



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Sorptionsdatenbank SODA

Datenbank zur
Bestandsaufnahme und
Bewertung geochemischer
Informationen zum Verhalten
von Abfallinhaltsstoffen im
Deckgebirge einer UTD/UTV



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Sorptionsdatenbank SODA

Datenbank zur
Bestandsaufnahme und
Bewertung geochemischer
Informationen zum Verhalten
von Abfallinhaltsstoffen im
Deckgebirge einer UTD/UTV

Thomas Brassler
Jörg Mönig
Claus Scherschel
Michael Veerhoff

Mai 2002

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Förderkennzeichen 02 C 0618 6 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH sowie ihren Projektpartnern Kemski und Partner, Beratende Geologen sowie Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bon durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

GRS - 182
ISBN 3-931995-50-X

Datenbank-Bezugsquellen

(Sorptionsdatenbank SODA, Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank ARBUS)

Eine ohne Installation laufende Demo-Version sowie unter MS-Access '97™ lauffähige Voll-Versionen der Datenbanken sind - sofern nicht diesem Bericht beiliegend - auf Anfrage von den Projektpartnern erhältlich:

Dr. Thomas Brassler, Dr. Jörg Mönig

GRS Braunschweig, Theodor-Heuss-Str. 4,
38122 Braunschweig
Tel. +49-(0)531-8012-202 (Mönig),
+49-(0)531-8012-238 (Brassler)
e-mail: bra@grs.de; moe@grs.de,
www.grs.de/geochemie/

Dr. Michael Veerhoff, Claus Scherschel

Kemski & Partner, Beratende Geologen,
Alte Heerstraße 1, 53121 Bonn
Tel. +49-(0)228-9629-243
e-mail: veerhoff@kkv-bonn.de;
www.kkv-bonn.de

Prof. Dr. Jean Thein

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Bonn, Geologisches Institut, Nußallee 8,
53115 Bonn
Tel. +49-(0)228-732-460
e-mail: jthein@uni-bonn.de;
www.geologie.uni-bonn.de

Deskriptoren:

Abfall, Datenbank, Deckgebirge, Langzeitsicherheit, Retardation, Schadstofftransport, Schwermetall, Sorption, Untertagedeponie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Problemstellung	2
1.3	Zielsetzung	4
2	Retardationsprozesse	7
2.1	Einleitung.....	7
2.2	Sorptionsreaktionen.....	7
2.3	Modelle zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen	10
2.3.1	Sorptionsisothermen.....	10
2.3.1.1	Henry-Isotherme (K_d -Konzept)	11
2.3.1.2	Freundlich-Isotherme.....	12
2.3.1.3	Langmuir-Isotherme.....	12
2.3.1.4	Toth Isotherme	13
2.3.1.5	Weitere Sorptionsisothermen.....	13
2.3.1.6	Zusammenfassung	13
2.3.2	Massenwirkungsgesetzmodelle	15
2.3.3	Kationenaustauschmodelle.....	15
2.3.4	Oberflächenkomplexmodelle	15
2.3.4.1	Grundlagen.....	15
2.3.4.2	Konstante-Kapazität-Modell.....	17
2.3.4.3	Diffuse-Layer-Modell.....	17
2.3.4.4	Stern-Modell	17
2.3.4.5	Triple-Layer-Model.....	17
2.3.4.6	Anwendung auf natürliche Systeme.....	18
2.3.5	Kinetische Sorptionsmodelle.....	19
2.3.6	Geochemische Programme	19

3	Sorptionsversuche	21
3.1	Allgemeine Versuchsbedingungen.....	21
3.2	Batchversuche (Schüttelversuche)	21
3.2.1	Batchversuche nach /PAA 97/	22
3.3	Diffusionsversuch	27
3.3.1	Diffusionsversuche nach /WAG 92/	30
3.3.1.1	Instationärer Diffusionsversuch.....	30
3.3.1.2	Stationäre Diffusion	31
3.3.2	Diffusionsversuche (Scheibenversuch) nach /PAA 97/.....	32
3.3.3	Diffusionszellenversuche nach /HIM 98/	33
3.4	Perkolationsversuche	36
3.4.1	Perkolationsversuch nach /WAG 92/.....	37
3.4.2	Perkolationsversuche nach /FRA 91/	37
4	Aufbau der Datenbank.....	39
4.1	Einführung in die Struktur der Datenbank	39
4.1.1	Aktuelle Struktur	39
4.1.2	Änderungen gegenüber früheren Versionen	41
4.1.3	Möglichkeiten und Grenzen der aktuellen Datenbankstruktur	42
4.2	Arbeiten mit der Datenbank	43
4.2.1	Die Benutzeroberfläche	43
4.2.2	Probenverwaltung.....	44
4.2.2.1	Anlegen einer neuen Probe	44
4.2.2.2	Angabe der Feststoffeigenschaften.....	46
4.2.2.3	Anlegen und Bearbeiten der Versuche	47
4.2.2.3.1	Einen neuen Versuch anlegen	47
4.2.2.3.2	Versuchsvarianten anlegen	48
4.2.2.3.3	Versuchsvarianten bearbeiten	49
4.2.2.3.4	Sorbenten bearbeiten	50
4.2.2.3.5	Auswertungsfunktion	51
4.2.2.4	Diagramme verwalten.....	54

4.2.3	Zusätzliche Funktionen	55
4.2.3.1	Benutzerdefinierte Abfragen	55
4.2.3.2	Standortverwaltung.....	57
4.2.3.3	Literaturverwaltung	58
4.3	Zukünftige Weiterentwicklungsmöglichkeiten.....	59
5	Datenbestand und Datenauswertung.....	63
5.1	Erfasste Daten.....	63
5.2	Beispielhafte Auswertungen	67
5.2.1	Einfluss der Salinität auf die Schwermetallsorption	67
5.2.2	Einfluss des pH-Wertes auf die Schwermetallsorption	70
5.2.3	Gesteins- und mineralabhängige Sorptionseigenschaften	74
5.2.4	Labormethoden-abhängige Sorptionskennwerte.....	84
6	ARBUS Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank	87
6.1	Einleitung.....	87
6.2	Zielsetzung	89
6.3	Aktualisierung der ARBUS-Datenbank.....	90
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	93
8	Abstract.....	95
9	Literatur.....	97
	Abbildungsverzeichnis.....	113
	Tabellenverzeichnis.....	116

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Untertagedeponien bzw. Endlager weisen im Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland einen bedeutenden Stellenwert auf. Das Konzept einer nicht rückholbaren und in der Nachbetriebsphase überwachungsfreien Endlagerung in tiefen geologischen Formationen wird für radioaktive Abfälle bereits seit Anfang der 60er Jahre verfolgt. Untertägige Entsorgung von chemisch-toxischen Abfällen wird seit der Inbetriebnahme der Untertagedeponie (UTD) Herfa-Neurode im Jahre 1972, heute für eine Reihe von Abfallarten in verschiedenen Bergwerken praktiziert, wobei der Begriff Entsorgung sowohl die Beseitigung in einer UTD als auch die Verwertung von Abfällen umfasst. Zur Zeit sind vier Untertagedeponien mit einem Deponie-Hohlraumvolumen von ca. 12 bis 15 Mio. m³ und einer Einlagerungskapazität von 350.000 t/a in Betrieb /STR 97/. Daneben nimmt die untertägige Verwertung (UTV) von Abfällen als Versatz im Bergbau eine wichtige Funktion beim Abbau von Lagerstätten wahr. Sie führt zur Reduktion zu beseitigender Abfallmengen und damit verbunden zu einer Entlastung vor allem von oberirdischen Deponien, zur Einsparung von Primärrohstoffen und nicht zuletzt zur Erhaltung und Schonung der Natur. Das Versatzkonzept von mineralischen Abfällen, die in großen Mengen und mit einer mehr oder weniger konstanten Qualität zur Verfügung stehen, bedeutet ferner, dass die in den Abfällen enthaltenen Stoffe aus dem anthropogenen Kreislauf in der Biosphäre in den Stoffkreislauf der Geosphäre zurückgeführt werden.

Im Rahmen der sicherheitstechnischen Bewertung eines Entsorgungskonzeptes sind aber - neben Anforderungen an einen sicheren Betrieb und einen ausreichenden Arbeitsschutz - der Schutz der Umwelt, der Lagerstätte und des Grundwassers zu gewährleisten. Dabei muss wegen des toxischen Potentials zahlreicher Abfälle eine Gefährdung der Biosphäre ausgeschlossen werden. Dies ist prinzipiell möglich, wenn

- Abfälle und deren Schadstoffausträge dauerhaft und nachsorgefrei von der Biosphäre ferngehalten werden (vollständiger Einschluss) oder
- Abfälle so eingebracht werden, dass keine schädliche Verunreinigung oder nachteilige Veränderung des Grundwassers gegenüber der geogenen Beschaffenheit eintritt (immissionsneutrale Ablagerung).

Dies bedeutet, dass die Nutzung von Grubenräumen zur Entsorgung von Abfällen so durchgeführt werden muss, dass von deren Inhaltsstoffen langfristig keine Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht. Eine potentielle Gefährdung dieser Schutzgüter stellt die Freisetzung von Schadstoffen aus Abfällen und deren Transport und Ausbreitung mit dem Grundwasser bis in die Biosphäre dar. Dies erfordert eine Auslegung von Entsorgungsräumen derart, dass durch ein ggf. auch gestaffeltes System von Barrieren eine wirksame Isolation der Schadstoffe von der Biosphäre gewährleistet wird.

1.2 Problemstellung

In jüngster Zeit wird nun das auch in der TA Abfall formulierte und der untertägigen Ablagerung zugrunde liegende Prinzip des vollständigen Einschlusses dahingehend relativiert, dass durch den untertägigen Einschluss von Abfällen der Eintritt von wasserlöslichen Schadstoffen in die Biosphäre unterdrückt oder zumindest auf einem (in der Biosphäre) immissionsneutralen Niveau gehalten wird /STR 97/. Eine Reihe von untersuchten Abfall- / Grundwassersystemen /MUE 97/ zeigt aber auch, dass die Anforderungen an eine immissionsneutrale Ablagerung zunächst für tiefe Grundwasserbereiche in vielen Fällen nicht eingehalten werden können. In derartigen Situationen können die geochemischen und geomechanischen Eigenschaften der überlagernden Deckgebirgsschichten aber als bedeutende Barrieren wirken und so letztendlich einen sicheren Schutz der Biosphäre gewährleisten.

Seit mehreren Jahrzehnten ist im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle weltweit eine Vielzahl von Forschungsinstituten mit der Frage der Rückhaltung von Radionukliden im Deckgebirge eines Endlagers beschäftigt. Eine wesentliche Basis für derartige Arbeiten in Deutschland stellen die »Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk« dar, die neben der Abfallform, der Verpackung, dem Versatz und der Endlagerformation auch dem Deckgebirge bzw. Nebengestein eine wesentliche Barrierefunktion zuweisen, um die Ausbreitung radioaktiver Stoffe ausreichend zu verhindern bzw. zu verzögern. Als ein Ergebnis dieser Arbeiten sind - neben einer Vielzahl von Einzelarbeiten und Berichten - auf internationaler Ebene insbesondere die Veröffentlichungen der OECD-NEA zu erwähnen (/NEA 96/, /TIC 89/), in Deutschland die »Bestandsaufnahme und Bewertung des Datenmaterials von geochemischen Experimenten sowie Zusammenstellung in Form einer Datenbank zur Verwendung bei der geochemischen Modellierung« /PET 95/.

Demgegenüber gibt es auf dem Gebiet der UTD / UTV von chemisch-toxischen Abfällen nur wenige adaptierbare experimentelle Arbeiten und vor allen Dingen keine den o. g. Publikationen vergleichbare Zusammenstellungen.

In den letzten Jahren ist im Zusammenhang mit dem Multibarrierenkonzept aus der oberirdischen Deponierung (/DÖR 87/, /DÖR 88/, /DÖR 93/, /STI 86/, /ROW 87/, /ROW 91/, /ROW 93/, /ROW 95/) die Kapazität des geochemischen Schadstoffrückhaltevermögens des Wirtsgesteins in der Umgebung von Versatzbergwerken (äußere geochemische Barriere) sowie des Versatzes selbst (innere geochemische Barriere) erkannt und qualitativ beschrieben worden (/JÄG 90/, /JÄG 91/, /BRA 91/, /THE 93/, /KLI 94/). In Anlehnung an die »Machbarkeitsstudie« zur *Eignung von Steinkohlebergwerken im rechtsrheinischen Ruhrkohlebezirk zur Untertageverbringung von Abfall- und Reststoffen* /JÄG 90/ konzentrierten sich die Untersuchungen zunächst auf die Anwendung geeigneter Versatz- und Deponierungsmethoden, später auch auf Fragen der Reststoffkonditionierung sowie der Wirksamkeit hydraulischer Barrieren im Umfeld von Versatzbereichen und Untertagedeponien.

Geochemische Prozesse als limitierende bzw. steuernde Faktoren bei der Schadstoffausbreitung im Gebirge wurden hingegen kaum wissenschaftlich bearbeitet. Derartige Untersuchungen beschränken sich im wesentlichen auf den Bereich der Reststoffentsorgung im Ruhrkarbon (/KLI 94a/, /KLI 94b/, /MÜL 94/, /PAA 97/, /THE 92/, /THE 93/). In diesem Zusammenhang konnte anhand umfangreicher Laborversuche sehr deutlich der Einfluss verschiedener Milieuparameter (pH, Eh, Temperatur, Druck, Zusammensetzung der Grundwässer (Salinität, Lösungsgenossen, Reaktionszeit)) auf das Auslaugungsverhalten von Versatzstoffen sowie auch auf das Schadstoffrückhaltevermögen des Wirtsgesteins aufgezeigt werden /KLI 94/. Arbeiten, die im Zusammenhang mit einem Verbundprojekt des BMBF *Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein* durchgeführt wurden (/ENG 98/, /OBE 95/, /PAA 97/, /THE 97/, /THE 98/, /VEE 96/, /WID 95/) erbrachten weitere Detailergebnisse zum milieu- und lithologieabhängigen Sorptionsverhalten sowie zur druckabhängigen Mobilisation von Schwermetallen unter Laborbedingungen.

Die Kenntnis der Prozesse, die in Laborversuchen (insbesondere in Langzeitversuchen) simuliert werden, kann wesentlich zu verbesserten Stofftransportmodellierun-

gen beitragen. Dies ist insbesondere bei den derzeit in Entwicklung befindlichen Programmcodes relevant, die in der Lage sind, chemische Reaktionen und deren Kinetik zu berücksichtigen. Dass bereits Schwierigkeiten beim Vergleich zwischen den Ergebnissen unterschiedlicher Laborversuche bestehen, macht die noch bestehenden Unsicherheiten bei einer Übertragung von Laborversuchen auf einen realen Standort deutlich.

Um im Sinne der TA Abfall eine umfassende Bewertung der potentiellen Umweltgefährdung einer untertägigen Abfallverbringung vornehmen zu können, ist deshalb eine wissenschaftlich begründete Zusammenstellung des diesbezüglichen Kenntnisstandes sowie eine Identifikation der vorhandenen Kenntnislücken dringend erforderlich.

1.3 Zielsetzung

Für den Langzeitsicherheitsnachweis untertägiger Abfallentsorgungsmaßnahmen ist die Bewertung einer möglichen Schadstoffausbreitung im geologischen Umfeld eines untertägigen Hohlraums von wesentlicher Bedeutung. Dabei wird der Stofftransport von den Austauschverhältnissen zwischen Fluiden und Feststoffen bestimmt. Da im Bereich der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzbergwerken bereits umfangreiche Studien und Kenntnisse zur Freisetzung, Migration und Sorption von Radionukliden unter Labor- und in-situ-Bedingungen vorliegen (/KIM 92/, /KIM 94a/, /KIM 94b/, /KIM 96/, /KLO 85/, /KOS 91/, /LIE 86/, /MEI 86/, /WAR 88/), über das Mobilisations- bzw. Retardationsverhalten von Schadstoffen chemisch-toxischer Abfälle aus Untertagedeponien bzw. Versatzbereichen vergleichsweise nur wenig bekannt (/BRA 91/, /HER 89/, /HER 96/, /HER 97/) ist, ist es wesentliches Ziel des Vorhabens gewesen, die in Literatur und Berichten veröffentlichten und bei den beteiligten Institutionen vorliegenden Ergebnisse geochemischer und für den Stofftransport in der Geosphäre (Deckgebirge) relevanter Experimente zusammenzustellen, zu bewerten und in einer Datenbank verfügbar zu machen.

Mit der Datenbank zur »Bestandsaufnahme und Bewertung geochemischer Informationen zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD / UTV« (Sorptiondatenbank SODA) sollte ein Instrumentarium zur Verfügung gestellt werden, das einen schnellen und spezifischen Zugriff auf entsprechendes und bereits

vorhandenes Datenmaterial erlaubt. Neben reinen Messwerten wie z. B. Sorptionskennwerten sollten auch Angaben zu den jeweiligen Versuchsparametern und Randbedingungen erfasst werden, um eine Prüfung der Dateneignung für den späteren Datenbanknutzer zu ermöglichen. Im Ergebnis werden Basisdaten für sicherheitsanalytische Modellrechnungen bereitgestellt, die Bewertungsmöglichkeiten für ein untertägliches Abfallverbringungssystem / -konzept nach Maßgabe der TA Abfall verbessert sowie die Notwendigkeit abfall- bzw. standortbezogener Untersuchungen reduziert.

2 Retardationsprozesse

2.1 Einleitung

Es gibt verschiedene Modellansätze, mit denen geochemische Reaktionen wie z. B. Redox-, Hydrolyse-, Komplexierungs-, Fällungs- und Sorptionsreaktionen sowie die Bildung von Kolloiden beschrieben werden können. Es sind dies sowohl mechanistische als auch empirische Modelle, die vereinfacht auch in Stofftransportmodellen implementiert sind. Die Bedingung für diese Vorgehensweise ist, dass damit die relevanten geochemischen Reaktionen einhüllend beschrieben werden, und zwar in der Form, dass die Freisetzung und Ausbreitung von Stoffen konservativ vorhergesagt wird. Um dies zu gewährleisten, müssen jedoch die Einzeleffekte möglichst genau bekannt und modellmäßig umgesetzt werden, um so die Konsequenzen der Einzelprozesse, die zur Mobilisation und Immobilisation von Schadstoffen führen, beurteilen zu können.

Aus verschiedenen Labor- und Feldbeobachtungen ist bekannt, dass der Transport von Stoffen im Vergleich zur Fließgeschwindigkeit des Wassers deutlich langsamer erfolgen kann. Die Prozesse, die zur Retardation führen, sind sowohl physikalische Vorgänge (Diffusion, Dispersion) als auch physikalisch-chemische Effekte (Sorption, Fällung). Im Folgenden werden die wesentlichen Sorptionsprozesse, sowie die Möglichkeiten Ihrer modellhaften Beschreibung dargestellt.

2.2 Sorptionsreaktionen

An der Grenzfläche Gestein / Wasser können Sorptionsprozesse die Stoffkonzentrationen in einer Lösung vermindern. Unter dem allgemeinen Begriff »Sorption« werden Adsorptions-, Absorptions- und Oberflächenfällungsreaktionen verstanden. Damit werden Prozesse beschrieben, bei denen ein gelöster Stoff durch einen anderen, mit ihm in Berührung stehenden Stoff (Sorbent) aufgenommen wird und damit zumindest zeitweise aus dem Transportmedium Grundwasser eliminiert wird.

Der Begriff »Adsorption« bezeichnet die Anlagerung eines Stoffes (gelöst oder gasförmig) an die Oberfläche eines anderen Stoffes. Je nach Bindungsart unterscheidet man zwischen kurz reichenden chemischen (kovalente Bindung, hydrophobe

Bindung, H-Brücken, sterische Orientierungswirkungen), van der Waals- und weiterreichenden elektrostatischen Kräften /MAT 90/. Unter »Absorption« versteht man die Einbindung eines Stoffes in das Innere eines Sorbenten, beispielsweise in die Kristallstruktur. Als Grenzgebiet zwischen Adsorption und Fällung beschreibt /BRÜ 81/ die Ausfällung von definierten Verbindungen an der Oberfläche eines Sorbenten. Grundsätzlich sind alle festen Stoffe zu Sorptionsprozessen befähigt. Wesentlich für die Sorptionsfähigkeit eines Stoffes ist die Größe seiner spezifischen Oberfläche sowie Art und Höhe seiner Ladung.

Von negativ geladenen Oberflächen werden bevorzugt Kationen sorbiert. Die negative Oberflächenladung kann zum einen durch isomorphen Ersatz im Kristallgitter oder durch Dissoziation von H^+ -Ionen funktioneller Oberflächengruppen entstehen. Weil der isomorphe Ersatz weitgehend pH-Wert-unabhängig ist, bezeichnet man diese Ladung als permanente Ladung. Sie tritt überwiegend in Schichtsilikaten auf. Im Gegensatz dazu ist die Ladung funktioneller Gruppen vom pH-Wert in der Lösung abhängig. Sie wird als variable Ladung bezeichnet und tritt insbesondere bei Fe- und Mn-Oxiden sowie bei Fe- und Mn-Hydroxiden auf. Diese Bindungspositionen können in Abhängigkeit vom pH-Wert positiv, neutral oder negativ geladen sein. Insbesondere bei höheren pH-Werten dominieren negative Ladungen an den Mineraloberflächen, so dass Kationen sorbiert werden können. Bei niedrigen pH-Werten lagern die funktionellen Gruppen ein zusätzliches Proton an, so dass bevorzugt Anionen sorbiert werden. Je nach Art des Sorbenten ist bei einem stoffspezifischen pH-Wert die Zahl der negativ und positiv geladenen Gruppen gleich groß (Ladungsnullpunkt, engl. point of zero charge, oder Isoelektrischer Punkt, IEP).

Die Adsorptionsstärke ist für die verschiedenen Ionen unterschiedlich. Bei Kationenaustauschvorgängen mit »unspezifischer Adsorption« nimmt im allgemeinen die Adsorptionsstärke der Ionen mit steigender Wertigkeit und sinkender Hydratationsenergie zu /SEF 92/. Stärker eintauschende Ionen können somit schwächer eintauschende desorbieren. Ionenaustauschprozesse werden durch elektrostatische Kräfte (Coulombkräfte) verursacht, deren Bindungsstärke gering ist.

Die wesentlich stärkere »spezifische Adsorption« wird durch hydroxilierte Oberflächen von Fe-, Al- und Mn-Oxiden oder an Rändern oder Bruchstellen von Tonmineralen nach Deprotonierung der OH^- -Gruppen hervorgerufen /DVW 88/.

Unabhängig davon können Kationen allerdings auch selektiv von verschiedenen Sorbenten sorbiert werden. Dabei kann die Bindung auch im Kristallgitter der Minerale erfolgen, so dass die sorbierten Kationen im Extremfall irreversibel festgelegt werden.

Potentielle mineralische Sorbenten im Umfeld von untertägigen Entsorgungsbereichen sind neben Tonmineralen im wesentlichen Fe- und Mn-Oxide, Fe- und Mn-Hydroxide, organische Substanz sowie Karbonate.

Es existieren verschiedene Modellansätze zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen, wobei diese allerdings ausnahmslos nicht in der Lage sind, die Vielfalt der Sorptionsreaktionen vollständig zu beschreiben.

Sorptionsprozesse werden von folgenden Parametern beeinflusst:

- Spurenelementkonzentrationen und -verteilung in den Eluaten (Ionen-Konkurrenz),
- hydrochemische Zusammensetzung bzw. Ionenstärke der Wässer,
- Reaktionszeit,
- Wasser- / Feststoffverhältnis,
- Korngrößenverteilung der Sorbenten bzw. Oberfläche pro Masseneinheit,
- anteilige Belegung des Sorbenten mit dem Sorbat,
- Druck,
- Temperatur,
- pH-Wert,
- Redox-Potential,
- Lithologische Zusammensetzung der Wirtsgesteine.

Die Kenntnis dieser Parameter und ihr Einfluss auf die Mobilisations- bzw. Immobilisationsprozesse sind für die Bewertung der Barrierewirkung und somit der Langzeitsicherheit von Endlagern bzw. Untertagedeponien (UTD / UTV) von entscheidender Bedeutung.

2.3 Modelle zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen

Grundsätzlich werden Sorptionsreaktionen entweder mit Hilfe empirischer Funktionen (K_d -Konzept, Freundlich-Isothermen) oder als mechanistische Modelle mit Hilfe unterschiedliche Modellansätze beschrieben (Oberflächenkomplexmodell etc.).

2.3.1 Sorptionsisothermen

Sorptionsisothermen beschreiben den funktionalen Zusammenhang zwischen gelöster und sorbierter Substanz im Gleichgewichtszustand bei konstanten Temperaturbedingungen und definierten Gesteins- / Wassersystemen, ohne direkte Informationen über die Art und den Mechanismus der Prozesse zu liefern. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass wirkliche Gleichgewichtsbedingungen, welche z. B. durch Diffusionsvorgänge ins Innere von Mineralkomponenten beeinflusst werden, erst nach sehr langen Kontaktzeiten von mehreren Wochen erreicht werden. Im allgemeinen werden Sorptionsisothermen bestimmt, indem Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen eines gelösten Stoffes zu definierten Mengen der Sorbenten gegeben und nach Einstellung eines stationären Zustandes die Restkonzentrationen (= Gleichgewichtskonzentrationen) in den Lösungen bestimmt werden.

Ein grundsätzlicher Nachteil der im folgenden beschriebenen Sorptionsisothermen aus Laborversuchen besteht darin, dass diese auf einer empirischer Grundlage basieren. Die Isothermen beschreiben somit das Sorptionsverhalten eines gelösten Stoffes nur unter den jeweils vorliegenden Versuchsbedingungen. Entsprechend kritisch und sorgsam müssen die Sorptionskennwerte behandelt werden. So genügt es nicht, wenn beispielsweise einer Gesteinseinheit ein pauschaler K_d -Wert für ein Sorbat zugeordnet wird. Vielmehr müssen die physikochemischen Bedingungen in der Geosphäre möglichst genau definiert werden. Aus diesem Grund ist es notwendig, neben den Sorptionskennwerten auch Detailinformationen zum Sorbenten und zu den jeweiligen Versuchsrandbedingungen möglichst vollständig in der Datenbank zu erfassen.

2.3.1.1 Henry-Isotherme (K_d -Konzept)

Einen linearen Zusammenhang zwischen sorbierter Menge je Stoffeinheit und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung gibt die Henry-Isotherme /HEN 03/ an:

$$C_a = K_d \cdot C \quad [1]$$

mit: C_a : sorbierte Menge pro Gesteinsmasse [mg/kg]
 K_d : Verteilungskoeffizient [L/kg], entspricht der Geradensteigung
 C : Konzentration in der Gleichgewichtslösung [mg/L]

Ein grundsätzlicher Nachteil des K_d -Konzeptes ist, dass dieses von einer linearen Beziehung zwischen sorbierter und gelöster Phase ausgeht. Dies würde bedeuten, dass die Sorptionsplätze energetisch gleich sind, was den Ergebnissen von zahlreichen Laborversuchen widerspricht. Aus diesem Grund gilt die Henry-Isotherme nur für sehr niedrige Konzentrationen. In diesem Bereich weisen auch andere empirische Isothermen einen annähernd linearen Verlauf auf (s. Abb. 2.1). In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, dass in natürlichen Systemen bestimmte Schadstoffe wie beispielsweise Radionuklide nicht zuletzt aufgrund von Löslichkeitsgrenzen häufig in so geringen Konzentrationen vorliegen, dass ihre Konzentration keinen Einfluss auf ihre Sorption hat /LIE 89/. Aufgrund möglicherweise erhöhter Schadstoffkonzentrationen im unmittelbaren Umfeld von deponierten Abfällen ist die Anwendung von K_d -Werten zur Beschreibung der Sorptionsvorgänge während der Migration der Schadstoffe zumindest im Nahbereich problematisch.

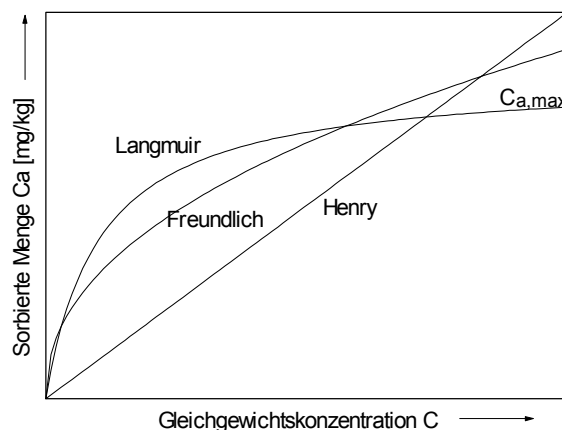


Abb. 2.1: Schematischer Verlauf verschiedener Sorptionsisothermen

2.3.1.2 Freundlich-Isotherme

Die nichtlineare Freundlich-Isotherme /FRE 09/ beschreibt die empirisch gewonnene Beziehung zwischen sorbierter Stoffmenge und Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach folgender Gleichung:

$$C_a = K_{Fr} \cdot C^{N_{Fr}} \quad [2]$$

mit: K_{Fr} [L/kg] und N_{Fr} [-] als stoffspezifische Konstanten der Freundlich-Isotherme.

Im Gegensatz zur Henry-Isotherme beschreibt die Freundlich-Isotherme einen mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration exponentiell abnehmenden sorbierten Anteil. Das bedeutet, mit fortschreitender Belegung der Sorptionsplätze wird eine weitere Sorption immer schwieriger, ohne dass ein Sorptions-Maximum erreicht wird. Die Darstellung der Freundlich-Isotherme im doppellogarithmischen Maßstab ergibt eine Gerade. Zu beachten ist, dass die aus Regressionsgeraden berechneten Konstanten nur für den untersuchten Konzentrationsbereich gelten /BED 93/. Bei sehr geringen Konzentrationen beträgt der Exponent N_{Fr} häufig ± 1 . In diesem Fall entspricht die Freundlich-Isotherme der Henry-Isotherme.

2.3.1.3 Langmuir-Isotherme

Die Langmuir-Isotherme /LAN 18/ ist wie die Henry-Isotherme aus den Gasgesetzen abgeleitet worden. Sie wurde nach der Vorstellung entwickelt, dass nur eine begrenzte Zahl an Sorptionsplätzen vorliegt. Falls diese belegt sind, können auch bei steigendem Angebot keine zusätzlichen Stoffe mehr sorbiert werden:

$$C_a = C_{a, \max} \cdot K \cdot \frac{C}{1 + K \cdot C} \quad [3]$$

mit: $C_{a, \max}$ Maximal sorbierbare Stoffmenge [mg/kg]
 K Konstante, Maß für die Bindungsenergie [L/mg]

Bei der Vielzahl der möglichen Bindungspositionen für die sorbierten chemischen Stoffe reihen sich häufig mehrere Langmuir-Ketten aneinander /MAT 90/. Die ganze Isotherme kann dann mit der Freundlich-Isotherme approximiert werden. Im Gegensatz

zu den rein empirischen Henry-, Freundlich- und Langmuir-Isothermen kann die Langmuirsche Adsorptionsisotherme als stark vereinfachtes Oberflächenkomplexmodell aufgefasst und aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitet werden.

2.3.1.4 Toth Isotherme

Auf empirischer Grundlage beschreibt die Toth-Isotherme ähnlich der Langmuir-Isotherme die Adsorption in monomolekularer Schicht an heterogenen Oberflächen /TOT 74/.

$$C_a = C_{a, \max} \cdot \frac{C}{(K_1 + C^{K_2})^{1/K_2}} \quad [4]$$

mit K_1 und K_2 ($0 < K_2 \leq 1$) als systemabhängigen Konstanten, wobei K_2 ein die Heterogenität beschreibender Parameter ist. Für eine homogene Oberfläche ($K_2=1$) geht die Toth-Isotherme mit $K_1=1/K$ in die Langmuir-Isotherme über /KOS 91/.

2.3.1.5 Weitere Sorptionsisothermen

Neben den oben näher beschriebenen Sorptionsisothermen sind weitere Isothermen für verschiedene Fragestellungen entwickelt und angewendet worden. Dazu gehören insbesondere die:

- Dubinin-Radushkevich-Isotherme und
- Frumkin-Isotherme,

die in dieser Zusammenstellung allerdings nicht weiter beschrieben werden.

2.3.1.6 Zusammenfassung

Die oben beschriebenen Isothermen haben ihre Eignung, die komplexen Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Festphase mit einem funktionalen Zusammenhang zu beschreiben, vielfach nachgewiesen. Dies gilt insbesondere für die Henry-Isotherme (K_d -Konzept) und die Freundlich-Isotherme, die wahrscheinlich am häufigsten für die

Beschreibung von Labor-Sorptionsversuchen angewendet werden. Das aus Sorptions-
experimenten ermittelte Sorptionsverhalten lässt sich somit mit einem einfachen
Ansatz häufig zufrieden stellend beschreiben, wobei zu beachten ist, dass die
Isothermen nur das Sorptionsverhalten im untersuchten physikochemischen System
widerspiegeln. Eine Interpolation auf andere Milieubedingungen ist nicht zulässig.
Darüber hinaus müssen bei Anwendung dieser Isothermen in Stofftransport-
rechnungen folgende Bedingungen erfüllt sein (siehe auch Abb. 2.2):

- Sorptionsgleichgewicht mit vollständiger Reversibilität,
- kein Sorptionsmaximum,
- konzentrationsunabhängiges Sorptionsverhalten im zu betrachtenden
Konzentrationsbereich bei dem K_d -Konzept,
- keine Fällungsreaktionen,
- die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes muss, gemessen an der
Transportgeschwindigkeit gelöster Stoffe, nahezu spontan erfolgen.

Falls diese Bedingungen nicht erfüllt werden, muss bei einer Anwendung nach-
gewiesen werden, dass das Sorptionsverhalten mit einem konservativem Ansatz
beschrieben wird. Dies gilt insbesondere für irreversible Sorptionsreaktionen an
Kolloiden, die aufgrund Ihrer Größe mobil sind.

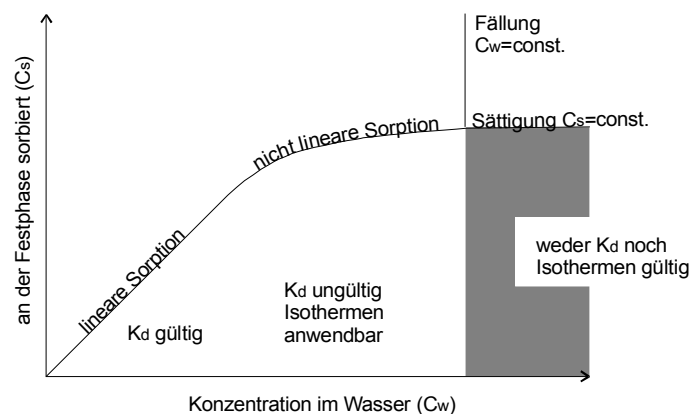


Abb. 2.2: Gültigkeitsgrenzen linearer und nicht-linearer Sorptionsisothermen

2.3.2 Massenwirkungsgesetzmodelle

Diese Modelle beschreiben die Sorption mittels eines chemischen Gleichgewichtes und dem entsprechenden Massenwirkungsgesetz (MWG). Das Massenwirkungsgesetz beschreibt dabei die quantitativen Verhältnisse bei Gleichgewichtsreaktionen durch einen mathematischen Ausdruck.

Im Gegensatz zu den Isothermenmodellen sind Modelle, die auf dem MWG beruhen, hinsichtlich ihrer physikochemischen Randbedingungen variabel und können somit auch in geochemische Rechenprogramme integriert werden. Da mit Hilfe des MWG chemische Gleichgewichte beschrieben werden, eignen sich diese Modelle nicht zur Beschreibung von irreversiblen Sorptionsreaktionen.

