



TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C:
Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung:
P. Grathwohl, G. Teutsch

Sybille Kleineidam

**Der Einfluß von Sedimentologie und
Sedimentpetrographie auf den
Transport gelöster organischer
Schadstoffe im Grundwasser**

TGA, C41, 1998

Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser

Sybille Kleineidam

*Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Institut für Geologie und Paläontologie
Universität Tübingen
Sigwartstraße 10
72076 Tübingen
Germany*

Herausgeber: Institut und Museum für Geologie und Paläontologie
der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen

Schriftleitung der Reihe C: Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Prof. Dr. Peter Grathwohl & Prof. Dr. Georg Teutsch

Redaktion: Dr. Mike Herbert

ISSN 0935-4948

**Die Probleme werden nicht durch neue Informationen gelöst,
sondern durch Neuordnen dessen,
was wir bereits seit langem gewußt haben.**

**Ludwig Wittgenstein
Philosophische Untersuchungen, 1953**

TGA	Reihe C	Nr.41	82 S., 52 Abb., 26 Tab.	Tübingen, Dezember 1998
-----	---------	-------	-------------------------	-------------------------

Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser

von Sybille Kleineidam*

Kurzfassung: Eine Kontamination des Grundwassers durch den Eintrag gelöster Schadstoffe ist in Lockergesteinsaquiferen (Talaquiferen) aufgrund einer industriellen und urbanen Nutzung der Talauen inzwischen häufig eingetreten. Die Planung und Durchführung ökologisch sinnvoller und volkswirtschaftlich effizienter Sanierungsmaßnahmen bedarf detaillierter Kenntnisse der sedimentologischen, hydraulischen und hydrogeochemischen Parameterverteilung in diesen sehr heterogen zusammengesetzten Sedimenten. Fluviale Systeme sind durch eine hohe Variabilität der auftretenden Lithofaziestypen und deren Verbreitung gekennzeichnet. Die Lithofaziestypen unterscheiden sich in ihrer hydraulischen Durchlässigkeit um bis zu drei Größenordnungen. Die hydraulischen Parameter wiederum bestimmen die Kontaktzeit des Grundwassers und seiner Inhaltsstoffe mit der Feststoffmatrix. Das Sorptionsverhalten hydrophober organischer Schadstoffe in den Sedimenten wird bestimmt von der Korngrößenverteilung, der petrographischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Parametern der Lithokomponenten. Für die (homogenen) Lithokomponenten läßt sich das Sorptionsverhalten (Sorptionskapazität und effektive Diffusionskoeffizienten) über gesteinspezifische und lithologische Parameter (C_{org} -Gehalt, Zusammensetzung und Reifegrad des organischen Materials und die Intrapartikelporosität) anhand empirischer Korrelationen in der Regel abschätzen. Dazu wurden die aus den LK isolierten OM-Fazies zu ihrem Sorptionsverhalten korreliert. Sehr hohe Sorptionskapazitäten wurden für die von Inertiniten (z.B. poröser Faserkohle) dominierten LK gefunden, für die auch eine Adsorption des Schadstoffes in Mikroporen verantwortlich sein kann. Eine Überschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten tritt auf, wenn sich unterschiedliche Diffusionsprozesse im Korn (Intrasorbentdiffusion, Matrixdiffusion) überlagern. Ab wann eine Diffusionslimitierung (Sorptions in OM oder Matrixdiffusion) auftritt hängt von der betrachteten Korngröße, der OM-Partikelgröße und dem mikroporösen OM-Anteil ab. Für alle sedimentären Lithokomponenten liegt der Zeitraum zur Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts (für Phenanthren) bei Korngrößen von 2 mm - 5 mm im Bereich von Monaten bis Jahrtausenden. Daraus wird deutlich, daß unter feldnahen Bedingungen der Transport hydrophober organischer Schadstoffe in der Regel im Ungleichgewicht verläuft. Die Sorptionskinetik eines heterogenen Ausgangsmaterials läßt sich aus der Überlagerung aller Lithokomponenten eines Gemisches prognostizieren. Die petrographische Zusammensetzung der Sedimente ist dabei abhängig von der Korngröße, die wiederum eine Funktion der Transportstrecke ist. Die beispielhaft für einen glazial geprägten Ablagerungsraum bestimmten Retardationsfaktoren der Lithofaziestypen zeigen, daß die effektive Retardation von den Anteilen der Feinkornfraktionen und deren dominierendem LK in den Lithofaziestypen bestimmt wird. In der Regel werden in den Kiesfazies nur Bruchteile des unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwartenden Retardationsfaktors erreicht. Die Konnektivität hydraulisch hochdurchlässiger (matrixfreier kiesiger Lithofazies) mit sehr geringer Retardation bestimmt die Fließstrecke und damit die Transportdistanz der Schadstoffe. Eine Übertragung dieser Untersuchungsansätze auf andere Standorte ist möglich, wenn grundsätzliche Parameter zum Einzugsgebiet, dem Liefergebiet, der Lithologie der Komponenten und den sedimentologischen Ablagerungsbedingungen bekannt sind.

* Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
 Anschrift der Verfasserin: Sybille Kleineidam, Truchsessenstr. 10, 88364 Wolfegg

Impact of sedimentology and sedimentpetrographie on the fate and transport of organic compounds in groundwater

Abstract: Alluvial valleys comprising unconsolidated sediments form the mayor aquifers in Southwest Germany. These areas are densely populated and, as a result of decades of industrial and agricultural activities, groundwater contamination is widespread. A detailed knowledge of the sedimentology and the hydraulic and hydrogeochemical parameter distribution in these aquifers is crucial for efficient and cost-effective remediation efforts. However fluvial sediments are highly variable in terms of lithofacies distribution and frequency of the lithofacies. Their hydraulic conductivities can vary over several orders of magnitude. The sorption and transport behavior of organic contaminants in such sediments is a function of the grain size distribution, the petrographic composition of the lithofacies and the physico-chemical parameters of the various lithocomponentes. For the homogeneous lithocomponentes, the sorptive uptake can be described in general by an intraparticle diffusion model. The effective diffusion coefficients can be predicted based on empirical correlations (*Archie's law*) and the sorption capacity of the lithocomponentes, which is a function of the organic carbon content, the organic matter (OM) maturity and composition and the intraparticle porosity. Four different OM-Facies could be identified in the samples and correlated to the sorption capacity. Highest K_{OC} values were found in lithocomponentes containing coal and charcoal, apparently as a result of adsorption/condensation processes in the micropores. A combination of either intraparticle and matrix diffusion or intraparticle and OM diffusion will result in lower diffusion coefficients than those predicted by the empirical correlations. The applicability of emprirical correlations depend on the grain size, OM size and OM content. In all sedimentary lithocomponentes (2 mm - 5 mm) sorption equilibrium for phenanthrene requires months to thousands of years. It can be concluded that under field condition contaminant transport will in general occur under equilibrium conditions. The sorption kinetics of a heterogeneous bulk sample was found to be a combination of the sorption kinetics of the different lithocomponentes in the sample. The lithocomponent distribution is a function of grain size and thus transport distance. Sorptions kinetics for the fluvial sediments in the Singen basin showed that under field gradients only the sandfraction contribute substantially to the effective retardation factor. For the gravel dominated facies retardation is neglectible. In all cases effective retardation factors are far lower than retardation in equilibrium. In terms of risk assessment the transport distances of organic contaminants in these aquifers will depend on the connectivity and frequency of gravel dominated lithofacies (open framework gravels). The results of this study can also be used to predict sorption and transport behavior for organic contaminants in other aquifers if basic information such as the sedimentology of the site, the source area of the sediments, the physico-chemical properties of the lithocomponentes and their distribution are known.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 275: Klimagekoppelte Prozesse in Meso- und Känozoischen Ökosystemen, Teilprojekt C3: *Quartäre Kieskörper: Sedimentologie, Hydrogeologie und Klimageschichte* am Lehrstuhl für Angewandte Geologie im Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.

Für die Überlassung des Themas und sein reges Interesse danke ich besonders Prof. Dr. P. Grathwohl. Durch unzählige Anregungen und Diskussionen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für die Betreuung einzelner Teilbereiche dieser Arbeit danke ich herzlich Prof. Dr. G. Teutsch, Prof. Dr. T. Aigner und Dr. B. Ligouis.

Bei der Datenerhebung waren viele helfende Hände beteiligt: Bernice Nisch, Renate Riehle, Anne Hartman-Renz, Renate Seelig, Georg Förster, Ingo Schlenker und Thomas Lösch bei der Charakterisierung der Proben und der Analytik. Hermann Rügner bei der Porosimetrie der Proben.

Diese Arbeit hätte ohne die gesellige und produktive Arbeitsatmosphäre während der Feldarbeiten und im hydrogeochemischen Labor nur halb so viel Spaß gemacht. Herzlichen Dank an alle Beteiligten: Peter Merkel, Annegret Walz, Hansjörg Weiß, Christina Eberhard, Tom Schiedek, Diana Loyek, Wilhelm Pyka, Daniela Zamfirescu, Rainer Klein, Ulrich Asprion, Ralf Klingbeil, Jörg Danzer, Thomas Wendel, Heiner Tertton, Michael Boger, Silvia Vilsmaier, Elvira Lemp, Gerald Peschik, Jürgen Heinz, Jürgen Geiselman, Friedrich Klingler.

An dieser Stelle danke ich auch meinen Eltern und Geschwistern sowie Roland Zentler und Christoph Schüth herzlich für Unterstützung, Hilfe und Ablenkung im Laufe der letzten Jahre.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung	2
2. Grundlagen	4
2.1 Fluviale Ablagerungen	4
2.1.1 Faziesmodelle	4
2.1.2 Aquifersedimente	5
2.1.2.1 Korngrößenverteilung	5
2.1.2.2 Porosität	6
2.1.2.3 Petrographische Zusammensetzung	7
2.1.2.4 Intrapartikelporosität	7
2.1.2.5 Organisches Material (OM)	7
2.2 Strömung im Grundwasser	8
2.2.1 Advektion und Dispersion	8
2.2.2 Hydraulische Durchlässigkeit	8
2.2.3 Strömungsmodelle	9
2.2.3.1 Kozeny-Carman Beziehung	10
2.2.3.2 Empirische Methoden	10
2.3 Sorption	11
2.3.1 Sorptionsmodelle	12
2.3.2 K_{oc} -Konzept	12
2.3.3 Sorptionskinetik	13
2.3.4 Thermodynamischer Ansatz	14
3. Material und Methoden	16
3.1 Probenherkunft	16
3.1.1 Probennahme	17
3.1.2 Probenaufbereitung	17
3.2 Probencharakterisierung	17
3.2.1 Korngrößenverteilung	18
3.2.2 Petrographische Charakterisierung der Lithokomponenten	19
3.2.3 Organisches Material (OM)	20
3.2.4 Kalkgehalt	22
3.2.5 Korndichte	22
3.2.6 Organischer Kohlenstoff Gehalt (C_{org})	22
3.2.7 Spezifische Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porengrößenverteilung	23
3.2.8 Zusammenfassung und Diskussion	25
3.3 Laborversuche - Hydraulik	28
3.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung	28
3.3.2 Auswertung der Tracerversuche	28
3.4 Laborversuche - Sorption	29
3.4.1 Stoffauswahl	29
3.4.2 Aufbereitung und Dotierung des Versuchswassers	29
3.4.3 Versuchsaufbau und Durchführung	29
3.4.4 Auswertung der Batch-Versuche	30

3.5	Laborversuche - Desorption	31
3.5.1	Versuchsaufbau und Durchführung	31
3.5.2	Auswertung der Säulenversuche	31
3.6	Modellierung der Kinetikversuche	31
3.7	Probenaufbereitung und Analytik	32
3.7.1	Aufbereitung von Wasserproben	32
3.7.2	Aufbereitung von Feststoffproben	33
4.	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	Lithofaziesverteilung	34
4.1.1	Statistische Beschreibung der Lithofazies	35
4.1.2	Zusammenfassung und Diskussion	37
4.2	Petrographische Zusammensetzung der Sedimente	38
4.2.1	Singen und Hüntwangen	38
4.2.2	Horkheim	39
4.2.3	Zusammenfassung und Diskussion	39
4.3	Hydraulische Durchlässigkeit	41
4.3.1	Validierung des Versuchsaufbaus	41
4.3.2	k_f -Werte der Lithofazies	41
4.3.3	Tracerdurchbruchskurven	42
4.3.4	Empirische Methoden zur k_f -Wert Bestimmung	42
4.4.4	Zusammenfassung und Diskussion	43
4.4	Sorptions- und Desorptionsexperimente	45
4.4.1	Sorptionskapazität	45
4.4.1.1	Sorption an mineralischen Oberflächen	45
4.4.1.2	Sorptionsisothermen der Lithokomponenten	46
4.4.1.3	Sorptionsisothermen der Korngrößen < 2 mm	48
4.4.1.4	K_{oc} -Bestimmung	48
4.4.1.5	Zusammenfassung und Diskussion der Gleichgewichtsexperimente	51
4.4.2	Sorptions- und Desorptionskinetik	54
4.4.2.1	Sorptionskinetik	54
4.4.2.2	Archie's Law: Abschätzung von effektiven Diffusionskoeffizienten	57
4.4.2.3	Desorptionskinetik	58
4.4.2.4	Massenbilanzen	60
4.4.2.5	Zusammenfassung und Diskussion der Kinetikexperimente	61
5.	Modellierung heterogene Sedimente	63
5.1	Sorption im Gleichgewicht	63
5.2	Sorptionskinetik	64
5.3	Effektive Retardation	66
6.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	68
	Literaturverzeichnis	70
	Anhang	

Abkürzungen und Formelzeichen

AE	Architekturelement
BS	Buntsandstein
DK _S , DK _H	dunkle Kalke vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
DS _S , DS _H	dunkle Sandsteine vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
HK _S , HK _H	helle Kalke vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
HS _S , HS _H	helle Sandsteine vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
JK	Jurakalk
Koh	tertiäre Braunkohle
LF	Lithofazies
Met _S , Met _H	metamorphe und magmatische Gesteinsfragmente vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
MsK	Muschelkalk
OM	Organisches Material
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Phen	Phenanthren
Qz/Fds	Quarz und Feldspat Monominerale vom Standort Singen bzw. Hüntwangen
SS	triassische Sandsteine
α	Kapazitätsfaktor [-]
α_l	Longitudinale Dispersivität [L]
β	Verhältnis der gelösten Schadstoffmasse zur sorbierten Schadstoffmasse [-]
ΔH	Lösungsenthalpie [kJ mol ⁻¹]
ε	Intrapartikelporosität [-]
γ_w	Aktivitätskoeffizient im Wasser [-]
μ	Viskosität [cps]
ρ	Trockenraumdichte [M L ⁻³]
ρ_{OM}	Trockenraumdichte organisches Material [M L ⁻³]
σ	Standardabweichung [-]
σ^2	Varianz [-]
τ_f	Tortuositätsfaktor [-]
$1/n$	<i>Freundlich</i> -Exponent [-]
A	Durchflossene Querschnittsfläche [L ²]
a	Korndurchmesser [L]
C	Konzentration einer Verbindung in einem Medium [M L ⁻³]
C_{dot}	Konzentration die den Proben dotiert wurde
C_{OM}	Konzentration im organischem Material [M M ⁻¹]
C_{org}	Gehalt an organischem Kohlenstoff [%]
C_S	Konzentration in der Feststoffphase [M M ⁻¹]
C_{ref}	Konzentration in der Referenzprobe ohne Feststoff [M L ⁻³]
C_W	Konzentration in der Flüssigphase [M L ⁻³]
d_s	Korndichte [M L ⁻³]
d_{10}	Korndurchmesser bei 10%-igem Siebdurchgang [L]
d_{60}	Korndurchmesser bei 60%-igem Siebdurchgang [L]
d_{po}	oberflächenäquivalenter Durchmesser [L]
d_R	Röhrendurchmesser [L]
D'	Diffusivität
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [L ² T ⁻¹]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient im freien Wasser [L ² T ⁻¹]
D_e	Effektiver Diffusionskoeffizient [L ² T ⁻¹]
D_a / α^2	Diffusionsratenkonstante [T ⁻¹]
D_l	Longitudinaler Dispersionskoeffizient [L ² T ⁻¹]

E_a	Aktivierungsenergie [kJ mol ⁻¹]
E_{aq}	Aktivierungsenergie im Wasser [kJ mol ⁻¹]
f	Gewichtsanteil einer Kornfraktion [-]
f_{oc}	Fraktion an organisch gebundenem Kohlenstoff [-]
F	Massentransferkoeffizient [L M]
F_{des}	Desorptionsrate [M M ⁻¹ T ⁻¹]
g	Erdbeschleunigung [L t ⁻¹]
h/l	Hydraulischer Gradient [-]
IP	Intrapartikelporosität [%]
k_f	Hydraulische Leitfähigkeit [L T ⁻¹]
k_o	Formfaktor
K	Permeabilität [L ²]
K_{CK}	Permeabilität nach <i>Kozeny-Carman</i> [L ²]
K_d	Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser [L ³ M ⁻¹]
K_d^{app}	Scheinbarer Verteilungskoeffizient [L ³ M ⁻¹]
K_{FR}	<i>Freundlich</i> -Verteilungskoeffizient bzw. Sorptionskoeffizient [-]
K_{OC}	Verteilungskoeffizient bezogen auf den organische Kohlenstoff [L ³ M ⁻¹]
K_{OM}	Verteilungskoeffizient zwischen Feststoff und organischem Material [-]
K_{OW}	Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient [-]
K_{sys}	Korrekturfaktor für die Systemsorption [-]
m	arithmetisches Mittel der Kornfraktion [L]
m_d	Feststoffeinwaage [M]
M_t, M_{eq}	Diffusiv aufgenommene Schadstoffmasse zum Zeitpunkt t bzw. im Gleichgewicht [M]
n	Porosität [-]
n_G	Porosität der Kiesfraktion [-]
n_S	Porosität der Sandfraktion [-]
Q	Durchflußmenge pro Zeit [L ³ T ⁻¹]
r	Radialer Abstand zum Kornmittelpunkt [L]
R_d^{eff}	effektiver Retardationsfaktor [-]
R_d^{eq}	Retardationsfaktor im Gleichgewicht [-]
Re	Reynolds-Zahl [-]
r_h	hydraulischer Radius [L]
S_F	Oberfläche Feststoff [L ³]
S_K	Schiefe einer Sieblinie [-]
S_o	Spezifische Oberfläche [L ² M ⁻¹]
S_{sol}	Löslichkeit der unterkühlter Flüssigkeit [M L ⁻¹]
t	Zeit [T]
T	Temperatur [°K]
U	Ungleichförmigkeitsgrad [-]
V	Molares Volumen [L ³ mol ⁻¹]
V_F	Feststoffvolumen [L ³]
v_F	Filter- oder <i>Darcy</i> -Geschwindigkeit [L T ⁻¹]
V_G	Volumen der Kiesfraktion [L ³]
V_L	Luft Volumen [L ³]
V_{OM}	Volumen organisches Material [L ³]
v_{phen}	Transportgeschwindigkeit von Phenanthren [L T ⁻¹]
V_S	Volumen der Sandfraktion [L ³]
V_W	Volumen der wäßrigen Phase [L ³]
v_x	Abstandsgeschwindigkeit [L T ⁻¹]
x	Strecke [L]
\bar{x}	mittlere Korngröße [L]
X_W	Masse im Wasser [M]
X_W	sorbierte Masse im Feststoff [M]

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Lockergesteine, vor allem Sande und Kiese bilden die Hauptgrundwasserleiter und -speicher in geologisch jungen Sedimentationsgebieten (Talaquifere). In gleichem Maße sind die Talauen aufgrund ihrer Nähe zum Wasser von frühester Menschheitsgeschichte an bevorzugte Siedlungs- und Industriestandorte. Mit der industriellen Entwicklung gelangten zunehmend mehr künstliche und persistente Stoffe mit zum Teil karzinogener oder maligner Wirkung in den Lebenskreislauf (McCann und Ames, 1975; Alexander, 1995) Eine Kontamination des Grund- und Trinkwassers und damit auch eine Gefährdung des Menschen ist vielerorts inzwischen gegeben.

Der Haupteintrag von Schadstoffen in das Grundwasser erfolgt einerseits ubiquitär über die trockene und nasse Deposition und andererseits über lokale Quellen an Industriestandorten, Altlasten und Deponien (DVWK Schriften, 1992). Zur Planung und Verwirklichung effizienter Sanierungsmaßnahmen kommt der Kenntnis von Strömungs- und Transportvorgängen in Aquifere große Bedeutung zu. Gerade in den fluvial gebildeten Lockergesteinsaquifere sind beide Parameter eng mit der sedimentologischen Geschichte bzw. der Entstehung der Sedimente verbunden. In diesen Systemen kommt es aufgrund der dynamischen Ablagerungsbedingungen zur Bildung sehr unterschiedlicher Sedimente und Strukturen. Für die Beschreibung dieser skalenabhängigen Heterogenitäten stehen je nach Fragestellung unterschiedliche Modelle zur Verfügung. In der Sedimentologie geschieht dies über Faziesmodelle (Miall, 1978; Galloway und Hobday, 1983; Einsele, 1992) und über die Sequenzstratigraphie unter zur Hilfenahme z.B. seismischer Methoden und Aufschlußbeobachtungen im Feld. Die Hydrogeologie nutzt direkte Methoden wie hydraulische Tests oder Tracerversuche sowie mathematische Modelle mit deterministischen und stochastischen Ansätzen (Bear, 1972; Dagan, 1982; Gelhar und Axness, 1983; Krusemann und de Ridder, 1991; Koltermann und Gorelick, 1996).

Die Komplexität der Probleme und die mangelhaften Ergebnisse der klassischen Methoden zur

hydraulischen Charakterisierung heterogener Aquifere führten zur Notwendigkeit, beide obengenannten Ansätze in eine „Sprache“ zu übersetzen. Wie erfolgreich diese Spracherweiterung war, zeigen die zahlreichen Publikationen der letzten Jahre zum Thema der Heterogenität in Lockergesteinsaquifere und ihrer hydraulischen Modellierung (Fogg, 1986; Anderson, 1989; Fogg et al., 1997; Webb, 1994; Webb und Anderson, 1996; Ritzi et al., 1994; Ritzi et al., 1995). So ist zum Beispiel eine Verknüpfung von seismischen Daten mit hydraulischen Parametern in der Regel über empirische Korrelationen möglich, beschränkt sich aber gleichzeitig auf die Beschreibung gröberskaliger Heterogenitäten (Rubin et al., 1992; Cushey und Rubin, 1997). Auch eine hydraulische Modellierung auf der Basis von Architekturelementen (Ritzi et al., 1996; Dominic et al., 1996) oder basierend auf einer Trennung von Aquitarden und Aquicluden im Sinne der Hydro-Stratigraphie wurde erfolgreich angewendet (Galloway und Hobday, 1983; McFarlane et al., 1994; Neton et al., 1994).

Für Transportmodellierungen in den kleiner-skaligen Lithofazies wurde schon früh eine Parallelisierung der Begriffe Lithofazies und Hydrofazies eingeführt (Anderson, 1989). Auf dieser Grundlage konnten Poeter und Gaylord (1990) zwar Strömungs- und Transportvorgänge des konservativen Tracers Tritium im Bereich von Kilometern gut beschreiben, für kleinere Dimensionen im Bereich von Metern ergaben sich jedoch deutliche Abweichungen. Jussel (1992) und Jussel et al. (1994) nutzten die statistische Lithofaziesverteilung und die hydraulischen Parameter der einzelnen Fazies zur stochastischen Strömungsmodellierung in braided-river Ablagerungen. Sie fanden aber, daß eine Log-Normal-Verteilung der Permeabilitäten, wie sie in Laborversuchen für die einzelnen Lithofaziestypen ermittelt wurde, ungeeignet ist, Tracerdurchbruchskurven im Bereich von 100 m zu beschreiben.

Die Modellierung des Transportes reaktiver Schadstoffe ist ungleich aufwendiger. So können zwar z.B. nichtlineare Sorptionsisothermen berücksichtigt werden (Berglund und Cvetkovic, 1996), eine Sorptionskinetik wird jedoch oft vernachlässigt (Local Equilibrium Assumption - LEA, James und Rubin, 1979) oder als first

order process vereinfacht (van Genuchten und Wierenga, 1976). In Laborversuchen zeigte sich jedoch, daß die Diffusion von Schadstoffen ins Korn (Ball und Roberts, 1991b; Grathwohl und Reinhard, 1993; Farrell und Reinhard, 1994b) oder in die organische Substanz (Pignatello, 1989; Brusseau et al., 1991) der zeitlich limitierende und damit ausschlaggebende Faktor bei der Schadstoffsorption und Desorption ist. Um die diffusive Schadstoffaufnahme in heterogene Materialien modellieren zu können wurden z. B. mehrere Korngrößenklassen und eine Gamma-Verteilung der Diffusionsratenkonstanten eingeführt (Chen und Wagenet, 1995; Pedit und Miller, 1995b; Haggerty und Gorelick, 1995, 1997; Werth et al., 1997). Dieser Ansatz ist erfolgreich, zieht sich jedoch wieder auf die statistische Beschreibung der Prozesse zurück und läßt die Prozeß bestimmenden Parameter, nämlich die sedimentologischen und petrographischen Eigenschaften des Aquifermaterials, außer acht. Damit ist eine a priori Abschätzung des zu erwartenden Sorptionsverhaltens in einem heterogenen Korngemisch unmöglich.

1.2 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojektes C3 - Quartäre Kieskörper: Sedimentologie, Hydrogeologie und Klimageschichte - innerhalb des Sonderforschungsbereiches 275: Klimagekoppelte Prozesse in Meso- und Känozoischen Ökosystemen, angefertigt. Ziel des Teilprojektes ist es, sedimentologische, hydraulische und hydrogeochemische Informationen quartärer Kieskörper zu verknüpfen, um ein differenziertes Bild der Stömungs- und Transportvorgänge in heterogenen Sedimenten zu erhalten. Dazu wird der in der Erdölindustrie angewendete Analogansatz, also die Projektion sedimentologischer Informationen aus Übertage Aufschlüssen in überdeckte Sedimente (Flint und Bryant, 1993; Miall und Tyler, 1991) auf Lockergesteinsaquifere übertragen (Aigner, 1995). Die sedimentologischen Einheiten an der Aufschlußwand (Architekturelemente und Lithofaziestypen) wurden dabei im Gelände identifiziert und direkt vor Ort oder in Laborversuchen hydraulisch und hydrogeochemisch charakterisiert.

Innerhalb des Projekts wurden zwischen 1994 und 1998 nach dem oben beschriebenen Ansatz drei Dissertationen angefertigt (Abb. 1). Asprien (1998) ermittelte mit Hilfe des Georadars im Feldmaßstab (0.1 km – 1 km) die größeren Sedimentstrukturen (Architekturelemente), die analog einer seismischen Fazies als Radarfazies charakterisiert wurden. Klingbeil (1998) bestimmte über Gastracer-Messungen innerhalb der Lithofazies und über die Faziesgrenzen hinweg hydraulische Parameter im Feld (mesoskalig im Bereich von cm - 1 m). Zusätzlich wurde eine Methode entwickelt, die anhand von Aufschlußphotos sowohl die Bestimmung der Lithofaziesverteilung als auch der Permeabilitätsverteilung erlaubt.

Die hier vorliegenden Arbeit befaßt sich mit der Ermittlung der Lithofaziesverteilung im Feld sowie der hydraulischen und hydrogeochemischen Charakterisierung der Lithofazies im Labormaßstab (mikroskalig, mm bis cm). Schwerpunkte lagen dabei auf folgenden Aspekten:

- Die Bestimmung der Lithofaziesverteilung in ausgewählten Aufschlüssen.
- Die Variabilität der hydraulischen Parameter (k_f , n) in den Lithofazies.
- Die petrographische Zusammensetzung der Lithofazies und die Charakterisierung der Lithokomponenten.
- Die Bestimmung der Sorptionskapazität und der Sorptionskinetik für die unterschiedlichen Lithokomponenten am Beispiel des Phenanthrens aus der Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Durch die Bestimmung dieser Parameter sollte eine einfache Abschätzung der effektiven Retardationsfaktoren für hydrophobe organische Schadstoffe in sowohl hydraulisch als auch petrographisch heterogen aufgebauten Aquiferen ermöglicht werden. Die erhobenen Daten dienen außerdem als Eingabeparameter in ein kinetikgesteuertes Schadstofftransportmodell (SMART - Finkel, 1998) und zur Modellierung von Durchbruchkurven mit MODFLOW und MODPATH in der Arbeit von Klingbeil (1998).

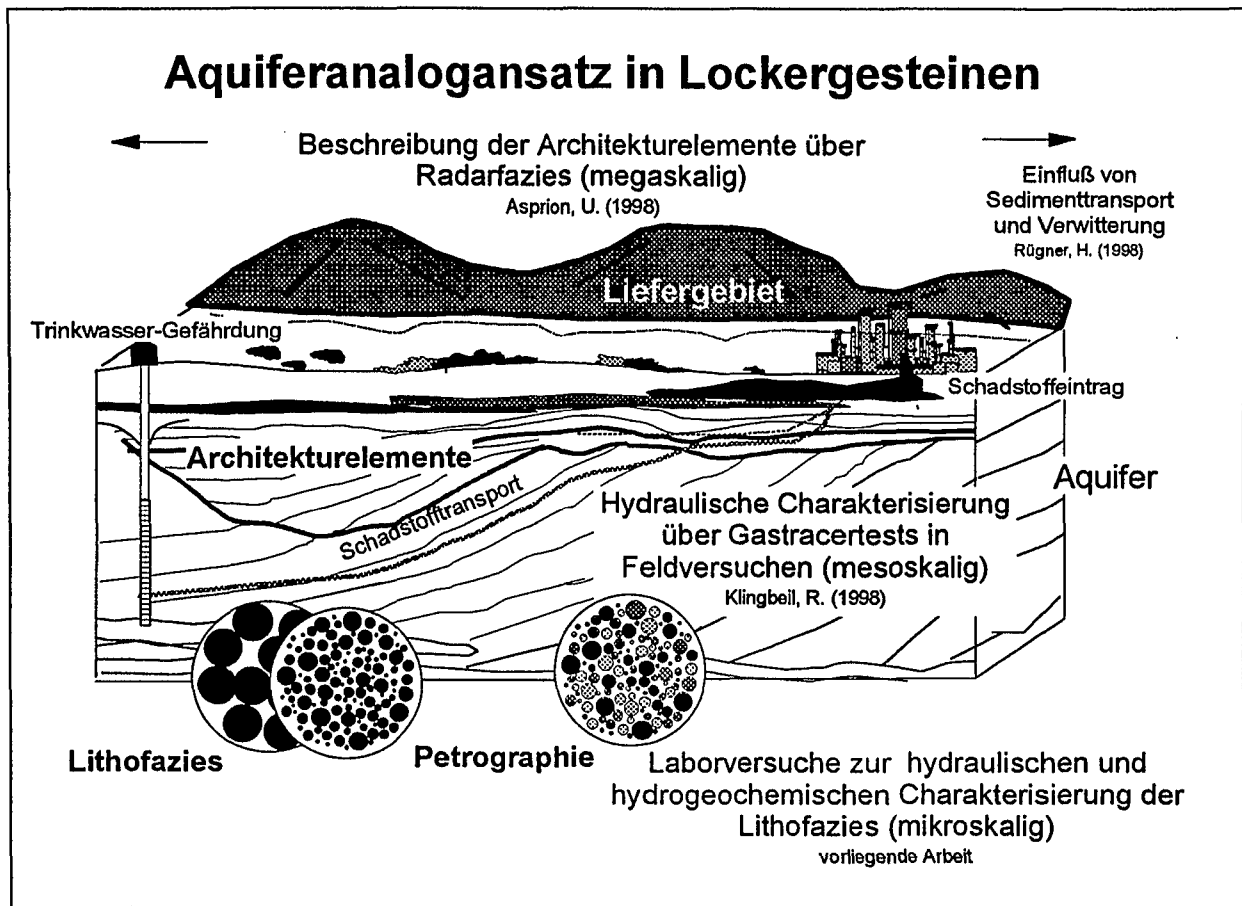


Abb. 1: Die Modellierung von Strömungs- und Transportvorgängen in heterogenen Lockersedimenten bedarf einer detaillierter Kenntnis über deren sedimentologischen Aufbau. Im SFB 275: Klimagekoppelte Prozesse in Meso- und Känozoischen Ökosystemen wurden innerhalb des Teilprojektes C3 - Quartäre Kieskörper: Sedimentologie, Hydrogeologie und Klimageschichte - braided-river Sedimente und Deltablagerungen in unterschiedlichen Hierarchien (mega-mikroskalig) sedimentologisch hydraulisch und hydrogeochemisch charakterisiert. Die daraus abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten bilden die Grundlage für ein sedimentologisch und hydraulisch gekoppeltes Modell zur Simulation vergleichbarer Sedimente in Talaquiferen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zum Verständnis des Einflusses von Sedimentologie und Petrographie (bedingt durch das Liefergebiet) auf den Transport hydrophober organischer Schadstoff beizutragen. Thematisch eingebunden ist die Arbeit von Rügner (1998), der den Einfluß von Transport und Verwitterung auf das Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe untersuchte.

2. Grundlagen

2.1 Fluviale Ablagerungen

Klastische Sedimente (Lockergesteine) lassen sich unter verschiedenen Aspekten beschreiben und charakterisieren. Für die vorliegende Arbeit waren zwei Punkte wesentlich:

- die sedimentologische Beschreibung als genetische Einheit im Sinne eines Faziesmodells,
- die hydrogeologische Beschreibung als hydraulische Einheit im Sinne eines Aquifers.

Im folgenden werden die unterschiedlichen Ansätze beschrieben.

2.1.1 Faziesmodelle

Die Akkumulation von Sediment in einem Ablagerungsraum (Becken) wird von zahlreichen Faktoren wie Morphologie, Tektonik, Klima und Liefergebiet gesteuert (z. B. Einsele, 1992). Um deren Auswirkungen auf die Sedimentabfolge zu beschreiben, wurden erstmals von Allen (1983) und dann in zahlreichen weiteren Arbeiten die Schichtgrenzen (Erosionsflächen) hierarchisch nach Sedimentationsdauer und/oder lateraler Ausdehnung untergliedert (Miall, 1978; Schumm, 1985; DeCelles et al., 1991; Ambrose et al., 1991). Diese Hierarchie (1-6th order) umfaßt in ihrer Zeitskala (1 Tag - 10⁶ Jahre) und Ausdehnung (1 cm - 100 km) mehrere Größenordnungen.

Für die Erkundung der größerskaligen Strukturen stehen seismische Methoden zur Verfügung, oberflächennah wird in zunehmenden Maße auch das Georadar eingesetzt (Asprion und Aigner, 1997; Rea und Knight, 1998). In den Dimensionen einer Aufschlußwand sind nur die kleiner-skaligen Einheiten zu untergliedern. Dabei wird zwischen Architekturelementen (AE) und Lithofazies (LF) als Bausteinen der AE unterschieden (Miall, 1978). Die AE werden als genetische Einheit durch ihre Geometrie und innerer Struktur sowie über charakteristische Grenzflächen zum Hangenden und Liegenden und dem auftretenden Lithofazies-Inventar beschrieben. Für die in dieser Arbeit untersuchten fluvialen braided-river Sedimente und Deltaschüttungen sind die in Tab. 2.1 aufgelisteten Architekturelemente häufig

Tab. 2.1: Architekturelemente (AE) in fluvialen Sedimenten (Miall, 1996).

Architektur-element	Beschreibung
CH, CL	Channel, Cliniform
GB	Gravel bars
SB	Sand bars
DA	Downstream accretion macroform
LA	Lateral accretion macroform
HO	Hollows, z. B. Scour pools
SG	Sediment gravity flow
LS	Laminated sand sheet
FF	Overbank fines

(Miall, 1996). Deren typische Radargramme (Radarfazies) sind in der Arbeit von Asprion (1998) beschrieben.

Die Beschreibung der Lithofazies als kleinste sedimentologische Einheit erfolgt über die deskriptive Klassifizierung ihrer primären Merkmale (Miall, 1978). Der Lithofazies-Code gibt in der Regel zuerst als Hauptmerkmal die Korngröße an; ihm beigeordnet werden Indizes die Schichtung, Textur und Struktur der Sedimente beschreiben. Entsprechend den unterschiedlichen Fragestellungen ist der LF-Code immer wieder abgeändert worden. Eyles et al. (1983) nahmen erstmals glaziale Sedimente mit in die Beschreibung auf. Siegenthaler und Huggenberger (1993) fügten zusätzliche besonders auffallende Merkmale, die sie in braided-river Sedimenten fanden, hinzu. Um einige Korngrößenindizes erweitert wurde der LF-Code von Keller (1996), der versuchte, die sedimentologische Beschreibung mit geotechnischen Begriffen zu verbinden, um so auch für die Bohrlöcheraufnahme ein differenziertes Bild zu erhalten.

Der hier verwendete Lithofazies-Code hält sich in seiner Reihenfolge an die von Keller (1996) gemachten Vorschläge und ist in Tab. 2.2 wiedergegeben. Als zusätzliche Information wurden Grenzflächen innerhalb einer Lithofazies, wie sie z.B. durch die Migration von Wellenrippeln entstehen können, beigelegt. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten werden nicht vorhandene Merkmale durch einen Strich gekennzeichnet und zusätzliche Informationen (Index i₄) durch ein Komma abgetrennt.

Tab. 2.2: Lithofazies-Code zur Beschreibung der Sedimente im Aufschluß. Allgemeine Schreibweise:

$i_1 I_1 i_2 i_3, i_4$

$i_1 I_1$ geben die Korngröße wieder, wobei I_1 der Hauptkorngröße entspricht und i_1 (optional, falls vorhanden) die Bandbreite der Kornverteilung angibt. Das Fehlen eines Symbols wird durch einen Strich gekennzeichnet (z. B. S-x). Fehlen können nur die Indizes i_2 und/oder i_3 . Der letzte Index (i_4), durch Komma abgetrennt, gibt falls vorhanden zusätzliche Informationen zur Genese an.

Indizes/ Merkmal	Kürzel
i_1 Korngröße	b Blöcke (bolder)
	c Steine (cobbels)
	s Sand
	f Fines
I_1 Korngröße	G Kies (Gravel)
	S Sand
	F Silt (Fines)
i_2 Textur	c Komponenten gestützt
	m Matrix gestützt
i_3 Schichtung	x geschichtet, z. B. h horizontal, p planar und t schräg (trough)
	m massiv (ohne Schichtung)
	g gradiert
i_4 zusätzliche Information, durch Komma getrennt	i Imbrikation
	a alternierend: z. B. o matrixfreier Rollkies (open framework) und b bimodale Kornverteilung
	b wechsellagernd
	l laminiert
	p Bodenbildungshorizont
	d deformiert
	e.t.c.

2.1.2 Aquifersedimente

Die Charakterisierung von Aquifersedimenten ist sowohl aus hydraulischer als auch aus hydrogeochemischer Sicht für den reaktiven Stofftransport von großer Bedeutung. Die zentralen Parameter sind dabei:

- aus hydraulischer Sicht die Korngrößen und die Porosität des Sediments,
- aus hydrogeochemischer Sicht die petrographische Zusammensetzung der Sedimente (Liefergebiet, Transportweg) sowie die chemisch-physikalischen Parameter der Lithokomponenten (z. B. Intrapartikelporosität, C_{org} -Gehalt und Art und Zusammensetzung des organischen Materials).

Der in Kap. 2.1.1 beschriebene LF-Code beinhaltet in seinen Indizes die Hauptkorngröße und zum Teil die Korngrößenverteilung. Damit

gibt er zum Teil Hinweise auf die hydraulischen Eigenschaften der Sedimente. Unberücksichtigt bleiben bei dieser LF-Beschreibung die hydrogeochemischen Parameter, für die hauptsächlich das Liefergebiet untergeordnet aber auch Prozesse wie Transport, Resedimentation und postsedimentäre diagenetische Veränderungen verantwortlich sind.

2.1.2.1 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung eines Sediments wird über statistische Parameter beschrieben. Sind früher die durchschnittlichen Korngröße (\bar{x} [L]), die Standardabweichung (σ [-]) und die Schiefe (S_k [-]) mittels Percentilen bestimmt worden, werden diese Parameter zunehmend über die Momentenmethode ermittelt (Folk, 1966).

Die durchschnittliche Korngröße \bar{x} (1. Moment) einer Gesamtprobe läßt sich wie folgt bestimmen:

$$\bar{x} = \sum f m_k \quad (2.1)$$

wobei f [-] dem Gewichtsanteil jeder Kornklasse und m_k [L] dem arithmetischen Mittelwert jeder Kornklasse entspricht.

Die Standardabweichung (σ), als 2. zentriertes Moment, läßt sich errechnen über:

$$\sigma = \sqrt{\sum f (m_k - \bar{x})^2} \quad (2.2)$$

und die Schiefe (S_k), als 3. zentriertes Moment, ergibt sich aus:

$$S_k = \frac{\sum f (m_k - \bar{x})^3}{\sigma^3} \quad (2.3)$$

Zur Beschreibung einer Kornverteilung wird häufig auch der Ungleichförmigkeitsgrad (U [-]) einer Probe verwendet. Er ist definiert als Verhältnis des Korndurchmessers bei 60%-igem (d_{60}) und bei 10%-igem (d_{10}) Siebdurchgang:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2.4)$$

Sind im LF-Code zum Teil Eigenschaften der Sieblinie zu finden, so können vice versa über die Sieblinien charakteristische Ablagerungsräume und Ablagerungsprozesse unterschieden werden. Shepard und Young (1961) fanden unterschied-

liche Sieblinien für Küsten und Dünensedimente und Allen (1965) konnte über die Sieblinien alluviale Sedimente gliedern. Auch in der glazialen Serie sind Moränenablagerungen (Eis-transport) deutlich von fluviatilen Ablagerungen zu unterscheiden (Eyles et al., 1983).

Über bivariate Statistikdiagramme versuchte Friedman (1979) einen Zusammenhang zwischen den statistischen Parametern \bar{x} , σ , und S_k und definierten Transport- und Ablagerungsbedingungen nachzuweisen. So zeigten zwar Sande eine Korrelation von S_k und \bar{x} , es ließ sich jedoch kein eindeutiger Zusammenhang der Parameter mit Ablagerungsbedingungen belegen (Boggs, 1987). McLaren und Bowels (1985) konnten zeigen, daß es sowohl in einem hohen als auch in einem geringen Stömungsregime zu gut sortierten Ablagerungen mit einer positiven Schiefe kommen kann. Nach Ibbeken und Schleyer (1991) ist ein wenig gereiftes, d.h. wenig transportiertes Material durch eine positive Schiefe (asymetrische Sieblinie) ausgezeichnet. Er fand, daß die Kornklassenverteilung in diesen Fällen besser durch eine Rosin-Verteilung Verteilung beschrieben wird, wie sie für gebrochenes Material bei der Herstellung von Pulvern gefunden wurde (Rosin und Rammler, 1934; Kittleman, 1964). Erst durch den Transport entwickelt sich daraus eine symmetrische log-normale Gauß-Verteilung. Ähnliches fanden Shih und Komar (1990) für bedload Kiesablagerungen in Oregon. Kies-sedimente, die unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten abgelagert wurden, wiesen eine Rosin-Verteilung auf, die sich flußabwärts und mit nachlassender Strömungsgeschwindigkeit in eine Gauß-Normalverteilung umwandelten.

Die Überlagerung unterschiedlicher hydrodynamischer Prozesse in ein und demselben Ablagerungsraum macht es schwierig, eindeutige Abhängigkeiten von Kornverteilung und Ablagerungsraum zu finden (Boggs, 1987).

2.1.2.2 Porosität

Die Porosität (n [-]) in Lockergesteinen berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumens zwischen den einzelnen Gesteinskörnern zum Gesamtvolumen (Gl. 2.5):

$$n = \frac{V_L}{V_L + V_F} \quad (2.5)$$

V_L [L^3] und V_F [L^3] bezeichnen das Volumen der Luft bzw. des Feststoffes. V_F [L^3] errechnet sich aus dem Verhältnis von Trockengewicht (m_d [M]) und der spezifischen Korndichte (d_s [ML^{-3}]).

Ob sich im gesamten Porenraum Wasser advektiv bewegen kann, hängt von den Porengrößen und von der Geometrie der Porenzwickel ab. Ein immobil Wasserfilm um jedes Korn und durch Kapillarkräfte gebundenes Wasser verringern die advektiv wasserwegsame Porosität. Dieser immobile Wasseranteil kann nur über diffusiven Austausch an Transportprozessen teilnehmen.

Die Porosität in heterogenen Materialien hängt von den jeweiligen Anteilen der feinen und groben Fraktion ab. Marion et al. (1992) bestimmte die Porositäten in bimodalen Korngemischen und gliederte verschiedene Verteilungen aus. Sind die Volumenanteile des Feinkornanteils (V_S [L^3]) kleiner als die Porosität der Grobfraction (n_G [-]), läßt sich bei Kenntnis der Porosität der Feinfraktion (n_S [-]) die Porosität der bimodalen Mischung wie folgt berechnen:

$$n = n_G - V_S (1 - n_S) \quad (2.6)$$

Ist der Volumenanteil der Feinfraktion gleich der Porosität der Grobfraction, wird in der Probe ein Porositätsminimum erreicht:

$$n = n_G n_S \quad (2.7)$$

Bildet der Feinkornanteil die Matrix, in der die groben Klasten „schwimmen“, verringert sich die Porosität des bimodalen Sediments nach folgender Gleichung:

$$n = V_S n_S \quad (2.8)$$

Auch das Verhältnis der Kornradien der verwendeten Fraktionen (r_G/r_S) hat einen Einfluß auf das Porositätsminimum (Lee, 1970 zitiert in Koltermann und Gorelick, 1995). Erst bei Verhältnissen größer als 20 behindern sich die beiden Fraktionen nicht mehr gegenseitig und das in Gl. 2.7 beschriebene Porositätsminimum wird erreicht. Sind die Kornradienverhältnisse kleiner als 20, so wird ein deutlich höheres Porositätsminimum gefunden. Für diese Fälle wurde von Koltermann und Gorelick (1995) ein modifiziertes Verfahren zur Bestimmung des Porositätsminimums vorgeschlagen.

2.1.2.3 Petrographische Zusammensetzung

Die Schotteranalyse, als die Trennung hauptsächlich der Kiesfraktion eines Ausgangsmaterials in seine petrographischen Komponenten, dient der Erkundung des Einzugsgebietes von Sedimenten (Zeuner, 1933; Fezer, 1969; Haag, 1982; Schreiner, 1992). In der Quartärgeologie liegt der Schwerpunkt dieser Untersuchungen auf der Identifikation von Geröllen und ihrer Zuordnung zu eng umgrenzten stratigraphischen Einheiten (Leitgerölle). Dafür eignen sich besonders die Gerölle der magmatischen Ausgangsgesteine. Erfolgreich in diesem Zusammenhang waren z.B. die Ermittlung von einzelnen Rissgletscherloben im Süddeutschen Raum (Bumiller, 1992) oder die Veränderungen im Flußverlauf der Saale im Weichselglazial (Eissmann und Litt, 1994).

Daneben kommt die Schotteranalyse bei der Provenienz Bestimmung von Sedimenten zum Einsatz. Dabei wird zwischen den Sedimentgesteinen, metamorphen und magmatischen Ausgangsgesteinen und Mineralen unterschieden. So fanden Ibbeken und Schleyer (1991) in ihren Untersuchungen in Kalabrien, daß die Grobkiesfraktion (16 mm - 80 mm) die beste Übereinstimmung mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Liefergebiets bietet. Während das Verhältnis zwischen metamorphen und granitischen Komponenten vom Liefergebiet zum Meer konstant blieb, verringerte sich der Anteil sedimentärer Komponenten drastisch (im untersuchten Gebiet waren dies hauptsächlich Karbonate). Die sedimentären Komponenten sind demnach deutlich anfälliger für eine Aufarbeitung während des Transports.

Die Ermittlung der petrographischen Zusammensetzung der Ton- und Sandfraktionen erfolgt im allgemeinen über die Schwermineralanalyse.

2.1.2.4 Intrapartikelporosität

Nicht nur im Kornverband, sondern auch innerhalb der Körner existiert eine Porosität, die jedoch für advective Transportprozesse in der Regel nicht zur Verfügung steht (Intrapartikelporosität). Sie bestimmt sich analog zu Gl. 2.5, wird aber zur Unterscheidung mit ϵ [-] bezeichnet. Die Porengrößen innerhalb der Lithokomponenten liegen im Größenbereich von einigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Ihr Anteil und ihre Größenverteilung wird über die Stickstoff- und Quecksilberporosimetrie bestimmt (Gregg und Sing, 1982).

2.1.2.5 Organisches Material (OM)

Der Verhalten organischer Schadstoffe in Böden, Sedimenten und Sedimentgesteinen wird im wesentlichen durch den Gehalt und die Zusammensetzung des organischen Materials bestimmt. Das OM besteht hauptsächlich aus Pflanzenmaterial und Bakterien. Der Anteil tierischer Reste ist auch im marinen Milieu gering (Tissot und Welte, 1984; Tyson, 1995; Killops und Killops, 1997). Der Gehalt an OM in einer Probe kann über den Anteil an organischem Kohlenstoff (C_{org}) bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Art und Zusammensetzung des OM stehen verschiedene, auch mikroskopische Methoden zur Verfügung. Bei marinen und lakustrinen Sedimenten wird häufig die chemische Trennung eingesetzt, die das OM in einen in Lösemittel löslichen Anteil (Bitumen) und einen unlöslichen Rest (Kerogen) unterteilt. Der dominierende Anteil am OM ist hier immer das Kerogen, da es während der Diagenese als Rückstand des mikrobiellen Abbaus auf natürliche Weise entsteht. Zur Charakterisierung von OM in Böden, Braunkohlen aber auch Sedimenten wird die alkalische Trennung von Huminstoffen in lösliche Fulvo- und Huminsäuren und unlösliche Humine durchgeführt. Die Huminsäuren werden anschließend durch Ansäuern der alkalischen Lösung gefällt. In neueren Untersuchungen wird die kernmagnetische Resonanz Spektroskopie (NMR) zur Quantifizierung der aliphatischen, aromatischen, phenolischen und carboxylischen Anteile im OM verwendet (van Krevelen, 1993; Schmidt et al., 1997; Schoone et al., 1998). Um das Erdöl- und Erdgasbildungspotential von Sedimenten zu bestimmen wird im Pyrolyseverfahren die thermische Genese simuliert (Espitalié et al., 1977). Durch eine stufenweise Verbrennung bis 750 °C unter Sauerstoffabschluß werden im OM die Elementverhältnisse Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff (H/C vs O/C) bestimmt. Diese Verhältnisse erlauben die Einordnung des OM in Kerogentypen im van Krevelen Diagramm (Tissot und Welte, 1984; van Krevelen, 1993).

Die in der Kohlepetrographie am häufigsten eingesetzte und auch in dieser Arbeit angewendete Methode ist die optische Beschreibung des OM. Als mikroskopische Methoden stehen dabei Durchlicht, Fluoreszenzlicht und Auflicht zur Verfügung. Fluoreszenzintensität und Farbe, sowie der Reflexionsgrad im Auflicht geben Hinweise auf den Reifegrad des OM (Durand, 1993). Diese Methoden ermöglichen die Identifikation

von Maceralgruppen als die Anteile des OM, die sich über ihre Morphology identifizieren lassen (Stach et al., 1982). Folgende Maceralgruppen lassen sich je nach Ausgangsstoff und Diagenesebedingungen unterscheiden:

- Als Liptinite oder Exinite werden die gegenüber Abbau resistenten Pflanzenanteile wie Gewebe, Sporen, Harze, Wachse, aber auch Algen bezeichnet. Sie zeigen eine hohe Lichtdurchlässigkeit und deutliche Fluoreszenz. Ihre hohen H/C Verhältnisse und niedere bis mittlere O/C Verhältnisse kennzeichnen sie als Kerogentyp I und II.
- Die Huminite und Vitrinite als Reste der höheren Pflanzenarten, Huminstoffe und Hölzer sind im Durchlicht gut erkennbar, zeigen aber geringe bis keine Fluoreszenz. Sie sind z.B. die Hauptvertreter in Kohlen und weisen niedrige H/C, aber hohe initiale O/C Verhältnisse auf (Kerogentyp III).
- Die opaken und oxidierten Inertinite zeigen keine Fluoreszenz aber hohe Reflexionsgrade. Im Sediment sind sie allochthon und aus z.T. hoch inkohlem OM hervorgegangen. Als Beispiel sind einerseits Faserkohlen (Fusinit bzw. Charcoal), entstanden aus Waldbränden, und andererseits Abtragungsprodukte aus Steinkohleablagerungen zu nennen. Sie weisen sehr niedere H/C Verhältnisse auf und sind im Kerogentyp IV zusammengefaßt obwohl sie kein Erdölbildungspotential mehr haben.

