösung mit der Zeit in Beziehung gebracht worden. Die Zeit besitzt die Einheit [h] und bezieht sich auf die Versuchsdauer von 72 Stunden. Der Fluss wird in Zentimeter pro Stunde angeführt. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, ist der Fluss zu Beginn der Simulation 0 und steigt dann nach ca. 6 Stunden sprunghaft auf den Endwert von ungefähr -0,6 cm/h an. Dieser Endwert entspricht den -0,607 cm/h, welcher bei der Eingabe als „Upper Boundary Flux“ definiert wurde. Der sprunghafte Anstieg des Flusses innerhalb der ersten Stunden ist dadurch zu erklären, dass das System am unteren Ende der Bodensäule betrachtet wird. Dies wurde durch die Lage des „Observation Points“ im Graphical Editor festgelegt. Die Bodenlösung benötigt eine gewisse Zeit um durch die Bodensäule zu fließen. Der Zeitraum von 6 Stunden, der dafür benötigt wurde, entspricht einem ausgetauschten effektiven Porenvolumen im Versuch. Die Simulationsergebnisse decken sich somit mit den experimentell ermittelten Daten.

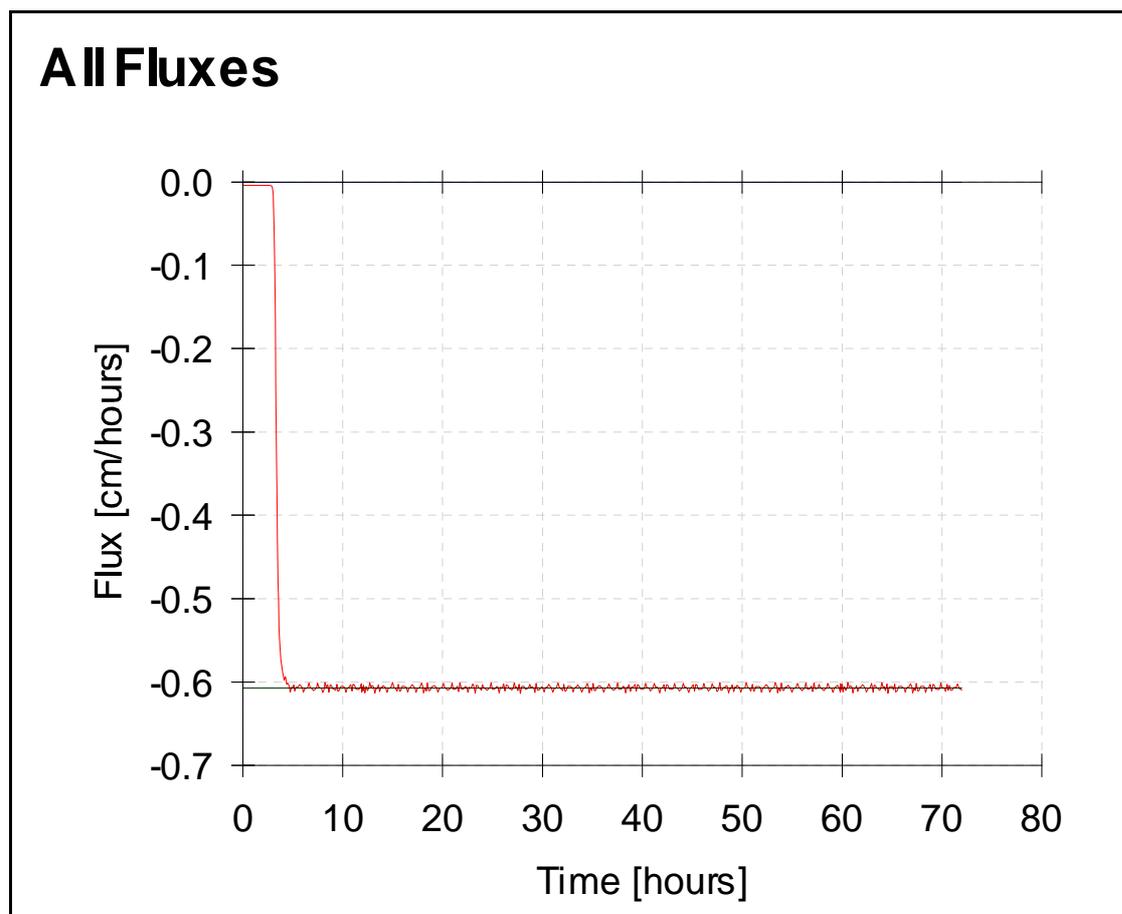


Abbildung 4.2.2: Lösungsfluss vs. Zeit

In *Abbildung 4.2.3* werden die Konzentrationen der Chrom-VI-Lösung am oberen und unteren Ende der Bodensäule über die Zeit dargestellt. Dabei wird für die beiden Positionen eine Kurve berechnet. Die obere (schwarze) Kurve entspricht dem oberen Ende der Bodensäule, während die untere (grüne) Kurve das untere Ende repräsentiert. Beide Angaben beziehen sich wieder auf die Berechnungsdauer von 72 Stunden. Die Einheit der Konzentrationen ist mit der Einheit  $[\text{mg}/\text{cm}^3]$  angeführt. Wie aus der Graphik ersichtlich ist, kommt es zu einer Anreicherung der Chromatlösung bis zu einem Maximum. Die Chromatkonzentration steigt am oberen Ende (schwarze Kurve) sofort an und erreicht nach ca. 15 Stunden ihren Maximalwert. Am unteren Ende (grüne Kurve) hingegen erfolgt der Anstieg der Konzentration später und ist auch flacher. Hier wird das Maximum nach ca. 40 Stunden erreicht. Der Maximalwert von  $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$  entspricht der Konzentration der eingesetzten Chrom-VI-Lösung.