2.3.3 Kationenaustauschmodelle

Im Unterschied zu den nachfolgend beschriebenen Oberflächenkomplexmodellen vernachlässigen die Kationenaustauschmodelle freie Bindungspositionen. Die Metall-sorption geht somit einher mit der Desorption einer äquivalenten Menge anderer Ionen, die dann in Lösung gehen. Austauschreaktionen weisen folgende Merkmale auf:

- sie sind sehr schnell,
- sie sind reversibel,
- der Austausch ändert die Summe der Kationenladungen nicht,
- die Verteilung zweier Arten von Kationen, die sich entweder in Lösung befinden oder an der Festphase sorbiert sind, hängt von deren relativen Konzentrationen und ihrer Anziehung durch negativ geladenen Tonminerale und der organischen Substanz ab /WIL 95/.

2.3.4 Oberflächenkomplexmodelle

2.3.4.1 Grundlagen

Aus der Koordinationschemie stammen Oberflächenkomplexmodelle. Diese Modelle beschreiben das chemische Verhalten oberflächenständiger OH-Gruppen oxidischer

Stoffe unter einheitlichen Gesichtspunkten mit Gleichgewichtsreaktionen /GRA 90/. Oberflächenkomplexmodelle beschreiben Sorptionsreaktionen, indem die pH-abhängigen variablen Ladungen von Sorbentenoberflächen (i. w. Fe-Oxide und Fe-Hydroxide) mit Elektrolyten der Lösung unter Bildung eines Komplexes reagieren. Die Fixierung eines Metallions an der Oberfläche wird somit als Oberflächenkomplex des Metalls definiert. Oberflächenkomplexmodelle behandeln die Adsorbentenoberfläche somit als eine Schicht von Hydroxylgruppen.

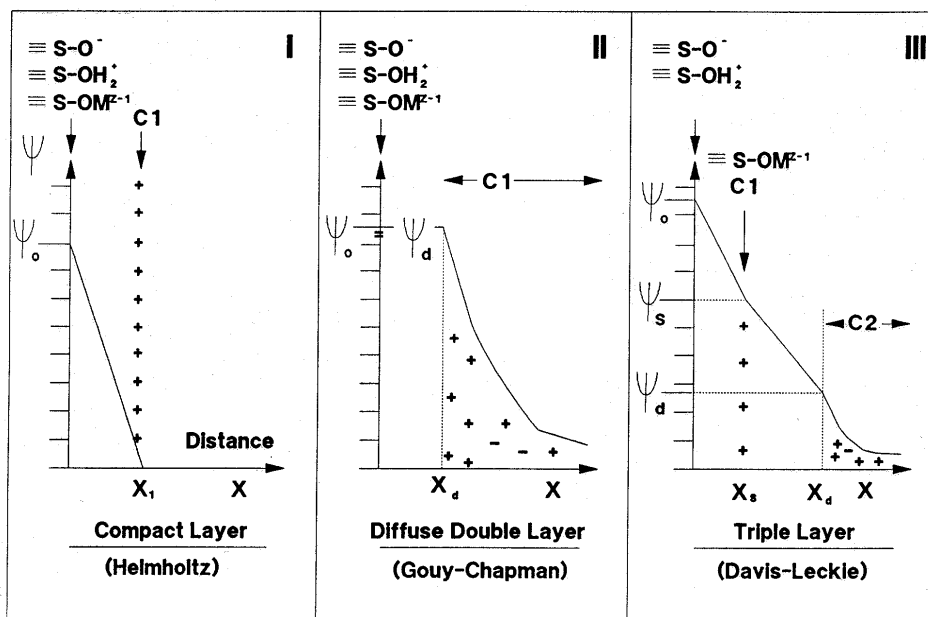


Abb. 2.3: Konzeptionelle Modelle zur Beschreibung von Oberflächenkomplexierungen (aus /REA 91/)

Im Oberflächenkomplexmodell werden Sorptionsreaktionen somit analog zu Komplexbildungsreaktionen in Lösungen betrachtet, mit dem Unterschied, dass die Adsorptionsreaktion einen elektrostatischen Energieterm beinhaltet, um die Interaktion zwischen dem geladenen Ion und der Oberflächenladung des Sorbenten zu berücksichtigen /SER 91/. In der Nähe von elektrisch geladenen Oberflächen wird eine Gegenladung in der Lösung aufgebaut, so dass sich Wassermoleküle entsprechend der Dipolladung orientieren /SIG 96/. Die Struktur sowie der Zusammenhang zwischen Ladung und Potential werden durch verschiedene Modelle beschrieben, wie das »Konstante-Kapazität-Modell«, das »Diffuse-Layer-Modell« und das »Triple-Layer-Modell«, die nachfolgend kurz dargestellt sind. Eine graphische Darstellung der Modell-

vorstellungen zeigt Abb. 2.3. Der Buchstabe S repräsentiert dabei Al, Fe, Mn, Si oder andere Atome.

2.3.4.2 Konstante-Kapazität-Modell

Das Konstante-Kapazität-Modell geht von der Annahme aus, dass das sorbierte Ion am Sorbent in einer einzigen Schicht mit dem selben Potenzial gebunden wird. Das Oberflächenpotenzial hängt linear von der Ladung der Oberfläche ab.

2.3.4.3 Diffuse-Layer-Modell

Wie das Konstante-Kapazität-Modell geht das Diffuse-Layer-Modell von der Annahme aus, dass Ionen nur an einer Oberfläche gebunden werden können. Das Oberflächenpotenzial wird beim Diffuse-Layer-Modell durch die elektrische Doppelschicht-Theorie nach Gouy-Chapman beschrieben.

2.3.4.4 Stern-Modell

Beim Stern-Modell werden die potenzialbestimmenden Ionen (H^+ , OH^-) der Sorbentenoberfläche zugewiesen und die adsorbierten Ionen einer Ebene, die als »innere Helmholtzschicht« (inner Helmholtz plane - IHP) bezeichnet wird. Es wird angenommen, dass das Potenzial an der IHP genauso groß ist, wie an der »äußeren Helmholtz-Schicht« (outer Helmholtz plane - OHP).

2.3.4.5 Triple-Layer-Model

Das Triple-Layer-Model definiert drei Oberflächen (s. Abb. 2.3) mit spezifischem Potenzial. Das Triple-Layer-Model kann als ein erweitertes Stern-Model aufgefasst werden, wobei im Triple-Layer-Model die Kapazität zwischen der inneren Helmholtz-Schicht und der äußeren Helmholtz-Schicht enthalten ist.

2.3.4.6 Anwendung auf natürliche Systeme

Für die Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen muss eine sehr genaue Charakterisierung des Sorbenten erfolgen. Diese Anforderung ist bereits bei einzelnen und reinen Oxiden sowie Silikaten sehr hoch. Je komplexer das System wird, d. h. bei der gleichzeitigen Betrachtung von verschiedenen reinen Mineralphasen oder aber bei Mischphasen, desto weniger ist diese Forderung einzuhalten.

Natürliche Systeme bestehen aus einer Vielzahl von Mineralen und Mischmineralen, die darüber hinaus häufig mit organischen und anorganischen Belegungen verunreinigt sind. Eine gängige Annäherung der Behandlung natürlicher Systeme ist, das natürliche System als eine lineare Kombination von reinen Phasen zu betrachten, so dass das natürliche System auf die primären Bestandteile reduziert wird. Die Kombination dieser Einzelwerte nach ihrem Anteil am Gestein soll dann das Verhalten des Gesamtsystems widerspiegeln.

Eine weitere Möglichkeit das Sorptionsverhalten natürlicher Systeme mittels Sorptionsreaktionen zu beschreiben, besteht darin, die mittleren Eigenschaften des Gesteins wie etwa die mittlere Oberfläche des Sorbenten oder die durchschnittliche Sorptionseigenschaft zu bestimmen.

Sowohl die Behandlung des Gesamtsystems als eine Vielzahl von Subsystemen als auch die Ermittlung von durchschnittlichen Gesteinskennwerten sind für die Anwendung des mechanistischen Oberflächenkomplexmodells problematisch. Gegen die erstgenannte Vorgehensweise spricht, dass die Einzelkomponenten nicht unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen. Interaktionen der Komponenten untereinander sind ebenso möglich wie die Beeinflussung der Sorption beispielsweise durch Konkurrenzreaktionen. Gegen die zweite Annäherung spricht, dass dadurch der mechanistische Charakter des Oberflächenkomplexmodells in Frage gestellt wird.

Trotz dieser kritischen Anmerkungen stellt das Oberflächenkomplexmodell z. Z. die eleganteste Methode dar, Sorptionsreaktionen mathematisch zu beschreiben. Es basiert auf theoretischen Grundlagen und berücksichtigt den Einfluss des pH-Wertes sowie der Zusammensetzung der Lösung (Ionenstärke, Speziesverteilung, Redoxpotential). Die mathematischen Formeln sind kompatibel mit denen von geochemischen Computercodes, so dass die Speziesberechnungen, Komplexierungs-

reaktionen, Löslichkeiten, Sorptions- und Desorptionsreaktionen etc. entsprechend den natürlichen Bedingungen simultan behandelt werden können.

Am Forschungszentrum Rossendorf erfolgt die Entwicklung einer mineralspezifischen Sorptionsdatenbank für Oberflächenkomplexierungsmodelle (FKZ 02 E 9471, Laufzeit bis 31.04.2003). Diese Datenbankanwendung stellt somit in gewisser Weise komplementäre Daten zu den in der Sorptionsdatenbank SODA gespeicherten Werten dar.

2.3.5 Kinetische Sorptionsmodelle

Sämtliche im Vorfeld besprochenen Sorptionsmodelle gehen von der Annahme aus, dass zwischen dem zu sorbierenden Stoff und dem Sorbenten ein Gleichgewicht besteht. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Sorptions- und Desorptionswerte in den seltensten Fällen gleich groß sind. Eine Demobilisation von sorbierten Spurenelementen gelingt häufig nur bei entsprechendem Desorptionsdruck. Versuche von /PAA 97/ zum Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Schwermetallen haben beispielsweise gezeigt, dass sorbierte Schwermetalle pH-Wert-abhängig weitgehend remobilisiert werden können, die Remobilisation jedoch erst bei niedrigeren pH-Werten stattfindet als die vorherige Sorption.

Die für die kinetische Modellierung notwendigen Zeitkonstanten können ebenso wie die thermodynamischen Modelleingangsdaten mittels Laborversuchen bestimmt werden, wobei für beide Systeme die Übertragbarkeit auf natürliche Verhältnisse fraglich ist. Kinetische Sorptionsmodelle sind insbesondere dann notwendig, wenn die Kontaktzeit zwischen Metall und Sorbent aufgrund schneller Grundwasserbewegungen kleiner ist, als dies für das Erreichen eines Gleichgewichtes notwendig wäre.

2.3.6 Geochemische Programme

Thermodynamische Modellansätze zur Beschreibung geochemischer Reaktionen lassen sich, wie eingangs erläutert, in hydro-geochemische Programme integrieren. Derzeit stehen eine Reihe von Programmen wie PHREEQC /PAR 95/, PHREDIT (Version 1.2), PHREEQCI /CHA 97/, PHREQGRF, PHAST-A 3D Reaction Transport Model dem Anwender zur Verfügung.

3 Sorptionsversuche

3.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Die Bestimmung der Sorptionskapazitäten bzw. der Retardation von Schadstoffen hängt maßgeblich von der Untersuchungsmethode ab. Da keine genormten Versuche existieren, werden verschiedene Versuchsansätze verwendet bzw. entwickelt. Neben Batchversuchen (Schüttelversuchen) werden auch Perkolationsversuche, Diffusionsversuche sowie Containerversuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Durch einen Vergleich der versuchsspezifischen Ergebnisse können wirksame Sorptionsprozesse sowie Bindungsmechanismen erkannt und damit die geochemischen Barrieren als Grundlage für belastbare Modellrechnungen zur Schadstoffausbreitung charakterisiert werden. In den nachfolgenden Kapiteln ist eine Auswahl an Sorptionsversuchen beschrieben, aus denen eine Vielzahl von Ergebnissen in die Datenbank eingeflossen ist.

3.2 Batchversuche (Schüttelversuche)

Um die Beziehung zwischen Sorbenten und dem in Lösung befindlichen Sorbat quantitativ zu beschreiben, werden häufig Batch- oder Schüttelversuche durchgeführt. Sofern sich bei der gewählten Versuchsdauer ein Verteilungsgleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einstellt, kann mit diesem Versuchsansatz auch die maximale Sorptionskapazität des Sorbenten gegenüber dem verwendeten Sorbat bestimmt werden.

Batchversuche haben den Vorteil des einfachen Aufbaus, einer kurzen Versuchsdauer, einer geringen Probenmenge sowie einer guten Reproduzierbarkeit. In relativ kurzen Zeiträumen kann mit diesen Laborverfahren der Einfluss verschiedener Parameter-Variationen wie Korngröße (reaktive Oberfläche), Sorbatkonzentration der Angebots-Lösung, Lösungs-Feststoff-Verhältnis, pH-Wert, Lösungsmittel, Reaktionszeit, Temperatur u. a. untersucht werden. Insbesondere für die Planung mittel- und langfristiger Perkolationsversuche (Säulenversuche), von Diffusionsversuchen sowie Containerversuchen sind Ergebnisse orientierender Batchversuche unerlässlich. Dem stehen jedoch zahlreiche Nachteile gegenüber: Bei Batchversuchen ist der natürliche Gesteinsverband der Proben gestört und die reaktiven Oberflächen sind aufgrund der Zerkleinerung sehr groß. Einige Reaktionen, wie z. B. Fällungen an der

Kornoberfläche, können unter Umständen wegen der mechanischen Beanspruchung durch das Schütteln erst gar nicht stattfinden.

3.2.1 Batchversuche nach /PAA 97/

Von /PAA 97/ wurden Batchversuche nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Zum einen wurden definierte Mengen von Sorbenten mit unterschiedlich konzentrierten schwermetall-dotierten Wässern vermischt. Nach einer Versuchszeit zwischen einem und 25 Tagen wurden die Proben zentrifugiert, dekantiert, filtriert und die zu Beginn des Versuches zugefügten Schwermetalle analysiert (Gleichgewichtskonzentration, Abb. 3.1). Diese Versuchsanordnung eignet sich insbesondere für die rasche Ermittlung von sorptionsbeeinflussenden Faktoren sowie für die Bestimmung von Sorptionsisothermen.

Für die Betrachtung von zeitabhängigen Sorptionsprozessen und für die Bestimmung sorptionsbeeinflussender Faktoren (z. B. Versuche unter O₂-freier Atmosphäre) ist es häufig ausreichend und versuchstechnisch einfacher, eine größere Menge Gesteinsmaterial mit einer entsprechenden Menge an schwermetall-dotiertem Wasser zu vermischen, so dass eine Mehrfachbeprobung aus einem Probengefäß stattfinden kann (Abb. 3.2)

Die Proben wurden einmal täglich geschüttelt. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Schütteln hat dies den Vorteil, dass eine ständige Kornzerkleinerung und damit eine mögliche fortlaufende Änderung der Sorptionskapazität unterbleibt. Aufgrund der relativ langen Versuchsdauer, meist zwei oder drei Wochen, ist nach dieser Methode eine gute Durchmischung gewährleistet, zudem nach /ISE 85/ die Schüttelart keinen signifikanten Einfluß auf die Sorptionswerte ausübt. Nur während der pH-Wert-abhängigen Sorptionsversuche wurden die Proben wegen der kontinuierlichen pH-Wert-Messungen und entsprechender pH-Wert-Einstellungen auf einem Horizontalschüttler ständig bewegt.

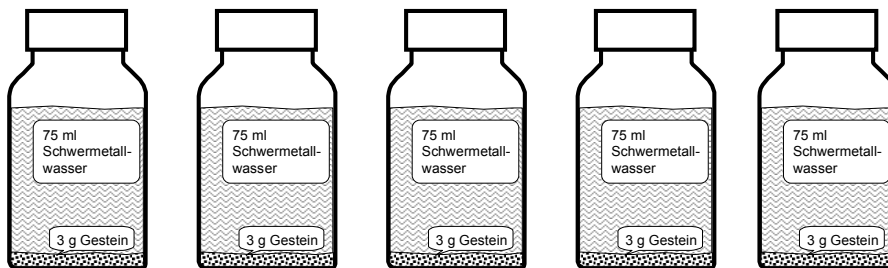
Die Batchversuche wurden einheitlich mit einem Lösungs-Feststoff-Verhältnis (LF-Verhältnis) von 25 durchgeführt (bei Einfachbeprobungsversuchen 3 g Gestein mit 75 ml Lösung, bei Mehrfachbeprobungsversuchen 10 g Gestein mit 250 ml Lösung). Dieses Verhältnis hat sich im Laufe der Versuche bewährt, da einerseits noch eine

gute Durchmischung von der Reaktionslösung stattfindet, andererseits eine sehr geringe Probeneinwaage eine entsprechend größere Fehlerquelle bei der Berechnung von Sorptionskapazitäten zur Folge haben kann.

Versuchsbeginn: Schwermetalllösungen mit steigenden Konzentrationen

1. Konz. [mg/l]		2. Konz. [mg/l]		3. Konz. [mg/l]		4. Konz. [mg/l]		5. Konz. [mg/l]	
Pb 0,5	Zn 2	Pb 2,5	Zn 10	Pb 12,5	Zn 50	Pb 62,5	Zn 250	Pb 312,5	Zn 1250
Cd 1	Hg 0,05	Cd 5	Hg 0,25	Cd 25	Hg 1,25	Cd 125	Hg 6,25	Cd 625	Hg 31,25

14 Tage ein mal täglich schütteln



Versuchsende: Analyse der Schwermetallkonzentrationen

1. Konz. [mg/l]		2. Konz. [mg/l]		3. Konz. [mg/l]		4. Konz. [mg/l]		5. Konz. [mg/l]	
Pb 0,02	Zn 0,2	Pb 0,1	Zn 3	Pb 2	Zn 25	Pb 10	Zn 180	Pb 100	Zn 1100
Cd 0,6	Hg 0,01	Cd 3,5	Hg 0,08	Cd 21	Hg 0,65	Cd 115	Hg 4	Cd 605	Hg 25



Berechnung und graphische Darstellung der sorbierten Mengen je kg Gestein

Ermittlung von Sorptionsisothermen durch Regression

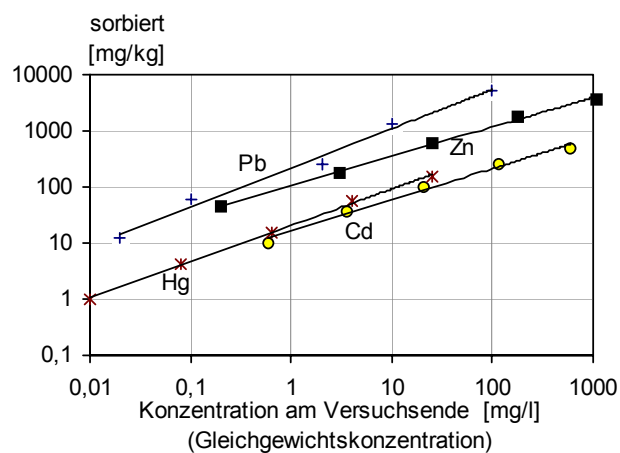


Abb. 3.1: Schematische Vorgehensweise bei der Durchführung von Batchversuchen zur Ermittlung von Sorptionsisothermen

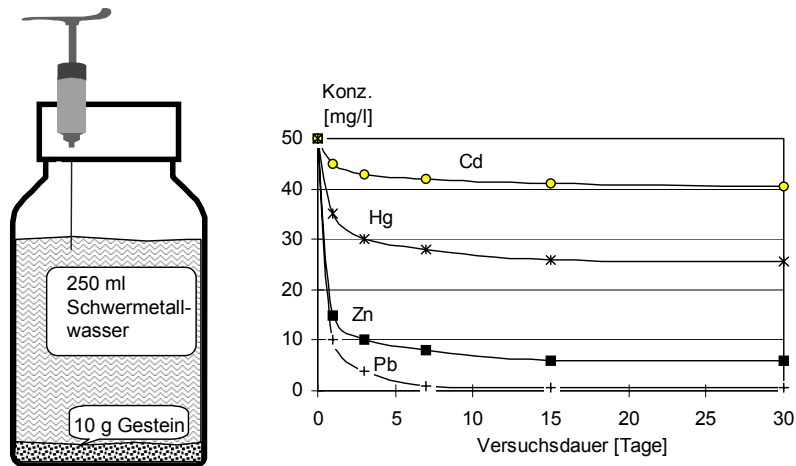


Abb. 3.2: Schematische Vorgehensweise bei der Durchführung von Batchversuchen bei Mehrfachbeprobungen

Bei der Durchführung von Batchversuchen mit Mehrfachbeprobung wird die Probe einmal täglich geschüttelt. Die entnommenen Probenmengen sollten möglichst klein sein, damit das Lösungs-/ Feststoffverhältnis möglichst gleich bleibt. Die aus den Beprobungen resultierende Schwermetallentnahme muss bei der Berechnung der sorbierten Mengen rechnerisch korrigiert werden (Abb. 3.2)

Bei hohen LF-Verhältnissen treten Wechselwirkungsreaktionen zwischen den Sorbenten in geringerem Maße auf als bei niedrigen LF-Verhältnissen. Die Aktivität der Sorbenten ist bei niedrigen LF-Verhältnissen entsprechend geringer, so dass die Sorptionskapazität vermindert wird. Gründe für die verminderte Aktivität bei niedrigen LF-Verhältnissen können die verstärkte mechanische Beanspruchung der Sorbentenoberflächen oder aber elektrostatische Wechselwirkungen sein. Aufgrund dieser Überlegungen ist auch bei den durchgeführten Versuchen bei höheren LF-Verhältnissen von einer Zunahme der Sorptionskapazitäten auszugehen. Für vergleichende Untersuchungen muss daher immer ein mehr oder weniger einheitliches LF-Verhältnis gewählt werden.

Im Vergleich zu in-situ-Bedingungen ist das gewählte LF-Verhältnis von 25 deutlich erhöht, so dass neben den oben genannten Einschränkungen möglicherweise auch aus diesem Grund zu hohe Sorptionskapazitäten aus Batchversuchen bestimmt werden.

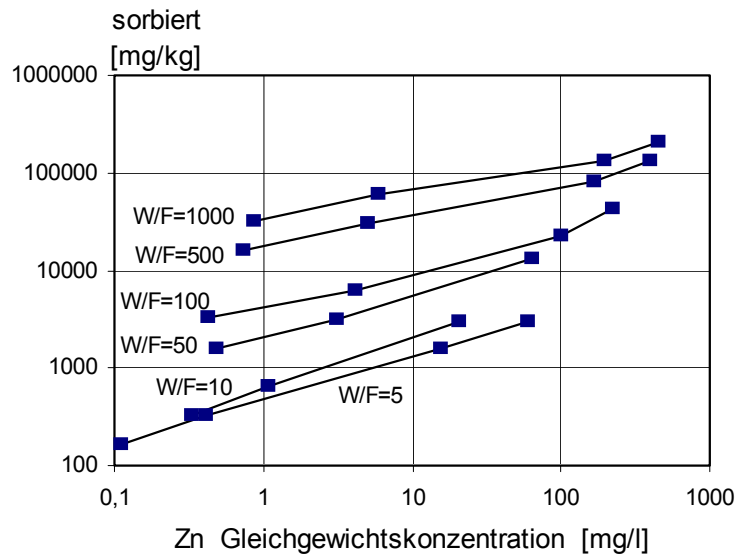


Abb. 3.3: Zink-Sorptions-Isothermen in Abhängigkeit vom LF-Verhältnis (= W/F) an einem illitisch-smektitischen Tonmergel

In Abb. 3.3 sind Sorptionsisothermen für Zink bei verschiedenen LF-Verhältnissen dargestellt (abgeändert aus /WAG 82/). Wie aus der Abbildung deutlich wird, nimmt bei identischer Gleichgewichtskonzentration die sorbierte Menge mit steigendem LF-Verhältnis deutlich zu. Bei einem LF-Verhältnis von 1000 ist der ermittelte K_{Fr} -Wert von Zink beispielsweise fast 100 mal größer als bei einem W/F-Verhältnis von 5. Diesen Effekt erklärt /LAS 79/ durch freigesetzte, wasserlösliche Bestandteile aus den adsorbierenden Materialien, die in der Batchlösung die Adsorption negativ beeinflussen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Batchversuchen wurden allerdings meist hochkonzentrierte Salzlösungen verwendet, so dass sich dieser Effekt nicht auf die Adsorption auswirken dürfte.

Mit der oben beschriebenen Labormethode wurden folgende sorptionsbeeinflussende Faktoren untersucht:

- Korngröße,
- Lösungsmittel (Lösungszusammensetzung, Salinität),
- Lösungsgenossen und Komplexbildner (Konkurrenzverhalten verschiedener Sorbate),
- pH-Wert,

- Temperatur, Redoxmilieu, Sauerstoffsättigung,
- Lithologie.

Um den Einfluss von Oxidationsreaktionen (z. B. Sideritoxidation) auf die Sorption zu quantifizieren, wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Parallel dazu wurden Sorptionsversuche in den gleichen Versuchsgefäßen ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Aus einem Vergleich der Ergebnisse kann somit der Einfluss der Eisenhydroxidneubildung auf die Sorption von Schwermetallen ermittelt werden.

Abb. 3.4 zeigt den Versuchsaufbau. Die Mischung aus Schwermetallsalzlösung und Gesteinspulver wurde in Gaswaschflaschen etwa 30 min lang mit einer Gasmischung aus 99 % N₂ (Qualität 5.0) und 1 % CO₂ (Qualität 4.6) durchströmt. Bei Vorversuchen konnte nach dieser Zeit kein O₂ mehr in der Lösung nachgewiesen werden. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden Gefäße offen unter Stickstoffatmosphäre in einem Schutzgas-Glaskasten mit N₂ durchströmt und anschließend in dem Kasten verschlossen. Der O₂-Gehalt in der Box betrug etwa 1 %. Die in der Luft im Lösungsüberstand enthaltene geringe O₂-Menge von 1 % reichte allerdings ebenfalls aus, um Oxidationsreaktionen hervorzurufen.

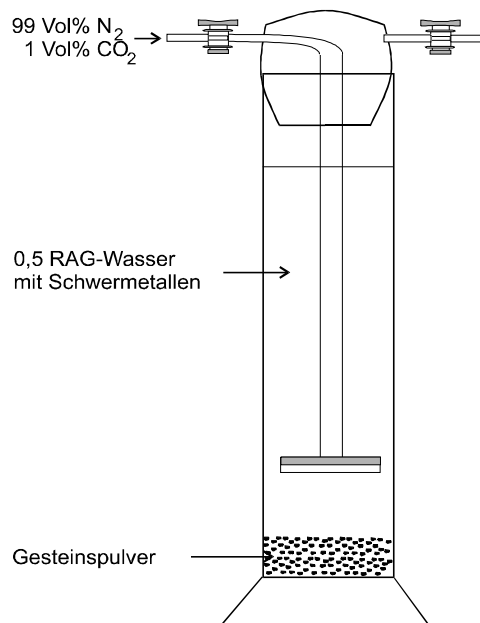


Abb. 3.4: Aufbau der Versuche unter sauerstofffreier Atmosphäre

3.3 Diffusionsversuch

Diffusionsversuche simulieren die Verlagerung eines gelösten Stoffes infolge eines Konzentrationsgradienten und ohne Einwirkung eines hydraulischen Druckgefälles in kleinem Maßstab.

Grundsätzlich kann man Diffusionskoeffizienten mit zwei verschiedenen Methoden ermitteln. Bei den klassischen Diffusionszellenversuchen wird ein diffusiver Massenfluss von Stoffen aus einer inaktiven Vorratszelle durch eine Gesteinsscheibe mit einer Dicke von bis zu wenigen cm /FRI 93/ in eine angrenzende aktive Messzelle gemessen (Abb. 3.5, oben). Die sich mit der Zeit in der aktiven Messzelle einstellenden Konzentrationen können hierbei im Vergleich zur Konzentration in der inaktiven Vorratszelle vernachlässigt werden. Nach einer instationären Konzentrationsentwicklung innerhalb der aktiven Messzelle zu Beginn des Versuches verlaufen der diffusive Massenfluss und somit auch der Konzentrationsanstieg in der aktiven Messzelle gegen Ende quasi stationär.

Bei einem zweiten Ansatz wird die zeitabhängige Massenaufnahme (z. B. von Schwermetallen) durch einen Gesteinskörper gemessen. Zu Beginn des Versuches sind die Schwermetalle in der Vorratslösung mit begrenztem Volumen gelöst. Im Verlauf des Versuches diffundieren die Schwermetalle in das Innere des Gesteinskörpers.

Da die Diffusion in einem Gestein generell von Sorptionsvorgängen begleitet wird, wird die auftretende Diffusion in Form eines apparenten Diffusionskoeffizienten (D_{app}) ausgedrückt. Durch den Vergleich des apparenten Diffusionskoeffizienten mit dem Diffusionskoeffizienten in freier Lösung D_0 , lässt sich die Sorptionskapazität, bei bekanntem Tortuositätstaktor, bestimmen. Zur Ermittlung des apparenten Diffusionskoeffizienten einerseits und der Tortuosität andererseits können prinzipiell zwei Versuchsvarianten durchgeführt werden (Abb. 3.5):

- a) Diffusion im *stationären* Zustand, bei welcher die Ausgangskonzentration der aktiven Kammer durch ständige Erneuerung der Lösung konstant gehalten wird,
- b) Diffusion im *instationären* Zustand, bei welcher die Konzentration der Schadstofflösung in der aktiven Kammer mit der Zeit abnimmt.

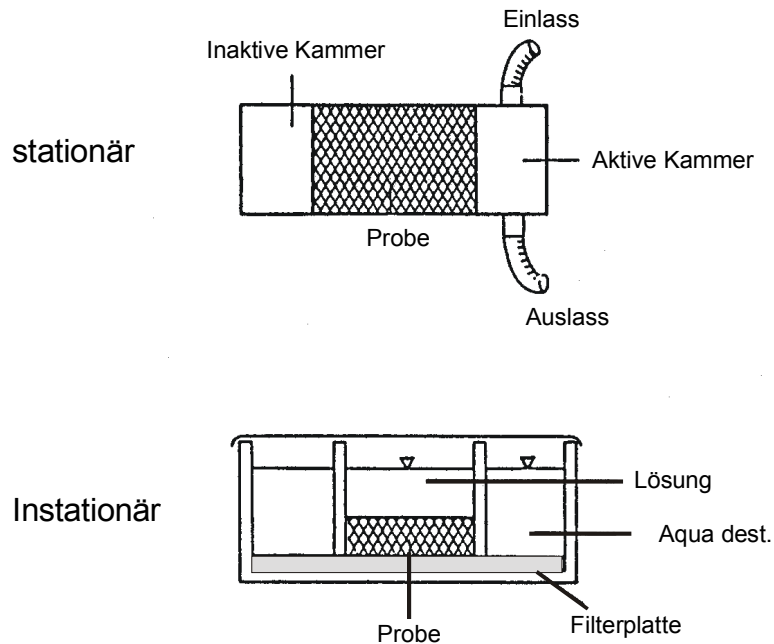


Abb. 3.5: Schematische Anordnung der Diffusionsversuche (mod. nach /WAG 92/)

Zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten existieren eine Reihe von Versuchsanordnungen. Auf die Auswertung sowie die mathematische Herleitung der Auswerteverfahren von Diffusionsversuchen wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Hier sei auf die zahlreichen experimentellen Arbeiten von /CRO 84/, /GIL 84/, /ROW 88/), /WAG 92/, /PAA 97/, /ROE 97/, /HIM 98/ u. a. sowie auf die grundlegenden Veröffentlichungen über Diffusion von /CAR 59/, /JOS 72/ und /CRA 75/ verwiesen.

Beim Diffusionsversuch mit der Ein-Kammer-Anordnung ist eine Seite des Probenzylinders unmittelbar an der Probe abgedichtet (Abb. 3.6). Auf der anderen Seite des Probenzylinders befindet sich eine Lösungskammer. Es findet entweder eine Diffusion aus einer Tracer-Lösung in die Probe statt (in-diffusion; z. B. /LAI 68/, /ROW 88/, /BAR 89/), oder, falls der Tracer der Probe beigemischt wurde, eine Diffusion aus der Probe in die tracerfreie Lösung (out-diffusion; z. B. /BRR 81/, /BAR 90/).

Daneben gibt es Versuchsanordnungen ohne Lösungsbehälter, wie die »Halbzellen-Methode«, und die »Methode der Tracer-Injektion« in der Probenzylindermitte. Bei letzterer Methode erfolgt eine Tracer-Zugabe durch Einbringen einer sehr dünnen, mit dem Tracer imprägnierten Probenscheibe oder eines Filterpapiers zwischen zwei unbelastete Probenzylinderhälften. Solche Versuche wurden z. B. von /TOR 85/

durchgeführt. Bei der Halbzellen-Methode werden zwei Probenzylinderhälften in Kontakt gebracht, von denen die eine den Tracer enthält, die andere tracerfrei ist. Beispiele für diese Versuchsanordnung finden sich in /PHI 64/, /VSC 66a/, VSC 66b/, /LIG 74/ sowie /GIL 84/. Einen Methodenvergleich zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in Lockersedimenten gibt /KLO 90/. Einen guten Überblick über die labormäßige Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in tonigen Deponieabdichtungen findet man in /SHA 91/.

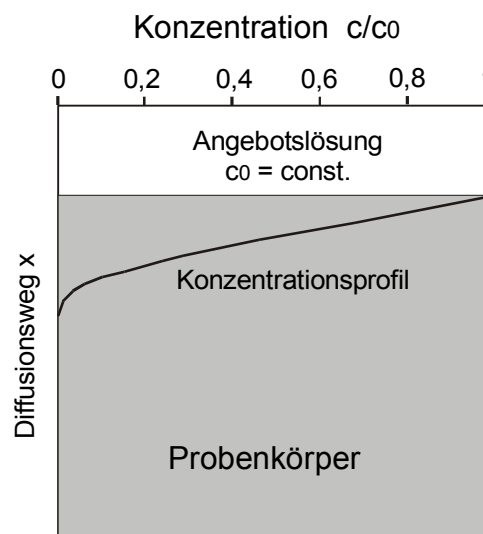


Abb. 3.6: Schema eines Diffusionsversuchs in Ein-Kammer-Anordnung (In-Diffusion): Eindringen der Schwermetalle aus der Angebotslösung in den Probenkörper; Auswertung des Konzentrationsprofils (mod. nach /ROE 97/)

Diffusionsversuche mit der Zwei-Kammer-Anordnung dienen in erster Linie der Messung von effektiven Diffusionskoeffizienten. Zylindrische Probenkörper werden in eine horizontal angeordnete Diffusionszelle eingebaut, bei der sich auf der einen Stirnseite des Zylinders die Schadstofflösung (aktive Kammer) und auf der anderen Seite (inaktive Kammer) eine unkontaminierte Lösung (deionisiertes Wasser) befindet. Durch das so aufgebaute Konzentrationsgefälle findet eine Diffusion der gelösten Stoffe von der aktiven Kammer durch den Probenkörper in die inaktive Kammer statt. /ROE 97/.

Abb. 3.7 zeigt ein Schema der Versuchsanordnung. Gemessen und ausgewertet wird der Massenfluss durch die Probe. Zahlreiche Autoren beschreiben Versuchsanordnungen dieses Typs, hier seien nur die Arbeiten von /KEM 66/, /QUI 87/, /AZZ 93/, /CHO 93/, /HES 93/, /MAN 93/, /JES 95/ sowie /UPM 96/ hervorgehoben.