Optisch erkennbar, wenn auch morphologisch nicht zu untergliedern ist der Anteil des amorphen OM. Als bakterielle Ab- und Umbauprodukte verschiedener Ausgangsstoffe reichern sie sich im Sediment an (Killops und Killops, 1997). Aus dem amorphen OM entstehen nach Peters (1986) in der Regel die Kerogentypen I und II.

In aquatischen Systemen herrschen die Kerogentypen I und II vor. Die Typen III und IV werden überwiegend aus terrestrischem OM gebildet.

Der Kerogen Typ IV ist häufig in Silt- und Sandsteinen im Kontakt mit sauerstoffreichem Grundwasser zu finden (Peters, 1986). Allerdings kann auch in rezenten Karbonaten des tropischen Atlantiks die Faserkohle einen dominierenden Anteil (50% - 90%) darstellen (Verardo und Ruddiman, 1996). Dieser thermisch entstandene oxidierte Kohlenstoff läßt sich isotopisch über hohe ^{13}C Anteile nachweisen. Er gilt als Proxy für globale Brandereignisse und zeigt häufig in Glazialen hohe Anteile (Bird und Cali, 1998).

2.2 Stömung im Grundwasser

2.2.1. Advektion und Dispersion

Die Strömung und der Stofftransport eines konservativen Tracers läßt sich unter den Grundvoraussetzungen eines eindimensionalen Flusses in einem gesättigten, homogenen, isotropen porösen Medium unter stationären Bedingungen über die Advektions-Dispersions-Gleichung beschreiben (Freeze und Cherry, 1979):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.9)$$

Die Gleichung beschreibt im erster Term auf der rechten Seite die hydrodynamische Dispersion D_1 ($[\text{L}^2 \text{t}^{-1}]$) und im zweiten Term die Advektion. Die Abstandsgeschwindigkeit v_x [$\text{L} \text{t}^{-1}$] ist eine Funktion der hydraulischen Durchlässigkeit und des Gradienten. C [$\text{M} \text{L}^{-3}$] steht für die Konzentration der transportierten Verbindung in der wässrigen Phase, x [L] für die Transportstrecke und t [t] für die Zeit.

2.2.2 Hydraulische Durchlässigkeit

Nach den klassischen Versuchen von Darcy aus dem letzten Jahrhundert (1856) läßt sich die Durchlässigkeit von Wasser in einem porösen Medium folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{Q}{A} = -k_f \frac{\partial h}{\partial l} \quad (2.10)$$

Q ist die Durchflußmenge pro Zeit [$\text{L}^3 \text{t}^{-1}$], A die durchflossene Querschnittsfläche [L^2], k_f die hydraulische Leitfähigkeit [$\text{L} \text{t}^{-1}$] und $\partial h/\partial l$ der hydraulische Gradient [-]. Der Quotient Q/A wird auch als Darcy- oder Filtergeschwindigkeit bezeichnet [$\text{L} \text{t}^{-1}$]. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit (v_x) ergibt sich über die Porosität (n) durch:

$$v_x = \frac{k_f}{n} \frac{\partial h}{\partial l} \quad (2.11)$$

Die Abstandsgeschwindigkeit beschreibt die Fortbewegung des Massenschwerpunkts einer Konzentrationsverteilung (Advektion) im porösen Medium. Die Aufweitung einer Konzentrationsfront wird im eindimensionalen Fall durch den

Dispersionskoeffizienten D_l beschrieben. D_l setzt sich aus der mechanischen Dispersion und der molekularen Diffusion (D_e [$L^2 t^{-1}$]) zusammen, wobei letztere bei den im Aquifer vorherrschenden Fließbewegungen vernachlässigt werden kann. Der longitudinale Dispersionskoeffizient berechnet sich aus D_e , der Dispersivität α_l [L] und der Abstandsgeschwindigkeit:

$$D_l = \alpha_l v_x + D_e \quad (2.12)$$

Hubbert (1956) stellte heraus, daß die hydraulische Durchlässigkeit k_f eine Proportionalitätskonstante ist, d.h. eine Funktion der Eigenschaften des durchflossenen porösen Mediums und der durchfließenden Flüssigkeit (dynamische Viskosität μ [$M t^{-1} L^{-2}$] und spezifische Dichte ρ [$M L^{-3}$]):

$$k_f = K \left(\frac{\rho g}{\mu} \right) \quad (2.13)$$

Die Permeabilität K [L^2] bezeichnet die von diesen Eigenschaften der Flüssigkeit unabhängige hydraulische Durchlässigkeit und g die Erdbeschleunigung [$L t^{-2}$].

Die Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit über Gl. 2.10 und Gl. 2.13 gilt unter laminaren Fließbedingungen. Analog zur Bestimmung der Reynolds-Zahlen in Röhren wird im porösen Medium die Reynolds-Zahl (R_e [-]) definiert als:

$$R_e = \frac{\rho v d_{po}}{\mu} \quad (2.14)$$

d_{po} repräsentiert ein Äquivalent zum Röhrendurchmesser im porösen Medium. Als Abschätzung wird häufig der mittlere Korndurchmesser (Gl. 2.1) angenommen. Nach Dullien (1992) ist eine Abschätzung von d_{po} über Gl. 2.17 am geeignetsten. Für Reynolds-Zahlen von 1 - 50 hat das Gesetz von Darcy Gültigkeit.

2.2.3 Strömungsmodelle

Die Strömung fluider Phase erfolgt ausschließlich im Porenraum, es existiert jedoch kein einfaches und befriedigendes Verhältnis zwischen Porosität und Permeabilität, da die Permeabilität durch die Porengröße und die Porenstruktur bestimmt wird. Der qualitative Zusammenhang zwischen Permeabilität und porösem Medium ist graphisch in Abb. 2.1 zusammengestellt und im

folgenden beschrieben (Guéguen und Palciauskas, 1994):

- Die Porosität und damit auch die Permeabilität nimmt mit höherer Lagerungsdichte des Medium ab. So hat z. B. eine kubisch dichteste Kugelpackung gegenüber der rhomboedrischen Packung eine deutlich kleinere Porosität.
- Die Permeabilität nimmt mit kleinerer Korngröße und damit kleinerer Porengröße ab, da sich in den kleineren Poren der Strömungswiderstand erhöht.
- Die Permeabilität ist abhängig von der Porenform und damit der Kornform. Durch die Einregelung länglicher Körner während des Sedimentationsprozesses kann es im Gegensatz zur Lagerung kugeligter Aggregate zu geringeren Porengrößen und damit geringeren Permeabilitäten kommen. Bei einer chaotischen Lagerung kann sich die Porengröße jedoch auch vergrößern und damit positiv auf die Permeabilität auswirken.
- Die Permeabilität in heterogenen Kornmischen ist deutlich kleiner, da es zur Bildung unterschiedlicher Porengrößen kommt. Als erste Näherung gilt: je größer die Standardabweichung des mittleren Kornradius desto kleiner die resultierende Permeabilität.

Die Porengrößen und deren Verteilung lassen sich in natürlich gelagerten Sedimenten nicht direkt bestimmen. Auch der Einfluß von im Porenraum entstehenden Strömungsprofilen, von unterschiedlichen Wegstrecken der Wassermoleküle sowie der Konnektivität der Poren im

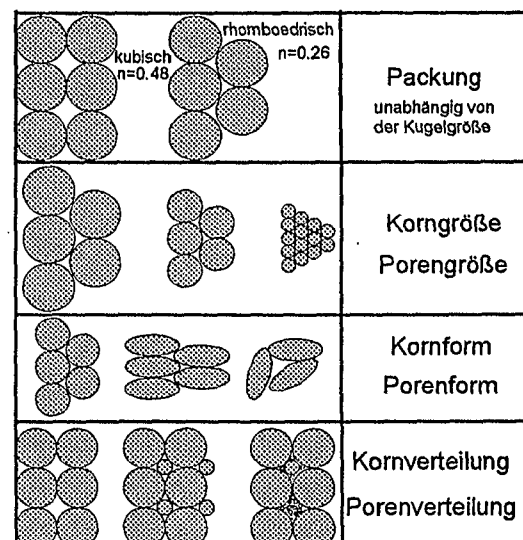


Abb. 2.1: Der Einfluß von Korngröße, -Form und -Lagerung auf den Porenraum.

Kornverband auf die Permeabilität ist schwer quantifizierbar (Dullien, 1992). Zur Bestimmung der Permeabilität von Lockergesteinen werden deshalb Erkenntnisse aus Strömungsprozessen in Röhren und empirische Korrelationen verwendet.

2.2.3.1 Kozeny-Carman Beziehung

Analog zur Rohr-Strömung (Gesetz von *Hagen-Poiseuille*) können Fließvorgänge in porösen Medien als Strömung in einzelnen parallelen Röhren vereinfacht werden. Die Verknüpfung der Röhrenströmung mit dem *Darcy*-Gesetz ist als *Kozeny-Carman* Beziehung allgemein bekannt. Die Permeabilität nach *Kozeny-Carman* (K_{CK}) läßt sich bestimmen über:

$$K_{CK} = \frac{n d_R^2}{16 k_o \tau_f} \quad (2.15)$$

wobei d_R [L] dem Röhrendurchmesser entspricht und k_o [-] einem Formfaktor, der in etwa 2 beträgt (Dullien, 1992). Der Tortuositätsfaktor τ_f [-] trägt den längeren Wegstrecken im porösen Medium gegenüber der Röhrenlänge Rechnung und beschreibt das Verhältnis der effektiv zurückgelegten Wegstrecke (l_e) zur Länge der Pore (l) im Quadrat. Unter gleichen hydraulischen Randbedingungen (Gradient, durchflossene Länge und Porosität) ergibt sich für eine Wegstrecke l_e eine im Verhältnis $(l/l_e)^2$ geringere Permeabilität (Dullien, 1992). Der Tortuositätsfaktor gleicht diesen Unterschied aus. Eine Abschätzung von τ_f kann über die Porosität erfolgen (von Engelhardt, 1960):

$$\tau_f = \frac{1}{n} \quad (2.16)$$

In porösen Medien ist der Röhrendurchmesser nicht bestimmbar. Aus hydraulischen Experimenten in den Arbeiten von Carman (1937) und Kozeny (1927) ist d_R als vierfaches des hydraulischen Radius r_h [L] bestimmt worden. Als hydraulischer Radius gilt das Verhältnis von Porenvolumen (V_P) zu Porenoberfläche (S_P). Für poröse Medien läßt sich damit der hydraulische Radius (r_h) und der Röhrendurchmesser (d_R) aus der Porosität n und der spezifischen Oberfläche S_o ([L²/M]) bestimmen:

$$d_R = 4r_h = 4 \frac{n}{S_o(1-n)} \quad (2.17)$$

In einem heterogenen Korngemisch läßt sich der oberflächenäquivalente Durchmesser (d_{po}) über die spezifische Oberfläche der Gesamtprobe berechnen (Dullien, 1992). Die Porengeometrie wird dabei über folgende Gleichung einer Kugelgeometrie gleichgesetzt:

$$d_{po} = \frac{6}{S_o} \quad \text{oder} \quad d_{po} = \frac{6V_F}{S_F} \quad (2.18)$$

V_F [L³] und S_F [L²] geben das Volumen bzw. die Oberfläche des Feststoffes an. Durch einsetzen der Gleichungen 2.18 und 2.17 kann die Gl. 2.15 folgendermaßen modifiziert werden:

$$K_{CK} = \frac{d_{po}^2 n^3}{36 k_o \tau_f (1-n)^2} \quad (2.19)$$

Zur Abschätzung des hydraulischen Radius wurden in den letzten Jahrzehnten auch d_{10} , d_{50} , \bar{x} sowie ein volumenäquivalenter und anzahläquivalenter Radius verwendet. Eine vollständige Zusammenfassung dieser Ansätze gibt Dullien (1992). Am besten wird die Permeabilität in Lockergesteinen durch den oben beschriebenen oberflächenäquivalenten Korndurchmesser repräsentiert (Rumpf und Gupte, 1971, zitiert in Dullien, 1992).

Für homogene Korngemische läßt sich S_o über den Kugeldurchmesser einfach berechnen ($6/d$). Für Korngemische läßt sich aus der Sieblinie das Volumen zu Oberflächen Verhältnis, und daraus analog zu Gl. 2.18 der oberflächenäquivalente Durchmesser einer vergleichbaren Kugel bestimmen. Zum selben Ergebnis führt die Berechnung des Durchmessers über die Durchmesser der Kornklassen (d [L]) und deren Gewichtsanteile (f_m) nach folgender Gleichung:

$$d_{po} = \frac{1}{\sum \frac{1}{d} \partial f_m} \quad (2.20)$$

2.2.3.2 Empirische Methoden

Schon früh hat man erkannt, daß die Korngröße und die Korngrößenverteilung die hydraulische Durchlässigkeit wesentlich bestimmen. Für Sande stammen die ersten Abschätzungen zur hydraulischen Durchlässigkeit über die Kornsummenkurve von Hazen (1893). Sie wurde von Beyer (1964) um die empirische Konstante C [-] erweitert:

$$k_f = C d_{10}^2 \quad (2.21)$$

d_{10} entspricht dem Korndurchmesser der Sieblinie bei 10%-igem Durchgang, sollte aber nicht größer als 0.63 mm sein. Die Konstante C (Tab. 2.3) ist vom Ungleichförmigkeitsgrad (Gl. 2.4) der Probe abhängig.

Tab. 2.3: Werte der Konstante C in Abhängigkeit des Ungleichförmigkeitsgrades (nach Beyer, 1964).

Ungleichförmigkeitsgrad	Konstante C
1 - 1.9	$110 \cdot 10^{-4}$
2 - 2.9	$100 \cdot 10^{-4}$
3 - 4.9	$90 \cdot 10^{-4}$
5 - 9.9	$80 \cdot 10^{-4}$
10 - 19.9	$70 \cdot 10^{-4}$
> 20	$60 \cdot 10^{-4}$

Die Grenzen der Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit über diese Methode liegen nahe, denn weder die Kornform noch die Lagerungsdichte gehen in die Berechnung ein.

In neueren Arbeiten wurde hervorgehoben, daß die Bestimmung des hydraulischen Radius ein Mittelwert der Siebkurve ist und vorhandene Informationen wie Standardabweichung und Schiefe außer acht läßt. Alyamani und Sen (1993) unterteilten die Sieblinie feinkiesiger glazialer Sande in 5% Schritten. Wurden diese Anteile linear und kumulativ gegen die Korngröße aufgetragen, ergab sich annähernd eine Gerade, deren Achsenabschnitt sich proportional und deren Steigung sich invers proportional zur Permeabilität verhielt. Die resultierende Gleichung zur Bestimmung der Durchlässigkeit wird vom Quadrat des Achsenabschnitts dominiert, der in den meisten Fällen im Korngrößenbereich um 10% der Sieblinie lag und damit der Abschätzung nach Hazen sehr nahe kommt. In einer späteren Arbeit von Sperry und Peirce (1995) wurde für natürliche Materialien im engen Korngrößenbereich von 0.15 mm - 2.3 mm erneut festgestellt, daß die Abschätzung von Hazen die beste Annäherung an die gemessenen Daten liefert. Der Vergleich zwischen idealen Glaskugeln und geschreddertem Glas ergab, daß die Korngröße mit 69% den größten Einfluß auf die resultierende Permeabilität hat. Die Autoren konnten nachweisen, daß eine unregelmäßige Kornform immer zu einer Erhöhung der Porosität und damit Permeabilität führt. Dieser Einfluß der Kornform auf die Porosität nahm mit abnehmender Korngröße zu.

In den Arbeiten von Panda und Lake (1994) wird die spezifische Oberfläche (S_o) aus der Häufigkeitsverteilung der Körner über den Mittelwert, die Standardabweichung und die Schiefe mit folgender Gleichung berechnet:

$$S_o = \frac{6(\sigma^2 + \bar{x}^2)}{S_k \sigma^3 + 3\bar{x}\sigma^2 + \bar{x}^3} \quad (2.22)$$

Für die Permeabilität ergibt sich dann analog zur Gl. 2.19:

$$K_{CK} = \frac{\bar{x}^2 n^3}{72 \tau (1-n)^2} \left(\frac{(S_k \frac{\sigma}{\bar{x}})^3 + 3(\frac{\sigma}{\bar{x}})^2 + 1)^2}{(1 + (\frac{\sigma}{\bar{x}})^2)^2} \right) \quad (2.23)$$

Eine bessere Übereinstimmung zwischen bestimmten und berechneten Werten wurde für Proben mit kleiner Standardabweichung und Schiefe erzielt. Dieser Ansatz erlaubt es, in einer erweiterten Form, diagenetische Veränderungen der Porosität durch Zementation in die Bestimmung der Permeabilität mit einzubeziehen (Panda und Lake, 1995).

2.3 Sorption

Eine Vielzahl von im Wasser gelösten Stoffen (Sorbenten) unterliegen Wechselwirkungen mit der Feststoffmatrix, die im allgemeinen als Sorption bezeichnet werden. Die Sorption kann sowohl durch eine Anlagerung (Adsorption) als auch durch einen vollständigen Phasenübergang mit lösungsähnlichem Charakter (Absorption) erfolgen.

Hydrophobe organische Schadstoffe werden im Wasser von strukturierten Wassermolekülen umgeben (iceberg formation). Durch die Sorption an eine Feststoffoberfläche ist weniger strukturiertes Wasser erforderlich, wodurch das System eine Entropieerhöhung erfährt (Frank und Evans, 1945; Hasset und Banward, 1989). Als schwache physikalische Bindungskräfte treten van der Waals, Dipol-Dipol und Dipol induzierte Dipol Bindungen auf (Voice und Weber, 1983). Aufgrund der nur schwachen rein physikalischen Bindungen sollte dieser Sorptionsprozeß vollständig reversibel verlaufen (Schwarzenbach et al., 1993).

Die Hydrophobizität dieser Schadstoffe führt außerdem zu einer Anreicherung in chemisch ähnlichen Anteilen des Feststoffes (z. B. organisches Material). Die auftretenden Bindungskräfte gelten als vergleichbar einer Physisorption. Für einige Schadstoffgruppen, wie PAK, Mineralöle und Alkohole wird auch eine echte Chemisorption diskutiert (Ruthven, 1997). Dabei kommt es zum irreversiblen Einbau des hydrophoben Schadstoffes in die Molekülstruktur des ebenfalls hydrophoben organischen Materials.

2.3.1 Sorptionsmodelle

Als Verteilungskoeffizient K_d [$L^3 M^{-1}$] wird die Konzentration eines Sorbenten in der Trockenmasse des Feststoffes C_s [$M M^{-1}$] im Verhältnis zur Konzentration in der wäßrigen Phase C_w [$M L^{-3}$] ausgedrückt:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (2.24)$$

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten über eine Konzentrationsspanne hinweg ergibt die Sorptionsisotherme. Ist die Sorption konzentrationsunabhängig, entspricht der Vorgang einem Partitioning und der K_d wird zur Konstante K_p . Für hohe Konzentrationen und über einen weiten Konzentrationsbereich wurde jedoch ein konzentrationsabhängiges Verhalten festgestellt (Walters und Luthy, 1984; Weber und Miller, 1988; Grathwohl, 1989). Die Beschreibung solcher nichtlinearer Sorptionsisothermen ist über verschiedene Modelle wie Langmuir- (Langmuir, 1916) BET- (Brunnauer et al., 1938) oder Tothisotherme (Carter et al., 1995) möglich. Am häufigsten wird jedoch die *Freundlich*-Sorptionsisotherme verwendet (Freundlich, 1909):

$$C_s = K_{FR} C_w^{1/n} \quad (2.25)$$

wobei K_{FR} [$L^3 M^{-1}$] dem *Freundlich*-Koeffizienten und $1/n$ [-] dem *Freundlich*-Exponenten entspricht. Durch logarithmieren von C_w und C_s können die *Freundlich*-Parameter über eine lineare Regression bestimmt werden. Der K_{FR} wird häufig bei einer Konzentration C_w von 1 angegeben, wobei sich die Wahl der Einheit [$\mu g L^{-1}$, $mg L^{-1}$, $g L^{-1}$, $kg L^{-1}$] auf den resultierenden K_{FR} auswirkt. So bestimmte K_{FR} tragen nicht den deutlich unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten der Sorbenten Rechnung. Bei Vergleichen der *Freundlich*-Parameter unter-

schiedlicher Sorbenten sollte sich deshalb der K_{FR} auf einen definierten %-Anteil der Wasserlöslichkeit beziehen (Schüth, 1994; Danzer, 1998).

Die *Freundlich*-Sorptionsisotherme, in ihrer Entstehung eine empirische Korrelation, läßt sich theoretisch als Überlagerung mehrerer Langmuir-Isothermen erklären (z.B. Weber et al., 1992). Dieser Ansatz ist mit der Vorstellung energetisch unterschiedlicher Sorptionsplätze innerhalb einer heterogenen Probe konform.

Über die *Freundlich*-Parameter kann auch die sorptionsbedingte Retardation R_d [-] im Grundwasser abgeschätzt werden:

$$R_d = 1 + K_{FR} C_w^{1/n-1} \frac{\rho}{n} \quad (2.26)$$

Bei linearen Sorptionsisothermen reduziert sich $K_{FR} C_w^{1/n-1}$ auf den K_d (Gl. 2.24).

2.3.2 Das K_{OC} -Konzept

Schon früh wurde erkannt, daß die Sorption hydrophober organischer Stoffe in Geosorbenten wesentlich vom Gehalt an organischem Material (OM) bestimmt wird (Lambert et al., 1965; Briggs, 1969). Für Sedimente mit geringen Gehalten an OM (organischer Kohlenstoffgehalt $C_{org} < 1\%$) wurde auch ein signifikanter Anteil der Sorption an Kornoberflächen diskutiert (Karickhoff et al., 1979; McCarty et al., 1981). Sorptionsversuche mit Phenanthren an geglähten d.h. C_{org} -freien Sandproben ergaben jedoch vernachlässigbar kleine Verteilungskoeffizienten ($< 5\%$) im Gegensatz zum C_{org} -haltigen Ausgangsmaterial (Schüth, 1994).

Analog zum Verteilungskoeffizienten zwischen organischer Phase (z. B. Oktanol) und Wasser K_{OW} [-], läßt sich ein Verteilungskoeffizient zwischen dem organischen Material des Feststoffes und der wäßrigen Phase, K_{OM} [$L^3 M^{-1}$], bestimmen (Chiou et al., 1979):

$$K_{OM} = \frac{C_{OM}}{C_w} \quad (2.27)$$

wobei C_{OM} [$M L^{-3}$] der Konzentration des Sorbats im organischen Material entspricht.

Unter thermodynamischen Gesichtspunkten läßt sich analog anderer Verteilungskoeffizienten der K_{OM} über die Aktivitätskoeffizienten γ [-] des

Schadstoffs im organischen Material (γ_{OM}) und der wäßrigen Lösung (γ_W), sowie über das molare Volumen des Wassers V_W [$L^3 \text{ mol}^{-1}$], des organischen Materials V_{OM} [$L^3 \text{ mol}^{-1}$] und der Dichte des organischen Materials ρ_{OM} [$M L^{-3}$] berechnen (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_{OM} = \frac{\gamma_W V_W}{\gamma_{OM} V_{OM} \rho_{OM}} \quad (2.28)$$

V_W , V_{OM} und ρ_{OM} als Eigenschaften der Lösung bzw. des Feststoffes gelten als konstant. Der Aktivitätskoeffizient γ_{OM} kann in erster Näherung bei idealer Lösung (Lösung in der eigenen Phase) mit 1 abgeschätzt werden. Im Vergleich unterschiedlicher Sorbenten ist γ_W die stark veränderliche Variable und verhält sich invers proportional zur Wasserlöslichkeit des Sorbtivs.

Im Gegensatz zum Gehalt an OM läßt sich im Boden und im Sediment die Fraktion an organischen Kohlenstoff f_{oc} [-] einfach bestimmen. Der Verteilungskoeffizient K_{OC} [$L^3 M^{-1}$] errechnet sich aus dem K_d und dem f_{oc} :

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2.29)$$

Durch einen Umrechnungsfaktor läßt sich der K_{OM} in den K_{OC} überführen (Lyman et al., 1990):

$$K_{OM} = \frac{K_{OC}}{1.724} \quad (2.30)$$

Eine thermodynamische Beziehung ermöglicht es aus einem bekannten Verteilungskoeffizienten (K_1) einen anderen Verteilungskoeffizienten (K_2) zu berechnen (Collander, 1951):

$$\log K_1 = a \log K_2 + b \quad (2.31)$$

a und b sind empirische Konstanten. In der Literatur sind Korrelationen von K_{OC} und K_{OW} über Gl. 2.31 häufig beschrieben, wobei die empirischen Konstanten vom K_{OW} der jeweiligen Verbindung abhängig sind (Chiou et al., 1979, 1983; Karickhoff, 1983; Sontheimer et al., 1983). Karickhoff et al. (1979) ermittelten für Stoffe mit einem $K_{OW} > 2$ über Sorptionsversuche an Böden eine lineare Korrelation:

$$\log K_{OC} = 1 \log K_{OW} - 0.21 \quad (2.32)$$

Der Verteilungskoeffizient im organischen Kohlenstoff ist demnach kleiner als der für

Oktanol ermittelte. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß die Verteilung eines Stoffes zwischen einer wäßrigen Phase und verschiedenen Lösemitteln (z. B. Oktanol, Toluol) von den chemischen Eigenschaften und der Struktur der Lösemittel (= Sorbent) im Vergleich zum Sorbtiv abhängt. Eine unterschiedliche Beschaffenheit des organischen Materials im Sediment kann deshalb auch zu unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten führen. Gauthier et al. (1987) konnten z.B. einen Einfluß der Aromatizität von Humin- und Fulvosäuren auf den K_{OC} nachweisen. Auch höhere Anteile sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen und eine höhere Polarität im OM führen zu höheren K_{OC} -Werten (Garbarini und Lion, 1986; Grathwohl, 1990; Young und Weber, 1995; Schoone et al., 1998). Eine Abhängigkeit des K_{OC} vom O/C Verhältnis des OM in Böden fanden Kile et al., (1995), Young und Weber (1995) und Xing et al., (1996).

2.3.3. Sorptionskinetik

Voraussetzung für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_d und der *Freundlich*-Parameter ist eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den beteiligten Phasen. In zahlreichen Batchexperimenten mit unterschiedlichen Materialien ist eine Sorptionszunahme (Kinetik) über sehr lange Zeiträume festgestellt worden (Ball und Roberts, 1991b; Grathwohl und Reinhard, 1993; Farrell und Reinhard, 1994b; Schüth, 1994). Der Sorptionsprozeß an sich, die Physisorption, erfolgt schnell innerhalb von Millisekunden bis Sekunden (Weber et al., 1991; Pignatello, 1989). Als der zeitlich limitierende Prozeß für die Gleichgewichtseinstellung wird deshalb der Transport (Massentransfer) der gelösten Verbindung zum potentiellen Sorptionsplatz angesehen. Sorptionsplätze, die im Inneren von porösen Körnern oder organischen Partikeln liegen, können nur über die molekulare Diffusion erreicht werden. Diffusionsprozesse in natürliche poröse Materialien wie in Sedimentkörner (Intrapartikeldiffusion) oder in organisches Material (Intrasorbentdiffusion) sind bei Grathwohl (1998) zusammengefaßt.

Im stationären Fall errechnet sich der diffusive Massentransfer in einem System über das 1. *Fick'sche* Gesetz nach:

$$F = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.33)$$

wobei F [$M L^{-3} t^{-1}$] der Fracht und D_e [$L^2 t^{-1}$] einem effektiven Diffusionskoeffizienten entsprechen. D_e berücksichtigt, daß der Diffusionskoeffizient im freiem Wasser D_{aq} [$L^2 t^{-1}$] durch ε und τ_f verringert wird:

$$D_e = \frac{D_{aq} \varepsilon}{\tau_f} \quad (2.34)$$

D_e verlangsamt sich, wenn die Durchmesser der diffundierenden Moleküle eine ähnliche Größenordnung haben wie der Porendurchmesser (Chantong und Massoth, 1983). Dieser sterische Hinderungseffekt setzt für die PAK-Vertreter erst im Grenzbereich von Meso- zu Mikroporosität, d.h. unterhalb von Poren mit 2 nm - 3 nm Durchmesser ein (Merkel, 1996). Auch bei der Diffusion in organische Polymere kann dieser Mechanismus aufgrund kleinerer Porengrößen von Bedeutung sein (Brusseau et al., 1991).

Bei der Diffusion reaktiver Stoffe hält der Sorptionsprozeß einen Konzentrationsgradienten ins Korn aufrecht, da sorbierte Anteile nicht am diffusiven Transport teilnehmen. Dieser gegenüber einer effektiven Diffusion verlangsamte Diffusionsprozeß wird als retardierte Porendiffusion bezeichnet und durch einen scheinbaren Diffusionskoeffizient D_a [$L^2 t^{-1}$] ausgedrückt. D_a ist abhängig von der Sorptionskapazität α [-] des Feststoffes:

$$D_a = \frac{D_{aq} \varepsilon_e}{(\varepsilon + \rho K_{FR} C_w^{1/n-1}) \tau_f} = \frac{D_e}{\alpha} \quad (2.35)$$

wobei

$$\alpha = \varepsilon + \rho K_{FR} C_w^{1/n-1} \quad (2.36)$$

ist. Im Falle linearer Sorptionsisothermen ist α unabhängig von C_w und vereinfacht sich zu $\alpha = \varepsilon + K_d \rho$.

Instationäre Bedingungen lassen sich über das 2. Fick'sche Gesetz in sphärischen Koordinaten beschreiben:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.37)$$

wobei r [L] dem radialen Abstand zum Kornmittelpunkt entspricht.

Der advective Transport im Grundwasser wird häufig überlagert von diesem diffusiven Massen-

transfer. Die Retardation sorbierender Stoffe im GW hängt deshalb von der retardierten Porendiffusion und von der Kontaktzeit des Sorbtivs mit dem Feststoff ab (z.B. Rabideau und Miller, 1994). Aus Säulenversuchen im Labor ist bekannt, daß sich mit schnellerer Fließgeschwindigkeit, d.h. kürzerer Kontaktzeit, der Retardationsfaktor verringert (Nkedi-Kizza et al., 1989; Brusseau et al., 1989; Schüth und Grathwohl, 1994).

2.3.4 Thermodynamischer Ansatz

Wird für die Sorption ein Partitioning Prozeß angenommen, ändern sich bei unterschiedlichen Temperaturen die Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht analog der sich ändernden Lösungsenthalpien (ΔH) des Sorbenten im Wasser. Die Lösungsenthalpie ergibt sich aus den Aktivitätskoeffizienten (γ_w) des diffundierenden Stoffes (in erster Näherung der reziproken Wasserlöslichkeit ($\gamma_w = 1/C_w^{sat}$)). Für die PAK geht eine Temperaturerhöhung mit einer Verringerung der Löslichkeit und damit kleineren Verteilungskoeffizienten K_d einher, der Sorptionsprozeß ist also exotherm (Schwarzenbach et al., 1993).

Umgekehrt läßt sich die Lösungsenthalpie ΔH [$kJ mol^{-1}$] eines Stoffes in Abhängigkeit der Temperatur aus der Änderung der Verteilungskoeffizienten bestimmen (Atkins, 1978):

$$\Delta H = R \frac{\ln \frac{K_{d2}}{K_{d1}} + \ln \frac{T_1}{T_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.38)$$

wobei K_{d1} und K_{d2} den Verteilungskoeffizienten des Stoffes bei der jeweiligen Temperatur T_1 und T_2 [°K] entsprechen. R [$kJ mol^{-1} K^{-1}$] ist die allgemeine Gaskonstante.

Wird anstelle des Gleichgewichtszustandes die Sorptions- bzw. Desorptionskinetik betrachtet, führt eine Temperaturerhöhung, neben der Änderung des Verteilungskoeffizienten, durch die gleichzeitige Veränderung von D_{aq} zu einer Beschleunigung der Kinetik. Dieser Zusammenhang wird über die Arrheniusgleichung beschrieben:

$$\ln \frac{D_a}{a^2} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.39)$$

wobei D_a/α^2 die Diffusionsratenkonstante, A ein präexponentieller Faktor und E_a [kJ mol^{-1}] die Aktivierungsenergie der Diffusion ist. Über die logarithmierte Form von T^{-1} und D_a/α^2 errechnet sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden. Die Aktivierungsenergie der Sorptions- und Desorptionsprozesse setzt sich aus der Aktivierungsenergie der Diffusion im Wasser und der Lösungsenthalpie des Sorbenten zusammen.

Beide Gleichungen (2.38 und 2.39) gelten nur für lineare Sorptionsisothermen, d.h. einen konstan-

ten Verteilungskoeffizienten und damit konzentrationsunabhängigen Diffusionsratenkonstanten. Die Lösungsenthalpie eines Stoffes gilt außerdem für die Sättigungskonzentration der jeweiligen Verbindung im Wasser. Experimentell sind für geringere wäßrige Konzentrationen höhere Aktivierungsenergien bestimmt worden (Huang und Weber, 1997a,b). Unter dieser Voraussetzung, daß die Aktivierungsenergie eine Funktion der Konzentration im Wasser ist, ergeben sich nichtlineare Sorptionsisothermen für geringere Feststoffkonzentrationen (Chiou und Kile, 1998).

3. Material und Methoden

3.1 Probenherkunft

Das Arbeitskonzept (Kap. 1) erforderte von den Aufschlüssen/Kiesgruben neben logistischen Gesichtspunkten wie akzeptable Anfahrtswege und ein gewisser Fortschritt im Kiesabbau folgende sedimentologische Merkmale:

- verschiedene, klar unterscheidbare Architekturelemente (AE) und
- ein differenziertes Lithofazies-Vorkommen (LF).

Im Singener Becken waren diese Bedingungen erfüllt. Aufgrund der räumlichen Begrenztheit und der gleichzeitigen großen Bedeutung des Gebietes als Abflußbecken der Schmelzwässer des Rheingletschers weist dieser Ablagerungsraum eine sehr komplexe glaziale Abfolge auf (Schreiner, 1992; Szenkler et al., 1997). Für den ersten Projektabschnitt war jedoch eine zeitliche Zuordnung der Kieskörper nicht zwingend notwendig, da das Hauptinteresse in einer differenzierten kleinskaligen Analyse der Sedimente in

einzelnen Aufschlüssen lag. Die dafür im Singener Raum ausgewählten Kiesgruben von Birkenbühl und Böhringen (Abb. 3.1) sind durch würmeiszeitliche Deltaforesets (Clinoforms CL) im Liegenden und einem zweigeteilten braided-river Komplex im Hangenden charakterisiert. Die Deltaforesets wurden als Schüttung nach Südosten in einen gletscherrandlich gelegenen See gebildet. Darüber progradierte ein Fluß mit seinen Sedimenten. Diese braided-river Sedimente sind im unteren Teil von scour pools (HO) dominiert, während der obere Teil hauptsächlich von gravel sheets (GB) aufgebaut wird.

Zum Vergleich standen ebenfalls würmeiszeitliche Schotter des Rheingletschers aus Hüntwangen (Schweiz) zur Verfügung (Abb. 3.1). Diese braided-river Sedimente wurden sedimentologisch und hydraulisch von Huggenberger et al. (1988), Siegenthaler und Huggenberger (1993) und Jussel et al. (1994) beschrieben. Die hydrogeochemische Charakterisierung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

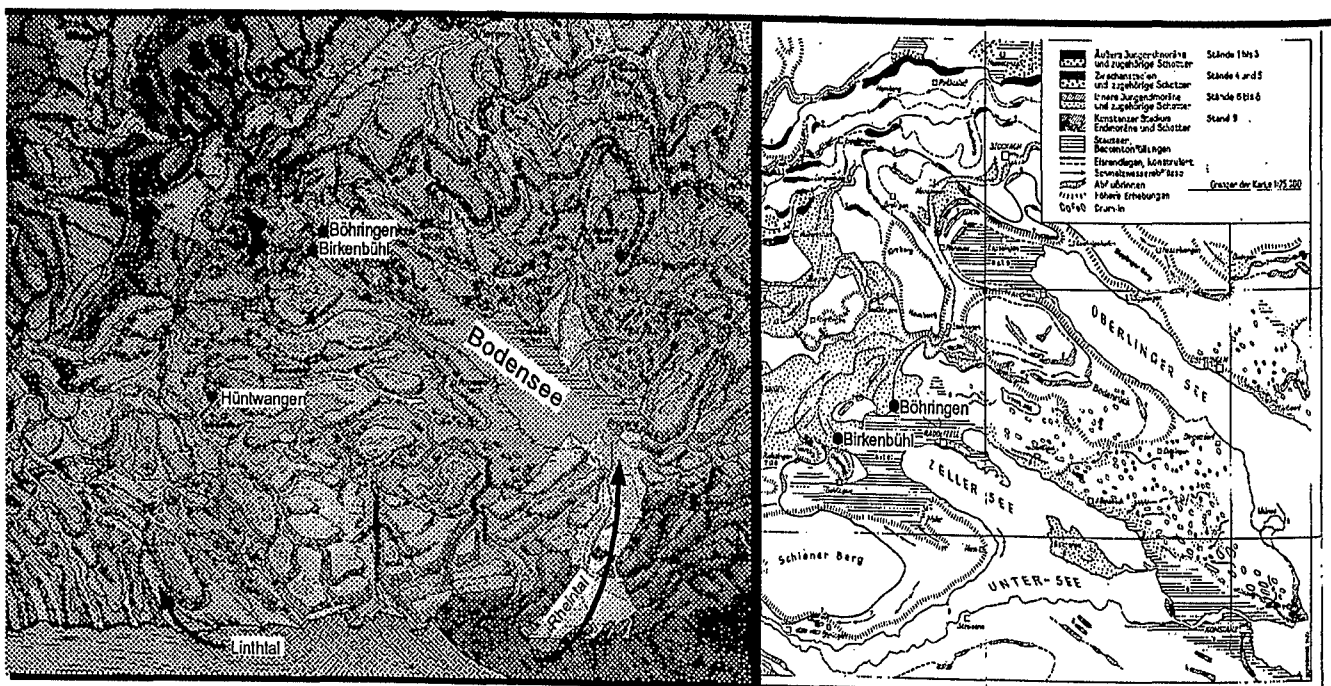


Abb. 3.1: Geographische Lage der untersuchten Standorte (Hüntwangen, Birkenbühl, Böhringen) und ihre würmeiszeitliche Zuordnung. Links: Übersicht über das Rheingletscher Einzugsgebiet. Der Eistransport ging hauptsächlich entlang des Rheintals, ein Teil der Eises drang aber auch über das Linthtal in Richtung Zürich vor (Wagner, 1965). Rechts: Vergrößerung des westlichen Bodenseebeckens mit den Standorten Birkenbühl und Böhringen. Die Sedimente entstanden zunächst als Deltaschüttung nach Südosten in einen See und wurden dann von fluviatilen Sedimenten überlagert (Schreiner, 1992). Im linken unteren Bildrand ist als tertiäre Erhebung der Schiener Berg eingetragen.

3.1.1. Probenahme

Bei der Probenahme wurden Proben nur aus definierten Lithofaziestypen entnommen. Damit wurde bewußt auf eine statistische Verteilung der Probenahmepunkte im Profilabschnitt verzichtet, um Mischproben über Faziesgrenzen hinweg zu vermeiden. In Tab. 3.1 sind die untersuchten Lithofaziestypen und die Architekturelemente, denen sie entstammen, aufgelistet.

Tab. 3.1: Untersuchte Lithofaziestypen aus den Kiesgruben im Singener Becken.

Lithofazies (LF)	Architekturelement (AE)
S-x; S-x,w; S-m; GS-x; GS-m; Gcx; sGcm; Gcm; Gmm; cGcm,b; sGcm,b; cGcg,o; sGcg,o;	CL, GB, LS, HO,

Die Proben im Kieskornbereich wurden gestört entnommen. Orientierte ungestörte Proben zur Untersuchung des Einflusses von Textur und Schichtung auf die hydraulische Durchlässigkeit wurden nur für den Lithofaziestyp S-x entnommen. Dazu wurden Stahlzylinder im Maßstab 4 cm x 10 cm horizontal und vertikal zur Schichtung in die Fazies eingebracht und durch Ausgraben geborgen. Um die Sedimentstrukturen in den Deltaforesets in Richtung ihrer Genese zu erfassen, wurden zusätzlich Proben parallel dem Schichteinfallen genommen. Die ungestörten Sandproben wurden in den Stahlzylindern bis zum Versuchsbeginn bei 4°C gelagert. Die Charakterisierung des Lithofaziestyp S-- anhand dieser Proben erfolgte in der Arbeit von Lösch (1997).

3.1.2 Probenaufbereitung

Über die Probenaufbereitung sollte sowohl die hydraulische Charakterisierung der Lithofaziestypen, als auch die Bestimmung der hydrogeochemischen Eigenschaften der Proben, das Sorptionsvermögen und die Sorptionskinetik, ermöglicht werden.

Die hydraulischen Eigenschaften eines Sedimentes werden im wesentlichen durch seine Korngrößenverteilung bestimmt. Die hydrogeochemischen Eigenschaften werden durch die unterschiedlichen petrographischen Komponenten (Lithokomponenten) und deren physikalische und chemische Parameter beeinflusst. Die Proben wurden in einem ersten Schritt durch Siebung in Korngrößenklassen eingeteilt. Die petrographi-

sche Zusammensetzung und die Bestimmung der geochemischen Parameter erforderte eine weitere Probenaufbereitung (Abb. 3.2). Dabei wurde grundsätzlich unterschieden zwischen:

- makroskopisch homogenen Lithokomponenten (für die Korngrößen ≥ 2 mm) und
- lithologisch heterogen zusammengesetzte Korngemische (für die Korngrößen < 2 mm).

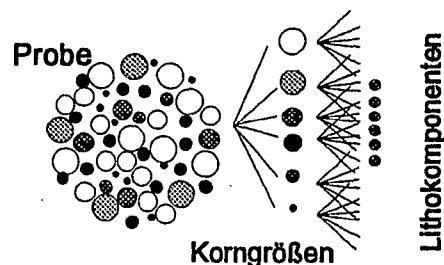


Abb. 3.2: Die Probenaufbereitung erfolgte zunächst durch eine Probentrennung in Kornklassen und für Korngrößen ≥ 2 mm eine Separierung in lithologisch homogene Komponenten (Lithokomponenten).

Die Versuche zum Sorptionsverhalten wurden innerhalb der Kiesfraktionen an den untergliederten homogenen Lithokomponenten durchgeführt. In den Sandfraktionen und für den Lithofaziestyp S-- war eine makroskopische Trennung in Lithokomponenten aufgrund der kleinen Korngrößen nicht möglich. Die Versuche wurden deshalb an den Kornfraktionen durchgeführt.

Wenn zur Bestimmung von physikalisch-chemischen Parametern pulverisiertes Material erforderlich war, wurden die Proben zunächst im Backenbrecher zerkleinert und anschließend in einer Planetenmühle (Fritsch Laborette 5, Zirkonoxidmahlbecher und -kugeln) pulverfein gemahlen. Abhängig vom Ausgangsmaterial wurden Mahlzeiten zwischen 30 min und 1 h benötigt.

3. 2 Probencharakterisierung

An den makroskopisch homogenen Lithokomponenten und den heterogen zusammengesetzten Kornfraktionen wurden folgende chemischen und physikalischen Parameter bestimmt. Der Kalkgehalt $CaCO_3$ [%], der organisch gebundene Kohlenstoff C_{org} [$mg\ g^{-1}$] und die Sorptionsisothermen wurden aus versuchstechnischen Gründen an pulverisiertem Material bestimmt. Die Korndichte d_s [$cm^3\ g^{-1}$], spezifische Oberfläche SA [$m^2\ g^{-1}$], Intrapartikelporosität ϵ [%] und die Sorptionskinetik wurden an den Ausgangskorngrößen bestimmt (bis maximal 8 mm).

3.2.1 Korngrößenverteilung

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden die Proben luftgetrocknet und nach DIN 18123 gesiebt. Mit der resultierenden Sieblinie können die Proben ihrem Lithofaziestyp zugeordnet werden.

Durch Probenahme und Siebung wird die ursprüngliche Schichtung zerstört und dem LF-Code fehlt daher, im Gegensatz zur Geländeansprache, der Index i_3 . Auch auf den Index i_2 (Textur) wurde verzichtet, denn die Grenze zwischen einem Komponenten- und einem Matrixgestützten Gefüge ist sedimentgenetisch vorgegeben und kann nicht aus einer prozentualen Verteilung abgeleitet werden. Keller (1996) legte die Grenze zwischen den beiden Gefügearten willkürlich bei 40% des grobkörnigeren Materials fest, merkte aber an, daß bereits ab Gehalten von 40% feinkörnigem Material ein Matrixgestütztes Gefüge erreicht werden kann. Gerade im Lithofaziestyp G--,b schwankt der Feinkornanteil zwischen 20% - 70%, das Gefüge dieser Lithofazies kann nach dieser Definition also sowohl Matrix- als auch Komponenten gestützt sein.

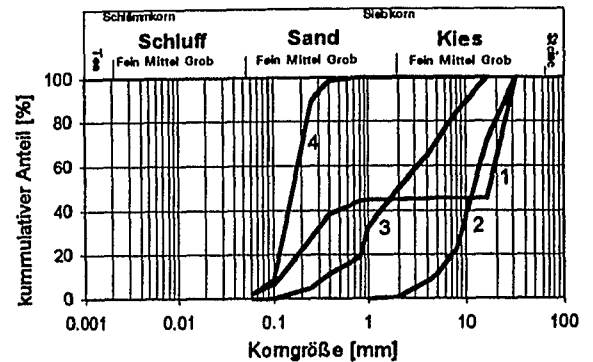


Abb. 3.3: Charakteristische Kornverteilungskurven der Lithofaziestypen. Gruppe 1: G--,b Bimodaler Kies; 2: Gcg,o Rollkies; 3: G-- Kies; 4: S-- Sand.

Zum Teil bedingen sich die Merkmale im LF-Code gegenseitig; so hat ein durch o (i_4) gekennzeichnetes matrixfreies Kies immer ein Komponenten gestütztes Gefüge und zeigt eine Gradierung ($g: i_3$). Für die hier untersuchten gestörten Proben ist eine eindeutige Zuordnung zur Lithofazies durch die Sieblinie aufgrund der Indizes I_1 (Korngröße) sowie i_4 (zusätzliche Information) möglich (reduzierter Lithofazies-Code). In Abb. 3.3 sind die Sieblinien jeweils einer repräsentativen Probe der Lithofaziestypen dargestellt und in Tab. 3.2 die statistischen Parameter aller Proben zusammengefaßt.

Tab. 3.2: Statistische Parameter der untersuchten Lithofazies. \bar{x} : arithmetisches Mittel des Korndurchmessers; σ^2 : Varianz; S_k : Schiefe der gewichtsvierten Korngrößen; U : Ungleichförmigkeitsgrad; d_{10} : Gewichtsanteil des 10%-igen Siebliniendurchgangs; < 2 mm: Anteil der Kornfraktion kleiner 2 mm (Sandfraktion). Markiert sind die Proben an denen in Permeametertests die hydraulische Durchlässigkeit bestimmt wurde.

Lithofazies	\bar{x}	σ^2	S_k	$U = d_{60}/d_{10}$	d_{10}	< 2mm [-]	Permeameter
G--,b	4.16	7.42	-1.42	61	0.13	0.36	x
	5.93	8.52	-1.93	40	0.20	0.27	x
	5.23	8.73	-1.67	44	0.18	0.50	x
	8.16	30.79	-1.42	180	0.08	0.50	x
	11.77	35.41	-1.93	88	0.20	0.27	x
	16.74	74.46	-1.83	138	0.08	0.26	
	17.07	76.62	-1.90	149	0.08	0.45	
	13.16	75.28	-1.48	150	0.07	0.23	
	15.69	62.30	-1.86	135	0.07	0.25	
	18.57	76.15	-2.09	147	0.08	0.37	
Gcg,o	12.02	14.93	-2.36	2.94	2.16	0	x
	15.68	20.12	-2.08	1.97	4.05	0	x
	13.84	20.48	-1.98	2.32	3.30	0	x
	4.50	1.42	-1.75	1.15	3.90	0	x
	6.00	4.50	-1.42	1.88	5.38	0	x
	2.75	1.18	-1.99	1.51	2.25	0	x
G--	6.67	38.90	1.27	6.50	0.41	0.31	x
	9.43	33.56	-1.37	28	0.18	0.36	x
	6.36	15.99	-0.01	7.28	0.12	0.10	x
	7.01	23.32	-0.73	18	0.43	0.40	x
	8.21	19.75	-0.10	3.82	0.17	0.32	x
	8.57	25.14	-1.11	18	0.34	0.25	x
	4.91	5.05	-1.60	19	0.34	0.30	
	5.63	18.12	-0.55	15	0.09	0.54	x
	8.01	24.73	-1.02	19	0.22	0.27	
	7.86	23.50	-1.01	10	0.32	0.33	
	12.77	42.63	-1.63	13	0.56	0.18	
	S--	0.28	0.37	1.69	1.06	0.07	1.00
0.50		0.07	2.40	3.04	0.08	1.00	x
0.28		0.03	3.30	2.15	0.06	0.98	x
0.31		0.03	4.50	3.05	0.07	1.00	x
0.25		0.01	1.39	1.99	0.07	1.00	x
1.20		0.99	1.20	2.93	0.09	0.86	x

Über die statistischen Parameter der Sieblinie sind die Lithofaziestypen folgendermaßen zu beschreiben:

- **G--,b (Bimodaler Kies):** der arithmetische Mittelwert (\bar{x}) der Kornfraktionen liegt in der Mittel- und Grobkiesfraktion. Die Proben zeigen die höchste Ungleichförmigkeit und die größte Standardabweichung. d_{10} liegt in der Feinsandfraktion. Das Kornmaximum liegt zwischen Grobkies- und Steinebereich.
- **Gcg,o (Rollkies, open framework):** die enggestufte Kornverteilung führt zu geringer Ungleichförmigkeit und geringer Standardabweichung in dieser Fazies. d_{10} liegt in den Grob- Mittelkies- und Feinkiesfraktionen.
- **G-- (Kies):** die Proben sind durch eine weitgestufte Kornverteilung mit hoher Standardabweichung gekennzeichnet. d_{10} schwankt zwischen Grobsand- bis Feinkiesfraktion. Das Gefüge ist nach der Definition von Keller (1996) in der Regel komponenten gestützt.
- **S-- (Sand):** der arithmetische Mittelwert liegt in der Mittelsandfraktion. Die Proben zeigen eine geringe Standardabweichung und eine kleine Ungleichförmigkeit. Als einziger Lithofaziestyp sind diese Sieblinien durch eine positive Schiefe ausgezeichnet.

3.2.2 Petrographische Charakterisierung der Lithokomponenten (LK)

Die Lithofaziestypen sind genetische Einheiten, ihre petrographische Zusammensetzung wird hingegen vom Liefergebiet geprägt. Die Grundlage für die hydrogeochemische Charakterisierung ist die makroskopische Identifikation aller Lithokomponenten. Dabei ist grundsätzlich zu bemerken, daß die makroskopische und farbliche Trennung der Lithokomponenten eine Trennung nach Genese, und nicht nach zeitlicher Entstehung ist. Die makroskopisch homogenen Lithokomponenten bestehen aus unterschiedlichen Schichten aller aufgeschlossenen geologischen Einheiten im gesamten Liefergebiet, sind aber als genetisch ähnliche Sedimente (z.B. Klastika) zu sehen. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben aus dem Singener Becken und Hüntwangen sind fluviatile Sedimente des letzten Glazials und haben den Alpenrhein und sein glaziales Einzugsgebiet als Liefergebiet.