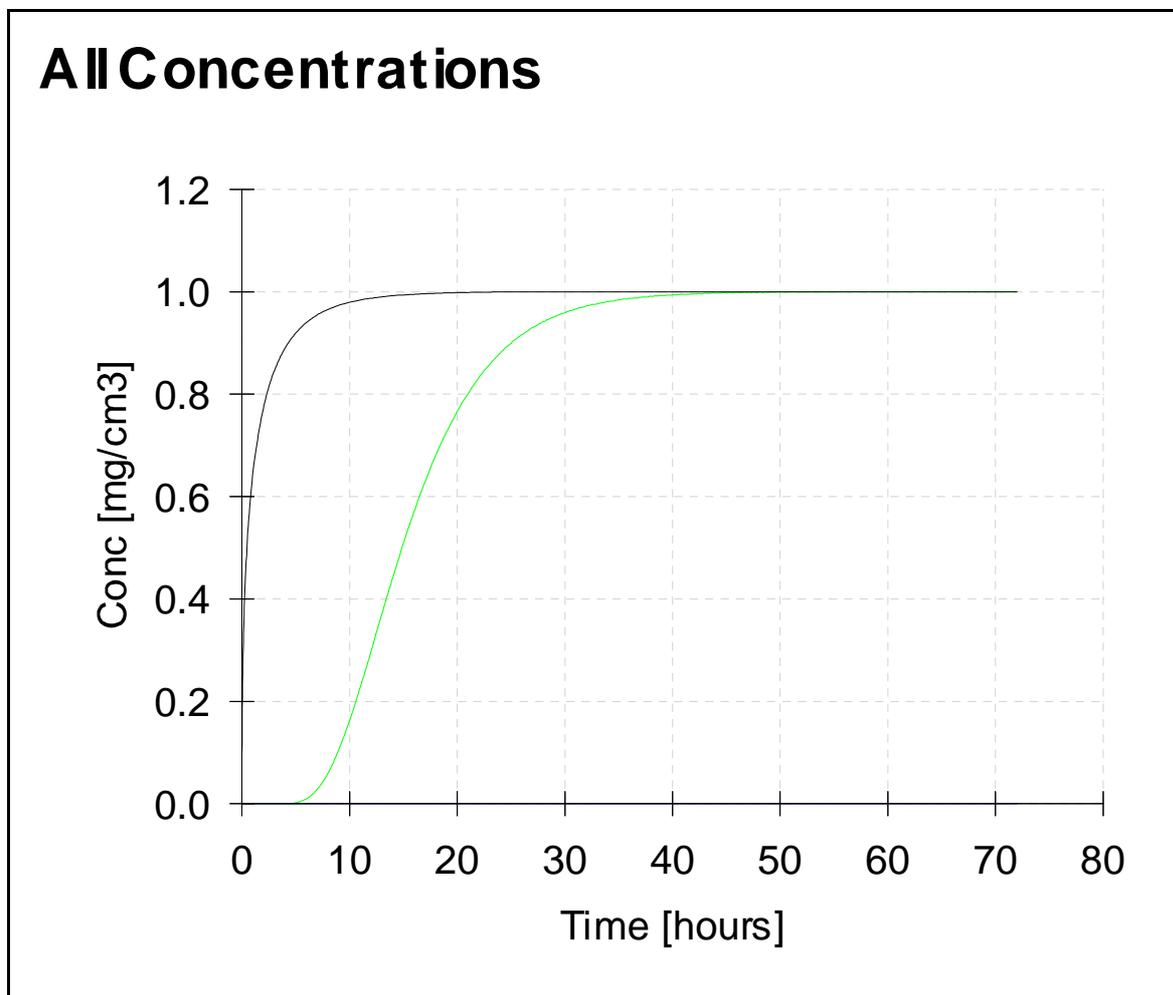


Abbildung 4.2.3: Konzentrationen vs. Zeit

Interessant ist auch die *Abbildung 4.2.4*, in der die Konzentrationen von Chromat in der Bodensäule aufgetragen sind. Es handelt sich hier um den Konzentrationsverlauf von Chromat am unteren Ende der Bodensäule, so wie dies auch schon in der vorigen Abbildung (untere Kurve) dargestellt wurde. In *Abbildung 4.2.4* sind zusätzlich die experimentell bestimmten Konzentrationen des Versuches aus *Kapitel 4.1.2.1* eingetragen. Diese Werte sind als Punkte dargestellt. Auch hier streben die Chromatkonzentrationen einem Maximalwert zu. In dieser Abbildung ist deutlich erkennbar, dass die Verläufe der Konzentrationen aus dem Experiment und der Simulation gut übereinstimmen.

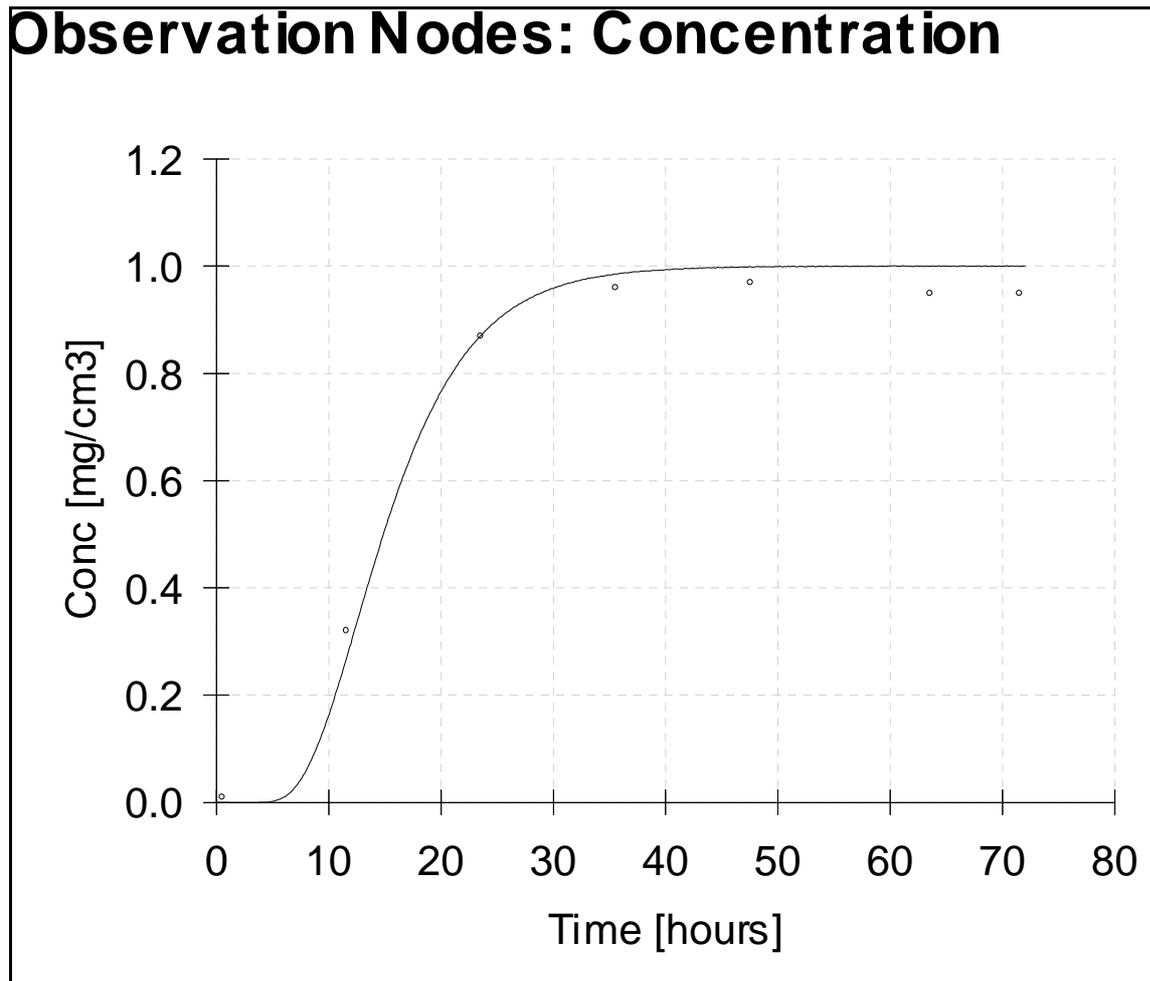


Abbildung 4.2.4: Chromatkonzentrationen über die Zeit (Daten aus Simulation und Berechnungsversuch)

## 4.2.2 Interpretation der Ergebnisse

Die Simulation des Fließverhaltens bezieht sich auf die physikalischen und chemischen Vorgänge, die bei der Interaktion zwischen sechswertigem Chrom und der Bodenmatrix vor sich gehen und von außen nicht gemessen werden können. Die Simulation gibt Auskünfte über das Fließverhalten und die Verteilung des Chromats in der Bodensäule.