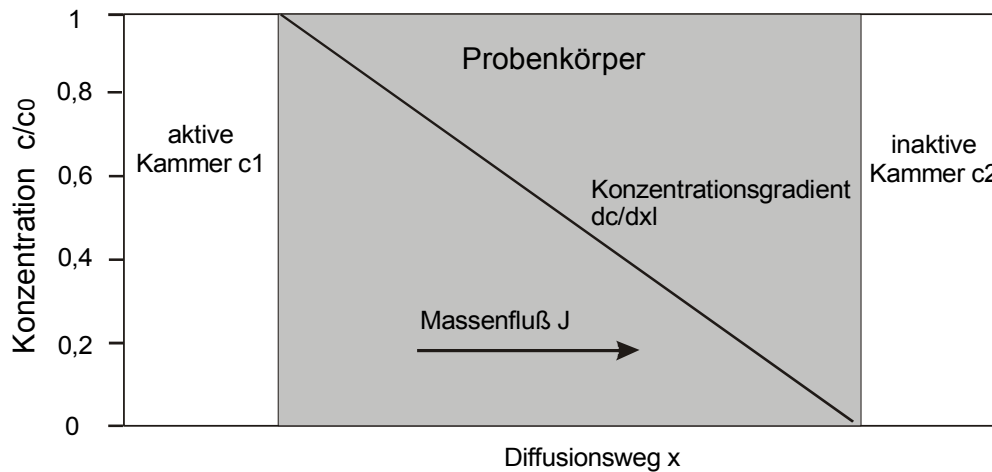


Abb. 3.7: Schema eines Diffusionsversuchs mit der Zwei-Kammer-Anordnung (Through-Diffusion); Aufbau eines konstanten Konzentrationsgradienten dc/dx bei stationären Verhältnissen, $J = \text{const.}$ (mod. nach /ROE 97/)

3.3.1 Diffusionsversuche nach /WAG 92/

3.3.1.1 Instationärer Diffusionsversuch

Der verwendete Versuchsaufbau entspricht der 2-Kammer-Anordnung. Ungestört entnommene Gesteinsproben mit einem Durchmesser von 9,5 cm werden in Plexiglaszylinder eingebaut. Die Probenhöhe beträgt zwischen 4 und 10 cm. Die Gesteinsäulen wurden zur Sättigung mehrere Wochen in Wasser gelagert. Anschließend wurde auf die Säule ein bestimmtes Volumen der Schwermetalllösung aufgebracht. Die Gesteinssäule mit der Schwermetalllösung wurde in einem verschließbaren Gefäß, das um den Zylinder mit Wasser gefüllt war, aufbewahrt. Zur Vermeidung eines konvektiven Schwermetalltransportes, der bei diesen Versuchen ausgeschlossen werden soll, war das Niveau des Wassers identisch mit dem der Schwermetalllösung. Im Verlauf des Versuchs diffundierte nun die Schwermetalllösung in die Gesteinsprobe. Der damit einhergehende Konzentrationsabfall in der aktiven Kammer konnte zum einen direkt

zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Zum anderen wurden die Proben nach einer Diffusionsdauer von 4 Monaten aus den Zylindern entfernt, in wenige mm dicke Scheiben geschnitten und die Diffusionskoeffizienten aus Konzentrationsprofilen in Transportrichtung ermittelt. Hierbei wurde sowohl die Konzentration des Porenwassers als auch die Konzentration der adsorbierten Stoffe gemessen.

Zur Bestimmung der Porenwasserkonzentration wurden die Proben der einzelnen Scheiben in Reagenzgefäßen mit Wasser geschüttelt, die Konzentration der Lösung bestimmt und diese Konzentration anschließend unter Berücksichtigung des Wassergehaltes auf die Porenwasserkonzentration zurückgerechnet. Das Masseverhältnis betrug 1-2 g Ton auf 20 ml destilliertes Wasser. Dieses Verfahren zur Ermittlung der Porenwasserkonzentration beinhaltet einige nicht zu vernachlässigende Schwierigkeiten. Durch die Verdünnung kommt es u. a. zu einer Änderung der pH-Bedingungen und der Gleichgewichtskonzentration. Hierdurch werden möglicherweise gewisse Anteile der im unverdünnten Porenwasser gelösten Schwermetalle ausgefällt, oder aber der adsorbierten Schwermetalle wieder in Lösung überführt. Verfahren, welche diese Schwierigkeiten umgehen, werden von /MAH 74/ beschrieben.

Zur quantitativen Erfassung der sorbierten Stoffmenge wurden die an der Gesteinsprobe festgelegten Schwermetalle aus den Tonscheiben mit verschiedenen Extraktionsmitteln wieder freigesetzt.

Die instationäre Versuchsanordnung weist, im Gegensatz zum nachfolgend angeführten stationären Diffusionsversuch, einerseits einen wesentlich geringeren Aufwand bei der Durchführung auf, da der dauernde Wechsel der Lösung entfällt. Andererseits hat man beim instationären Diffusionsversuch die Möglichkeit, sowohl die Konzentrationsabnahme im Verlauf des Versuches als auch die Konzentrationsverteilung in der Probe am Ende des Versuches zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten zu verwenden.

3.3.1.2 Stationäre Diffusion

Die Bezeichnung »Stationäre Diffusion« beinhaltet das Erreichen eines Zustandes, bei dem ein konstanter Konzentrationsgradient durch die, Probe hindurch aufgebaut wird. Diffusionskoeffizienten lassen sich dann direkt aus dem 1. Fick'schen Gesetz ableiten:

Da die Größen Länge, Fläche der Probe und der Konzentrationsgradient bekannt sind, kann der Diffusionskoeffizient direkt aus der Konzentrationszunahme in der inaktiven Kammer errechnet werden. Die Schwierigkeit bei dieser Versuchsanordnung liegt aber darin, dass bei reaktiven Stoffen, wie z. B. Schwermetallen, das Erreichen eines stationären Zustandes sehr lange Zeiträume in Anspruch nimmt.

Versuchsaufbau

Ungestört entnommene Gesteinsproben von 5 cm Durchmesser werden in Plexiglaszylinder zwischen zwei Filtersteine eingebaut. Die Länge der Proben beträgt 3 bis 4 cm. In die beiden Kammern rechts und links der Gesteinsprobe, wird zuerst destilliertes Wasser eingefüllt, um eine optimale Wassersättigung der Proben zu gewährleisten. Nach vier Wochen wird dann die aktive Kammer mit der Schwermetalllösung beschickt. Diese Lösung wird dann alle 1-2 Tage ausgetauscht, hierdurch ist eine mehr oder weniger gleich bleibende Konzentration der Inhaltsstoffe gegeben.

In Diffusionsversuchen mit stark sorbierenden Medien sind keine wesentlichen Unterschiede bei der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten unter stationären bzw. instationären Bedingungen zu erwarten. So stellten z. B. /VSC 66b/ bei der Diffusion von Natrium und Calcium durch Bentonit ähnliche Diffusionskoeffizienten für den stationären und den instationären Fall fest. Dieselbe Feststellung machte /SCU 90/ bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Zink in einem natürlichen Tongestein.

3.3.2 Diffusionsversuche (Scheibenversuch) nach /PAA 97/

Bei dem Versuchsansatz von /PAA 97/ wird die zeitabhängige Massenaufnahme (z. B. von Schwermetallen) durch einen Gesteinskörper gemessen. Zu Beginn des Versuches sind die Schwermetalle in der Vorratslösung mit begrenztem Volumen gelöst. Im Verlauf des Versuches diffundieren die Schwermetalle in das Innere des Gesteinskörpers.

Abb. 3.8 zeigt den Aufbau der Diffusionsversuche. Auf definierte Dicken gesägte Bohrkernscheiben wurden in schwermetallhaltiges Salzwasser gelegt und die zeitabhängige Schwermetallkonzentrationsabnahme in dieser Lösung gemessen. Infolge des Schwermetallkonzentrationsgradienten zwischen der umspülenden Schwermetall-

lösung und dem Porenwasser der Gesteinsscheibe erfolgt ein diffusiver Stofftransport in das Gestein, welcher von Sorptionsprozessen begleitet werden kann. Der Versuchsaufbau entspricht der Situation an der Grenzfläche Kluftwasser/Gestein beim Klufttransport schwermetallbelasteter Tiefenwässer. Die Bohrkernscheiben wurden nach dem Sägen und Schleifen im Ultraschallbad gesäubert, um das Schleifpulver, welches die Poren verschließen kann, zu entfernen. Vor dem Versuch wurden die Bohrkernscheiben in Salzwasser im Exsikkator unter Vakuum entlüftet und so mit Salzwasser (ohne Schwermetalle) aufgesättigt.

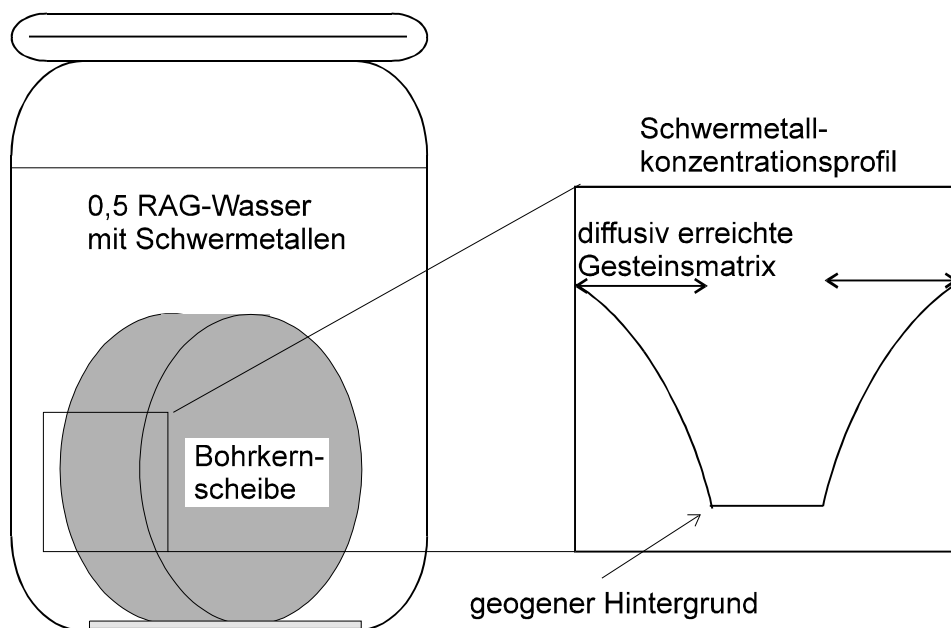


Abb. 3.8: Versuchsaufbau des Scheibenversuches

3.3.3 Diffusionszellenversuche nach /HIM 98/

Die für die Diffusionszellenversuche verwendeten Sand- und Siltsteine wurden mit einer Schleifapparatur auf Wasserbasis bis zur erforderlichen Enddicke von 5 mm geschliffen. Anschließend wurde der Schleifstaub durch eine kurze Ultraschallbehandlung entfernt. Mit der Schleifprozedur konnte eine Maßgenauigkeit von $\pm 0,02$ mm eingehalten werden. Zur Berücksichtigung etwaiger Matrixeffekte bei der Verwendung von hochsalinaren Tiefengrundwässern wurde für alle Versuche eine synthetische, mineralisierte Lösung angesetzt, deren Salzgehalt zunächst nur 10% einer künstlichen, normierten Konzentration entsprach (RAG-Wasser). Die später verwendete, erhöhte

Salzkonzentration, zur Quantifizierung von Effekten einer ansteigenden Salzkonzentration von bis zu 0,5 RAG ergibt sich als Vielfaches der eingesetzten 0,1 RAG-Lösung. In Tabelle 3.1 ist die Zusammensetzung der synthetischen Salzlösungen aufgelistet. Besondere Bedeutung wurde der Aufsättigung der Gesteinsscheiben mit der oben beschriebenen Salzlösung vor Versuchsbeginn beigemessen. Dies ist erforderlich, um einerseits dem durch die Gesteinsscheibe diffundierenden Stoff den vollständigen Porenraum zur Verfügung zu stellen und andererseits die bei Teilsättigung in der Gesteinsmatrix auftretenden Kapillarkräfte auszuschließen.

Tab. 3.1: Zusammensetzung der normierten (RAG) und verwendeten synthetischen Salzlösung (RAG/10)

Salz	Konzentration [g/L] (RAG)	Salz vorhanden als	Konzentration [g/L] (RAG/10)
NaCl	116,89	NaCl	11,689
CaCl ₂	5,55	CaCl ₂ x 2H ₂ O	0,7352
MgCl ₂	4,00	MgCl ₂ x 6H ₂ O	0,8542
KCl	0,75	KCl	0,075
BaCl ₂	0,42	BaCl ₂ x 2H ₂ O	0,0492
SrCl ₂	0,32	SrCl ₂ x 6H ₂ O	0,0538
NaHCO ₃	0,008	NaHCO ₃	0,0008

Durch Teilsättigung auftretende Kapillarkräfte bilden eine unerwünschte und nicht zu quantifizierende Überlagerung des diffusiven Flusses durch advektive Stoffverlagerungen, welche die Hauptursache für eine Überschätzung der Diffusionskoeffizienten darstellen /FRI 93/. Aus diesem Grund wurden die Gesteinsscheiben in einem Exsikkator bei Unterdruck mit der vollständig entgasten Versuchslösung aufgesättigt. Die Zyklen mit Unterdruckentgasung und sich anschließender Druckbeaufschlagung wurden für die Sandsteinproben über einen Zeitraum von zwei Wochen und für die Siltsteinproben über einen Zeitraum von sechs Wochen durchgeführt.

Die Diffusionszellenversuche wurden zunächst hauptsächlich aus folgenden Gründen mit dem Fluoreszenztracer Pyranin durchgeführt:

- Der Nachweis mittels Fluoreszenzspektroskopie und dem so genannten Synchro-Scan-Verfahren /BEH 94/ erlaubt Nachweisempfindlichkeiten, die deutlich unterhalb 0,5 ppb liegen.

- Pyranin liegt bei allen realisierten pH-Werten als Anion vor; es unterliegt daher während der Diffusion durch die Gesteinsscheibe kaum Sorptionseffekten an die Mineralphase.
- Gerade anionische Stoffe, die auf ihrem Weg durch ein Kluftsystem kaum sorptiv zurückgehalten werden, migrieren mit oder nahe der Grundwasserfließgeschwindigkeit /BRD 85/, wobei einzig der Diffusionsprozess aus der Kluft in das angrenzende Gestein einen Rückhaltemechanismus bewirken kann.

Bei den sich anschließenden Versuchen wurde neben Pyranin auch das Schwermetall Cadmium (Cd²⁺) eingesetzt, um die Diffusionskoeffizienten und die Sorption eines mobilen Schwermetalls quantitativ zu untersuchen. Die zeitliche Erfassung der Cadmium-Konzentrationen erfolgte durch die direkte Beprobung der Messzelle mit Hilfe einer Mikropipette und anschließender Messung in einer Graphitrohr AAS. Das bei der Beprobung verloren gegangene Volumen (< 50 µl) wurde durch feine Glasbruchstücke ersetzt, um den Wasserstand in den Messzelle wieder auszugleichen und jegliche Potentialdifferenz und somit advective Strömung von vorneherein auszuschließen. Die scheinbare Aufkonzentration der Lösung in der Messzelle infolge direkter Beprobung wurde analytisch berechnet und ausgeglichen.

Eine wesentliche Neuerung gegenüber den ersten Versuchen bestand gegen Ende der Versuchsserien in der Konstruktion einer beheizbaren und mit Stickstoff begasbaren Versuchskammer, um den Einfluss erhöhter Umgebungstemperaturen auf die Matrixdiffusion und Sorption untersuchen zu können. Die Begasung mit Stickstoff wurde gewählt, um eine nahezu sauerstofffreie Umgebungsbedingung zu erzeugen. Die ersten Versuche hatten ergeben, dass die Diffusion von Sauerstoff durch die früher verwendeten Plastik-Schlauchleitungen zu einer Fällung von Fe-Hydroxiden und somit zu einer Beeinträchtigung der Versuche geführt hatte. Um in den unbeheizten Diffusionszellen diese Effekte ebenfalls weitestgehend ausschließen zu können, wurden sämtliche aus Plastik-Schläuchen bestehende Zuleitungen gegen dünne Edelstahlröhrchen ausgetauscht. Die modifizierte und verbesserte Versuchsanlage ist in Abb. 3.9 dargestellt.

Nach Abbruch der Versuche wurde die Porosität der eingesetzten Gesteinsscheiben mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass

die Quecksilberporosimetrie bis zu einem Druck von 2000 bar die diffusionswirksame Porosität liefert, da durch das eindringende Quecksilber nur kommunizierende, d. h. diffusionswirksame Poren bis zu einem Radius von 1,9 nm erreicht werden /HAU 93/.

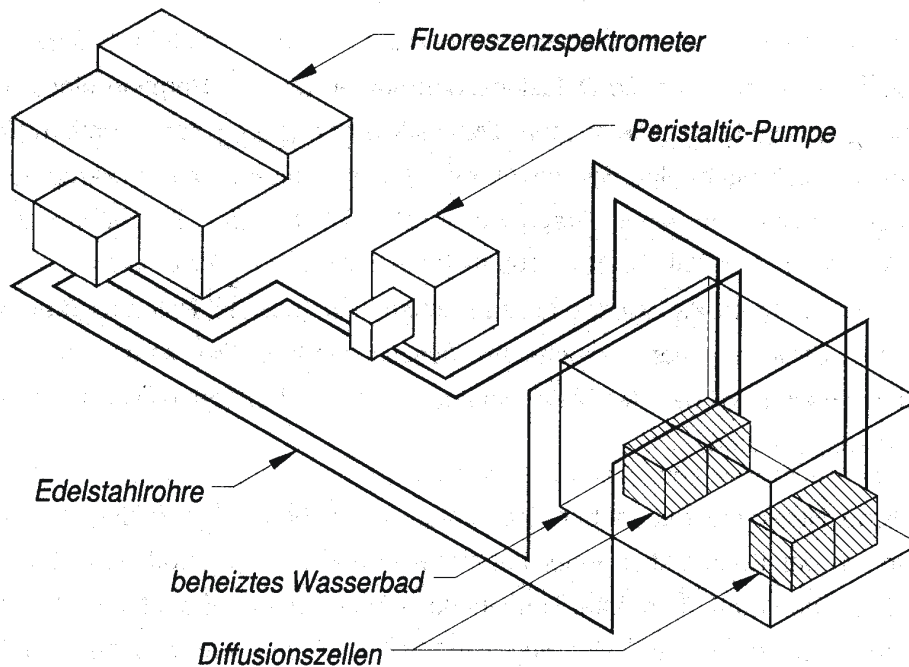


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der beheizbaren Versuchsanordnung für Diffusionszellenversuche

3.4 Perkulationsversuche

Der Perkulationsversuch (oder Durchströmungs- bzw. Austauschsäulenversuch) dient der Ermittlung des konvektiven und diffusiven Stofftransportes einschließlich der Sorption in einer ungestörten Tonprobe unter Aufbringung eines hydraulischen Druckgradienten. Im Perkulationsversuch kommt zusätzlich zu den Diffusions- und Sorptionsprozessen noch der Schwermetalltransport mit dem Trägermittel Wasser hinzu. Durch das Anlegen hoher Druckgradienten überwiegt der konvektive Transport deutlich gegenüber dem diffusiven. Auf diese Weise wird im Perkulationsversuch hauptsächlich die Schwermetallverlagerung infolge von Konvektion untersucht.

3.4.1 Perkolationsversuch nach /WAG 92/

/WAG 92/ führte Perkolationsversuche mit verschiedene Durchströmungssäulen durch. Für hoch quellfähige Tone wurden bei niedrigen bis mittleren Druckgradienten Plexiglassäulen mit 5 bzw. 10 cm Durchmesser verwendet. Durch das Quellen des Tones bei Wasserkontakt kann hier das Problem der Randgängigkeit zwischen Probe und Plexiglaswandung des Zylinders verhindert werden. Bei nicht oder schwach quellenden Tönen wurden die Perkolationsversuche in Triaxialzellen aus Edelstahl gefahren, bei denen Randgängigkeiten durch Aufbringen eines allseitigen Umlagerungsdrucks auf eine die Tonprobe umgebende Gummihülle vermieden werden konnten. Bei Anwendung extrem hoher Druckgradienten kamen spezielle Edelstahlzylinder zum Einsatz. Festgesteinsproben wurden zweckmäßig in Kunstharz eingegossen. Die Versuchsdauer betrug in der Regel einige Wochen.

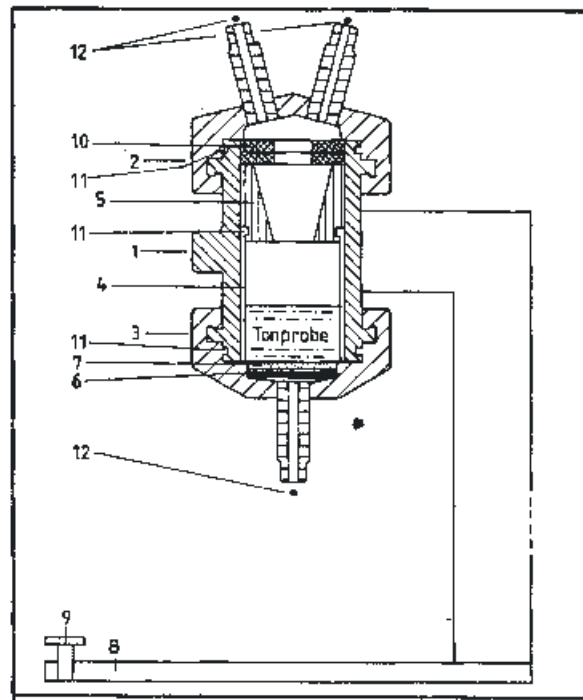
3.4.2 Perkolationsversuche nach /FRA 91/

Das Verhalten von Tongesteinen wurde in Bezug auf Retention und Migration von Schwermetallen und die Einflussnahme von künstlichen Komplexbildnern mittels Säulenversuchen untersucht.

Die Sorptionsversuche wurden in Edelstahlaustauschsäulen mit einheitlichem Aufbau und Abmessungen durchgeführt (Abb. 3.10). Über eine Zuleitung im Oberteil kann mittels einer Stickstoffatmosphäre der Druck, und somit der hydraulische Gradient, geregelt werden. Im mittleren Teil wird der Edelstahlausstechzylinder mit der Probe eingebaut. Die perkolierende Lösung gelangt über eine Filterplatte in eine 100 ml Polyäthylenflasche. Mit einem Deckel ist die Lösung im Auffangbehälter vor Verdunstung geschützt. Ein System von Dichtungen sorgt für Druckkonstanz.

Die Gesteinsproben wurden im natürlichen, bergfeuchten Zustand eingebaut. Um eine randliche Umströmung in den Säulen ausschließen zu können, wurden die Tonproben mit einem Silicon-Dichtstoff abgedichtet. Die Wassersättigung der Probe erfolgte unter den gleichen Druckbedingungen wie die späteren Retentionsversuche mit den Schwermetalllösungen. Diese Bedingungen sollten eine zu starke Gefügeänderung durch Quellvorgänge und anschließende Kompression beim Aufbringen von Druck verhindern.

Die Säulenversuche wurden mit einem Druck von 0,2 bar Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Diese Bedingungen entsprechen einem Überlagerungsdruck von 2 m. Da die Migration von Schwermetallen in Tongesteinen sehr langsam abläuft, wurden Kationenlösungen mit hoher Konzentration von 0,1 mol/L verwendet. Die Konzentration der künstlichen Komplexbildner wurde in Verbindung mit den Metallkationen auf 0,001 mol/L fixiert. Die Lösungen wurden mit destilliertem Wasser angesetzt.



- | | | |
|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1 Mittelstück | 5 Lösungstrichter | 9 Regulierschraube |
| 2 Oberteil | 6 Abstandsscheibe | 10 Dichtscheibe |
| 3 Unterteil | 7 Sinterfilter | 11 O-Ringe |
| 4 Ausstechzylinder | 8 Standplatte | 12 Kugelhahn |

Abb. 3.10: Querschnitt einer Edelstahlaustauschsäule (nach /FRA 91/)

4 Aufbau der Datenbank

4.1 Einführung in die Struktur der Datenbank

4.1.1 Aktuelle Struktur

Als zentrales Element der Datenbank wurde die »Probe« bestimmt. Ihr zugeordnet werden sowohl verschiedene statische Angaben als auch weitere Unterelemente wie z. B. »Versuche«, »Diagramme« (»Abbildungen«), »Feststoffeigenschaften« sowie »Literaturangaben« und »Standortdaten«, die eine Beschreibung des Herkunftsortes der Probe beinhalten. Zwischen dem Hauptelement »Probe« und seinen Unterelementen bestehen 1:n - bzw. m:n - Beziehungen mit referenzieller Integrität. Für die Aufnahme der geochemischen Daten wurde eine weite Verzweigung und Staffelung des Unterelementes »Versuche« geschaffen. Versuche gliedern sich in die weiteren Unterelemente »Teilversuche« und »Sorbenten«, aus deren Inhalten sich letztendlich die Sorptionsdaten ergeben. Das Element »Teilversuche« beinhaltet die Versuchsparameter, die innerhalb einer Versuchsreihe variiert werden können. Angaben in der zugehörigen Tabelle »Teilversuche« sind statisch, d. h. die Daten müssen in einem vorgegebenen Schema vorliegen. Daten zum Element »Sorbent« beinhalten einen statischen Teil, der in der Tabelle »Sorbenten« abgelegt wird, als auch parametrisierte und damit von Versuch zu Versuch variante Angaben zu den Sorbent-bezogenen Sorptionsergebnissen (Tabelle »SorbentErgebnisse«). Dies erfolgt in Form einer m:n - Verknüpfung der ID's von Sorbenten mit denen der zugehörigen Parameter. Die Quantifizierung der Parameter erfolgt in der gleichen Tabelle.

Angaben zu speziellen Parametern eines Versuches werden in einer dritten Untertabelle zu den Versuchen abgelegt. Zusätzlich zu den im Element »Teilversuche« enthaltenen Daten lassen für jeden Teilversuch weitere Angaben zur Speziesverteilung (Tabelle »Spezies«) ablegen.

Ebenfalls parametrisiert ist die Angabe der »Feststoffeigenschaften« einer Probe. Hierbei werden in der Tabelle »Feststoffeigenschaften« die ID's einer Probe mit denen eines Parameters aus der Tabelle »Parameterliste« in einer m:n - Beziehung zusammengeführt und gleichzeitig durch Angabe von Werten quantifiziert (Abb. 4.1).

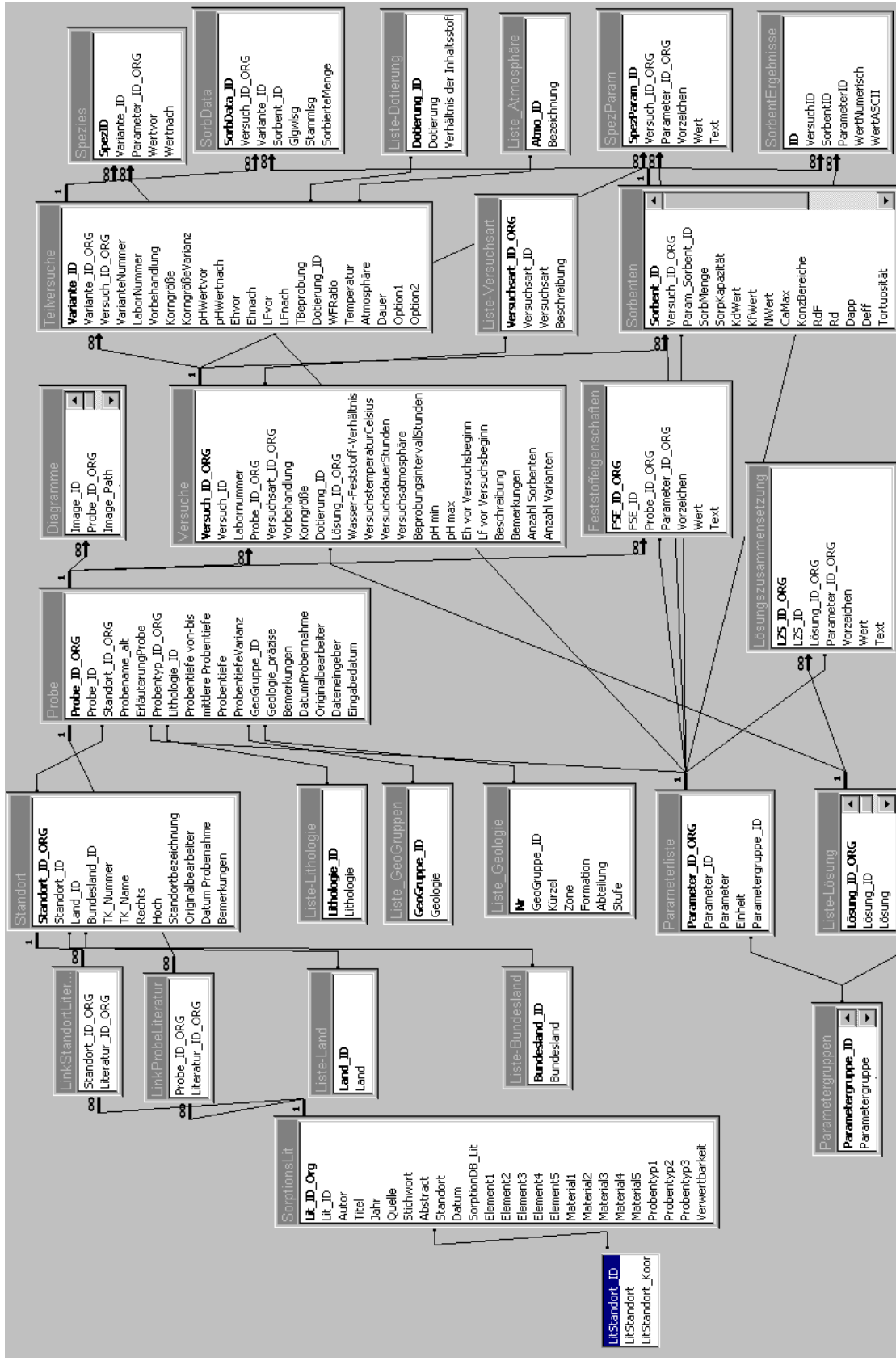


Abb. 4.1: Aktuelle Datenbankstruktur der Sorptionsdatenbank

In der Datenbank können außerdem Diagramme als Bitmap-Grafiken verwaltet werden. Diese sind einer Probe zugeordnet und bieten die Möglichkeit, entweder zusätzlich zu den als Zahlenwerten vorliegenden Angaben eine graphische Veranschaulichung zu ergänzen oder - bei fehlenden Zahlenwerten - vorhandene Diagramme aus dem jeweiligen Literaturzitat einzubinden. Die Grafiken werden dabei aus Leistungsgründen nicht in der Datenbank selbst gespeichert, sondern nur ihre Dateinamen. Das Einlesen und die Anzeige der Abbildungen erfolgen auf Benutzerbefehl.

Sämtliche Parameter werden zentral in einer gesonderten Tabelle »Parameterliste« vorgehalten. Zur Unterscheidung der Zugehörigkeiten (Ergebnistypen, Lösungskomponenten, ...) findet eine Gruppierung statt. Die Gruppenbezeichnungen werden in der Tabelle »Parametergruppen« gespeichert. Die Zentralisierung der Parameter erleichtert ihre Verwaltung und vereinfacht den programmiertechnischen Zugriff im Zuge der Datenbank(fort)entwicklung.

Zusätzlich zu den Tabellen, welche den eigentlichen Datenbestand bilden, existieren Nachschlagelisten, welche die für bestimmte Angaben vorgefertigten Auswahlmöglichkeiten enthalten.

4.1.2 Änderungen gegenüber früheren Versionen

Die frühesten Versionen der Sorptionsdatenbank stellten die einzelnen Standorte in den Vordergrund, denen dann ein oder mehrere Proben zugewiesen wurden; die Angabe eines Standortes war somit zwingend. Diese Struktur hat sich jedoch häufig als unbrauchbar erwiesen, da nicht bei allen vorhandenen Versuchsdaten Angaben zur Probenherkunft existieren. In derartigen Fällen musste behelfsmäßig ein Dummy-Standort eingerichtet werden. In der vorliegenden Version der Datenbank wurde deshalb die Probe selbst zum zentralen Element der Datenbank bestimmt. Eine Zuweisung zu einem Standort kann dann optional vorgenommen werden.

Außerdem war zunächst eine Unterscheidung von Variationen eines Versuches nur durch Anlage weiterer Versuche unter redundanter Verwendung der invarianten Parameter sowie der Sorbenten möglich. Varianten eines Versuches bezogen sich lediglich auf die Sorptionsergebnisse, nicht aber auf die Versuchsparameter. Die

Tabelle »Sorptionsergebnisse« enthielt somit sämtliche Kombinationen aus Versuchs-ID, Sorbenten-ID und den Teilversuchen. In einem ersten Änderungsschritt wurde dieses Segment der Datenbank umstrukturiert und ein Versuch in vier grundsätzliche Dateneinheiten zerlegt. Das Element »Versuch« (Tabelle »Versuche«) enthält rein deskriptive Angaben zum jeweiligen Versuch. Das 1:n - verknüpfte Unterelement »Teilversuche« enthält die Parameter des Versuches. Da sich theoretisch alle Parameter variieren lassen, sind in der zugrunde liegenden Tabelle »Teilversuche« sämtliche Versuchsparameter abgelegt. Eine Redundanz der invarianten Parameter lässt sich damit nicht vermeiden. Sie beschränkt sich hiermit aber allein auf die Teilversuche und nicht zusätzlich auf die Sorbenten. Die Sorbenten eines Versuches und ihre Sorptionseigenschaften werden in einer gesonderten Tabelle »Sorbenten« abgelegt. In der nächst tieferen Hierarchieebene werden die aus der Kombination Teilversuch-Sorbent gewonnenen Ergebnisse (Tabelle »SorbData«) zusammengeführt.

Im Zuge der Weiterentwicklung zeigte sich eine hohe Heterogenität der in Literatur / Berichten vorliegenden Sorptionsdaten in Form einer Vielzahl von Berechnungsmethoden mit unterschiedlichen Ergebnistypen. Um nicht für jeden hinzukommenden Ergebnistyp eine entsprechende Tabellenspalte anfügen zu müssen - Änderungen an der Datenbankstruktur sind sehr umständlich zu realisieren - wurden in einem zweiten Änderungsschritt die Angaben zu den Sorptionseigenschaften parametrisiert. Jetzt ist es möglich, für jeden Versuch zu definieren, mit welchem Berechnungsverfahren gearbeitet wurde. Die Verknüpfung Ergebnistyp / Sorbent findet in einer zusätzlichen Tabelle »SorbentErgebnisse« statt. Die Ergebnistypen wurden in der »Parameterliste« abgelegt und mit einer neuen Gruppenkennung versehen.

4.1.3 Möglichkeiten und Grenzen der aktuellen Datenbankstruktur

In ihrer jetzigen Form bietet die aktuelle Datenbankstruktur eine weitreichend freie Beschreibung von Versuchen und ihren Ergebnissen. Die bereits in ersten Versionen eingeführte Parametrisierung der Beschreibung (Feststoffeigenschaften der Probe, Lösungskomponenten) wurde auch zur Beschreibung der sehr unterschiedlich vorliegenden Sorptionsparameter eingesetzt. Dieses Verfahren bietet die Erweiterung des Datenbankinhaltes ohne einen Eingriff in die Struktur der Datenbank. Die Parametrisierung wird aber noch nicht konsequent eingesetzt. Große Teile der Datenbank bestehen aus statischen Tabellen (also solchen mit definiertem Inhalt), so zum Beispiel

die Tabellen »Standorte«, »Literatur« und »Teilversuche«. In diesen Tabellen kann somit nur mit vergleichsweise großem Aufwand auf neue Erfordernisse bezüglich des Inhaltes reagiert werden. Die unterschiedliche Weise der Datenverwaltung erschwert zudem die Programmierung eines Abfragemoduls, welches dem Anwender freie Hand bei der Auswahl von Abfragekriterien und Inhalten der Abfrageausgabe ermöglicht.