Grundsätzlich wurden die magmatischen und metamorphen Ausgangsgesteine (Met) von den Sedimentgesteinen getrennt. Innerhalb der Sedimentgesteine wurden die karbonatischen von den klastischen Sedimenten getrennt (als -Kalke bzw. -Sandsteine), und in optisch helle (HK, HS) und dunkle (DK, DS) Lithokomponenten unterteilt. Die Monominerale Quarz und Feldspat wurden extra ausgegliedert (Qz, Fds). Wenn eine Kennzeichnung der Herkunft nötig war, wurde den LK ein H für Hüntwangen und ein S für Singener Becken beigefügt (z.B. DK_H, HS_S). Ausschließlich in den Sandfraktionen des Singener Becken sind tertiäre Braunkohlepartikel (Koh) identifiziert worden. Am Schiener Berg (Abb. 3.1) sind Braunkohleflöze lokal aufgeschlossen und die Partikel vermutlich von dort in das fluviatile System eingetragen worden. Die Verbreitung und Häufigkeit dieser Kohlepartikel ist sehr variabel.

Von der Separierung wurde eine Trennung in LK mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff und LK mit geringeren Gehalten an C_{org} erwartet. Aus Untersuchungen in Tonen ist bekannt, daß braune und schwarze Tone im Vergleich zu hellen Tonen deutlich höhere Gehalte an C_{org} aufweisen (Einsele, 1992). Ähnliche Erfahrungen stammen auch aus der Bodenkunde, wo in Schwarzerden deutlich höhere Humusgehalte als in Braunerden gefunden wurden (Scheffer und Schachtschabel, 1989).

Tab. 3.3 gibt die optische Beschreibung der Lithokomponenten wieder. Die Zuordnung zu einzelnen Leithorizonten erfolgte über Vergleichsproben aus der Schottersammlung des Geologischen Landesamtes BW in Freiburg. An ausgewählten LK wurde die Komponentenansprache über Dünnschliffpräparate bestätigt.

Das Konzept der Lithokomponententrennung wurde an Proben aus dem Testfeld Horkheim im Neckartal (Teutsch und Kobus, 1990) im Rahmen einer Diplomarbeit zum ersten Mal angewandt (Terton, 1994). Diese LK mit gänzlich anderem Liefergebiet wurden als Vergleichsproben für diese Arbeit herangezogen (Tab. 3.3). Die Neckartalsedimente setzen sich aus Muschelkalk (MsK), Malmkalk (JK) und triassischen Sandsteinkomponenten (Buntsandstein BS und Schilf- und Stubensandstein SS) zusammen. Der Einfluß von Transport und Verwitterung auf die chemisch-physikalischen Parameter dieser LK wurde von Rügner (1998) durch den Vergleich mit Proben aus dem Anstehenden untersucht.

Tab. 3.3: Die Beschreibung der Lithokomponenten in den fluviatilen Kiesen von Hüntwangen und Singen. Die Zuordnung zu geologischen Einheiten und die daraus abgeleitete Genese der Sedimente erfolgte über Vergleichsproben in der Schottersammlung des Geol. Landesamtes BW. In die Tabelle aufgenommen sind die Lithokomponenten aus dem Neckartal (Terton, 1994). Zusätzlich angegeben, wenn eine Bestimmung möglich war, ist die Zusammensetzung des organischen Materials (OM). Siehe dazu auch Tab. 3.4 und Anhang Abb. A1.

Einzugsgebiet/ Bezeichnung	makroskopisches Aussehen Beschreibung	Geologische Einheiten Schichten	Genese und OM-Fazies
Rheingletscher			
dunkle Kalke (DK)	dunkelbraun bis schwarz, mikritisch, z.T. tektonisch beansprucht, Bioklasten	Helvetikum, Quintner Kalk, Schrattenkalk, Valanginienkalk, Kieselkalk	marin, häufig anoxische Bedingungen, versch. inkohlte Holzreste und Faserkohle
helle Kalke (HK)	weiß, hellgrau, gelb, kaffeebraun, mikritisches Gefüge	Helvetikum, Seewerkalk, Korallenkalk, Schrattenkalk	marin, gut durchlüftet, Algen, Pollen und Holzreste
dunkle Sandsteine (DS)	braun, schwarz, z.T. Fe/Mn Oxid Anteile, häufig Bioklasten, Quarz, Feldspat, Karbonatminerale	Flyschsandsteine (Gault), Molassesandstein, Liasquarzit, Druisbergschichten	klastisch, z.T. turbiditisch, Faserkohle und versch. inkohlte Holzreste
helle Sandsteine (HS)	hellgrau, hellgelb, z.T. glimmerreich, vereinzelt Bioklasten	Molassesandsteine, Quarzite	klastisch, Algen, Pollen, Sporen, Holzreste, Faserkohle
magnetische und methamorphe Fragmente (Met)	weiß-grau, grünlich, schwarz, oft metamorph überprägt	Granite, Gneise, Amphibolite, Glimmerschiefer, Porphy, Juliergranit	
Monominerale (Qz, Fds)	weiß, tiefschwarz, rot	Hornsteine, Quarz, Feldspat, z. T. Kalzit	
tertiäre Kohle (Koh)	braun bis schwarz, geringes Gewicht	vermutlich Schiener Berg	Glanzbraunkohle
Neckartal			
Muschelkalk (MsK)	dunkelgrau, schwarz	Muschelkalk, Dolomit	Watt, anoxisch, amorphes OM
Jurakalk (JK)	hellbraun, kaffeebraun, hellgrau	Jurakarbonate	Karbonatplattform, Algen, Holzreste
Sandsteine (SS)	gelb Quarzminerale (~ 0.25 mm)	Stubensandstein, Rhätsandstein	fluviatil
Buntsandstein (BS)	rötlich	Buntsandstein	fluviatil

3.2.3 Organisches Material (OM)

Aufgrund der insgesamt geringen Gehalte an C_{org} in den Proben ist die Charakterisierung des OM nur über die Isolation, und damit Anreicherung aus einer großen Probenmenge, möglich. An den OM Isolaten wurde mikroskopisch die Maceralzusammensetzung bestimmt (OM-Fazies). Zur Isolierung wurden Korngrößen > 2 mm verwendet, da nach Killops und Killops (1997) mit einer Verkleinerung auch eine Zerstörung der OM Partikel einhergeht. Die Herstellung der Präparate erfolgte über etablierte kohlepetrographische Methoden (Tyson, 1995; van Krevelen, 1993). Dabei wird zunächst mit Salzsäure der karbonatische Anteil entfernt und danach die silikatischen Minerale mit Flußsäure gelöst. Das

isolierte OM wird neutralisiert (spülen mit Wasser) und als Streupräparat auf einen Objektträger aufgebracht. Als Einbettungsmittel wurde Glyceringelatine verwendet. Die Bestimmung der Maceralgruppen und ihre Zuordnung in OM-Fazies erfolgte unter der Leitung von Dr. B. Ligouis im Kohlepetrographischen Labor des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Tübingen. Zur Beobachtung wurde ein Photometer Mikroskop (Leica DMRX) verwendet, welches die Betrachtung im Durchlicht und Aufsicht bei unterschiedlichen Wellenlängen erlaubt. Rückschlüsse über die Entstehung und Diagenese des OM im Sediment gibt eine Betrachtung im Blaulicht durch die Bestimmung der Fluoreszenzfarbe und deren Intensität an durchsichtigen Partikeln (Maceral-

gruppen: Liptinite/Exinite, Huminite/Vitrinite). Die Charakterisierung opaker Partikel (Maceralgruppe: Huminite/Vitrinite, Inertinite) erfolgt unter Weißlicht- Auflicht Mikroskopie. Diese Betrachtung ermöglicht auch die Bestimmung des Inkohlungsgrad (Vitrinit Reflexion) der Partikel.

Sowohl die Zusammensetzung als auch der Reifegrad des OM in den LK war insgesamt sehr heterogen. Es sind vor allem in den LK aus dem Liefergebiet des Rheingletschers meist alle drei Maceralgruppen gefunden worden. Die Beschreibung der Präparate ist im Anhang Tab. A1 und Abb. A1 zusammengefaßt. Tab. 3.4 gibt die Häufigkeitsverteilung der Maceralgruppen in den Präparaten wieder.

Die dunklen Sandsteine und Kalke des Singener Becken (DS_S und DK_S) zeigten eine Dominanz an opaken Inertiniten. Die Proben beinhalteten sowohl sehr hoch reflektierende Faserkohle (Vitrinit Reflexion ~ 1.5%) als auch unterschiedlich hoch reflektierende Holzreste (Steinkohlefazies). Ganz vereinzelt konnten Pollen, Sporen und Cuticulae mit brauner Fluoreszenz nachgewiesen werden. Bakteriell umgesetztes amorphes OM war nicht vorhanden. Der makroskopisch ähnliche DK_H aus demselben Liefergebiet enthielt zwar in hohen Anteilen transportierte Holzreste jedoch keine Faserkohle. Der geringe Anteil an amorphem OM zeigte gelblich braune Fluoreszenz. Der ebenfalls dunkle Kalk MsK hingegen war fast ausschließlich von amorphem OM mit einer schwach gelb/bräunlich FL geprägt (Rügner, 1998). Nur sehr vereinzelt sind Holzreste im Reifegrad einer Glanzbraunkohle erhalten. Aus den vorangegangenen Beispielen läßt sich zeigen, daß makroskopisch vergleichbare Lithokomponenten (DK_S, DK_H und MsK) gänzlich unterschiedliche OM-Fazies aufweisen können.

Die hellen Lithokomponenten wie z.B. der HK_S sind durch überwiegend terrestrisches OM gekennzeichnet. Zu gleichen Anteilen treten Pollen und Sporen mit gelblicher Fluoreszenz und unterschiedlich inkohlte Holzreste (Braunkohle- bis Steinkohlestadium) auf. Der makroskopisch ähnliche Malm β ist durch eine Dominanz an Algen mit blaß grünlich-gelber Fluoreszenz ausgewiesen (Rügner, 1998). Untergeordnet treten dort ebenfalls unterschiedlich inkohlte Holzreste auf. Für beide untersuchten karbonatischen hellen Lithokomponenten konnten aufgrund einer fehlenden Pyritbildung oxidierende Ablagerungsbedingungen angenommen werden. Der HS_S enthielt sowohl alle Maceralgruppen als auch amorphes OM in annähernd gleichen Anteilen. Die tertiäre Braunkohle wurde kohlepetrographisch als Glanzbraunkohle eingestuft. Die separierten Körner (0.25 cm - 0.5 cm) zeigten deutliche Transportspuren in Form von Rissen und verwitterten Rändern. Die Kohlemacerale waren häufig mit Tonmineralen assoziiert. Diese der Alpenfaltung ausgesetzten tertiären Braunkohlen ähneln Pechkohlen, welche durch hohe Wasser- und Schwefelgehalte sowie einen hohen Anteil an Huminsäuren ausgewiesen sind (Pietzsch, 1925).

Die Isolierung des OM erlaubte auch eine Größenbestimmung der Partikel. Innerhalb des partikulären OM (POM) erreichen die Inertinite und Holzreste in den turbiditischen Sandsteinen maximale Größen von 20 µm - 100 µm, während deren Partikelgröße in den marinen Karbonaten grundsätzlich kleiner sind und zwischen 10 µm - 50 µm liegen. Die marinen Algen, Pollen und Sporen liegen in einer vergleichbaren Größe. Der Anteil des amorphen OM liegt im Sediment fein verteilt vor (2 µm - 10 µm), die Isolierung führt aber zur Bildung großer Agglomerate.

Tab. 3.4: Häufigkeit der Maceralgruppen im isolierten OM der Lithokomponenten. DK: dunkle Kalke; MsK: Muschelkalk; HK: helle Kalke; Malm β: Malmkalk; DS: dunkle Sandsteine; HS: helle Sandsteine; tiefgestelltes S: Singener Becken; tiefgestelltes H: Hüntwangen; Koh: Braunkohlepartikel aus der Sandlithofazies in Singen isoliert.

Litho- komponente	amorphes OM	Liptinite/Exinite			Huminite/Vitrinite		Inertinite	
		Wachs	Pollen/Sporen	Algen	Holz	Kohle	Kohle	Faserkohle
DK _S	-	-	x	x	-	xx	xxxx	xxx
DK _H	x	-	x	-	-	xxx	xx	
MsK ¹	xxxx	x	-	x	x	-	-	-
Malm β ¹	x	-	x	xxxx	xx	x	x	-
HK _S	-	x	xx	xx	xx	xx	x	
DS _S	-	-	xx	x	-	xx	xxx	xxxx
HS _S	xx	-	xx	xx	-	-	xx	xx
Koh	-	xx	xxx	xx	-	xxxx	-	-

¹ Untersuchungen an Gesteinsfragmenten aus dem Anstehenden (Rügner, 1998). - = nicht vorhanden, x= selten, xx= vorhanden, xxx= häufig, xxxx= sehr häufig.

3.2.4 Kalkgehalt

Der Karbonatgehalt wurde durch Oxidation mit 1 n Salzsäure und Rücktitration der nicht verbrauchten Säuremenge mit 0.5 n NaOH ermittelt. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet.

Wie aus der makroskopischen Unterteilung zu erwarten war, zeigten die karbonatischen Lithokomponenten ($DK_{S \text{ und } H}$, $HK_{S \text{ und } H}$) die höchsten Karbonatgehalte mit 70% - 90%. Die Sandsteinkomponenten ($DS_{S \text{ und } H}$, $HS_{S \text{ und } H}$) sind zum Teil karbonatisch gebunden und die gemessenen $CaCO_3$ -Gehalte liegen zwischen 30% - 40%. Geringste $CaCO_3$ -Werte wurden für die Monominerale (Qz, Fds) (<5%) und die magmatischen und metamorphen Ausgangsgesteine (Met) (<10%) gemessen. Der vergleichsweise hohe $CaCO_3$ -Gehalt in den Met rührt vermutlich aus Kalzitklüften.

Die Sandkornfraktionen aller Lithofaziestypen zeigen ein sehr ähnliches Verteilungsmuster bezüglich des Kalkgehaltes (Tab. 3.5). Innerhalb der Feinsandfraktion wurde ein $CaCO_3$ -Minimum gemessen. In den Schluffkorngrößen erhöhte sich der $CaCO_3$ -Gehalt in allen Proben wieder.

3.2.5 Korndichte

Die Korndichte d_s [$g \text{ cm}^{-3}$] wurde mit einem Heliumpyknometer (Accu pyc 1330; Micromeritics) bestimmt. Der Variationskoeffizient der Mehrfachbestimmungen lag bei < 2%.

Die Korndichten der karbonatischen Komponenten liegen zwischen 2.70 g cm^{-3} und 2.74 g cm^{-3} . Etwas geringer sind die Korndichten der Sandsteine (2.67 g cm^{-3} - 2.70 g cm^{-3}). Die Messungen für die Monominerale ergaben Korndichten von 2.64 g cm^{-3} . Unterschiede in der Korndichte in beträchtlichem Maße zeigen nur die Met. Die ermittelten Dichten liegen zwischen 2.7 g cm^{-3} für einen verwitterten Glimmerschiefer und 2.94 g cm^{-3} für einen Amphibolit. Die Trockenraumichte ρ einer Probe errechnet sich aus der Intrapartikelporosität und der Korndichte ($\rho = (1-\epsilon) \cdot d_s$).

3.2.6 Organischer Kohlenstoff-Gehalt

Der organische Kohlenstoff (C_{org}) als sensitiver Parameter für die Sorption organischer Schadstoffe wurde über die trockene Oxidation mit

zwei Meßmethoden (Dohrman boat sampler Modul 183 und Elementar vario EL) bestimmt. Die Bestimmung des C_{org} erfordert die Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs z.B. mit Salzsäure aus der Probe. Eine vollständige Entfernung ist bei Karbonaten und karbonathaltigen Proben nur mit pulverisiertem Material möglich. So fanden Pedit und Miller (1994a) deutlich erhöhte „scheinbare“ C_{org} -Werte für ungemahlene Proben, was auf eine mangelnde Entkalkung zurückgeführt wurde.

Beide Methoden verbrennen unter ständigem Sauerstoffstrom bei 750°C bzw. 1000°C die Probe vollständig (trockene Veraschung). Die bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxidmenge wird an einem nachgeschaltetem Infrarotdetektor (Horiba PIR-2000 und Elementar Vario EL) gemessen. Zur Analyse im Elementaranalysator wird der Probe vorher Wolfram(IV)-oxid als Oxidationsmittel zugegeben. Die Gehalt an C_{org} wird über eine externe Kalibrierung mit Hydrogenphthalat bzw. Acetanilid als Standards bestimmt.

Ein Vergleich der Methoden zeigte für C_{org} -Gehalte $> 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung (Abb.3.4). Für Konzentrationen unter diesem Wert eignet sich aufgrund der größeren möglichen Probemenge nur noch der boat sampler.

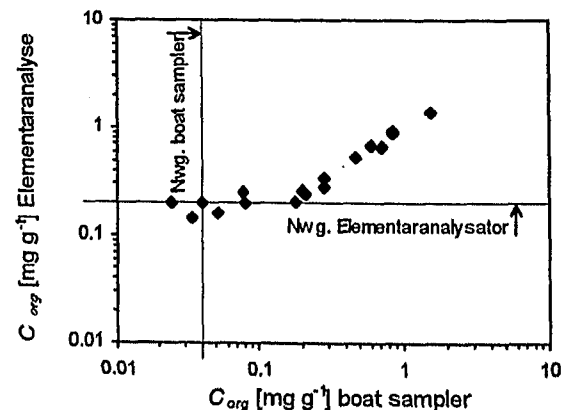


Abb. 3.4: Vergleich der Bestimmungsmethoden für den organischen Kohlenstoffgehalt. Die Nachweisgrenze (Nwg.) des boat samplers liegt aufgrund größerer Probemenge um einen Faktor 10 unter dem des Elementaranalysators.

Eine Mehrfach-Bestimmung, d.h. Probe neu mahlen, den anorganischen Kohlenstoff entfernen und erneut messen, ergab Standardabweichungen von 5% - 8%. Anhand von Kontrollmessungen mit pulverisiertem industriellem Quarz konnte eine Beeinflussung (Kontamination) des C_{org} -Gehaltes durch kohlenstoffhaltige Komponenten des Backenbrechers ausgeschlossen werden.

Die ermittelten Unterschiede im organischen Kohlenstoffgehalt der Lithokomponenten sind deutlich. Ausschlaggebend für den C_{org} -Gehalt der Sedimente ist die Genese und ihre geologische Geschichte (Diagenese und Metamorphose) bis zu ihrer Abtragung. So weisen die unter oxischen Verhältnissen abgelagerten Kalke und Sandsteine (auf einer Karbonatplattform oder in fluviatilen Systemen) aufgrund hoher Degradationsraten des OM geringe C_{org} -Gehalte auf (HK_{S und H}, HS_{S und H}, JK, SS). Deutlich höhere Gehalte an C_{org} finden sich in den sauerstoffarmen marinen Sedimenten, in denen ein vollständiger Abbau von OM nicht gegeben ist (DK_{S und H}; MsK). Hohe Sedimentationsraten verhinderten bei den turbiditischen Sandsteinen (DS_{S und H}) einen vollständigen Abbau des OM und die C_{org} -Gehalte bleiben deshalb hoch.

Die petrographische Trennung der Proben in unterschiedliche Korngrößen ermöglichte es, die Variabilität der makroskopisch homogenen Lithokomponenten zu beurteilen. Die ermittelten Standardabweichungen der C_{org} -Messungen zwischen den Korngrößen (> 16mm, 8-16 mm, 4-8 mm, 2-4 mm) liegen um 6% für Qz und Fds und zwischen 17% - 22% für die DK_S und DS_S. Die Variabilität des C_{org} -Gehaltes der Sedimentgesteine in den verschiedenen Korngrößen ist damit deutlich höher als die Fehlergrenzen der Bestimmung. Nach Ricken (1991) schwanken die organischen Kohlenstoffanteile in Flyschsedimenten in einzelnen Schichten im Abstand weniger Meter um bis zu 100 %. Der Eintrag an OM ins Sediment ist dabei konstant, eine negative Korrelation mit dem $CaCO_3$ -Gehalt ergibt sich durch den sehr variablen Anteil der mineralischen Komponenten, die zu einer Verdünnung des OM führen. Tab. 3.6 faßt die ermittelten C_{org} -Werte der Lithokomponenten zusammen.

Die C_{org} -Gehalte des Lithofaziestyp S-- und der Kornfraktionen < 2 mm zeigen an allen Standorten ein Minimum in den Mittel- und Feinsandfraktion. In den Schlufffraktionen nimmt der C_{org} -Gehalt wieder zu. Der C_{org} -Gehalt setzt sich in diesen Fraktionen aus den Lithokomponenten des Liefergebietes zusammen und dem OM das während der Sedimentbildung eingetragen wird. Dazu zählt z.B. terrigenes fluviatil- oder wind- eingetragenes OM (Sporen, Pollen Kohlepartikel) aber auch Huminstoffe aus Bodenbildungshorizonten, die an Tonminerale adsorbiert sedimentiert werden (Einsele, 1992; Peters, 1986). Im Fall des Ablagerungsraumes

Singen wurden unterschiedlicher Mengen der tertiären Braunkohle (Koh) in die Grob- und Mittelsandfraktionen eingeschwemmt. Der organische Kohlenstoffgehalt dieser Koh liegt mit 40% um einen Faktor 50 höher als in allen anderen Lithokomponenten. Der Eintrag dieser Komponente aus einem lokalen Einzugsgebiet führt deshalb zu einer enormen und gleichzeitig diskontinuierlichen Erhöhung des C_{org} -Gehaltes in den Sandfraktionen (Tab. 3.5).

Tab. 3.5: Physikalisch-chemische Parameter des Lithofaziestyp S-- in Abhängigkeit der Korngröße. Daten z.T. aus Lösch (1997). Anzahl der Messungen für die Proben aus Singen n = 9.

Korngröße ¹ [mm]	CaCO ₃ Gehalt [%]	C _{org} -Gehalt [mg g ⁻¹]
Singen		
< 0.063	36.7 ± 3.2	0.48 ± 0.108
0.063 - 0.125	28.6 ± 0.9	0.34 ± 0.078
0.125 - 0.25	22.3 ± 1.6	0.28 ± 0.042
0.25 - 0.5	25.1 ± 4.6	0.41 ± 0.169
0.5 - 1	32.9 ± 3.8	2.48 ± 2.33
Hüntwangen		
< 0.063	41.6	0.81
0.063 - 0.125	31.8	0.27
0.125 - 0.25	26.2	0.17
0.25 - 0.5	20.0	0.19
0.5 - 1	19.9	0.29

¹ der Anteil von Körnern 1 mm - 2 mm im Faziestyp S-- war kleiner als 5% und ist deshalb hier nicht mit berücksichtigt.

3.2.7 Spezifische Oberfläche, Intrapartikelporosität und Porengrößenverteilung

Die spezifischen Oberflächen (SA in $m^2 g^{-1}$), Intrapartikelporositäten (IP in % und IP -Volumen in $cm^3 g^{-1}$) und Porengrößenverteilungen der Lithokomponenten wurden über zwei sich ergänzende Methoden, die Stickstoff- und Quecksilberporosimetrie bestimmt (ASAP 2010/ Auto Pore 120; Micromeritics). Die zu verwendende Methode richtet sich nach den Porengrößen. Nach der Einteilung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972, 1985) werden Porengrößen folgendermaßen unterteilt:

- Mikroporen ($\varnothing < 2\text{nm}$). Ihr Anteil ist aus dem Sorptionsverhalten von Stickstoff nur indirekt abschätzbar (t-Plot Analyse).
- Mesoporen ($\varnothing 2\text{ nm} - 50\text{ nm}$). Aus dem Sorptions- und Desorptionsverhalten von Stickstoff wird die Mesoporengrößenverteilung ermittelt.

- **Makroporen ($\varnothing > 50$ nm).** Die Makroporenverteilung wird über die Quecksilberintrusion bestimmt.

In der Stickstoffporosimetrie wird bei der Temperatur von Flüssigstickstoff (77°K) über die adsorbierte Gasmenge bei mehreren Volumen/Druck Wertepaaren ($p/p_0 = 0.06 - 0.2$) unter Einbeziehung des Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls (N_2) die spezifische Oberfläche (SA) nach dem BET-Modell bestimmt (Brunauer et al., 1938). Aus den Messungen über den gesamten Relativdruckbereich ($p/p_0 = 0 - 0.995$) ergibt sich die Gesamtadsorptionsisotherme aus deren Sorptions- und Desorptionsteil das Mesoporenvolumen pro Druckstufe und damit die Porengrößenverteilung bestimmt wird (Gregg und Sing, 1982). Der Anteil des Mikroporenvolumens läßt sich über die t-Plot Analyse abschätzen (Lippens und de Boer, 1965). Auch das Hystereseverhalten zwischen Sorptions- und Desorptionsast der Isotherme gibt Hinweise auf Mikroporen (Sing et al., 1985).

In der Quecksilberporosimetrie wird bei steigendem Druck Quecksilber in den Porenraum der Proben gepreßt. Aus den Drücken zwischen Atmosphärendruck bis ca. 2000 bar lassen sich Porenradien von ca. 180 μm - ca. 3.5 nm bestimmen (Makrokapillaren - Mesoporen).

In Abb. 3.5 ist beispielhaft für den DK_S eine Stickstoff Sorptions- und Desorptionskurve aufgezeichnet. Die Isotherme der Desorption zeigt gegenüber der Sorptionsisotherme den für den Mesoporenbereich typischen Hystereseffekt. Die Form der Hystereseschleife, in der Porosimetrie als Typ IV B bezeichnet, deutet auf Schlitzporen hin (Gregg und Sing, 1982). Bei der Verwendung von Stickstoff als Adsorbat schließt sich die Desorptionskurve mit der Sorptionskurve bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 0.42$. Die beim DK_S auftretenden Hystereseffekte im unteren Druckbereich lassen auf einen Mikroporenanteil schließen. Dieser Effekt wird durch eine irreversible Sorption des Stickstoff an den Porenwänden oder durch das Schwellen nichttrigider Porenstrukturen erklärt, wie sie zum Beispiel im organischen Material auftreten können (Sing et al., 1985).

Für die meisten der hier untersuchten Proben geht die Porosität im wesentlichen auf Mesoporen zurück. Die gemessenen Oberflächen und Porositäten sind in Tab. 3.6 zusammengefaßt. Die Monomineralische (Qz, Fds) zeigen Intrapartikelporositäten im Bereich der Nachweisgrenze

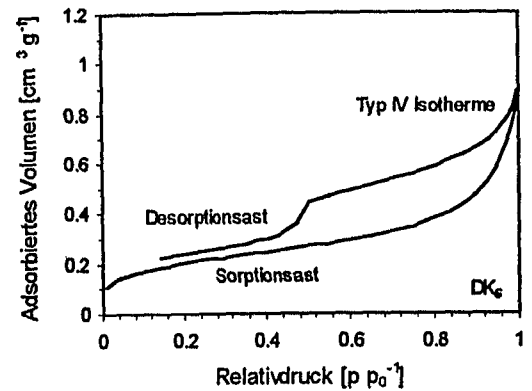


Abb. 3.5: Sorptions- und Desorptionsisotherme am Beispiel des DK_S . Das nicht schließen von Sorptions- und Desorptionsast bei $p/p_0 = 0.42$ deutet auf Mikroporen hin. Vergleichbare Adsorptionsisothermen lieferten auch die Lithokomponenten DS_S und H.

(0.15%). Die Met haben eine IP von 0.44% welche vermutlich aus Tonmineralbildungen der verwitterten Glimmer stammt. Grundsätzlich weisen die karbonatischen Komponenten aufgrund ihres mikritischen Gefüges kleine IP im Bereich von 0.3% - 1% auf. Zur Bestimmung des Makroporenanteils in den Sandsteinlithokomponenten (SS , BS , HS_S und DS_S) wurde neben der Stickstoffporosimetrie auch die Quecksilberintrusion eingesetzt. Die gesamte Intrapartikelporosität ergibt sich aus der Überschneidung beider Methoden bei einer Porengröße von 50 nm (Rügner, 1998). Die so bestimmten Porositäten der Sandsteinkomponenten liegen zwischen 1.5% und 10%.

Die Intrapartikelporosität läßt sich auch über Wasserspannungskurven ermitteln (Tab. 3.6). Dazu wird die ofentrockene Probe bei 98%-iger Luftfeuchtigkeit im Exsikator equilibriert und die Gewichtszunahme gemessen. Die Equilibrierungszeiten lagen für Korndurchmesser von 2 mm - 4 mm bei drei Monaten. Die Genauigkeit dieser Methode ist aufgrund der gravimetrischen Bestimmung der sorbierten Wassermenge bei Proben mit geringer IP begrenzt.

Die Porenradienverteilung der Sedimentgesteine mit ausschließlich Mesoporosität ist auch bei unterschiedlichen Gesamtporenvolumen sehr ähnlich (Abb. 3.6). Aufgetragen wurde das sorbierte Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porenradius. Poren im Bereich von 10 nm - 100 nm nehmen aufgrund ihrer Größe viel Stickstoffvolumen auf, ihre Anzahl ist jedoch klein. Der Hauptanteil der Poren liegt im Bereich von < 10 nm. Untersuchungen von Rügner (1998) bestätigen dies für eine Vielzahl von Ausgangsgesteinen.

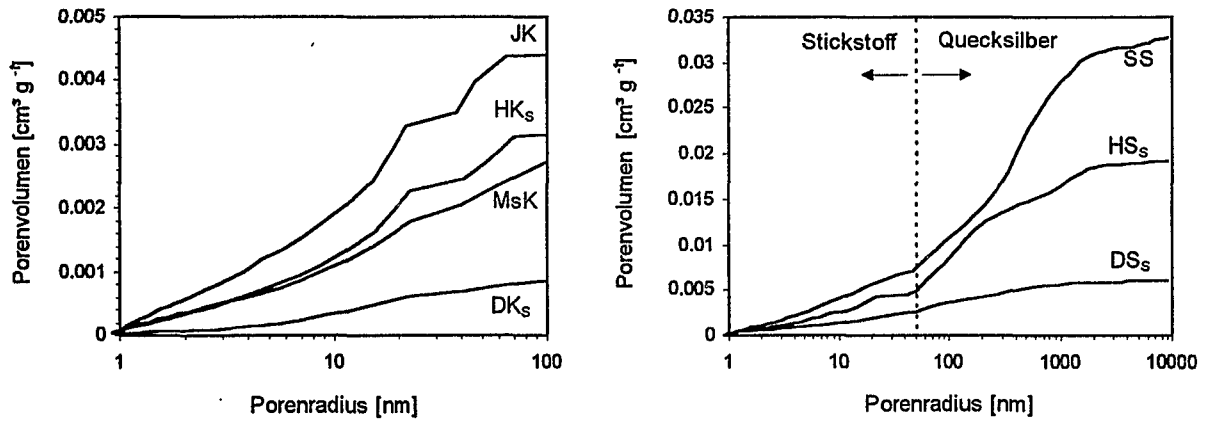


Abb. 3.6: Links: Die Porenradien sind in den karbonatischen LK trotz unterschiedlicher Gesamtporenvolumina annähernd gleichverteilt. Rechts: Die Lithokomponenten aus Sandsteinen weisen neben den Meso- auch Makroporen auf. Der Anteil dieser Makroporen ist vom Gefüge und dem Mineralbestand der Ausgangsgesteine abhängig. Höchste Anteile wurden im grobkörnigen quarzitischen SS gemessen. Generell zeigen die hellen LK höhere IP-Werte im Vergleich zu den dunklen LK.

Für Proben, die sowohl Meso- als auch Makroporen aufwiesen, sind die Porenradienverteilungen in Abb. 3.6 rechts dargestellt. Die über die Quecksilberporosimetrie erschlossene Porosität ist für den feinkörnigen DS_s deutlich geringer als für den quarzdominierten grobkörnigen Triasandstein (SS). Die karbonatischen Komponenten zeigten keine Makroporen (Rügner, 1998).

Aus der spezifischen Oberfläche SA und der Intrapartikelporosität ϵ läßt sich für Poren mit definierter Geometrie ein mittlerer Porenradius berechnen (Abb. 3.7). Für die meisten Lithokomponenten liegen die mittleren Porenradien im Bereich von 5 nm - 7 nm und sind damit mehrfach größer als die Molekülgröße des verwendeten Schadstoffes (Phen 0.7 nm; Herbert, 1992). Aufgrund vorhandener Makroporen liegen die mittleren Porenradien für die hellen Sandsteine mit 17 nm - 25 nm deutlich höher. Die Annahme von Zylinderporen anstelle der berechneten Kugelporen würde die Porenradien um ca. 30% verringern.

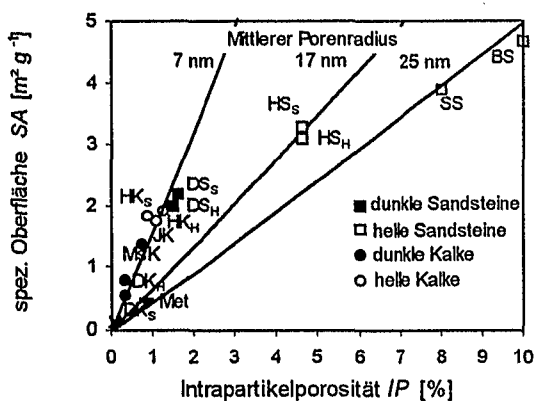


Abb. 3.7: Die Abschätzung mittlerer Porenradien aus SA und ϵ ergab für die meisten Lithokomponenten vergleichbare Radien um 7 nm. Für die LK, in denen hohe Anteile an Makroporen nachgewiesen wurden (HS_s und H, SS und BS) errechneten sich größere mittlere Porenradien.

Für einen Teil der LK ließen sich qualitativ aus dem Adsorptionsverhalten Mikroporen nachweisen. Der über die t-Plot Analyse quantitativ bestimmte Mikroporenanteil lag in den dunklen Sandsteinen und Kalken (DS_s und H und DK_s) zwischen 3% - 4% der Intrapartikelporosität. Limitierend bei dieser Bestimmung mit N₂ kann eine Sorptionskinetik ins Korn sein, besser eignet sich das kleinere CO₂ Molekül als Adsorbat zur Bestimmung von Mikroporen (DeJonge et al., 1996). Der Mikroporenanteil könnte grundsätzlich auch in der mineralischen Matrix der Lithokomponenten auftreten, die kohlepetrographische Analyse der LK läßt aufgrund der porösen Struktur der Faserkohle ein Mikroporenvolumen aber innerhalb des OM vermuten.

3.2.8 Zusammenfassung und Diskussion

Die Auswertung der Sieblinien haben gezeigt, daß die sedimentologische Beschreibung fluviatiler Sedimente über Lithofaziestypen auch noch für gestörte Proben sinnvoll ist. Der Lithofazies-Code läßt sich zum größten Teil in der Sieblinie wiedererkennen gibt aber gleichzeitig ein differenzierteres Bild des Ablagerungsraumes.

Die auftretenden Lithokomponenten in den Proben werden durch das Liefergebiet des jeweiligen Sedimentationsgebietes bestimmt. Die Lithokomponenten unterscheiden sich deutlich in den ermittelten chemisch-physikalischen Parametern (Tab. 3.6). Im organischen Kohlenstoffgehalt, dem organischen Material (OM-Fazies), der Intrapartikelporosität und dem Karbonatgehalt spiegelt sich ihre Genese wider.

Bei vergleichbarer autochthoner OM-Produktion fördern generell oxidierende Bedingungen im

Tab. 3.6: Zusammenfassung der chemisch-physikalischen Parameter der Lithokomponenten in den untersuchten Standorten. $CaCO_3$ -Gehalt und C_{org} -Gehalt wurden an pulverisiertem Ausgangsmaterial, d_r , SA und ϵ an den Ausgangskorngrößen bestimmt. Die IP - (Intrapartikelporosität) und SA -Bestimmungen wurden von H. Rügner durchgeführt.

Lithokomponente	Karbonatgehalt $CaCO_3$ [%]	C_{org} -Gehalt [mg g ⁻¹]	Korndichte d_r [g cm ⁻³]	$IP \epsilon$ [%]		spez. Oberfläche SA [m ² g ⁻¹]
				N ₂ (und Hg)	H ₂ O ¹	
Singen²						
DK _S	68 ± 7.7	0.803 ± 0.061	2.70 ± 0.005	0.34	0.30	0.79
DS _S	33 ± 4.0	0.806 ± 0.136	2.69 ± 0.008	1.62*	1.98	2.19
HK _S	75 ± 1.8	0.244 ± 0.044	2.72 ± 0.018	0.89	1.08	1.84
HS _S	39 ± 7.7	0.290 ± 0.080	2.70 ± 0.004	4.50*	2.01	3.28
Qz, Fds _S	1.4 ± 0.7	0.032 ± 0.003	2.64 ± 0.008	0.14		0.092
Mets	4.0 ± 1.5	0.070 ± 0.010	2.84 ± 0.102	0.48		0.78
Koh	< 0.25	400.0 ± 0.2	0.78	0.61 ⁵		7.59
Hüntwangen³						
DK _H	86 ± 1.0	0.408 ± 0.017	2.74 ± 0.005	0.37	0.54	0.54
DS _H	37 ± 0.5	0.618 ± 0.057	2.67 ± 0.001	1.51*	0.81	2.00
HK _H	81 ± 0.5	0.234 ± 0.015	2.73 ± 0.001	1.10	0.57	1.75
HS _H	33 ± 1.0	0.322 ± 0.028	2.67 ± 0.001	4.60*	1.54	3.10
Qz, Fds _H	0.3 ± 0.1	0.022 ± 0.014	2.64 ± 0.001	0.14		0.092 ⁶
Met _H	2.8 ± 1.2	0.159 ± 0.005	2.71 ± 0.010	0.47		0.85
Horkheim⁴						
MsK	92	0.34	2.72	0.71		1.40
JK	94	0.29	2.74	1.40		1.92
SS	34	0.20	2.68	8 *		3.87
BS	< 0.25	0.04	2.65	10 *		4.67

* IP über die Stickstoff- und Quecksilberporosimetrie; ¹ IP über Wasserspannungskurven (98%-ige Luftfeuchtigkeit); ² Mittelwerte und Standardabweichung aus den Korngrößen > 16 mm, 8 - 16 mm, 4 - 8 mm und 2 - 4 mm; ³ Mittelwerte und Standardabweichung aus den Korngrößen 2 - 5 mm; ⁴ Daten ermittelt von Terton (1994); ⁵ der Anteil von Mesoporen ist in Braunkohlen sehr gering. Als Gesamtporosität wurde in unterschiedlichen Braunkohlen ca. 10% ermittelt (van Krevelen, 1993). ⁶ die SA von industriell hergestelltem Quarz ist mit 0.085 m² g⁻¹ vergleichbar (Johnson und Amy, 1995).

Sediment den Abbau organischen Materials und führen zu geringen C_{org} -Gehalten, während durch reduzierende Bedingungen bei der Sedimentation mehr OM und damit C_{org} erhalten bleibt (z.B. Einsele, 1992; Killips und Killips, 1997). Die hellen karbonatischen LK, gebildet in der photischen Zone des Ozeans, zeigen deshalb geringere Anteile an C_{org} als ihre dunklen Pendanten. Autochthon gebildetes OM ist in klastischen Sedimenten im Vergleich zu marinen oder lakustrinen Karbonaten selten. In fluviatilen Sedimenten dominiert der Anteil an allochthonem OM, der sich aus Sporen, Pollen, Phytoklasten und opaken, oxidierten Partikeln (Inertinite) zusammensetzt. Diese Inertinite können einerseits durch Waldbrände entstehen (Faserkohle), andererseits auch durch die Erosion und Resedimentation von Kohleflözen im Liefergebiet eingetragen sein. Diese Fraktion an resedimentiertem OM ist nach Peters (1986) und Stein (1991) in fluviatilen und turbiditischen Sand- und Siltsteinen hoch. Als rezentes Beispiel dieses Prozesses sind die Braunkohlepartikel in der Sandfazies der Aufschlüsse in Singen zu sehen. Die OM-Fazies der DS_S und H_H dagegen geben Hinweise auf jurassische Waldbrände, deren

Produkte sich im marinen Ablagerungsraum überliefert haben. Das Auftreten von hohen Faserkohleanteilen auch in den dunklen Karbonaten (DK_S) deckt sich mit neueren Untersuchungsergebnissen, nach denen in rezenten Sedimenten des Atlantik und quartären Sedimenten der Sahara das OM zwischen 10% - 90% aus Faserkohle besteht (Rudiman und Verado, 1997; Bird und Calli, 1998). Neben der natürlichen Entstehung nimmt der Anteil anthropogen entstandener Inertinite (black carbon, z. B. aus der Hausfeuerung und dem Verkehr) in rezenten Sedimenten deutlich zu (Masiello und Druffel, 1998).

Die gemessenen Intrapartikelporositäten in den Feinkiesfraktionen aller LK liegen im Bereich der als nicht mehr verringerbar geltenden Porosität eines kompaktierten, zementierten Sedimentgesteins (Reading, 1986). Eine Verringerung dieser Porosität ist erst durch den Zerfall der LK in die Mineralgröße möglich. Dieser Zerfall wird für das größere Quarzmineral (~ 0.2 mm) ab einer Korngröße von 2 mm - 4 mm und für das kleinere Karbonatmineral (~ 0.05 mm) ab Korngrößen von 1 mm - 2 mm angegeben (Zeuner,

1909; Fezer, 1969). Die Porenradienverteilung aller LK ist ähnlich, die mittleren Porenradien liegen im unteren Mesoporenbereich. Eine Ausnahme bilden die grobkörnigen quarzitisches Sandsteine (BS, SS und HS_S und H) die auch Makrokapillaren aufwiesen.

Wichtig für die Beurteilung späterer Ergebnisse ist neben der Heterogenität des OM auch der Zusammenhang zwischen OM und Intrapartikelporosität. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob Poren und OM homogen im Korn verteilt sind und ob das gesamte OM über den Porenraum zugänglich ist.

Zur Diskussion dieser Frage ist zunächst die Quantifizierung des volumetrischen Anteils an OM aus dem Gehalt an C_{org} erforderlich. Nach Schwarzenbach et al. (1993) besteht 50% des OM aus C_{org} . Bei einer Dichte des OM von 1.0 g cm^{-3} läßt sich durch Verdopplung des bestimmten organischen Kohlenstoffgehalt das OM-Volumen berechnen. Ein Vergleich des OM-Volumen zum gemessenen Porenvolumen ist in Tab. 3.7 dargestellt. In den dunklen LK liegen die Volumenverhältnisse zwischen 0.25 und 1.28. Geringere Verhältnisse zeigen nur die hellen Sandsteinkomponenten (SS und HS_S). Die Isolierung des OM erlaubte auch die Bestimmung der OM-Partikelgrößen. Sie liegen zum Teil im Größenbereich ($20 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$) von Schluffpartikel und sind damit deutlich größer (Faktor 500 - 2500) als die bestimmten mittleren Porenradien der Lithokomponenten. Eine Verteilung des OM an den Porenwänden wie oft vereinfachend angenommen wird, ist damit für die meisten untersuchten Proben unrealistisch. Das OM hat in nahezu allen LK ein dem Porenvolumen vergleichbares Volumen liegt aber in der Regel partikulär, d.h. nicht als Porenfüllung vor.

Aufgrund der vergleichsweise geringen C_{org} -Gehalte stellt sich die Frage, wieviel OM-Partikel sich in einem Korn mit einem mittleren Durchmesser von z.B. 3 mm befinden. In Tab. 3.7 ist unter der Voraussetzung kugelliger OM-Partikel deren Anzahl in einem Korn für die Lithokomponenten berechnet. Die Partikel Anzahl pro Korn schwankt für die von Inertiniten dominierten Sandsteine und Karbonate (DS_S und DK_S) zwischen $1.8 \cdot 10^3 - 1.4 \cdot 10^4$ und für die von Algen, Pollen und amorphem OM geprägten LK (DK_H und MsK) zwischen $5.9 \cdot 10^5 - 3.7 \cdot 10^5$. Diese extrem hohe Partikel Anzahl läßt auf eine homogene Verteilung im Korn schließen.

Ähnliches gilt für die Porenanzahl im Korn ($3.5 \cdot 10^{13} - 1.9 \cdot 10^{15}$) die ebenfalls unter der Annahme einer kugeligen Porengeometrie errechnet wurde. Zur besseren Veranschaulichung wurde basierend auf dem mittleren Porendurchmesser und der Porenanzahl die Länge der Porenkugelkette im Korn in Kilometern errechnet. Mit ca. 460 km - 2300 km scheint eine Verbindung des OM über die Porosität durchaus wahrscheinlich.

Unter der Annahme, das gesamte OM liegt in Form von Faserkohlen vor, läßt sich ein maximales Mikroporenvolumen berechnen. Für Aktivkohle - hier als den Faserkohlen vergleichbar angenommen - sind Mikroporenanteile zwischen 15% - 30% bestimmt worden (Dullien, 1992). Bei einer Intrapartikelporosität von 0.5% ist bei einem C_{org} -Gehalt von 0.3 mg g^{-1} das Mikroporenvolumen damit kleiner als 10% der Intrapartikelporosität. Damit liegt es für die meisten LK unterhalb der Bestimmungsgrenze der Stickstoffmethode. Dies könnte erklären, warum sich nur für C_{org} -reiche Proben (DS_S und DK_S) Hinweise auf Mikroporen ergaben.

Tab. 3.7: Vergleich von IP- und OM-Volumen. Die Anzahl der OM-Partikel bzw. der Poren errechnet sich aus der Partikelgröße bzw. der mittleren Porengröße (d = Durchmesser), dem OM- bzw. dem IP-Volumen und der Fraktion an C_{org} im Korn. Aus der Anzahl der Poren und der mittleren Porengröße errechnet sich die Länge der Porenkette in Kilometern.

LK ¹	Vol. IP [cm ³ g ⁻¹]	Vol. OM [cm ³ g ⁻¹]	OM/IP [-]	POM d [μm]	OM-Partikel [Anzahl Korn ⁻¹]	Poren d [μm]	Poren [Anzahl Korn ⁻¹]	Länge [km Korn ⁻¹]
DS _S	0.0061	0.0016	0.26	40	1838	0.014	$1.6 \cdot 10^{14}$	2274
HS _S	0.0190	0.0006	0.03	30	1577	0.035	$3.5 \cdot 10^{13}$	1213
SS	0.0330	0.0005	0.01	20	4222	0.050	$1.9 \cdot 10^{13}$	960
DK _S	0.0012	0.0016	1.28	20	14798	0.014	$3.3 \cdot 10^{13}$	468
DK _H	0.0013	0.0008	0.63	10	59927	0.014	$3.4 \cdot 10^{13}$	482
MsK	0.0026	0.0006	0.25	5 ²	376012	0.014	$6.9 \cdot 10^{14}$	966
HK _S	0.0043	0.0005	0.11	15	10880	0.014	$1.1 \cdot 10^{14}$	1611

¹ bei einem mittleren Korndurchmesser von 3 mm wiegt ein Korn ca. 0.0385 g (Korndichte 2.72 g cm^{-3}). ² durch die kohlepetrographische Aufbereitung agglomeriert der amorphe Anteil des OM, dieses AOM liegt aber im Sediment in der Regel nicht partikulär vor, sondern ist in der Matrix dispers verteilt.

3.3 Laborversuche - Hydraulik

Die hydraulischen Kenngrößen Durchlässigkeit, Porosität und Dispersivität wurden an gestörten und ungestörten Lithofaziesproben über Säulenversuche im Labor bestimmt.

3.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Für die zu untersuchenden Lithofaziestypen wurden bei gleichem Versuchsaufbau unterschiedliche Säulendimensionen verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

Die ungestörten Proben wurden in Stahlsäulen im Gelände genommen und zwischen zwei Deckelplatten (Female Type End Fittings, Eigenbau) aus Messing eingesetzt.

Um bei gestörten Proben, vor allem für grobkörnige Sedimente, eine Umläufigkeit an der Säulenwand zu verhindern, wurde eine Säule mit Latex Innenhaut verwendet. Beim Einbau wurde die Säule von unten mit Wasser geflutet und gleichzeitig von oben befüllt. Die freie Wassersäule wurde dabei so klein wie möglich gehalten, um eine gravitative Korngrößen-separierung zu verhindern. Zusätzlich wurde das Material vorsichtig eingerüttelt, um einerseits eine homogene Säulenpackung zu erzielen und um andererseits Lufteinschlüsse zu vermeiden. In Abhängigkeit der eingebauten Korngröße wurde anschließend ein Druck von max. 4.5 bar zwischen der Säulenwand und der Latexhaut angelegt. Dies geschah manuell über ein Schlauchventil mittels einer Luftpumpe. Die resultierende Volumensänderung in der Säule wurde bei der gravimetrischen Porositätsbestimmung berücksichtigt.

Eine peristaltische Pumpe (Ismatec IPN) ermöglichte einen konstanten Fluß durch die Säulen. Über Kapillaren am Einlaß und Auslaß der Säulen wurde die Potentialdifferenz abgegriffen. Vor Versuchsbeginn wurden die Säulen durch Anlegen eines minimalen Druckgradienten mehrere Stunden mit deionisiertem und entgastem Wasser gespült und equilibriert. Über die Pumprate wurden anschließend unterschiedliche Gradienten vorgegeben und die Durchflußmenge pro Zeiteinheit gravimetrisch bestimmt. Ergab sich über drei Gradientenstufen eine lineare Zunahme der Durchflußmenge wurde im Anschluß an die k_f -Bestimmung ein Tracertest mit Natri-

umchlorid durchgeführt ($C_w = 1.0 \text{ g L}^{-1}$). Die Aufzeichnung der Durchbruchskurve erfolgte über eine on-line Messung der Eluatleitfähigkeit mit einem Datenlogger (Phytec PROcessor controlled mobile DATA aquisition system). In allen Versuchen war laminares Fließen gewährleistet. Die *Reynolds*-Zahlen lagen zwischen 0.02 und 10, und damit deutlich unterhalb des turbulenten Strömungsregimes welches durch *Reynolds*-Zahlen zwischen 300 - 1000 ausgewiesen ist (Dullien, 1992).

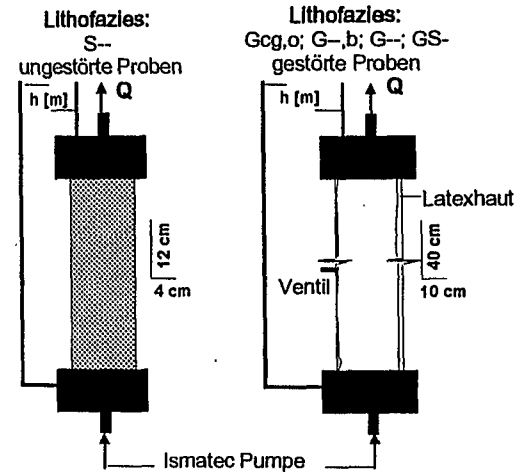


Abb. 3.8: Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen.

3.3.2 Auswertung der Tracerversuche

Der Transport eines konservativen Tracers kann mit Hilfe der Advektions-Dispersionsgleichung beschrieben werden (Gl. 2.9). Eine analytische Lösung dieser Gleichung geben Ogata und Banks (1961) bei den angegebenen Randbedingungen:

$$\frac{C}{C_0} = 0.5 \left[\frac{\operatorname{erf}\left(\frac{L - v_x t}{2\sqrt{D_l t}}\right) + \exp\left(\frac{v_x L}{D_l}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{L + v_x t}{2\sqrt{D_l t}}\right)} \right]$$

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= 0 \text{ für } x \geq 0, \\ C(0, t) &= C_0 \text{ für } t \geq 0, \\ C(\infty, t) &= 0 \text{ für } t \geq 0. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Damit läßt sich aus C/C_0 (dem Verhältnis der Auslaßkonzentration zur Einlaßkonzentration), der Säulenlänge L [cm], der Versuchszeit t [min] seit Eingabe des Tracers und der Abstandsgeschwindigkeit v_x [cm min^{-1}] der longitudinale Dispersionskoeffizient D_l [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] bestimmen.