Die Daten, welche durch die Simulation des Fließverhaltens einer wässrigen Chrom-VI-Lösung ermittelt wurden, stimmen gut mit den experimentell beobachteten Daten überein, allerdings gibt es doch Abweichungen. Am deutlichsten wird dies aus der *Abbildung 4.2.4* ersichtlich, in der die experimentellen Daten mit den Daten aus der Simulation verglichen werden. Die maximalen Chromatkonzentrationen aus dem Versuch erreichen nicht jene Werte, welche von der Simulation ausgegeben werden. Laut Simulation müsste der Maximalwert von 1 g/L Chromat nach ca. 40 Stunden erreicht werden, allerdings werden im Experiment maximal 0,96 g/L erreicht. Das würde bedeuten, dass ein Teil des Chromats im Boden entweder adsorbiert oder umgewandelt wird. Dadurch würde ein Teil des sechswertigen Chroms aus der Bodenlösung entfernt.

In *Abbildung 4.2.3* sind die Verläufe der Konzentration am oberen und unteren Ende der Bodensäule dargestellt. Der unterschiedliche Verlauf spiegelt die Verzögerung wieder, welche die Lösung benötigt, um durch die Bodensäule zu fließen. Daraus wird ersichtlich, welchen Einfluss die Mächtigkeit der Bodenzone hat, welche von der Reduktionslösung durchströmt wird.

## 5 Zusammenfassung

In *Kapitel 4.1.2* hat sich gezeigt, dass die Chromatkonzentration in der Bodenlösung niedriger ist als in der aufgebracht Lösung. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Teil des sechswertigen Chroms vom Bodenmaterial adsorbiert bzw. zu dreiwertigem Chrom reduziert wird. Dieses Eigenreduktionspotential des Bodens hat einen erheblichen Einfluss auf die verfahrenstechnische Umsetzung dieses Sanierungsverfahrens und ist bei einem späteren Feldversuch für den betroffenen Boden zu ermitteln. Auch andere bodenspezifische Kennwerte wie zum Beispiel der Durchlässigkeitsbeiwert, die Schüttdichte, die Korngrößenverteilung, das Adsorptionsverhalten sowie die chemische Zusammensetzung müssen für den jeweiligen Boden ermittelt werden. Wie aus den Versuchen hervorgeht, erhöht das Chromat das Redoxpotential im Boden erheblich. Ziel einer Sanierung ist es, durch ein Reduktionsmittel das Redoxpotential soweit zu verringern, dass nur mehr dreiwertige Chromverbindungen stabil sind. Allerdings ist darauf zu achten, dass der pH-Wert nicht zu weit absinkt, um eine spätere Nachnutzung der sanierten Fläche zu gewährleisten. Darüber hinaus führt ein niedriger pH-Wert zu einer Mobilisierung der dreiwertigen Chrom-Ionen, welche dann in Form von Kationen in Lösung gehen.

Die Ergebnisse aus der nächsten Versuchsreihe, so wie sie in *Kapitel 4.1.2.2* dargestellt sind, repräsentieren das Reduktionsverhalten des ausgewählten Reduktionsmittels Eisenchlorid. Der Verlauf der Chromatkonzentration ist in allen drei Beregnungsversuchen ähnlich, nach einem steilen Anstieg bis hin zu einem Höchstwert kommt es zu einem etwas sanfteren Abfall bis unter die Nachweisgrenze von 0,03 mg/L. Dass die Chromatkonzentrationen trotz des Reduktionsmittels so hoch sind, erklärt sich durch die Verdrängung der Chromatlösung, durch die Beregnung mit dem Reduktionsmittel. Erst wenn das Reduktionsmittel die kontaminierten Bereiche durchströmt hat, kommt es zu einer Verringerung der Chromatkonzentrationen. Bis es zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms kommt, dauert es in etwa ein ausgetauschtes effektives Porenvolumen lang, also rund sechseinhalb Stunden. Nach zwei weiteren ausgetauschten effektiven Porenvolumina (ca. dreizehn Stunden), ist das sechswertige Chrom vollständig reduziert worden und in der Bodenlösung nicht mehr nachweisbar. Die gesamte Dauer für die Reduktion des Chromats in der 42 cm hohen Bodensäule, beträgt also knapp 20 Stunden. Die Geschwindigkeit der Reduktion hängt unter anderem von der Korngrößenverteilung, der Verdichtung des Bodens und dem damit verbundenen verfügbaren Porenvolumen, der Bodenfeuchtigkeit und dem Volumenstrom, mit der das Reduktionsmittel aufgebracht wird, ab. Werden die Chromat-Gehalte bei den jeweiligen Eisenchlorid-Konzentrationen verglichen, so fällt auf, dass mit steigender Konzentration des Reduktionsmittels, die maximalen Chromatkonzentrationen niedriger werden. Allerdings ist der Rückgang der maximalen Chromatkonzentration im Vergleich zur Steigerung der Eisenchlorid-Konzentration viel geringer. So ist die Eisenchlorid-Konzentration im zweiten Versuch dieser Versuchsreihe (54 mmol/L) doppelt so hoch als beim ersten Versuch (27 mmol/L), die maximale Chromatkonzentration ist hingegen von 980 mg/L, beim Beregnungsversuch mit 27 mmol/L, auf nur 940 mg/L, beim Beregnungsversuch mit 54 mmol/L, zurückgegangen. Daraus wird ersichtlich, dass die