4.2 Arbeiten mit der Datenbank

4.2.1 Die Benutzeroberfläche

Wie von der Datenbankstruktur vorgesehen, wird auch in der Benutzeroberfläche die Probe in den Vordergrund gestellt. Nach dem Start der Sorptionsdatenbank SODA erscheint das nachfolgende Hauptmenü:



Abb. 4.2: Hauptmenü

4.2.2 Probenverwaltung

4.2.2.1 Anlegen einer neuen Probe

Wählen Sie im Hauptmenü (Abb. 4.2) den Punkt *Proben verwalten*. Es wird das entsprechende Formular geöffnet (Abb. 4.3). Das Hauptformular zur Probenverwaltung zeigt im ersten Register die generellen Informationen zur Probe an. In den weiteren Registern lassen sich Feststoffeigenschaften, Versuche und Diagramme zur aktuellen Probe bearbeiten. Das Register »Versuche« wird von mehreren zusätzlichen Formularen ergänzt, in denen Teilversuche angelegt und verwaltet sowie Daten zu Sorbenten bearbeitet werden können.

Aktuelle Probe: G4/077 / Festgestein / Anhydrit / Grint 4 (Deutschland)

Probe | Feststoffeigenschaften | Versuche | Diagramme

Angebene zur Probe

Originalbezeichnung: G4/077

Probenart: Bohrung

Probentyp: Festgestein

Zuordnung Standort: Grint 4

Geologie (allgemein): Perm

Geologie (präzisiert): z2

Lithologie: Anhydrit

Mittlere Tiefe der Probennahme: 554 m

Probentiefenbereich: 554,0-555,0 m

Datum der Probennahme:

Probe bearbeitet durch: A. Engels

Bemerkungen

Eingabeprotokoll

Eingegeben durch: A. Wilde

Eingegeben am: 06.07.00

Literatur

Engels, A. M. (1998): Lithologische, mineralogische und geochemische Untersuchungen der äußeren geochemischen Barriere im Deckgebirge des Rheinisch-Veerhoff, M., Paas, N., Justen, A., Navarro, M., Klinger, C. (1998): Abschlußbericht des FuE-Vorhabens (BMBF) "Entwicklung und Anwendung analytischer M...

Zitat(e) hinzufügen

Zitat(e) löschen

Literatur...

Aktualisieren | Neue Probe | Probe löschen | Probe auswählen...

Abb. 4.3: Hauptformular »Probe«

Befinden sich noch keine Einträge in der Datenbank, sehen Sie ein leeres Formular in Bereitschaft zum Anlegen eines Datensatzes. Existieren bereits Einträge in der Datenbank, wird der erste Eintrag angezeigt. Wählen Sie *Neue Probe* und das Formular wird zur Eingabe neuer Daten vorbereitet. Die Register »Feststoffeigenschaften«,

»Versuche« und »Diagramme« werden ausgeblendet. Die Kopfzeile des Formulars enthält den Hinweis <Neue Probe>.

Unter *Originalbezeichnung* wird der Probenname - wie vom Bearbeiter vorgesehen - eingetragen. Die Schaltfläche neben diesem Feld ist funktionsidentisch mit *Probe auswählen* und ruft einen Dialog zur Auswahl einer bereits vorhandenen Probe auf. Falls die Herkunft der Probe bekannt ist, kann die Probe einem Standort zugewiesen werden (*Zuordnung Standort*). Wurde der Standort noch nicht eingetragen, lässt sich mit *Details* das Formular zur Standortverwaltung einblenden (Abb. 4.3, Abb. 4.4). Dort kann mit *Neu* die Eintragung nachgeholt werden. Damit ein Neueintrag dann unter *Zuordnung Standort* verfügbar ist, muss das Formular *aktualisiert* werden. Hinweise zur Bearbeitung der Standorte finden sich im Kapitel 4.2.3.2.

Die Möglichkeit zur Zuweisung von Literaturstellen, sowie die Spezifikation der Feststoffeigenschaften, die Beschreibung der Versuche und die Verwaltung gescannter Abbildungen ist erst nach einer Aktualisierung des Neueintrags (*Aktualisieren*) gegeben. Die entsprechenden Schaltflächen und Register sind dann aktiviert bzw. sichtbar. Die Titelleiste informiert über die aktuelle Probe auch beim Wechsel in andere Registerkarten.

Aktueller Standort: Grint 4

Angaben zum Standort

Standortbezeichnung: Grint 4

Land: Deutschland

Bundesland: Nordrhein-Westfalen

Bemerkung:

Nummer der Top. Karte: 4405

Name der Top. Karte: Rheinberg

Rechtswert: 2541687

Hochwert: 5714681

Literatur zum Standort

Engels, A. M. (1998): Lithologische, mineralogische und geochemische Untersuchungen der äußeren geochei...

Zitat(e) hinzufügen

Zitat(e) löschen

Literatur...

Aktualisieren Neu Löschen Standort Probe anlegen Ok

Abb. 4.4: Unterformular »Standortdetails« zum Hauptformular »Probe«

Nun sollen der Probe Literaturangaben zugewiesen werden. Aktualisieren Sie den Eintrag und klicken Sie dann *Zitate hinzufügen*. Wählen Sie im folgenden Dialogfeld ein oder mehrere Einträge aus. Die Liste lässt sich durch Eingabe des Anfangsbuchstabens der Autoren einschränken. Mit Betätigen des Befehls *Hinzufügen* werden die angewählten Einträge der aktuellen Probe zugewiesen. Doppeleinträge werden vom Programm erkannt und ignoriert.

4.2.2.2 Angabe der Feststoffeigenschaften

Wechseln Sie zum Register »Feststoffeigenschaften«. In der Liste oben werden die vorhandenen Feststoffparameter und ihre Werte, sortiert nach Gruppenzugehörigkeit, angezeigt (Abb. 4.5). Fügen Sie nun die gewünschten Parameter hinzu (*Parameter hinzufügen*).

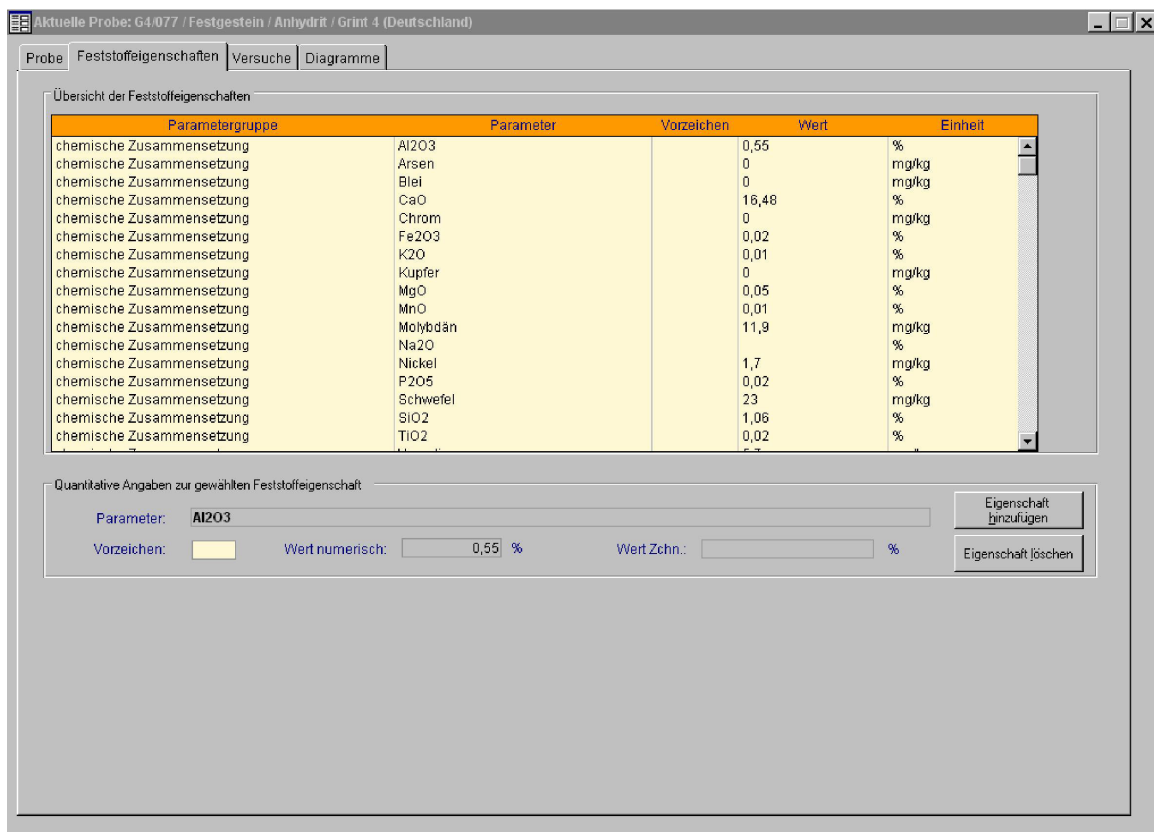


Abb. 4.5: Formular »Feststoffeigenschaften«

Markieren Sie im Dialogfeld zur Auswahl der Feststoffeigenschaften die erforderlichen Parameter. Die Liste lässt sich zur Übersichtlichkeit durch die Auswahl einer Gruppen-

zugehörigkeit einschränken. Mit *Hinzufügen* werden die gewählten Feststoffeigenschaften der aktuellen Probe hinzugefügt. Sie können die Auswahl nachträglich ergänzen. Sollten dabei bereits vergebene Parameter erneut ausgewählt werden, werden diese ignoriert.

Die so bestimmten Feststoffeigenschaften können Sie nun durch Markieren der Einträge quantifizieren. Dabei steht Ihnen die Möglichkeit zur Angabe von Vorzeichen (<, >, ...) sowie zur Eingabe der Werte in Zahl- und in Textform offen. Fügen Sie weitere Parameter in bekannter Weise hinzu oder entfernen Sie den markierten Eintrag mit *Parameter löschen*. Die Option *Parameter pflegen* bietet direkten Zugang zum Modul zur Verwaltung vorhandener und Eingabe neuer Parameter.

4.2.2.3 Anlegen und Bearbeiten der Versuche

4.2.2.3.1 Einen neuen Versuch anlegen

Zu jeder Probe können beliebig viele Versuche eingegeben werden. Jeder Versuch muss zur präzisen Beschreibung mit vorgegebenen Versuchsparametern und zur Angabe der Versuchsergebnisse aus mindestens einem Teilversuch und mindestens einem Sorbenten bestehen.

Machen Sie zur Charakterisierung eines Versuches mindestens eine Angabe unter Labornummer, Versuchsart, Lösung oder Beschreibung (Abb. 4.6). Erst dann kann *aktualisiert* werden und erst nach einer Aktualisierung können die verschiedenen Teilversuche angelegt werden. Gleichfalls können Sorbenten auch erst nach dem Anlegen der Teilversuche, das eine Angabe der Sorbenten beinhaltet, bearbeitet werden. Die Option *Weitere Parameter* steht nur bei bestimmten Versuchsarten zur Verfügung. Die Schaltflächen neben den Feldern für Versuchsart und Lösung dienen dem Aufrufen der jeweiligen Bearbeitungsfelder zum Anlegen und Verwalten von Versuchsarten und Lösungen.

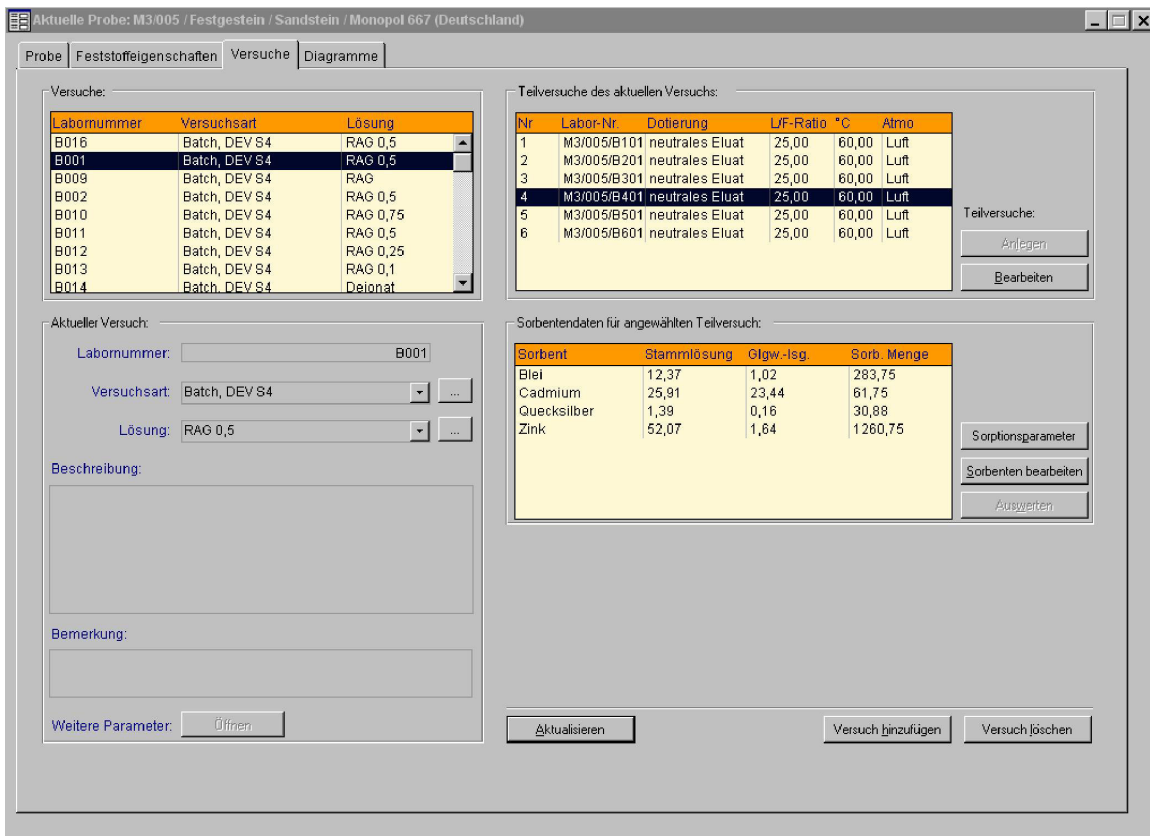


Abb. 4.6: Hauptformular »Versuche«

4.2.2.3.2 Versuchsvarianten anlegen

Betätigen Sie die Schaltfläche *Teilversuche anlegen* (Abb. 4.7). Im Feld (1) geben Sie jetzt die Werte für die Versuchsparameter ein, die in allen Teilversuchen konstant gehalten wurde. Die Felder für die variablen Parameter werden nicht ausgefüllt. In Feld (2) nennen Sie die Anzahl der Teilversuche. Wählen Sie unter (3) die Sorbenten aus. Überprüfen Sie vor dem Anlegen die Anzahl der Sorbenten auf Vollständigkeit. Die Anzahl der gewählten Sorbenten wird unterhalb des Listenfeldes angezeigt. Mit dem Befehl *Anlegen* werden mit den von Ihnen gemachten Angaben die Varianten des Versuches in die Datenbank geschrieben. Damit ist dieser Schritt beendet. Weitere Varianten und Sorbenten können nun nur noch über die Bearbeitungsfunktionen (s. u.) hinzugefügt werden.

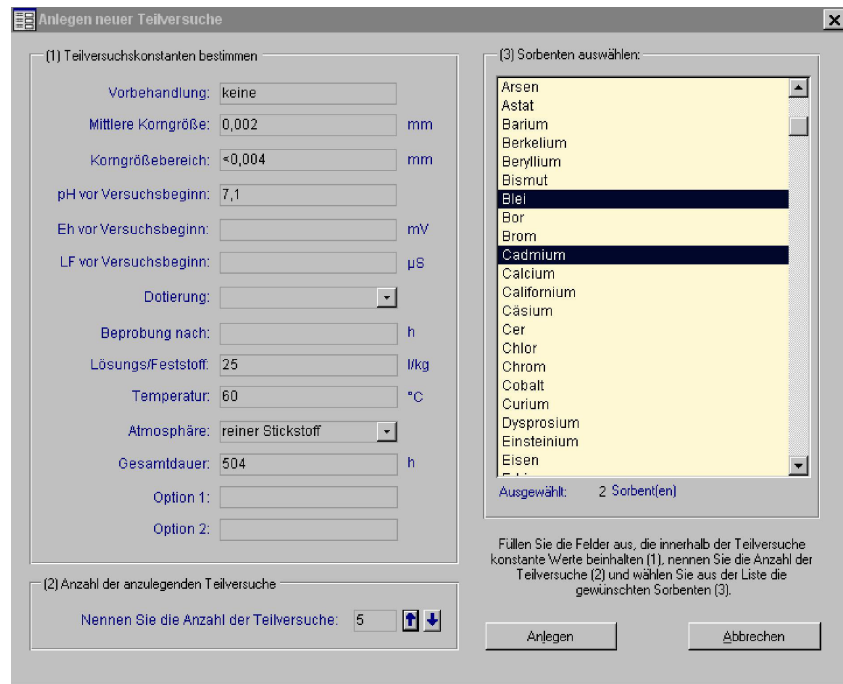


Abb. 4.7: Unterformular »Anlegen Teilversuche« zum Hauptformular »Versuche«

Im Register *Versuche* wird jetzt in der Liste Teilversuche eine Übersicht der Varianten des aktuell gewählten Versuches angezeigt. Wählen Sie einen beliebigen Teilversuch per Mausklick aus; es werden im Listenfeld Sorbenten nun die Daten der Sorbenten für den aktuell gewählten Teilversuch ausgegeben.

4.2.2.3.3 Versuchsvarianten bearbeiten

Bearbeiten Sie die Versuchsvariationen mit dem Befehl *Teilversuche bearbeiten* oder mit Doppelklick auf den gewünschten Eintrag in der Liste. Machen Sie nun die Einträge für die varianten Parameter. Blättern Sie mit *Voriger* und *Nächster* in den Teilversuchen des aktuellen Versuches (Abb. 4.8). Sie können an dieser Stelle einzelne Teilversuche *hinzufügen*. Dabei werden aber keine Angaben zu den invarianten Parametern aus den vorigen Teilversuchen übernommen. Diese müssen, wie die varianten, von Hand nachgetragen werden. *Löschen* einzelner Teilversuche kann zu Lücken in der Zählweise führen, da die verbleibenden Teilversuche nicht neu nummeriert werden. Löschen Sie deshalb nur den jeweils letzten Teilversuch (mit der höchsten Nummer). Angaben zur Speziesverteilung werden in der Registerkarte »Speziesverteilung« ausgewählt bzw. eingegeben.

Teilversuch Nummer 1

Parameter Speziesverteilung

Angaben zur Variante 1

Labornummer: Diff-101

Vorbehandlung: **Aufsättigung mit RAG_Was**

Mittlere Korngröße: mm

Korngröße von - bis: mm

pH vor Versuchsbeginn: 7,1

Eh vor Versuchsbeginn: 230 mV

LF vor Versuchsbeginn: 89 µS

Dotierung:

Beprobung nach: 144 h

Lösung/Feststoff: 3,5 l/kg

Temperatur: 60 °C

Atmosphäre: reiner Sauerstoff

Gesamtdauer: 7032 h

Option 1: 90

Option 2: 47

pH nach Versuchsende: 7,3

Eh nach Versuchsende: mV

LF nach Versuchsende: µS

Löschen Hinzufügen << Voriger Nächster >> Ok Abbrechen

Abb. 4.8: Unterformular »Teilversuche«

4.2.2.3.4 Sorbenten bearbeiten

Doppelklicken Sie einen Sorbenten in der Liste oder klicken Sie *Sorbenten bearbeiten* (Abb. 4.9). Im angezeigten Formular enthält die obere Liste die Sorptionsparameter, die für diesen Versuch angegeben wurden. Die Werte dieser Parameter beziehen sich auf den jeweiligen Sorbenten und werden nebenstehend eingegeben. Sie können beliebige *Sorptionsparameter hinzufügen*. Wurden Sorptionsparameter ausgewählt, ist ein Hinzufügen von Sorbenten nicht mehr möglich.

Unter Sorptionsdaten werden die geochemischen Parameter verwaltet, die sich sowohl auf Sorbent als auch auf die Variante beziehen. Der Befehl *Update* hilft bei der Eingabe von Stammlösungsdaten, wenn diese innerhalb aller Varianten gleich sind. Er setzt den aktuellen Wert der Stammlösung für alle Teilversuche.

Wechseln Sie zu anderen Sorbenten über *Auswählen*. Die Liste enthält die dem aktuellen Versuch zugeordneten Sorbenten.

Sorptionparameter

Sorptionparameter	Wert num	Wert Zchn.	Einh.
Kf-Wert	2		l/kg
Konzentrationsbereich		0,16-80	mg/l
N-Wert	1,09		

Sorbent: **Cadmium**
Parameter: **Kf-Wert**

Wert (numerisch): l/kg
Wert (Zchn.): l/kg

Anmerkungen:

Sorptiondaten

Nr.	Sorbent	Stammlösung	Glgw.-lösung	Sorb. Menge
1	Cadmium	0,20	0,20	0,08
2	Cadmium	0,98	0,89	2,25
3	Cadmium	4,84	4,66	4,50
4	Cadmium	25,91	23,44	61,75
5	Cadmium	107,40	106,40	25,00
6	Cadmium	555,00	558,00	

Stammlösung: mg/l
Gleichgewichtslösung: mg/l
Sorbierete Menge: mg/kg

Stammlösung für diesen Sorbenten in allen Teilversuchen gleichsetzen:

Abb. 4.9: Formular »Sorbenten«

4.2.2.3.5 Auswertungsfunktion

In der Datenbank ist ein Modul zur Auswertung der Sorptionsdaten basierend auf MS Graph enthalten (Schaltfläche *Auswerten*, s. Abb. 4.9). Dabei werden Gleichgewichtslösung und sorbierte Menge graphisch gegen einander aufgetragen (Abb. 4.10). Aus der Berechnung einer Trendlinie nach einem wählbaren mathematischen Verfahren können anhand der dargestellten Gleichungen Sorptionskennwerte (z. B. Freundlich-Konstanten, N-Werte u. a.) für den bearbeiteten Sorbenten abgeleitet werden.

Die *Werteliste* links oben zeigt die Datengrundlage des Diagramms. Änderungen lassen sich hier nicht vornehmen. Stellen Sie unter Diagrammoptionen die Attribute des Diagramms nach Ihren Wünschen ein. Änderungen werden erst auf den Befehl *Neu zeichnen* umgesetzt.

Der Trendlinientyp gibt das Auswerteverfahren. Zusammen mit der Trendlinie wird deren Gleichung im Diagramm eingeblendet (Trendlinie *anzeigen*).

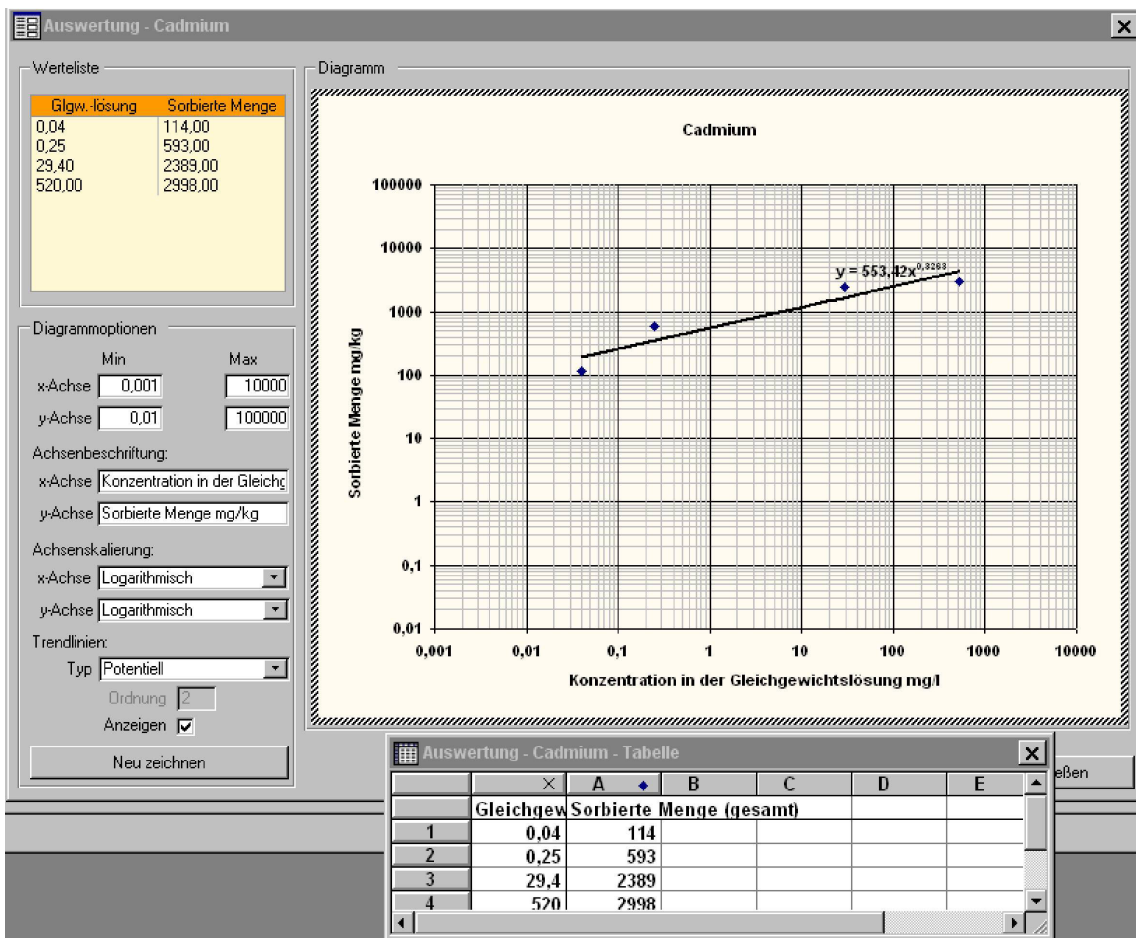


Abb. 4.10: Formular »Auswertung«

Mit dem Befehl *Diagramm bearbeiten* oder einem Doppelklick in das Diagramm wird dieses zur manuellen Änderung freigegeben. Im angezeigten Datenblatt können einzelne Werte aus der Reihe herausgenommen werden oder in eine neue Reihe eingesetzt werden (Abb. 4.11). Soll die Kurve beispielsweise zweigeteilt werden (ein flacher und ein steilerer Ast), so markieren Sie die zugehörigen Werte und verschieben diese per Drag'n Drop in die benachbarte Spalte. MS Graph legt automatisch eine zweite Wertereihe an. Möchten Sie nun die Trendlinien beider Reihen sehen, verlassen Sie den Bearbeitungsmodus durch einen Mausklick neben das Diagramm. Setzen Sie *Trendlinien anzeigen*. Es werden die Trendlinien mit der Formel für jede Datenreihe angezeigt.

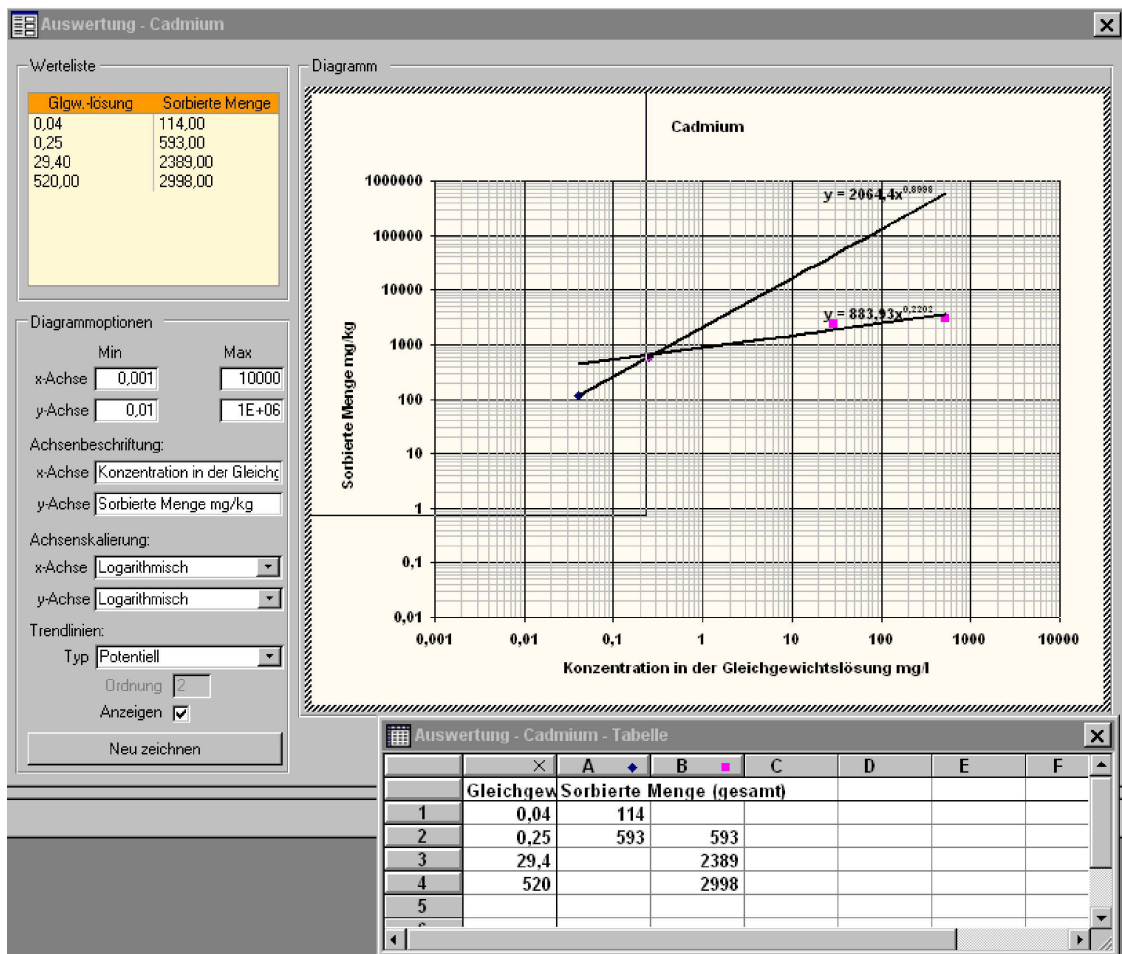


Abb. 4.11: Formular »Auswertung« mit zweigeteilter Wertereihe (= 2 Trendlinien)

Im Bearbeitungsmodus können auch weiterreichende Änderungen am Layout vorgenommen werden. Die Möglichkeiten entsprechen weitgehend den Layout-Optionen eines MS Excel-Diagramms. Die von Ihnen gemachten Änderungen haben jedoch nur bis Schließen des Auswertemoduls Bestand. Beim nächsten Aufruf sind die Voreinstellungen wieder aktiv.

Für das Diagramm wurde eine Exportfunktion vorgesehen. Mit dem Befehl *Diagramm exportieren* wird Ihre Abbildung als Bitmap-Grafik exportiert. Den Typ der Bitmap-Grafik (*.gif, *.tif, etc.) bestimmen sie durch Anhängen der entsprechenden Dateierweiterung an den von Ihnen gewählten Dateinamen. Informieren Sie sich, welche Exportfilter (für die Grafiktypen) in Ihrer Access-Installation verfügbar sind. Die Eingabe unbekannter Grafiktypen führt zu einer Fehlermeldung. Die so erstellten Grafikdateien können sie in die Diagrammverwaltung der Datenbank aufnehmen (s. Kap. 4.2.2.4).

4.2.2.4 Diagramme verwalten

Das Konzept der Datenbank beinhaltet ein einfaches Modul zur Verwaltung gescannter oder exportierter Abbildungen (Abb. 4.12).

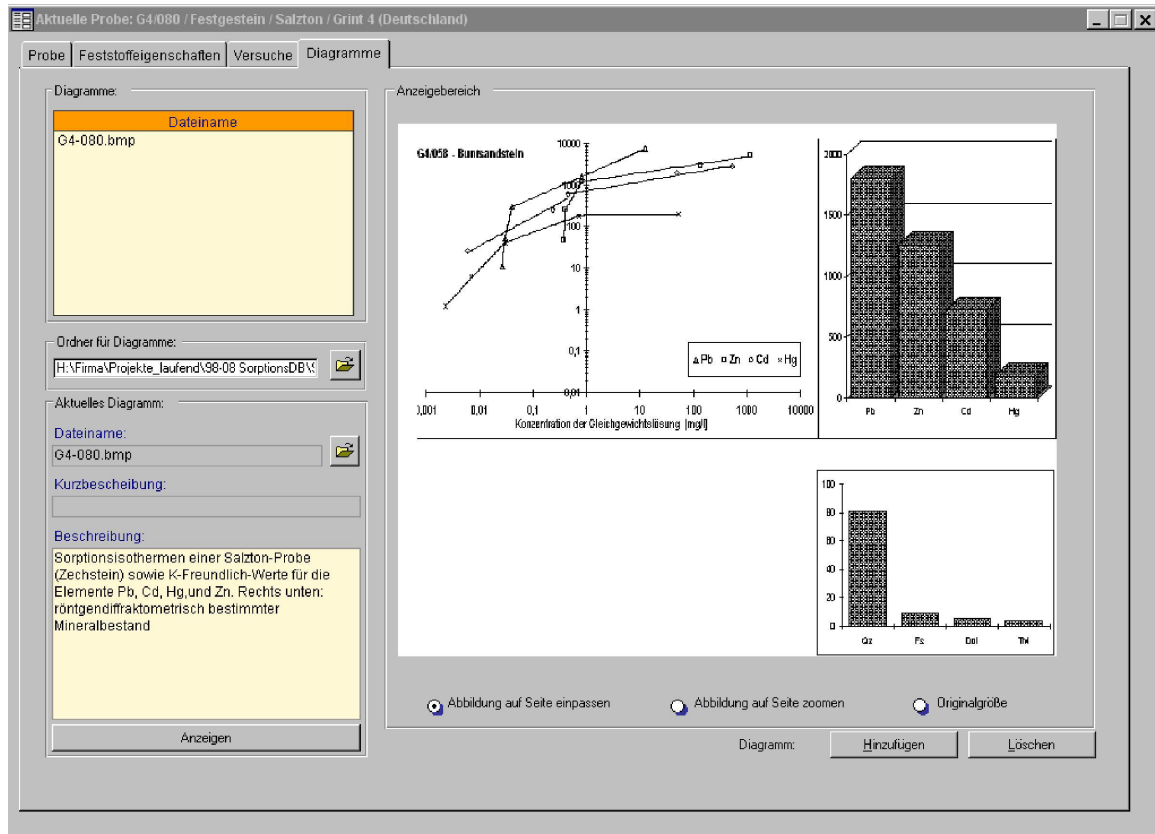


Abb. 4.12: Formular »Diagramm«

Wechseln Sie zur Registerkarte »Diagramme«. Der aktuellen Probe zugewiesene Diagramme sind links oben aufgelistet. Eine Beschreibung des angewählten Diagramms wird in der Rubrik *Aktuelles Diagramm* eingegeben. Der Dateiname kann entweder eingegeben oder mit Hilfe eines Dateidialogs (Schaltfläche *Datei öffnen*) ausgelesen werden.

Um unnötige Wartezeiten für das Laden der Diagramme zu vermeiden, werde diese erst nach Betätigen des Befehls *Anzeigen* in den Anzeigebereich geladen. Die Abbildung kann bei Bedarf in den Bereich eingepasst werden. Übergroße Abbildungen werden dem Maß der Anzeige entsprechend beschnitten.

4.2.3 Zusätzliche Funktionen

4.2.3.1 Benutzerdefinierte Abfragen

Das Modul *Abfrage* bietet die Möglichkeit einer weitgehend frei konfigurierbaren Abfrage. Ziel einer Suche ist primär das Hauptelement »Probe«, jedoch können in einem zweiten Schritt der Abfrage verschiedene, zu Gruppen zusammengefasste Inhalte der Datenbank ausgegeben werden.