Die Abstandsgeschwindigkeit v_x berechnet sich als:

$$v_x = \frac{Q}{nA} \text{ mit } n = \frac{Q t_{0.5}}{V} \quad (3.2)$$

wobei Q [ml min⁻¹] dem volumetrischen Fluß, A [cm²] und V [cm³] der Querschnittsfläche bzw. dem Säulenvolumen und $t_{0.5}$ der Zeit, bis das Konzentrationsverhältnis von Einlaß und Auslaß $C/C_0 = 0.5$ erreicht ist, entspricht. Diese Zeit legt den Austausch eines Porenvolumens fest.

Der longitudinale Dispersionskoeffizient kann im Säulenversuch auch aus der zeitlichen Verzögerung bis zum Erreichen der Konzentrationsverhältnisse $C/C_0 = 0.159$ und $C/C_0 = 0.841$ berechnen werden (Standardabweichung vom Mittelwert):

$$D_l = 0.25 \frac{(v_x (t_{0.841} - t_{0.159}))^2}{2 t_{0.500}} \quad (3.3)$$

Über den Dispersionskoeffizienten läßt sich dann die Dispersivität α bestimmen:

$$\alpha = D_l v_x \quad (3.4)$$

3.4 Laborversuche - Sorption

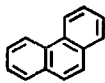
Die Versuche zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens der Proben wurden mit dem klassischen Batch- oder Schüttelversuch durchgeführt. Experimentell wurden so zum einen die Sorptionsisothermen mit pulverisiertem Material aufgenommen und damit die Sorptionskapazität der Proben bestimmt, und zum anderen die Sorptionskinetik an unterschiedlichen Korngrößen erstellt. Das Pulverisieren des Ausgangsmaterials führt, durch die Verkürzung der effektiven Diffusionsstrecken, zu einer schnelleren Sorptionskinetik und einem Erreichen des Gleichgewichtszustand selbst bei stark hydrophoben Schadstoffen innerhalb weniger Tage (Ball und Roberts, 1991a; Schüth, 1994).

3.4.1 Stoffauswahl

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gehören zu den ubiquitär in der Umwelt auftretenden Schadstoffen. Stellvertretend für die Gruppe der PAK wurde als chemische Sonde mit

Phenanthren (Phen) ein 3-Ringe PAK ausgewählt (Tab. 3.8). Aus Ergebnissen vorangegangener Arbeiten (Schüth, 1994; Pyka, 1994; Merkel, 1996) lassen sich die für Phen ermittelten Ergebnisse auch auf andere Vertreter dieser hydrophoben organischen Schadstoffklasse übertragen.

Tab. 3.8: Eigenschaften von Phenanthren

	C_w ¹ [mg L ⁻¹]	S_{oct} ² [mg L ⁻¹]	$\log K_{OW}$ ³ [-]	Molgew. [g mol ⁻¹]
	1.12	6.17	4.57	178

¹ Wasserlöslichkeit bzw. ² Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit bei 25°C (Schwarzenbach et al., 1993); ³ Okta-nol-Wasser Verteilungskoeffizient (Miller et al., 1985).

3.4.2 Aufbereitung und Dotierung des Versuchswassers

In den Versuchen wurde deionisiertes (Leitfähigkeit < 2 µs), gefiltertes (Celluloseacetatfilter mit einer Porenweite von 0.2 µm) und über C₁₈-Phase (Waters SEP-PAK) gereinigtes Wasser verwendet. Dem Versuchswasser wurde, um eine biologische Aktivität während der langen Versuchszeiträume zu verhindern, Natriumazid als Zellgift in einer Konzentration von 200 mg L⁻¹ zugesetzt. Phenanthren wurde in Methanol als hochkonzentrierte Stammlösung angesetzt und dem Versuchswasser in der erforderlichen Menge zugegeben. Die zugegebene Menge Methanol war in jedem Fall kleiner als 0.1% des Wasservolumens. In diesem Konzentrationsbereich kann ein Kosolventeffekt ausgeschlossen werden (Nkedi-Kizza et al., 1987).

3.4.3 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau und seine Durchführung erfolgte analog zu Schüth (1994) und wird deshalb hier nur kurz zusammengefaßt. Der Versuchsansatz basiert auf folgenden Grundlagen:

- Das Einwaage/Flüssigkeitsverhältnis hat keinen Einfluß auf den zu bestimmenden Verteilungskoeffizient (Ball, 1989).
- Eine Korrektur der Masse im Gasraum ist für die verwendete Stoffgruppe aufgrund eines sehr geringen Verteilungskoeffizienten in die Luft nicht nötig.
- Der Versuchsaufbau erlaubt die Probenahme aus einem Reaktionsgefäß über den gesamten Versuchszeitraum (Schüth, 1994).

Die Versuche wurden in 5 ml - 100 ml Gläsern mit Bördelkappen und teflonbeschichteten Septen durchgeführt. Alle Proben wurden dreifach angesetzt und während des Versuchszeitraumes bei 20°C im Dunklen gelagert. Referenzproben (Gläser ohne Feststoff) dienten über den gesamten Versuchszeitraum zur Kontrolle der Randbedingungen. Die trockene Probe (0.1 g - 60 g) wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt und zunächst mit Versuchswasser gesättigt. Danach wurde die Probe mit dem dotierten Versuchswasser überschichtet und sofort verdeckelt. Die Proben wurden anfangs täglich, nach einem Monat wöchentlich aufgeschüttelt. Zur Probenahme wurden die Gläser zunächst für 20 min bei 1500 U/min zentrifugiert, dann der Gefäßdeckel entfernt und mit Hilfe einer Pipette ein Aliquot (250 µl - 500 µl) zur Analyse entnommen. Danach wurde das Gefäß neu verdeckelt und bis zur nächsten Probenahme aufbewahrt. Für die Sorptionsisothermen wurde einmalig nach 10 Tagen eine Beprobung durchgeführt. Dieser Zeitraum erwies sich als ausreichend, um für pulverisierte Proben ein Sorptionsgleichgewicht zu erhalten (Schüth, 1994; Rügner et al., 1998). Die Beprobung der wäßrigen Phase der Gläser zur Sorptionskinetik erfolgte nach 1, 3, 7, 15, 30, 60, 150, 300, 550 und in einigen Fällen nach 800 und 1010 Tagen. Das Wasser/Feststoff Verhältnis wurde so gewählt, daß bei Versuchsende mindestens eine 50%-ige Konzentrationsabnahme in der Lösung erreicht war.

3.4.4 Auswertung der Batch-Versuche

Ziel der Batch-Versuche war es, die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Feststoff im Gleichgewicht (K_d^{eq}) und in Abhängigkeit der Zeit (K_d^{app}) zu ermitteln. Dazu wurde aus der Differenz der zugegebenen Konzentration C_{dot} [$\mu\text{g L}^{-1}$] - bestimmt über die Referenzgläser - und der gemessenen Konzentration C_w zum jeweiligen Zeitpunkt (t) [$\mu\text{g L}^{-1}$] die Konzentration von Phen im Feststoff $C_s(t)$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$] bestimmt:

$$\frac{C_s}{C_w} = K_d = \left(\frac{C_{dot}}{C_w} - 1 \right) \frac{V_w}{m_d} \quad (3.5)$$

V_w [L] und m_d [kg] sind das Volumen der wäßrigen Phase und die Masse der Probe. Solange kein Verteilungsgleichgewicht (K_d^{eq}) erreicht ist, wird der K_d als scheinbarer K_d^{app} bezeichnet.

Aufgrund der langen Versuchsdauer bis 1010 d kam der Messung der Referenzproben in den Kinetikversuchen besondere Bedeutung zu. Am Beispiel der Kinetikexperimente von Horkheim sind in Abb. 3.10 die Wiederfindungsraten der Referenzproben ($C_{dot}/C_{ref}(t)$) dargestellt. Die Schwankungen der Konzentrationen in den Referenzproben um ca. 10 % während der ersten 200 Tage liegen im Bereich der Meßgenauigkeit. In den weiteren 800 Tagen bis zum Versuchsende nimmt die Konzentration in den Referenzproben meßbar ab. Als Ursache wird eine Sorption des Schadstoffes im Teflondeckel der Bördelkappen angenommen. Die Abnahme ist abhängig von der Konzentration in der wäßrigen Phase und in den Referenzgläsern höher als in den Probegläsern (in denen die Phen Konzentration nach 400 Tagen in allen Fällen auf weniger als 20% der Eingangskonzentration gesunken sind). Der Einfluß dieser Systemsorption ist also für die Probegläser im Vergleich zu den Referenzgläsern deutlich geringer (Abb. 3.9).

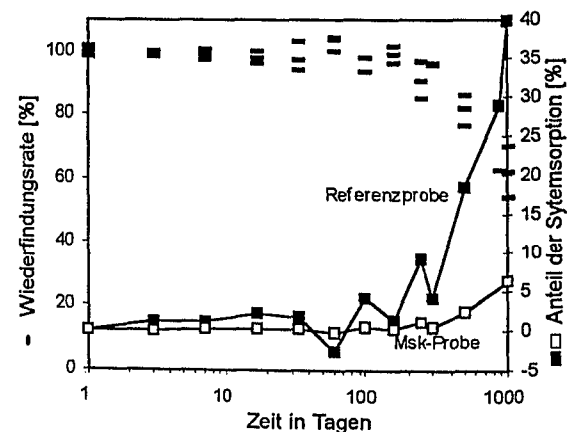


Abb. 3.9: Wiederfindungsraten in den Referenzproben über den gesamten Versuchszeitraum (Bsp. Horkheim). Die meßbare Abnahme in den Referenzgläsern nach 300 Tagen hat in den Probegläsern aufgrund deutlich niedrigerer Konzentrationen einen geringeren Einfluß (max. 6 % der sorbierten Masse).

Zur Berechnung der sorbierten Masse $C_s(t)$ zu jedem Zeitschritt wurde die Abnahme im Referenzglas folgendermaßen berücksichtigt:

$$C_s(t) = \frac{(C_{dot} - C_w(t) - K_{sys})V_w}{m_d} \quad (3.6)$$

$$\rightarrow K_{sys} = V_{ref} \left(\frac{C_{dot}}{C_{ref}(t)} - 1 \right)$$

Die Notwendigkeit dieser Korrektur wurde über die Extraktion des Feststoffes an ausgewählten Proben am Versuchsende bestätigt.

3.5 Laborversuche - Desorption

Im Anschluß an die Sorptionskinetikversuche wurden die Proben in Säulen eingebaut, eluiert und die ausgetragenen Schadstoffmassen quantifiziert. Das Desorptionsverhalten sollte die Frage klären, ob der Sorptionsprozeß vollständig reversibel und hysteresefrei ist.

3.5.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Säulenversuchsaufbau und dessen Durchführung zur Bestimmung der Desorptionskinetik sind ausführlich bei Merkel (1996) wiedergegeben und werden hier nur kurz zusammengefaßt.

Zunächst wurde das überstehende Wasser in den Probengläsern abdekantiert und der Feststoff in Stahlsäulen (1 cm x 10 cm) umgepackt. Anschließend wurden die Säulen über eine Pumpe mit Versuchswasser durchströmt. Die Fließgeschwindigkeit richtete sich nach der zu erwartenden Desorptionsfracht und lag zu Versuchsbeginn zwischen 100 ml h⁻¹ - 200 ml h⁻¹ und reduzierte sich auf 0.01 ml h⁻¹ bis Versuchsende. Damit konnte über die gesamte Desorptionszeit eine Konzentration im Porenraum der Säule unter 0.5 µg L⁻¹, d.h. eine Randkonzentration von $C_w \approx 0$, eingehalten werden. Am Säulenauslaß wurde das gesamte anfallende Eluat in Braunglasflaschen gesammelt, denen zuvor Cyclohexan zur Extraktion des desorbierten Phenanthrens zugegeben wurde. Nach einer Desorptionsphase von 90 Tagen bei 20°C wurde die Temperatur stufenweise erhöht (10 Tage bei 30°C, 40 Tage bei 40°C, 23 Tage bei 50°C, 20 Tage bei 70°C).

3.5.2 Auswertung der Säulenversuche

Anstelle der Ermittlung des zeitlich veränderlichen K_a^{app} wie in den Versuchen zur Sorptionskinetik, wurde bei den Desorptionsversuchen über einen bestimmten Zeitraum aus der desorbierten Schadstoffmasse $x_S(t)$ [µg], die Desorptionsrate F_{des} [µg kg⁻¹ t⁻¹] nach folgender Gleichung berechnet:

$$F_{des} = \frac{\Delta x_S(t)}{m_a} \frac{1}{\Delta t} \quad (3.7)$$

Graphisch dargestellt wird die Desorptionsrate gegen das arithmetische Mittel des Beprobungszeitraumes.

Aus den temperaturabhängigen Desorptionsfrachten wurden die Aktivierungsenergien nach Gl. 2.39 bestimmt.

3.6 Modellierung der Kinetikversuche

Die beiden Versuchsansätze (Sorptions- und Desorptionskinetik) unterscheiden sich nur durch die vorherrschenden Randbedingungen. Während sich bei der Sorptionskinetik die Konzentration in der wäßrigen Phase über die Zeit ändert (finites Bad), wird im Desorptionsversuch die Konzentration im Wasser als konstant niedrig angenommen (infinite Bad mit $C_w \approx 0$). Die Modellierung der Versuchsergebnisse beider Ansätze (unter der Voraussetzung eines Gleichgewichtes bei Desorptionsbeginn) basiert auf folgenden vereinfachenden Annahmen (Wu und Gschwend, 1979; Ball und Roberts, 1991b):

- Bei der Kinetik ist die molekulare Diffusion der kontrollierende Prozeß.
- Die Körner können als homogene, kugelige Aggregate mit einem Radius a [cm] betrachtet werden.
- Ein Konzentrationsgradient existiert nur in radialer Richtung zum bzw. vom Kornmittelpunkt.

Für die Modellierung von Sorptions- und Desorptionskinetik unter der Voraussetzung linearer Sorptionsisothermen stehen Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes in Radialkoordinaten (Gl. 2.36) für die oben genannten Randbedingungen zur Verfügung (Crank, 1975). Eine ausführliche Zusammenfassung analytischer Lösungen zur Modellierung der Diffusion in porösen Medien gibt Grathwohl (1998). Unter der Voraussetzung nichtlinearer Sorptionsisothermen ist der scheinbare Diffusionskoeffizient abhängig von der Konzentration des Schadstoffs in der wäßrigen Phase und eine numerische Lösung der Gl. 2.36 wird erforderlich.

Für die analytische Modellierung der Schadstoffaufnahme in Batchversuchen unter finiten Randbedingungen gilt (Crank, 1975):

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 \beta (\beta + 1)}{9 + 9 \beta + q_n^2 \beta^2} \exp \left[-q_n^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \quad (3.8)$$

$$\text{mit } \beta = \frac{x_{weq}}{x_{seq}}$$

$$q_n \text{ Lsg. } \neq 0 \text{ der Gl. } \tan(q_n) = \frac{3 q_n}{3 + \beta q_n^2}$$

wobei M_t [μg] und M_{eq} [μg] die sorbierte Masse zum Zeitpunkt t und im Gleichgewicht darstellen. β beschreibt das Verhältnis der Masse in der wäßrigen Phase x_{weq} [μg] zur sorbierten Masse x_{seq} [μg] im Gleichgewicht. Bei Kenntnis dieser Parameter läßt sich aus den Experimenten die Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 [s^{-1}] ermitteln. Als Radius a [cm] wird das geometrische Mittel der Korngrößen verwendet. Die Bestimmung des K_d^{app}/K_d^{eq} erfolgt über:

$$\frac{K_d^{app}}{K_d^{eq}} = \frac{\beta}{\frac{1 + \beta}{M_t / M_{eq}} - 1} \quad (3.9)$$

Für die Modellierung der experimentellen Daten ist im Rahmen einer Diplomarbeit ein finite-Differenzen-Modell zur retardierten Porendiffusion mit implizit/explicitem Lösungsverfahren nach Crank-Nicholson entwickelt worden (Jäger, 1997). Die Anpassung von Modell und Daten erfolgt über den Tortuositätsfaktor. Nach Gl. 2.34 läßt sich daraus dann ein mittlerer Diffusionskoeffizient und die durchschnittliche Diffusionsratenkonstante bestimmen. Neben der Modellierung einzelner Lithokomponenten erlaubt das Modell auch die Berechnung der Schadstoffsorption und -desorption in heterogenen Komponentengemischen (Kornfraktionen, Lithokomponenten).

Abb. 3.10 zeigt die Diskrepanz zwischen analytischer und numerischer Lösung für unterschiedlich nichtlineare Sorptionsisothermen.

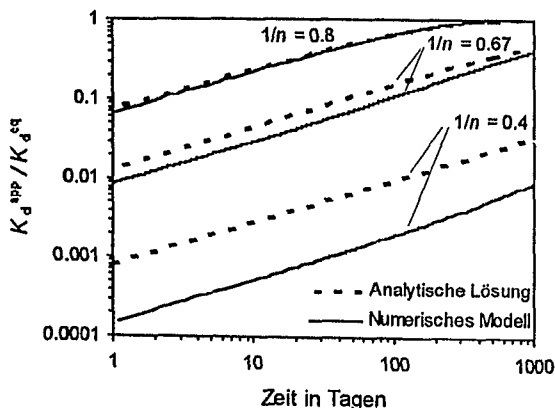


Abb. 3.10: Vergleich der numerischen und analytischen Lösung zur Schadstoffaufnahme ins Korn bei unterschiedlich nichtlinearen Sorptionsisothermen ($1/n$: 0.8; 0.67; 0.4).

Als Berechnungsgrundlage galten ein konstantes V_W/m_d Verhältnis, gleiche Kornradien, eine Ausgangskonzentration von $C_W = 500 \mu\text{g/L}$, ein Erreichen von $K_d/K_d^{eq} = 0.98$ zum selben Zeitpunkt und gleiche Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht. Die resultierenden D_a des analytischen Modells prognostizieren für $1/n < 1$ immer eine schnellere Schadstoffaufnahme ins Korn. Zu gravierenden Unterschieden in den Ergebnissen kommt es bei Freundlich-Exponenten < 0.6 .

Die Lösung für die Desorption im infiniten Bad (= Säule) aus einem Gleichgewichtszustand heraus lautet (Crank, 1979):

$$\frac{F_{des}}{M_{eq}} = 6 \frac{D_a}{a^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad (3.10)$$

Das verwendete numerische Modell (Jäger, 1997) ermöglichte es, auch bei nichtlinearen Sorptionsisothermen nach jeder beliebigen Sorptionszeit die Desorption auch mit unterschiedlichen Randbedingungen zu simulieren.

3.7 Probenaufbereitung und Analytik

Aufgrund unterschiedlicher Fragestellungen wurden verschiedene Aufbereitungsmethoden für Wasser- und Feststoffproben eingesetzt.

3.7.1 Aufbereitung von Wasserproben

Die Analytik der Wasserproben aus den Experimenten erfolgte über eine HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Aus den Batchexperimenten wurde ein Aliquot der wäßrigen Phase entnommen und mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Dem Cyclohexan war zuvor als interner Standard Naphthalin zugegeben worden.

Das in den Desorptionsversuchen anfallende Eluat wurde direkt in Cyclohexan aufgefangen. Aufgrund der langen Versuchszeiträume wurde hier Fluoren als interner Standard verwendet, da es im Vergleich zu Naphthalin eine geringere Flüchtigkeit aufweist. Bei fortschreitender Versuchsdauer wurde das Cyclohexan vor der Analytik mit Stickstoff eingengt, um eine Aufkonzentrierung von Phenanthren und damit eine bessere Nachweisbarkeit zu erreichen.

Die quantitative Analyse der Stoffe (Phenanthren und interner Standard) erfolgte nach chromatographischer Trennung. In Tab. 3.9 sind die Geräte- und Meßbedingungen zusammengefaßt. Dabei wurde das Cyclohexan über ein Probenventil (Rheodyne, Six-Port, 20 µl Probenschleife) mit dem Flußmittel (Acetonitril/Wasser oder Methanol/Wasser, isokratisch) über zwei Pumpen (Waters 501, HPLC Pumpen) auf eine Trennsäule (Grom PAH, 250 mm x 4 mm, 5µm) aufgebracht. Ein für Naphthalin (278/324) und für Phenanthren und Fluoren (249/345) sensitives Wellenlängenpaar ermöglicht die einfache Detektion der verwendeten Stoffe mit einem Fluoreszenzdetektor (Perkin Elmer LS3B).

Tab. 3.9: Analysengeräte und -bedingungen HPLC.

Pumpen	Waters 501 HPLC Pumpen	
Detektor	Perkin Elmer LS3B Fluoreszenzdetektor	
Probenventil	Rheodyne Six-Port, 20µl Probenschleife	
Trennsäule	Grom PAH, 250mm x 4mm, 5µm	
A/D Wandler	Waters System Interface Modul (SIM)	
Software	Waters 'Maxima'	
Flußmittel	Acetonitril oder Methanol / Wasser, isokratisch mit unterschiedlichen Anteilen	
Wellenlängen (nm)	Anregung	Emission
Naphthalin	278	324
Fluoren	249	345
Phenanthren	249	345

Die aufgenommenen Daten wurden über einen AD-Wandler (Waters System Interface Modul 8SIM) dem PC zugeleitet. Das Softwarepaket Waters Maxima ermöglichte die Quantifizierung der Massen über die Integration der Peakflächen.

3.7.2 Aufbereitung von Feststoffproben

Zur Ermittlung von vollständigen Massenbilanzen wurden am Ende der Versuchsreihen die Feststoffprobe extrahiert. Dazu wurden verschie-

dene Extraktionsmethoden, kaltes Methanol, SFE Extraktion (supercritical fluid extraction, HP 7680 T) und heißes Methanol getestet.

Im kalten Methanol zeigte es sich, daß die Desorptionskinetik zum Teil nach 30 Tagen noch nicht abgeschlossen war. Die Extraktion der Probe mit der SFE bei 80°C erbrachte Wiederfindungsraten von < 50%. Die Zugabe von Methanol zur Lösungsverbesserung brachte keine signifikante Änderung der Wiederfindungsraten. Erst eine Temperaturerhöhung auf 150°C verbesserte die Wiederfindung auf 70% - 100%. Langenfeld et al. (1995) geben die Temperatur als die bestimmende Größe bei der SFE an. Allerdings sind die Extraktionsgefäße bei einer Betriebstemperatur von 150°C nur einmalig verwendbar. Eine deutlich höhere Extraktionsausbeute (allerdings von Phthalaten) wurde auch für pulverisiertes Material gefunden (Schiedek, 1997).

In dieser Arbeit wurden die besten Ergebnisse mit heißer Methanol-Extraktion erzielt (Ball et al., 1997). Dazu wurde zunächst die wäßrige Phase abdekantiert und dem Feststoff Methanol (0.5 ml - 5 ml) zugegeben. Der verbleibende Anteil der wäßrigen Phase als auch des Methanols wurden gravimetrisch bestimmt. Die verschlossenen Probengläser wurden anschließend im Trockenschrank bei maximal 60°C über 4 Tage inkubiert. Eine Verflüchtigung von Methanol wurde nicht beobachtet. Das Wasser/Methanolgemisch konnte direkt in der HPLC analysiert werden. Die Quantifizierung erfolgte über externe Standards.

Aufgrund der einfacheren Handhabung (im Vergleich zur SFE) und der kürzeren Extraktionszeit (im Vergleich zum kalten Methanol) wurde der heißen Methanol-Extraktion der Vorzug gegeben.

4. Ergebnisse

4.1 Lithofaziesverteilung

Die beiden untersuchten Aufschlüsse im Singener Becken sind von Deltaforesets dominiert. Die fluviatilen topsets und die flach einfallenden bottomsets weisen sie als Gilbert-Typ Deltas aus (Nemec, 1990a). Die vertikalen Profile entlang der Aufschlußwände (Abb. 4.1 und Abb. 4.2) zeigen die Lithofazies-Abfolge als eine Stapelung von fining-upward Zyklen. Ein vollständiger Zyklus besteht aus einem basalen Bimodalkies (Gc-,b; cGc-,b; Gm-,b; cGm-,b). Darüber folgt ein matrixfreier normal gradiertes Rollkies (Gcg,o; cGcg,o; sGcg,o) der in einen sandigen Kies (Gc-; SG--;) übergeht. Der Zyklus endet mit der Sedimentation von in der Regel horizontal geschichtetem Sand (S--). Wie aus Abb. 4.1 (mitte) ersichtlich, verringert sich die maximale Korngröße im Zyklus kontinuierlich (vgl. Sieblinien der Lithofazies, Abb. 3.3). In der Abfolge häufiger überliefert ist die Aufarbeitung der gesamten Sandfazies in den Bimodalkies des darüberfolgenden Zyklus. Erosive Schichtflächen innerhalb der Lithofazies - erkennbar durch einen Korngrößenwechsel - zeigen eine insgesamt geringe Überlieferungswahrscheinlichkeit der Sedimente.

Eine pulsartige Sedimentation und die daraus resultierende turbiditische Abfolge ist in Delta-Sedimenten häufig anzutreffen (Lowe, 1982; Pugin, 1989; Prior und Bornhold, 1990). Allerdings liegt das Korngrößenspektrum in den meisten Fällen im Grobsand- bis Schluffbereich. Für die Sedimentation kiesiger Komponenten - wie sie hier auftreten - werden mass flow und grain flow Prozesse zur Erklärung herangezogen (Nemec, 1990b; Postma, 1990). Die Entstehung völlig matrixfreier Kiese (Gcg,o) durch diese Transportprozesse auf den relativ kurzen Entfernungen eines Deltaslopes ist jedoch unklar. Martini (1990) schlägt daher den Eintrag von gewaschenen Kiesen aus dem fluviatilen System für die von ihm bearbeiteten glazialen Fan-Deltas in Ontario vor. Als Erkennungsmerkmale gibt er eine inverse Gradierung und ein coarsening hangabwärts an. Eine Zunahme der Korngrößen hangabwärts wurde in den hier untersuchten Aufschlüssen zwar beobachtet, nie jedoch ein coarsening-upward gefunden.

Zur Entstehung von Bimodal/Rollkies Wechselagerungen (gravel-couplets) in fluviatilen Sedimenten gibt es in der Literatur mehrere Erklärungsansätze. Steel und Thomson (1983)

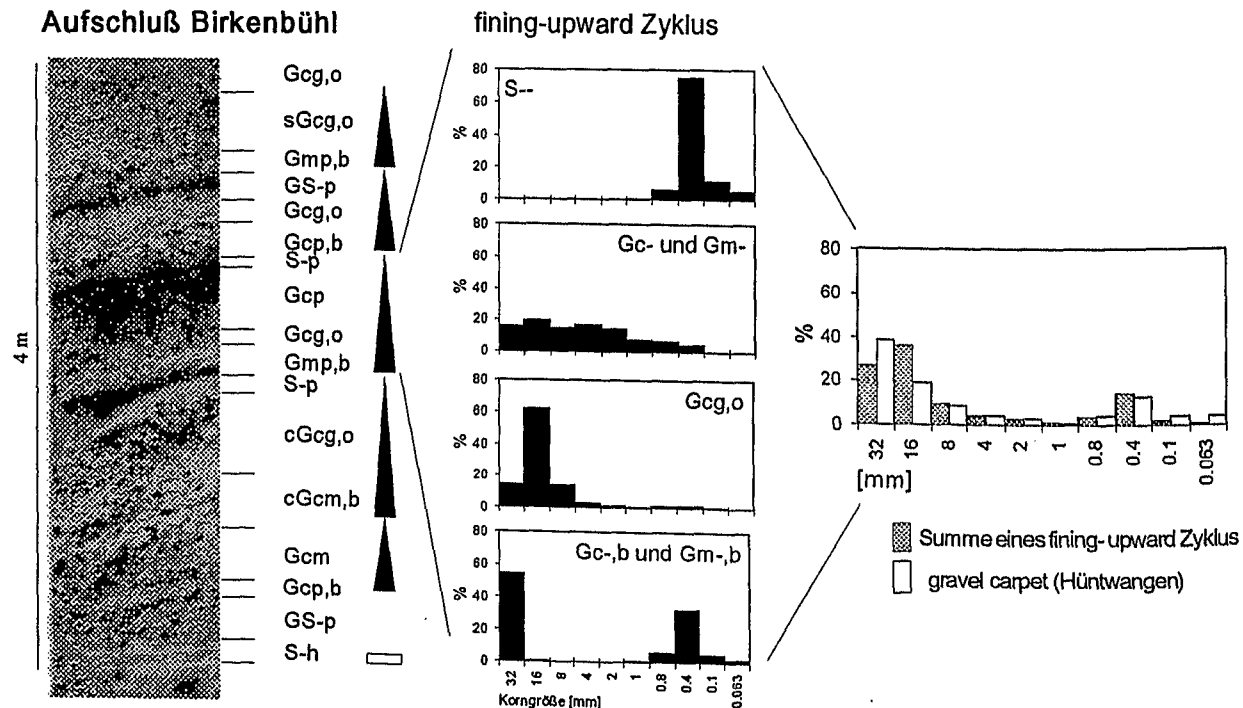


Abb. 4.1: Die Lithofaziesverteilung am Beispiel eines vertikalen Profils im Aufschluß Birkenbühl. Die Deltaforesets sind von turbiditischen Abfolgen geprägt (fining-upward Zyklen). Die maximalen Korngrößen werden im Bimodalkies erreicht. Die Addition der Kornverteilung der Lithofazies eines Zyklus ergibt eine Kornhäufigkeitsverteilung vergleichbar der, wie sie von Huggenberger et al. (1992) für gravel carpets in einem braided-river System gefunden wurde. Das Kieskornmischungssepariert sich an der Deltastufe und führt zur Bildung der unterschiedlichen Lithofaziestypen in den fining-upward Zyklen.

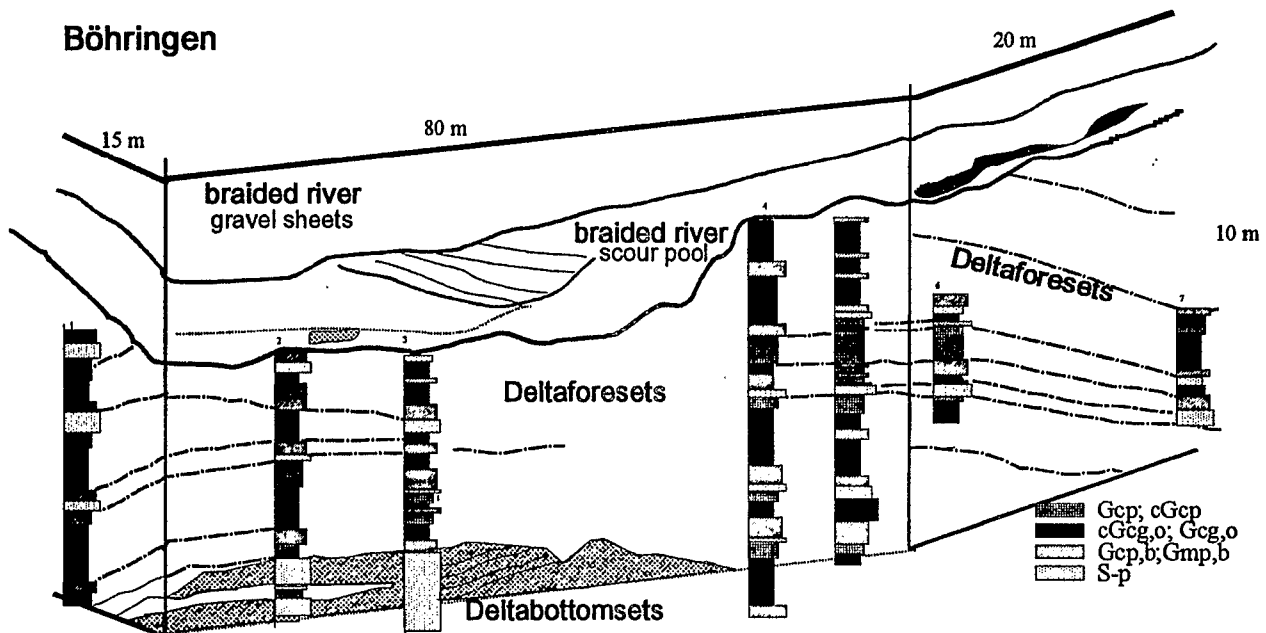


Abb. 4.2: Im Aufschluß Böhlingen aufgenommene vertikale Profile über die gesamte Mächtigkeit des aufgeschlossenen Deltas. Die Profile dienen zur Erhebung der Mächtigkeitsverteilung der Lithofazies im Delta. Dominiert werden die fining-upward Zyklen von matrixfreien Rollkiesen (cGcg,o; Gcg,o).

gehen von einer Sedimentation der Rollkiese bei nachlassender Strömungsenergie aus. Eine Sortierung der Kiesfraktion muß aber vorher stattgefunden haben. Im Strömungskanal wurde diese Separation eines bimodalen Ausgangssedimentes in einzelne Korngrößen an einer negativen Stufe beobachtet (Carling und Glaister, 1987; Carling, 1990). Dabei wurde der Sandanteil an der Stufe in Suspension gehalten, während die Kiesfraktion (8 mm - 28 mm) den Hang hinunter rollte. Durch den entstehenden Rückstrom unterhalb der Stufe kam es dort unter turbulenter Strömung zum Eintrag von Sand in die Kiesfraktion. Siegenthaler und Huggenberger (1993) stellten heraus, daß innerhalb der fluviatil entstandenen Bimodalkiese die Matrix von einem sehr enggestuften Mittelsand gebildet wird. In den hier untersuchten Aufschlüssen wurden vereinzelt auch Bimodalkiese mit toniger Matrix gefunden.

Die Separation eines bedload Sediments ist an der tiefen negative Stufe im Übergang vom fluviatilen System zum Delta grundsätzlich gegeben. Aufgrund der starken vertikalen Fließkomponente bleibt die Sandfraktion in Suspension, während sich die Kiesfracht entsprechend der Schwerkraft hangabwärts bewegt. Um aus dieser Kiesfracht eine gradierte Abfolge zu erhalten, muß der übriggebliebene Sedimentstrom eine hohe Dichte und eine hohe Fließgeschwindigkeit beibehalten haben. Nur dann separieren sich die größeren Klaster nach unten und die feineren nach oben. Aus der Suspension

wird dann bei nachlassendem Sedimenteintrag Feinkorn darüber abgelagert. Aus der Abfolge und Mächtigkeit eines Kies-Turbidit läßt sich deshalb auch das fluviatile Ausgangsmaterial bestimmen. In Abb. 4.1 (rechts) ist dies anhand der Kornhäufigkeitsverteilung eines Zyklus dargestellt. Die resultierende Kornzusammensetzung ist denen Brauner Kiese, die als gravel carpets von Siegenthaler und Huggenberger (1993) in fluviatilen Rheinkiesen gefunden wurden, vergleichbar.

Innerhalb des untersuchten Deltas in Böhlingen (Abb. 4.2) kommt es zunächst vertikal zu einer Zunahme der maximalen Korngröße im Bimodalkies, die dann aber wieder abnimmt. Nach Heinz (1990) lassen sich über die Entwicklung der maximalen Korngröße Aufschlüsse fluviatiler Sedimente über mehrere Kilometer horizontal korrelieren. Gleichzeitig wird von einer Korrelation zwischen der maximalen Korngröße in glaziofluviatilen Sedimenten und der relativen Entfernung zum ursprünglichen Eisrand ausgegangen.

4.1.1 Statistische Beschreibung der Lithofazies

Anhand der vertikalen Profile wurde die Mächtigkeits- und Häufigkeitsverteilung der Lithofaziestypen untersucht. In Abb. 4.3 - 4.6 sind die Ergebnisse dargestellt.

Der Anteil des Faziestyp S-- ist im aufgeschlossenen Deltaabschnitt mit 9% insgesamt gering. Mächtigkeiten zwischen 1 cm - 10 cm und 20 cm - 30 cm sind in den Sandlagen häufig (Abb. 4.3). Eine Aufarbeitung der Sandfazies innerhalb des Bimodalkies wurde in den Deltaforesets oft beobachtet.

Der Gesamtanteil an Sandkornfraktionen im Delta beinhaltet neben dem Faziestyp auch den Sandanteil der im Bimodalkies sedimentiert wurde. Bei durchschnittlich 40% Sand im Bimodalkies erhöht sich der Kornanteil < 2 mm in den untersuchten Aufschlüssen auf 19%.

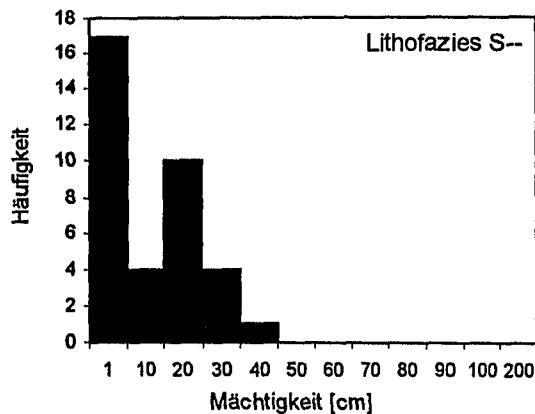


Abb. 4.3: Mächtigkeitsverteilung des Lithofaziestyp Sand.

Die Entstehung einer Bimodallage ist nur bei vorangegangener Bildung einer Sandfazies möglich. Im Bimodalkies sind Mächtigkeiten zwischen 10 cm - 40 cm häufig (Abb. 4.4). Die eingetragene Korngröße liegt im Grobkies- und Steinebereich. Die Mächtigkeit des G--,b liegt damit im Bereich der 2 - 3-fachen Korngröße, die in die Sandfazies eingearbeitet wird. Dieser Faziestyp ist im Delta mit 27% repräsentiert. Die Mächtigkeiten in den Fazies S-- und G--,b sind annähernd lognormal verteilt.

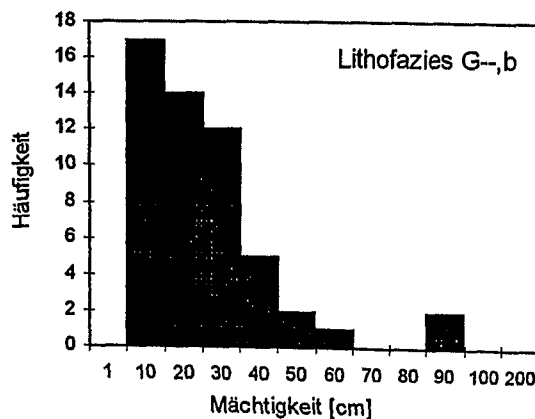


Abb. 4.4: Mächtigkeitsverteilung des Lithofaziestyp G--,b (Bimodalkies).

Im Lithofaziestyp Gc_{g,o} (matrixfreier Rollkies) sind die Mächtigkeiten zwischen 10 cm - 200 cm

gleich verteilt (Abb. 4.5). Diese Mächtigkeiten können entweder durch Einzelereignisse entstanden sein, oder auch das Ergebnis schnell aufeinanderfolgender Schüttungsprozesse sein. Im Aufschluß ist dies durch eine Änderung der Korngröße in der LF gekennzeichnet. Mit 50% sind die Gc_{g,o} die dominierende Fazies in den Deltaforesets.

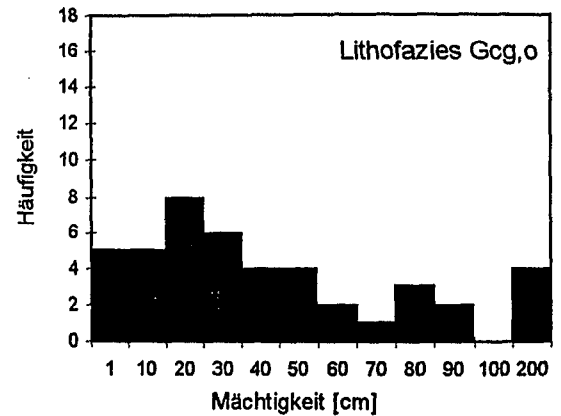


Abb. 4.5: Mächtigkeitsverteilung des Lithofaziestyp Gc_{g,o} (Rollkies).

Der Faziestyp G-- (Kies) tritt am häufigsten in Mächtigkeiten zwischen 1 cm - 10 cm auf. Mächtigkeiten zwischen 10 cm - 40 cm sind gleich verteilt (Abb. 4.6). Mit einem Anteil von 14% ist diese Fazies in den Aufschlüssen untergeordnet zu finden.

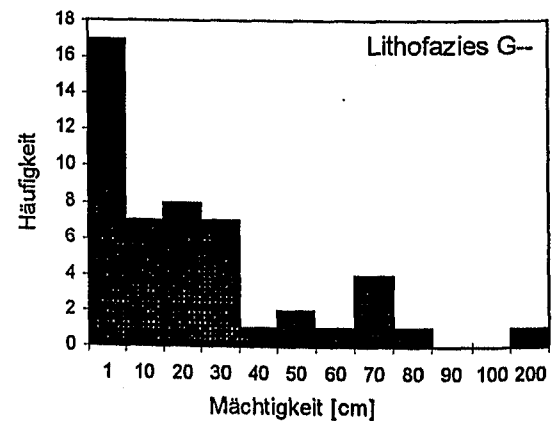


Abb. 4.6: Mächtigkeitsverteilung des Lithofaziestyp G-- (Kies).

Die laterale Ausdehnung der einzelnen Lithofaziestypen in den Deltaforesets läßt sich aufgrund der vorgegebenen Aufschlußgröße schlecht festlegen. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, lassen sich einzelne Fazies zwischen 20 m - 60 m weit verfolgen. Innerhalb dieser Ausdehnung verändert sich die Faziesmächtigkeit zum Teil erheblich.

Die dreidimensionale Ausdehnung des Deltas wurde über rasterförmig angelegte Georadarprofile erkundet (Asprion, 1998).

4.1.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die hier vorgestellte turbiditische Lithofazies-Abfolge und deren Verteilung ist standort-spezifisch für die Aufschlüsse in Böhringen und Birkenbühl. Eine Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf andere fluvioglazial entstandene Deltas ist schwierig, da der Sedimenteintrag und die Hangneigung über den Sedimentationsprozeß entscheiden. Die Lage im Delta ist deshalb von Bedeutung. So teilten Prior und Bornhold (1990) die Entstehung eines Deltas in vier Stufen ein. Bei zunächst hohem Relief dominieren debris flows als avalanching. Mit dem Abflachen des Deltahanges werden inertia flow und feinkörnige Turbidite sedimentiert. Nur direkt an der Deltafront kommt es zur Ablagerung von grobkörnigem Material. Im letzten Stadium verringert sich das Korngrößenspektrum weiter und es sedimentieren Schluff und Ton aus der Wassersäule. Auch Massari und Parea (1990) stellten heraus, daß normal gradierte matrixfreie Kiese (Gcg,o) nur in hohem Strömungsregime und bei geringer Gravitationsenergie, also am oberen Deltahang, gebildet werden können. Für die aufgeschlossenen Deltaforesets von Böhringen und Birkenbühl wird deshalb von einer proximalen Lage im Delta ausgegangen. Grundsätzlich sollte sich hangabwärts der Sand- und Schluffanteil erhöhen.

Die Lithofaziesverteilung in Lockergesteins-aquiferen ist bei der Betrachtung von Strömungs- und Transportprozessen wichtig. Die hier (für Deltaforesets) erhobenen Daten werden deshalb den Lithofaziesverteilungen in braided-river Sedimenten aus dem selben Ablagerungsraum (Klingbeil, 1998) und in Hüntwangen (Jussel, 1992) gegenübergestellt (Tab. 4.1).

Der Vergleich zeigt, daß die Lithofaziesverteilung im Delta von Gcg,o und G--,b dominiert ist, beide Fazies sind aber im fluviatilen System nur sehr untergeordnet zu finden. Die Mächtigkeit dieser Fazies ist mit wenigen Zentimetern in den braided-river Sedimenten von Hüntwangen auch deutlich geringer (Jussel, 1992). Ausschlaggebend für ihre Entstehung ist die Notwendigkeit der Separation des Sedimentstroms an einer

negativen Stufe. Wie häufig und wie tief diese negativen Stufen im fluviatilen System sind, ist von der Morphologie und dem Abfuß als der erosiven Kraft abhängig.

Ein Äquivalent zu der hier beschriebenen Kiesfazies (G--) ist der von Huggenberger et al. (1988) als Grauer Kies bezeichnete Faziestyp. Mit 13.2% in Hüntwangen ist dieser Anteil dem des Singener Deltas mit 14% sehr ähnlich. Die braided-river Sedimente werden eindeutig von einem weitgestuften schlecht sortierten Kies mit hohem Feinanteil (Brauner Kies, GS--) dominiert, der sich im Delta nicht findet. Dieser Faziestyp wird vermutlich an der Deltastufe in die Einzelfractionen separiert. Vergleichbare statistische Parameter ergaben sich nur für den Faziestyp S--. Von Jussel (1992) wurde ein Anteil von 8.8% bei Mächtigkeiten zwischen 5 cm - 20 cm für den Aufschluß in Hüntwangen angegeben. Aus Provenienz-Studien in Kalabrien in denen die Sedimentzusammensetzung vom alluvialen Fächer über den fluviatilen Transport bis hin zum marinen Ablagerungsraum bestimmt wurde, zeigte sich die Zunahme des Sandanteils mit dem Transportweg (Ibbeken und Schleyer, 1991). Alle hier beschriebenen und untersuchten Standorte liegen nur wenige km von glazialen Sedimenten (Tilliten) entfernt, das heißt kurze Transportwege könnten die Ursache für vergleichbare aber geringe Sandanteile in den Ablagerungsräumen sein.

Die Lithofaziesverteilung der braided-river Sedimente in beiden Untersuchungsgebieten (Singen und Hüntwangen) sind ähnlich (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Lithofaziesanteile (Flächenanteile) in fluviatilen Ablagerungen der Würmeiszeit. Alle Standorte sind nach Literaturangaben eisrandnah gelegen.

Lithofazies	Singen Delta	Singen ¹ braided-river	Hüntwangen ² braided- river
Gc-,b; Gm-,b	0.27	0.03	0.08
Gcg,o	0.50	0.02	0.03
Gc-, Gm- ³	0.14	0.22	0.13
S--	0.09	0.12	0.08
Silt/Ton	0.0	0.0	0.04
fGcm; Gmm ⁴	0.0	0.57	0.24

¹ über die fotografische Auswertung von Aufschlußbildern ermittelt (Klingbeil, 1998), ² Jussel, (1992) ³ von Jussel, (1992) als Grauer Kies ⁴ und als Brauner Kies bezeichnet.

4.2 Petrographische Zusammensetzung

Die petrographische Zusammensetzung der Sedimente wird durch das Liefergebiet (d.h. die lithologische Zusammensetzung der alluvialen Schotterfächer), der dort vorherrschende Korngrößenverteilung und den Transport bestimmt (z.B. Critelli et al. 1997).

Die unterschiedenen Lithofaziestypen weisen in den gleichen Kornfraktionen keine petrographischen Unterschiede auf. Die Ablagerungsbedingungen, die im wesentlichen durch das Strömungsregime geprägt sind, haben demnach keinen signifikanten Einfluß auf die Sedimentation unterschiedlicher Gesteinslithologien. Im Anhang (Tab. A2) ist die petrographische Zusammensetzung aller Lithofaziestypen zusammengefaßt. Die Ergebnisse aus der Lithokomponenten-Trennung werden im folgenden Kapitel dargestellt.

4.2.1 Singen und Hüntwangen

In beiden untersuchten Standorten (Birkenbühl und Böhringen) wurde die petrographische Zusammensetzung bestimmt. Die erhaltenen Verteilungsmuster waren aber nahezu identisch, was bei einer Ablagerung aus dem gleichen Liefergebiet in den gleichen Sedimentationsraum auch zu erwarten ist. Die beiden Standorte werden deshalb im folgenden unter „Singen“ beschrieben.

Die Verteilung der LK ist im Korngrößenbereich von 2 mm - 16 mm sehr ähnlich. Die dunklen Lithokomponenten (DK_s, DS_s) tragen zu 40%, die hellen Lithokomponenten zu 15% - 17% an der Zusammensetzung bei. Der Anteil der metamorphen und magmatischen Fragmente (Met) ist mit 25% - 30% vergleichsweise hoch.

Vernachlässigbar in diesen Korngrößen ist mit < 10% der Anteil von Qz, Fds. Im Grobsand (1 mm - 2 mm) erhöht sich der Anteil dieser Monominerale, was zu einer anteiligen Abreicherung aller anderen LK führt. Dieser Anstieg läßt sich auf den Zerfall von Sandsteinen, Graniten und Gneisen zurückführen. Die petrographische Zusammensetzung der Kornfraktion > 16 mm gilt nach Ibbeken und Schleyer (1991) als vergleichbar der des Liefergebietes. In Singen wird sie von DK und DS dominiert.

Grundsätzlich ähnliche Beobachtungen zur Abhängigkeit der petrographischen Zusammensetzung von der Korngröße lassen sich in Hüntwangen machen. Die Zusammensetzung der Korngrößen 2 mm - 16 mm ist sehr ähnlich und auch der Anteil von Qz, Fds nimmt im Grobsand zu. Das Verteilungsmuster der LK ist jedoch deutlich zu unterscheiden. Zwar zeigen die Sedimente vergleichbare Anteile an dunklen Lithokomponenten, der Anteil von HK und HS ist jedoch höher (35%). Alle Lithofaziestypen zeigen in den Kiesfraktionen eine Dominanz der Sedimentgesteine gegenüber max. 16% an magmatischen und metamorphen Fragmenten.

Die gleiche Sedimentherkunft beider Standorte (alpidisches glaziales Einzugsgebiet) läßt vergleichbare Lithokomponenten erwarten. Die deutlich andere LK-Zusammensetzung der Fazies liegt in den unterschiedlichen Loben des würmzeitlichen Gletschers begründet. Während durch das Walensee/Linth Tal ca. 30% des Rheingletschers Richtung Zürich abfließen, bewegte sich der Hauptanteil des Eises über das vordere Rheintal ins Argental, Schussental und Richtung Singen (Hantke, 1980). Vom Linth-Lobus wurde im Vergleich zu den anderen Loben mehr tertiärer Untergrund bedeckt und die tertiären LK-Anteile in den HS_H und HK_H sind deshalb höher (vergl. Abb. 3.1).

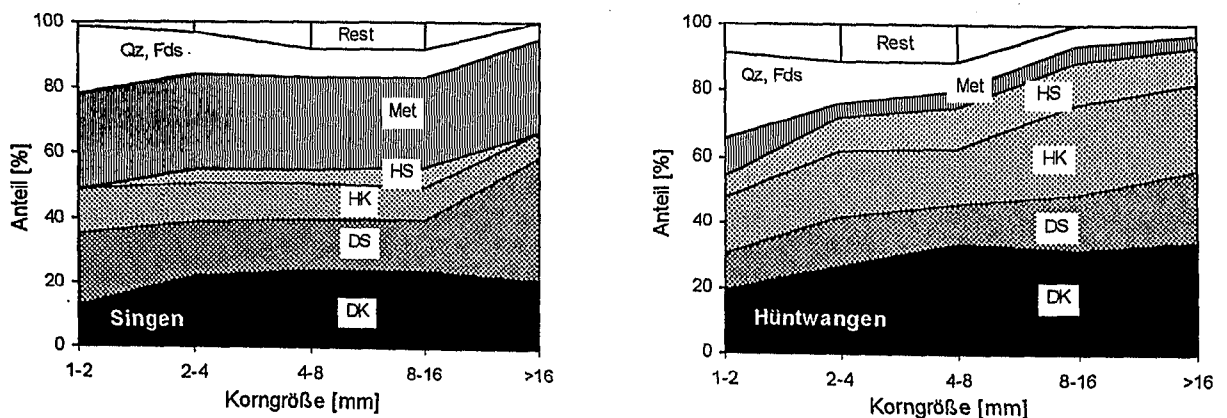


Abb. 4.7: Die petrographische Zusammensetzung der alpin beeinflussten Sedimente am Beispiel der Lithofazies Gcm. Links: Singen; Rechts: Hüntwangen. Die Zusammensetzung aller Lithofazies ist im Anhang zusammengefaßt.