Konzentration des Reduktionsmittels zwar einen Einfluss auf den Abbau des sechswertigen Chroms hat, aber nicht in dem Ausmaß, wie dies zu erwarten wäre. Die Eisenchlorid-Konzentration ist somit nicht der einzige Einflussfaktor beim Abbau des sechswertigen Chroms. Von der Qualität der Reduktion her betrachtet ist Eisenchlorid sehr gut als Reduktionsmittel geeignet, da es zu einer vollständigen Reduktion des sechswertigen Chroms kommt. Auch die Verringerung des Redoxpotentials wird durch Eisenchlorid erreicht. Was sich hingegen als problematisch gezeigt hat, ist die starke Erniedrigung des pH-Wertes auf 2, da ein niedriger pH-Wert zu einer Mobilisierung der dreiwertigen Chrom-Ionen führt, darüber hinaus kann ein derart niedriger pH-Wert zu Problemen bei der Nachnutzung des Standortes führen und macht einen Einsatz fraglich.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurden in erster Linie die Bedingungen innerhalb der Bodensäule verändert. Die Ergebnisse sind in *Kapitel 4.1.2.3* dargestellt und liefern weitere Erkenntnisse über das Reduktionsverhalten von Chromat mit Eisenchlorid. Im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchsreihen gibt es beim Verlauf des Chromatgehaltes zwei wesentliche Veränderungen: Zum einen ist der Anstieg der Chromatkonzentration in der Bodenlösung verzögert und beginnt erst nach einem ausgetauschten effektiven Porenvolumen. Dies war auch zu erwarten, da die untere Hälfte der Bodensäule kein Chromat enthielt und es so eine gewisse Zeit dauerte bis dieser Bereich durchströmt wurde. Die zweite Auffälligkeit sind die niedrigeren Höchstwerte der Chromatkonzentrationen. So werden in etwa nur zwei Drittel der maximal möglichen Chromkonzentrationen erreicht. Offensichtlich kommt es zu einer Reduktion des sechswertigen Chroms durch das Eisenchlorid, während es die nicht kontaminierten Bereiche durchströmt. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, denn dies bedeutet, dass die Mächtigkeit und die Beschaffenheit der Bodenzone unterhalb der kontaminierten Bereiche einen entscheidenden Einfluss auf die Reduktion haben. Umso länger der Weg ist, den das Reduktionsmittel zurücklegt bevor es auf einen Grundwasserleiter trifft, desto vollständiger ist die Reduktion des sechswertigen Chroms. Daraus lässt sich ableiten, dass die Mächtigkeit der durchströmten ungesättigten Bodenzone einen maßgeblichen Einfluss auf das Reduktionsverhalten hat. Bei einem späteren Einsatz des Reduktionsmittels im Feld sind also umfassende geophysikalische und chemische Untersuchungen des betroffenen Areals unabdingbar. Die starke Verringerung des pH-Wertes ist auch bei dieser Versuchsreihe zu beobachten und muss kritisch betrachtet werden. Die erwünschte Erniedrigung des Redoxpotentials tritt auch bei diesen Berechnungsversuchen auf.

Die Resultate der praktisch durchgeführten Berechnungsversuche stimmen gut mit den Ergebnissen aus der Simulation überein. Die Trends, die sich bei den Versuchsauswertungen gezeigt haben, wurden ebenfalls durch die Simulationen bestätigt, welche mit der Software HYDRUS-1D durchgeführt wurden. Denn bei den Simulationen wurde ersichtlich, dass die Eigenschaften der durchflossenen Bodenzone den weitaus größten Einfluss auf das Verhalten von wässrigen Lösungen in der ungesättigten Bodenzone haben. Auch wenn die durchgeführte Simulation gute Ergebnisse liefert, so liegt doch nie eine hundertprozentige Übereinstimmung vor, was wenig überrascht, da die komplexen

Vorgänge im Boden nie (oder nur mit erheblichen Aufwand) vollständig erfasst und nachgestellt werden können. Aus diesem Grund können Simulationen und Modellierungen praktisch durchgeführte Experimente im Labor oder im Felde nicht ersetzen. Allerdings sind solche Simulationen ein geeignetes Instrument, um die komplizierten Vorgänge im Boden abzuschätzen. Darüber hinaus können mit Hilfe von Software-Tools experimentelle Ergebnisse verifiziert werden.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Literatur

- [1] Schinner, F.; Sonnleitner, R.: Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik I – Grundlagen, Klima, Vegetation und Bodentyp. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1996. ISBN 3-540-61010-3.
- [2] Norm DIN ISO 11277:1998. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden – Verfahren mittels Siebung und Sedimentation.
- [3] Alloway, B. J.: Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen: Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. ISBN 3-540-62086-9.
- [4] Hölting, B.: Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie; 5. überarbeitete und erweiterte Auflage. Stuttgart: Enke, 1996.
- [5] Lewandowski, J.; Leitschuh, S.; Koß, V.: Schadstoffe im Boden – Eine Einführung in Analytik und Bewertung. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. ISBN 3-540-62643-3.
- [6] Guertin, J.; Jacobs, J. A.; Avakian, C., P.: Chromium(VI) Handbook. Boca Raton London New York Washington, D.C.: CRC Press, 2005. ISBN 1-56670-608-4.
- [7] Schinner, F.; Sonnleitner, R.: Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik IV – Anorganische Schadstoffe. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1997. ISBN 3-540-61027-8.
- [8] BGBl. II Nr. 304/2001: Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TWV).
- [9] Norm ÖNORM S 2088-1:2004: Altlasten – Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser.
- [10] Holzbecher, E.: Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie – Grundwasser und gesättigte Zone. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1996. ISBN 3-540-60516-9.

- [11] Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung: Das Verhalten von Stoffen in der ungesättigten Bodenzone – Eine Einführung mit Modellbeispielen des Transportes typischer Schadstoffe (CD-ROM), 2001. ISBN 3-87994-915-8.
- [12] Lege, T.; Kolditz, O.; Zielke, W.: Strömungs- und Transportmodellierung. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1996. ISBN 3-540-59140-0.
- [13] Selker, J. S.; Keller, K. C.; McCord, J. T.: Vadose Zone Processes. Boca Raton London New York Washington, D.C.: Lewis Publishers, 1999. ISBN 0-87371-953-0.
- [14] Atkins, P. W.; De Paula, J.: Physikalische Chemie, Vierte vollständig überarbeitete Auflage; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & CO. KGaA, 2006. ISBN 3-527-31546-2.
- [15] Genske, D.: Schadstoffausbreitung in geklüfteten Medien – Alternativen. Köln: Verlag Sven von Loga, 1996. ISBN 3-87361-251-8.
- [16] BGBl.1989/299. Bundesgesetz vom 07. Juni 1989 zur Finanzierung und Durchführung der Altlastensanierung (Altlastensanierungsgesetz).
- [17] James, B. R.: The Chromium File – Issue Nr. 8, University of Maryland 2002. International Chromium Development Association, <http://www.chromium-asoc.com>.
- [18] Hyman, M.; Dupont, R. R.: Groundwater and Soil Remediation – Process Design and Cost Estimating of Proven Technologies. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers, 2001. ISBN 0-7844-0427-5.
- [19] Altlastenforum Baden-Württemberg e.V., 2002. <http://www.iws.uni-stuttgart.de/Sonstiges/ALTLASTENFORUM/ns/news/reihe/heft07.html>.
- [20] ROS - Reverse osmosis Systems; <http://www.gesundheitswasser-osmose.de/src/umkehrosrose/trinkwasser,umkehrosrose.htm>; Stand 14.04. 2008.
- [21] Scheffer, F.: Lehrbuch der Bodenkunde; Heidelberg: Spektrum, 2002. ISBN 3-8374-1324-9.
- [22] Balthes, R.: Vorlesungsskript Ingenieurgeologie, Professur Grundbau/Wasserbau; Leipzig, 05.2004.
- [23] EDIN ISO 11277: Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden – Verfahren mittels Siebung und Sedimentation; Berlin: Beuth Verlag GmbH, 08.2002.