Erstellen sie unter *Suche unter...* ihre Abfrage (Abb. 4.13). Wählen Sie dabei im oberen Feld den zu durchsuchenden Tabelleneintrag aus und geben Sie im unteren Feld den gewünschten Inhalt, Wert oder Wertebereich an. Die Abfrage kennt nur die Vergleichsoperatoren »ist gleich« und »zwischen«. Möchten Sie beispielsweise eine Suche nach »kleiner als« definieren, so geben Sie im ersten Feld den Wert 0 ein. Im zweiten Feld nennen Sie die Obergrenze. Dies entspricht einer Suche »kleiner als <Wertobergrenze>«.

Sie können selbst die logischen Operatoren wählen, die zwei aufeinander folgende Kriterienvorgaben miteinander verknüpfen. Eine Klammerung der Suchkriterien ist nicht möglich; die Abarbeitung der Abfrage erfolgt somit sequentiell.

Hat Ihre Suche zu einem Ergebnis geführt, werden die gefundenen Einträge unter *Abfrageergebnis* aufgelistet. Sie können nun einen Eintrag auswählen und mit *Probendetails* im Verwaltungsmodul aufrufen. Die gleiche Funktion hat ein Doppelklick auf einen Eintrag in der Ergebnisliste.

Die Funktion *Letztes Ergebnis* bietet die Möglichkeit, nach einem zwischenzeitlichen Schließen des Abfragemoduls das Ergebnis der letzten Abfrage auch ohne ein erneutes Konfigurieren der Suche aufzurufen.

Suche unter...

Geologie
wie: Jura bis:

und Lithologie
wie: Mergelton bis:

und/oder Lithologie
wie: Kalkstein bis:

und Sorbent
wie: Blei bis:

und
wie: bis:

und
wie: bis:

Abfrage starten
Zurücksetzen
Letztes Ergebnis
Probendetails
Schließen

Ergebnis-Export
Datengruppe auswählen:
Physiko-chemische Eiger
Anzeigen

Abfrageergebnis

Probenbezeichnung	Standortbezeichnung	Bearbeiter
Sanem F2	Sanem	
Eilbur F2	Eilbur	
Eilbur F4	Eilbur	
Eilbur F6	Eilbur	
Treiergronn F5	Treiergronn	
Haebicht F1	Haebicht	
Haebicht F2	Haebicht	
Haebicht F3	Haebicht	
E1/009	Bohrung 4/59	A. Justen
E1/019	Bohrung 4/59	A. Justen
E2/009	Bohrung 5/59	A. Justen
E2/009	Bohrung 5/59	A. Justen

Anzahl gefundener Einträge: 12

Abb. 4.13: Formular »Abfrage«

Das Ergebnis, bzw. eine beliebige Auswahl aus der Ergebnisliste kann in Form von Datengruppen angezeigt und als Excel-Datei exportiert werden. Markieren Sie dazu per Mehrfachauswahl die gewünschten Einträge, wählen Sie eine Datengruppe aus und klicken Sie *Anzeigen* (Abb. 4.14). Es wird ein weiteres Formular mit einer Gesamtliste der angeforderten Daten angezeigt. Sie haben hier die Möglichkeit, eine Excel-Tabelle mit dem Abfrageergebnis zu erstellen (*Tabelle exportieren*). Ein Dateialog führt Sie durch das weitere Vorgehen beim Export. Es können ausschließlich Excel97-Tabellen erzeugt werden.

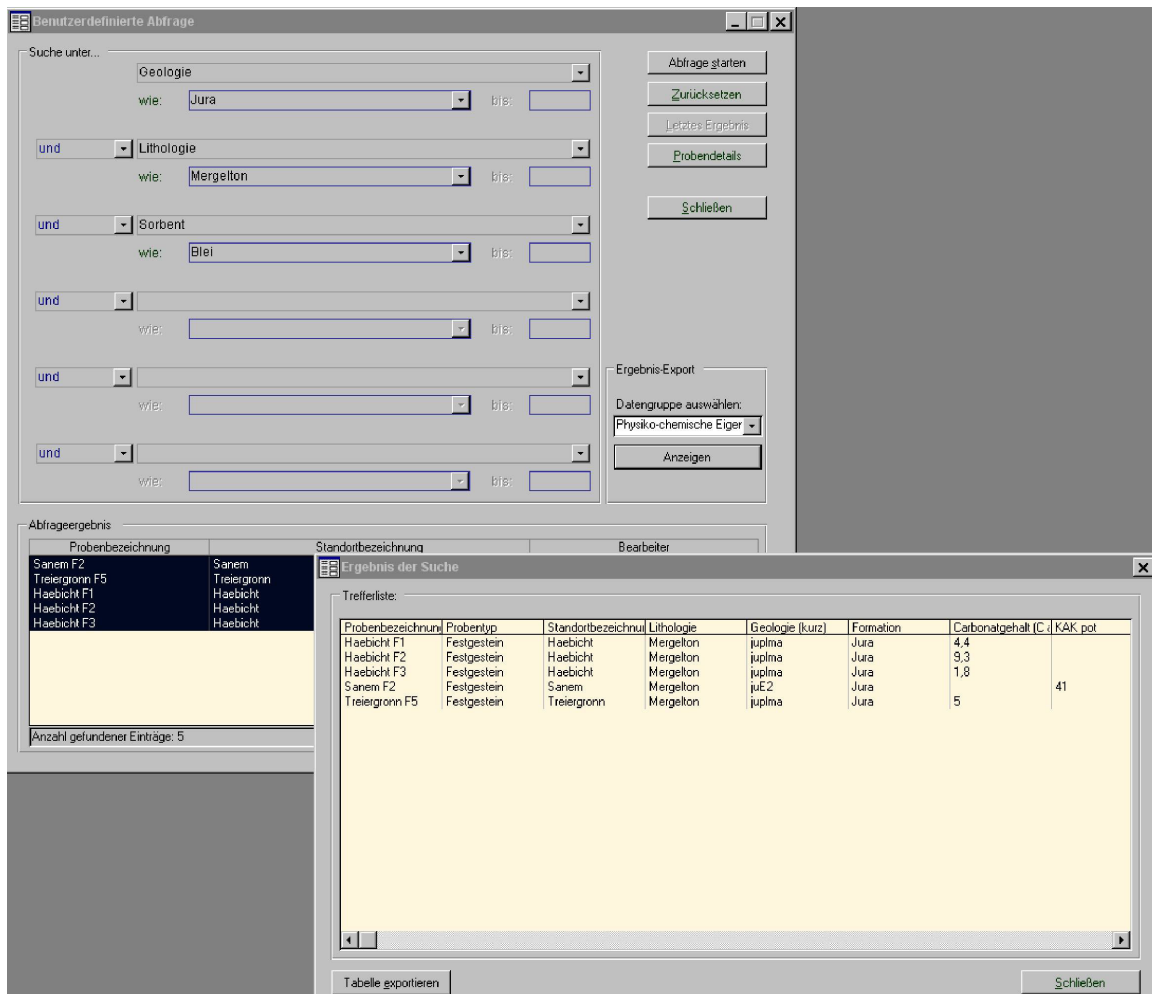


Abb. 4.14: Export von Abfrageergebnissen

Parameterpflege

Mit Hilfe dieser Funktion verwalten Sie sämtliche Parameter, die den Datenbankobjekten zugewiesen werden. Die Parameter sind in Gruppen gegliedert. Beim Hinzufügen neuer Parameter müssen diese einer Gruppe zugeordnet werden. Ein Löschen vorhandener Parameter ist nicht möglich.

4.2.3.2 Standortverwaltung

In der Standortverwaltung stehen die grundlegenden Funktionen zum Hinzufügen, Löschen und Bearbeiten der Herkunftsorte der Proben zur Verfügung. Zusätzlich können einem Standort Literaturstellen zugewiesen werden. Die Zuweisung von Zitaten erfolgt analog der Zuordnung Probe-Zitat (siehe Kap. 4.2.2.1).

Das Löschen eines Eintrags führt automatisch zum Entfernen der entsprechenden Beziehungen zwischen dem Standort und den ihm zugeordneten Proben. Die Einträge zu den Proben bleiben hingegen bestehen. Gelöscht werden auch alle Verknüpfungen zu dem Standort zugeordneten Literaturstellen. Es werden aber nur die Verknüpfungen entfernt, nicht jedoch der eigentliche Literatureintrag. Der Löschvorgang muss bestätigt werden.

4.2.3.3 Literaturverwaltung

Die integrierte Literaturdatenbank bietet neben den Standard-Literaturdaten die Möglichkeit, den Inhalt des Zitates hinsichtlich der bearbeiteten Stoffe und der Verwertbarkeit zu präzisieren (Abb. 4.15).

Zum Aufrufen eines Zitates kann entweder in einer Liste der Autoren (*Suche nach Autor*) oder in einer Liste der verfügbaren Titel (*Suche nach Titel*) geblättert werden. Die Liste der Autoren läßt sich bei Bedarf nach dem Anfangsbuchstaben des Erstautors gliedern. Die Liste der Titel kann durch Eingabe eines Schlüsselbegriffs eingeschränkt werden. In beiden Varianten wird durch Anwählen eines Listeneintrags der entsprechende Eintrag im unterliegenden Formular zur Literaturverwaltung aufgerufen. Schließen Sie das Suchformular zum Bearbeiten des Eintrags. Blättern Sie in den Einträgen der Literaturdatenbank mit *Voriger* und *Nächster*.

Das *Löschen* eines Eintrags führt automatisch zum Entfernen der entsprechenden Beziehungen zwischen dem Zitat und ihm zugeordneten Proben. Die Einträge zu den Proben bleiben hingegen bestehen. Gelöscht werden auch alle Verknüpfungen einem Standort zugeordneten Literaturstellen. Es werden aber nur die Verknüpfungen entfernt, nicht jedoch der eigentliche Literatureintrag. Der Löschvorgang muss bestätigt werden.

aktuelles Zitat: Barrow, N.J., Gerth, J., Brummer, G.W. (1989)

Generelle Informationen

Autor(en): Barrow, N.J., Gerth, J., Brummer, G.W. Jahr: 1989

Titel: Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zinc and Cadmium by Goethite. - II. Modelling the Extent and Rate of Reaction.

veröffentlicht in: J. Soil Sci., 40: 437-450.

Stichwort:

Zusammenfassung: A model of the reaction of metal ions with a variable charge surface was modified and applied to goethite that had been formed in the presence of silicates. The data included the effects of initial concentrations of Ni, Zn and Cd ranging from 1 to 100 µM, of periods from 2 h to 42 d, of temperatures from 5 to 35°C, of pH from about 4 to about 8, and of background electrolyte from 0.01 to 1.0 M. The observed effects of concentration and pH were explained by assuming that the reacting surface sites were heterogeneous and that they reacted with the MOH⁺ ions in solution. The heterogeneity was described by assuming that the affinity of the sites for MOH⁺ ions decreased logarithmically as the log of the amount adsorbed increased. This gave a Freundlich relation between sorption and surface activity. The effects of increasing the concentration of the background electrolyte were explained as being caused by decreased activity of MOH⁺ ions in

Standort: KKV Bonn Eingabedatum:

Untersuchte Stoffe

(1) Nickel
(2) Zink
(3) Cadmium
(4)
(5)

Untersuchte Sorbentien

(1) Goethit
(2)
(3)
(4)
(5)

Probentypen

(1) Mineral
(2) Boden
(3)

Verwertbarkeit dieser Veröffentlichung:
verwertbar

Suche nach Autor Suche nach Titel Neues Zitat Löschen Aktualisieren << Voriger Nächster >>

Abb. 4.15: Formular »Literaturverwaltung«

4.3 Zukünftige Weiterentwicklungsmöglichkeiten

Angesichts der außerordentlich heterogen vorliegenden Informationen, die in der Sorptionsdatenbank erfasst werden sollten, muss die jetzige Struktur der Datenbank als an ihren Grenzen angelangt betrachtet werden. Heterogene Informationen sind solche Daten, die sich nicht schematisieren lassen, wie dies im einfachsten Beispiel bei Adressdaten der Fall ist. Adressdaten bestehen im Normalfall aus Straße, Hausnummer, PLZ und Ort. Zur Aufnahme jeder dieser Angaben existiert eine eigene Tabellenspalte. Dieses Konzept gerät aber bereits an seine Grenzen, wenn Adress-Daten aus anderen Staaten erfasst werden sollen, kann also nicht universell eingesetzt werden.

Eine Möglichkeit zur Lösung des Problems besteht im Aufbau einer allumfassenden Tabelle, die auch vom Anwender um Spalten zur Aufnahme neuer Adress-Typen erweitert werden kann. Theoretisch kann die Zahl der Spalten dann aber ins Unendliche steigen. Die Tabelle ist trotz ihres enormen Umfangs weitgehend leer. Es müssen immer mehr Spalten in die Tabellenindizierung aufgenommen werden, was die

Leistungsfähigkeit der Datenbank beeinträchtigt. Zudem kann eine Anzeige der neuen Spalteninhalte in Formularen nicht so ohne weiteres erfolgen.

Eine objektorientierte Datenbank, beispielsweise unter Delphi entwickelt, ließe sich flexibel genug gestalten. Jedoch bedeutet dies eine vollständige Neuentwicklung der Datenbanken und deren Benutzerschnittstellen. Auf Seite der Anwender wären Kenntnisse in der Definition neuer Objekte und Klassen notwendig. Der Aufwand für Programmierung und Schulung ist sehr hoch, weshalb dieser Lösung kein Vorzug gegeben werden soll.

Am realistischsten ist das Verfahren, unter Verwendung eines relationalen Datenbanksystems einen Datensatz (z. B. eine Probe) als Objekt mit bestimmten Eigenschaften zu behandeln. Diese Eigenschaften sind nicht von vornherein festgelegt (wie bei den Adressen) sondern können dem Objekt (oder einer Gruppe von Objekten) als Parameter zugewiesen werden. In der Sorptionsdatenbank ist dieses Verfahren bereits an zwei Stellen realisiert: den Feststoffeigenschaften und deren Quantifizierung einer Probe und neuerdings auch bei den Sorptionsparametern eines Versuches. Die Beschreibung der wässrigen Lösungen beruht ebenfalls auf diesem Prinzip.

So hält eine Tabelle nur noch eine Identifikation eines Eintrags und wenige fixe Stamminformationen vor. Alle weiteren Angaben werden in einer Verknüpfungstabelle abgelegt, welche die Objekt-ID mit der ID des jeweiligen Parameters verbindet und zugleich den Wert des Parameters aufnimmt. Sämtliche Parameter sind mit ihrer Bezeichnung und eventuell einer Einheit in Gruppen zusammengefasst in einer dritten Tabelle gespeichert und können vom Benutzer nach Bedarf ergänzt werden.. Die Parameter (und damit die Eigenschaften) eines Objektes sowie die zugehörigen Werte werden dem Anwender in Listen zur Ansicht und Auswahl gestellt.

Dies würde in letzter Konsequenz die Abkehr von der Klassierung Probe/Standort/Literatur bedeuten und damit den Zwang, ein bestimmtes Element in der Vordergrund (hier: die Probe) zu stellen, aufheben. Der Anwender bestimmt vielmehr über die Angabe von Eigenschaften die Beschreibung und damit Klassierung des Eintrags.

Problematisch ist im aktuellen Stadium der nicht durchgängig konsequente Einsatz der Parametrisierung. Dies bedingt Einschränkungen in der Flexibilität benutzerdefinierter Abfragen, wenn diese vom Anwender ohne Kenntnisse in SQL erstellt werden sollen.

Zu jeder möglichen Information, die der Anwender in die Abfrage einbeziehen möchte, muss dem Abfrageparser eine genaue Beschreibung über den Ablageort innerhalb der Datenbank und seinen Zusammenhang mit anderen Inhalten bekannt sein. Ein gepaarte Ausgabe fester Inhalte zusammen mit parametrisierten Daten ist nicht möglich, da es sich um grundlegend verschiedene Bausteine der Datenbank handelt. Eine Vereinheitlichung der Beschreibung der Daten hingehend zur Parametrisierung würde die Programmierung einer vollständig vom Anwender zu gestaltenden Abfrage erleichtern.

MS Access unterstützt als relationale Datenbank ein solches Datenbankschema prinzipiell. Einschränkungen haben ihre Ursache in der programmtechnisch schwierigen Umsetzung von m:n - Verknüpfungen (n Objekte, jedes besitzt m Eigenschaften). Dieser quasi-objektorientierte Ansatz besitzt auch den Nachteil aller objektorientierter Datenbanken, die Leistungsfähigkeit von beispielsweise Abfragen durch seinen Verwaltungs-Overhead zu beeinträchtigen. Dennoch ist es nach Einschätzung der Autoren sinnvoll, eine Änderung der Datenstruktur hingehend zum vorgeschlagenen Schema inklusive eines eventuellen Umstiegs auf ein leistungsfähigeres DBMS (z. B. Oracle 8i / 9i, Microsoft SQL-Server oder MySQL) in Betracht zu ziehen.

5 Datenbestand und Datenauswertung

5.1 Erfasste Daten

Ein wichtiges Ziel war eine Datenrecherche zum Verhalten von Abfallinhaltsstoffen im Deckgebirge einer UTD/UTV unter Einbeziehung nationaler, aber auch internationaler Quellen. Als relevante Abfallinhaltsstoffe wurden auf der Grundlage bisheriger Arbeiten zur untertägigen Ablagerung von chemisch-toxischen Abfällen in erster Linie die Elemente As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sr, Ti, V und Zn betrachtet. Die Sichtung der einschlägigen Literatur und die Sammlung von Sorptionsdaten erfolgte auf mehreren, voneinander unabhängigen Ebenen:

- Recherche in den Bibliotheken der geowissenschaftlichen und bodenkundlichen Institute der Universitäten Aachen, Bonn, Köln und Bochum sowie der GRS
- Online-Recherchen über DBI-Link sowie auf den Instituts-internen Homepages an weiteren deutschen Universitäten (z. B. Clausthal-Zellerfeld, Braunschweig, Freiberg, Hamburg, Hamburg-Harburg, Hannover, Berlin, Dresden, Jena, Leipzig, Gießen, Göttingen, Mainz, Karlsruhe, Stuttgart)
- Online-Recherche über Elektronische Leihbibliothek Bonn (elektronisch erfasste Zeitschriften Bestände im Bereich Naturwissenschaften der Uni Bonn, Bereich Geowissenschaften: 248 Zeitschriften, Bereich Chemie, Pharmazie und Umwelt: 750 Zeitschriften [vollständig seit 1979])
- Online-Recherche, Literatur-Sichtung und -Beschaffung über den Deutschen Bibliotheksverband bzw. JASON (Journal Article Send On Demand) und subito (elektronisches Literaturbestellsystem mit extrem kurzen Lieferzeiten)
- Recherche und Beschaffungen von Fachartikeln, die in Zeitschriften der wichtigsten geowissenschaftlichen Verlage (Elsevier, Springer, Kluwer u. a.) erschienen sind.
- Recherche in Current Contents (Jahrgangs-CD-ROMs von 1997 bis 2001). Anschließend wurden bei den Fachzeitschriften, die mehrere Treffer aufwiesen und bisher nicht durchsucht worden waren, systematisch die Inhaltsverzeichnisse der letzten Dekade an Uni-Bibliotheken durchsucht. Artikel aus davor liegenden Jahren wurden über Zitate in den Veröffentlichungen identifiziert.

Zunächst wurden entsprechend der Zielsetzung des Projektes alle Zitate, die sich im weitesten Sinne mit Sorptionsvorgängen von Schwermetallen an geologischen Formationen, Gesteinen und Mineralen beschäftigen, als Zitat in die Datenbank aufgenommen. Für jedes Zitat wurden für einen vereinfachten Datenzugriff zusätzlich folgende generelle Informationen abgelegt (siehe auch Bildschirmmaske):

- Untersuchte Elemente und Spezies,
- Art des sorbierenden Materials und
- eine grobe Klassifizierung (von »verwendbar« bis »nicht verwendbar«) hinsichtlich der Vollständigkeit der Daten (z. B. mineralogische/chemische Charakterisierung des Sorbenten, Versuchsdurchführung, Ergebnisdarstellung)

Die wichtigsten Quellen für Sorptionsdaten mit einer qualitativen Angabe zur Anzahl von relevanten Publikationen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt:

Tab. 5.1: Hauptquellen für Sorptionsdaten

Quelle	Anz. der Publ.
Berichte von Forschungsorg., Diplom-/Doktorarbeiten	+++
Jour. Colloid Interface Sci.	+++
Environ. Sci. Technol.	++
Geochim. Cosmochim. Acta	++
Clays Clay Min.	++
Colloids and Surfaces A	++
Applied Geochem.	+
Jour. Radioanal. Nucl. Chem.	+
Radiochim. Acta	+
Russ. Jour. Appl.Chem.	+
Russ. Jour. Inorg. Chem.	+
Russ. Jour. Phys. Chem.	+
Separation Sci. Technol.	+
Surface Sci. Catal.	+

+++ mehr als 100; ++ mehr als 50; + weniger als 50 Publikationen

Eine sehr gute Übersicht von veröffentlichten K_d -Werten für einige Elemente ist kürzlich von der US Environmental Protection Agency vorgelegt worden /EPA 99a,b/. Diese

Datensammlung enthält u. a. auch einige Hundert K_d -Werte für Cadmium, Chrom und Blei, die nach bestimmten geochemischen Kriterien ausgewertet wurden. Da die Daten nur für Böden gelten, wurden sie nicht in die Sorptionsdatenbank SODA übernommen.

Die Datenbank umfasst zum Zeitpunkt der Berichtserstellung (Stand Ende 2001) ca. 3.600 Sorptionsversuche mit ca. 8.000 Sorptionsparametern. Bei den erfassten Daten handelt es sich zu einem großen Anteil (ca. 1.000 Datensätze) um Sorptionsversuche, die im Rahmen des BMBF-Vorhabens *”Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein”* (Förderkennzeichen 02 C 0224 1) sowie weiterer Diplom- und Projektarbeiten und Dissertationen am Geologischen Institut der Universität Bonn nach einem einheitlichen Versuchsschema durchgeführt worden sind. Der Datenbestand umfasst Ergebnisse aus Batch-, Perkolations-, Diffusions- und Lysimeterversuchen. Tabelle 5.2 zeigt die Verteilung der Proben auf die einzelnen Hauptversuchsarten. Die Sorptionsdatenbank SODA lässt aber eine wesentliche feinere Unterteilung dieser Versuchsarten zu. Sorptionsergebnisse aus Batchversuchen stellen mit ca. 70 % den Hauptanteil des Datenbestandes dar. Von einigen wenigen Proben liegen Sorptionsdaten aus mehreren Versuchsarten vor.

Tab. 5.2: Anzahl der Versuche nach Versuchsarten

Versuchsart	Anzahl der Datensätze
Batchversuche	2.553
Säulen- und Lysimeterversuche	105
Diffusionsversuche	269
In-situ-Versuche	25
Sonstige	634
<i>Gesamt</i>	<i>3.586</i>

Entsprechend der in der Datenbank vorgenommenen Einteilung der Sorbenten in sechs Probentypen umfasst der größte Anteil des Datenbestandes Ergebnisse zu Sorptionsversuchen an Mineralphasen sowie Fest- und Lockergesteinen (Tabelle 5.3).

Die Unterscheidung in synthetische Phasen und Mineralphasen richtet sich nach der Herkunft der Probe. So handelt es sich bei vielen synthetischen Phasen um Minerale, oft z. B. um Fe-Oxide bzw. Fe-Hydroxide wie Goethit und Ferrihydrit, die im Labor

gezielt hergestellt worden sind. Versuche zu Sorptionseigenschaften von organischen Verbindungen sowie von Gemischen liegen in der Datenbank nur vereinzelt vor.

Tab. 5.3: Verteilung der Daten nach Probenart

Versuchsart	Anzahl der Datensätze
Böden	86
Festgestein	100
Lockergestein	45
Minerale	118
Gemisch	8
Synthetische Phase	110
Organische Verbindungen	7
<i>Gesamt</i>	<i>474</i>

Von den in Tabelle Tab. 5.3 aufgeführten 474 Proben konnten 190 Proben (ca. 40%) einer Geologischen Formation zugeordnet werden. Tabelle 5.4 zeigt eine Übersicht über die Anzahl an Sorptionsversuchen für Fest-, Lockergesteine und Böden bezogen auf die Geologische Formation.

Tab. 5.4: Verteilung der Daten für Fest- und Lockergesteine sowie Böden auf geologische Formationen

Geologische Formation	Anzahl der Datensätze
Quartär	103
Tertiär	9
Kreide	4
Jura	25
Trias	18
Perm	5
Karbon	26
Devon	1
Silur	-
Ordovizium	-
Kambrium	-
Präkambrium	-
<i>Gesamt</i>	<i>190</i>

5.2 Beispielhafte Auswertungen

Sorptionsphänomene beeinflussen Transport und Verbleib vieler organischer und anorganischer Kontaminanten im Deckgebirge von untertägigen Ablagerungsorten. Die Prozesse sind komplex und hängen oft in nichtlinearer Weise von Einflussgrößen und Randbedingungen ab. Für typische Fragestellungen ist es daher von besonderer Bedeutung, den Datenpool, der in der Sorptionsdatenbank erfasst worden ist, nach unterschiedlichen und möglichst frei wählbaren Kriterien auswerten zu können. In den nachfolgenden Kapiteln werden beispielhaft Möglichkeiten für solche Auswertungen des Datenpools aufgezeigt.

5.2.1 Einfluss der Salinität auf die Schwermetallsorption

Neben dem pH-Wert beeinflusst die Matrixzusammensetzung (Salinität) ganz wesentlich die Speziation von gelösten Schwermetallen und somit die Sorptionsprozesse. Im pH-Wert- und Salinitätsbereich natürlicher Oberflächengewässer (pH 7 bis pH 9) liegen die meisten Metallionen als Hydroxo- oder Oxokomplexe vor /SIG 96/, was für die spezifische Bindung von Schwermetallen an der Oberfläche von Sorbenten entscheidend ist /GER 85/. In Grundwässern, insbesondere in hochsalinaren Tiefenwässern, sind jedoch anionische Liganden z. T. in hoher Konzentration vorhanden, so dass die Bindung von Metallionen mit Liganden in Konkurrenz zur Hydrolyse steht /SIG 96/. Anorganische Liganden sind z. B. CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- und S^{2-} . Jede Metall-Ligand-Spezies hat andere chemische und physikalische Eigenschaften, was vor allem auf unterschiedliche Ionengrößen und Ladungen zurückzuführen ist /SEF 92/. Die Art des Komplexbildners und die Intensität der Komplexbildung beeinflussen die Sorptionscharakteristika nach /BOW 87/ wie folgt:

- die Sorption des Komplexes erfolgt auf »Metall-ähnliche« Weise,
- die Sorption des Komplexes erfolgt auf »Ligand-ähnliche« Weise,
- der Komplex wird nicht sorbiert.

In Abb. 5.1 ist das Sorptionsverhalten von Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink in Abhängigkeit von der Salinität der Reaktionslösung exemplarisch für einen Siltstein dargestellt. Die Versuche wurden mit variablen Salzgehalten unter neutralen pH-Wert-Bedingungen durchgeführt. Der Chloridgehalt der künstlich hergestellten NaCl-Wässer

variiert dabei von 0 mg/l (Deionat) bis 78.000 mg/l. Der Trend abnehmender Schwermetallfixierung mit steigenden Salzgehalten zeigt sich bei den untersuchten Elementen in unterschiedlicher Ausprägung. Blei und Zink werden deutlich besser von der Siltsteinprobe fixiert als Cadmium und Quecksilber. Während die Abnahme der Sorption von Blei und Zink kontinuierlich erfolgt, tritt bei Cadmium und Quecksilber eine sprunghafte Verringerung der sorbierten Anteile bei geringen Chloridgehalten auf. Ab 40.000 mg/l ist der sorbierte Anteil annähernd konstant niedrig. Die beiden Gesteine modifizieren diese Trends lediglich.

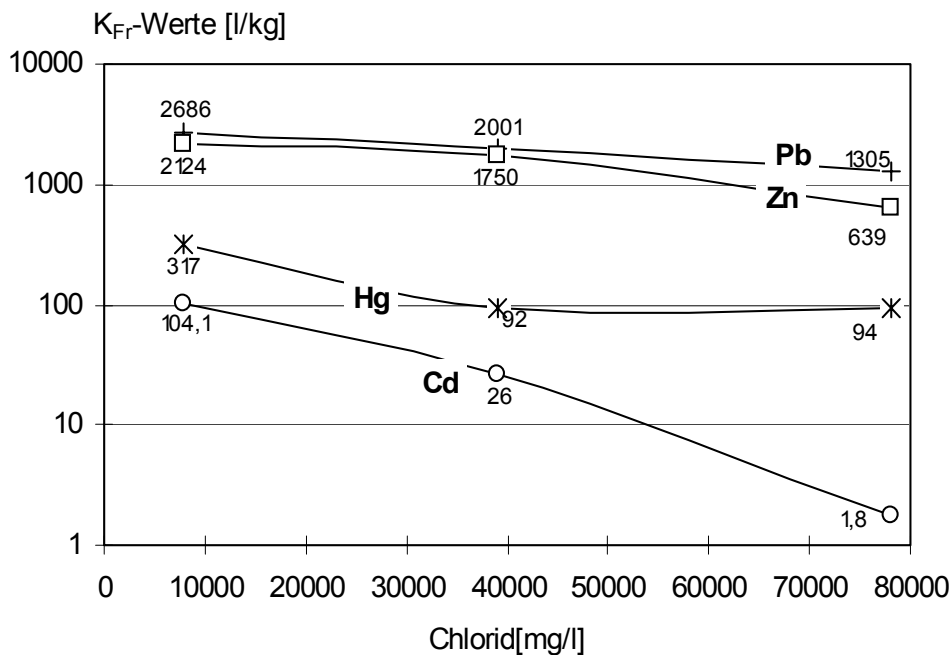


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Pb-, Zn-, Cd- und Hg-Sorption vom Chloridgehalt. (Batchversuche mit Siltsteinen aus dem Oberkarbon des Ruhrkarbons)

Nach /PAA 97/ korreliert die zu beobachtende Verringerung der Blei- und Zinksorption mit der kontinuierlichen Abnahme der Hydroxokomplexe in der Lösung und dem Anstieg von Chlorokomplexen über den dargestellten Salinitätsbereich. Insbesondere das Auftreten von negativ geladenen Chlorokomplexen beeinflusst das Sorptionsverhalten. Da über den gesamten Salinitätsbereich auch noch positiv geladene $PbCl^+$ - sowie $PbCO_3$ -Komplexe in relevanten Aktivitäten vorhanden sind, ist der sorbierte Bleianteil über den gesamten Salinitätsbereich sehr hoch. Entsprechende Speziesverteilungen und daraus resultierende Sorptionsprozesse gelten für Zink.

Die Abnahme der Pb- bzw. Zn-Sorption mit steigenden Salzgehalten - einhergehend mit der Abnahme an positiv geladenen Bindungsformen - impliziert, dass beide Schwermetalle auf Metall-ähnliche Weise sorbiert werden. Negativ geladene Chlorokomplexe sind dagegen deutlich mobiler.

Der Einfluss der Salzmatrix auf die Sorption von Cadmium und Quecksilber ist deutlich höher als bei Blei und Zink. Cadmium wird von beiden Gesteinen im hochsalinaren Bereich kaum sorbiert. Quecksilber wird zwar unter hochsalinaren Bedingungen etwas besser als Cadmium fixiert, eine konstant niedrige Sorption ist jedoch bereits bei Chloridkonzentrationen > 20.000 mg/l zu beobachten.

Dieser Effekt kann auf die hohen Bildungskonstanten der Chlorokomplexe zurückgeführt werden. Die Stabilität der Chlorokomplexe bedingt das Auftreten von hohen Chlorokomplexaktivitäten bereits bei geringen Salzgehalten der Wässer bzw. die sehr geringen Aktivitäten anderer Komplexe und der unkomplexierten Metallkationen bei Chloridkonzentrationen > 10.000 mg/l. Entsprechend der sprunghaften Zunahme der negativ geladenen Chlorokomplexe in einem sehr engen Salinitätsintervall verändern sich auch die Sorptionseigenschaften.

Zusammenfassend stellte /PAA 97/ fest, dass sich unter neutralen pH-Werten die Sorptionseigenschaften von Blei und Zink über den gesamten untersuchten Salinitätsbereich verändern. Im Gegensatz dazu sind die Sorptionseigenschaften von Cadmium (> 40.000 mg/l Cl⁻) und Quecksilber (> 20.000 mg/l Cl⁻) ab einem bestimmten Salinitätsniveau konstant. Im schwach salinaren Bereich führen bereits geringfügige Änderungen der Wasserzusammensetzung zu deutlich veränderten Speziesverteilungen und Sorptionseigenschaften.

Auch /GER 85/ beobachtete eine starke Beeinflussung der Schwermetalladsorption von der Art und Konzentration der Begleitelektrolyte in der Reaktionslösung. Die Untersuchungen zum Einfluß der Chlorokomplexbildung ausgewählter Schwermetalle zeigen, dass die Adsorption von Cadmium oberhalb einer Chlorid-Konzentration von 10^{-3} mol/l mit zunehmendem Chlorid-Angebot durch Bildung gut löslicher Chloro-Cd-Komplexe sehr stark abnimmt. Bei 10^{-1} mol Cl⁻/l wird die Cadmiumadsorption durch Tonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes je nach pH-Wert um bis zu 50 % vermindert. Die Bindung von Nickel und Zink wird dagegen auch bei dieser Cl⁻-Konzentration nicht beeinflusst. Beim Goethit tritt bei pH-Werten oberhalb des

Ladungsnullpunktes (pH 5,1 bis 6,6) und Chlorid-Konzentrationen von mehr als 10^{-2} mol/l ebenfalls eine Abnahme der Cadmiumadsorption auf. Im pH-Bereich unterhalb des Ladungsnullpunktes nimmt dagegen die Cadmiumadsorption bei höheren Cl-Konzentrationen sogar zu, da die positiv geladene Goethit-Oberfläche Chlorid-Ionen binden und dadurch verstärkt Chloro-Cd-Komplexe direkt auf der Oberfläche bilden und adsorbieren kann.

5.2.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Schwermetallsorption

Wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, spielt der pH-Wert für die Schwermetalladsorption eine entscheidende Rolle. Bereits /HEY 59/ stellte fest, dass mit steigendem pH-Wert die an Tonmineralen adsorbierte Kupfermenge zunimmt. Ihre Adsorptionsisothermen werden mit steigendem pH immer steiler. Von /HRM 78/, /HRM 79/ wird eine starke Verminderung der Adsorption von Zn, Cu, Pb und Cd bei niedrigen pH-Werten beschrieben. Bei Cadmium nimmt die Sorptionskapazität von Böden im Bereich zwischen pH 4 bis pH 7 jeweils um Faktor 3 pro pH-Stufe zu /CHR 84/. /MCB 79/ beschreiben die Festlegung von Zink und Kupfer in einem sauren Boden ebenfalls in Abhängigkeit vom pH. Der Anstieg der Zink- und Kupferadsorption mit steigendem pH zeigt, dass hier eine Bindung an OH-Flächen der Oxide bzw. der Tonminerale vorliegen muss, da eine Bindung an Tonmineraloberflächen mit permanenter Ladung keine Erhöhung der Schwermetallsorption mit zunehmendem pH zur Folge hätte.