4.2.2 Horkheim

Die Proben aus dem Testfeld Horkheimer-Insel im Neckartal sind durch ein völlig anderes Liefergebiet geprägt. Die Daten wurden im Rahmen einer Diplomarbeit erhoben und werden hier nur zusammengefaßt (Terton, 1994). Der Neckar entspringt im Schwarzwald und bringt von dort Anteile des Buntsandsteins mit. Der Zerfall dieses sehr grobkörnigen BS bestimmt den Anstieg der Quarzminerale im Feinkies und Grobsand. Aus dem Schichtstufenland folgt dann der Eintrag des Muschelkalks (MsK) und der triassischen Sandsteine (SS). Die Karbonate der Juraformation kommen auf diesem Weg als letzte LK zum Eintrag, ihr Anteil im Kies bis 16 mm ist in Horkheim sehr hoch (50% - 70%).

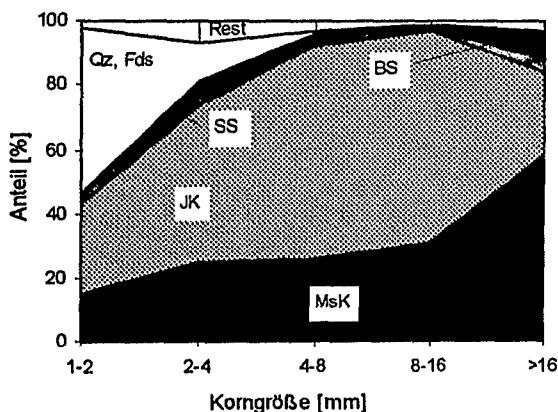


Abb. 4.8: Petrographische Zusammensetzung der Neckarkiese bei Horkheim (Terton, 1994).

Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Sedimenten alpiner Herkunft zeigt die Feinkies- und Grobsandfraktion deutlich höhere Anteile an Qz, Fds (> 50%). Eine Zunahme dieser verwitterungsresistenten Fraktion ergibt sich durch den Transport (Müller, 1964).

4.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die petrographische Zusammensetzung einer Sandfraktion unterscheidet sich deutlich von der einer Kiesfraktion. In Abhängigkeit der Mineral Korngrößen die ein Sediment aufbauen, verlieren die Lithokomponenten ab einer bestimmten Größe ihr Gefüge und zerfallen in ihren Mineralbestand. Für quarzitisches Sandsteine beginnt dieser Zerfall bei Korngrößen von 2 mm - 4 mm, für Karbonatgesteine ab 1 mm - 2 mm (Zeuner, 1909). Die Quarzminerale reichern sich deshalb in der Mittelsandfraktion und die Karbonatminerale im Grobschluff an. Der Kornanteil

zwischen 1 mm - 4 mm in den Sedimenten ist aus diesem Grund klein. Auskunft über die Genese der Sandfraktion gibt das Schwermineralspektrum (Boenigk, 1987; Ibbeken und Schleyer, 1992). Für die hier zu untersuchende Problematik bringt dieser Ansatz allerdings keinen Nutzen. In den Sand- und Schlufffraktionen wurden statt dessen der $CaCO_3$ - und C_{org} -Gehalt untersucht. Abb. 4.9 zeigt die beiden Parameter in Abhängigkeit der Korngröße.

Für die Kornfraktionen > 2 mm errechnen sich die Parameter aus den Werten der Lithokomponenten (DK, DS, HK, HS, Met, Qz, Fds, MsK, JK, BS, SS) und deren Anteilen in den jeweiligen Kornfraktionen. Die höheren Anteile der Sedimentgesteine in den Kiesfraktionen im Gegensatz zu den Sandfraktionen schlagen sich in deutlich höheren $CaCO_3$ - und C_{org} -Gehalten in allen Standorten nieder. Der höhere Anteil an Met in Singen führen im Vergleich zu Hüntwangen zu geringen Werten an $CaCO_3$ - und C_{org} .

Für die Kornfraktion 1 mm - 2 mm wurden die Gehalte sowohl berechnet als auch gemessen. Die Abweichung der Ergebnisse liegt für den Kalkgehalt in einem Fehlerbereich von < 5% und < 10% für den C_{org} -Gehalt. Auffallend war eine deutliche Zunahme an C_{org} -Gehalt in der Grob- und Mittelsandfraktion von Singen. In den Lithofaziestypen S-- und G--,b wurden Kohlepartikel (Koh) vom nahe gelegenen Schiener Berg gefunden. Noch Anfang des Jahrhunderts wurde das dortige Braunkohlevorkommen wirtschaftlich genutzt (Pietsch, 1925; Schreiner, 1992). Der Koh-Anteil in den Sandfraktionen variiert stark, bei einem C_{org} -Gehalt von 40% dieser Lithokomponente sind jedoch auch geringe Anteile noch deutlich meßbar. In den Mittelsandfraktionen wurde ein Minimum an $CaCO_3$ in allen Standorten ermittelt. Anhand einzelner Dünn- schliffpräparate konnte die Anreicherung von Quarzmineralen in diesen Kornfraktionen bestätigt werden (Lösch, 1997).

In den Kornfraktionen < 0.063 mm (Ton und Schluff) erhöhte sich sowohl der $CaCO_3$ - als auch der C_{org} -Gehalt an allen Standorten. Der Anstieg im Kalkgehalt läßt sich aus dem Zerfall der karbonatischen Komponenten erklären. Grundsätzlich ist jedoch auch eine Mineralfällung (Neubildung) während oder nach der Sedimentation des Sandes möglich. Die C_{org} -Gehalte in diesen Schlufffraktionen sind zum Teil höher als in den separierten LK. Dies läßt zwei unterschiedliche Erklärungsansätze zu:

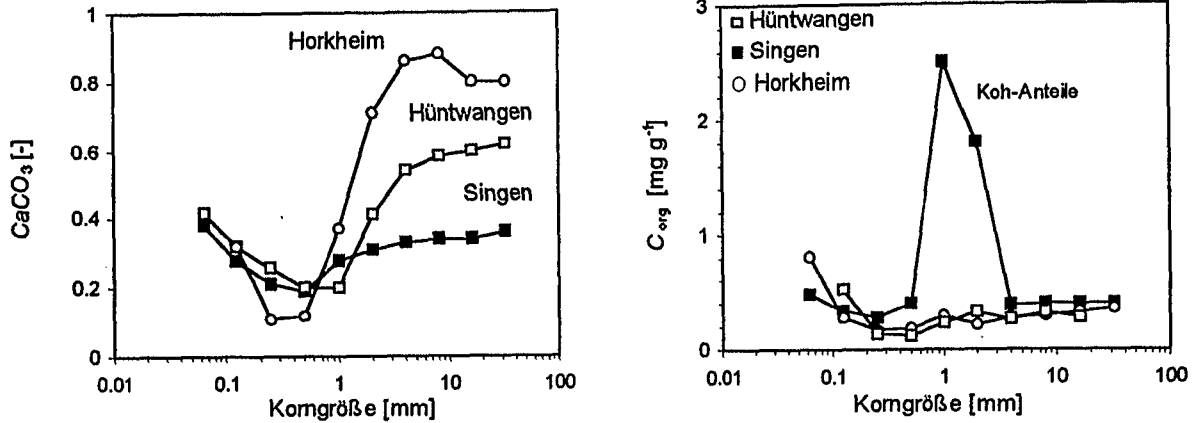


Abb. 4.9: CaCO_3 -Gehalt (links) und C_{org} -Gehalt (rechts) in Abhängigkeit der Korngröße. Für Korngrößen > 2mm sind die Daten aus den Parametern der LK und deren Anteilen in der Kornfraktion berechnet worden. Ein Minimum sowohl im CaCO_3 - als auch im C_{org} -Gehalt existiert im Mittel- bis Grobsand. Für Kornfraktionen < 0.063 mm erhöhen sich beide Parameter wieder. Hohe C_{org} -Gehalte in den Grobsandfraktionen in Singen resultieren aus dem Eintrag lokal aufgeschlossener tertiärer Braunkohle (Koh).

- ein Eintrag von gelöstem oder partikelgebundenem C_{org} aus Bodenhorizonten in das fluviatile System: ein an Tonminerale gebundener Transport von OM ist aus der Bodenkunde bekannt (Scheffer und Schachtschabel, 1989). Denkbar ist auch eine aeolische Deposition von OM-Partikeln anderer Genese (Kohlepartikel und Faserkohle). Dieser OM-Anteil ist abhängig von der Vegetation, dem Klima und der zur Erosion anstehenden geologischen Einheiten zur Zeit der Sedimentation. Nach neueren Untersuchungen erhöhte sich z. B. in glazialen Epochen der Anteil an Faserkohle in den Sedimenten (Bird und Calli, 1998).
- die Anreicherung einer LK die in den Kiesfraktionen nicht oder nicht mehr vorhanden ist: dies wäre durch die Verwitterung und den schnellen Zerfall von Tonsteinen oder Schiefer-tonen in ihre Mineralkörner denkbar.

Eine Charakterisierung des OM könnte zur Klärung dieser Frage beitragen.

Die relative Entfernung einer Lithokomponente vom Liefergebiet läßt sich aus ihren Verhältnissen in der Grobkies- und Grobsandfraktion ableiten (Fezer, 1969). Die Abnahme einer Komponente vom Grobkies zum Grobsand bedeutet einen Eintrag aus der Nähe, während die Zunahme der Komponenten in diesem Korngrößenbereich auf einen längeren Transportweg oder eine Umlagerung deutet. In Horkheim zeigt vor allem die JK eine deutliche Abnahme zum

Grobsand. Der Albrauf lag ursprünglich weiter nördlich als heute, dem Sedimentationsraum also näher und die JK weisen den kürzesten Transportweg auf (Brunner, 1984). Für die beiden alpin geprägten Standorte zeigt sich keine signifikante Änderung der Anteile in diesen Kornfraktionen was die These eines kurzen Transportweges stützt.

Beim Konzept des Analogansatzes stellt sich grundsätzlich die Frage der Übertragbarkeit der Ergebnisse auch auf andere Standorte. Die hier erhobenen Daten zur petrographischen Zusammensetzung hatten eine andere Fragestellung und können deshalb nicht direkt mit Daten aus der Schotteranalyse verglichen werden. Beschränkt sich der Vergleich jedoch auf die Anteile kristalliner Komponenten und Sedimentgesteine wurden für andere wärmzeitliche Aufschlüsse im Singener Becken vergleichbare Anteile gefunden (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Petrographische Zusammensetzung wärmzeitlicher Kiesschotter im Raum Singen, ausgedrückt als Prozentanteile der kristallinen und sedimentären Komponenten (Geiger, 1969; Bumiller, 1989).

Standort	Kristallin [%]	Sedimente [%]
Singen ¹	27	73
Jettweiler	26	74
Stockach	15	85
Trasadingen	18	82
Göttingen	35	65

¹ Daten dieser Arbeit.

4.3 Hydraulische Durchlässigkeit

Im Labor wurden durch Säulenversuche (Permeameter) die hydraulischen Parameter der Lithofaziestypen an gestörten Proben bestimmt.

4.3.1 Validierung des Versuchsaufbaus

Die Dimensionierung eines Permeameters richtet sich nach den zu untersuchenden Korngrößen und sollte für den Durchmesser im Bereich der 10-fachen und für die Länge der 5-fachen Korngröße liegen (Klotz, 1975). Für die Größe des hier verwendeten Permeameters mit Latex-Innenhaut (10 cm x 40 cm) war, um Proben im Kieskornbereich einbauen zu können, zunächst die Validierung des Versuchsaufbaus erforderlich. Dafür wurden Quarzkörner in unterschiedlichen aber sehr engen Kornfraktionen in die Säule eingebaut (0,5 mm - 16 mm) und die k_f -Werte bestimmt. Ein Vergleich dieser gemessenen und der nach Gl. 2.19 berechneten Durchlässigkeiten ergab eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 4.10). Die gemessenen Daten sind aber vor allem für größere Korngrößen kleiner als die berechneten Werten. Diese negative Abweichung könnte in der größeren spezifischen Oberfläche der natürlichen Körner im Vergleich zu idealen Kugeln begründet sein. Für Glaskugeln ermittelte hydraulische Durchlässigkeiten ergaben im Vergleich zu den nach Gl. 2.19 berechneten maximale Abweichungen von 10% (Sperry und Peirce, 1995).

Die Validierung zeigte, daß der Versuchsaufbau zur Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeiten bis Korngrößen < 16 mm geeignet ist.

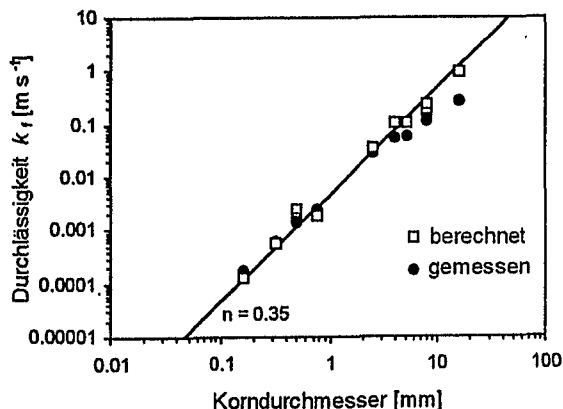


Abb. 4.10: Validierung des Permeameters. Die durchgezogene Linie ist die nach Gl. 2.19 errechnete Durchlässigkeit bei einer Porosität von 35%. Die in den Versuchen ermittelten Porositäten schwankten zwischen 33% - 38%. Bis Korngrößen von < 16 mm eignet sich der Permeameter zur Bestimmung des k_f -Wertes sehr gut.

4.3.2 k_f -Werte der Lithofazies

Entsprechend den Randbedingungen des Permeameters wurden nur Lithofaziesproben mit Korngrößen < 16 mm eingebaut. Wie aus der Lithofazies-Beschreibung und den Sieblinien zu erwarten war, ergaben sich deutliche Unterschiede in den gemessenen k_f -Werten. In Abb. 4.11 sind die ermittelten k_f -Werte der Lithofaziestypen gegen die gravimetrisch bestimmte Porosität aufgetragen. Die Daten sind im Anhang zusammengefaßt.

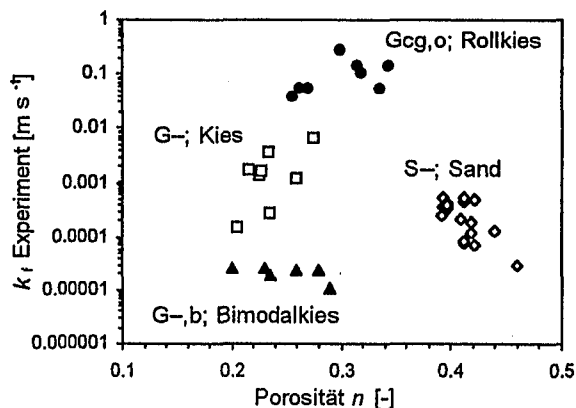


Abb. 4.11: Die experimentell bestimmten hydraulischen Durchlässigkeiten $[m s^{-1}]$ weisen Unterschiede um einen Faktor 10000 zwischen den Lithofaziestypen auf.

Hydraulisch lassen sich die Lithofaziestypen folgendermaßen charakterisieren:

- **G--,b (Bimodalkies):** für diese Lithofazies wurde die geringste hydraulische Durchlässigkeit ermittelt ($1 \cdot 10^{-5} m s^{-1}$ - $3 \cdot 10^{-5} m s^{-1}$). In den Geländeproben lag der Sandanteil in den bimodalen Kiesen in der Regel zwischen 30% - 60%. Aus den gestörten Proben wurden für die Versuche deshalb Gemische mit Sandanteilen von 64% - 27% hergestellt. Ein höherer Anteil der Kiesfraktion ließ sich nicht homogen über die ganze Säulenlänge herstellen. Die Porosität der Gemische lag abhängig vom Sandanteil bei 0,18 bis 0,28.
- **Gcg,o (matrixfreier Rollkies):** Innerhalb dieser Lithofazies wurden die höchsten Durchlässigkeiten bestimmt ($3 \cdot 10^{-2} m s^{-1}$ - $8 \cdot 10^{-1} m s^{-1}$). Die gravimetrisch bestimmten Porositäten lagen zwischen 0,27 und 0,35.
- **G-- (Kies):** Die k_f -Werte dieser Lithofazies lagen zwischen $2 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-2} m s^{-1}$. Die bestimmten Porositäten erreichten Werte von 0,2 bis 0,3. Die sehr weitgestuften Sieblinien dieser Gruppe spiegeln sich auch in der ermittelten k_f -Variabilität wider (vergl. statistische Parameter, Tab. 3.2).

- S-- (Sand): für diesen Faziestyp sind sowohl gestörte als auch ungestörte Proben in Abhängigkeit ihrer Lage und ihrer Sedimentstruktur untersucht worden. Die ermittelten hydraulischen Durchlässigkeiten der ungestörten Proben zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen vertikaler, horizontaler und schichtparalleler Durchströmungsrichtung. Auch unterschiedliche Sedimentstrukturen (wie Rippelschichtung oder planare Schrägschichtung) wirken sich nicht auf den k_f -Wert aus (Lösch, 1997). Eine gute Übereinstimmung wurde demzufolge auch zwischen den Durchlässigkeiten gestörter und ungestörter Proben ermittelt. Die Porositäten der Sande sind mit 0.38 bis 0.44 die höchsten innerhalb der Lithofaziestypen. Die hydraulische Leitfähigkeit lag zwischen $2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. In den Proben aus den feinkörnigeren bottomsets im Delta verringerte sich der mittlere Korndurchmesser und damit auch die Durchlässigkeit im Vergleich zu Proben aus den Deltaforesets (Lösch, 1997).

Für gleichförmige, enggestufte Sedimente ist die Porosität unabhängig von der Korngröße. Für die homogenen Rollkiese wurden aber deutlich geringere Porositäten als für vergleichbar enggestufte Sande ermittelt. Sperry und Peirce (1995) konnten nachweisen, daß eine unregelmäßige Kornform immer zu einer Erhöhung der Porosität im Vergleich zu kugeligen Aggregaten führt. Dieser Einfluß der Kornform auf die Porosität nimmt mit abnehmender Korngröße zu und resultiert in einer höheren Porosität in Sanden.

4.3.3 Tracerdurchbruchskurven

Die Bestimmung der Porosität, des longitudinalen Dispersionskoeffizienten und der Dispersivität erfolgte an ausgewählten Proben jeder Lithofazies über Salztracer-Durchbruchskurven im Anschluß an die Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeit.

Für die Lithofaziestypen G--,b, Gcg,o und G-- liegen die so bestimmten Porositäten (Gl. 3.2) um 3% - 15% unter der gravimetrisch bestimmten Porosität. Die Dispersivitäten liegen zwischen 1.2 cm und 10 cm (Tab. 4.3).

Den größten Einfluß auf die Dispersivität haben der Ungleichförmigkeitsgrad und die Porosität, wobei sich α sich proportional zu U und invers proportional zu n verhält (Klotz et al., 1980; Xu und Eckstein, 1997).

Tab. 4.3: Die gravimetrisch bestimmte Porosität (n) und Dispersivität (α) für ausgewählte Proben aus den Tracerdurchbruchskurven.

Lithofazies	n [-]	D_L [cm ² s ⁻¹]	α [cm]	U [-]
Gcg,o ¹	0.38	0.085	1.8	1.5
G--	0.21	0.038	1.2	28
G--	0.28	0.295	2.8	7.3
G--	0.24	0.335	2.6	18
G--	0.26	0.856	5.9	3.8
Gc-,b ²	0.24	0.231	10	44
Gc-,b ³	0.20	0.122	4.1	88

¹ Korndurchmesser 2 mm - 4 mm; ² Verhältnis Sand/Kies 50/50 Kiesfraktion 8 mm - 16 mm; ³ Verhältnis Sand/Kies 27/73 Kiesfraktion 12 mm - 16 mm.

In heterogenen Ausgangsmaterialien ($U > 2$) ist jedoch der Einfluß des Korndurchmessers auf die Dispersivität unbedeutend (Xu und Eckstein, 1997). Für die hier untersuchten kiesigen Lithofaziestypen läßt sich keine Korrelation zwischen α und U erkennen (Tab. 4.3), allerdings sind die aufgestellten Beziehungen bei Ungleichförmigkeitsgraden von max. $U = 10$ ermittelt worden. Auch ein Einfluß der Säulendimension auf die Dispersivität ist nachgewiesen worden (Silliman et al., 1987; Xu und Eckstein, 1997).

Für den Faziestyp S-- sind die Porositäten aus der Durchbruchskurve ca. 10% geringer als die gravimetrisch bestimmten Porositäten. Die Dispersivitäten liegen zwischen 0.21 cm und 0.41 cm. Eine Vergrößerung der Dispersivität mit zunehmenden Korndurchmessern und zunehmender Ungleichförmigkeit konnte für diesen vergleichsweise enggestuften Faziestyp nachgewiesen werden (Lösch, 1997).

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Dispersivitäten erscheinen im Vergleich zu empirischen Beziehungen ($\alpha \approx$ mittlerer Korndurchmesser) teilweise zu hoch, wofür der nicht ideale Versuchsaufbau verantwortlich sein könnte (z.B. hohes Totvolumen am Auslaß).

4.3.4 Empirische Methoden der k_f -Wert Bestimmung

Die experimentelle Bestimmung der Durchlässigkeit ist aufwendig und ihre Berechnung über geeignete empirische Methoden daher häufig notwendig. In Abb. 4.13 sind die experimentell bestimmten den empirisch berechneten hydraulischen Durchlässigkeiten gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Vorhersage des k_f -Wertes über empirische Gleichungen innerhalb

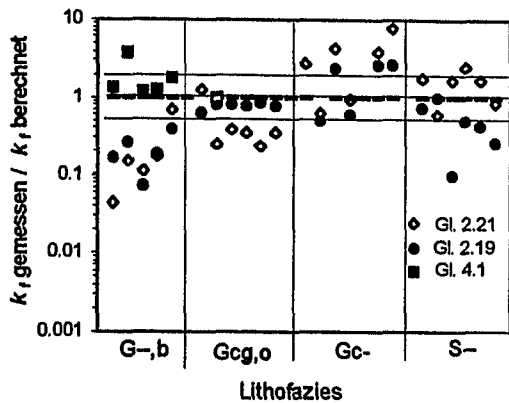


Abb. 4.12: Die Abweichung der experimentell gemessenen von den über empirische Methoden berechneten k_f -Werten für die Lithofazies (Gl. 2.21: *Beyer*; Gl. 2.19: *Kozeny-Carman*; Gl. 4.1: bimodales Korngemisch). Die durchgezogenen Linien geben Abweichungen um den Faktor 2 an.

eines Fehlers um den Faktor 2.5 möglich ist. Die unterschiedlichen Methoden (*Beyer*: Gl. 2.21; *Kozeny-Carman*: Gl. 2.19) eignen sich aber nicht für alle Lithofaziestypen gleich gut (Abb. 4.12).

So werden die gemessenen k_f -Werte des Bimodalkies (G--,b) über die vorgestellten empirischen Methoden (*Beyer* und *Kozeny-Carman*) grundsätzlich überschätzt. Eine bessere Abschätzung der Durchlässigkeit wird über folgenden Ansatz erreicht: Die Porosität im bimodalen Gemisch ist abhängig vom Sandanteil und läßt sich, wenn das Verhältnisse der verwendeten Korngrößen $d_G/d_S > 20$ ist, über Gl. 2.6 - Gl. 2.8 berechnen (Koltermann und Gorelick, 1995). Für die hier untersuchten Bimodalkiese war d_G/d_S immer deutlich > 20 . Die gravimetrisch bestimmte Porosität stimmt deshalb mit der berechneten sehr gut überein (Abb. 4.13). Analog zur Porosität verringert sich auch die Durchlässigkeit bei abnehmendem Sandanteil bis zum Porositätsminimum. Die Kiesfraktion trägt in diesen Gemischen nicht zur Durchlässigkeit bei, sondern verringert nur den durchflußwirksamen Querschnitt der Probe. Die Durchlässigkeit läßt sich dann abschätzen über:

$$k_f = k_f(\text{Sand}) V_{\text{Sand}} \quad (4.1)$$

wobei $k_f(\text{Sand})$ dem k_f -Wert des Sandes und V_{Sand} dem volumetrischen Anteil der Sandfraktion entspricht. Verringert sich dieser Sandanteil unter die Porosität der Grobfraction, erhöht sich sowohl die Porosität als auch die hydraulische Durchlässigkeit wieder. Der Anstieg des k_f -Wertes verläuft vom Minimum an steil, denn für die Kiesfraktion (Gcg,o) liegt der k_f -Wert, abhängig von der Korngröße, im Bereich von Dezi-

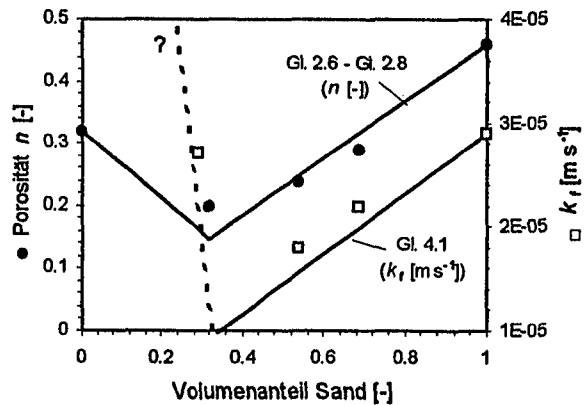


Abb. 4.13: Porositäts- und k_f -Wert Entwicklung in bimodalen Gemischen in Abhängigkeit des Sandanteils. Analog zur Porosität nimmt auch die hydraulische Durchlässigkeit bis zum Porositätsminimum ab. Unterhalb dieses Sandanteils steigen beide Parameter wieder an.

metern pro Sekunde. Eine Abschätzung ist dann über Gl. 4.1 nicht mehr möglich (Abb. 4.13). Im Gelände wurden solche korndominierten Bimodalkiese jedoch nie gefunden.

Die Durchlässigkeit des matrixfreien Rollkies (Gcg,o) läßt sich am besten über die Beziehung von *Kozeny-Carman* (Gl. 2.19) beschreiben. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist bei enggestuften Sieblinien über den mittleren Korndurchmesser möglich.

Die Abschätzung der hydraulischen Durchlässigkeit im Kies (G--) bleibt ungenau. Beide Methoden (*Beyer* und *Kozeny-Carman*-Beziehung) sowohl über- als auch unterschätzen die gemessenen Werte. Die Einbeziehung der statistischen Parameter zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Gl. 2.22 ergibt eine bessere Abschätzungen im Falle von $d_{10} > 1$ mm.

Über die Korrelation nach *Beyer* (Gl. 2.21) läßt sich die Durchlässigkeit des Lithofaziestyp (S--) am besten abschätzen, da sie auf der Grundlage von Sandproben erstellt wurde. Die Abweichung des berechneten Wertes vom Messergebnis wird kleiner je geringer der Ungleichförmigkeitsgrad der Probe ist.

Im Anhang sind die hydraulischen Kennwerte tabellarisch zusammengefaßt.

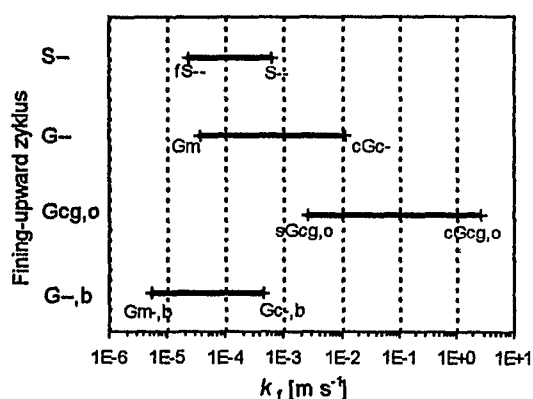
4.3.6 Zusammenfassung und Diskussion

Für die einzelnen Lithofaziestypen konnten charakteristische hydraulische Parameter (n , k_f) ermittelt werden. Daraus kann abgeleitet werden, daß der verwendete Lithofazies-Code analog zu Anderson (1989) auch als Hydrofazies-Code

eingesetzt werden kann. Einschränkend ist zu bemerken, daß innerhalb der einzelnen Lithofaziestypen noch deutliche k_f -Unterschiede, aufgrund der Bandbreite möglicher Kornverteilungen, auftreten.

Zur Abschätzung der hydraulischen Durchlässigkeit stehen für alle unterschiedenen Lithofaziestypen geeignete empirische Methoden zu Verfügung. Bei der Berechnung der k_f -Werte über diese Methoden geht die Kornverteilung über die statistischen Parameter ein.

Aus den Feldbeobachtungen und den Siebkurven läßt sich die Variabilität der Durchlässigkeiten in den Lithofaziestypen am Beispiel der Deltaablagerungen in Singen über diese empirischen Methoden darstellen (Abb. 4.14).



Lithofazies	empirische Methode	d_{10} [mm]	n [-]	Sandanteil [%]
G-,b	Gl. 4.1 ¹	0.05-0.25		0.25 - 0.7
Gcg,o	Gl. 2.19		0.31	
G-	Gl. 2.22		0.25	
S- ²	Gl. 2.21	0.05-0.25		

¹ k_f (Sand) wird über Gl. 2.21 bestimmt ² $U = 2-4$

Abb. 4.14: Oben: Bandbreite der hydraulischen Durchlässigkeiten ermittelt über empirischen Methoden für die Lithofaziestypen (Singen). Unten: Eingangsparameter zur Ermittlung der k_f -Werte aus den Sieblinien und Felddaten.

Die hydraulischen Durchlässigkeiten schwanken innerhalb eines fining-upward Zyklus (weniger als 1 m Mächtigkeit) um bis zu 6 Größenordnungen, wobei die höchsten k_f -Kontraste in benachbarten Lithofazies zu finden sind (G-,b und Gcg,o). Selbst innerhalb einer Lithofazies (Gcg,o) treten aufgrund der häufig gradierten Lagerung deutliche k_f -Unterschiede im Bereich weniger Dezimeter Mächtigkeit auf.

In vergleichbaren Lithofaziestypen in braided-river Sedimenten erhobene Durchlässigkeiten sind den hier erhobenen Daten sehr ähnlich (Tab. 4.4, Huggenberger et al., 1992; Jussel, 1992). Der von den Autoren als Brauner Kies beschriebene Lithofaziestyp tritt allerdings am Deltahang in den untersuchten Aufschlüssen nicht auf.

Tab. 4.4: Hydraulischen Durchlässigkeiten nach Kozeny-Carman und Dispersivitäten für die Lithofazies in Hüntwangen (Huggenberger et al., 1992; Jussel, 1992). Die longitudinale Dispersivität wurde über den mittleren Korndurchmesser bestimmt.

Lithofaziestyp	braided-river k_f [m/s]	Dispersivität [cm]
G-,b	$2.3 \cdot 10^{-4}$	3
Gcg,o	$1.3 \cdot 10^{-1}$	3
G-, Grauer Kies	$1.73 \cdot 10^{-4}$	2.5
S-	$3.03 \cdot 10^{-4}$	0.03
Brauner Kies	$1.08 \cdot 10^{-4}$	3

Zur Erstellung von k_f -Histogrammen reicht die hier erhobene Datenbasis nicht aus. Jussel (1992) fand innerhalb der Lithofaziestypen eine log-normal Verteilung der Durchlässigkeit. In den braided-river Ablagerungen von Hüntwangen wurden Durchlässigkeiten in vertikaler und horizontaler Richtung an ungestörten Proben bestimmt (Jussel, 1992). Im Grauen und Braunen Kies gemessene k_f -Werte in vertikaler Richtung waren immer höher als die in horizontaler Richtung gemessenen Werte. Fluviale Kiese zeigen aufgrund von Korn zu Korn Kollisionen beim Transport häufig eine Dachziegellagerung (Imbrikation). Horizontal zur Ablagerungsrichtung verringert sich dadurch der durchflußwirksame Querschnitt und führt zu einer geringeren hydraulischen Durchlässigkeit.

Die gute Übereinstimmung der in Laborversuchen bestimmten mit über empirische Modelle berechneten Durchlässigkeiten für die Lithofazies eröffnet die Möglichkeit, aus einer detaillierten sedimentologischen Beschreibung über einfache Mittel auch ein differenziertes Bild der hydraulischen Parameter in heterogenen Aquifersedimenten zu erhalten.

4.4 Sorptions- und Desorptionsexperimente

Ziel dieser Laborexperimente war es, das Sorptions- und Desorptionsverhalten von hydrophoben organischen Schadstoffen (HOC) am Beispiel des Phenanthrens in unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zu untersuchen. Dazu wurden für die separierten Lithokomponenten Sorptionsisothermen aufgenommen und in Versuchen zur Sorptionskinetik Diffusionsratenkonstanten bestimmt.

4.4.1 Sorptionskapazität

Die Sorptionsisothermen wurden an pulverisiertem Material aufgenommen. Das Pulverisieren verkürzt die diffusiven Wegstrecken und verringert so die Zeit bis zu einer Gleichgewichtseinstellung (Wu und Gschwend, 1986; Ball, 1989). Außerdem ist zur Auswertung der Kinetikexperimente die Kenntnis der Gleichgewichtsparameter erforderlich. Über Experimente mit thermisch behandelten Proben sollte zunächst sichergestellt werden, daß der Einfluß neu geschaffener mineralischer Oberflächen durch das Pulverisieren auf die Sorptionskapazität vernachlässigbar klein ist.

4.4.1.1 Sorption an mineralischen Oberflächen

Das Pulverisieren der Proben hat eine Zunahme der äußeren Oberflächen durch Verringerung der Korngrößen zur Folge. Anders als bei den Proben im Grobsand bis Mittelkies ist bei den pulverisierten Proben mit Korngrößen von < 0.05 mm diese äußere Oberfläche im Vergleich zur Gesamtoberfläche jedoch nicht zu vernachlässigen. Die über die Stickstoffadsorption bestimmten spezifischen Oberflächen der pulverisierten Lithokomponenten sind deutlich höher als die SA der Ausgangsproben (Tab. 4.5). Vorallem für C_{org} -arme Sande ist der Anteil einer Sorption an diesen mineralischen Oberflächen nicht zu vernachlässigen (Stauffer et al., 1989; McCarty et al., 1981). Für ausgewählte Aquifersande konnte Schüth (1994) jedoch einen signifikanten Einfluß neu geschaffener mineralischer Oberflächen auf die Sorption von Phenanthren auch bei C_{org} -Gehalten $< 0.1\%$ ausschließen. Nach Glühen der Proben bei 550°C , zur Eliminierung des organischen Kohlenstoffs, verringerte sich der an diesen Materialien bestimmte Verteilungskoeffizient auf weniger als 5% des Ausgangswertes der ungeglühten Proben.

Um die Sorption von HOC an mineralischen Oberflächen zu überprüfen, wurden die Pulver einiger Lithokomponenten (DK_H , HK_H , DK_S , DS_S , HS_S , Met_S) einer thermischen Behandlung bei 550°C und 750°C unterzogen. Damit sollte der organische Kohlenstoff in den Proben weitgehend entfernt werden. Da die thermische Behandlung einen nicht unerheblichen Gewichtsverlust der Proben zur Folge hatte, wurden die ermittelten Parameter auf das Gewicht der Ausgangsprobe bezogen. Hierbei zeigte sich, daß Glühtemperaturen von 550°C den Anteil an organischem Kohlenstoff zwar verringern, die C_{org} -Gehalte jedoch immer noch zwischen 25% - 37% des Ausgangsgehaltes liegen (Tab. 4.5). Erst bei Temperaturen von 750°C wurden C_{org} -Gehalte unterhalb von 10% der Ausgangswerte gemessen, die jedoch im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Peters (1986) ermittelte bei Erdölmuttergesteinen geringere C_{org} -Gehalte bei 550°C (Pyrolyse Verfahren) im Vergleich zu Bestimmung bei 1000°C , die er auf unterschiedliche Reifegrades der organischen Substanz zurückführte. Allerdings wiesen die dort untersuchten Proben C_{org} -Gehalte im 10%-Bereich auf.

Tab. 4.5: Veränderung der physikalisch-chemischen Parameter und des Verteilungskoeffizienten pulverisierter Proben durch die thermische Behandlung.

LK	C_{org} [mg g ⁻¹]	$CaCO_3$ [%]	K_d^1 [L kg ⁻¹]	SA [m ² g ⁻¹] ²	
DK_H (unb.)	0.41	68	27.4	2.52	0.54
550 °C	0.09	73	1.2	2.23	
750 °C	0.04 ³	n.b. ⁴	17.0	2.99	
HK_H (unb.)	0.24	82.3	5.7	5.60	1.75
550 °C	0.09	80	0.28	4.41	
750 °C	0.04	65	5.0	4.75	
HS_S (unb.)	0.47	34.5	14.8	n.b.	
550 °C	0.17	34.7	0.9	n.b.	
750 °C	0.05	2.0	12.3	n.b.	
DK_S (unb.)	0.72	77.2	673	n.b.	
550 °C	0.24	76.7	6.5	n.b.	
750 °C	0.05	40	23.2	n.b.	
DS_S (unb.) ⁵	0.85	59	385	n.b.	
550 °C	0.20	59.4	2.3	n.b.	
750 °C	0.04	2.3	4.5	n.b.	
Met_S (unb.) ⁶	0.08	9.2	9.1	n.b.	
550 °C	0.04	10.1	0.6	n.b.	
750 °C	0.04	0.9	< 0.1	n.b.	

¹ Mittelwert einer Dreifachbestimmung; ² rechte Spalte SA der Ausgangskorngröße 2 mm - 4 mm; ³ Nachweisgrenze des „boat sampler“; ⁴ n.b. nicht bestimmt; ⁵ Korngröße > 16 mm; ⁶ aus der heterogenen Gruppe der Met nur die Glimmerschiefer.

An den geglühten Proben wurden Verteilungskoeffizienten (K_d) mit Phenanthren bestimmt (Abb. 4.15). Hierbei zeigte sich ein Sorptionsminimum im Bereich von 550°C mit K_d -Werten kleiner 5% der Ausgangswerte (also vergleichbar mit den Ergebnissen von Schüth; 1994). Bei höherer Glühtemperatur jedoch erhöht sich die Sorption mit Ausnahme der Met_s deutlich gegenüber der 550°C geglühten Probe und erreichte in einigen Fällen die K_d -Werte der Ausgangsprobe (Tab. 4.5). Diese erhöhte Sorption könnte in einem höheren Reifegrad des C_{org} -Restgehaltes (im Bereich der Nachweisgrenze), oder der Sorption an aktivierten mineralischen Oberflächen begründet sein. Grundsätzlich könnte eine thermische Behandlung von OM zu einem höheren Reifegrad und damit zu einer höheren Reaktivität führen (Grathwohl, 1990). Das Sorptionsminimum bei 550°C ist aber dadurch nicht zu erklären. Hohe Temperaturen führen in karbonatischen Ausgangsmaterialien zur Umwandlung des Karbonatminerals in Kalziumoxid (Kalkbrand bei ~1000°C). Diese Umwandlung scheint bei Temperaturen über 550°C einzusetzen, was sich aus den abnehmenden $CaCO_3$ -Gehalten bei 750°C ersehen läßt (Tab. 4.5). Diese Mineralneubildungen in Verbindung mit einer thermischen Aktivierung der Oberflächen werden für die erhöhte Sorption verantwortlich gemacht. Der fast kalkfreie Met_s zeigt daher auch keine Zunahme des Verteilungskoeffizienten. Die SA der bei 550°C und bei 750°C geglühten Proben zeigten keine Unterschiede. Der Effekt einer deutlich geringeren Sorption (5%) für 550°C geglühte Proben bei verbleibenden C_{org} -Gehalten von zum Teil 30% könnte in einer Oxidation des OM und damit für Sorptionsprozesse weniger effektivem OM begründet sein.

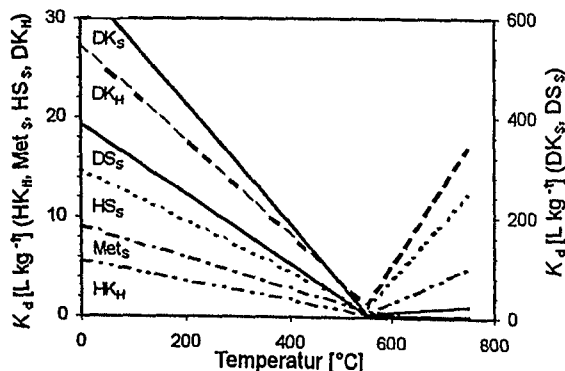


Abb. 4.15: K_d -Werte für Phenanthren an thermisch behandelten pulverisierten Proben. Ein Sorptionsminimum wurde bei 550°C gemessen, für 750°C erhöht sich die Sorption bei kalkhaltigen LK deutlich. Für DK_s und DS_s gilt die rechte Achsenbeschriftung.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß die Entfernung und Veränderung des OM bei 550°C (auch bei deutlichen Restgehalten an C_{org}) die Sorptionskapazität deutlich verringert. Erst durch Mineralneubildungen und die Schaffung reaktiver Oberflächen bei höherer Temperatur erhöht sich die Sorption wieder. Für alle hier untersuchten Lithokomponenten wird die Sorption vom organischen Material dominiert.

4.4.1.2 Sorptionsisothermen der Lithokomponenten (LK)

Da gezeigt werden konnte, daß die Sorption an mineralischen Oberflächen vernachlässigt werden kann, wurden die Sorptionsisothermen aller LK aus Singen und Hüntwangen an pulverisiertem Material aufgenommen. Für zwei LK (DK_s und DS_s) wurden die Versuche außerdem an verschiedenen pulverisierten Ausgangskorngrößen durchgeführt um den ermittelten unterschiedlichen C_{org} -Gehalten Rechnung zu tragen.

Das *Freundlich*-Sorptionsmodell wurde zur Anpassung der erhobenen Daten herangezogen. Der *Freundlich*-Koeffizient (K_{FR}) und -Exponent ($1/n$) ergeben sich aus einer linearen Regression der logarithmierten C_s und C_w Daten (Gl. 2.25). Die Bestimmung des K_{FR} erfolgte bei einer wäßrigen Konzentration von $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (C_s in $\mu\text{g kg}^{-1}$). In Abb. 4.16 und Tab. 4.6 sind die *Freundlich*-Parameter zusammengefaßt.

Die Lithokomponenten lassen sich aufgrund ihres Sorptionsverhaltens in folgende Gruppen untergliedern:

- geringe K_{FR} -Werte und nahezu lineare Sorptionsisothermen ($1/n > 0.75$) zeigen die kristallinen und metamorphen Fragmente (Met_s) und die Monominerale (Qz , $Fds_{s \text{ und } H}$). Aufgrund der insgesamt geringen Sorption sind die ermittelten Parameter, wie aus den Korrelationskoeffizienten ersichtlich ($r^2 \sim 0.7$), mit einem hohen Fehler belastet.
- $\log K_{FR}$ -Werte zwischen 1.5 und 2.1 bei einer geringeren Linearität ($1/n$ um 0.65) wurden für die optisch hellen Lithokomponenten bestimmt ($HK_{s \text{ und } H}$ und $HS_{s \text{ und } H}$).
- deutlich höhere $\log K_{FR}$ (2.5 - 4) weisen die C_{org} -reichen, optisch dunklen Lithokomponenten auf ($DK_{s \text{ und } H}$ und $DS_{s \text{ und } H}$). Die Isothermen sind von einer hohen Nichtlinearität geprägt ($1/n$ von 0.58 - 0.38).

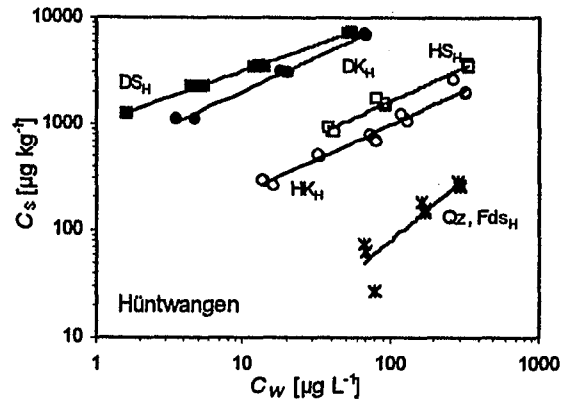
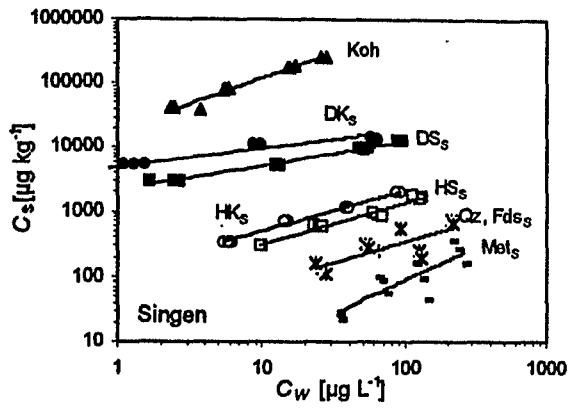


Abb. 4.16: Sorptionsisothermen und deren *Freundlich*-Anpassung für Phenanthren der LK aus Singen (links) und Hüntwangen (rechts). Vorallem die optisch dunklen LK (DS_S und DK_S und H ; DK_S und H) sind im Vergleich zu den hellen LK (HS_S und H ; HK_S und H) durch hohe Sorptionskapazitäten und stark nichtlineare Sorptionsisothermen ausgezeichnet. Die tertiäre Braunkohle (Koh), isoliert aus den Sandkornfraktionen (Singen), und die gering sorbierenden Met und Qz, Fds weisen dagegen vergleichsweise lineare Sorptionsisothermen auf. Die *Freundlich*-Parameter sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

- die höchste Sorption und damit den höchsten *Freundlich*-Koeffizienten zeigt die Braunkohle (Koh) mit $\log K_{FR} = 4.3$ bei einer vergleichsweise linearen Sorptionsisotherme ($1/n = 0.78$).

Die Sorptionsisothermen der Lithokomponenten aus Horkheim wurden im Rahmen einer Diplomarbeit aufgenommen (Terton, 1994). Allein aufgrund ihres makroskopischen Aussehens und ihres Gefüges lassen sie sich in die oben angeführten Gruppierungen eingliedern. Der optisch dunkle Muschelkalk (Msk) zeigt einen hohen $\log K_{FR}$ -Wert (3.01) im Vergleich zu dem hellen Jurakalk (JK) und Stubensandstein (SS) ($\log K_{FR}$ -Werte von 2.20, 2.05). Die Sorptionsparameter des quarzitisches Buntsandstein (BS) kommen aufgrund seiner Petrographie denen der Qz, Fds-Komponenten am nächsten (Tab. 4.6). Ein Vergleich dieser Lithokomponenten mit Gesteinsfragmenten gleicher Lithologie aus dem Anstehenden ergab keine signifikante Veränderung der Sorptionsparameter durch Erosion und Transport (Rügner, 1998).

Der *Freundlich*-Koeffizient gibt die Sorptionskapazität einer Probe an, während der *Freundlich*-Exponent als Maß für die Verteilung von Sorptionsplätzen unterschiedlicher Bindungsenergien gilt (Farrell und Reinhard, 1994a; Spurlock und Biggar, 1994a, Huang et al. 1997; Huang und Weber, 1997a). In einzelnen Kornfraktionen makroskopisch homogener LK ergeben höhere C_{org} -Gehalte deshalb auch höhere K_{FR} -Werte, während die *Freundlich*-Exponenten jedoch konstant bleiben (Abb. 4.17). Unter der Voraussetzung gleichen organischen Ausgangsmaterials richtet sich die Sorptionskapazität innerhalb einer LK nur nach dem Anteil an OM, da Art und Herkunft des OM (Verteilung der Sorptionsplätze) gleichbleiben.

Zwischen den Lithokomponenten (unterschiedliche Genese) kann sowohl der Gehalt als auch Art und Zusammensetzung des OM deutliche Unterschiede aufweisen (OM-Fazies). Daraus resultieren großen Variationen in den *Freundlich*-Koeffizienten K_{FR} als auch den *Freundlich*-Exponenten $1/n$ (Abb. 4.16).

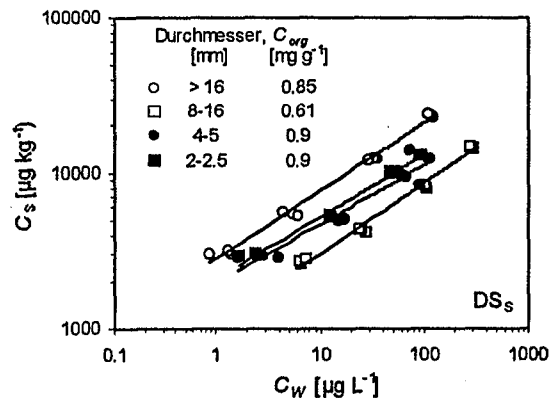
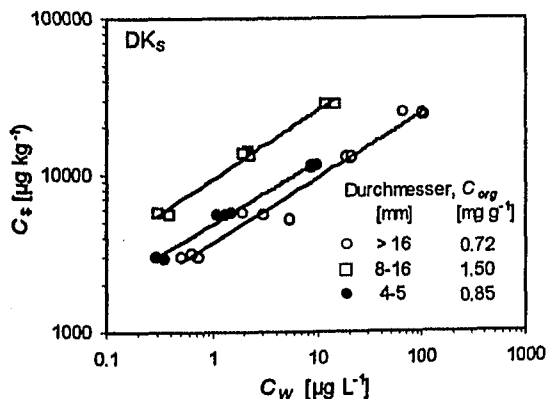


Abb. 4.17: Unterschiede im C_{org} -Gehalt der einzelnen Korngrößen makroskopisch homogener Lithokomponenten (DK_S und DS_S) werden in den Sorptionsisothermen durch unterschiedliche *Freundlich*-Koeffizienten K_{FR} aber aufgrund gleicher OM-Fazies konstanten *Freundlich*-Exponenten $1/n$ deutlich.

4.4.1.3 Sorptionsisothermen der Korngrößen < 2 mm

Für die Korngrößen, in denen eine LK-Trennung nicht mehr möglich war (< 2mm) sind die Sorptionsisothermen am pulverisierten Gesamtmaterial bestimmt worden. Die Kornfraktion 1 mm - 2 mm war in den Proben nur untergeordnet vorhanden, sodaß auf eine Bestimmung von Sorptionsparametern verzichtet wurde. In die Untersuchungen aufgenommen wurde ein quarzreicher Sand der Oberen Süßwassermolasse (OSM), um die Ergebnisse der alpin geprägten Sande mit weit transportierten (quarzdominierten) Sanden zu vergleichen.

Die separierten Lithokomponenten zeigen zwar deutliche Unterschiede in den Sorptionsisothermen, die Kornfraktionen jedoch stellen heterogene Mischungen dieser Lithokomponenten dar, und die *Freundlich*-Parameter sind sich deshalb ähnlich (Tab. 4.7). Niedrigste K_{FR} -Werte, mit Ausnahme der Probe aus Horkheim, wurden in den C_{org} -reichen Siltfraktionen gemessen. Für die quarzreichen Mittel- und Feinsandfraktionen zeigen sich kaum Unterschiede in den bestimmten K_{FR} -Werten. Eine Zunahme des K_{FR} ist mit Ausnahme von Horkheim erst im Grobsand zu erkennen. In den Kornfraktionen von Singen ist die überdurchschnittliche Zunahme auf eingetragene Braunkohlepartikel zurückzuführen. Die ermittelten *Freundlich*-Exponenten aller Kornfraktionen liegen zwischen 0.62 und 0.86 (Tab. 4.7).

4.4.1.4 K_{OC} -Bestimmung

Die Sorptionskapazität einer Probe hängt entscheidend vom C_{org} -Gehalt ab. Um unterschiedliche Proben vergleichbar zu machen, wurden deshalb die Verteilungskoeffizienten auf den C_{org} -Gehalt normiert (Gl. 2.29). Dieser Verteilungskoeffizient (K_{OC}) wurde für alle Proben auf der Basis des K_{FR} ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) und für 1 mg L^{-1} , einer Konzentration nahe der Wasserlöslichkeit, berechnet. Für nichtlineare Sorptionsisothermen ist auch der K_{OC} Wert von der wäßrigen Konzentration des Schadstoffs abhängig.