- [24] NORM DIN 18130: Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes; November 1989.
- [25] NORM ÖNORM B 4418: Proctorversuch; Oktober 1989.
- [26] Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden: Unterdrucksäulen-Anlage Uni Leoben – Bedienhandbuch; Dresden, 2006.
- [27] EG-Richtlinie 91/155/EWG: Merck Sicherheitsdatenblatt – Artikelbezeichnung 106335, Natriumdichromat-Dihydrat; Stand: 16.05.2004.
- [28] Merck KGaA: Chromat-Test zur Bestimmung von Chrom(VI) – Methodenbeschreibung; Darmstadt, 2005.
- [29] Merck KGaA: Eisen-Test zur Bestimmung von Eisen-Ionen – Methodenbeschreibung; Darmstadt, 2005.
- [30] Photometer (optische Messtechnik), <http://www.photometer.org>; Stand 25.05.2008.
- [31] Lactan – Chemikalien und Laborgeräte Vertriebsgesellschaft m.b.H. & KG – Funktionsbeschreibung Photometer; Graz, 2002.
- [32] Šimůnek, J.; van Genuchten, M. Th.; Šejna, M.: The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media - Version 3.0, Manual; Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2005.
- [33] Šimůnek, J.; van Genuchten, M. Th.; Šejna, M.: Code for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media; Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, 2005.
- [34] Hutchinson, J. M.; Seaman, J. C.; Aburime, S. A.; Radcliffe, D.E.: Chromate Transport and Retention in Variably Saturated Soil Columns. In: Soil Science Society of America: Vadose Zone Journal, Volume 2; Seiten 702-714 (2003). Madison USA.
- [35] Palmer, C. D.; Wittbrodt, P. R.: Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites; Environmental Health Perspectives, Vol. 92, 1991.

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

$\partial$	Partielle Ableitung
$\nabla$	Nabla-Operator
%	Prozent
§	Paragraph
°C	Grad Celsius
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
$\mu\text{m}$	Mikrometer
ALSAG	Altlastensanierungsgesetz
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
$\text{C}_2\text{H}_4$	Ethen
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Chinon
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Hydrochinon
$\text{CaHSO}_3$	Kalziummetabisulfit
$\text{CaS}_5$	Kalziumpolysulfid
Cd	Cadmium
$\text{CH}_4$	Methan
cm/h	Zentimeter pro Stunde
$\text{cm}^2/\text{h}$	Quadratzentimeter pro Stunde
$\text{cm}^3/\text{g}$	Kubikzentimeter pro Gramm
$\text{cm}^3/\text{h}$	Kubikzentimeter pro Stunde
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
Cr	Chrom (metallisch)
$\text{Cr}^{3+}$	Chromion (dreiwertig)
$\text{Cr}^{6+}$	Chromion (sechswertig)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Dichromat
$\text{CrO}_4^{2-}$	Chromat
Cu	Kupfer
d	Mittlere Korngrößendurchmesser
D	Bodendiffusion
d.h.	das heißt
Fe(II)	Zweiwertiges Eisen
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Eisen-III-Hydroxid
$\text{FeCl}_2$	Eisen-II-Chlorid
$\text{FeO} * \text{Cr}_2\text{O}_3$	Chromit
fG	Kies fein
fS	Sand fein

fU	Schluff fein
gG	Kies grob
gS	Sand grob
gU	Schluff grob
h	Wasserspiegelhöhe/Druckhöhe
H <sup>+</sup>	Wasserstoffion (Proton)
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
h <sub>c</sub>	Saugspannung
Hg	Quecksilber
IAE	Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik
J	Diffuser Fluss
K	Permeabilität
K <sub>D</sub>	Verteilungskoeffizient
k <sub>f</sub>	Freundlich-Verteilungskoeffizient
K <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert
kg/m <sup>3</sup>	Kilogramm pro Kubikmeter (Einheit der Dichte)
M	Mächtigkeit
m/s	Meter pro Sekunde
M <sup>2+</sup>	Metallion
mG	Kies mittel
mmol	Millimol
mmol/cm <sup>3</sup>	Millimol pro Kubikzentimeter
Mn(II)	Zweiwertiges Mangan
MOH <sup>+</sup>	Metallhydroxid-Ion
mS	Sand mittel
mS/cm	Millisiemens pro Zentimeter
mU	Schluff mittel
mV	Millivolt
n	Normalrichtung
N <sub>2</sub>	Stickstoff
N <sub>2</sub> O	Lachgas
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Natriumdichromat-Dihydrat
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Natriumdithionit
NaHSO <sub>3</sub>	Natriummetabisulfit
n <sub>f</sub>	Freundlich-Gleichgewichtskonstante
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Ni	Nickel
p <sub>atm</sub>	Atmosphärendruck
Pb	Blei
p <sub>c</sub>	Kapillardruck

Pe	Peclet-Zahl
pH-Wert	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
pK	Gleichgewichtskonstante
Q	Volumenstrom
R	Retardationsfaktor
S	Sättigung
SiO <sub>2</sub>	Siliziumoxid
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
t	Zeit
T	Ton
T <sub>m</sub>	Transmissivität
TWV	Trinkwasserverordnung
u	Porenwassergeschwindigkeit
v	Filter- oder Darcy-Geschwindigkeit
V <sub>ges</sub>	Gesamtvolumen
V <sub>p</sub>	Porenvolumens
X	Steine
x, y, z	Variable der Koordinatenachsen
z	Tiefe
z.B.	Zum Beispiel
Zn	Zink
β	Kompressibilität
η	Dynamische Viskosität
θ	Volumetrischer Wassergehalt
θ <sub>r</sub>	Residualsättigung
ν	Kinematische Viskosität
ρ	Dichte
ρ <sub>s</sub>	Rohdichte der Feststoffphase
φ	Porosität
ψ <sub>m</sub>	Matrixpotential
ψ <sub>o</sub>	Osmotische Potential
ψ <sub>p</sub>	Druckpotential
ψ <sub>z</sub>	Gravitationspotential