Auch /GER 85/ sieht die starke pH-Abhängigkeit als das auffälligste Merkmal der Schwermetalladsorption an. Die in Abb. 5.2 dargestellten Adsorptionskurven deuten auf beträchtliche Unterschiede im Adsorptionsvermögen der verschiedenen Sorbenten hin. Wichtiges Unterscheidungsmerkmal stellt hierbei die Lage der Kurven auf der pH-Achse dar, die vereinfacht durch den pH-Wert (pH50) beschrieben wird, bei dem 50 % der Ausgangskonzentration eines Metalls sorbiert wurde. Bei den von ihm untersuchten, mineralischen Bodenkomponenten nimmt die Adsorption innerhalb eines relativ engen pH-Bereichs von oftmals nur 3 pH-Einheiten von 0 auf 100 % zu. Bei den Oxiden/Hydroxiden sowie der organischen Substanz ist der pH-Einfluss auf die Sorption noch ausgeprägter als bei Tonmineralen, da hier ausschließlich variable, d. h. pH-abhängige Ladungen vorliegen.

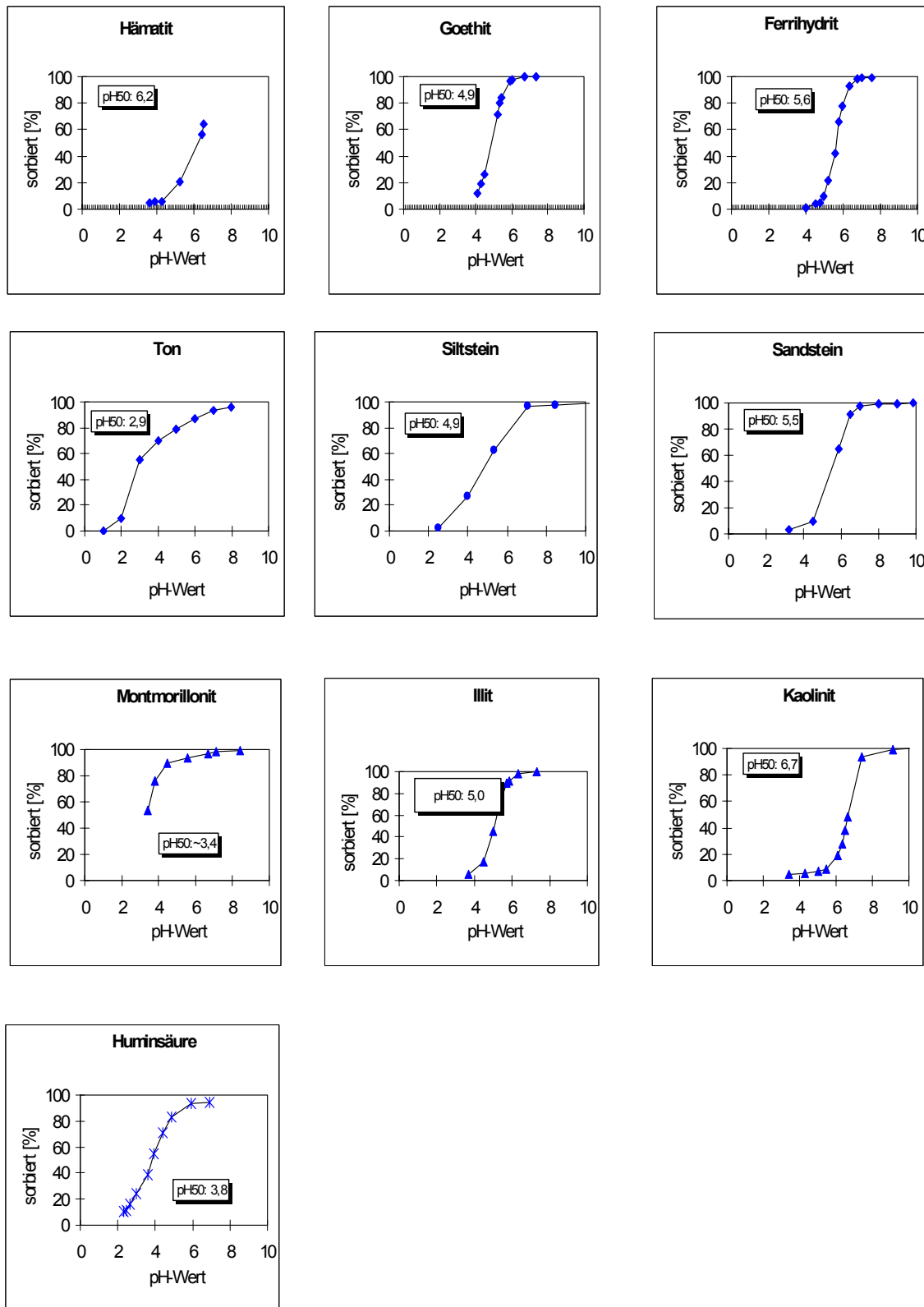


Abb. 5.2: K_{Fr} -Werte von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert ausgewählter Gesteins- und Mineralproben sowie für Huminsäure

Ein Grund für die starke pH-Abhängigkeit der Sorption ist die Veränderung der Nettooberflächenladung verschiedener Sorbentien. Überschreitet der pH-Wert der Reaktionslösung Ladungsnulldpunkte der Sorbentien, so nimmt die negative Oberflächenladung zu, und Kationen werden verstärkt adsorbiert /BOD 88/. Des weiteren treten die bei sinkendem pH-Wert zunehmend in der Reaktionslösung auftretenden Protonen in Konkurrenz mit reversibel gebundenen Schwermetallkationen und setzen diese frei.

Neben der Verteilung von Metallspezies und -komplexen in der Reaktionslösung ist auch die zu Sorptionsprozessen i. w. S. zählende Fällung definierter Verbindungen abhängig vom pH-Wert. So nimmt mit zunehmendem pH-Wert die Ausfällung zweiwertiger Schwermetalle zu /BOD 88/.

Der pH-Effekt wird nach /GER 85/ ferner durch spezifische und unspezifische Adsorptionsreaktionen überlagert. Während die spezifisch adsorbierten Anteile durch eine ähnliche pH-Abhängigkeit wie die insgesamt gebundene Metallmenge gekennzeichnet sind, weisen die unspezifisch gebundenen Metallanteile ein abweichendes Verhalten auf. Im stark sauren bis sauren pH-Bereich ist der Anteil unspezifischer Sorption gering, steigt dann mit zunehmender Gesamtsorption im schwach sauren pH-Bereich deutlich an. Bei neutralen bis alkalischen pH-Bedingungen nimmt die unspezifische Adsorption trotz steigender Gesamtsorption wieder ab und bleibt dann auf einem konstanten Niveau.

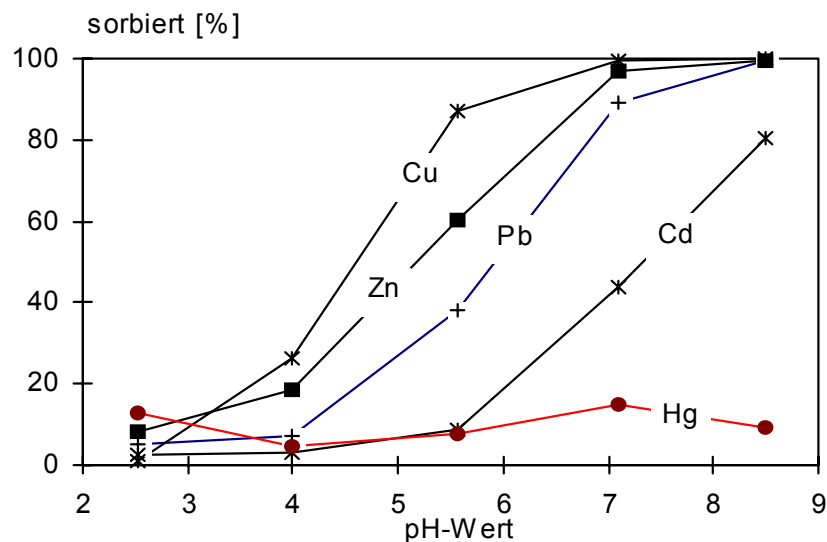


Abb 5.3: Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Pb, Zn, Cd, Cu und Hg. Der Chloridgehalt der Lösungsmatrix betrug 39.500 mg/l (0,5 RAG)

Nach /PAA 97/ ist auch bei hochsalinaren Bedingungen der pH-Wert der Reaktionslösung eine Mastervariable für die Mobilität der verschiedenen Schwermetalle. Abb 5.3 zeigt diese Abhängigkeit der Schwermetallsorption vom pH-Wert exemplarisch für einen Siltstein (Q1/001). /PAA 97/ kommt nach umfangreichen Untersuchungen zur pH-abhängigen Schwermetallsorption an karbonischen Gesteinen unter salinaren Bedingungen zusammenfassend zu folgenden Ergebnissen:

- Die Mobilität der Schwermetalle Pb, Zn, Cd und Cu nimmt mit steigenden pH-Werten auch unter stark salinaren Bedingungen ab (Ausnahme Pb (Zn) bei pH-Werten >11). Innerhalb von nur drei pH-Wert-Stufen findet eine weitgehende Sorption statt (etwa 80 % der Ausgangskonzentration). Die pH-Wert-abhängige Sorption bzw. Desorption lässt sich durch einen sigmoidalen Kurvenverlauf gut beschreiben,
- der pH_{50} -Wert ist von der Ausgangskonzentration abhängig. Er nimmt mit steigender C_0 -Konzentration zu /ZIR 92/. Ebenfalls führen erhöhte Schwermetallgehalte von gut sorbierenden Konkurrenzionen zu einer Verschiebung der pH_{50} -Werte in basischer Richtung. Aus diesem Grund können keine pauschalen pH-Werte angegeben werden, unterhalb welcher die Schwermetalle zu einem definierten Anteil sorbiert oder nicht sorbiert bzw. remobilisiert werden,
- nahezu vollständige Immobilisation erfolgt bei den pH-Werten (Abb. 5.4):
Pb: >6-7 <11 Zn: >6-8 Cd: >9 Cu: >6-7,5 Hg: >10 ?,
- kritische pH-Werte für eine deutlich verminderte Sorption sind:
Pb: 5-6,5 >11,5 Zn: 5,5-7 Cd: 7-8,5 Cu: 4,5-6 Hg: <10,
- die Schwermetalle sind weitgehend mobil bei folgenden pH-Werten:
Pb: <3 Zn: <3-4 Cd: <4-6,5 Cu:<3-4 Hg: -,
- die Sorption von Hg verläuft zwischen pH 2,5 und 8,5 weitgehend pH-Wert-unabhängig. Quecksilber wird nur in geringen Anteilen sorbiert,
- sorbierte Schwermetalle können pH-Wert-abhängig weitgehend remobilisiert werden, jedoch erfolgt die Remobilisation erst bei niedrigeren pH-Werten, als die zuvorige Sorption. Sorbierte Schwermetalle können somit wahrscheinlich aufgrund kinetischer Effekte erst bei entsprechendem Desorptionsdruck remobilisiert werden,

- die Sorption der Schwermetalle steigt mit ihrer Neigung zur Bildung von Hydroxo-Komplexen. Im Vergleich zu gering mineralisierten Wässern werden nämlich Schwermetalle mit hohen Chlorokomplexstabilitäten erst bei höheren pH-Werten gut sorbiert.

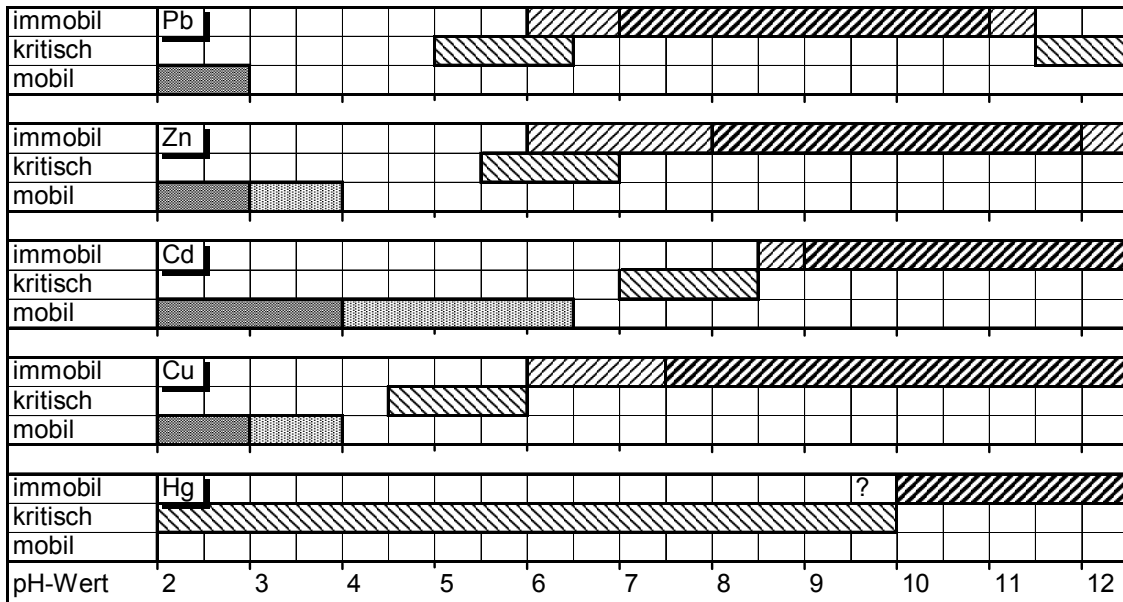


Abb. 5.4: pH-Wert - Bereiche, in denen a) die Schwermetalle Pb, Zn, Cd, Cu und Hg unter stark salinaren Bedingungen (0,5 RAG-Wasser) weitgehend immobil sind, b) eine Mobilisation erfolgt sowie c) Schwermetalle nahezu vollständig mobil sind

5.2.3 Gesteins- und mineralabhängige Sorptionseigenschaften

Zu Adsorptionsprozessen, d. h. der Anlagerung gelöster oder gasförmiger Stoffe an die Oberfläche fester Stoffe, sind prinzipiell alle festen Stoffe befähigt /SEF 92/. Da die Sorptionsaktivität mit abnehmender Teilchengröße der Feststoffpartikel steigt, besitzen alle Teilchen mit einer großen spezifischen Oberfläche, wie z. B. Tonminerale, Metalloxide und organische Substanz, gute Sorptionseigenschaften. Bei den aufweitbaren Tonmineralen (Smektite) kommt neben einer äußeren Oberfläche noch eine innere Oberfläche, welche zwischen den plättchenförmigen Silikatschichten entwickelt ist, hinzu. Diese innere Oberfläche kann ein Vielfaches der äußeren Oberfläche ausmachen. Quellfähige Tonminerale (Vermikulit, Smectit) weisen spezifische Oberflächen von bis zu 800 m²/g, Fe-Oxide/Hydroxide zwischen 100 und 500 m²/g auf (Tabelle 5.5).

Tab. 5.5: Sorptionsbestimmende Eigenschaften von Komponenten in Gesteinen und Böden

	Spez. Oberfläche [m²/g]	ZPC* (pH)	KAK** [meq/100 g]
Kaolinit	1 - 40	4,7	3 - 15
Illit	50 - 200	k.A.***	5 - 10
Chlorit	< 200	k.A.***	10 - 40
Montmorillonit	600 - 800	5 - 6	70 - 130
Vermikulit	600 - 700	k.A.***	150 - 200
Palygorskit	k.A.***	k.A.***	20 - 60
Allophan	700 - 1.100	~ 6,5	10 - 50
Goethit	50 - 150	~ 7	k.A.***
Hämatit	50 - 150	8,59	k.A.***
Ferrihydrit	300 - 500	8,59	k.A.***
Manganoxid	300	1,5 - 2,8	k.A.***
Quarz	k.A.***	2	k.A.***
Calcit	< 0,5	8 - 9,5	k.A.***
Zeolith	200 - 300	k.A.	50 - 140
Huminstoffe	800 - 1.000	k.A.	300 - 750

* ZPC = isoelektrischer Punkt

** KAK = Kationenaustauschkapazität

*** k.A. = keine Angaben verfügbar

Die Fähigkeit eines Stoffes zur Adsorption hängt neben der Größe seiner spezifischen Oberfläche vor allem auch von der Art und Höhe seiner Ladung ab. Von den mineralischen Komponenten sind vor allem Tonminerale sowie Metalloxide und -hydroxide von entscheidender Bedeutung für die Schwermetalladsorption. Tonmineraloberflächen besitzen negative Ladungen, an denen Kationen adsorbiert werden können. Die negative Oberflächenladung kann durch isomorphen Ersatz im Kristallgitter (permanente Ladung) oder durch Dissoziation von H⁺-Ionen funktioneller Oberflächengruppen (variable Ladungen) entstehen. Bei den Tonmineralen sind hauptsächlich pH-abhängige, variable Ladungen, die vorwiegend an den Bruchflächen der Mineralpartikel lokalisiert sind und hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit den Oberflächen von Metalloxiden aufweisen, für die Adsorption von Schwermetallen von großer Bedeutung /QUR 75, PEI 75, EGO 80/. Als Bindungspositionen fungieren randständige OH-Gruppen, die je nach pH eine positive (-OH²⁺), neutrale (-OH) oder negative (-O²⁻) Ladung aufweisen und Schwermetalle meist durch

Ausbildung relativ starker Bindungen, d. h. spezifisch, adsorbieren. Der Begriff »spezifische Adsorption« wird von einigen Autoren bei Ionenaustauschvorgängen, die durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet sind /HED 81/, wie auch bei der Adsorption durch organische Komponenten verwendet /MCL 73/. In der Regel werden damit jedoch Adsorptionsreaktionen auf hydroxylierten Oberflächen mineralischer Substanzen bezeichnet. Dabei wird die Beteiligung von hydrolytischen Reaktionen der Schwermetalle als entscheidend angesehen /HOD 64, FOR 76, TIL 84/. Als Bindungspositionen fungieren demnach bei Tonmineralen und Metalloxiden randständige OH-Gruppen, die bei hohem pH eine negative Ladung annehmen können und Schwermetalle durch Ausbildung relativ starker Bindungen spezifisch adsorbieren.

Mit dem Begriff »unspezifische Adsorption« werden die auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen beruhenden, durch Mechanismen des Kationenein- und -austausches bestimmten, Bindungen charakterisiert /TIL 62/, /TIL 79/, /TIL 84/. Die spezifische Adsorption ist demnach ein Sorptionsvorgang, welcher auf kurz reichenden, chemischen Bindungen beruht und durch relative Festigkeit gekennzeichnet ist, die unspezifische Adsorption eine schwächere Bindungsform, welche auf den weiterreichenden elektrostatischen Kräften beruht.

Vergleichende Betrachtungen zur Sorptionsfähigkeit von Gesteinen gegenüber Schwermetallen in Abhängigkeit vom Mineralbestand können mit Hilfe verschiedener, aus Sorptionsisothermen abgeleiteter Parameter und Konstanten (Verteilungskoeffizient (K_D), Freundlich-Konstante (K_{Fr}), maximale Sorptionskapazität (Ca_{max} nach Langmuir), Retardationsfaktor (R_d) u. a.) vorgenommen werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Versuchsverfahren und Randbedingungen (pH, Temperatur, Redox-Milieu, Salinität, Versuchsdauer, Lösungs-Feststoff-Verhältnis u. a.) weitgehend gleich sind. Die in Abb. 5.5 exemplarisch für Blei dargestellten K_{Fr} -Werte ausgewählter Lithotypen mit unterschiedlichem Mineralbestand zeigen, dass carbonatführende Gesteine i. a. ein deutlich höheres Sorptionsvermögen aufweisen als silikatische bzw. sulfatische Gesteine.

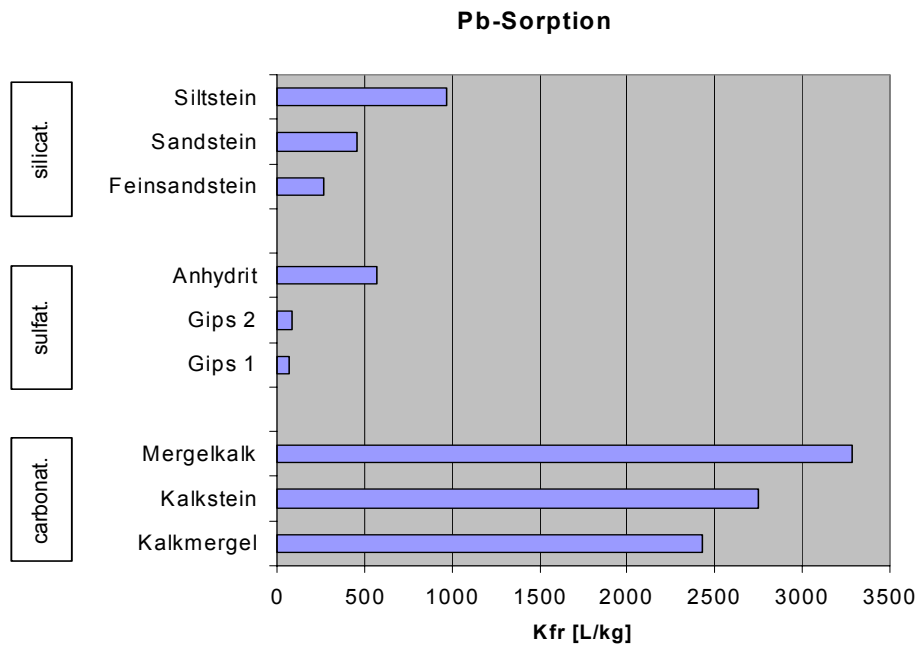


Abb. 5.5: K_{Fr} -Werte für Pb ausgewählter Lithotypen

Darüber hinaus ist generell eine Abnahme der Sorptionsfähigkeit gegenüber Blei (Abb. 5.6), Cadmium und Zink von carbonatreichen zu carbonatarmen Gesteinen zu beobachten. Die Abhängigkeit der K_{Fr} -Werte von Blei, Zink und Cadmium zum Carbonatgehalt der untersuchten Probe ist in Abb. 5.7 dargestellt.

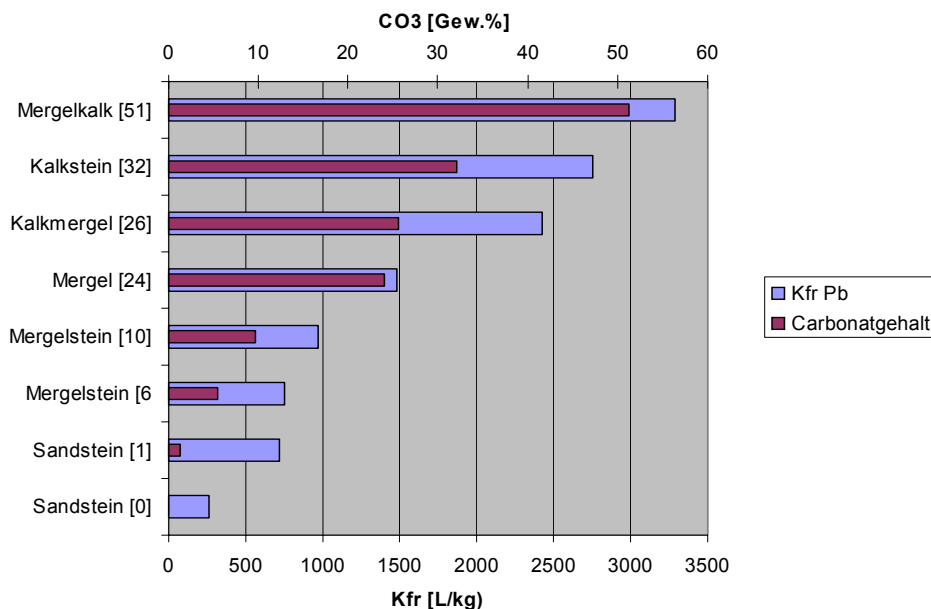


Abb. 5.6: K_{Fr} -Werte für Pb von carbonatführenden Gesteinen mit variierendem CO₃-Anteil

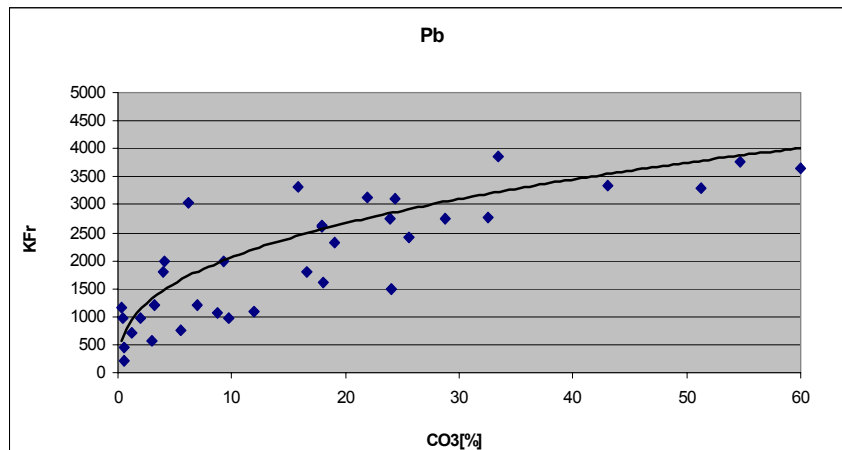
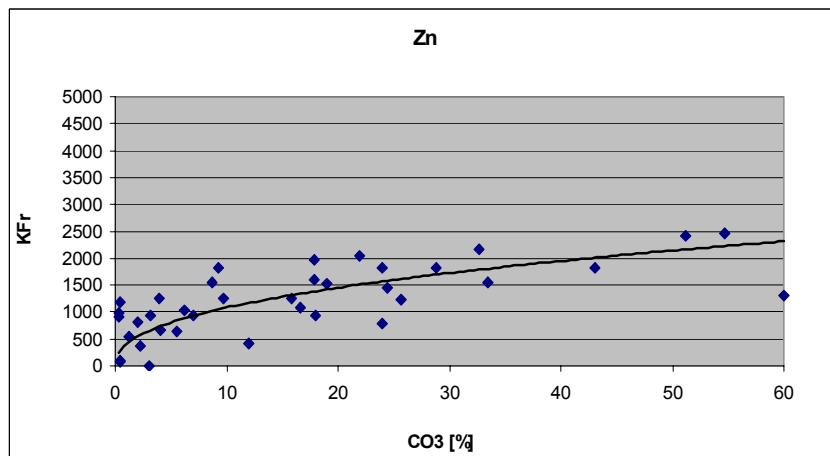
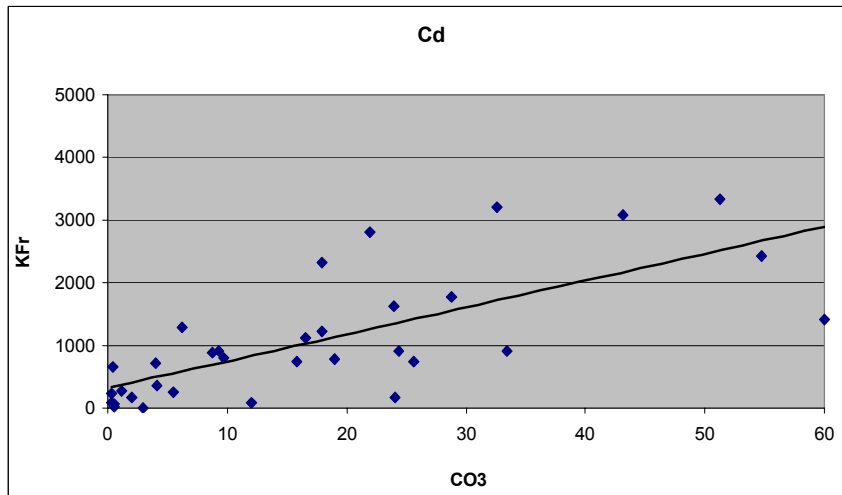


Abb. 5.7: Beziehung der K_{Fr} -Werte für Pb, Zn und Cd zum Carbonat-Anteil der Probe

Bei einer differenzierteren Betrachtung der Carbonate zeigt sich ferner, dass die K_{Fr} -Werte eine enge Beziehung zum Calcitanteil aufweisen, dolomitführende Proben hingegen durch eine starke Streuung der K_{Fr} -Werte gekennzeichnet sind (Abb. 5.8).

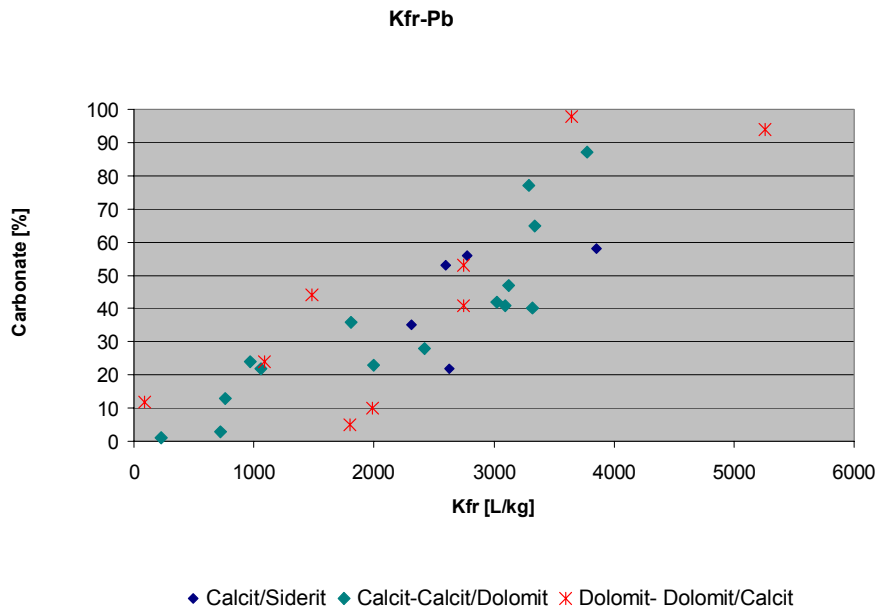


Abb. 5.8: Beziehung der K_{Fr} -Werte für Pb zu den Anteilen verschiedener carbonatischer Mineralphasen ausgewählter Gesteine

Nach Modellvorstellungen von /DAV 87/ sowie /FUL 87/ ist die Sorption von Cadmium an Calcitoberflächen durch zwei Reaktionsschritte gekennzeichnet. Der erste Reaktionsschritt setzt sich aus einer schnellen, innerhalb weniger Minuten ablaufenden Adsorptionsreaktion und einem über mehrere Stunden (bis max. 24 h.) stattfindenden diffusiven Transport von Cd^{2+} -Ionen in eine hydratisierte $CaCO_3$ -Schicht zusammen. Im zweiten Schritt kommt es innerhalb von mehreren Tagen (bis 7 d) zu Rekristallisationsprozessen in Form einer Oberflächenmitfällung aus Schwermetallcarbonaten. Der zweite Schritt führt, wie Desorptionsversuche von /FUL 87/ belegen, zu deutlich stärkeren Bindungsformen als ersterer.

Die enge Beziehung der Blei- und Zink-Adsorption zum Calcitanteil in der Probe lässt auf einen, der Cadmiumfestlegung ähnlichen Sorptionsprozess schließen. Nach /ZAC 88/ erfolgt die Zinkfestlegung an Calcitoberflächen durch einen schnellen Adsorptionsschritt unter Austausch von Ca^{2+} gegen Zn^{2+} - und $ZnOH^+$ -Ionen. Dieses Sorptionsmodell wird dadurch gestützt, dass Zn^{2+} die Hauptspezies in der Batchlösung bildet. Beobachtungen von /WAG 92/ sowie /ROE 90/ zur Blei-Sorption an Tonmergeln weisen ebenfalls auf Adsorptions- und Mitfällungsprozesse an Calcitoberflächen hin.

Sorptionsversuche mit reinem synthetischen CaCO_3 ergaben hingegen nur eine geringe Sorptionskapazität gegenüber Zink /BRÜ 83/. Die Versuche zeigten, dass die Sorptionskapazität durch die bereits bei sehr geringen Ausgangskonzentrationen von unter 1 mg/l einsetzende Fällung von Zinkcarbonat begrenzt wird (K_{Fr} : 40). Versuche mit Mischungen aus CaCO_3 und 1 % Manganoxid ergaben bereits eine Erhöhung der Sorptionskapazität um den Faktor 10 bis 30 (K_{Fr} : 650).

Neben den Carbonaten zeichnen sich auch Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide durch gute Sorptionseigenschaften gegenüber Schwermetallen aus (Abb. 5.9).

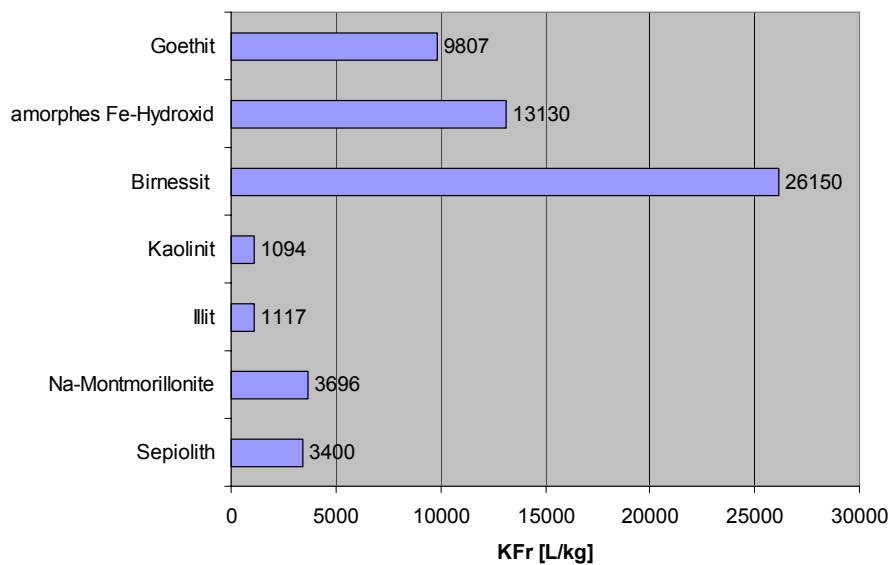


Abb. 5.9: K_{Fr} -Werte für Zn ausgewählter Fe- und Mn-Oxide/Hydroxide sowie für verschiedene Tonminerale und Sepiolith

Tabelle 5.6 zeigt die mit Hilfe der Langmuir-Funktion berechneten Zink-Sorptionskapazitäten für verschiedene Eisen-, Aluminium- und Mangan-Oxide sowie weiterer Sorbenten auf. Die hohe Sorptionskapazität der Oxide im Vergleich zum Bentonit, belegt nach /JAC 98/ die große Bedeutung der Oberflächenkomplexierung für die Schwermetallsorption. Trotz geringerer spezifischer Oberfläche und Kationenaustauschkapazität, aber höherer Konzentration an Oberflächenliganden weisen z. B. Manganoxide eine 30 bis 40fach größere Sorptionskapazität gegenüber Zn auf als Bentonite.

Tab. 5.6: Kationenaustauschkapazität (KAK) und Zn-Sorptionskapazität für häufig auftretende Sorbenten in Böden [$\mu\text{mol/g}$]

Sorbent	KAK bei pH 7,6	Zn-Sorptionskapazität
CaCO ₃	-	0,44
Bentonit	450	44
Humussäure	1.700	842
Amorphe Fe-Oxide	160	1.190
Amorphe Al-Oxide	50	1.310
Mn-Oxid (Birnessit)	230	1.540

Die Sorption von Schwermetallkationen an Metalloxid-Oberflächen erfolgt spezifisch an deprotonierten Hydroxylgruppen /COR 96/. Die Menge an sorbierten Schwermetallen ist stark pH-abhängig und erreicht bei Goethit und Hämatit Maxima zwischen pH 6 und 8 /MCK 80/. Nach /GER 83/ bestehen für Blei die größten Bindungsstärken zu Hämatit und Goethit, gefolgt von Zn und Cd. Zn und Cd werden nach /BRÜ 88/ an der Goethitoberfläche sorbiert und durch Diffusion in Mikroporen des Kristalls immobilisiert.