Wird der Sorptionsprozeß als partitioning in das „Lösemittel“ OM angesehen, kann angenommen werden, daß der K_{OC} konzentrationsunabhängig ist (Gl. 2.29). In Untersuchungen an Böden und Sedimenten mit unterschiedlichen organischen Kohlenstoffgehalten wurden ähnliche K_{OC} -Werte ermittelt (Means et al., 1980; Schwarzenbach

und Westall, 1981; Chiou et al., 1983). Für unterschiedliche Schadstoffe kann über empirische Korrelationen der K_{OC} aus dem K_{OW} abgeschätzt werden (z.B. Karickhoff et al., 1979). Schon früh wurde aber erkannt, daß diese an Böden aufgestellten Beziehungen für Sedimente mit reifem, diagenetisch verändertem OM nicht gültig sind, und die ermittelten K_{OC} -Werte generell höher sind (Grathwohl, 1990).

Für die hier untersuchten Lithokomponenten liegen die berechneten $\log K_{OC}$ -Werte (auf der Basis des *Freundlich*-Koeffizienten) zwischen 4.02 und 6.8, unterscheiden sich also um einen Faktor 600 (Tab. 4.6). Die Art und Zusammensetzung des OM in den lithologisch unterschiedlichen Lithokomponenten beeinflusst demnach das Sorptionsverhalten erheblich.

Für die Sorptionskapazität der LK läßt sich folgendes zusammenfassen (Abb. 4.18):

- Die Minerale (Qz,Fds), die kristallinen und magmatischen LK (Met) und die quarziti-schen Sandsteine BS und RHr weisen die kleinsten K_{OC} -Werte auf. Die K_{OC} s lassen sich über die Beziehung von Karickhoff et al., (1979) relativ gut abschätzen.
- Für die Gruppe der sedimentären LK (Karbonate und Sandsteine) zeigt sich generell ein

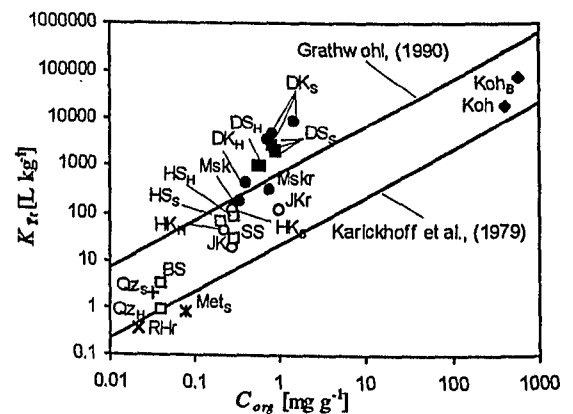


Abb. 4.18: *Freundlich*-Koeffizienten in Abhängigkeit des organischen Kohlenstoff Gehaltes der Lithokomponenten. Aus empirischen Beziehungen wird ein lineares Verhältnis der Parameter erwartet (durchgezogene Linien). Die Korrelation für Böden unterschätzt in den meisten Fällen die Sorptionskapazität der Proben deutlich (Karickhoff et al., 1979). Eine bessere Anpassung für einen großen Teil der sedimentären LK wird aus der Beziehung, aufgestellt für Sedimente mit diagenetisch reifen OM, erreicht (Grathwohl, 1990). Höhere K_{OC} -Werte, als beide Beziehungen vorhersagen, werden nur für die dunklen LK aus dem alpinen Raum (DS_s und H) bestimmt. In die Grafik aufgenommen wurden die Daten der LK aus Horkheim (Terton, 1994), deren Festgesteine (Rügner, 1998), sowie einer tertiären Braunkohle (Koh_B) aus dem Bitterfelder Revier (Kleineidam et al., 1998b). Siehe auch Tab. 4.6.

höheres Sorptionsvermögen als über die Korrelation von Karickhoff zu erwarten ist. Die ermittelten K_{OC} -Werte der optisch hellen Komponenten ($\log K_{OC} \sim 5$) und die einzelner dunkler Karbonate (MsK, MsKr, DK_H) liegen im Bereich der von Grathwohl (1990) für geologisch gereifes OM in Sedimentgesteinen des süddeutschen Schichtstufenlands aufgestellten Beziehung. Auch die tertiären Braunkohlen aus Singen (Koh) und Bitterfeld (Koh_B) fallen in diese Kategorie.

- für die alpidischen, optisch dunklen LK (DS_S und H, DK_S) wurden jedoch $\log K_{OC}$ -Werte > 6.2 bestimmt. Sie liegen damit oberhalb der von Grathwohl (1990) ermittelten K_{OC} -Werte.

Allein die optische Unterteilung der LK (dunkel, hell) erweist sich zur Vorhersage der K_{OC} -Werte als nicht ausreichend. Vor allem die dunklen LK (Msk, DK_S und H) zeigen deutlich unterschiedliche $\log K_{OC}$ -Werte zwischen 5.2 und 6.7. Für makroskopisch gleiche Lithokomponenten (DK_S und DS_S) in den unterschiedlichen Kornfraktionen wurden jedoch vergleichbare $\log K_{OC}$ -Werte gefunden (Tab. 4.6). Innerhalb desselben Sedimentationsraumes ändert sich zwar der C_{org} -Gehalt, die Herkunft und Qualität des OM aber nicht.

Auch aus den *Freundlich*-Koeffizienten der Kornfraktionen < 2 mm wurden K_{OC} -Werte errechnet (Abb. 4.19 und Tab. 4.7). Die ermittelten Werte lassen sich über die Ergebnisse der LK und die petrographische Zusammensetzung der Kornfraktionen am besten erläutern:

In der größten Kornfraktion wurden, mit Ausnahme von Horkheim, höhere K_{OC} -Werte festgestellt. Zurückgeführt wird dies auf höhere Anteile reaktiver sedimentärer Komponenten (mit hohen K_{OC} -Werten) in diesen Kornfraktionen. Auch eine Zunahme des $CaCO_3$ -Gehaltes bestätigt dies (vgl. Kap. 4.2.2). Der Eintrag von Koh führt aufgrund deren geringen Sorptionskapazität ($\log K_{OC}$ 4.7) zu einem geringeren K_{OC} -Wert in der betroffenen Fraktion (Singen 0.8 mm - 1 mm).

Geringe K_{OC} -Werte wurden in den Quarz dominierten Fraktionen aller Sande ermittelt (geringste C_{org} - und $CaCO_3$ -Gehalte). In den einzelnen Standorten sind dies die Kornfraktionen 0.125 mm - 0.5 mm in Singen und Hüntwangen, und < 0.25 mm in Horkheim und für die OSM.

Geringste K_{OC} -Werte (d.h. geringe K_{FR} -Werte bei vergleichsweise hohen C_{org} -Gehalten) zeigen, mit Ausnahme von Horkheim, die Silt- und Tonfraktionen (< 0.063 mm). Der Zerfall von karbo-

natischen LK, der auch eine Zunahme des $CaCO_3$ -Gehaltes bewirkt, muß gleichzeitig zu einem Verlust des reaktiven OM führen (z.B. durch Auswaschung). Der vergleichsweise hohe C_{org} -Gehalt in in dieser Kornfraktion läßt bei den ermittelten K_{OC} -Werten deshalb auf einen Eintrag von rezentem OM aus Bodenhorizonten schließen. Eine Ausnahme bildet die feinste Kornfraktion in Horkheim, in der im Vergleich zu der Quarz dominierten Fraktion höhere K_{OC} -Werte bestimmt wurden. Für diesen Standort wird der Eintrag von jurassischen Tonsteinen (z. B. Lias ϵ) und damit reaktivem OM in Betracht gezogen (Rügner, 1998).

Der am weitesten transportierte Sand (OSM) weist insgesamt die geringsten K_{OC} -Werte auf. Die Anteile nicht reaktiver LK (Qz, Fds) sind im Vergleich zu den alpidischen Sanden deutlich höher ($CaCO_3$ -Gehalt der Kornfraktionen < 0.125 mm ist $< 0.5\%$). Je weiter das Sediment vom Liefergebiet entfernt ist, desto inerte wird dessen Sandfraktion gegenüber organischen Schadstoffen. Untersuchungen in den Quarz dominierten Rheinsanden bestätigen dies (Schüth, 1994; Gewalt, 1996). Die Zunahme des $CaCO_3$ -Gehalt in der Kornfraktion < 0.063 mm bei gleichzeitig geringerem K_{OC} -Wert legt die Vermutung nahe, daß für diese Kornfraktionen eine Mineralfällung während der Diagenese stattfand.

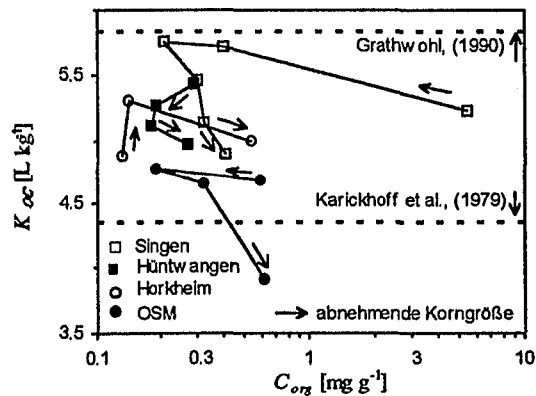


Abb. 4.19: $\log K_{OC}$ -Werte der Kornfraktionen (Korngrößen: < 0.063 mm; < 0.125 mm; < 0.25 mm; < 0.4 bzw. 0.5 mm; < 0.8 bzw. 1 mm; siehe Tab. 4.7). Eine Zunahme der K_{OC} -Werte erfolgt in den größeren Kornfraktionen, in denen der Anteil sedimentärer LK zunimmt. Die von Quarz dominierten Fraktionen weisen geringe K_{OC} -Werte auf. Ein Eintrag von rezentem OM aus Bodenhorizonten wird für die geringsten K_{OC} -Werte in den kleinsten Korngrößen (Ausnahme Horkheim) verantwortlich gemacht.

Eine Abschätzung des K_{OC} ist für die Mittel- und Grobsandfraktion über die petrographische Zusammensetzung (LK und $CaCO_3$ -Gehalt) möglich. Für die Ton- und Siltfraktion spielt aber auch der Eintrag von OM während der Sedimentation eine entscheidende Rolle.

Tab.4.6: Zusammenfassung der *Freundlich*-Parameter für die Lithokomponenten aller Standorte. Sind keine Angaben zur Korngröße angegeben, war die Ausgangskorngröße der pulverisierten Probe 2 mm - 4 mm. In allen Fällen n=9

Lithokomponente	<i>Freundlich</i> -Koeffizient $\log K_{FR}$ [L kg ⁻¹]	<i>Freundlich</i> -Exponent 1/n [-]	r ²	C _{org} [mg g ⁻¹]	$\log K_{OC}$ [L kg ⁻¹] K _{FR} 1 mg L ⁻¹	
Singen						
DK _S [> 16 mm]	3.57 ± 0.03	0.41 ± 0.02	0.97	0.72	6.71	4.94
DK _S [8 - 16 mm]	3.97 ± 0.01	0.44 ± 0.02	0.99	1.50	6.79	5.11
DK _S [4 - 5 mm]	3.69 ± 0.01	0.39 ± 0.02	0.99	0.85	6.77	4.93
DS _S [> 16 mm]	3.44 ± 0.02	0.44 ± 0.01	0.99	0.85	6.52	4.84
DS _S [8 - 16 mm]	3.03 ± 0.03	0.45 ± 0.02	0.99	0.61	6.24	4.60
DS _S [4 - 5 mm]	3.30 ± 0.05	0.38 ± 0.03	0.93	0.90	6.34	4.48
DS _S [2 - 2.5 mm]	3.32 ± 0.02	0.40 ± 0.01	0.99	0.90	6.37	4.57
HK _S	2.08 ± 0.03	0.63 ± 0.02	0.99	0.24	5.62	4.54
HS _S	1.86 ± 0.07	0.64 ± 0.04	0.96	0.29	5.53	4.36
Qz/Fd _{SS}	1.05 ± 0.27	0.64 ± 0.14	0.69	0.04	5.44	3.71
Met _S	-0.07 ± 0.46	1.01 ± 0.23	0.68	0.07	4.08	4.05
Koh	4.30 ± 0.04	0.78 ± 0.04	0.97	400	4.70	4.04
Koh _B	4.90 ± 0.04	0.78 ± 0.05	0.96	570	5.15	4.92
Hüntwangen						
DK _H	2.55 ± 0.02	0.58 ± 0.02	0.99	0.41	6.05	4.67
DS _H	2.99 ± 0.01	0.50 ± 0.01	0.99	0.62	6.26	4.76
HK _H	1.68 ± 0.07	0.65 ± 0.04	0.96	0.23	5.32	4.27
HS _H	1.93 ± 0.07	0.64 ± 0.03	0.98	0.32	5.47	4.45
Qz/Fd _{SH}	-0.38 ± 0.43	1.15 ± 0.20	0.83	0.04	4.28	4.73
Horkheim¹						
MsK	2.26 ± 0.06	0.67 ± 0.04	0.95	0.34	5.73	4.74
JK	1.30 ± 0.03	0.75 ± 0.03	0.99	0.29	4.96	4.10
SS	1.48 ± 0.09	0.66 ± 0.04	0.96	0.20	5.01	4.01
BS	0.51 ± 0.35	0.67 ± 0.20	0.60	0.04	4.90	4.32
MsKr	2.52 ± 0.08	0.79 ± 0.03	0.97	0.78	5.63	5.00
JKr	2.08 ± 0.06	0.73 ± 0.02	0.99	0.29	5.09	4.25
RHr	-0.97 ± 0.30	0.92 ± 0.15	0.77	0.20	4.37	4.12

¹ Daten der Lithokomponenten von Terton (1994) und der Gesteinsfragmente (MsKr, JKr, RHr) von Rügner (1998) ermittelt für Phenanthren bei gleichem Versuchsaufbau. RHr: Rhätsandstein, petrographisch dem Buntsandstein (BS) ähnlich.

Tab.4.7: Zusammenfassung der *Freundlich*-Parameter für die Kornfraktionen < 2 mm. In die Tabelle aufgenommen wurden Sorptionsisothermen von Kornfraktionen einer Sandprobe (OSM) der Oberen Süßwassermolasse (Bohrung Geol. Landesamt BW.; südlich Saulgau). Dieser Sand ist von Quarzmineralen dominiert.

Korngröße	<i>Freundlich</i> -Koeffizient $\log K_{FR}$ [L kg ⁻¹]	<i>Freundlich</i> -Exponent 1/n [-]	r ²	C _{org} [mg g ⁻¹]	$\log K_{OC}$ [L kg ⁻¹] K _{FR} 1 mg L ⁻¹	
Singen						
< 0.063	1.50 ± 0.15	0.86 ± 0.09	0.92	0.41	4.90	4.47
0.063 - 0.125	1.64 ± 0.09	0.76 ± 0.05	0.96	0.32	5.13	4.41
0.125 - 0.25	1.93 ± 0.05	0.65 ± 0.03	0.99	0.30	5.45	4.40
0.25 - 0.4	2.08 ± 0.05	0.57 ± 0.03	0.98	0.21	5.76	4.47
0.4 - 0.8	2.32 ± 0.04	0.58 ± 0.02	0.98	0.40	5.72	4.46
0.8 - 1.0	2.96 ± 0.09	0.95 ± 0.21	0.66	5.40	5.23	5.07
Hüntwangen						
0.063 - 0.125	1.40 ± 0.09	0.67 ± 0.05	0.96	0.27	4.97	3.99
0.125 - 0.25	1.36 ± 0.09	0.64 ± 0.04	0.93	0.17	5.10	4.02
0.25 - 0.5	1.54 ± 0.07	0.62 ± 0.03	0.97	0.19	5.26	4.12
0.5 - 1.0	1.89 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.99	0.29	5.43	4.29
Horkheim¹						
0.063 - 0.25	1.73 ± 0.09	0.87 ± 0.05	0.96	0.53	5.00	4.61
0.25 - 0.5	1.45 ± 0.13	0.59 ± 0.06	0.91	0.14	5.30	4.02
0.5 - 1	0.99 ± 0.15	0.79 ± 0.08	0.88	0.13	4.89	4.25
OSM²						
< 0.063	0.70 ± 0.15	0.84 ± 0.07	0.94	0.61	3.91	3.43
0.063 - 0.125	1.16 ± 0.18	0.63 ± 0.09	0.86	0.32	4.65	3.54
0.125 - 0.25	1.05 ± 0.14	0.62 ± 0.06	0.91	0.19	4.77	3.63
0.25 - 0.5	1.46 ± 0.08	0.68 ± 0.04	0.97	0.59	4.68	3.73

¹ Daten ermittelt von Terton (1994). ² Molassesand, Karbonatgehalt < 0.063 mm: 11%; < 0.25 mm: 0.5%; < 0.5 mm: 8%.

4.4.1.5 Zusammenfassung und Diskussion der Gleichgewichtsexperimente

Die Experimente mit thermisch behandeltem Material zeigten, daß die Sorption von Phenanthren auch bei geringen Gehalten an C_{org} vom organischen Material der Proben dominiert wird. Eine vollständige Eliminierung des C_{org} wurde bei 550°C allerdings nicht erreicht, der verbleibende Rest zeigt aber nur vernachlässigbar kleine Verteilungskoeffizienten (5%) im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Deutlich höhere Verteilungskoeffizienten (z.T. höher als im Ausgangsmaterial) ergaben sich ab Glühtemperaturen von 750°C für karbonatische Proben. Dies wurde auf eine Sorption an neugebildeten bzw. aktivierten CaO-Mineraloberflächen zurückgeführt.

Charakteristische Sorptionsisothermen mit deutlich unterschiedlichen *Freundlich*-Parametern (K_{FR} und $1/n$) wurden für die Lithokomponenten bestimmt. Eine Erhöhung des K_{FR} -Wertes erfolgt nicht proportional mit dem C_{org} -Gehalt, was sich in unterschiedlichen K_{OC} -Werten widerspiegelt. Eine optische Trennung der Lithokomponenten reicht nicht aus, denn auch makroskopisch ähnliche LK ergeben unterschiedliche K_{OC} -Werte. Die ermittelten K_{OC} -Werte lassen sich z.T. über empirische Beziehungen ableiten, zeigen aber vereinzelt auch deutlich höhere Werte ($DS_{S \text{ und } H}$ und DK_S) als die Korrelationen (Karickhoff et al., 1997; Grathwohl, 1990) vorhersagen.

Diese Ergebnisse lassen auf unterschiedliche Zusammensetzung und damit Reaktivität des OM gegenüber organischen Schadstoffen schließen, die in der Genese der Lithokomponenten begründet liegt.

Auf die heterogene Zusammensetzung von OM in aquatischen Sedimenten auch im jahreszeitlichen Wechsel und in Bodenhorizonten ist vielfach hingewiesen worden (Biber et al., 1996; Karl und Christensen, 1998; West et al., 1994). Die Beschreibung dieser Heterogenität in Bezug auf die Sorptionskapazität ist aber bisher aus Rückschlüssen chemischer Analysen und durch Vergleiche des Sorptionsverhaltens unterschiedlicher Proben erfolgt. So fanden Barber et al. (1992) höhere Sorptionskapazitäten in der magnetischen Fraktion eines Sandes im Vergleich zur nichtmagnetischen Fraktion. Beim Vergleich der Sorptionskapazitäten entlang eines Bodenprofils zeigten sich geringere K_{OC} -Werte für die von Fulvosäuren dominierten Horizonte

(Njorge et al., 1998). Eine Zunahme der K_{OC} -Werte wurde bei abnehmendem Anteil funktioneller sauerstoffhaltiger Gruppen gefunden (Garbarini und Lion, 1986; Grathwohl, 1990; Rutherford et al., 1992; Xing et al., 1994a; Huang et al., 1997). Über die NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß die Aromatizität und Polarität des OM Einfluß auf den K_{OC} haben (Gauthier et al., 1997; Xing et al., 1994b; Chiou et al., 1998; Young und Weber, 1995; Schoone et al., 1998). Eindeutig höhere K_{OC} -Werte wurden bei höherem Polaritätsindex für Phenanthren gefunden. Das Verhalten war weniger ausgeprägt für Pyren (Schoone et al., 1998). Veränderungen im OM wie z.B. eine Zunahme der Aromatizität und Polarität oder eine Verschiebung der C/H- und C/O- Verhältnisse können durch bakterielle Aktivität (Degradation) und frühdiagenetische Prozesse in Sedimenten entstehen. Für reifes (diagenetisch verändertes) OM wurden deutlich höhere K_{OC} -Werte bestimmt als in rezentem unverändertem OM (Grathwohl, 1990; McGinley et al., 1993; Huang und Weber, 1997). Deutlich höhere K_{OC} -Werte in rezenten Sedimenten wurden auch auf den Eintrag organischer Schadstoffe und anthropogener Verbrennungsprodukte zurückgeführt (Kile et al., 1995; Chiou und Kile, 1998). Aus diesen Erkenntnissen ging die Modellvorstellung für eine in drei Sorptionsmechanismen unterteilte heterogene Sorption in Geosorbenten hervor (Weber et al., 1992; Pignatello und Xing, 1996; Weber und Huang, 1996; Xing und Pignatello, 1997; zusammengefaßt bei Luthy et al., 1997):

- die Sorptionsplätze im OM sind unterschiedlicher Natur. Im äußeren Teil besteht das OM aus einem „amorphen“ Anteil, der übergeht in einen „kondensierten“ Anteil. Vor allem diesem inneren rigiden OM wird ein nichtlineares Sorptionsverhalten zugesprochen. Durch diagenetische Prozesse werden graduelle Übergänge von „amorphen“ zu „rigidem“ OM postuliert (Young und Weber, 1995). An künstlichen Adsorbentmaterialien wurden temperaturabhängig diese Übergänge gefunden (LeBoeuf und Weber, 1997).
- durch eine Adsorption von OM an mineralischen Kornoberflächen entstehen auch dort untergeordnet Sorptionsplätze. Ihr Anteil an der Gesamtsorption wird als gering eingestuft.

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lithokomponenten ergibt sich aus der kohle-

Tab. 4.8: Zusammenhang zwischen der kohlepetrographisch bestimmten OM-Fazies und der Sorptionskapazität in den unterschiedlichen Lithokomponenten.

OM-Fazies	$\log K_{OC}$	Beschreibung der OM-Fazies	Fluoreszenz-Farbe	Lithokomponente
I	$\log K_{OC} < 4.7$	OM adsorbiert an Mineraloberflächen Huminstoffe (Humin- und Fulvosäuren)	intensiv grün und gelb	Qz, Fds; RHR, BS
II	$\log K_{OC} 4.9 - 5.6$	Pollen, Sporen, Blatt und Pflanzenreste, Holzreste, Algen	grünlich/gelblich	JKr, JK, HK, HS, SS, Koh _B
III	$\log K_{OC} 5.6 - 6.1$	amorphes autochthones OM (AOM), Algen	dunkel gelb, orange bis braun	MsKr, MsK, DK _H
IV	$\log K_{OC} 6.3 - 6.7$	Faserkohle (Fusinit) und Steinkohle- Partikel (Vitrinit)	opake Partikel, keine Fluoreszenz	DS _S und H, DK _S

petrographischen Analyse des OM (vergl. Kap. 3.2.3) und den Sorptionsisothermen ein differenzierteres Bild (Tab. 4.8, Abb. A1 im Anhang). Die Unterschiede im Sorptionsverhalten lassen sich auf die Heterogenität der OM-Zusammensetzung zurückführen (OM-Fazies):

- **OM-Fazies I:** Geringste K_{OC} -Werte und lineare Sorptionsisothermen stehen mit an Kornoberflächen adsorbierten OM-Anteilen in Verbindung. Sie resultieren vermutlich aus adsorbierten Huminstoffen (z.B. ausgewaschen aus Bodenhorizonten) und zeigen eine intensive gelb-grüne Fluoreszenz.
- **OM-Fazies II und III:** Den allochthonen und autochthonen Anteil des OM aus der Zeit der Sedimentation der LK können diagenetische Reifungsprozesse verändern. Diese resultieren in einer Abnahme der C/H- und C/O-Verhältnisse im OM, was sich in der Intensität und Farbe der Fluoreszenz im UV Licht äußert. Eine abnehmende Intensität und dunklere FL-Farben weisen auf einen Rückgang der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen im OM hin und führen zu höheren K_{OC} -Werten. Durch zunehmende diagenetische Reifung entwickelt sich OM von der Fazies II zur Fazies III.
- **OM-Fazies IV:** Wesentlich für das Sorptionsverhalten der LK ist der Anteil von allochthonem OM mit deutlich höherem Reifegrad (älterer Genese). So zeigen die von Faser- und Steinkohlepartikeln (Inertiniten) dominierten LK die höchste Nichtlinearität der Sorptionsisothermen und gleichzeitig die höchsten K_{OC} -Werte.

Eine Vorhersage der Sorptionskapazität einer Probe ist nur möglich, wenn die Art und Zusammensetzung des OM berücksichtigt wird. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, weisen selbst optisch ähnliche LK unterschiedliche OM-Fazies

auf (DK_S, MsK). Für das Sorptionsverhalten ist nach den hier gemachten Ergebnissen der Anteil an Inertiniten (OM-Fazies IV) im Sediment ausschlaggebend. Neuere Untersuchungen gehen von Anteilen dieses POM zwischen 10% - 70% des OM in gazialen und rezenten marinen und fluviatilen Sedimenten aus (Durand et al., 1995; Rudiman und Verado, 1997; Karls und Christensen, 1998; Bird und Calli, 1998).

Den Einfluß dieser OM-Fazies auf die Linearität der Sorptionsisotherme verdeutlicht Abb. 4.20. Eine Korrelation der $\log K_{OC}$ -Werte gegen die *Freundlich*-Exponenten zeigt, daß je höher die Nichtlinearität einer Sorptionsisotherme ist, desto höher der K_{OC} -Wert und der Anteil an Inertiniten (OM-Fazies IV) in den LK. Lithokomponenten mit OM der Fazies II und III zeigen geringere K_{OC} -Werte und vergleichsweise linearere Sorptionsisothermen (Msk, Koh, Koh_B). Das gilt auch für einen Ölschiefer (Lias ϵ) untersucht von Rügner (1998). Die LK mit adsorbiertem OM an der Oberfläche (OM-Fazies I) sind durch geringe K_{OC} -Werte und lineare Sorptionsisothermen ausgezeichnet.

Unter der Voraussetzung einer idealen Lösung des Schadstoffes im OM (Partitioning) läßt sich ein maximaler Verteilungskoeffizient nach Gl. 2.28 aus dem Aktivitätskoeffizienten γ_w bestimmen. Je nach Angaben für γ_w ($7.4 \cdot 10^6$, Schwarzenbach et al., 1993; $1.08 \cdot 10^6$, Huang und Weber, 1997b) schwanken die berechneten $\log K_{OC}$ -Werte zwischen 4.6 und 5.4 und liegen damit für eine Reihe der LK deutlich unter den bestimmten Werten (Abb. 4.20). Nichtlineare Sorptionsisothermen sind aufgrund einer Konzentrationsabhängigkeit von γ_w für Verbindungen mit hoher Wasserlöslichkeit gefunden worden (Spurlock und Biggar, 1994b). Für das hier verwendete geringlösliche Phenanthren ist aber dennoch ein relativ linearer Sorptionsverlauf zu erwarten. Über einen Partitioning

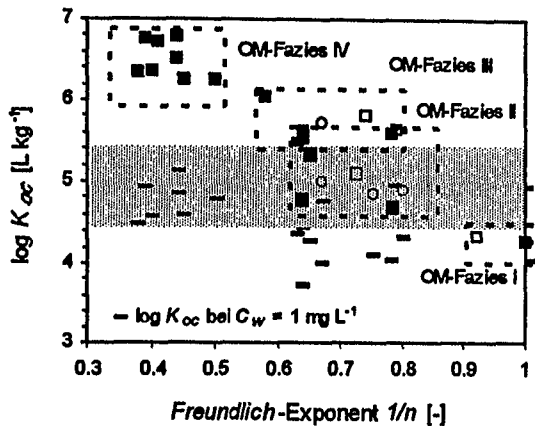


Abb. 4.20: $\log K_{OC}$ -Werte [bei $1 \mu\text{g L}^{-1}$] gegen Freundlich-Exponenten $1/n$ (gefüllte Quadrate: Daten die in dieser Arbeit erhoben wurden, offene Kreise: Terton, 1995; offene Quadrate: Rügner, 1998). Die LK mit dominierender OM-Fazies IV sind durch hohe $\log K_{OC}$ -Werte und stark nichtlineare Sorptionsisothermen ausgezeichnet. LK der OM-Fazies II und III zeigen dagegen geringere $\log K_{OC}$ -Werte und höhere $1/n$. LK mit ausschließlich adsorbiertem OM (OM-Fazies I) zeigen geringe $\log K_{OC}$ -Werte und $1/n \sim 1$. Aus den Aktivitätskoeffizienten (γ_w) von Phenanthren im Wasser (20°C) errechnen sich nach Gl. 2.28 maximale $\log K_{OC}$ -Werte zwischen 4.6 und 5.4 (grau unterlegt). Höhere $\log K_{OC}$ -Werte lassen sich nicht mehr ausschließlich über einen Verteilungsprozeß zwischen zwei Phasen erklären. Die $\log K_{OC}$ -Werte berechnet bei einer wäßrigen Konzentration von 1 mg L^{-1} sind tiefer (3.7 - 5.1) und zeigen kaum eine Abhängigkeit von $1/n$ (siehe Tab. 4.6).

Prozeß lassen sich also weder die hohen $\log K_{OC}$ -Werte, noch die Nichtlinearität der Isothermen für die Mehrzahl der sedimentären LK erklären.

Für stark nichtlineare Sorptionsisothermen unterschiedlicher Böden wird deshalb ein Porenfüllungsmechanismus (Adsorption und Kondensation) in Mikroporen diskutiert (Xing und Pignatello, 1997). Zur Modellierung solcher nichtlinearer Sorptionsisothermen wurde deshalb aus der Adsorptionstheorie die *Polanyi-Manes* Isotherme herangezogen (Xia und Ball, 1998). Mit diesem Ansatz ließ sich das nichtlineare Sorptionsverhalten besonders bei geringen wäßrigen Konzentrationen gut beschreiben. Eine Adsorption von Schadstoffen durch mineralische Mikroporen in Silikagel ist thermodynamisch durch hohe Aktivierungsenergien bei der Desorption nachgewiesen worden (Werth, 1997). Für Konzentrationen im Bereich der Wassersättigung ist der Anteil des in mikroporösen Strukturen adsorbierten Schadstoffs hingegen gering und die Sorption wird durch einen

partitioning Prozeß ins OM dominiert. Die Sorptionsisotherme wird in diesem Konzentrationsbereich zunehmend linear. In Böden ist dieses zweigeteilte Sorptionsverhalten gefunden worden (Chiou und Kile, 1998; Xia und Ball, 1998).

Die Ergebnisse dieser Arbeit können unter der Annahme zweier unterschiedlicher Sorptionsmechanismen (Adsorption in Mikroporen und Partitioning) wie von Xia und Ball (1998) vorgeschlagen, interpretiert werden. Die Abhängigkeit der K_{OC} -Werte von $1/n$ bei geringen wäßrigen Konzentrationen ($1 \mu\text{g L}^{-1}$, Abb. 4.20) ist dann als eine Art Mischungsreihe beider Prozesse anzusehen. Aus dem qualitativen Nachweis von Mikroporen in den von Inertiniten dominierten LK und deren poröser Struktur (Anhang Abb. I) ist für dieses OM ein Porenfüllungsmechanismus denkbar. Je dominierender der Anteil an Inertiniten wird, desto nichtlinearer sollte die resultierende Gesamtsorptionsisotherme sein. Dies wird durch die Proben der OM-Fazies IV bestätigt. Auch die geringere Nichtlinearität in den Isothermen der optisch hellen LK, in denen nur untergeordnet Steinkohle und Faserkohle Partikel auftreten (Tab. 3.3), stützt diese Vorstellung. Da bei hohen wäßrigen Konzentrationen der in Mikroporen adsorbierte Schadstoffanteil im Vergleich zur sorbierten Gesamtmenge klein wird, zeigen die K_{OC} -Werte bei einer Konzentration von 1 mg L^{-1} kaum eine Abhängigkeit von $1/n$ (Abb. 4.20).

Vorstellbar sind aber auch energetisch unterschiedliche Sorptionsplätze, die in der Heterogenität des OM begründet sind (AOM, Algen, Holzreste, Inertinite). Aus einer Überlagerung mehrerer unterschiedlicher *Langmuir*-Isothermen für diese Sorptionsplätze könnte dann die Nichtlinearität der Gesamtsorptionsisotherme resultieren. Diese These wird durch das vergleichsweise lineare Sorptionsverhalten des MsK und der tertiären Kohlen mit einer sehr einheitlichen OM-Fazies gestützt. Rügner (1998) fand eine vergleichsweise lineare Sorptionsisotherme für einen Ölschiefer (Lias ϵ) der ausschließlich aus AOM bestand.

Die vorliegenden Daten reichen zur Klärung dieser Frage nicht aus, da die hier aufgenommenen Sorptionsisothermen in allen Fällen bei Konzentrationen $< 400 \mu\text{g L}^{-1}$ enden.

4.4.2 Sorptions- und Desorptionskinetik

In den Experimenten zur Sorptionskinetik wurden die Diffusionskoeffizienten für Phenanthren für die Lithokomponenten ermittelt. Der scheinbare Diffusionskoeffizient (D_a) in kugelige Aggregate wird entscheidend vom Kornradius bestimmt (Gl. 2.37) und für die Versuche wurden deshalb nur eng gestufte Kornfraktionen der LK verwendet (2 mm - 2.5 mm; 2.5 mm - 3.25 mm; 2 mm - 4 mm; 4 mm - 5 mm). Der Diffusionsratenkonstanten D_a/α^2 wurde der geometrisch gemittelte Kornradius zugrunde gelegt.

Die Anpassung des numerischen Modells an die experimentellen Daten (K_d^{app}/K_d^{eq}) erfolgte über den Tortuositätsfaktor, da aufgrund nichtlinearer Sorptionsisothermen der scheinbare Diffusionskoeffizient eine Funktion der Konzentration des Sorbenten in der wäßrigen Lösung ist. Über Gl. 2.35 können dann aus den Tortuositätsfaktoren die mittleren Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Dem numerischen Modell liegen die Sorptionsparameter der Gleichgewichtsexperimente zugrunde.

Zu prüfen galt, ob die so ermittelten Diffusionskoeffizienten auch über empirische Korrelationen aus gesteinspezifischen Parametern abgeschätzt werden können. So wurde in Versuchen zur elektrischen Leitfähigkeit in Gesteinen eine empirische Korrelation (*Archie's law*) gefunden, die die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e aus der Porosität ε und D_{aq} erlaubt:

$$D_e = D_{aq} \varepsilon^m \quad (4.2)$$

Bei der Übertragung dieser Korrelation auf die Diffusion in porösen Medien wurden für den empirischen Exponenten m Werte von 2 - 2.2 bei Experimenten in Sanden, Sandsteinen und Karbonaten ermittelt (Archie, 1942; Klinkenberg, 1951; Wakao und Smith, 1962; Wong et al., 1984; Grathwohl, 1998). Für $m = 2$ ergibt sich der Tortuositätsfaktor aus ε^{-1} (Gl. 2.16). Aus den berechneten und den im Modell ermittelten Tortuositätsfaktoren ergibt sich die Diffusivität D' [-]:

$$D' = \frac{\varepsilon}{\tau_f} = \frac{D_e}{D_{aq}} \quad (4.3)$$

D' ist unabhängig vom Sorptionsverhalten eines Schadstoffes und dessen Diffusionskoeffizienten im Wasser und damit der geeignetste Vergleichs-

parameter für Kinetikexperimente mit unterschiedlichsten Schadstoffen (Grathwohl, 1998). Bei einer deutlichen Abweichung der experimentell bestimmten von der empirisch berechneten Diffusivität wird die Intrapartikeldiffusion von anderen Mechanismen, wie z.B. einer Intrasorbentdiffusion oder einer Polymerdiffusion, überlagert. In diesen Fällen sind nicht nur die gesteinspezifischen Parameter von Bedeutung.

Im Anschluß an die Sorptionskinetikexperimente sollten Desorptionsversuche die Frage klären, ob wie aus theoretischen Überlegungen hervorgeht, der Sorptionsprozeß vollständig reversibel und hysteresefrei verläuft. Eine abschließende stufenweise Erhöhung der Temperatur im Experiment erlaubte eine Abschätzung von Sorptions- bzw. Desorptionenthalpien aus den Desorptionsraten. Die Aktivierungsenergie der Desorption (E_a) berechnet sich über:

$$-E_a = \frac{\ln \frac{F_{des}(T_2)}{F_{des}(T_1)} + \ln \frac{T_1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (4.4)$$

Die Desorptionsrate wird, anders als der Verteilungskoeffizient, von der Lösungsenthalpie ΔH ($\Delta H = 18.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Phenanthren bei 20°C) und der Aktivierungsenergie der Diffusion des Stoffes im Wasser E_{aq} ($E_{aq} = 18.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) bestimmt (Schwarzenbach et al., 1993). Wird die Desorption durch einen partitioning Prozeß (d.h. hydrophoben Wechselwirkungen) gesteuert, sind für Phen Aktivierungsenergien E_a im Bereich von $-36.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erwarten ($E_a = \Delta H + E_{aq}$). Dieser Ansatz (ΔH) gilt streng genommen nur bei gleichbleibender Schadstoffkonzentration im Feststoff und bei der Sättigungskonzentration im Wasser. Beide Voraussetzungen sind für die vorliegenden Experimente nicht gegeben. Als erste Abschätzung lassen sich über diesen thermodynamischen Ansatz aber Rückschlüsse auf die Sorptionsmechanismen und -Prozeße ziehen.

Am Versuchsende wurden - um eine vollständige Massenbilanz zu erhalten - alle Proben mit heißem Methanol extrahiert. Ein irreversibel sorbierter Schadstoffanteil sollte jedoch auch dadurch nicht zu desorbieren sein.

4.4.2.1 Sorptionskinetik

Da die Diffusionsratenkonstanten der LK auch von deren Sorptionskapazitäten beeinflusst werden,

verhalten sich die LK der vier untergliederten Gruppen (Kap. 4.4.1.2) aus den Isothermen auch in ihrer Sorptionskinetik sehr unterschiedlich.

Eine Gleichgewichtseinstellung innerhalb weniger Tage (~ 3) zeigen die kristallinen und metamorphen Fragmente (Met_H), die Monominerale (Qz, Fds) und der quarzische BS (Abb. 4.21). Die Daten sind aufgrund der insgesamt geringen Sorption grundsätzlich mit hohen experimentellen Fehlern verbunden. In den Arbeiten von Schüth (1994) und Ruess (1996) wurde mit Phenanthren für industriell hergestellten Quarzsand der Korngröße 0.3 mm - 0.5 mm und für Buntsandstein in der Korngröße 1 mm - 2 mm ebenfalls eine Gleichgewichtseinstellung nach 3 Tagen erreicht. Die Sorptionskinetik ist demnach unabhängig von der Korngröße. Die Daten wurden deshalb nicht über eine retardierte Porendiffusion modelliert. Die in den Gleichgewichtsexperimenten ermittelten K_d^{eq} -Werte für diese LK wurden über die Kinetikdaten bestätigt.

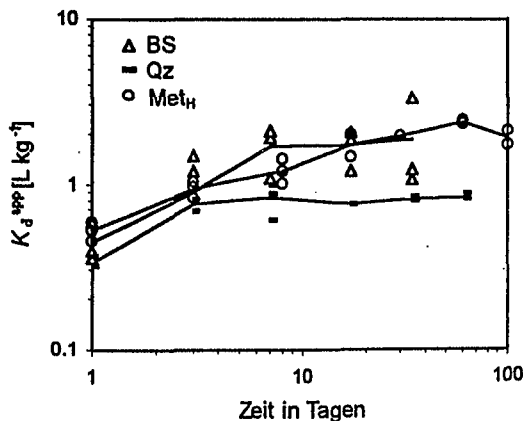


Abb. 4.21: Eine schnelle Sorptionskinetik mit einer Gleichgewichtseinstellung innerhalb von wenigen Tagen zeigen die Lithokomponenten BS, Met_H und die Qz, Fds. Eine Modellanpassung war für diese LK nicht sinnvoll.

Alle sedimentären Lithokomponenten zeigen aufgrund höherer Sorptionskapazität eine deutlich langsamere Sorptionskinetik. Die ermittelten oder modellierten Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung liegen zwischen Monaten und Jahrhunderten (Abb. 4.22 - Abb. 4.24). Die Experimente sind zum Teil an unterschiedlichen Ausgangskorngrößen (DK_S , DS_S , MsK und JK) und mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (DK_H und DS_H : A = $425 \mu\text{g L}^{-1}$; B = $551 \mu\text{g L}^{-1}$) und Feststoffwaagen durchgeführt worden.

Die optisch hellen LK (HK_S und H , JK , SS) erreichen zum Teil ihr Sorptionsgleichgewicht noch im Versuchszeitraum (1010 Tage). Die Tortuositätsfaktoren liegen zwischen 46 und 120 und die Diffusionsratenkonstanten weisen Werte von $2.3 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bis $2.9 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ auf (Abb. 4.22).

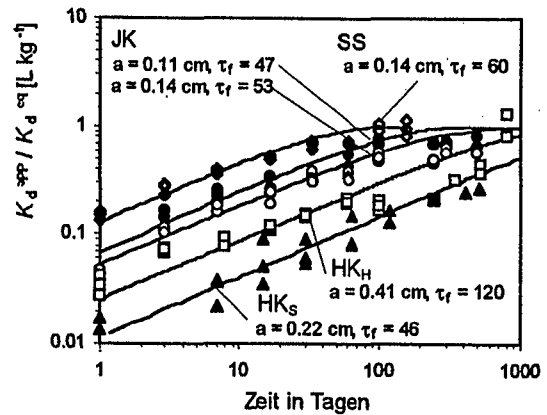


Abb. 4.22: Sorptionskinetik der optisch hellen LK. Ein Sorptionsgleichgewicht ($K_d^{app} / K_d^{eq} = 0.9$) ist für die SS innerhalb von 100 Tagen und für den HK_H und JK innerhalb von 800 Tagen erreicht. Im Gleichgewicht wird für die Proben der aus der Isotherme bestimmte K_d^{eq} auch im Kinetikexperiment zu $> 80\%$ erreicht.

Innerhalb der optisch dunklen Komponenten weisen die MsK und DK_H mit den hellen LK vergleichbare τ_f im Bereich von 100 bis 200 auf. Die Diffusionsratenkonstanten (D_a/a^2) sind jedoch aufgrund der höheren Sorptionskapazität der Proben mit $1.3 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ und $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ deutlich langsamer (Abb. 2.23). Im Untersuchungszeitraum wird für diese LK max. 80% des Gleichgewichtszustandes erreicht. Die Versuche mit unterschiedlichen Ausgangskorngrößen ergeben sehr ähnliche τ_f -Werte, wohingegen für verschiedenen Ausgangskonzentrationen unterschiedliche τ_f bestimmt wurden. Die Sensivität des Tortuositätsfaktors auf den Modellfit ist jedoch gering (vergl. Abb. 4.25).

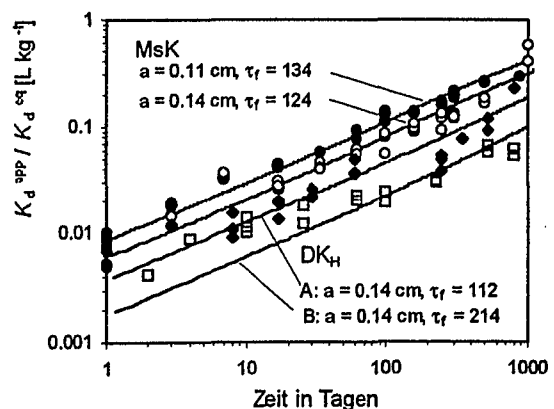


Abb. 4.23: Sorptionskinetik der DK_H und MsK . Innerhalb des Untersuchungszeitraumes von 2 ½ Jahren sind max. 80% des K_d^{eq} erreicht worden. Für den MsK sind Versuche mit zwei Korngrößen und für den DK_H mit zwei Ausgangskonzentrationen durchgeführt worden (A, B).

Eine sehr langsame Sorptionskinetik und hohe Tortuositätsfaktoren zeigen die meisten der dunklen LK aus dem alpidischen Liefergebiet (DS_S und H , und DK_S). Aufgrund hoher Sorptionskapazitäten bei gleichzeitig geringer Intraparti-

kelporosität sind geringe Diffusionsratenkonstanten zwischen $2.4 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ - $1.4 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$ ermittelt worden. Die τ_f liegen zwischen 300 - 1000 und sind die höchsten innerhalb aller LK (Abb. 4.24). Insgesamt sind innerhalb des Versuchszeitraumes nur wenige Prozent des K_d^{eq} erreicht worden.

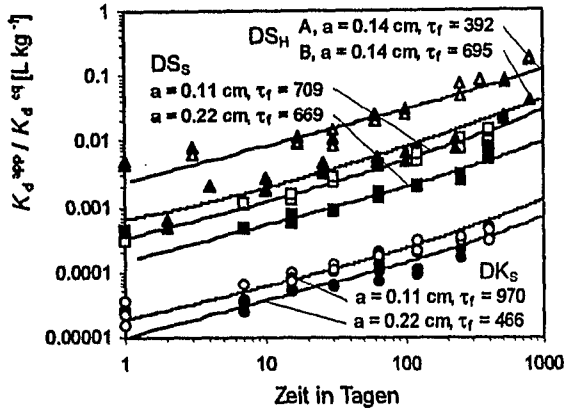


Abb. 4.24: Eine sehr langsame Sorptionskinetik zeigen die alpidischen Sandstein-Lk (DS) und der DK_S. Innerhalb des Versuchszeitraums ist weniger als 10% des K_d^{eq} erreicht worden. Insgesamt sind für diese LK die τ_f im Vergleich zu den anderen LK deutlich höher. Unterschiede um einen Faktor 2 wurden für die Tortuositätsfaktoren bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen (DS_H) und Korngrößen (DK_S) gefunden.

Die ermittelten Tortuositätsfaktoren an unterschiedlichen Korngrößen oder unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zeigen nur zum Teil eine gute Übereinstimmung (JK, MsK, und DS_S). Insbesondere für die weit vom Sorptionsgleichgewicht entfernten LK (DS_H und DK_S) unterscheiden sich die ermittelten τ_f innerhalb der Versuchsansätze um bis zu einem Faktor 2. In Abb. 4.25 sind deshalb beispielhaft für den DS_H die Modellanpassungen für beide experimentell ermittelten τ_f für die Ausgangskonzentrationen A und B dargestellt. Die unterschiedlichen τ_f wir-

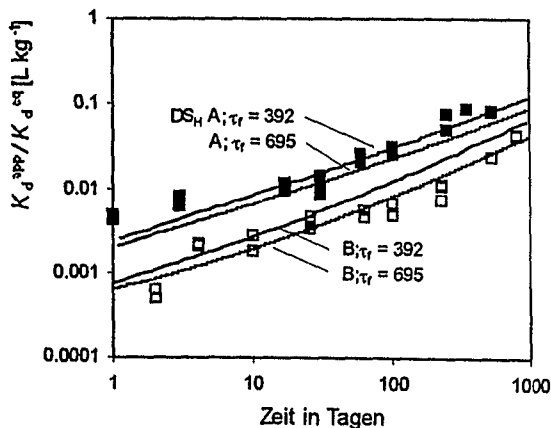


Abb. 4.25: Sensitivität des Tortuositätsfaktors am Beispiel des DS_H für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen (A, B). Unterschiede im τ_f zwischen den beiden Versuchsansätzen liegen im Bereich der Meßgenauigkeit der Sorptionsdaten.

ken sich nur unwesentlich auf die modellierten Aufnahmekurven aus. Der τ_f ist demnach für diese Proben wenig sensitiv für die Lage der Modellkurven.

Die tertiäre Braunkohle (Koh) zerkleinerte sich durch die Probenvorbereitung, die Sorptionskinetik ist deshalb nur an der Korngrößenfraktion $< 0.063 \text{ mm}$ bestimmt worden. Diese Korngröße erreichte innerhalb des Versuchszeitraums von 10 Tagen zu 90% ein Sorptionsgleichgewicht (Abb. 4.26). Der ermittelte Da/a^2 ist mit $6 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ schnell und der Tortuositätsfaktor mit 1.5 klein. Vergleichbare τ_f 's wurden für unterschiedliche, aus Steinkohlen hergestellte Aktivkohlen ermittelt (F100: $\tau_f = 1.1-2.4$; C40/1: $\tau_f = 1.1$) (Peschik, 1997).

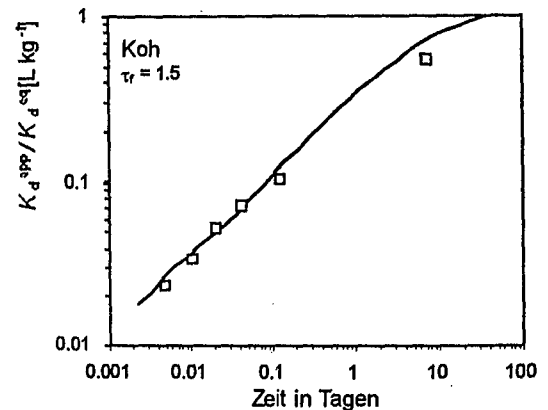


Abb. 4.26: Sorptionskinetik für die tertiäre Kohle (Koh). Ein Sorptionsgleichgewicht wird zu 90% innerhalb des Versuchszeitraums von 10 Tagen erreicht.

In vielen Untersuchungen mußte zur Modellanpassung in heterogenen Materialien zu frühen Zeiten eine Spontansorption eingeführt werden, die durch Sorptionsplätze an Kornoberflächen oder schnell sorbierende Komponenten erklärt wurde (Ball und Roberts, 1991b; Schüth, 1994). Von wenigen Ausnahmen abgesehen (DK_H und DS_H) wurde für die hier untersuchten Proben auch bei Sorptionsbeginn (Versuchszeitraum < 3 Tage) eine gute Modellanpassung erreicht, ohne daß diese Spontansorption eingeführt werden mußte.

Für die Proben, die in den Kinetikexperimenten ein Sorptionsgleichgewicht erreichten (SS, BS, QZ, Fds, Meth, JK, und HK_H) liegen die ermittelten K_d^{eq} im Bereich der über die Isothermen ermittelten K_d^{eq} -Werte ($\pm 20\%$). Damit wurde bestätigt, daß das Pulverisieren der Proben keinen Einfluß auf die Sorptionskapazität hat. Auch Rügner (1998) erreichte für karbonatische Festgesteinsfragmente (JK, MsK) in Kinetikversuchen mit Trichlorethen die aus den Isothermen

berechneten K_d^{eq} -Werte. Diese Ergebnisse lassen auch darauf schließen, daß der Diffusion unzugängliche Sorptionsplätze (isoliertes OM) im Korn nicht vorhanden sind.

Tab. 4.9 faßt die Ergebnisse aus den Sorptionsexperimenten (Tortuositätsfaktoren, Diffusionsratenkonstanten und K_d^{eq} -Werte) zusammen.

4.4.2.2 Archie's Law: Abschätzung von effektiven Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionsratenkonstante in den Proben ist vom verwendeten Schadstoff und der Sorptionskapazität abhängig. Ein geeigneter Vergleichsparameter bei unterschiedlich sorbierenden Ausgangsmaterialien (LK) ist deshalb die Diffusivität als Funktion allein gesteinspezifischer Parameter (Gl. 4.3). Archie's Law (Gl. 4.2), eine empirische Beziehung, sagt eine annähernd quadratische Abhängigkeit der Diffusivität von der Porosität voraus. In Abb. 4.27 ist die Diffusivität der untersuchten LK gegen deren Intrapartikelporosität dargestellt.