### 6.3 Tabellen

Tabelle 2.1.1: Korndurchmesser von Lockergesteinen [2] .....	6
Tabelle 2.1.2: Funktionelle Einteilung von Bodenproben nach dem Porenvolumen und der Korngröße [1, S. 87] .....	13
Tabelle 2.2.1: weltweite atmosphärische Chromemissionen [3, S. 191].....	19

Tabelle 2.2.2: Orientierungswerte für Chrom im Grundwasser [9, S. 19] .....	20
Tabelle 2.3.1: Sorptionsisothermen [12, S. 81] .....	37
Tabelle 4.1.1: Ergebnisse der Nasssiebung .....	83
Tabelle 4.1.2: Ergebnisse der Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes.....	86
Tabelle 4.1.3: Durchlässigkeitsbeiwerte für unterschiedliche Böden [11, S. 36].....	86
Tabelle 4.1.4: Porenvolumen und Feldkapazität des eingebauten Bodens .....	87
Tabelle 4.1.5: Beschreibung der Laborversuche (1) .....	88
Tabelle 4.1.6: Beschreibung der Laborversuche (2) .....	89

## 6.4 Abbildungen

Abbildung 2.1.1: Durchschnittliche Zusammensetzung der organischen Substanz im Boden nach [1, S. 22 - 31].....	8
Abbildung 2.1.2: Verteilung des Bodenwassers in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone [4, S. 441].....	11
Abbildung 2.3.1: Verteilung der Bodenwasserpotentiale im Gleichgewicht [11] .....	24
Abbildung 2.3.2: Hysteresekurve [11].....	28
Abbildung 2.3.3: Schematische Darstellung der Advektion [11].....	33
Abbildung 2.3.4: Einteilung der Dispersion nach der Größenordnung [11, Kap. 4.4.2].....	35
Abbildung 2.4.1: Einteilung der Membranverfahren nach der Porengröße [20].....	49
Abbildung 3.1.1: Kornverteilungskurvendiagramm [22].....	53
Abbildung 3.1.2: Proctortopf mit Aufsatzring.....	54
Abbildung 3.1.3: Proctortopf und Stahlstempel.....	54
Abbildung 3.1.4: Fallgewicht mit Stempel.....	55
Abbildung 3.1.5: Proctortopf mit verdichtetem Boden.....	55
Abbildung 3.1.6: Proctortopf mit fertig verdichtetem Boden .....	55
Abbildung 3.1.7: Einbau des Proctortopfes.....	56
Abbildung 3.1.8: Wasserdurchlässigkeits-zelle .....	56
Abbildung 3.1.9: Anschlüsse der Wasserdurchlässigkeitszelle .....	57
Abbildung 3.1.10: Fallrohre .....	58
Abbildung 3.1.11: Bodensäule und Verdichterapparatur.....	59
Abbildung 3.1.12: Unterdruck-Bodensäulenanlage des IAE .....	61
Abbildung 3.1.13: Schleusenbehälter und Messzelle.....	62
Abbildung 3.1.14: Bodensäule.....	63
Abbildung 3.1.15: SPS-Steuerung.....	65
Abbildung 3.1.16: Daten-Logger.....	65
Abbildung 3.1.17: Pumpe und Unterdruckregler .....	65
Abbildung 3.2.1: Graphische Oberfläche von HYDRUS-1D mit den Pre-Processing- und Post-Processing-Einheiten und dem Projektmanager [32, S. 228].....	73
Abbildung 3.2.2: Räumliche Diskretisierung im PROFILE-Modul [32, S. 238].....	74
Abbildung 3.2.3: Räumliche Verteilung der Bodenarten im PROFILE-Modul [32, S. 240].....	75
Abbildung 3.2.4: Pre-Processing-Einheiten [32, S. 228] .....	76

Abbildung 4.1.1: Kornsummenkurve des Bodens .....	84
Abbildung 4.1.2: Verteilungsdichte des Bodens.....	84
Abbildung 4.1.3: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 1 .....	90
Abbildung 4.1.4: Verlauf der Temperatur im Versuch Cr-VI-Verteilung.....	91
Abbildung 4.1.5: Verlauf des Matrixpotentials im Versuch Cr-VI-Verteilung.....	91
Abbildung 4.1.6: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 2 .....	92
Abbildung 4.1.7: Redoxpotential (Eh) und pH-Wert im Versuch 2.....	94
Abbildung 4.1.8: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 3 .....	95
Abbildung 4.1.9: Redoxpotential (Eh) und pH-Wert im Versuch 3.....	97
Abbildung 4.1.10: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 4 .....	98
Abbildung 4.1.11: Verlauf des Matrixpotentials im Versuch 4 .....	99
Abbildung 4.1.12: Redoxpotential und pH-Wert im Versuch 4 .....	100
Abbildung 4.1.13: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 5 .....	101
Abbildung 4.1.14: Redoxpotential und pH-Wert im Versuch 5 .....	102
Abbildung 4.1.15: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 6 .....	103
Abbildung 4.1.16: Redoxpotential und pH-Wert im Versuche 6 .....	104
Abbildung 4.1.17: Cr-VI Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 7 .....	105
Abbildung 4.1.18: Redoxpotential und pH-Wert im Versuche 7 .....	106
Abbildung 4.1.19: Fe-II Konzentration, Redoxpotential, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert des Versuches 8 .....	107
Abbildung 4.2.1: Anzahl der durchgeführten Iterationen .....	109
Abbildung 4.2.2: Lösungsfluss vs. Zeit .....	110
Abbildung 4.2.3: Konzentrationen vs. Zeit .....	111
Abbildung 4.2.4: Chromatkonzentrationen über die Zeit (Daten aus Simulation und Berechnungsversuch) .....	112

## 6.5 Formeln

Formel 2.3.1: Porosität .....	22
Formel 2.3.2: Sättigung .....	23
Formel 2.3.3: Filtergeschwindigkeit .....	24
Formel 2.3.4: Hydrostatischer Druck .....	25
Formel 2.3.5: Druckhöhe .....	25
Formel 2.3.6: Saugspannung .....	25
Formel 2.3.7: Durchlässigkeitsbeiwert .....	26

Formel 2.3.8: Darcy-Gesetz für poröse Medien .....	27
Formel 2.3.9: Darcy-Gesetz für die ungesättigte Zone .....	28
Formel 2.3.10: Kompressibilität .....	29
Formel 2.3.11: Richards-Gleichung .....	30
Formel 2.3.12: Richards-Gleichung (diffusionsabhängig) .....	30
Formel 2.3.13: Bodendiffusion.....	30
Formel 2.3.14: Neumann-Randbedingung.....	31
Formel 2.3.15: Peclet-Zahl .....	33
Formel 2.3.16: 1. Fick'sches Diffusionsgesetz .....	34
Formel 2.3.17: 2. Fick'sches Diffusionsgesetz .....	34
Formel 2.3.18: Advektiv-dispersive Transportgleichung.....	35
Formel 2.3.19: Retardationsfaktor .....	37
Formel 4.1.1: Durchlässigkeitsbeiwert bei variabler Temperatur.....	85
Formel 4.1.2: Durchlässigkeitsbeiwert .....	85