Neben den gut kristallisierten Fe-Oxiden /Hydroxiden zeichnen sich vor allem auch schlecht kristallisierte bis amorphe Fe-Oxide/Hydroxide durch ein hohes Sorptionsvermögen aus (/HEJ 96/, /DZO 90/). Diese können bei Sauerstoff-Zutritt in Fe²⁺-haltige Lösungen ausfallen bzw. durch Oxidation von Siderit, Chamosit oder Pyrit entstehen. /PAA 97/ konnte bei Sorptionsversuchen an sideritführenden Sandsteinen in Abhängigkeit von der Sauerstoffsättigung den Einfluss gefällter Eisenhydroxide auf die Schwermetallsorption belegen. Im O₂-offenen System betrug die Menge an gefällttem Fe-Hydroxid aus der Sideritoxidation in Abhängigkeit von der Temperatur und der Versuchsdauer zwischen 11 und 103 mg. Dem zu Folge liegen die K_{Fr}-Werte für Pb, Zn und Cd unter O₂-haltigen Bedingungen um ein bis zwei Zehnerpotenzen höher als unter sauerstofffreien Bedingungen (Abb. 5.10). Schlecht kristallisierte bis amorphe Fe-Oxide/Hydroxide treten im Porenraum der Gesteine oder als Überzüge auf Tonmineralen auf. Bei der Fällung von Fe-Oxiden/Hydroxiden können Zink und andere Schwermetalle entweder durch isomorphe Substitution des Fe (Mitfällung) oder durch Adsorption an der Oberfläche fixiert werden /HEJ 96/. Eisen-Mangan-Überzüge auf Tonmineralen und mikrokristalline Fe-Mn-Oxidanreicherungen in Tonbelägen bilden nach /HIL 92/ bevorzugte Bindungspositionen für Blei und Zink, wodurch häufig gute Korrelationen mit dem Tonanteil feststellbar sind.

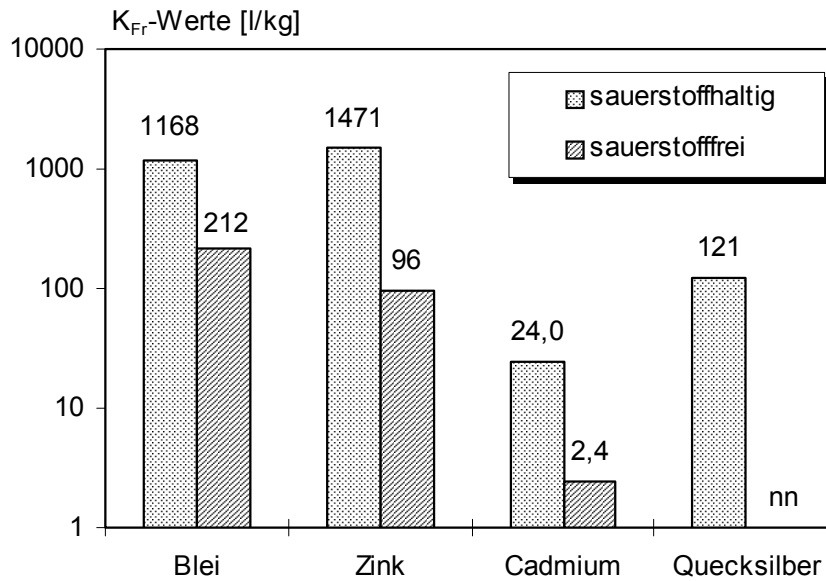


Abb. 5.10: K_{Fr} -Werte der Freundlich-Sorptionsisothermen von Pb, Zn, Cd und Hg bei einem Batch-Versuch mit einer Siltsteinprobe unter sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen

Das Sorptionsvermögen von Gesteinen wird neben den Carbonat- und Metall-oxidanteilen auch durch die Festlegung an Tonmineralen beeinflusst. Eine Adsorption von Schwermetallkationen findet an den Mineraloberflächen an permanenten, pH-unabhängigen und an variablen, pH-abhängigen Ladungsträgern statt. Permanente Ladungsträger finden sich nahezu ausschließlich auf Tonmineralbasisflächen. Durch den Austausch von primär gebundenen Kationen, meist H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , oder Al^{3+} , können hier Schwermetalle adsorbiert werden. Die Bindungsart ist eine rein elektrostatische Wechselwirkung (*unspezifischer Adsorption*). Die KAK wird bei dem Vorhandensein quellbarer Tonminerale zum überwiegenden Teil von der Menge an unspezifischen Bindungsplätzen bestimmt. Sie nimmt von den Zweischichttonmineralen über die nichtquellbaren Dreischichttonminerale zu den quellbaren Dreischichttonmineralen zu.

Die Bindung an funktionelle Gruppen mit variabler Ladung wird als *spezifische Adsorption* bezeichnet. Während Oxide und organische Substanzen nahezu ausschließlich variable Ladungsträger besitzen, finden sich diese bei Tonmineralen nur in Form der randständigen $SiOH-$, $AlOH-$ und $AlOH_2-$ -Gruppen, die dann als spezifische Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Die spezifische Adsorption zeigt eine höhere

Bindungsstärke als die unspezifische Adsorption. Metalle mit hoher Neigung zur Bildung von Hydroxokomplexen, z. B. MeOH^+ , werden bevorzugt spezifisch adsorbiert /BRÜ 86/. Die Adsorption verschiedener Schwermetalle steigt dabei in der Reihenfolge $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Zn} \ll \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Hg}$.

Der bevorzugte Einbau bestimmter Kationen, z. B. K^+ , Ni^+ , Rb^+ und Cs^+ in Illit, wird oft ebenfalls als spezifische Adsorption bezeichnet /SEF 92/. Ähnliches gilt auch für die Fixierung von Pb^{2+} in Illit /HLD 75/. Diese Kationen passen aufgrund der Größe ihrer Ionenradien und ihrer geringen Hydratationsenergie gut in die pseudo-hexagonalen Löcher der Tetraederschichten auf den Illitbasisflächen /BRU 82/. Aufgrund der dadurch ermöglichten stärkeren Annäherung an das Tonmineralgitter wirken zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zusätzliche Bindungskräfte (insbesondere van-der-Waals-Kräfte), die höher als die Hydratationsenergien der betreffenden Kationen sind und zu einer Dehydratation und einem Kollaps der Zwischenschichtträume führen /SAH 72/. Da es sich somit eher um ein geometrisches Phänomen handelt, ist hier von selektiver Adsorption zu sprechen.

In Abb. 5.11 sind exemplarisch die K_{Fr} -Werte von Pb für ausgewählte Ton- und Tonsteine mit unterschiedlichem Tonmineralbestand dargestellt. Deutlich ist hier der Einfluss quellfähiger Dreischichttonminerale auf das Sorptionsvermögen toniger Gesteine gegenüber Blei zu erkennen. Die höchsten K_{Fr} -Werte wurden für Bentonit-Proben mit einem Anteil quellfähiger Tonminerale (Na-Montmorillonite) von über 90 % ermittelt. Sorptionsversuche an reinen Tonmineralen ergaben für Montmorillonite die höchsten K_{Fr} -Werte von Pb und Zn. Das Sorptionsvermögen für Illite und Kaolinite gegenüber diesen Schwermetalle liegt hingegen deutlich niedriger (Abb. 5.9). Zu vergleichbaren Ergebnissen kommen auch /MET 93/, die für Montmorillonite eine höhere Zink-Sorptionskapazität feststellten als für Kaolinite. Die Höhe der Sorptionskapazitäten variieren jedoch wie zahlreiche Untersuchungen für die häufigsten Tonminerale Illit, Kaolinit, Montmorillonit belegen in Abhängigkeit vom Schwermetall sowie von den physiko-chemischen Milieubedingungen beträchtlich und ermöglichen somit keine allgemein gültige Vorhersage zu deren Sorptionsverhalten /JAC 98/. Untersuchungen zur Sorption von Tonmineralen wurden auch von /WAG 92/ durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass der zeitliche Sorptionsverlauf auf zwei unterschiedliche Sorptionsmechanismen hindeutet. Er unterscheidet zwischen einem bereits nach wenigen Stunden abgeschlossenen schnellen Adsorptionsprozess von Kationen an

äußeren Tonmineraloberflächen (unspezifische Adsorption) und eine langsame Diffusion (mehrere Tage bis Wochen) der Kationen in die Zwischenschichträume von quellfähigen Tonmineralen bzw. einem Einbau in das Kristallgitter.

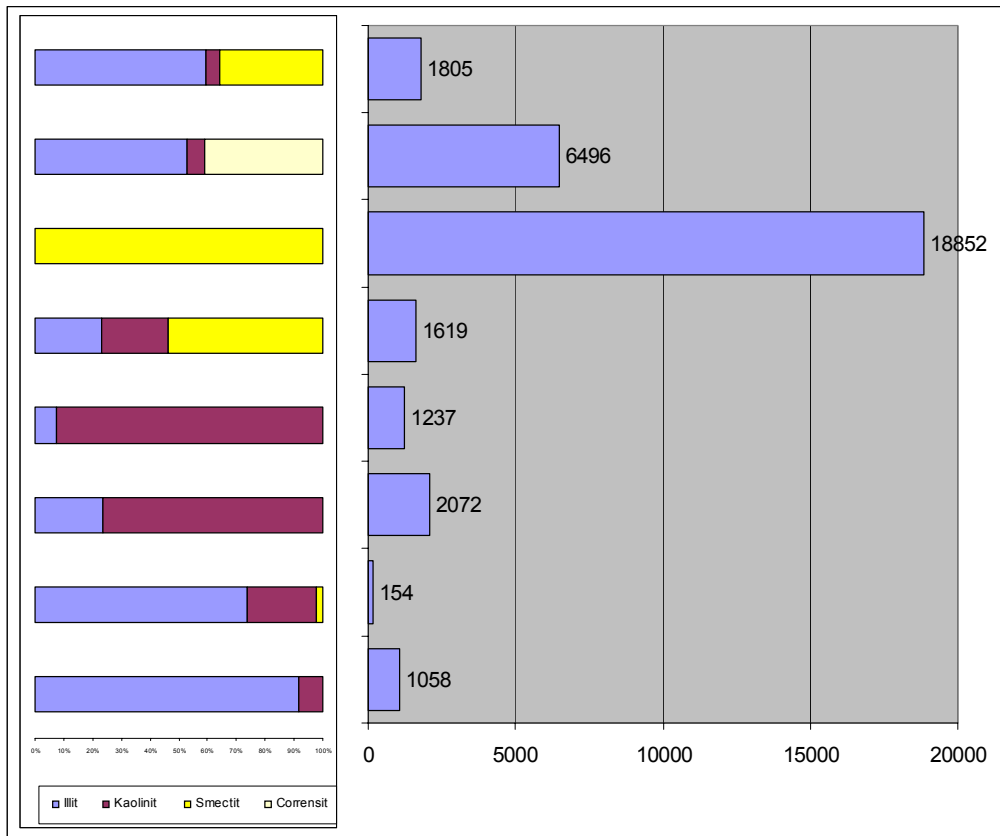


Abb. 5.11: K_{Fr} -Werte von Pb für ausgewählte Tone und Tonsteine mit unterschiedlichem Tonmineralbestand

5.2.4 Labormethoden-abhängige Sorptionskennwerte

In der Literatur existieren zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Vergleich von Sorptionskennwerten, meist Retardationsfaktoren sowie Verteilungskoeffizienten aus verschiedenen Labormethoden befassen. /WAG 92/ beschreibt verschiedene Studien anderer Autoren, die sich mit der Übertragbarkeit von Perkolationsversuchen auf Batchversuche befassen. Danach wird von einigen Autoren eine gute Übereinstimmung beschrieben, andere Autoren hingegen haben bei Perkolationsversuchen häufig ein deutlich geringeres Sorptionsvermögen als bei Batchversuchen ermittelt. Hierbei ist es meist unerheblich, ob diese Studien an Böden, Tongesteinen

oder Sanden durchgeführt wurden. Allen Studien mit mehr oder weniger übereinstimmenden Daten aus Schüttel- und Säulenversuchen ist gemeinsam, dass diese mit relativ gering konzentrierten Lösungen (in der Regel $< 10^{-5}$ M) durchgeführt wurden, d. h. Konzentrationen, bei welchen die Adsorptionsisothermen meistens noch linear verlaufen. Bei höheren Konzentrationen und Vorliegen einer Freundlich-Isotherme ist die Linearität nicht mehr gegeben, und es ist mit unterschiedlichen Ergebnissen aus statischen und dynamischen Versuchen zu rechnen.

Sorptionsversuche von /WAG 92/ ergaben bei mehr oder weniger gleich bleibenden Versuchsbedingungen eine um 2-3 Zehnerpotenzen höhere Sorption in Schüttel- als in Säulenversuchen (Tabelle 5.7). Die Retardationsfaktoren aus Diffusionsversuchen liegen häufig zwischen denjenigen aus Batch- und Perkolationsversuchen. Liegen in den Säulenversuchen mit Tonproben zeitabhängige Festlegungsmechanismen vor, so sind die Retardationsfaktoren aus Diffusionsversuchen um ein Vielfaches höher als die aus Perkolationsversuchen, bei schnell ablaufenden Sorptionsprozessen sind die Retardationsfaktoren mehr oder weniger gleich groß (Tabelle 5.7). Chrom bildet in dieser Tabelle eine Ausnahme und zeigt, dass in bestimmten Fällen bei allen drei Versuchsanordnungen ein ähnliches Ergebnis vorliegen kann. Die äußerst geringe Chrom-Sorption im Batchversuch ist auf die extrem starke Abflachung der Sorptionsisotherme bei hohen Konzentrationen (stärker als bei den anderen Metallen), d. h. sehr wenige schwache bzw. unspezifische Bindungsformen, zurückzuführen.

Tab. 5.7: Retardationsfaktoren für einen illitisch-kaolinitischen Ton (IKQ) bei einer Ausgangskonzentration von 0,005 mol/l /WAG 92/

R-Faktor	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Batch	98	27	161	172	1.010
Diffusion	6	35	6	22	7,5
Perkolation		23		15	5,2

Auch /PAA 97/ kommt zu dem Ergebnis, dass ein unmittelbarer Vergleich der Perkolationsversuche mit den Batchversuchen nur bedingt möglich ist. Bei den Batchversuchen beträgt die Kontaktzeit zwischen Sorbent und schwermetallhaltiger Salzlösung mehrere Tage bis Wochen, bei dem Perkolationsversuch hingegen nur maximal wenige Stunden, so dass eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Sorbent

und Schwermetallen nicht gegeben ist. Zink und Cadmium zeigen in beiden Versuchen die gleichen Sorptionsreihenfolgen ($Zn > Cd$). Demnach wird Zink beim Säulenversuch deutlich schlechter sorbiert als beim Batchversuch (Tabelle 5.8). Die K_d - und R-Werte von Cadmium sind bei dem Batchversuch etwa um den Faktor 10 größer, als beim Säulenversuch.

Tab. 5.8: R-Faktoren und K_d -Werte einer Siltsteinprobe im Vergleich Drucksäulen- und Batchversuch*

	Cd	Zn
R-Faktor		
Batch	27,7	2.150
Perkolation	3,7	>4
K_d-Wert [L/kg]		
Batch	2,5	201
Perkolation	0,25	>0,28

* Bei dem Batchversuch wurde die Gleichgewichtskonzentration von einem mg/l für die Berechnung der K_d - und R-Werte zugrunde gelegt /PAA 97/

/WAG 92/ kommt aufgrund der Literaturobwertung und eigenen Sorptionsversuchen zu dem Schluss, dass abweichende Sorptionsergebnisse zwischen den verschiedenen Laborversuchen bestehen, und eigene Beobachtungen zeigen, dass es wahrscheinlich mehrere und z. T. sehr unterschiedliche Gründe (Nicht-Linearität und -Reversibilität des Sorptionsvorganges, Zugänglichkeit der Mineraloberflächen, Sorptionskinetik, Feststoff/Lösungsverhältnis, pH, etc.) für die Diskrepanzen zwischen den aus verschiedenen Laborversuchen ermittelten Sorptionsergebnissen gibt. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass Laborversuche möglichst naturgetreu durchzuführen sind, damit man ein aussagekräftiges Ergebnis bekommt. Einem Schüttelversuch ist demnach auf jeden Fall ein Säulenversuch mit einer ungestört entnommenen Probe vorzuziehen. Der beim Säulenversuch gewählte Druckgradient sollte möglichst realistisch (d. h. gering) sein, damit die Kontaktzeit ausreichend groß ist, um auch langsamere Festlegungsvorgänge zu erfassen. Daneben ist die wohl am schwierigsten zu verwirklichende Forderung die nach einer realistischen Schadstofflösung.

6 ARBUS Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank

6.1 Einleitung

Im Rahmen des BMBF-Vorhabens *Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein* wurde die Datenbank **ARBUS** ('Datenbank für **Abfall-** und **Reststoffe**, **Bergwerke** und **UTD - Standorte**') entwickelt, um Informationen zu dauerhaft offenen Grubenräumen in Bergwerken des Festgesteins und deren geologisch-tektonischen und hydrogeologischen Randbedingungen aufzunehmen. Die Datenbankinhalte stammen aus Literaturrecherchen, Auswertung von Zwischenergebnissen laufender Vorhaben, Abschlussberichten von Studien, Daten und Karten von Bergwerksbetreibern sowie verschiedenen Behörden (Bergämter, Geologische Landesämter, Landesumweltämter u. a.) sowie eigenen, im Laufe dieses Vorhabens erhobenen Daten.

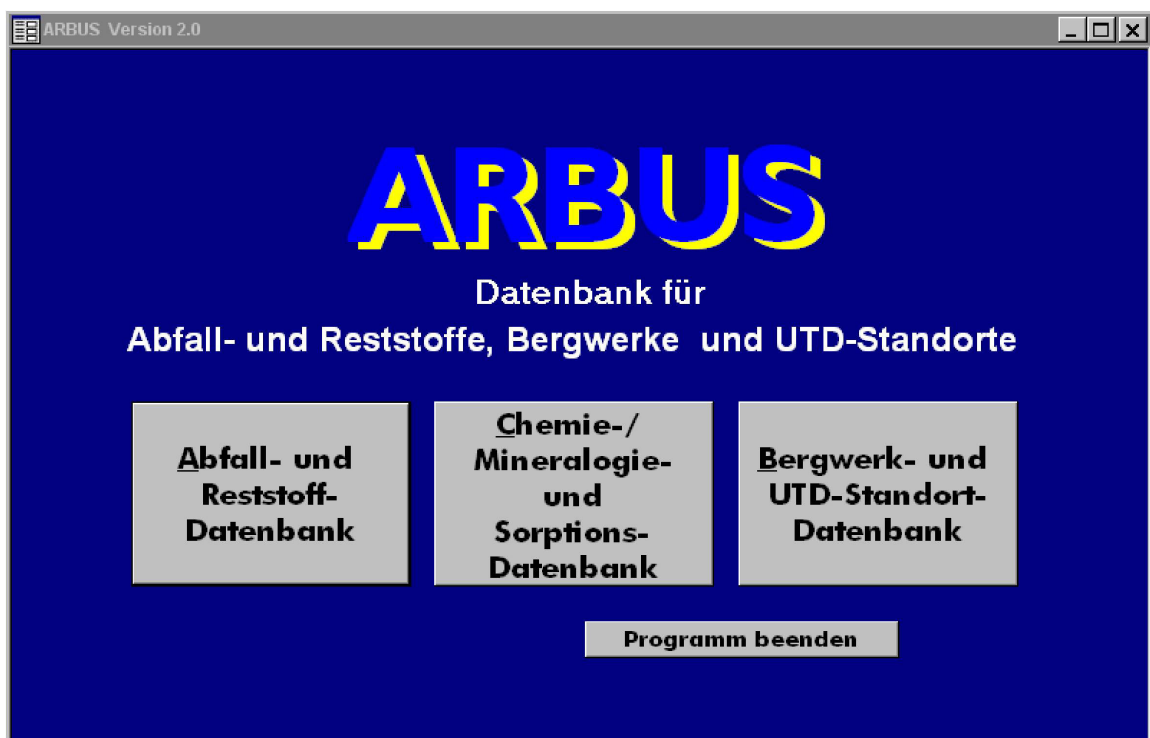


Abb. 6.1: Hauptmenü der Datenbank ARBUS

Mit der Datenbank ARBUS steht ein leistungsfähiges Arbeitsmittel zur Verfügung, das

- die Bestandsaufnahme standortbezogener Daten von Bergwerken,
- die systematische Erfassung und Auswertung geochemischer und mineralogischer Daten zu Abfallstoffen,
- die Erfassung abfallwirtschaftlicher Daten (Herkunftsbranchen und Entsorgungswege)

ermöglicht. Diese Datenpools (Datenbanken) können sowohl separat bearbeitet und statistisch ausgewertet als auch anhand sinnvoller Verknüpfungen (z. B. von Bergwerksdaten und physikochemischen Abfalleigenschaften) zur Beantwortung komplexer Fragestellungen (z. B. Wahl geeigneter Stoffgruppen für bestimmte Verbringungsstandorte) herangezogen werden. Die integrierte Literaturdatenbank bietet ferner die Möglichkeit, eine schnelle und umfassende Übersicht zu verschiedenen Themenbereichen zu erhalten.

Die ARBUS wurde mit dem Datenbankprogramm MS-ACCESS 2.0 erstellt. Da ARBUS als Runtime - Version vorliegt, kann auf die Installation von ACCESS verzichtet werden. Die Datenbank ist damit universell einsetzbar und verlangt vom Benutzer keine Kenntnisse in der Bedienung des Datenbankprogramms MS-ACCESS. Darüber hinaus können Menüs und Oberflächen individuell und benutzerangepasst erstellt werden.

Für die ARBUS existiert neben einer allgemeinen Dokumentation für die Steuer- und Eingabeoberflächen noch ein Hilfesystem, das dem Benutzer auf jeder Ebene Informationen bereitstellt und eine einfache Bedienung ermöglicht. Darüber hinaus wurden bestimmte Eingabefelder mit Gültigkeitsregeln belegt, damit fehlerhaften Eingaben vorgebeugt werden kann.

In die Bergwerksdatenbank wurden 121 in Betrieb befindliche, stillzulegende, in Verwahrung stehende und zugängliche Bergwerke des deutschen Steinkohlen-, Erz-, Spat-, Gips-, Anhydrit-, Schiefer-, Kalk-, Dolomit- und Tonbergbaus sowie anderer Bergbauzweige (Asphalt, Basalt, Graphit) aufgenommen (Tabelle 6.1). Von diesen 121 Bergwerken im Fels führten zum Zeitpunkt der Datenerfassung (Stand: 1995) 23 Standorte untertägige Versatzmaßnahmen durch (Tabelle 6.2). Diese, sowie vier

weitere Bergwerke wurden in der ARBUS mit Detailinformationen (Texte und Graphiken) erfasst.

Änderungen hinsichtlich des Status der zum Teil noch in der Planungsphase befindlichen Versatzbergwerke, die nach 1995 stattfanden, wurden in der Datenbank nicht berücksichtigt.

In der Datenbank für Geochemie und Mineralogie sind die chemischen und mineralogischen Daten der Abfallstoffe erfasst, die während des o. a. Forschungsvorhabens von der Universität Bonn und der DMT untersucht wurden.

Tab. 6.1: Bergwerke in der Bundesrepublik Deutschland nach Wertmineralen und Bundesländern

Wertmineral	BB	BW	BY	HE	NI	NW	SL	SN	TH	RP
Eisen-, Mangan- und NE-Erze				1	3	3	3	5	2	
Gips- und Anhydrit		3	12	1		1				2
Fluß- u. Schwerspat		2			1	1	2	2	6	
Kalk- und Dolomit	1			1			2	4		1
Kaolin- und Ton			3	3		1		1		3
Schiefer						9		2	3	12
Steinkohle						16	5			
Sonstige			1		2					1
Gesamt	1	5	16	6	6	31	12	14	11	19

6.2 Zielsetzung

Mit Ausnahme der 23 Standorte (Tabelle 6.2), die bis zum Zeitpunkt 1995 Versatzmaßnahmen durchführten, liegen von den übrigen Bergwerken meist nur wenige und z. T unvollständige standortbezogene Angaben in der Datenbank ARBUS vor.

Neben den oben erläuterten Aufgabenstellungen war ferner eine Aktualisierung der auf dem Stand von 1995 befindlichen Angaben zu Versatzbergwerken sowie eine Vervollständigung der standortbezogenen Daten zu den übrigen Bergwerken vorgesehen.

Darüber hinaus sollte die Möglichkeit einer Kopplung der zu erstellenden Sorptionsdatenbank mit der Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank ARBUS geprüft werden.

6.3 Aktualisierung der ARBUS-Datenbank

Zunächst wurde die Datenbank aus der MS-ACCESS 2.0- in eine MS-ACCESS 7.0-Version konvertiert. Dies führte z. T. zu Informationsverlusten im Bereich der Standardberichte, so dass diese neben der Anpassung des gesamten Datenbank-Layouts neu erstellt werden mussten. Zum Zweck der Aktualisierung und Vervollständigung der Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank ARBUS wurden nochmals alle Geologischen Landesämter sowie die Landesoberbergämter und Bergämter in einem Rundbrief von den Zielen der Bergwerk- und UTD-Standortdatenbank informiert und um Zusendung weitere Angaben zu Bergwerken mit nutzbaren Hohlräumen gebeten. Im Einzelnen wurden angeschrieben:

- Landesbergamt Baden-Württemberg
- Bayerisches Oberbergamt
- Bergamt für das Land Berlin
- Oberbergamt des Landes Brandenburg
- Hessisches Oberbergamt
- Oberbergamt Stralsund
- Oberbergamt Niedersachsen
- Landesoberbergamt Nordrhein-Westfalen
- Oberbergamt für das Saarland und das Land Rheinland-Pfalz
- Sächsisches Oberbergamt
- Thüringer Oberbergamt
- Geologisches Landesamt Schleswig-Holstein
- Thüringer Landesanstalt für Geologie
- Bayerisches Geologisches Landesamt
- Geologisches Landesamt Baden-Württemberg
- Hessisches Landesamt für Bodenforschung
- Geologisches Landesamt des Landes Mecklenburg-Vorpommern

- Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
- Geologischer Dienst NRW
- Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt

Bis Ende 1999 lagen von allen angeschriebenen Behörden schriftliche Stellungnahmen zu unserer o. a. Anfrage vor. Es wurde uns von den angeschriebenen Behörden mitgeteilt, dass sie entweder über keine standortbezogenen Daten zu Bergwerken verfügen oder aus personellen und finanziellen Gründen nicht in der Lage sind, Daten zur Verfügung zu stellen. Nach eingehender Literaturrecherche und unter Einbeziehung von Teilergebnissen aus aktuellen Studien und Gutachten wurden zwei neue Bergwerke mit für untertägige Versatzmaßnahmen nutzbaren Hohlräumen - Grube Engels und Grube Döhlau - in die Datenbank aufgenommen. An 10 weiteren Bergwerken erfolgte eine Aktualisierung der standortbezogenen Daten, die sich im wesentlichen auf den Bereich Hohlräume (z. B. Veränderungen des Hohlraumpotentials seit 1995, Stilllegung von Bergwerken bzw. Bergwerksbereichen) beschränkte.

Eine Kopplung der Sorptionsdatenbank und der Bergwerks-Datenbank ARBUS wurde im Rahmen dieses Vorhabens aus folgenden Gründen nicht vorgenommen: Da die ARBUS-Struktur den »Standort«, die Sorptionsdatenbank jedoch auf Grund der häufig fehlenden Standortzuordnung die »Probe« als zentrales Element besitzt war eine direkte Kopplung beider Datenbanken nicht möglich. Darüber hinaus beruht die Struktur der Sorptionsdatenbank überwiegend auf parametrisierten, die ARBUS hingegen auf Stammdaten. Eine Kopplung beider Datenbanken hätte daher eine zeitintensive, vollständige Umprogrammierung der Datenbank ARBUS zur Folge gehabt.

Tab. 6.2: Bergwerke im Felsgestein mit untertägiger Verbringung von Abfällen im Bundesgebiet /STR 95/

Nr.	Bergwerk	Betreiber	Status Ver.-beginn	Wertmineral	Bl.
1	Clara/Wolfach	Sachtleben	B	Flußspat	BW
2	Käfersteige	Flußspatwerk Pforzheim	B	Flußspat	BW
3	Obrigheim	Heidelberg Zement	B 91	Gips	BW
4	Hirschberg	Braunkohlewerk	k.A.	Braunkohle	HE
5	Blumenthal	RAG	B 88	Steinkohle	NW
6	Consol	RAG	B 89	Steinkohle	NW
7	Dreislar	Sachtleben	B 91	Schwerspat	NW
8	Emil Mayrisch	RAG	B 88	Steinkohle	NW
9	Ewald/Schlägel und Eisen	RAG	B 88	Steinkohle	NW
10	Meggen	Sachtleben	B 89	Schwerspat	NW
11	Monopol	RAG	B 89	Steinkohle	NW
12	Walsum	RAG	B 89	Steinkohle	NW
13	Wohlverwahrt-Nammen	Barbara Rohstoffe	B 88	Eisenerz	NW
14	Katzenberg	Rathscheck	B	Schiefer	RP
15	Wellen	Trierer Kalkwerke	P	Kalkstein	RP
16	Auersmacher	Kalkwerk	P	Kalkstein	SL
17	Gersheim	Kalkwerk	B 88	Kalkstein	SL
18	Göttelborn/Reden	Saarbergwerke AG	B	Steinkohle	SL
19	Luisenthal/Warndt	Saarbergwerke AG	B	Steinkohle	SL
20	Elbingerode	Harz Bb/GTV	B	Schwefelkies	ST
21	Drosen	Wismut/UTR	B	Uranerz	TH
22	Ronneburg	Wismut	B	Uranerz	TH
23	Schmierchau/Paitzdorf	Wismut	k.A.	Uranerz	TH

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das einer untertägigen Entsorgung zunächst zugrunde liegende *Prinzip des vollständigen Einschlusses* wird in der Praxis dahingehend relativiert, dass durch die untertägige Entsorgungsmaßnahme ein Eintritt von Schadstoffen in die *Biosphäre* unterdrückt oder zumindest auf einem dort immissionsneutralen Niveau gehalten wird. Für den Langzeitsicherheitsnachweis einer solchen Maßnahme ist deshalb auch die Bewertung einer möglichen Schadstoffausbreitung im geologischen Umfeld untertägiger, für Ablagerungszwecke genutzter Hohlräume (UTD/UTV) sowie besonders im Deckgebirge von wesentlicher Bedeutung. Da über das Retardationsverhalten von Schadstoffen chemisch-toxischer Abfälle aus UTD/UTV im tieferen geologischen Untergrund vergleichsweise wenig bekannt ist, ist es wesentliches Ziel des Vorhabens gewesen, Ergebnisse relevanter Experimente zu recherchieren, zusammenzustellen und in einer Datenbank (Sorptionsdatenbank SODA) verfügbar zu machen.

Im Ergebnis liegt nun eine unter MS-ACCESS 97™ erstellte Datenbank vor, die mit Hilfe von weitgehend frei zu definierenden Abfragen einen schnellen und einfachen Zugriff auf entsprechendes, bereits vorhandenes und erfasstes Datenmaterial erlaubt (s. Kapitel 4.2.3.1). Dies ermöglicht einerseits die Verwendung entsprechender Daten im Rahmen von Langzeitsicherheitsbeurteilungen untertägiger Entsorgungsmaßnahmen und kann andererseits auch zur Konzipierung und Durchführung zusätzlicher Experimente herangezogen werden. Neben einer physikalischen, chemischen und mineralogischen Kennzeichnung des Sorbenten wurden reine Messwerte - soweit sie verfügbar und erfassbar waren - sowie Angaben zu Versuchsparametern und sonstigen Randbedingungen aufgenommen. Dies erlaubt dem Anwender eine weitgehende Prüfung der Dateneignung für den jeweils spezifischen Anwendungsfall. Bei einer Vielzahl von recherchierten Publikationen waren allerdings keine ‚extrahierbaren‘ Datensätze enthalten oder Datensätze nicht definierten Versuchsbedingungen zuzuordnen. Die Sorptionsdatenbank SODA enthält neben ‚reinen‘ Datensätzen deshalb beispielsweise auch eine Vielzahl von (den jeweiligen Publikationen entnommenen) Abbildungen. Auf dieser Grundlage bietet die Datenbank die Möglichkeit, den Kenntnisstand (z. B. zu einem bestimmten Element, einer bestimmten Formation) - über das Vorliegen konkreter Datensätze hinaus - abzufragen. Diesem Zweck dient ebenfalls die erweiterte Literaturdatenbank, die auch

Zitate ohne direkt ‚verwertbare‘ Datensätze oder Abbildungen enthält, aber eine Einschätzung des Standes von Wissenschaft und Forschung erlaubt. Darüber hinaus wird dem Anwender mit der Datenbank auch ein Tool zur Verfügung gestellt, Kurvenanpassungen ggf. selbst vornehmen und damit den Datenbestand interpretieren zu können.

Die (z. B. durch völlig fehlende Normierung von entsprechenden Versuchen verursachte) extreme Heterogenität von Informationen, die in der Datenbank berücksichtigt werden sollten, hat bereits die Extraktion DV-mäßig erfassbarer Daten außerordentlich schwierig, teilweise unmöglich gestaltet und auch dazu geführt, dass die Struktur der Datenbank in ihrer jetzigen Realisierung (MS-ACCESS) an DV-technische Grenzen gestoßen ist. Bei einem weiteren Ausbau ist deshalb ein evtl. Umstieg auf ein leistungsfähigeres Datenbank-Management-System in Betracht zu ziehen. Insofern kann die nun vorliegende Version der Sorptionsdatenbank SODA nicht als ein fertiges Endprodukt angesehen werden, sondern bedarf einer an wissenschaftlichen Inhalten einerseits und DV-Umsetzung andererseits orientierten Weiterentwicklung. Eine mögliche Option ist beispielsweise, die Datenbank SODA mit der mineralspezifischen Sorptionsdatenbank für Oberflächenkomplexierungsmodelle, die am Forschungszentrum Rossendorf entwickelt wird, zusammenzuführen.

Entsprechend der Aufgabenstellung wurde auch eine Aktualisierung der Bergwerks-Datenbank ARBUS vorgenommen (Kapitel 6). Eine ursprünglich geplante Koppelung beider Datenbanken (SODA und ARBUS) konnte allerdings aufgrund signifikanter Strukturunterschiede nicht mit vertretbarem Aufwand realisiert werden.

In der Zusammenfassung liegt mit der Sorptionsdatenbank SODA ein Datenbank-Tool mit geochemischen Informationen zur Charakterisierung des Schadstoffrückhaltevermögens von Gesteinen im Deckgebirge einer UTD/UTV vor, das dem Benutzer bereits in der vorliegenden Version eine komfortable Abfrage der Datenbankinhalte - ohne genaue Kenntnis der Datenbankstruktur - ermöglicht. Ohne größere strukturelle Veränderungen ist eine bedeutende inhaltliche Erweiterung auf andere Umweltkompartimente (z. B. Boden, Altlasten) wie auch eine Zusammenführung mit bereits vorliegenden Datenbanken aus dem Bereich der Endlagerung radioaktiver Abfälle möglich.

8 Abstract

By means of free definable queries the sorption data base SODA allows a fast and easy access to existing, recorded data with regard to the retardation-behaviour of pollutants contained in chemical-toxic wastes which are to be disposed of in deep geological formations. This allows to apply corresponding data within the scope of long-term safety assessments of underground disposal operations as well as the design and realisation of new experimental work. Beside physical, chemical and mineralogical characterization of sorbents, the corresponding test data as well as informations on test parameters and other boundary conditions have been recorded. Therewith the data base user is enabled to check data-suitability for his specific purposes. In addition to accurate data sets the sorption data base SODA also contains a multitude of non-quantifiable figures which allows, e.g., to query for element- and/or formation-specific state of knowledge, not covered by defined values. An extended literature data base, not only containing citations of evaluated data sets, also serves for this purpose. In addition, the data base is able to act as a tool for adoption of data sets to corresponding curves and therewith to interpret results.