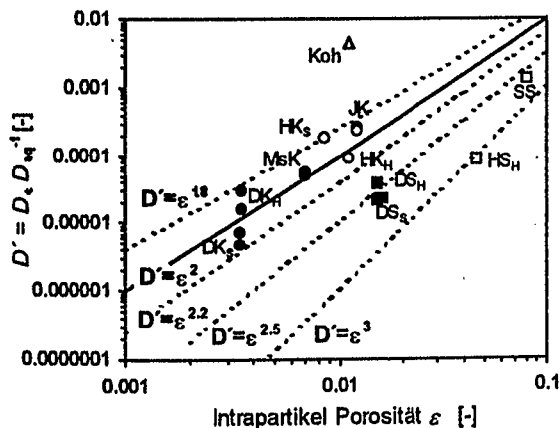


Abb. 4.27: Die Diffusivität berechnet nach Gl. 4.3 zeigt für die karbonatischen Lithokomponenten (DK_H, DK_S, MsK, HK_S, HK_H und JK) eine gute Übereinstimmung mit Archie's law (Exponenten $m \sim 1.8 - 2.2$). Deutlich geringere D' (bzw. höhere τ_f) zeigen die Sandsteinkomponenten (DS_S und H, HS_H und SS) mit Exponenten $m \sim 2.5 - 3$. Als limitierend wird hier die Diffusion in eine geringer poröse Gesteinsmatrix oder/und die Diffusion in partikuläres OM angesehen. Für die Koh wurde eine deutlich höhere D' ermittelt als die Beziehung vorhersagt.

Die Vorhersage effektiver Diffusionskoeffizienten über Archie's law aus den gesteinspezifischen Parametern und D_{aq} des Sorptivs ist für die karbonatischen Lithokomponenten generell sehr gut möglich (JK, MsK, DK_S und H und HK_S und H). Die in anderen Versuchen bestimmte quadratische Abhängigkeit ließ sich für diese LK mit Phenanthren bestätigen (m zwischen 1.8 - 2.2).

Für die Sandstein-LK (HS_H, SS) wurden höhere Exponenten berechnet (m zwischen 2.5 - 3), d.h. aus den experimentell bestimmten scheinbaren Diffusionskoeffizienten resultieren zum Teil unrealistisch hohe Tortuositätsfaktoren. Rügner (1998) konnte zeigen, daß für grobkörnige Sandsteine (RHr) bei Kornradien kleiner 2 mm eine quadratische Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a von der Korngröße nicht mehr gegeben ist. Die ermittelten deutlich geringeren D_e 's kleinerer Kornfraktionen wurden auf die Diffusion in eine geringer poröse Gesteinsmatrix (Zement) zurückgeführt. Die Sorptionskinetik stellt sich in diesen Fällen als eine Überlagerung der Diffusion in unterschiedliche Porositäten dar. Je kleiner die Korngröße wird, desto schneller zeigt sich eine limitierende Matrixporosität. Für die karbonatisch gebundenen Sandsteine SS und HS_H könnte diese langsame Diffusion in die Matrix für die hohen Tortuositätsfaktoren verantwortlich sein (Tab. 4.9). Holmen und Gschwend (1997) fanden eine ähnliche Diffusionslimitierung in karbonatischen Coatings auf Quarzkörnern.

Auch für den mikritischen Sandstein (DS_S und H) wurden sehr hohe τ_f und damit für die ermittelte Intrapartikelporosität zu geringe Diffusivitäten bestimmt. Wie sich aus der kohlepetrographischen Analyse ergab, ist in diesen LK das OM von Inertiniten mit Partikelgrößen zwischen 25 μm und 50 μm dominiert. Die Partikelgrößen liegen damit deutlich über den mittleren Porenradien dieser Sandsteine (vergl. Kap. 3.2.3). Für die als homogen angenommenen Sandstein-LK zeigt sich deshalb ein heterogenes Sorptionsverhalten. In diesen Proben überlagert sich eine Intrapartikel- mit einer Intrasorbentdiffusion, wobei der Großteil der Sorptionskapazität in den Inertiniten liegen dürfte. Der für das Sorptionsverhalten relevante und für das numerische Modell als Eingabeparamter notwendige Radius ist bei Versuchsbeginn der Kornradius und zu späten Zeiten der POM-Radius. Die auf der Basis der Kornradien ermittelten niedrigen D_e 's für die DS_S und H ($1.3 \cdot 10^{-11} - 4.2 \cdot 10^{-11}$) weisen darauf hin, daß bereits bei Korngrößen von 4 mm - 5 mm eine Intrasorbentdiffusion in das relativ große POM sichtbar wird. Wird bei der Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten sowohl der POM-Radius als auch die Sorptionskapazität im OM (K_{OC} bzw. K_{OM}) zugrunde gelegt, errechnet sich für den DS_S ein deutlich höherer D_e von $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (POM-Radius: 20 μm , $\log K_{OM}$: 6.13). Vergleichbare Ergebnisse, d.h. hohe effektive Diffusionskoeffizienten, fand Rügner (1998),

der die OM-Partikelgröße zur Bestimmung der Diffusionsratenkonstanten für pulverisiertes Material heranzog. Eine unbekannt Größe bleibt allerdings die Porosität im OM weshalb eine Verifikation dieser D_e 's über Archie's law nicht möglich ist.

Die Ergebnisse für den DK_s zeigen, daß die Relevanz der Überlagerung beider Prozesse eine Funktion des Verhältnisses POM-Radius zu Kornradius, POM-Anteil und ε ist. Zwar enthält auch diese karbonatische LK einen beträchtlichen POM-Anteil, doch wird aufgrund deren kleinerer Größe und der insgesamt geringeren IP für die verwendeten Korngrößen noch eine gute Übereinstimmung mit Archie's law erreicht.

Daß grundsätzlich die Intrasorbentdiffusion der Intrapartikeldiffusion äquivalent ist, zeigt sowohl die Sorptionskinetik der tertiären Kohle (Koh) als auch Experimente an unterschiedlichen Aktivkohlen (Peschik, 1997). Die für die Koh berechnete Diffusivität liegt aber deutlich über der Abschätzung aus der Porosität. Gerade für Braunkohlen ist der Anteil an Mesoporen im Vergleich zum Anteil an Mikro- und Makroporen vernachlässigbar klein (van Krevelen, 1993). Eine Abschätzung der Diffusivität aus der allein über die N_2 -Adsorption bestimmten Meso-

porosität ist deshalb unmöglich.

Diskutiert wird für OM auch eine Polymerdiffusion (Brusseau et al., 1991; Arocha et al., 1996). Gerade in Kohlen, deren Gerüst mit lipidischer, gelartiger Matrix gefüllt ist, kann eine Polymerdiffusion bedeutend werden.

4.4.2.3 Desorptionskinetik

Wie aus den theoretischen Überlegungen hervorgeht, sollte der Sorptionsprozess aufgrund nur intermolekularer Bindungen physikalischer Natur vollständig reversibel sein und die Desorption ohne Hysterese verlaufen. Um dieser Frage nachzugehen, wurden einzelne Proben in Säulenversuchen desorbiert (MsK, JK, SS, DS_s, DK_s, und HK_s). Eine stufenweise Temperaturerhöhung während der Desorption erlaubte die Abschätzung von Aktivierungsenergien für diese LK.

Für die meisten dieser Proben stellte sich in den Sorptionsversuchen kein Sorptionsgleichgewicht ein. Die Schadstoffverteilung im Korn hat jedoch einen entscheidenden Einfluß auf die Desorptionskinetik. Aus den Sorptionsparametern wurde deshalb im numerischen Modell die Schad-

Tab. 4.9: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Sorptionskinetikexperimenten einschließlich der Wiederfindungsraten (WR) bei der Methanolextraktion. Zum Vergleich sind die Verteilungskoeffizienten bei Versuchsende im Experiment ($K_d(t)^{exp}$, Mittelwerte aus 3 Probengläsern) und über die Modellanpassung ($K_d(t)^{mod}$) angegeben.

LK	radius ¹ a [cm]	ε [%]	$\tau_f = \varepsilon^{-1}$ [-]	τ_f^{fit} [-]	$K_d(t)^{exp}$ [L kg ⁻¹]	$K_d(t)^{mod}$ [L kg ⁻¹]	K_d^{eq} [L kg ⁻¹]	$D_d a^2$ [s ⁻¹]	D_e [cm ² s ⁻¹]	WR [%]
Singen										
DK _s	0.112	0.34	294	969	7.5	10.4	16700	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	100/102
DK _s *	0.224	0.34	294	466	6.7	6.5	17953	$1.4 \cdot 10^{-14}$	$4.2 \cdot 10^{-11}$	71/95/108*
DS _s *	0.112	1.60	62	709	30.4	24.1	1422	$2.7 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	91/121/114*
DS _s	0.224	1.60	65	696	11.5	8.4	1423	$7.1 \cdot 10^{-13}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	107/120
HK _s *	0.224	4.50	18	46	7.0	8.8	27	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	113/105/82
Koh	0.004	1.10	91	1.5	6966	7043	8804	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	n.b.
Hüntwangen										
DK _H (A)	0.112	0.35	285	112	18.0	13.0	79	$4.0 \cdot 10^{-11}$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	72/82
DK _H (B)	0.112	0.35	285	214	8.3	11.0	132	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$9.5 \cdot 10^{-11}$	89/86
DS _H (A)	0.112	1.50	66	392	15.0	14.0	176	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	72/74/67
DS _H (B)	0.112	1.50	66	695	30.0	25.0	705	$3.4 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-11}$	99/86
HK _H	0.112	0.51	92	119	11.0	7.5	9.5	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$5.4 \cdot 10^{-10}$	41/36/61
HS _H	0.112	4.60	22	523	4.9	9.9	14.8	$6.7 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	120/85
Meth	0.112	1.40	71	n.b.	2.7	n.b.	2.3	n.b.	n.b.	n.b.
Horkheim										
MsK	0.112	0.71	142	134	18.0	23.0	60	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	107/98/75
MsK*	0.141	0.71	142	124	23.0	22.4	72	$8.5 \cdot 10^{-11}$	$3.2 \cdot 10^{-10}$	96/90/100*
JK*	0.112	1.20	81	47	4.8	5.9	5.9	$7.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	62/95/102*
JK	0.141	1.20	81	53	4.0	5.9	6.2	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	86/106/117
SS*	0.112	8.00	13	60	6.5	6.7	6.7	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	86/91/97*
BS	0.112	10.00	10	n.b.	2.0	n.b.	1.9	n.b.	n.b.	90/97
QZ	0.112	1.40	71	n.b.	0.8	n.b.	0.8	n.b.	n.b.	110

¹ geometrisches Mittel des Korndurchmessers. ² Mittelwert aus drei Probengläsern. * Desorption. n.b. nicht bestimmt.

stoffverteilung im Korn zu Desorptionsbeginn bestimmt und durch Ändern der Randbedingung (infinites Bad, $C_w = 0$) der Desorptionsverlauf vorhergesagt. Für die Proben in denen sich das Desorptionsverhalten bei 20°C vorhersagen ließ, wurde über das numerische Modell auch das Desorptionsverhalten bei den anderen Versuchstemperaturen postuliert. Dazu mußten aus den Lösungsenthalpien ($-\Delta H = -E_a + E_{aq}$) die sich ändernden Verteilungskoeffizienten errechnet (Gl. 2.38) und dem numerischen Modell vorgegeben werden. Auch der Diffusionskoeffizient von Phenanthren im Wasser (D_{aq}) wurde nach Hayduk und Laudie (1964) für die einzelnen Temperaturen ermittelt und im Modell berücksichtigt. Zu beachten ist, daß die Ausgangsmasse im Korn bei der numerischen Desorptionsvorhersage nicht exakt mit der Massenbilanz der Sorptionsversuche übereinstimmt (Tab. 4.9). Daraus können besonders zu Desorptionsbeginn Abweichungen zwischen Modell und Messdaten entstehen.

In Tab. 4.10 sind die Parameter bei Desorptionsbeginn zusammengestellt.

Tab. 4.10: Ausgangsparameter für die Desorptionsversuche aus dem Sorptionsungleichgewicht. Vergl. Tab. 4.9.

LK	Sorptionsdauer [t]	K_d/K_d^{eq} [-]	M_i/M_{eq} [-]
JK (0.112 cm)	1010	0.81	0.65
HK _s (0.224 cm)	510	0.26	0.51
Msk (0.141 cm)	1010	0.31	0.56
DK _s (0.224 cm)	510	$3.7 \cdot 10^{-4}$	0.47
DS _s (0.112 cm)	510	0.021	0.44

D_{aq} [cm ² s ⁻¹]	20°C	30°C	40°C	50°C	70°C
$\cdot 10^{-6}$	5.7	8.0	9.4	14	17

Die Desorptionsraten der hellen Lithokomponenten (JK, HK_s) liegen während der ersten 20 Tage im Bereich oder leicht oberhalb dessen, was aus der Sorptionskinetik erwartet wurde (Abb. 4.28). Allerdings ist ein deutliches Abfallen der Desorptionsraten unter das Modell nach ca. 20 Tagen festzustellen, weshalb eine Modellierung der Temperaturstufen unmöglich war. Die über Gl. 4.4 berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen -38 kJ mol^{-1} und -68 kJ mol^{-1} (Tab. 4.11).

Auch die Desorptionsdaten des Msk und des DK_s (Abb. 4.29 und Abb. 4.30) lassen sich aus der Sorptionskinetik gut nachbilden. Die Erhöhung der Desorptionsraten bei jeder Temperaturstufe läßt sich über die bestimmten Desorptionenthalpien im numerischen Modell nachvollziehen.

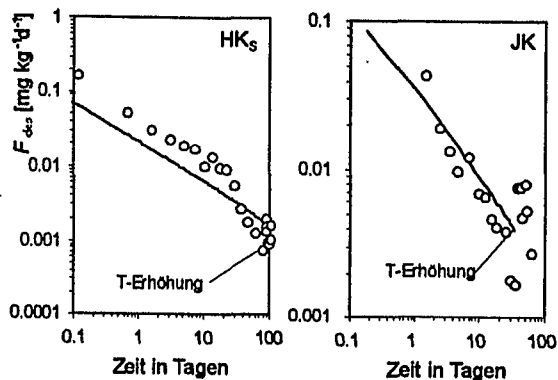


Abb. 4.28: Desorptionsraten und Modellvorhersagen für HK_s und JK. Die Desorptionsraten werden ab ca. 20 Tagen deutlich niedriger als über das Porendiffusionsmodell vorhergesagt wird. Die über Gl. 4.4 berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen -38 kJ mol^{-1} und -68 kJ mol^{-1} .

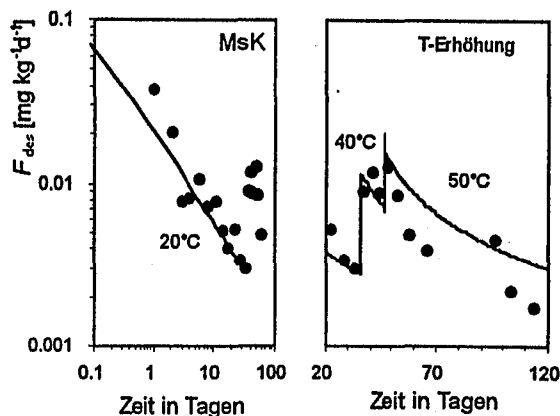


Abb. 4.29: Desorptionkinetik für Msk. Aus der Sorptionskinetik läßt sich das Desorptionsverhalten dieser LK relativ gut vorhersagen (links). Aus der stufenweisen Temperaturerhöhung errechnen sich Aktivierungsenergien von -38 kJ mol^{-1} (40°C) und -28 kJ mol^{-1} (50°C). Diese dienen zur Berechnung der temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten zur Eingabe in das numerische Modell. Damit konnten die Frachten gut nachvollzogen werden (rechts).

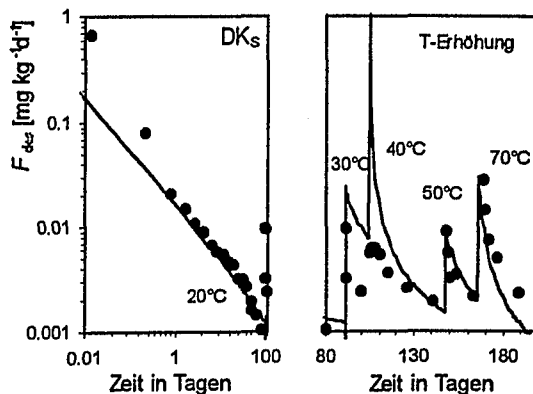


Abb. 4.30: Desorptionkinetik für DK_s. Aus der stufenweisen Temperaturerhöhung errechnen sich im Vergleich zum Msk deutlich höhere Aktivierungsenergien (-98 kJ mol^{-1} (30°C); -84 kJ mol^{-1} (40°C); -108 kJ mol^{-1} (50°C) und -71 kJ mol^{-1} (70°C)). Sowohl die Vorhersage der Desorptionsraten aus der Sorptionskinetik als auch die numerische Modellierung der Temperaturstufen ist möglich.

Die Aktivierungsenergien liegen für den MsK bei -38 kJ mol^{-1} und -28 kJ mol^{-1} aber mit -73 kJ mol^{-1} bis -108 kJ mol^{-1} deutlich höher für den DK_S (Tab. 4.11).

Eine deutlich schnellere Desorptionsrate als die Vorhersage aus der Sorptionskinetik zeigen die experimentellen Meßwerte des DS_S (Abb. 4.31).

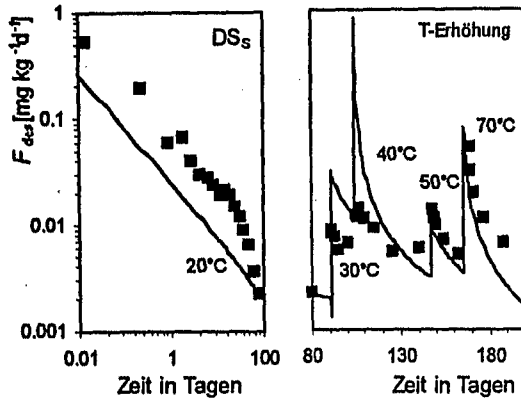


Abb. 4.31: Desorptionskinetik für DS_S. Die experimentell bestimmten Desorptionsraten liegen deutlich oberhalb der aus einer Vorhersage der Sorptionskinetik bestimmten Fracht. Die berechneten Aktivierungsenergien von -98 kJ mol^{-1} (30°C); -64 kJ mol^{-1} (40°C); -90 kJ mol^{-1} (50°C) und -86 kJ mol^{-1} (70°C) sind den für den DK_S bestimmten Desorptionenthalpien vergleichbar.

Diese fehlende Übereinstimmung kann ein Effekt der deutlich höheren Ausgangsmassen bei Desorptionsbeginn im numerischen Modell verglichen mit der Massenbilanz des Experiments sein (Tab. 4.9, $K_d(t)^{\text{exp}}$ bzw. $K_d(t)^{\text{mod}}$). Eine Modellierung der Daten bei höheren Temperaturen war jedoch möglich, da sich die Desorptionsfracht von Modell und Experiment zu Beginn der Temperaturerhöhung (91 Tage) entsprachen. Die Aktivierungsenergien liegen mit -66 kJ mol^{-1} bis -98 kJ mol^{-1} ähnlich hoch wie für die DK_S und die Desorptionsdaten lassen sich über das Modell zufriedenstellend nachbilden (Abb. 4.31 rechts).

Tab. 4.11: Desorbierte Schadstoffmasse (M_t) für jeden Temperatur- (Zeit)schritt als Verhältnis zur sorbierten Masse bei Desorptionsbeginn (M_S). M_S wurde über die heiße Methanolextraktion bestätigt (vergl. Tab. 4.9).

°C	M_t/M_S				
	MsK	JK	DK _S	DS _S	HK _S
20 ²	0.184	0.356	0.292	0.521	0.866
30 ¹	0.208	0.395	0.295	0.522	0.867
30 ²	0.253	0.449	0.323	0.566	0.887
40 ¹	0.284	0.488	0.324	0.569	0.887
40 ²	0.398	0.620	0.442	0.720	0.923
50 ¹	n.b.	n.b.	0.444	0.726	0.926
50 ²	n.b.	n.b.	0.497	0.786	0.932
70 ¹	n.b.	n.b.	0.506	0.800	n.b.
70 ²	n.b.	n.b.	0.604	0.927	n.b.

¹ nach der ersten Probennahme (8h); ² am Ende des Temperaturschrittes; n.b. nicht bestimmt.

Voraussetzung für die Berechnung von Enthalpien nach Gl. 4.4 ist ein konstanter Schadstoffanteil im Korn. Für jeden einzelnen Temperaturschritt ist diese Bedingung annähernd gegeben, denn die desorbierte Masse jedes Temperaturschrittes ist klein im Vergleich zur verbleibenden sorbierten Masse. Über die gesamte Desorptionsphase nimmt die Schadstoffmasse im Korn jedoch deutlich ab (Tab. 4.11).

Tabelle 4.12 faßt die Aktivierungsenergien der LK zusammen. Ein Teil der Proben (JK, MsK, HK_S) ist durch E_a s zwischen -28 kJ mol^{-1} bis -68 kJ mol^{-1} ausgewiesen. Die Lithokomponenten DK_S und DS_S zeigen mit -68 kJ mol^{-1} bis -108 kJ mol^{-1} insgesamt höhere Werte.

Tab. 4.12: Berechnete Aktivierungsenergien E_a (Gl. 4.4) der LK in kJ mol^{-1} für jeden Temperaturschritt.

LK	20°C- 30°C	30°C- 40°C	40°C- 50°C	50°C- 70°C
JK ¹	-63	-39	n.b.	n.b.
HK _S	-63	-57	-68	n.b.
MsK ¹	-38	-27	n.b.	n.b.
DK _S	-98	-84	-108	-73
DS _S	-98	-66	-90	-86

¹ JK, MsK Temperaturstufen 20°C - 40°C und 40°C - 50°C. n.b. nicht bestimmt.

Bei einem Teil der Proben (JK, HK_S, DS_S) wurde zwischen 30 und 60 Tagen ein starker Rückgang der Desorptionsfrachten beobachtet. Bis dahin waren jedoch erst zwischen 25% und 75% der Masse desorbiert, (Tab. 4.11) wie aus den Massenbilanzen (heiße Methanolextraktion am Versuchsende) gezeigt werden konnte:

4.4.2.4 Massenbilanzen

Nach Versuchsende wurden die Proben mit heißem Methanol extrahiert. In Abb. 4.35 und Tab. 4.9 sind die Wiederfindungsraten (WR) des sorbierten Phenanthrens für alle LK wiedergegeben. Die WR liegen mit Ausnahme des HK_H, für den in allen Fällen geringere Phenanthrenkonzentrationen extrahiert (40%) als rechnerisch ermittelt wurden, zwischen 62% - 120%. Insgesamt geringere WR wurden vor allem für LK mit langsamer Sorptionskinetik bestimmt. Eine Abhängigkeit der Wiederfindungsrate von der Diffusionsratenkonstante zeigt Rügner (1998). Die Extraktionszeit von 4 Tagen reicht für diese Proben vermutlich nicht aus um das Phenanthren aus dem Korn vollständig zu desorbieren. Die WR erhöhen sich für zunächst desorbierte (Desorptionsexperimente) und anschließend extrahierte Proben (HK_S, DS_S, DK_S).

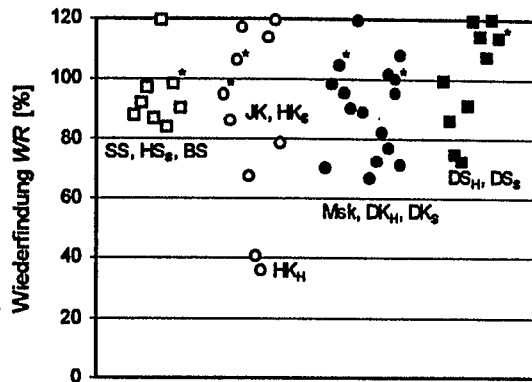


Abb. 4.32: Die Extraktion der Proben mit heißem Methanol zeigt mit Ausnahme einzelner Proben (HK_H) nach Versuchsende Wiederfindungsraten WR zwischen 62% - 120%. Für zunächst desorbierte und anschließend extrahierte Proben (*) liegen die WR höher (97% - 114%). Siehe auch Tab. 4.9.

Da zumindest eine Probe jeder Serie eine Wiederfindungsrate von $< 90\%$ zeigt, ist davon auszugehen, daß die Sorption bei allen LK vollständig reversibel verläuft.

4.4.2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Zusammenfassend läßt sich für die Kinetikexperimente zur Sorption und Desorption folgendes festhalten:

Das retardierte Porendiffusionsmodell ist geeignet, das Sorptions- und Desorptionsverhalten sedimentärer Lithokomponenten zu beschreiben. Die Diffusionsratenkonstanten werden von der Sorptionskapazität und der Intrapartikelporosität der LK gesteuert. Geringere $D_a a^2$ wurden deshalb für dunkle LK im Vergleich zu den hellen LK und für karbonatische LK im Vergleich zu Sandstein-LK bestimmt. Wie die Ergebnisse der Massenbilanz zeigten, scheint der Sorptionsprozeß nahezu vollständig reversibel zu sein.

Archie's law ermöglicht generell eine Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten sedimentärer LK aus der Intrapartikelporosität, sofern sich nicht unterschiedliche Sorptionsprozesse überlagern. Überlagern sich etwa eine Intrapartikel und eine Intrasorbentdiffusion, z.B. durch große OM-Partikel in einem porösen Sandstein, verändert sich die Diffusivität über die Zeit. Eine Abschätzung ist für diese „heterogenen“ Komponenten deshalb nicht mehr möglich. Abhängig vom Verhältnis POM-Kapazität/Kornradius und IP-Korn/ IP-POM überlagern sich beide Prozesse in den mikritischen Sandsteinen bereits bei Korngrößen < 5 mm.

Der Desorptionsverlauf zu frühen Zeiten ließ sich für den größten Teil der Proben aus der Sorptionskinetik vorhersagen. Zumindest ein großer Teil der sorbierten Masse läßt sich hysteresefrei auch wieder desorbieren. Früh abbrechende Desorptionsfrachten weisen aber auf eine langsamere Desorptionsrate für einen Teil der sorbierten Masse hin. Dieses Verhalten wurde in heterogenen Ausgangsmaterialien auch von Merkel (1996) festgestellt.

Mit dem numerischen Modell (Desorption aus dem Ungleichgewicht) konnte nur eine Prognose der Desorption auf der Grundlage der Sorptionsparameter erfolgen. Für den SS wurde die Desorption jedoch aus dem Sorptionsgleichgewicht begonnen. Hier erlaubte das analytische Modell eine Änderung der desorbierenden Masse und des Diffusionskoeffizienten. Abb. 4.36 gibt für den SS die Desorption als Vorhersage der Sorptionskinetik und als analytische Modellanpassung wieder. Die Vorhersage der Desorptionskinetik aus dem numerischen Modell überschätzt die experimentell bestimmten Frachten vor allem für späte Zeiten deutlich. Die Desorptionsfrachten lassen sich analytisch jedoch gut mit einer schnelleren Diffusionsrate unter der Annahme modellieren, daß im Korn nur 45% der Masse enthalten sind (Abb. 4.36). Aus der WR der Desorption bei höheren Temperaturen und der Methanolextraktion von nahezu 100% wird klar, daß der restliche Anteil sehr viel langsamer desorbieren muß. Als Ursache könnte hier die Desorption aus der Gesteinsmatrix in Frage kommen, die auch als Erklärung für zu geringe

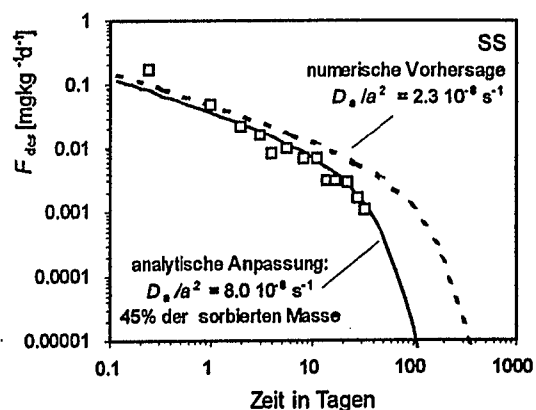


Abb. 4.33: Desorptionkinetik für den Sandstein (SS). Die numerische Vorhersage repräsentiert auf der Grundlage einer 100% Desorption mit gleicher Rate wie bei der Sorption die experimentellen Daten schlecht. Das analytische Modell legt als desorbierte Masse 45% der Gesamtmasse (WR) zugrunde und ermöglicht deshalb eine bessere Anpassung ($D_a/a^2 = 8.0 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $\tau_f = 12$). Für die verbleibenden 55% wird eine langsamere Desorptionsrate z.B. aus der Gesteinsmatrix angenommen.

Diffusivitäten herangezogen wurde (vergl. Kap. 4.4.2.2). Diese aus der Sorptionskinetik nur indirekt nachzuweisende Vermutung eines heterogenen Sorptionsverhaltens (fehlende Übereinstimmung mit *Archie's law*) scheint sich bei der Desorption auch experimentell nachvollziehen zu lassen. Die postulierte Überlagerung unterschiedlicher Sorptionsmechanismen (Intrapartikel-Intrasorbent- oder Matrixdiffusion) könnte dieses Verhalten demnach erklären. Als homogenes System betrachtet kann aus einem heterogenen Desorptionsverlauf so eine „Pseudo-Hysterese“, wie sie auch für die Desorption aus unvollständig equilibrierten Systemen nachgewiesen wurde, abgeleitet werden (Pignatello et al., 1993; Grathwohl et al., 1994).

Hinweise auf eine tatsächliche Hysterese können hohe Aktivierungsenergien sein, wie sie bei einer Desorption aus unterschiedlichen Geosorbenten gefunden wurden (Werth und Reinhard, 1997; Cornellison et al., 1997). Auch für die Desorption aus einem bituminösen Schieferthon wurden höhere Aktivierungsenergien bestimmt (Reisinger, 1995). Aus den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten der Desorptionsexperimente lassen sich über die Arrhenius-Gleichung (Gl.2.38) Aktivierungsenergien bestimmen. Die Voraussetzung dafür ist allerdings eine gleichbleibende Schadstoffverteilung im Korn über den gesamten Desorptionszeitraum. Da die gewählte Versuchsdurchführung diese Randbedingung nicht einhalten kann, sind die Aktivierungsenergien die sich aus der Steigung im Arrhenius-Plot in Abb. 4.34 ergeben, als Abschätzung zu sehen.

Die für einen partitioning Prozeß zu erwartenden Aktivierungsenergien liegen für Phenanthren um 36 kJ mol^{-1} . Für den MsK ist aus der bestimmten Aktivierungsenergie (39 kJ mol^{-1}) dieser Prozeß abzuleiten und die Desorption zeigt sich deshalb

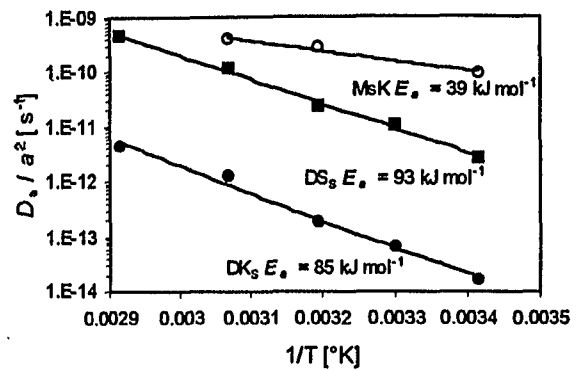


Abb. 4.34: Arrhenius-Plot der Diffusionsratenkonstanten aus den Desorptionsexperimenten. Die D_a/a^2 sind Mittelwerte des numerischen Modells und gehen auf die Bindungsenthalpien zurück. Über die Steigung der Regression lassen sich höhere Aktivierungsenergien für den DS_s und DK_s als für den MsK. Eine Sorption basierend auf einem Partitioning in das OM ließe Aktivierungsenergien um 36 kJ mol^{-1} für Phenanthren erwarten.

hysteresefrei. Für den DS_s und DK_s jedoch liegen die E_a deutlich höher ($80 \text{ kJ mol}^{-1} - 90 \text{ kJ mol}^{-1}$). Diese deutlich höheren Aktivierungsenergien sind Hinweise auf einen zweiten Sorptionsmechanismus. Werth (1996) führte langsame Desorptionsraten und höhere Aktivierungsenergien auf die Desorption von Schadstoffen aus wasserfreien Mikroporen zurück. Für die Inertinit enthaltenen LK (DS_s und DK_s) könnte eine Desorption aus Mikroporen im OM die hohen Aktivierungsenergien erklären und auf eine echte Hysterese hindeuten, die sich z.B. für den DS_s in früh abbrechenden Desorptionsraten äußert.

Beide Prozesse, eine Überlagerung unterschiedlicher Sorptionsmechanismen und die Desorption aus Mikroporen, könnten die hier beobachteten Effekte erklären. Es kann jedoch angenommen werden, daß in natürlichen Materialien häufig beide Prozesse auftreten.

5. Modellierung heterogener Sedimente

Ziel der Laborversuche war es, über die unterschiedlichen homogenen Lithokomponenten ein Prozeßverständnis zu entwickeln, welches es erlaubt, auch den Transport von organischen Schadstoffen in heterogenen Sedimenten (im Feld) adequat zu beschreiben. Das Sorptionsverhalten des heterogenen Sediments wird dabei aus der Überlagerung der Sorptionsparameter der einzelnen Lithokomponenten bestimmt. Im folgenden Kapitel wird auf der Basis der experimentellen Sorptionsdaten der Lithokomponenten (Kap. 4.4) unter Berücksichtigung der petrographischen Zusammensetzung (Kap. 4.2) das Sorptionsverhalten der Lithofazies bestimmt. Für die Lithofaziestypen lassen sich aus den Sorptionsisothermen der Lithokomponenten und deren Anteil in jeder Kornfraktion von der Konzentration der wäßrigen Lösung abhängige Verteilungskoeffizienten K_d^{eqLF} im Gleichgewicht berechnen:

$$K_d^{eqLF} = \sum_1^k \left(\sum_1^l K_{FR} C_W^{1/n-1} x_l \right) x_k \quad (5.1)$$

k [-] bzw. l [-] geben die Kornfraktionen und unterschiedenen Lithokomponenten an, x_l [-] und x_k [-] deren jeweiligen Anteil. Da für den Lithofaziestyp S-- keine LK-Trennung durchgeführt wurde, errechnet sich dessen K_d^{eq} aus den Isothermen der Kornfraktionen und deren Anteilen in der Fazies.

Auch die Sorptionskinetik in den Lithofazies ist durch die Überlagerung der Sorptionskinetik der einzelnen Lithokomponenten bestimmt und läßt sich nicht mehr über einen einzelnen Diffusionsparameter beschreiben. In Abb. 5.1 ist die Schadstoffaufnahme eines Gemisches bestehend aus drei Lithokomponenten mit unterschiedlichen Anteilen exemplarisch dargestellt (infinite bad). Die Zeitachse ist nur abhängig vom Kornradius und kann Monate oder Jahrhunderte sein. Zu unterschiedlichen Zeiten dominieren die einzelnen LK das Sorptionsverhalten der heterogenen Mischung. Die Lithokomponente A, vergleichbar einem Sandstein (SS), wird aufgrund ihrer schnelleren Sorptionskinetik die Gesamtprobe zu Beginn am deutlichsten beeinflussen. Die LK C, vergleichbar etwa einem dunklen Kalk, wird durch ihre langsamste Sorptionskinetik aber hohe Sorptionskapazität die Schadstoffaufnahme für

spätere Zeiten und auch den Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung bestimmen. Der Sorptionsverlauf des Gemisches (gestrichelte Linie) folgt deshalb zu Beginn zunächst der homogenen LK A und wandert dann über LK B zur Schadstoffaufnahme von LK C. Aus diesem Kurvenverlauf wird ersichtlich, daß sich das Sorptionsverhalten des Gemisches nicht über einen gemittelten Parametersatz der drei LK beschreiben läßt. Vor allem die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts würde anfangs immer unterschätzt (Kleineidam et al., 1998a). Eine gamma-Verteilung von Diffusionsratenkonstanten ist zur Modellierung heterogener Materialien deshalb besser geeignet (Haggerty und Gorelick, 1997; Werth et al., 1997; Cunningham et al., 1997).

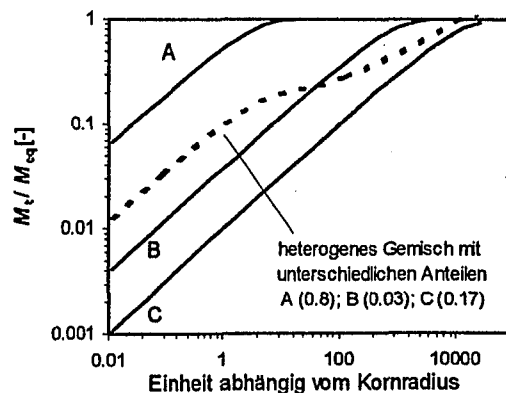


Abb. 5.1: Schadstoffaufnahme eines heterogenen Gemisches von drei LK mit unterschiedlichen Anteilen und unterschiedlichen Sorptionsparametern (A: analog SS; B: HK; C: DK).

Aus der Sorptionskinetik des Gemisches läßt sich der für den Transport im Grundwasser wichtige effektive Retardationsfaktor R_d^{eff} bestimmen (analog Gl. 2.26). Der scheinbare Verteilungskoeffizient in der Gleichung, der über die Kontaktzeit (bzw. Sorptionszeit) bestimmt wird, hängt entscheidend von den hydraulischen Parametern der Lithofazies ab (Kap. 4.3).

5.1 Sorption im Gleichgewicht

Für die Lithofaziestypen aus Hüntwangen und Singen sind auf Grundlage ihrer petrographischen Zusammensetzung und der Sorptionsparameter der Lithokomponenten die Verteilungskoeffizienten und Retardationsfaktoren im Gleichgewicht in Abhängigkeit von C_W in Tab.

Tab. 5.1: Verteilungskoeffizienten und Retardationsfaktoren im Gleichgewicht in Abhängigkeit von C_w für die Lithofaziestypen der Standorte Singen und Hüntwangen. Die Daten sind auf der Basis der petrographischen Zusammensetzung berechnet (Kap. 4.1).

C_w [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Lithofazies n [-]	Singen					Hüntwangen ¹			
		G--,b 0.16	Gcg,o 0.32	G-- 0.20	S-- 0.38	S-- ^K 0.38	G--,b 0.19	Gcg,o 0.35	G-- 0.24	S-- 0.40
1000	K_d^{eq}	14	22	17	4	48	12	15	11	2
	R_d^{eq}	206	127	101	19	212	145	76	97	10
100	K_d^{eq}	54	85	63	11	135	35	42	31	5
	R_d^{eq}	766	489	600	49	595	400	211	265	20
1	K_d^{eq}	801	1290	941	126	326	330	403	294	38
	R_d^{eq}	11358	74020	10163	556	1437	3800	2021	2511	155

¹ Porositäten stammen von Jussel (1992); ^K 1% der tertiären Kohle (Koh) in der Sandfraktion.

5.1 zusammengefaßt. Nichtlineare Sorptionsisothermen bedingen einen Anstieg von K_{daq} und R_{daq} bei niedrigen wäßrigen Konzentrationen. Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die Lithofaziestypen in ihren Parametern deutlich.

Der Lithofaziestyp S-- wird hauptsächlich von den Quarz dominierten Kornfraktionen gebildet. Die resultierenden K_d^{eq} und R_d^{eq} sind deshalb klein. Wird jedoch wie in Singen tertiäre Kohle mit der Fazies sedimentiert (berechnet mit 1%), erhöhen sich die Werte deutlich. Die Koh und der Qz zeigen beide vergleichsweise lineare Sorptionsisothermen und sorgen für eine geringe Abhängigkeit der Parameter von der Konzentration C_w . Die von kiesigen Fraktionen geprägten LF Gcg,o und G-- zeigen die höchsten K_d^{eq} aufgrund des steigenden Anteils sedimentärer und damit deutlich reaktiverer LK. Der Bimodalkies (G--,b) nimmt eine Mittelstellung (K_d^{eq}) zwischen der Sandfazies und den Rollkiesen (Gcg,o) ein. Die höchsten Retardationsfaktoren resultieren aus der geringsten Porosität dieser Fazies.

Die petrographischen Unterschiede zwischen Hüntwangen und Singen, vorallem durch den höheren Anteil metamorpher und magmatischer LK in Singen, werden in den ermittelten Parametern nicht erkenntlich. Dies liegt in der deutlich höheren Reaktivität der dunklen Karbonate (DK_s) in Singen begründet, die den „Verdünnungseffekt“ der gering sorbierenden LK ausgleichen.

5.2 Sorptionskinetik

Die Sorptionskinetik eines heterogenen Gemisches läßt sich aus den Diffusionsratenkonstanten der einzelnen Lithokomponenten und deren Anteilen mit Hilfe des numerischen Modells berechnen (Tab. 5.2). Bei der Be-

stimmung der Sorptionskinetik der Lithofaziestypen gingen folgende experimentell bestimmte Daten in das numerische Modell ein:

- die Intrapartikelporosität ε und die Korndichte d_s jeder LK.
- die *Freundlich*-Parameter jeder LK: Wenn wie bei den DS_s und DK_s mehrere Sorptionsisothermen aufgenommen wurden, galt der Mittelwert. Die Variabilität des organischen Kohlenstoffs innerhalb einer LK konnte deshalb nicht berücksichtigt werden. Für Korngrößen < 1mm wurde eine Isotherme, die aus den Sorptionsisothermen und Anteilen der Kornfraktionen < 1 mm zusammengesetzt wurde, berechnet.
- der Tortuositätsfaktor: Für die optisch ähnlichen LK (z.B. helle LK) wurden gleiche Werte angenommen. Aufgrund geringer Intrapartikelporosität ist für die Gruppen der Monominerale (Qz, Fds) die Sorptionskinetik schnell und es wurden keine Diffusionsratenkonstanten und damit Tortuositätsfaktoren über das Porendiffusionsmodell bestimmt. Im Modell wurde dies über einen hohen Tortuositätsfaktor, kleine Intrapartikelporosität und kleine Sorptionskapazität eingegeben. Unter diesen Annahmen wird das Gleichgewicht nach spätestens 10 Tagen erreicht.
- die Anteile der LK in den Lithofazies: Die LK-Verteilung für die Kiesfraktion (2 mm - 64 mm) der einzelnen Standorte galt als konstant. Für die Kornfraktion 1 mm - 2 mm wurde aufgrund der höheren Qz, Fds Anteile die LK-Zusammensetzung separat eingegeben (Kap. 4.2.1). Die Kornfraktion < 1 mm, deren petrographische Zusammensetzung nicht bestimmt wurde, ist über die Sorptionsisotherme des Gemisches repräsentiert.

Tab. 5.2: Eingangsparameter für die numerische Modellierung der Sorptionskinetik in den Lithofaziestypen.

Lithokomponente	K_{FR}^1 [mg ml ⁻¹]	$1/n$ [-]	τ_r [-]	ε [-]
Oz, Fds, Met S und H	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.90	1000	0.0010
HK/HS S und H	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0.64	60	0.013
DS _{S und H}	$5.2 \cdot 10^{-4}$	0.42	700	0.016
DK _S	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.40	500	0.0035
DK _H	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.60	130	0.0052
Koh	0.96	0.78	1.5	0.100^2

¹wird in dieser Einheit in das Modell eingegeben. ²van Kreyvelen, (1993).

- die geometrisch gemittelten Kornradien jeder Kornklasse: Die Eingabe beschränkte sich auf max. 5 Kornklassen in jeder Lithofazies.

Für die Schadstoffkonzentration in der wäßrigen Phase wurden $600 \mu\text{g L}^{-1}$ angenommen, das entspricht etwa $\sim 50\%$ der Wasserlöslichkeit von Phenanthren. Unter diesen infiniten Randbedingungen ist M_t/M_{eq} gleich K_d^{app}/K_d^{eq} .

In Tab. 5.2 sind die Eingangsparameter in das numerische Modell zusammengefaßt. Sie bilden die Grundlage für die Modellierung der Sorptionskinetik in den Lithofaziestypen beider alpidischer Standorte (Hüntwangen und Singen). Da die Ergebnisse aufgrund der vergleichbaren Lithofazies sehr ähnlich sind, werden sie hier am Beispiel von Singen erläutert (Abb. 5.2). Die Abbildung für Hüntwangen ist im Anhang (Abb. A2) dargestellt.

Für die Deltaforesets in Singen sind die LF eines fining-upward Zyklus modelliert worden. Die Kornverteilung, die der Modellierung zugrunde

liegt, ist rechts in Abb. 5.2 dargestellt. Das sehr unterschiedliche Sorptionsverhalten innerhalb der Lithofaziestypen liegt hauptsächlich in der Korngrößenverteilung der Fazies begründet (Abb. 5.2 links). Der S-- erreicht, durch die deutlich kleinere Korngröße und den höchsten Anteil an gering sorbierenden LK, ein Gleichgewicht wesentlich früher als alle anderen LF. Sind geringe Anteile der tertiären Kohle (1%) in den Sandfraktionen enthalten, nimmt die Sorptionskapazität dieser Fazies deutlich zu (höhere K_d^{eq}). Da die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung von den sedimentären LK (sehr geringe Intrapartikelporosität also niedrige D_a/a^2) bestimmt wird, ändert der Eintrag von Koh nichts an der benötigten Zeit zur Gleichgewichtseinstellung.

Die Lithofaziestypen G--,b und G-- zeigen aufgrund eines vergleichbaren Korngrößen- und damit auch LK-Spektrums ähnliche Aufnahmekurven. Die Gleichgewichtseinstellung für diese LF erfordert jedoch Jahrtausende. Das gilt auch für den Gcg,o (Rollkies), dessen sorbierte Masse bis 10000 Tage (27 Jahre) unter 15% der im Gleichgewicht sorbierten Masse bleibt. Hierfür ist vor allem die enggestufte Korngrößenverteilung im Kiesbereich verantwortlich.

Aus der modellierten Sorptionskinetik für die LF-Typen wird deutlich, daß ein Sorptionsgleichgewicht, mit Ausnahme des S--, in den gletschernah gelegenen und deshalb grobklastischen fluviatilen Sedimenten in der Regel nicht zu erreichen ist. Die Bestimmung der sorptionsbedingten Retardation wird in diesen Sedimenten nicht vom K_d^{eq} gesteuert, sondern die Sorptionszeit (Kontaktzeit) bestimmt den effektiven Retardationsfaktor.

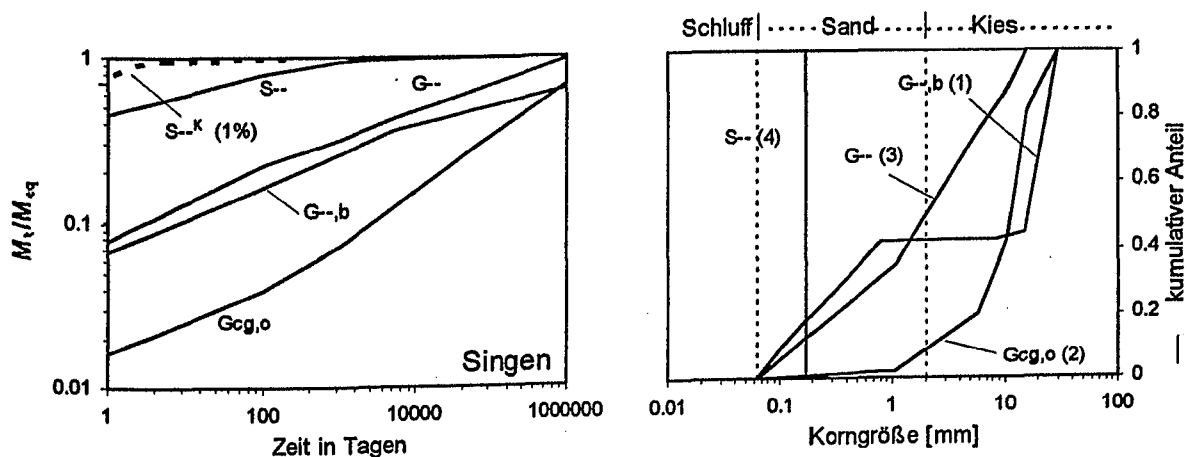


Abb. 5.2: Modellierte Sorptionskinetik der Lithofaziestypen in Singen. Eine deutliche Schadstoffaufnahme zu frühen Zeiten, zwischen 40% - 80% innerhalb der ersten 100 Tage, ist nur für die Sandfazies erkennbar. In allen anderen LF wird unter naturnahen Bedingungen kein Sorptionsgleichgewicht erreicht. Werden lange Sorptionszeiten betrachtet (> 100000 Tage) verhalten sich die von Kiesfraktionen dominierten LF aufgrund vergleichbarer Sieblinien im Kieskorn sehr ähnlich. Einen deutlichen Einfluß auf die Sorptionskinetik hat die tertiäre Kohle in den Sandfraktionen. Sie erhöht die Sorptionskapazität der LF S-- deutlich, hat aber keinen Einfluß auf die Zeit die zur Gleichgewichtseinstellung nötig ist. Die Nummerierung der Lithofaziestypen (1 - 4) gibt die Reihenfolge im fining-upward Zyklus der Deltaforesets wieder.

5.3 Effektive Retardation

Auf der Grundlage der Sorptionskinetik der Lithofazies werden im folgenden Abschnitt die Retardationsfaktoren über den K_d^{app} , also in Abhängigkeit der Kontaktzeit (effektive Retardation, R_d^{eff}) bestimmt.

In Abb. 5.3 ist die Entwicklung der Retardationsfaktoren über die Zeit für alle Lithofaziestypen dargestellt. Die durchgezogenen Linien geben die Retardation bei gleicher Kontaktzeit in allen LF an. Die Ergebnisse aus Kap. 5.2 sind auch darin erkennbar. Der Zeitraum von einem Jahr reicht, außer für den Faziestyp S--, nicht aus, um auch nur annähernd den R_d^{eq} zu erreichen. Der LF-Typ Gcg,o hat aufgrund seiner einheitlich großen Korngröße nach einem Jahr den geringsten R_d^{eff} erreicht. Anteile von Koh im Sediment (Sandfazies) erhöhen den Retardationsfaktor deutlich.

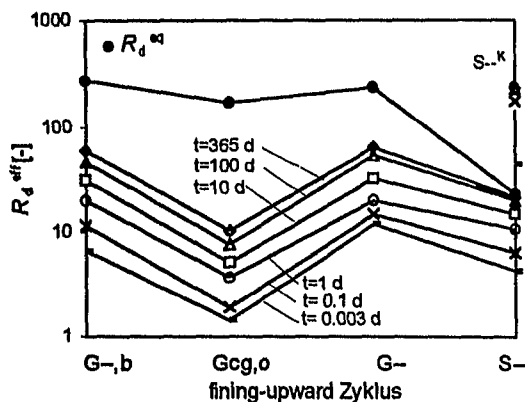


Abb. 5.3: Effektive Retardationsfaktoren R_d^{eff} in Abhängigkeit von der Kontaktzeit für die LF. Nach einem Jahr erreicht nur der Faziestyp S-- nahezu den unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwartenden Retardationsfaktor. In allen anderen Lithofazies erreichen die R_d^{eff} nur Bruchteile des Retardationsfaktors im Gleichgewicht.

Zur Betrachtung von Transportvorgängen im Grundwasser wird der Retardationsfaktor als Abstandsgeschwindigkeit des reaktiven Stoffes, in unserem Fall Phenanthren (v_{Phen}), im Verhältnis zum konservativen Tracer betrachtet (v_T):

$$R_d = \frac{v_T}{v_{Phen}} \quad (5.2)$$

Die Retardation beschreibt damit die Lage des Massenschwerpunktes. Für unterschiedliche Randbedingungen wird im folgenden der Transport von Phenanthren im Vergleich zu einem konservativen Tracer innerhalb eines fining-upward Zyklus berechnet. Den Berechnungen liegen folgende vereinfachende Annahmen zugrunde:

- die Lithofazies werden ausschließlich horizontal durchströmt, d.h. die Bahnlinien verlassen die LF nicht. In den LF existiert keine Querdispersion.
- In allen LF gilt der gleiche Gradient. Im berechneten Beispiel ist dies $\partial h/\partial L = 0.0077$. Die Fließstrecke der Stoffe errechnet sich aus einer Kontaktzeit von 1 Tag.