## Anhang A: Liste mit den Simulationsergebnissen

Welcome to HYDRUS-1D

Date: 24. 7. Time: 16:49:14

Units: L = cm , T = hours, M = mg

-----  
Time [T] 0.0000  
-----

Sub-region num. 1  
-----

Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.53241E+01	0.53241E+01
In-flow [L/T]	0.12666E-02	0.12666E-02
h Mean [L]	-0.30000E+02	-0.30000E+02
ConcVol [M/L2]	0.00000E+00	0.00000E+00
cMean [M/L3]	0.00000E+00	0.00000E+00
Top Flux [L/T]	-0.25167E-03	
Bot Flux [L/T]	-0.25167E-03	

-----  
-----

Time [T] 12.0000  
-----

Sub-region num. 1  
-----

Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02
In-flow [L/T]	-0.13991E-02	-0.13991E-02
h Mean [L]	-0.71241E+01	-0.71241E+01
ConcVol [M/L2]	0.75620E+01	0.75620E+01

cMean [M/L3]	0.69253E+00	0.69253E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66540E+00	
WatBalT [L]	0.33379E-05	
WatBalR [%]	0.000	
CncBalT [M]	0.81277E-02	
CncBalR [%]	0.097	

-----  
 -----  
 Time [T] 24.0000

-----  
 Sub-region num. 1

Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02
In-flow [L/T]	0.19367E-02	0.19367E-02
h Mean [L]	-0.71236E+01	-0.71236E+01
ConcVol [M/L2]	0.10389E+02	0.10389E+02
cMean [M/L3]	0.95755E+00	0.95755E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66206E+00	
WatBalT [L]	0.95367E-06	
WatBalR [%]	0.000	
CncBalT [M]	0.24525E-01	
CncBalR [%]	0.114	

-----  
 -----  
 Time [T] 36.0000

Sub-region num.	1	
-----		
Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02
In-flow [L/T]	0.14105E-02	0.14105E-02
h Mean [L]	-0.71241E+01	-0.71241E+01
ConcVol [M/L2]	0.10788E+02	0.10788E+02
cMean [M/L3]	0.99532E+00	0.99532E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66259E+00	
WatBalT [L]	0.47684E-06	
WatBalR [%]	0.000	
CncBalT [M]	0.27525E-01	
CncBalR [%]	0.074	
-----		
-----		
Time [T]	48.0000	
-----		

Sub-region num.	1	
-----		
Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02
In-flow [L/T]	0.22863E-02	0.22863E-02
h Mean [L]	-0.71242E+01	-0.71242E+01
ConcVol [M/L2]	0.10832E+02	0.10832E+02
cMean [M/L3]	0.99950E+00	0.99950E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66171E+00	
WatBalT [L]	0.47684E-06	

WatBalR [%]	0.000
CncBalT [M]	0.27870E-01
CncBalR [%]	0.053

-----

-----

Time [T] 60.0000

-----

Sub-region num. 1

-----

Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02
In-flow [L/T]	0.15710E-02	0.15710E-02
h Mean [L]	-0.71240E+01	-0.71240E+01
ConcVol [M/L2]	0.10837E+02	0.10837E+02
cMean [M/L3]	0.99994E+00	0.99994E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66243E+00	
WatBalT [L]	-0.95367E-06	
WatBalR [%]	0.000	
CncBalT [M]	0.27898E-01	
CncBalR [%]	0.041	

-----

-----

Time [T] 72.0000

-----

Sub-region num. 1

-----

Area [L]	0.42000E+02	0.42000E+02
W-volume [L]	0.10556E+02	0.10556E+02

In-flow [L/T]	0.11460E-02	0.11460E-02
h Mean [L]	-0.71238E+01	-0.71238E+01
ConcVol [M/L2]	0.10838E+02	0.10838E+02
cMean [M/L3]	0.99999E+00	0.99999E+00
Top Flux [L/T]	-0.66400E+00	
Bot Flux [L/T]	-0.66285E+00	
WatBalT [L]	0.95367E-06	
WatBalR [%]	0.000	
CncBalT [M]	0.27895E-01	
CncBalR [%]	0.033	

-----

Program parameters

=====

Max. iterations.....(MIT).....	100
No. of observations.....(NOBb).....	7

Soil hydraulic properties

=====

Residual moisture content.....(WCR).....	0.108
Saturated moisture content.....(WCS).....	0.332
First coefficient..... (ALPHA).....	0.145
Second coefficeint..... .(N).....	2.680
Saturated conductivity..... (CONDS).....	3852E+01
Pore conectivity factor..... (L).....	0.500

Solute transport parameters

=====

Bulk density.....	(RO).....	0.162E+04
-------------------	-----------	-----------

Longitudinal dispersivity.....	(DISP).....	0.400E+01
Type-1 adsorption sites fraction...	(FRAC).....	0.100E+01
Immobile water content.....	(THIMOB).....	0.000E+00
Diffusion in water.....	(DIFW).....	0.500E-01
Diffusion in gas.....	(DIFG).....	0.000E+00
First adsorption coefficient.....	(KD).....	0.100E-03
Second adsorption coefficient.....	(NU).....	0.000E+00
Third adsorption coefficient.....	(BETA).....	0.100E+01
Henry law constant.....	(HENRY).....	0.000E+00
First-order reaction (liquid).....	(SNKL1).....	0.000E+00
First-order reaction (solid).....	(SNKS1).....	0.000E+00
first-order reaction (gas).....	(SNKG1).....	0.000E+00
Chain first-order reaction (liquid).	(SNKL1` ).....	0.000E+00
Chain first-order reaction (solid)..	(SNKS1` ).....	0.000E+00
Chain first-order reaction (gas)....	(SNKG1` ).....	0.000E+00
Zero-order reaction (liquid).....	(SNKL0).....	0.000E+00
Zero-order reaction (solid).....	(SNKS0).....	0.000E+00
Zero-order reaction (gas).....	(SNKG0).....	0.000E+00
Mass-transfer coefficient.....	(ALPHA).....	0.000E+00

Parameter estimation with the 1. initial estimate

=====

Iteration	SSQ	CONDS	KD
0	0.2877D+00	0.3852E+01	0.1000E-03
1	0.3742D-01	0.5519E+01	0.2988E-04
2	0.1164D-01	0.8119E+01	0.1018E-04
3	0.1164D-01	0.8022E+01	0.9710E-05
4	0.1162D-01	0.8855E+01	0.1122E-04
5	0.1162D-01	0.5981E+01	0.4294E-05