According to the tasks of the project, also the mine data base ARBUS has been updated. In summary, the sorption data base SODA serves as a tool for geochemical informations on retardation-capacity of rock formations in the overburden of underground disposal sites. Already the existing version allows a comfortable query of data base contents without exact knowledge of data base structure.

9 Literatur

- /AZZ 93/ Azzam, R.: Stofftransportprozesse in natürlichen Dichtungsstoffen unter Berücksichtigung der Verdichtbarkeit sowie des Einflusses strukturverändernder Chemikalien auf die Materialeigenschaften. - Mitt. Ing.- u. Hydrogeol., 49, 199 S., 1993.
- /BAR 89/ Barone, F.S., Yanful, E.K., Quigley, R.M. & Rowe, R.K.: Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clay soil. - *Can. Geotech. J.* **26**, 189-198, 1989.
- /BAR 90/ Barone, F.S., Rowe, R.K. & Quigley, R.M.: Laboratory determination of chloride diffusion coefficient in an intact shale. - *Can. Geotech. J.* **27**, 177-184, 1990.
- /BED 93/ Bedbur, E.: Die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit der FREUNDLICH-Adsorptions-Konstanten K_{Fr} und N zur Beschreibung der Chemikalien-sorption. - *Meyniana* **45**, 1-8, 1993.
- /BEH 94/ Behrens, H.: Fluoreszenztracer – Nachweistechnik.- In: 12. DVWK-Fortbildungslehrgang Grundwasser: Markierung von Grundwasser und oberirdischen Gewässern - Planung, Durchführung und Auswertung vom 4. bis 7. Oktober 1994 in Dresden, S. 40-60, 1994.
- /BOD 88/ Bodek, I.B., Lyman, W.J., Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H.: Environmental inorganic chemistry; properties, processes, and estimation methods. - SETAC Spec. Publ. Ser., Pergamon Press, New York, 1988.
- /BOW 87/ Bowers, A.R. & Huang, C.P.: Role of Fe (III) in metal complex adsorption by hydrous solids. - *Water Research* **21**, 757-764; 1987.
- /BRA 91/ Brasser, Th., Brewitz, W., Gläß, F., Jakob, G., Kallmerten, W., Kühle, Th., Meyer, Th., Mühlenweg, U., Pitterich, H., Schmidt, M.W. & Starke, Ch.: Die untertägige Ablagerung von Abfällen im Salzgestein. - GSF-Bericht 6/91, 497 S., 1991.

- /BRD 85/ Bradbury, M.H. & Green, A.: Measurement of important parameters determining aqueous phase diffusion rates through crystalline rock matrices. *Journal of Hydrology*, **82**, 39-55, 1985.
- /BRR 81/ Barraclough, P.B. & Tinker, P.B.: The Determination of Ionic Diffusion Coefficients in Sieved Soils. - 1. Diffusions Coefficients in Sieved Soils in Relation to Water Content and Bulk Density. - *J. Soil Sci.* **32**, 225-236, 1981.
- /BRÜ 81/ Brümmer, G.: Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge in Böden. - *Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges.* **30**, 7-18, 1981.
- /BRU 82/ Bruggenwert, M.G.M. & Kamphorst, A.: Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. - In: Bolt, G.H. [Hrsg.]: *Soil Chemistry, B. Physico-Chemical Models, Developments in Soil Science*, 5B: 141 - 203; Amsterdam (Elsevier), 1982.
- /BRÜ 83/ Brümmer, G., Tiller, K.G., Herms, U. & Clayton, P.M.: Adsorption desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. - *Geoderma* **30**, 337-354, 1983.
- /BRÜ 86/ Brümmer, G., Gerth, J. & Herms, U.: Heavy metal species, mobility and availability in soils. - *Z. Pflanzenern. u. Bodenk.* **149**, 382-398, 1986.
- /BRÜ 88/ Brümmer, G.W., Gerth, J. & Tiller, K.G.: Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. - 1. Adsorption and diffusion of metals. - *J. Soil Sci.* **39**, 37-52, 1988.
- /CAR 59/ Carslaw, H.S. & Jaeger, J.C.: *Conduction of Heat in Soils*.- 2.ed., Oxford Univ. Press, 510 S., 1959.
- /CHA 97/ Charlton, S.R. Clifford, L.M. & Parkhurst, D.L.: PHREEQCI – A graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC.- U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 97-4222, 96 S., 1997.

- /CHO 93/ Cho, W.J., Oscarson, D.W. & Hahn, P.S.: The measurement of apparent diffusion coefficients in compacted clays: An assessment of methods. - *Appl. Clay Sci.* **8**, 283-294, 1993.
- /CHR 84/ Christensen, T.H.: Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. - *Water, Air, and Soil Pollution* **21**, 105-114, 1984.
- /COR 96/ Cornell, R.M. & Schwertmann, U.: *The Iron Oxides*, XXXI + 573 S., VCH, Weinheim, 1996.
- /CRA 75/ Crank, J.: *The mathematics of diffusion*. - Clarendon Press, Oxford, 414 S., 1975.
- /CRO 84/ Crooks, V.E. & Quigley, R.M.: Saline leachate migration through clay: A comparative laboratory and field investigation. - *Can. Geotech. J.* **21**, 349-362, 1984.
- /DAV 87/ Davis, J.A., Fuller, C.C. & Cook, A.D.: A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1477-1490, 1987.
- /DÖR 87/ Dörhöfer, G.: Geologische Standorttypen für Deponien - Ein Ansatz zur Definition der geologischen Barriere. - Ber. 6. Nat. Tag. Ing. geol. Aachen, 21-38, 1987.
- /DÖR 88/ Dörhöfer, G.: Anforderung an den Deponiestandort als geologische Barriere. - In: Fortschritte der Deponietechnik 1988 »Abfallagerung und TA Abfall«, *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis* **23**, 165-191, 1988.
- /DÖR 93/ Dörhöfer, G.; Thein, J. & Wiggering, H. (Hrsg.): Untertägige Entsorgung bergbaufremder Rückstände in Deutschland.- *Umweltgeologie heute*, **2**, 60 S., Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1993.

- /DVW 88/ Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau [Hrsg.]: Filtereigenschaften des Bodens gegenüber Schadstoffen – Teil 1: Beurteilung der Fähigkeit von Böden zugeführte Schwermetalle zu immobilisieren.- DVWK-Merkblätter zur Wasserwirtschaft 213, 8 S., 1988.
- /DZO 90/ Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M.: Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide. - 393 S.; New York, 1990.
- /EGO 80/ Egozy, Y.: Adsorption of cadmium and cobalt on montmorillonite as a function of solution composition. - *Clays and Clay Min.* **28**, 311-318, 1980.
- /ENG 98/ Engels, A.: Lithologische, mineralogische und geochemische Untersuchungen im Deckgebirge des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes. - Unveröff. Diplomarbeit, Universität Bonn, 1998.
- /EPA 99a/ United States Environmental Protection Agency: Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. - EPA 402-R-99-004A, 1999.
- /EPA 99b/ United States Environmental Protection Agency: Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values. Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (^3H), and Uranium. - EPA 402-R-99-004B, 1999.
- /FOR 76/ Forbes, E.A., Posner, A.M. & Quirk, J.P.: The Specific Adsorption of Divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on Goethite. - *J. Soil Sci.* **27**, 154-166, 1976.
- /FRA 91/ Frank, K.: Tongesteine - Retention von Schwermetallen und die Einflußnahme künstlicher Komplexbildner. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 11, 249 S., Karlsruhe, 1991.
- /FRE 09/ Freundlich, H.: Kapillarchemie. – Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1909.

- /FRI 93/ Frick, U.: Beurteilung der Diffusion im Grundwasser von Kristallingesteinen. – NAGRA-Report, 84 S. + Anhänge von K. Skagius & W.R. Alexander, Wettingen, Schweiz, 1993.
- /FUL 87/ Fuller, C.C. & Davis, J.A.: Processes and kinetics of Cd sorption by a calcareous aquifer sand. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1491-1502, 1987.
- /GER 81/ Gerth, J. & Brümmer, G.: Einfluß von Temperatur und Reaktionszeit auf die Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit. - *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* **32**, 229 – 238, 1981.
- /GER 83/ Gerth, J. & Brümmer, G.: Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink, und Cadmium durch Goethit (α -FeOOH). - *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 616-620, 1983.
- /GER 85/ Gerth, J.: Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkomponenten. - Diss. Univ. Kiel, 267 S, 1985.
- /GIL 84/ Gillham, R.W., Robin, M.J.L. & Dytynshyn, D.J.: Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials. - *Can. Geotech. J.* **21**, 541-550, 1984.
- /GON 97/ Gong, C. & Donahoe, J.R.: An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. - *Applied Geochemistry* **12**, 243-254, 1997.
- /GRA 90/ Grauer, R.: Zur Chemie von Kolloiden: Verfügbare Sorptionsmodelle und zur Frage der Kolloidhaftung.- NTB 90-37, 135 S., 1990.
- /HAU 93/ Haus, R.: Mikrogefügeänderungen toniger Böden nach Kohlenwasserstoffkontamination und Tensideinsatz. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **25**, 193 S., Karlsruhe, 1993.

- /HED 81/ Hendrickson, L.L. & Corey, R.B.: Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. - *Soil Science* **131**, 163-171, 1981.
- /HEJ 96/ Herbert Jr., R.B.: Metal retention by Iron Oxide Precipitation from Acidic Ground Water in Dalarna, Sweden. - *Applied Geochemistry* **11**, 229-235, 1996.
- /HEN 03/ Henry, W.: Experiments on the the quantity of gases absorbed by water at different tempe-ratures and under different pressures.- *Ann. Phys.*, **20**, 147-167; 1803.
- /HER 89/ Herbert, H.-J.: Geochemische Vorgänge bei der Flutung des Kalisalzbergwerks Hope, Abschlußbericht des Teilvorhabens Geochemie. - Institut für Tief Lagerung, GSF-Bericht 5/89, 62 S. + Anhang, 1989.
- /HER 96/ Herbert, H.-J. & Mönig, J.: Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen. - Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 02 C 0072 6, GRS-126, 184 S., 1996.
- /HER 97/ Herbert, H.-J. & Mönig, J.: Wechselwirkungsreaktionen Untertagedeponie-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen. - *Geol. Rundsch.* **86**, 389-403, 1997.
- /HES 93/ Hesse, K.-H., Günther, J. & Rosenfeld, M.: Gegenüberstellung der Möglichkeiten ingenieurgeologischer Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Durchlässigkeit geklüfteter Barrieregesteine.- *Geotechnik*, Sonderband 9. Nat. Tag. Ing.-Geol.: 164 - 175; 1993.
- /HEY 59/ Heydemann, A.: Adsorption aus sehr verdünnten Kupferlösungen an reinen Tonmineralen. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **15** ,305-329, 1959.
- /HIL 91/ Hiller, D.A.: Elektronenmikrostrahlanalyse zur Erfassung der Schwermetallbindungsformen in Böden unterschiedlicher Schwermetallbelastung. - *Bonner Bodenkundl. Abh.* 4, 172 S., 48 Abb., 50 Tab.; Bonn, 1991.

- /HIL 92/ Hiller, D.A. & Brümmer, G.W.: Mikrosondenuntersuchung zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. - BMFT-Verbundvorhaben »Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf, Böden, Bodenorganismen und Pflanzen«, FKZ 0339059: 34-61, 1992.
- /HIM 98/ Himmelsbach, T., Witthüser, K., Harnischmacher, S. & Zobel, J.: Fachband 3: Hydraulische Daten und Stofftransport. In: Baltes, B. und Wiesemes, J. (Hrsg). »Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein«,). - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS), 1998.
- /HLD 75/ Hildebrand, E.E. & Blum, W.E.: Lead Fixation by Iron Oxides. - *Naturwissenschaften* **61**, 169-170, 1974.
- /HOD 64/ Hodgson, J.F., Gerling, H.R. & Fellows, M.: The Influence of Fluoride, Temperature, Calcium, and Alcohol on the Reaction of Cobalt with Montmorillonite. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **28**, 39-42, 1964.
- /HRM 78/ Herms, U. & Brümmer, G.: Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand. - *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* **27**, 23-34, 1978.
- /HRM 79/ Herms, U. & Brümmer, G.: Der Einfluß des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Komposten. - *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges.* **25**, 139-142, 1979.
- /HRM 80/ Herms, U. & Brümmer, G.: Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. - *Landw. Forsch.* **33**, 408-423, 1980.
- /ISE 85/ Isenbeck, M., Schröter, J., Kretschmer, W., Matthes, G., Pekdeger, A. & Schulz, H.D.: Die Problematik des Retardationskonzeptes - dargestellt am Beispiel ausgewählter Schwermetalle. - *Meyniana* **37**, 47-64, 1985.

- /JAC 98/ Jackson, T.A.: The biological and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. - In: Parker, A. & Rae, J.E. (eds.): Environmental interactions of clays, 93-180, Springer 1998.
- /JES 95/ Jessberger, H.L. & Onnich, K.: Versuche und Berechnungen zum Schadstofftransport durch mineralische Abdichtungen und daraus resultierende Materialentwicklungen. – Forschungsbericht 95-3a, PT Abfallwirtschaft u. Altlastensanierung, Förderkennzeichen: 1440 569 A5-25, März 1995.
- /JOS 72/ Jost, W.: Diffusion - Methoden der Messung und Auswertung. - Fortschr. physik. Chemie, Bd. 1, 2. Aufl., 327 S., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1972.
- /KEM 66/ Kemper, W.D. & van Schaik, J.C.: Diffusion of Salts in Clay Water Systems. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**, 534-540, 1966.
- /KIM 92/ Kim, J.I., Buckau, G., Delakowitz, B., Kanellakopulos, B., Klenze, R., Koß, V., Meinrath, G., Neck, V., Pashalidis, I., Rhee, D.S., Runde, T., Sekine, T., Wimmer, H. & Zeh, P.: Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse am Beispiel von Gorlebener Aquifersysteme. Abschlußbericht FKZ.:02 U 5958 0, Institut für Radiochemie, TU München, 1992.
- /KIM 94a/ Kim, J.I.: Actinide colloids in natural aquifer systems. - Materials Research Society, MRS Bulletin, XIX, 12, 46-53, 1994.
- /KIM 94b/ Kim, J.I., Delakowitz, B., Schauer, C., Ehrlicher, U., Knopp, R. & Probst, T.: Untersuchung der Kolloide als Träger für den Transport von Schadstoffen in Oberflächen- sowie Grundwässern. - BayForrest, Berichtheft 2, Projekt 20, 13-21, 1994.
- /KIM 96/ Kim, J.I. & Hadermann, J.: Migration. - J. Cont. Hydrol. 21, Spec. Issue, 315 S., 1996.

- /KLI 94a/ Klinger, C. & Thein, J.: Stoffmobilisation und geochemische Barrieren bei der untertägigen Reststoffverbringung im Fels. - In »Deponietechnik, Entsorgungsbergbau und Altlastensanierung«, Hengerer und Wöber (Hrsg.), 53-68; Balkema, Rotterdam, 1994.
- /KLI 94b/ Klinger, C.: Mobilisationsverhalten von anorganischen Schadstoffen in der Umgebung von untertägigen Versatzbereichen am Beispiel von Reststoffen aus Müllverbrennungsanlagen im Steinkohlengebirge des Ruhrkarbons. - DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung **23**, 170 S., Essen, 1994.
- /KLO 85/ Klotz, D., Lang, H. & Moser, H.: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs, Co, und Pd im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. - GSF-Bericht 24/85, 117 S., München, 1985.
- /KLO 90/ Klotz, D.: Laborversuche mit bindigen Materialien zur Bestimmung der hydraulischen Kenngröße und der Sorptionseigenschaften ausgewählter Schadstoffe. - *Z. dt. geol. Ges.* **141**, 255-262, 1990.
- /KOS 91/ Koß, V.: Stand des Wissens zur Sorptionsmodellierung für die Bewertung der Radionuklidmigration in der Sicherheitsanalyse. - GSF-Bericht 39/91, 47 S, 1991.
- /LAI 68/ Lai, T.M. & Mortland, M.M.: Cationic diffusion in clay minerals: I. Homogeneous and heterogenous systems. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **32**, 56-61, 1968.
- /LAN 18/ Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. - *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403, 1918.
- /LAS 79/ Laske, D.: Bestimmung von Verteilungskoeffizienten (Kd-Werten) bei der Adsorption von Cs und Sr an möglichen Zusätzen zu mineralischen Verfestigungen. - NAGRA Tech. Ber. 28, 110 S, 1979.

- /LIE 86/ Lieser, K.H., Gleitsmann, B. & Peschke, S.: Mechanismen der Sorption von Radionukliden in der Geospäre und Einfluß der Kolloidbildung und der Komplexbildung. - In »Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen«, Kim, J.I. und Warnecke, E. (Eds.), PTB-SE 14, 128-139, Braunschweig, 1986.
- /LIE 89/ Lieser, K.H. & Steinkopff, T.: Chemistry of radioactive cesium in the hydrosphere and in the geosphere.- *Radiochim Acta* **46**: 39-47, 1989.
- /LIG 74/ Li, Y.-H. & Gregory, S.: Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714, 1974.
- /MAH 74/ Manheim, F.T.: Comparative studies on extraction of sediment interstitial waters: Discussion and comment on the current state of interstitial water studies. - *Clays and Clay Min.* **22**, 337-343, 1974.
- /MAN 93/ Mann, U.: Stofftransport durch mineralische Deponiebasisabdichtungen. - Schriftenreihe des Instituts für Grundbau, Ruhr-Universität Bochum, 19, 131 S., 1993.
- /MAT 90/ Matthes, G.: Die Beschaffenheit des Grundwassers. - 2. Aufl., 498 S., Borntraeger-Verlag, Berlin, Stuttgart, 1990.
- /MCB 79/ McBride, M. & Blasiak, J.J.: Zinc and copper solubility as function of pH in an acid soil. - *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**, 866-870, 1979.
- /MCK 80/ McKenzie, R.M.: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. - *Aust. J. Soil Res.* **18**, 61-73, 1980.
- /MCL 73/ McLaren, R.G. & Crawford, D.V.: Studies on soil copper 1. The fractionation of copper in soils. - *J. Soil Sci.* **24**, 172-181, 1973.
- /MEI 86/ Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G. & Menge, P.: Zur Ableitung von KD-Werten aus Diffusionsversuchen. - In »Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen«, Kim, J.I. und Warnecke, E. (Eds.), PTB-SE 14, 218-227, Braunschweig, 1986.

- /MET 93/ Metwally, A.I., Mashhady, A.S., Falatah, A.M. & Reda, M.: Effect of pH on zinc adsorption and solubility in suspensions of different clays and soils. - *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **156**, 131-135, 1993.
- /MÖN 02/ Mönig, J., Brassler, Th., Engels, A., Hegemann, M., Klinger, C. & Veerhoff, M.: Mobilitätsdatenbank AMANDA: Datenbank zum Mobilisationsverhalten und Schadstoffpotenzial von belasteten Feststoffen. – GRS-178, 161 S., Köln, 2002.
- /MUE 97/ Mühlenweg, U. & Brassler, Th.: Einfluß unterschiedlicher Grundwassertypen auf das Verhalten untertägig verbrachter Abfälle.- *Wasser-AbwasserPraxis* **3/97**, 14-18, 1997.
- /MÜL 94/ Müller, W., Klinger, C. & Thein, J.: Gutachten zur Beurteilung der Umwelteinwirkungen der zur Sicherung der Grube Kochendorf eingesetzten Versatzstoffe unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Situation. - Nicht publ. Gutachten der DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, 1994.
- /NEA 96/ NEA [Ed.]: Survey of Thermodynamic and Kinetic Databases. NEA/NSC/DOC (**96**) 27, 44 pp., Paris: OECD, 1996.
- /OBE 95/ Obermann, P., Himmelsbach, T., Harnischmacher, S. & Witthüser, K.: Hydrogeologie (Datenerhebung). Jahresbericht 1995 des FuE-Vorhabens (BMBF) »Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein«, Baltes, B. und Wiesemes, J. (Hrsg.). - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS), 23 S.; Köln, 1995.
- /PAA 97/ Paas, N.: Untersuchungen zur Ermittlung der geochemischen Barriere von Gesteinen aus dem Umfeld untertägiger Versatzräume im Steinkohlenbergbau des Ruhrkarbons. - *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung* **54**, 234 S.; Bochum, 1997.

- /PAR 95/ Parkhurst, D.L.: Users's guide to PHREEQC-A computer Program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations.- *U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. Rept.*, **95-4227**: 143 S., 1995.
- /PEI 75/ Peigneur, P., Maes, A. & Cremers, A.: Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as inferred from cobalt adsorption. - *Clays Clay Minerals* **23**, 71-75, 1975.
- /PET 95/ Petschel, M., Lang, G. & Richter, A.: Bestandsaufnahme und Bewertung des Datenmaterials von geochemischen Experimenten sowie Zusammenstellung in Form einer Datenbank zur Verwendung der geochemischen Modellierung. Abschlußbericht zum BMBF-Förderprojekt 02 E 8573, Berichtsnummer IfE-DA-02/95. Dresden: Ingenieur- und Servicegesellschaft für Energie und Umwelt, 1995.
- /PHI 64/ Phillips, R.E. & Brown, D.A.: Ion Diffusion: II. Comparison of apparent self and counter diffusion coefficients. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **28**, 758-763, 1964.
- /QUI 87/ Quigley, R.M., Yanful, E. & Fernandez, F.: Ion transfer by diffusion through clay barriers. - *Proc. Geotechnical Practice for Waste Disposal '87*, GT Div. ASCE, Ann Arbor: 137 - 158; Ann Arbor, 1987.
- /QUR 75/ Quirk, J.P. & Posner, A.M.: Trace element adsorption by soil minerals. - In: D.J.D. Nicholas und A.R. Egan (Ed): Trace element in soil-plant-animal systems. S. 95-107, Academic Press, Inc., New York, 1975.
- /REA 91/ Read, D: Status report on geochemical modelling. - Institut für Tieflagerung, GSF-Bericht 42/91, 159 S., 1991.
- /ROE 90/ Roehl, K.E.: Laboruntersuchungen zur Sorption von Blei und Zink an Tonen (Talauenlehm, Posidonienschiefer) aus dem Untergrund einer Gichtstaubdeponie.- Diplom Univ. Karlsruhe, 115 S., 1990.

- /ROE 97/ Roehl, K.E.: Experimentelle Untersuchungen zu Retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **46**, 197 S., 1997.
- /ROW 87/ Rowe, R.K.: Pollutant transport through barriers. - In »Geotechnical Practice for Waste Disposal 87«, Woods, R.D. (Ed.), ASCE Special Geotechnical Publication **13**, 159-181, 1987.
- /ROW 88/ Rowe, R.K., Caers, C.J. & Barone, F.: Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clay soil. - *Can. Geotech. J.* **25**, 108 – 118, 1988.
- /ROW 91/ Rowe, R.K.: Some considerations in the design of barrier systems. - Proc. First Canadian Conf. Environ. geotechn., Montreal, 157-164, 1991.
- /ROW 93/ Rowe, R.K. & Fraser, M.J.: Long-term behaviour of engineered barrier systems. - Proc. Fourth Internat. Landfill Symp., Cagliari, 397-406, 1993.
- /ROW 95/ Rowe, R.K., Quigley, R.M. & Booker, J.R.: Clayed Barrier Systems for Waste Disposal Facilities. - E & FN Spon, London, Glasgow, 390 S., 1995.
- /SAH 72/ Sawhney, B.L.: Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. - *Clays and Clay Min.* **20**, 93-100, 1972.
- /SCU 90/ Schuler, H.-M.: Laboruntersuchungen zum Transport (Konvektion und Diffusion) von Zink und Blei in Tongesteinen aus dem Untergrund einer Gichtstaubdeponie.- Diplomarbeit Univ. Karlsruhe, Teil 2, 1990.
- /SEF 92/ Scheffer, F. & Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde.- 13. Aufl. von Schachtschabel, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartge, K.-H. und Schwertmann, U., 491 S; Enke, Stuttgart, 1992.
- /SER 91/ Serne, R.J.: Conceptual adsorption models and open issues pertaining to performance assessment.- Sorption Intercalibration Exercise, 14.10.-18.10.1991 in Interlaken: 46 S., 1991.

- /SHA 91/ Shackelford, C.D.: Laboratory diffusion testing for waste disposal: A review. - *J. Contam. Hydrol.* **7**, 177 – 217, 1991.
- /SIG 96/ Sigg, L. & Stumm, W.: Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. - 4. Aufl., 498 S.; Zürich, Stuttgart (Teubner), 1996.
- /SIN 85/ Singh, M.V. & Abrol, I.P.: Solubility and Adsorption of Zinc in a Sodic Soil. - *Soil Sci.* **140**, 406 - 411, 1985.
- /STI 86/ Stief, K.: Das Multibarrierenkonzept als Grundlage von Planung, Bau, Betrieb und Nachsorge von Deponien. - *Müll und Abfall* **18**, 15-20, 1986.
- /STR 97/ Striegel, K.-H.: Die untertägige Verwertung von Reststoffen in der Bundesrepublik Deutschland. - Müllhandbuch, Lieferung 4/97, KZ **8196**, 1-24, 1997.
- /THE 92/ Thein, J.: Untertägige Deponierung im Nichtsalzgestein - Möglichkeiten und Grenzen. - In »Deponietechnik und Entsorgungsbergbau«, Fettweis, G.B., Golser, J. und Hengerer, D. (Hrsg.), 155-167, Balkema, 1992.
- /THE 93/ Thein, J.: Untertagedeponie im Nichtsalzgestein. - In »Umweltgeologie heute **1**«, Dörhöfer, G.; Thein, J. und Wiggering, H. (Hrsg.), Ernst & Sohn, Berlin, 59-65, 1993.
- /THE 97/ Thein, J., Klinger, C. & Veerhoff, M.: Geochemische Barrieren im Umfeld von Versatzbergwerken im Fels. – In »Geochemie und Umwelt«, Matschullat, J., Tobschall, H.J. & Voigt, H.J. (Hrsg.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 227-243, 1997.
- /THE 98/ Thein, J. & Veerhoff, M.: Untersuchung des langfristigen Gefährdungspotentials anorganischer Rückstände in Schicht- und Sedimentgesteinen. - In: »Untertägige Entsorgung«, FZKA-PTE Nr. 5, Karlsruhe, S. 81-92., 1998.
- /TIC 89/ Ticknor, K.V. & Rügger, B.: A Guide to NEA's Sorption Data Base. Paris: OECD/NEA, 1989.

- /TIL 62/ Tiller, K.G. & Hodgson, J.F.: The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. - 6th Conf. Clays Clay Minerals: 393-403, 1962.
- /TIL 79/ Tiller, K.G., Nayyar, V.K. & Clayton, P.M.: Spezific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium. - *Aust. J. Soil Res.* **17**, 17-28, 1979.
- /TIL 84/ Tiller, K.G., Gerth, J. & Brümmer, G.: The sorption of Cd, Zn, and Ni by soil clay fractions: Procedures for partition of bound forms and their interpretation. - *Geoderma* **34**, 1-16, 1984.
- /TOR 85/ Torstenfelt, B., Allard, B. & Kipatsi, H.: Measurements of ion mobilities in clay.- *Soil Sci.* **139**, 512-517, 1986.
- /TOT 74/ Toth, J.; Rudzinski, W.; Waksmundski, A.; Jaroniec, M. & Sokolowski, S.: Adsorption of gases on heterogenous solid surfaces: The energy distribution function corresponding to a new equation for monolayer adsorption.- *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 219-228, 1974.
- /UPM 96/ Upmeier, M.: Optimierung mineralischer Deponieabdichtungen durch natürliche Zeolithe und Aktivkohle.- *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, **42**: 162 S.; 1996.
- /VEE 96/ Veerhoff, M., Paas, N. & Thein, J.: Methoden zur Eignungsuntersuchung der Verbringung bergbaufremder Rückstände in dauerhaft offene Grubenräume im Festgestein. - Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, Wissenschaftliche Berichte FZKA-PTE **1**, 505-514, 1996.
- /VSC 66a/ van Schaijk, J.C. & Kemper, W.D.: Chloride diffusion in clay-water-systems.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**, 22-25, 1966.
- /VSC 66b/ van Schaijk, J.C., Kemper, W.D & Olsen, S.R.: Contribution of adsorbed cations to diffusion in clay-water-systems.- *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**, 17-25, 1966.

- /WAG 82/ Wagner, J.-F.: Stratigraphische und sedimentpetrographische Untersuchungen in der Randfazies der Trias Luxemburgs. - Diss. Univ. Innsbruck, 182 S., 1982.
- /WAG 92/ Wagner, J.-F.: Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen. Ein Vergleich von Labor- und Geländestudien. - *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **22**, 246 S.; Karlsruhe, 1992.
- /WAR 88/ Warnecke, E. & Hild, W.: German experience in the field of radionuclide migration in the geosphere. - *Waste Managem. Nucl. Fuel Cycle* **10**, 115-144, 1988.
- /WID 95/ Wilke, F.L. & Dartsch, B.: Endbericht über die Koordinierung und wissenschaftliche Begleitung des »Qualitätssicherungsprogrammes zur Verifizierung des in der Machbarkeitsstudie formulierten vollständigen Einschusses der in den Bruchhohlraum eingebrachten Reststoffe«. Unveröff. Bericht im Auftrag der Ruhrkohle Montalith GmbH, TU Berlin, 50 S., 1995.
- /WIL 95/ Wild, A.: Umweltorientierte Bodenkunde.- 328 S.; Heidelberg, Berlin. Oxford (Spektrum Akademischer Verlag), 1995.
- /ZAC 88/ Zachara, J.M., Kittrick, J.A. & Harsh, J.B.: The Mechanism of Zn²⁺ Adsorption on Calcite. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2281-2291, 1988.
- /ZIP 88/ Ziper, C., Komarneni, S. & Baker, D.E.: Specific Cadmium Sorption in Relation to the Crystal Chemistry of Clay Minerals. - *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 49 - 53, 1988.
- /ZIR 92/ Zirkwitz, H.-W.: Fällungs- und Sorptionsverhalten von Metallen aus chlorid- und sulfathaltigen sauren Mehrkomponentensystemen. - *Heidelberger Geowiss. Abh.*, **52**, V+158 S., Dissertation; Heidelberg, 1992.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Schematischer Verlauf verschiedener Sorptionsisothermen	11
Abb. 2.2	Gültigkeitsgrenzen linearer und nicht-linearer Sorptionsisothermen.....	14
Abb. 2.3	Konzeptionelle Modelle zur Beschreibung von Oberflächenkomplexierungen	16
Abb. 3.1	Schematische Vorgehensweise bei der Durchführung von Batchversuchen zur Ermittlung von Sorptionsisothermen	23
Abb. 3.2	Schematische Vorgehensweise bei der Durchführung von Batchversuchen bei Mehrfachbeprobungen.....	24
Abb. 3.3	Zink-Sorptions-Isothermen in Abhängigkeit vom LF-Verhältnis an einem illitisch-smektitischen Tonmergel.....	25
Abb. 3.4	Aufbau der Versuche unter sauerstofffreier Atmosphäre	26
Abb. 3.5	Schematische Anordnung der Diffusionsversuche	28
Abb. 3.6	Schema eines Diffusionsversuchs in Ein-Kammer-Anordnung (In- Diffusion): Eindringen der Schwermetalle aus der Angebotslösung in den Probenkörper; Auswertung des Konzentrationsprofils (modif. nach /ROE 97/)	29
Abb. 3.7	Schema eines Diffusionsversuches mit der Zwei-Kammer-Anordnung (Through-Diffusion).....	30
Abb. 3.8	Versuchsaufbau des Scheibenversuches	33
Abb. 3.9	Schematische Darstellung der beheizbaren Versuchsanordnung für Diffusionszellenversuche	36
Abb. 3.10	Querschnitt einer Edelstahlaustauschsäule	38

Abb. 4.1	Aktuelle Datenbankstruktur der Sorptionsdatenbank	40
Abb. 4.2	Hauptmenü.....	43
Abb. 4.3	Hauptformular »Probe«	44
Abb. 4.4	Unterformular »Standortdetails« zum Hauptformular »Probe«.....	45
Abb. 4.5	Formular »Feststoffeigenschaften«.....	46
Abb. 4.6	Hauptformular »Versuche«.....	48
Abb. 4.7	Unterformular »Anlegen Teilversuche« zum Hauptformular »Versuche«	49
Abb. 4.8	Unterformular »Teilversuche«.....	50
Abb. 4.9	Formular 'Sorbenten'	51
Abb. 4.10	Formular »Auswertung«	52
Abb. 4.11	Formular »Auswertung« mit zweigeteilter Wertereihe.....	53
Abb. 4.12	Formular »Diagramm«.....	54
Abb. 4.13	Formular »Abfrage«.....	56
Abb. 4.14	Export von Abfrageergebnissen.....	57
Abb. 4.15	Formular »Literaturverwaltung«	59
Abb. 5.1	Abhängigkeit der Pb-, Zn-, Cd- und Hg-Sorption vom Chloridgehalt.	68
Abb. 5.2	K_{Fr} -Werte von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert ausgewählter Gesteins- und Mineralproben sowie für Huminsäure.....	71
Abb 5.3	Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Pb, Zn, Cd, Cu und Hg	72

Abb. 5.4	pH-Wert - Bereiche, in denen a) die Schwermetalle Pb, Zn, Cd, Cu und Hg unter stark salinaren Bedingungen weitgehend immobil sind, b) eine Mobilisation erfolgt sowie c) Schwermetalle nahezu vollständig mobil sind.....	74
Abb. 5.5	K_{Fr} -Werte für Pb ausgewählter Lithotypen.....	77
Abb. 5.6	K_{Fr} -Werte für Pb von carbonatführenden Gesteinen mit variierendem CO_3 -Anteil.....	77
Abb. 5.7	Beziehung der K_{Fr} -Werte für Pb, Zn und Cd zum Carbonat-Anteil der Probe.....	78
Abb. 5.8	Beziehung der K_{Fr} -Werte für Pb zu den Anteilen verschiedener carbonatischer Mineralphasen ausgewählter Gesteine.....	79
Abb. 5.9	K_{Fr} -Werte für Zn ausgewählter Fe- und Mn-Oxide/Hydroxide sowie für verschiedene Tonminerale und Sepiolith	80
Abb. 5.10	K_{Fr} -Werte der Freundlich-Sorptionsisothermen von Pb, Zn, Cd und Hg bei einem Batch-Versuch mit einer Siltsteinprobe unter sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen	82
Abb. 5.11	K_{Fr} -Werte von Pb für ausgewählte Tone und Tonsteine mit unterschiedlichem Tonmineralbestand.....	84
Abb. 6.1	Hauptmenü der Datenbank ARBUS.....	87

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Zusammensetzung der normierten und verwendeten synthetischen Salzlösung.....	34
Tab. 5.1	Hauptquellen für Sorptionsdaten.....	64
Tab. 5.2	Anzahl der Versuche nach Versuchsarten.....	65
Tab. 5.3	Verteilung der Daten nach Probenotyp.....	66
Tab. 5.4	Verteilung der Daten für Fest- und Lockergesteine sowie Böden auf geologische Formationen.....	66
Tab. 5.5	Sorptionsbestimmende Eigenschaften von Komponenten in Gesteinen und Böden.....	75
Tab. 5.6	Kationenaustauschkapazität (KAK) und Zn-Sorptionskapazität für häufig auftretende Sorbenten in Böden.....	81
Tab. 5.7	Retardationsfaktoren für einen illitisch-kaolinitischen Ton (IKQ).....	85
Tab. 5.8	R-Faktoren und K_d -Werte einer Siltsteinprobe im Vergleich Drucksäulen- / Batchversuch.....	86
Tab. 6.1	Bergwerke in der Bundesrepublik Deutschland nach Wertmineralen und Bundesländern.....	89
Tab. 6.2	Bergwerke im Felsgestein mit untertägiger Verbringung von Abfällen im Bundesgebiet.....	92

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de