6	0.1161D-01	0.5956E+01	0.4167E-05
7	0.1160D-01	0.5941E+01	0.4139E-05

Mass balance error in FE solution during final run was 0.0000 %

Correlation matrix

=====

1	2	
1	1.0000	
2	0.0397	1.0000

Non-linear least-squares analysis: final results

=====

95% Confidence limits

Variable	Value	S.E.Coeff.	Lower	Upper
CONDS	0.59407E+01	0.19102E+01	0.10307E+01	0.10851E+02
KD	0.41392E-05	0.18645E-05	-0.65346E-06	0.89318E-05

Contributions to the final objective function

Measurement Set 4: 0.1160E-01

RSQUARE for regression of predicted vs observed =0.99844

-----Observed & Fitted Quantity -----

Resi-

No	Time Position	Obs	Fitted	dual	Type
1	1.000	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	4 1
2	12.000	0.31000	0.29439	0.01561	4 1
3	24.000	0.86000	0.87949	-0.01949	4 1
4	36.000	0.95000	0.98614	-0.03614	4 1

5	48.000	0.96000		0.99874		-0.03874		4	1
6	64.000	0.94000		0.99988		-0.05988		4	1
7	72.000	0.94000		0.99972		-0.05972		4	1

Pressure	Log P	WC	Rel K	Log RK	Abs K	Log KA	Diffus	Log D
0.000E+00		0.3320	0.100E+01		0.594E+01			
0.141E+01	0.150	0.3300	0.863E+00	-0.064	0.513E+01	0.710	0.138E+04	3.140
0.168E+01	0.225	0.3289	0.819E+00	-0.087	0.487E+01	0.687	0.993E+03	2.997
0.200E+01	0.300	0.3271	0.763E+00	-0.118	0.453E+01	0.656	0.707E+03	2.849
0.237E+01	0.375	0.3243	0.692E+00	-0.160	0.411E+01	0.614	0.496E+03	2.695
0.282E+01	0.450	0.3201	0.606E+00	-0.217	0.360E+01	0.557	0.342E+03	2.534
0.335E+01	0.525	0.3138	0.506E+00	-0.295	0.301E+01	0.478	0.231E+03	2.364
0.398E+01	0.600	0.3048	0.397E+00	-0.401	0.236E+01	0.373	0.152E+03	2.183
0.473E+01	0.675	0.2924	0.288E+00	-0.541	0.171E+01	0.233	0.977E+02	1.990
0.562E+01	0.750	0.2762	0.189E+00	-0.724	0.112E+01	0.050	0.609E+02	1.785
0.668E+01	0.825	0.2569	0.111E+00	-0.953	0.662E+00	-0.179	0.369E+02	1.567
0.794E+01	0.900	0.2354	0.587E-01	-1.232	0.349E+00	-0.458	0.218E+02	1.338
0.944E+01	0.975	0.2136	0.278E-01	-1.556	0.165E+00	-0.782	0.126E+02	1.100
0.112E+02	1.050	0.1931	0.120E-01	-1.920	0.715E-01	-1.146	0.713E+01	0.853
0.133E+02	1.125	0.1750	0.485E-02	-2.315	0.288E-01	-1.541	0.399E+01	0.601
0.158E+02	1.200	0.1599	0.185E-02	-2.732	0.110E-01	-1.959	0.221E+01	0.345
0.188E+02	1.275	0.1478	0.682E-03	-3.166	0.405E-02	-2.393	0.122E+01	0.086
0.224E+02	1.350	0.1382	0.245E-03	-3.611	0.145E-02	-2.837	0.669E+00	-0.174
0.266E+02	1.425	0.1308	0.864E-04	-4.063	0.513E-03	-3.290	0.366E+00	-0.436
0.316E+02	1.500	0.1252	0.302E-04	-4.520	0.179E-03	-3.746	0.200E+00	-0.699
0.376E+02	1.575	0.1209	0.104E-04	-4.982	0.620E-04	-4.208	0.109E+00	-0.964
0.447E+02	1.650	0.1177	0.361E-05	-5.443	0.214E-04	-4.669	0.593E-01	-1.227
0.531E+02	1.725	0.1152	0.124E-05	-5.905	0.739E-05	-5.131	0.324E-01	-1.490
0.631E+02	1.800	0.1134	0.428E-06	-6.369	0.254E-05	-5.595	0.176E-01	-1.753

0.750E+02	1.875	0.1121	0.147E-06	-6.833	0.873E-06	-6.059	0.961E-02	-2.017
0.891E+02	1.950	0.1110	0.505E-07	-7.297	0.300E-06	-6.523	0.524E-02	-2.281
0.106E+03	2.025	0.1103	0.173E-07	-7.762	0.103E-06	-6.988	0.285E-02	-2.545
0.126E+03	2.100	0.1097	0.594E-08	-8.226	0.353E-07	-7.453	0.155E-02	-2.809
0.150E+03	2.175	0.1093	0.204E-08	-8.691	0.121E-07	-7.917	0.846E-03	-3.073
0.178E+03	2.250	0.1090	0.698E-09	-9.156	0.415E-08	-8.382	0.461E-03	-3.337
0.211E+03	2.325	0.1087	0.239E-09	-9.621	0.142E-08	-8.847	0.251E-03	-3.601
0.251E+03	2.400	0.1085	0.820E-10	-10.086	0.487E-09	-9.312	0.137E-03	-3.865
0.299E+03	2.475	0.1084	0.281E-10	-10.551	0.167E-09	-9.777	0.744E-04	-4.129
0.355E+03	2.550	0.1083	0.964E-11	-11.016	0.573E-10	-10.242	0.405E-04	-4.393
0.422E+03	2.625	0.1082	0.330E-11	-11.481	0.196E-10	-10.707	0.220E-04	-4.657
0.501E+03	2.700	0.1082	0.113E-11	-11.946	0.673E-11	-11.172	0.120E-04	-4.921
0.596E+03	2.775	0.1081	0.388E-12	-12.411	0.231E-11	-11.637	0.654E-05	-5.185
0.708E+03	2.850	0.1081	0.133E-12	-12.876	0.790E-12	-12.102	0.356E-05	-5.449
0.841E+03	2.925	0.1081	0.456E-13	-13.341	0.271E-12	-12.567	0.194E-05	-5.713
0.100E+04	3.000	0.1081	0.156E-13	-13.806	0.929E-13	-13.032	0.106E-05	-5.977
0.119E+04	3.075	0.1080	0.536E-14	-14.271	0.318E-13	-13.497	0.575E-06	-6.241
0.141E+04	3.150	0.1080	0.184E-14	-14.736	0.109E-13	-13.962	0.313E-06	-6.505
0.168E+04	3.225	0.1080	0.630E-15	-15.201	0.374E-14	-14.427	0.170E-06	-6.769
0.200E+04	3.300	0.1080	0.216E-15	-15.666	0.128E-14	-14.892	0.928E-07	-7.033
0.237E+04	3.375	0.1080	0.740E-16	-16.131	0.439E-15	-15.357	0.505E-07	-7.297

Real time [sec] 54.000000000000