Unter der Voraussetzung einer in allen LF gleichen mittleren hydraulischen Durchlässigkeit ($4 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$) ist die Abstandsgeschwindigkeit konstant. Ein konservativer Tracer gelangt deshalb beim vorliegenden Gradienten überall gleich weit (Abb. 5.4). Im Falle eines Sorptionsgleichgewichtes ist R_d^{eq} in den LF unterschiedlich, da die petrographische Zusammensetzung (Überlagerung der Sorptionsisothermen aller LK) diesen Parameter bestimmt. Wird kein Sorptionsgleichgewicht, sondern eine Kontaktzeit von einem Tag zugrunde gelegt, wird ein sorbierender Schadstoff (z.B. Phenanthren) unterschiedliche Fließstrecken in den LF zurücklegen. Aufgrund unterschiedlicher Korngrößenverteilungen und Porositäten sind die effektiven Retardationsfaktoren in den LF sehr verschieden. So ist innerhalb der Gcg,o mit der einheitlich groben Kornverteilung die Retardation am geringsten, die zurückgelegte Transportstrecke für Phenanthren also am weitesten (Abb. 5.4). Für die Kohhaltigen Sande ist die Retardation am größten, da die hohe Sorptionskapazität und die schnelle

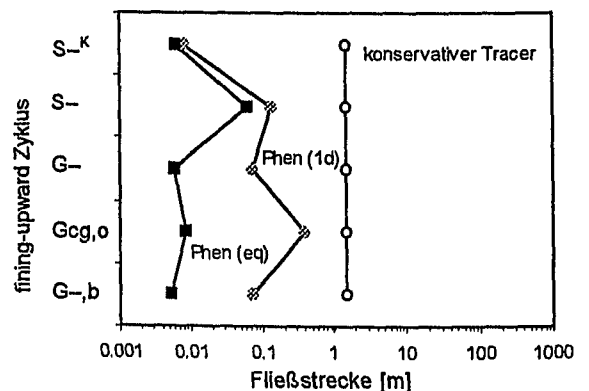


Abb. 5.4: Unter der Annahme gleicher hydraulischer Durchlässigkeit in allen Lithofazies ist die zurückgelegte Fließstrecke eines konservativen Tracers in einem Tag gleich. Der R_d^{eff} bei gleicher Kontaktzeit zeigt hingegen die deutlich unterschiedliche Korngrößenverteilung in den LF. Hohe Anteile grobkörniger LK haben eine weite Fließstrecke zur Folge (Gcg, o). Koh in der Fazies führt zu einem gegenteiligen Effekt: deren hohe Sorptionskapazität und hohe D_a/a^2 resultieren in hohen R_d^{eff} und geringer Fließstrecke. Die unterschiedliche Retardation im Gleichgewicht R_d^{eq} in den LF reflektiert die unterschiedliche petrographische Zusammensetzung (geringer sorbierende LK dominieren die Sandfazies).

Diffusionsratenkonstante schon bei Kontaktzeiten von einem Tag Phenanthren stark sorbieren lassen (Abb. 5.4).

Wie sich aus der hydraulischen Charakterisierung zeigte, sind die ermittelten k_f -Werte der LF im Gegensatz zur obigen Annahme aber deutlich unterschiedlich. Unter Berücksichtigung der hydraulischen Parameter (Kap. 4.3) wird schnell klar, daß für gleiche Kontaktzeiten (1 Tag) eine Tracerfront und damit auch die retardierte Schadstofffront in den LF unterschiedlich weit fließen wird (Abb. 5.5). Als hydraulische Durchlässigkeit in den einzelnen Lithofazies wurde folgende k_f -Werte angenommen: S-- $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$; G--,b $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$; Gcg,o $1.3 \cdot 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ und G-- $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Auffällig ist, daß aufgrund der hohen hydraulischen Durchlässigkeit im Gcg,o die Fließstrecke sehr viel länger als in den anderen hydraulisch geringer durchlässigen Kiesfazies ist (G--, G--,b).

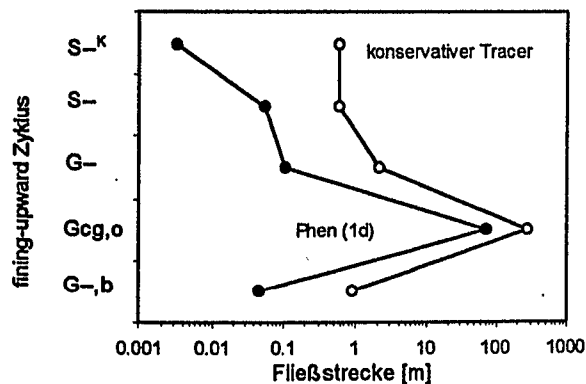


Abb. 5.5: Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen k_f -Werte für die LF ergibt sich ein deutlich anderes Bild. Im hydraulisch gut durchlässigen Gcg,o reicht die Schadstofffront innerhalb eines Tages 72 m weit, während sie in den Koh-haltigen, geringer durchlässigen Sanden nur ca. 2 mm erreicht (S--^K).

In den fluviatilen Ablagerungen sind die Lithofaziestypen mit unterschiedlichen Anteilen vertreten (vergl. Kap. 4.1). In Abb. 5.6 sind auf der Basis der Lithofaziesverteilung die effektiven Retardationsfaktoren für eine Fließstrecke von 40 m berechnet. Dabei gelten aufgrund der hydraulischen Unterschiede für jede LF andere Kontaktzeiten für diese Fließstrecke. Die längste Kontaktzeit wird im Faziestyp S-- erreicht und aufgrund der kleinsten Korngrößen auch die

größte Annäherung ans Gleichgewicht. Keine signifikante effektive Retardation erfährt der Gcg,o für die berechnete Kontaktzeit von 0.013 Tagen. Dies macht deutlich, daß die Lithofazies Verteilung einen dominierenden Einfluß auf den zu erwartenden Retardationsfaktor im Gesamtsystem hat. Die von Gcg,o dominierten Deltaforesets zeigen eine sehr viel geringere effektive Retardation als die von G-- dominierten braided-river Sedimente. Die hier erhaltenen Retardationsfaktoren stellen auch nach 40 m Fließstrecke nur Bruchteile der unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwartenden Retardationsfaktoren dar (R_d^{eq} : Singen braided-river Sedimente, 210; Delta, 198), da die zur Retardation hauptsächlich beitragenden Sandfraktionen nur untergeordnet zu finden sind.

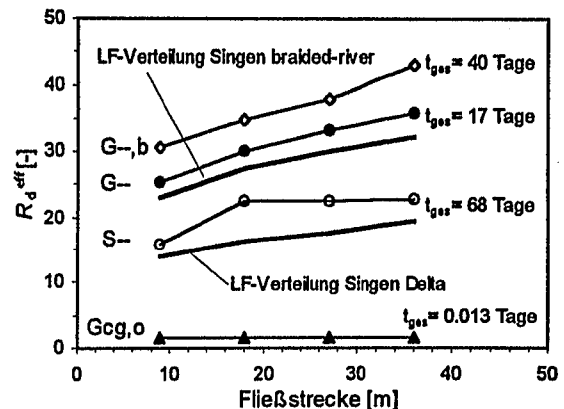


Abb. 5.6: Die Zunahme der effektiven Retardationsfaktoren mit der Fließstrecke für die einzelnen LF und die Deltaablagerungen und braided-river Sedimente in Singen. Zu beachten sind die deutlich unterschiedlichen Kontaktzeiten t_{ges} in den LF für die Fließstrecke von 40 m bei dem angenommenen Gradienten von 0.0077.

Für diese Berechnungen wurden stark vereinfachende Annahmen getroffen. Die Vorgabe des nur horizontalen Fließens innerhalb einer Lithofazies entspricht gleichzeitig einer 100% Konnektivität aller Flächen bzw. Lagen der LF im Gelände. Während im Delta dies auf einer Länge von 40 m noch gegeben sein kann, sind im braided-river die Korrelationslängen der Lithofazies sicher kürzer (Jussel, 1992). Modellierungen dieser Szenarios (unterschiedliche Konnektivität der LF) auf der Grundlage von Aufschlußfotos sind für die braided-river Sedimente bei Klingbeil (1998) beschrieben.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Transportverhalten reaktiver Stoffe, am Beispiel des Phenanthren, in fluviatilen Sedimenten in dem komplexen Zusammenspiel sedimentologischer, sedimentpetrographischer und hydraulischer Parameter zu untersuchen.

Die Hauptaussage dieser Arbeit ist, daß sich der Retardationsfaktor als effektiver Parameter beim Schadstofftransport bei detaillierter Kenntnis der sedimentologischen Fazies (Lithofazies), der Sedimentherkunft (Petrographie der Lithokomponenten) und der hydraulischen Durchlässigkeit abschätzen läßt. Die in dieser Arbeit verfolgten Ansätze können grundsätzlich auch auf andere Standorte übertragen werden. Aus Informationen wie fluviatiles Einzugsgebiet, lithologischer Charakterisierung des Liefergebietes und sedimentologischer Beschreibung des Ablagerungsraumes kann eine erste Einschätzung der Mobilität organischer Schadstoffe in dem betreffenden Gebiet erfolgen.

Unter Gleichgewichtsbedingungen wird der Retardationsfaktor ausschließlich vom Anteil sedimentärer Lithokomponenten mit hoher Sorptionskapazität (reaktive LK) und der Porosität des Sediments bestimmt. Die petrographische Zusammensetzung der Sedimente zeigte, daß der Anteil sedimentärer Komponenten mit der Korngröße zunimmt. Maximale Anteile schwach sorbierender Lithokomponenten (nicht reaktive LK) werden in der Regel in den Sandfraktionen erreicht. Ein langer fluviatiler Transport führt zu insgesamt kleineren Korngrößen und damit höheren Anteilen nicht reaktiver LK. Eine zunehmende Retardation tritt demnach bei höheren Anteilen reaktiver LK und größeren Korngrößen auf. Eine Ausnahme bilden lokal eingetragene reaktive LK wie dies die Koh in Singen darstellte. Reaktive Komponenten in kleinen Anteilen ergeben dann vergleichsweise hohe Retardationsfaktoren auch in den Sandfraktionen.

Ob unter natürlichen Bedingungen im Feld ein Transport unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt hängt im wesentlichen von den Eigenschaften des Schadstoffes und von der Korngrößenverteilung ab. In den hier untersuchten fluviatilen Sedimenten erreichte in der Regel nur der Sandanteil ein „quasi“ Gleichgewicht für Phenanthren. Für die Kieskorngrößen ist der Grad des Ungleichgewichts von den Eigen-

schaften der Lithokomponenten abhängig (Lithologie, Reaktivität, Intrapartikelporosität). Neben dieser Korngrößenverteilung hängt die Retardation von der Kontaktzeit des Feststoffs mit dem Schadstoff ab, also den hydraulischen Kenngrößen des fluviatilen Ablagerungsraumes. Erfolgt z.B. eine Separierung der Sedimentfracht in Hollows, in Deltaforesets oder an der Front von Kiesdünen, resultieren daraus deutlich verschiedene Lithofaziestypen mit gänzlich unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten. Die Kontaktzeit in einer hochdurchlässigen Lithofazies (z.B. cGcg,o) wird sehr kurz, und zusammen mit dem ausschließlichen Kieskornspektrum wird der effektive R_d sehr klein sein.

Neben diesen generellen Aussagen konnten für einzelne Teilaspekte Erkenntnisse bestätigt und erweitert werden.

- Die Sorption hydrophober organischer Schadstoffe wird vom Gehalt und der Art des OM bestimmt. Die Isolierung und kohlepetrographische Charakterisierung des OM aus den Lithokomponenten verdeutlichte dessen Heterogenität sowohl in Bezug auf die Zusammensetzung als auch dessen Entstehung.
- Eine makroskopische Unterteilung der Lithokomponenten reicht zur Abschätzung der Sorptionskapazität nicht aus. Auch innerhalb homogen eingestufte LK können unterschiedliche Maceralgruppen und unterschiedliche Reifegrade des OM auftreten. Besondere Bedeutung bei der Sorption kommt den Inertiniten als Anteile mit hochinkohltem OM (Steinkohlefazies) oder Anteilen an Faserkohle (natürlich entstandene „Aktivkohle“ aus Waldbränden) zu. Abhängig vom Faziestyp liegen die Inertinite in unterschiedlichen Partikelgrößen vor (5 μm - 100 μm).
- Empirische Korrelationen zur Abschätzung der Sorptionskapazität des OM in Böden (K_{oc}) aus dem K_{ow} unterschätzen die Sorption aller sedimentärer Lithokomponenten erheblich. Deren K_{oc} 's sind zum Teil deutlich höher als theoretische Modelle für eine Verteilung zwischen zwei Phasen (Partitioning) vorhersagen. Auch die hohe Nichtlinearität angepasster Freundlich-Sorptionsisothermen läßt sich nicht über einen reinen Partitioning Prozeß erklären. Als

weiterer Sorptionsmechanismus wird in diesem Zusammenhang die Adsorption von Schadstoffen in Mikroporen angenommen.

- Die Sorptionskinetik sedimentärer LK läßt sich über eine retardierte Porendiffusion beschreiben. Die Zeit zur Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts kann, abhängig von der Sorptionskapazität und der Intrapartikelporosität, für Phenanthren Jahrhunderte dauern. Empirische Korrelationen zur Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten aus der Intrapartikelporosität sind für kiesige Korngrößen der LK allgemein gültig (*Archie's law*).
- *Archie's law* gilt nicht mehr wenn unterschiedliche Sorptionsprozesse im Korn wirksam sind, z.B. eine Überlagerung sehr unterschiedlicher Porositäten oder beim Auftreten von partikulärem OM in den LK. In quarzitischen Sandsteinen etwa wird die Intrapartikelporosität von Grobporen dominiert, während die Matrix (Zement am Mineral-Mineralkontakt) deutlich geringere Intrapartikelporositäten und Porengrößen aufweist. In mikritischen Sandsteinen mit grobem partikulärem OM überlagern sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in Aggregaten mit unterschiedlichen Radien (Kornradius - POM-Radius).
- Über die Desorptionskinetik konnte für einen großen Teil der Proben eine hysteresefreie Desorption zumindest für einen Teil der sorbierten Schadstoffmasse nachgewiesen werden. Abbrechende Desorptionsraten für lange Desorptionszeiten deuten auf eine langsamere Desorption für einen im Korn verbleibenden Rest hin. Dies könnte ein Relikt der Überlagerung unterschiedlicher Sorptionsmechanismen sein, da der Anteil langsam desorbierenden Schadstoffes in LK mit groben Inertiniten hoch ist. Limitierend kann dabei auch die Desorption aus Mikroporen im POM wirken (poröse Faserkohle). Abschätzungen der Aktivierungsenergien bestätigen für die

Inertinit reichen LK die Vermutung der Adsorption von Schadstoff in Mikroporen (die Aktivierungsenergien sind deutlich größer als über die Lösungsenthalpie und die Aktivierungsenergie der Diffusion im Wasser abzuschätzen ist). Die Extraktion mit heißem Methanol zeigte jedoch, daß die Sorption immer vollständig reversibel ist.

Vor dem Hintergrund einer Gefährdungsabschätzung in fluviatilen Kieskörpern läßt sich folgendes zusammenfassen:

- Die Geologie des Liefergebiets gibt Anhaltspunkte über die zu erwartenden Lithokomponenten. Die Lithologie und Genese der LK (gesteinsspezifische Parameter) geben Hinweise zur Sorptionskapazität und den effektiven Diffusionskoeffizienten. Beachtung in diesem Zusammenhang muß den sehr reaktiven feinkörnigen LK zukommen (z.B. Kohle). Oberflächennah können auch anthropogen entstandene OM Partikel (Ruß, Kohle) als LK in feinkörnigen Sedimenten auftreten. Über deren Verbreitung ist bisher wenig bekannt.
- Ein sedimentologisches Verständnis fluviatiler Ablagerungsprozesse ermöglicht die Einschätzung der Variabilität der Lithofazies und deren Mächtigkeiten. Die hydraulischen Parameter der unterschiedlichen Lithofazies lassen sich über empirische Methoden hinreichend genau abschätzen.

Aus der Lithofaziesverteilung ergaben sich deutlich unterschiedliche Lithofazies-Anteile in den einzelnen Ablagerungsräumen (braided-river, Deltaforesets). Entscheidend für die mittlere Ankunftszeit eines Schadstoffes wird der Sandanteil im System sein, in dem Retardation hauptsächlich stattfindet. Eine Gefährdungsabschätzung (Erstankunft von Schadstoff in einem Brunnen) wird erfolgreich sein, wenn die Konnektivität hochdurchlässiger Lithofazies im dreidimensionalen Raum bekannt ist. Hier ist weiterer Forschungsbedarf gegeben.

LITERATURLISTE

- Aigner, T. (1995):** Arbeitskonzept zur Aquifer – Sedimentologie.- N.Jb. Geol. Paläontol. Abh., **195**, 147-157.
- Alexander, M. (1995):** How toxic are chemicals in soil.- Environ. Sci. Technol., **29**, 2713-2717.
- Allen, J.R.L. (1983):** Studies in fluvial sedimentation: bars, bar complexes and sandstone sheets (low-sinuosity braided streams) in the Brownstones (L. Devonian), Welsh Borders.- Sediment Geol. **33**, 237-293.
- Allen, J.R.L. (1965):** A review of the origin and characteristics of recent alluvial sediments.- Sedimentology, **5**, 163-198.
- Alyamani M.S. und Sen Z. (1993):** Determination of hydraulic conductivity from complete grain-size distribution curves.- Ground Water, **31**, 551-555.
- Ambrose, W.A., Tyler, N. und Parsley, M. (1991):** Facies heterogeneity, pay continuity, and infill potential in barrier-island, fluvial, and submarine-fan reservoirs: examples from the Texas Gulf Coast and Midland Basin. In: Miall, A.D. und Tyler N. (eds): The three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments, and its implications for hydrocarbon discovery and recovery.- Soc. Econ. Paleontol. Mineral Concepts Models Ser., **3**, 13-21.
- Anderson, M. (1989):** Hydrogeological facies models to delineate large-scale spatial trends in glacial and glaciofluvial sediments.- Geol. Soc. of America Bulletin, **101**, 501-511.
- Archie, G.E. (1942):** The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.- Trans. A.I.M.E., **146**, 54-61.
- Arocha, M.A., Jackman, A.P. und McCoy, B.J. (1996):** Adsorption kinetics of toluene on soil agglomerates: Soil as a bioporous sorbent.- Environ. Sci. Technol., **30**, 1500-1507.
- Asprion, U. und Aigner, T. (1997):** Aquifer analogue studies using ground probing radar: Examples from fluvial systems.- Mitteilungen der DFG 1/ 77 Forschung.
- Asprion, U. (1998):** Ground penetrating radar (GPR) analysis in aquifer sedimentology: case studies with an emphasis on glacial systems of SW-Germany.- Dissertation am Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Tübingen
- Atkins, P.W. (1978):** Physical Chemistry.- Freeman, W.H., San Francisco.
- Ball, W.P. (1989):** Equilibrium sorption and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material.- Ph.D. Dissertation; Stanford University, Stanford, Ca.
- Ball, W.P. und Roberts, P.V. (1991a):** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium.- Environ. Sci. Technol., **25**, 1223-1236.
- Ball, W.P. und Roberts, P.V. (1991b):** Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion.- Environ. Sci. Technol., **25**, 1237-1249.
- Ball, W.P., Xia, G., Durfee, D.P., Wilson, R.D., Brown, M.J. und Mackay, D.M. (1997):** Hot methanol extraction for the analysis of volatile organic chemicals on subsurface core samples from Dover Air Force Base, Delaware.- Winter GWMR, 104-121.
- Barber, L.B., Thurman, E.M. und Runnels, D.D. (1992):** Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes.- J. Cont. Hydrology, **9**, 35-54.
- Bear, J. (1972):** Dynamics of Fluids in Porous Media.- Elsevier, New York, 764.
- Berglund, S. und Cvetkovic, V. (1996):** Contaminant displacement in aquifers: Coupled effects of flow heterogeneity and nonlinear sorption.- Wat. Res. Res., **32**, 23-32.

- Beyer, W. (1964): Zur Bestimmung des Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilung.- Wasserwirtschaft-Wassertechnik, WWT: Berlin-Ost, 165-169.
- Bird M.I. und Cali J.A. (1998): A million-year record of fire in sub-Saharan Africa.- *Nature*, **394**, 767-769.
- Boenigk, W. (1987): Petrographische Untersuchungen jungtertiärer und quartärer Sedimente am linken Oberrhein.- *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, **69**, 357-394.
- Boggs, S.Jr. (1987): *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*.-Merrill Publishing Company. Columbus, Ohio. 784.
- Biber, M.V., Gülacar, F.O. und Buffle, J. (1996): Seasonal Variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis/GC/MS.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3501-3507.
- Briggs, G.G. (1969): Molecular structure of herbicides and their sorption by soils.- *Nature*, **223**, 1288.
- Brunauer, S., Emmet, P.H. und Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers.- *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Brunner, H. und Hinkelbein, K. (1985): Geologische Untersuchungen im Bereich der alten Neckarschlinge.- *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Verein. NF*, **67**, 309-329.
- Brusseau, M.L. und Rao, P.S.C. (1989): Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media.- *CRC-Crit. Rev. Environ. Control*, **19**, 33-99.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E. und Rao, P.S.C. (1991): Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate limiting processes.- *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 134-142.
- Bumiller, H. (1998): Gerölle und Geröllverteilung des würmzeitlichen Rheinvorlandgletschers. Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Tübingen
- Carling, P.A. (1990): Particle over-passing on depth-limited gravel bars.- *Sedimentology* **37**, S. 345-355.
- Carling, P.A. und Glaister, M.S. (1987): Rapid deposition of sand and gravel mixtures downstream of a negative step: The role of matrix-infilling and particle overpassing in the process of bar-front accretion.- *J. of the Geol. Soc. of Am.*, **144**, 543-551.
- Carman, P.C. (1937): Fluid flow through granular beds.- *Trans. Inst. Chem. Eng.* **15**, 150.
- Chantong, A. und Massoth, F.E. (1983): Restrictive diffusion in aluminas.- *AIChE Journal*, **29**, 725-731.
- Chen, W. und Wagenet, R.J. (1995): Solute transport in porous media with sorption-site heterogeneity.- *Environ. Sci. Technol.* **29**: 2725-2734.
- Chiou, C.T., McGroddy, S. E. und Kile, D.E. (1998): Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil and sediments.- *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 264-269.
- Chiou, C.T. und Kile, D.E. (1998): Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations.- *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 338-343.
- Chiou, C.T., Peters, L.J. und Freed, V.H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds.- *Science*, **206**, 831-832.
- Chiou, C.T., Porter, P.E. und Schmedding, D.W. (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.- *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-231.
- Collander, R. (1951): The partition of organic compounds between higher alcohols and water.- *Acta Chem. Scand.*, **5**, 774-780.
- Connaughton, D.F., Stedinger, J.R., Lion, L.W. und Shuler, M.L. (1993): Description of time-varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2397-2404.

- Cornelissen, G., van Noort, P.C.M., Parson, J.R. und Govers, H.A.J. (1997):** Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 454-460.
- Crank, J. (1975):** The mathematics of diffusion. 2nd ed. University Press, Oxford, U.K.
- Critelli, S., Le Pera, E. und Ingersoll, R.V. (1997):** The effect of source lithology, transport deposition and sampling scale on the composition of southern California sand.- *Sedimentology*, **44**, 653-671.
- Cushey, M.A. und Rubin, Y. (1997):** Field-scale transport of nonpolar organic solutes in 3-D heterogeneous aquifers.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1259-1268.
- Dagan, G. (1982):** Stochastic modeling of groundwater flow by unconditional and conditional probabilities. 2. the solute transport.- *Wat. Res. Research*, **18**, 835-848.
- Danzer, J. (1998):** Surfactant transport and coupled transport of PAH and surfactants in natural aquifer materials.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, im Druck.
- De Jonge, H. und Mittelmayer-Hazeleger, M.C. (1996):** Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 408-413.
- Decelles, P.G., Gray, M. B., Ridgeway, K. D., Cole, R.B., Pivnik, D.A., Pequera, N. und Srivastava, R. (1991):** Controls on synorogenic alluvial-fan architecture, Beathooth Conglomerate (Paleocene), Wyoming and Montana.- *Sedimentology*, **38**, 567-590.
- Dominic, D.F., Ritzi, R.W., und Kausch, K.W. (1996):** Aquitard distribution in a northern reach of the Miami Valley aquifer, Ohio, USA: Part 2. Interpretation of facies and geostatistical results.- *Hydrogeology Journal*, **4**, 25-35.
- Dullien, F.A.L. (1992):** Porous Media: Fluid transport and pore structure.- Academic Press, San Diego Ca.
- Durand, B. (1980):** Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks.- Paris, Editions Technip.
- Durand, B. (1993):** In: Applied petroleum geochemistry Bordenave, M.L. (ed.).- Paris, Editions Technip.
- DVWK (1992):** Schriften 104 Stoffeintrag und Grundwasserbewirtschaftung, Verlag Paul Parey.
- Einsele, G. (1992):** Sedimentary basins.- Springer-Verlag, Berlin, FRG.
- Eissmann, L. und Litt, T. (1994):** Das Quartär Mitteldeutschlands.- *Altenburger Naturwissenschaftliche Forschungen*, Heft 7, 458.
- Engelhardt, W.v. (1960):** Der Porenraum der Sedimente. 2. Band. Springer-Verlag, Berlin, FRG.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., Mennig, J.J. und Leplat, P. (1977):** Source Rock characterization method for petroleum exploration.- In: Proceedings of the 9th Annual Offshore Technology Conference, V.3, 439-448.
- Eyles, N., Eyles, C.H. und Miall, A.D. (1983):** Lithofacies types and vertical profile models; an alternative approach to the description and environmental interpretation of glacial diamict and diamictite sequences.- *Sedimentology*, **30**, 393-410.
- Farrell, J. und Reinhard, M. (1994a):** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 52-62.
- Farrell, J. und Reinhard, M. (1994b):** Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 63-72.
- Fezer, F. (1969):** Zur Interpretation von Schotteranalysen im Alpen-Vorland.- *N. Jb. Geol. Paläontol. Mitt. Landesamt B.W.* **104**, 344-352.

- Finkel, M. (1998):** Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen (PAK) und Tensiden im Grundwasser.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, im Druck.
- Flint, S. S. und Bryant, I. D. (Eds.) (1993):** The geological modelling of hydrocarbon reservoirs and outcrop analogues. – Spec. Publ. No. 15 Int. Assoc. Sediment. Blackwell Scientific Publ.
- Fogg, G. E. (1986):** Groundwater flow and sand body interconnectedness in a thick, multiple aquifer system.- *Wat. Res. Res.*, **22**, 679-694.
- Fogg, G. E. (1990):** Architecture and interconnectedness of geological media: Role of low-permeability facies in flow and transport.- In : Neuman and Neretniks (eds.) *Hydrogeology of low permeability environments*: Heise Verlag.
- Fogg, G. E., Carle, S. F., Weissman, G. S. und Labolle, E. M. (1997):** New Markov/geostatistical approach for modeling sedimentary heterogeneity: Implications for transport phenomena.- In: Abstracts of the 18 th IAS Regional European Meeting of sedimentology, Heidelberg, 2.-4. September 1997, Bechstädt, T. Bengston, P. Greiling, R. und Schweiszer, V. (eds). Heidelberg, Germany: Institut für Geologie und Paläontologie Universität Heidelberg, 132-133.
- Folk, R.L. (1966) :** A review of grain-size parameters.- *Sedimentology*, **6**, 73-93
- Frank, H. und Evans, M. (1945):** Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids.- *J. Chem. Phys.*, **13**, 507-532.
- Freeze, P.A. und Cherry, J.A. (1979):** *Groundwater*.- Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New York, 604.
- Freundlich, H. (1909):** *Kapillarchemie*.- Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H.
- Frieman, G.M. (1979):** Differences in size distributions of populations of particles among sands of various origins.- *Sedimentology*, **26**, 3-32.
- Galloway W. E. und Hobday, D. K. (1983):** *Terrigenous clastic depositional systems*.- Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Garbarini, D.R. und Lion, L.W. (1986):** Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene.- *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1263-1269.
- Gauthier, T.H., Seitz, W. R. und Grant, C. L. (1987):** Effects of structural and compositional variation of dissolved humic materials on Pyren K_{oc} values.- *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 243-248.
- Geiger, E. (1969):** Der Geröllbestand des Rheingletschergebietes im Raum nördlich von Bodensee und Rhein.- *Jh. geol. Landesamt B.W.* **11**: 127-172.
- Gelhar, L.W. und Axness, C.L. (1983):** Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers.- *Wat. Res. Res.*, **19**, 161-180.
- Gewald, T. (1996):** Der Einfluß der Desorptionskinetik bei persistenten Grundwasserkontaminationen- Laboruntersuchungen zur Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus Aquifersanden. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, **28**, 67.
- Grathwohl, P. (1989):** Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe (Modellversuche). Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, **1**, 102.
- Grathwohl, P. (1990):** Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} -correlations.- *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1687-1693.
- Grathwohl, P. (1998):** *Diffusion in natural porous media*. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA.
- Grathwohl, P. und Reinhard, M. (1993):** Desorption of trichlorethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2360-2366.

- Grathwohl, P., Pyka, W. und Merkel, P. (1994):** Desorption of organic pollutants (PAHs) from contaminated aquifer material. In: Dracos, T.H., Stauffer, F. (eds.). Transport and reactive processes in aquifers. Proceedings of the IAHR/AIRH Symposium, April 11-15, 1994, Zürich, Switzerland. Balkema, Rotterdam, 469-474.
- Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982):** Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Academic Press Inc., London, U.K.
- Guéguen Y. und Palciauskas, V. (1994):** Introduction to the physics of rocks.- Princeton University Press, New Jersey, 292.
- Haag, T. (1982):** Das Mindelglazial des nordöstlichen Rheingletschergebietes zwischen Riß und Iller.- Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver. N.F. 64: 225-266.
- Haggerty, R. und Gorelick, S.M. (1995):** Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity.- Wat. Res. Res. 31: 2383-2400.
- Haggerty, R. und Gorelick, S.M. (1998):** Modeling mass transfer processes in soil columns with pore scale heterogeneity.- Soil Sci. Soc. Am. J., 62 (1), 62-74.
- Hantke, (1980):** Eiszeitalter, die jüngere Erdgeschichte der Schweiz und seiner Nachbargebiete.- Bd. 2, Ott, Thun.
- Hassett J.J. und Banward, W. L. (1989):** The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. SSSA, 22, 31-44.
- Hayduk, W. und Laudie, H. (1974):** Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- AIChE Journal, 20, 611-615.
- Hazen, A. (1893):** Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration.- Annales Rep.. Mass. State Bd. Health, 24, 611-615.
- Heinz, J. (1997):** Faziesanalyse, Georadar-Messungen und Rohstoff-Geologie quartärer Kiese im Raum Ostrach.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Herbert, M. (1992):** Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, 12, 111.
- Holmen, B.A. und Gschwend, P.M. (1997):** Estimation of sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide and aluminosilicate clay-coated aquifer sands.- Environ. Sci. Technol., 31, 105-113.
- Huang, W. und Weber, W.J. Jr. (1997a):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains.- Environ. Sci. Technol., 31, 2562-2569.
- Huang, W. und Weber, W.J. Jr. (1997b):** Thermodynamic considerations in the sorption of organic contaminants by soils and sediments. 1. The isosteric heat approach and its application to model inorganic sorbents.- Environ. Sci. Technol., 31, 3238-3243.
- Huang, W., Young, T.M., Schlautman, M.A., Hong Y. und Weber, W.J.Jr. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model.- Environ. Sci. Technol., 31, 1703-1710.
- Hubbert, M. K. (1956):** Darcy's law and field equations of the flow of underground fluids.- Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs. V. 207; 222-239.
- Huggenberger, P., Siegenthaler, Ch. und Stauffer, F. (1988):** Grundwasserströmung in Schottern: Einfluss von Ablagerungsformen auf die Verteilung der Grundwassergeschwindigkeit.- Wasserwirtschaft. 78, 202-212.

- Ibbeken, H. und Schleyer, R. (1991):** Source and sediment. A case study of provenance and mass balance at an active plate margin (Calabria, Southern Italy).- Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 286 S.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1972):** Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure & Appl. Chem. 31, 578.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1985):** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity- Pure & Appl. Chem. 57, 603-619.
- Jäger, R. (1997):** Modellierung nichtlinearer Intrapartikel-Diffusion in heterogenem Aquifermaterial.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- James, R.V. und Rubin, J. (1979):** Applicability of the local equilibrium assumption to transport through soils of solutes affected by ion exchange.- In: Chemical modeling in aqueous systems. Jenne E.A. (ed.), Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 93, 225-235.
- Jussel, P. (1992):** Modellierung des Transports gelöster Stoffe in inhomogenen Grundwasserleitern.- Dissertation (9663) am Insitut für Hydrodynamik und Wasserwirtschaft. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Jussel, P., Stauffer, F. und Dracos, T. (1994):** Transport modeling in heterogeneous aquifers: 1. Statistical description and numerical generation of gravel deposits.- Wat. Res. Res., 30 (6), 1803-1817.
- Kan, A.T., Gongmin Fu, Hunter, M.A. und Thompson, M.B. (1997):** Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments.- Environ. Sci. Technol., 31, 2176-2185.
- Karickhoff, S.W. (1981):** Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.- Chemosphere, 10, 833-846.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. und Scott, T.A. (1979):** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- Water Research, 13, 241-248.
- Karls, J.F. und Christensen, E.R. (1998):** Carbon particles in dated sediments from Lake Michigan, Green Bay, and Tributaries.- Environ. Sci. Technol., 32, 225-231.
- Keller, B. (1996):** Lithofazies-Codes für die Klassifikation von Lockergesteinen.- Mitt. Schweiz. Ges. für Boden und Felsmechanik. Frühjahrstagung 12. 4. 1996. 132, 5.
- Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H., Li, H. und Xu, O. (1995):** Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matter. Environ. Sci. Technol., 29, 1401-1406.
- Killops, D.S. und Killops, V.J. (1997):** Einführung in die organische Geochemie. Enke Verlag, Stuttgart, 229.
- Kittleman, L.R. Jr. (1964):** Application of Rosin's distribution in size frequency analysis of clastic rocks.- J. sedim. Petrol., 34, 483-502.
- Kleineidam, S., Rügner, H. und Grathwohl, P. (1998a):** Slow sorption kinetics in heterogeneous aquifer materials.- Environ. Tox. Chem. im Druck.
- Kleineidam, S., Heinz, J. und Aigner, T. (1998b):** Aquifersedimentologie - hydraulische und hydrogeochemische Charakterisierung der Aquifere im Testfeld SAFIRA. unveröffentlicher Bericht. im Auftrag des Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, PB. Industrie und Bergbaufolgelandschaften, 15.
- Klingbeil, R. (1998):** Outcrop analogue studies - Implications for groundwater flow and contaminant transport in heterogeneous glaciofluvial quaternary deposits. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, im Druck.

- Klinkenberg, I.J. (1951):** Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks.- Geol. Soc. Am. Bull., 62, 559-563.
- Klotz, D. (1975):** Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien.- Z. Deutsch. Geol. Ges., Bd 124; 523-533.
- Klotz, D., Seiler, K.-P., Moser, H. und Neumaier, F. (1980):** Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments.- Journal of Hydrology, 45, 169-184.
- Koltermann, C.E. und Gorelick, S.M. (1995):** Fractional packing model for hydraulic conductivity derived from sediment mixtures.- Wat. Res. Res., 12, 3283-3297.
- Koltermann, C.E. und Gorelick, S.M. (1996):** Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitation, process imitation and descriptive approaches.- Wat. Res. Res., 32, 2617-2658.
- Kozeny, J. (1927):** Über die kapillare Leitung des Wassers im Boden.- Akad. Wiss. Wien, A, 136, 271.
- Krusemann, G. P. und de Ridder, N. A. (1991):** Analysis and evaluation of pumping test data. 2nd ed. International Association for Land Reclamation and Improvement, Publ. No. 47. Wageningen, Niederlande.
- Lambert, S.M. (1966):** Functional relationship between sorption in soil and chemical structure.- J. Agric. Food Chem., 15, 572-576.
- Lambert, S.M., Porter, P.E. und Schieferstein, H. (1965):** Movement and sorption of chemicals applied to the soil.- Weeds, 13, 185-190.
- Langmuir, I. (1916):** J. Amer. Chem. Soc., 38, 2221. Aus: Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity. Second edition, Academic Press, New York, 303.
- Leboeuf, E.J. und Weber, W.J. Jr. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model.- Environ. Sci. Technol., 31, 1697-1702.
- Langenfeld, J.J., Hawthorne, S.B., Miller, D.J. und Pawliszyn, J. (1995):** Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environmental samples with carbon dioxide and elevated temperatures.- Analyt. Chemistry, 67 (10), 1727-1736.
- Lippens B.C. und De Boer, J. H. (1965):** J. Catalysis 4, 319.- Zitiert in Gregg, S.J. und Sing, K.S.W. (1982): Adsorption Surface Area and Porosity. Second edition, Academic Press, New York, 303.
- Lowe, D.R. (1982):** Sediment gravity flows: II. Depositional models with special reference to the deposits of high density turbidity currents.- J. Sed. Petrol., 52, 279-297.
- Lösch, T. (1997):** Bestimmung hydraulischer und hydrogeochemischer Parameter in fluvioglazialen Sanden.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J. Jr. und Westall, J.C. (1997):** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents.- Environ. Sci. Technol., 31, 3341-3347.
- Lyman, W.L., Reehl, W.F. und Rosenblatt, D.H. (eds.) (1990):** Handbook of chemical property estimation methods; environmental behaviour of organic compounds. New York (McGraw-Hill).
- Mackay, D.M., Roberts, P.V. und Cherry, J.A. (1985):** Transport of organic contaminants in groundwater.- Environ. Sci. Technol., 19, 384-392.
- Maizels, J.K. (1987):** Large-scale flood deposits associated with the formation of coarse-grained, braided deltaic sequences. In: Ethridge, F.G., Flores, A.M. und Harvey, M.D. (eds) Recent Developments in Fluvial Sedimentology. SEPM Special Publication, 39, 135-148.
- Marion, D., Nur, A., Yin, H. und Han, D. (1992):** Compressional velocity and porosity in sand-clay mixtures.- Geophysics, 57 (4), 554-563.

- Martini, I.P. (1990):** Pleistocene glacial fan deltas in southern Ontario, Canada.- In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* 10, S. 281-295.
- Masiello, C.A. und Druffel, E.R.M. (1998):** Black Carbon in Deep-Sea Sediments.- *Science*, 280, 1911-1915.
- Massari, F. und Parea, G.C. (1990):** Wave dominted Gilbert-type gravel deltas in the hinterland of the Gulf of Tatanto (Pleistocene, southern Italy).- In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* 10, S. 311-335.
- McCann, J. und Ames, B.N., (1975):** A simple method for detecting environmental carcinogens as mutagens.- *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 271, 5.
- McCarty, P.L., Reinhard, M. und Rittmann, B.E. (1981):** Trace organics in groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, 15, 40-50.
- McFarlane, P. A., Doveton, J.H., Feldman, H.R., Butler, J.J., Combes, J.M. und Collins, D.R. (1994):** Aquifer/aquitard units of the Dakota aquifer system in Kansas: Methods of delineation and sedimentary architecture effects on ground water flow and flow properties.- *J. of Sed. Research*, B 64, 464-480.
- McGinley, P.M., Katz, L.E. und Weber, W.J.Jr. (1993):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects.- *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1524-1531.
- McLaren, P. und Bowels, D. (1985):** The effects of sediment transport on grain-size distributions.- *J. of Sed. Petrol.*, 55, 457-470.
- Means, J.C., Wood, S.G., Hasset, J.J. und Banwart, W.L. (1980):** Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. - *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1524-1528.
- Merkel, P. (1996):** Desorption and release of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from contaminated aquifer materials. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, 32, 76.
- Miall, A. D. und Tylor, N. (Eds.) (1991):** The three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments and its implications for hydrocarbon discovery and recovery.- *Soc. Sed. Geol. SEPM - Concepts in Sedimentology and Paleontology*, Tulsa, Oklahoma.
- Miall, A.D. (1978):** Lithofacies types and vertical profile models in braided river deposits: a summer.- In: Miall, A.D. (ed) *Fluvial sedimentology. Can. Soc. Petrol. Geol. Mem.* 5: 597-604.
- Miall, A.D. (1996):** The geology of fluvial deposits: Sedimentary facies, basin analysis, and petroleum geology.- *Springer Verlag, Berlin, Heidelberg*, 582 S.
- Miller, C.T. und Pedit, J.A. (1992):** Use of a reactive surface diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material.- *Environ.- Sci. Technol.*, 26, 1417-1427.
- Miller, M.M., Wasik, S., Huang, G-L., Shiu, W-Y. und Mackay, D.M. (1985):** Relationship between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility.- *Environ. Sci. Technol.*, 19, 522-529.
- Müller G. (1964):** Methoden der Sedimentuntersuchung.- *Schweizerbart Stuttgart*, 303.
- Nemec, W. (1990a):** Deltas - remarks on terminology and classification.- In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* 10, S. 3-12.
- Nemec, W. (1990b):** Aspects of sediment movement on steep delta slopes. In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* 10, S. 29-75.
- Neton, M.J., Dorsch, J., Olson, C.D. und Young, S.C. (1994):** Architecture and directional scales of heterogeneity in alluvial-fan aquifers.- *J. of Sed. Research*, B64, 245-257.

- Njoroge, B.N.K., Ball, P.W. und Cherry R.S. (1998):** Sorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethene within an authigenic soil profile: Changes in K_{oc} with soil depth.- *J. Cont. Hydrology*, **29**, 347-377.
- Nkedi-Kizza, P., Brusseau, M.L., Rao, P.S.C. und Hornsby, A.G. (1989):** Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ^{45}Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents.- *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 7, 814-820.
- Nkedi-Kizza, P., Rao, P.S.C. und Hornsby, A.G. (1987):** Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils.- *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1107-1111.
- Ogata, A. und Banks, R. G. (1961):** A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. - U.S. Geological Survey, Professional Paper 411-A, Washington D.C.
- Panda, M.N. und Lake, L.W. (1995):** A physical model of cementation and its effects on single -phase permeability.- *AAPG Bull.* **79** (3), 431-443.
- Panda, M.N. und Lake, L.W. (1994):** Estimation of single-phase permeability from parameters of particle -size distribution.- *AAPG Bull.* **78** (7), 1028-1039.
- Pedit, J.A. und Miller, C.T. (1994):** Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 1. Model formulations and applications.- *Environ. Sci. Technol.* **28**: 2094-2104.
- Pedit, J.A. und Miller, C.T. (1995):** Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 2. Diffusion modeling approaches.- *Environ. Sci. Technol.* **29**: 1766-1772.
- Peschik, G. (1997):** Adsorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) an Aktivkohlen. Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Peters, K.E. (1986):** Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis.- *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. Vol. 70*, No. 3; 318-329.
- Pietzsch, K. (1925):** Handbuch der Geologie und Bodenschätze Deutschlands III. Abteilung: Die Bodenschätze Deutschlands. Die Braunkohlen Deutschlands. Gebrüder Borntraeger Berlin, 488.
- Pignatello, J.J. (1989):** Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Sawhney, B.L. und Brown, K (eds.), SSSA Special Publication Number 22, Madison Wisconsin, USA, 45-80.
- Pignatello, J.J. und Xing, B. (1996):** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles.- *Crit. review Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1-11.
- Pignatello, J.J., Ferrandino, F.J. und Huang, L.Q. (1993):** Elution of aged and freshly added herbicides from a soil.- *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 8, 156-1571.
- Poeter, E. und Gaylord, D.R. (1990):** Influence of aquifer heterogeneity on contaminant transport at the Hanford Site.- *Ground Water*, **28**, 900-909.
- Postma G. (1990):** Depositional architecture and facies of river and fan deltas: a synthesis. In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publs. Int. Ass. Sediment.* **10**, S. 13-29.
- Prior, D.B. und Bornhold, B.D. (1990):** The underwater development of Holocene fan deltas In: Colella, A. und Prior, D.B. (eds.) *Coarse-Grained Deltas. Spec. Publs. Int. Ass. Sediment.* **10**, S. 75-91.
- Pugin, A. (1989):** Déglaciation dans la vallée préalpine de la Sarine en Gruyère: une analyse sédimentologique.- *Ecolgai geol Hel.*, **82/2**, 285-324.
- Pyka, W. (1994):** Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teephase in das Grundwasser: Laborversuche zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, **21**, 76.

- Rabideau, A.J. und Miller, C.T. (1994):** Two-dimensional modeling of aquifer remediation influenced by sorption nonequilibrium and hydraulic conductivity heterogeneity.- *Wat. Res. Res.*, **30**, 1457-1470.
- Rea, J. und Knight, R. (1998):** Geostatistical analysis of ground penetrating radar data: A means of describing spatial variation in the subsurface.- *Wat. Res. Res.*, **34**, 329- 339.
- Reading, H.G. (1986):** *Sedimentary Environments and Facies.*- 2nd edition Blackwell Scientific Publications.
- Reisinger, C. (1995):** Vergleichende Untersuchungen zur diffusionskontrollierten Desorption von Trichlorethen aus Böden, Tonsteinen und Aquifermaterial. Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Ricken, W. (1991):** Variations of sedimentation rates in rhythmically bedded sediments. Distinction between depositional types.- In Einsele, G., Seilacher, A. und Ricken, W. (eds.): *Cycles and events in stratigraphy.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg; 167-187.
- Ritzi, R.W., Dominic, D.F. und Kausch, K.W. (1996):** Aquitard distribution in a northern reach of the Miami valley aquifer, Ohio, USA: Part 1. Three-dimensional geostatistical evaluation of physical heterogeneity.- *Hydrogeology Journal*, **4**, 12-24.
- Ritzi, R.W., Dominic, D.F., Brown, N.R., Kausch, K.W., McAlenney, P.J. und Basial, M.J. (1995):** Hydrofacies distribution and correlation in the Miami valley aquifer system.- *Wat.Res Res.* **31**, 3271-3281.
- Ritzi, R.W., Jayne, D.F., Zahradnik, A.J., Field, A.A. und Fogg, G.E. (1994):** Geostatistical modeling of heterogeneity in glaciofluvial buried-valley aquifers.- *Ground Water*, **32**, 666-674.
- Rosin, P. und Rammler, E.(1934):** Die Kornzusammensetzung des Mahlguts im Lichte der Wahrscheinlichkeitslehre.- *Kolloid Zeitschrift*, **67**, 16-26.
- Rubin, Y. , Mavko, G. und Harris, J. (1992):** Mapping permeability in heterogeneous aquifers using hydrologic and seismic data.- *Wat. Res. Res.* **28**, 1809-1816.
- Ruess, M. (1994):** Sorption und Sorptionskinetik von Phenanthren in Karbonaten und Sandsteinen.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Rügner, H. (1998):** Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, **38**, 78.
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T. und Kile, D.E. (1992):** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 336-340.
- Ruthven, W. (1997):** Sorption kinetics in porous and microporous adsorbents.- Abstract Fall Meeting Am. Chem. Soc. (ACS) Mechanisms and effects of resistant sorption processes. Las Vegas, Sept. 1997.
- Scheffer, und Schachtschaber; (1989):** *Lehrbuch der Bodenkunde.* Enke Verlag, Stuttgart, 491.
- Schiedek, T. (1996):** Vorkommen und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, **33**, 112.
- Schmidt, M.W., Knicker, H., Hatcher, P.G. und Kögel-Knabner, I. (1997):** Does ultrasonic dispersion and homogenization by ball milling change the chemical structure of organic matter in geochemical samples? a CPMAS ¹³C NMR study with lignin.- *Organic Geochemistry* **26**, 491-496.
- Schoone M., Schmidt, M.W. und Kögel-Knabner, I. (1998):** The effect of organic matter composition on the interaction between PAHs and organic sorbents in soils.- 6th Intern. conference on contaminated soil, May 1998, Edinburgh, UK.

- Schreiner, A. (1992):** Einführung in die Quartärgeologie.- Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.: Stuttgart. 257.
- Schumm, S.A. (1985):** Patterns of alluvial rivers.- *Annu. Rev. Earth Planet Sci*, **13**, 5-27.
- Schüth, Ch. (1994):** Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, **19**, 80.
- Schüth, Ch. und Grathwohl, P. (1994):** Nonequilibrium transport of PAHs: A comparison of column and batch experiments.- In: Dracos, T.H. und Stauffer, F. (eds.): *Transport and Reactive Processes in Aquifers. Proceedings of the IAHR/AIRH Symposium, April 11-15, 1994, Zürich, Switzerland.* Balkema, Rotterdam, 143-148.
- Schwarzenbach, R.P. und Westall, J. (1981):** Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies.- *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1360-1367.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. und Imboden, D.M. (1993):** *Environmental Organic Chemistry.*- John Wiley & Sons, Inc., New York, 681.
- Shepard, F.P. und Young, R. (1961):** Distinguishing between beach and dune sands.- *J. Sediment. Petrol.*, **31**, 196-214.
- Shepherd, R.G. (1989):** Correlations of permeability and grain size.- *Ground Water*, **27**, 633-637.
- Shih, S.-M. und Komar, P.D. (1990):** Hydraulic controls of grain size distributions of bedload gravels in Ok Creek, Oregon, USA.- *Sedimentology* **37**, S. 367-376.
- Siegenthaler, Ch. und Huggenberger, P. (1993):** Pleistocene Rhine gravel: deposits of a braided river system with dominant pool preservation.- In: Best, J.L. und Bristow, C.S. (eds.) *Braided Rivers Geol. Soc. Special Publication No 75*: 147-162.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. und Siemieniewska, T. (1985):** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.- *Pure and Appl. Chemistry*, **57**, 603-619.
- Sontheimer, H., Cornel, P. und Szym, M. (1983):** Untersuchungen zur Sorption von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen durch Böden aus Grundwasserleitern.- *Veröffent. des Ber. und Lehrstuhls für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle am Engler Bunte Institut, Karlsruhe*, **21**, 1-46.
- Sperry, M.J. und Peirce, J.J. (1995):** A model for estimating the hydraulic conductivity of granular material based on grain shape, grain size and porosity.- *Ground Water*, **33**, 892-898.
- Spurlock, F.C. und Biggar, J.W. (1994a):** Thermodynamic of organic chemical partition in soils. 1. Development of a general partition model and application to linear isotherms.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 989-995.
- Spurlock, F.C. und Biggar, J.W. (1994b):** Thermodynamic of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 996-1002.
- Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. und Teichmüller, R. (1982):** *Stach's Textbook of Coal Petrology.*- Gebrüder Bornträger Berlin, Stuttgart, 538.
- Stauffer, T.B., McIntry, W.G. und Burris, D.C. (1989):** Sorption of nonpolar organic chemicals on low-carbon-content aquifer materials.- *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 845-852.
- Steel, R.J., und Thomson, D.B. (1983):** Structure and texture in Triassic braided stream conglomerates (Bunter Pebble Beds) in the Sherwood Sandstone Group. North Staffordshire, England.- *Sedimentology*, **30**, 341-368.

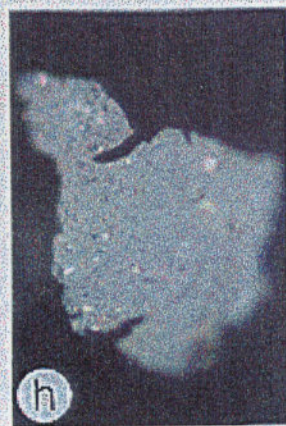
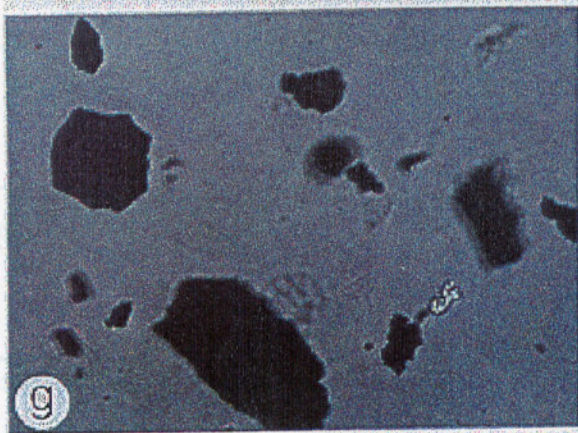
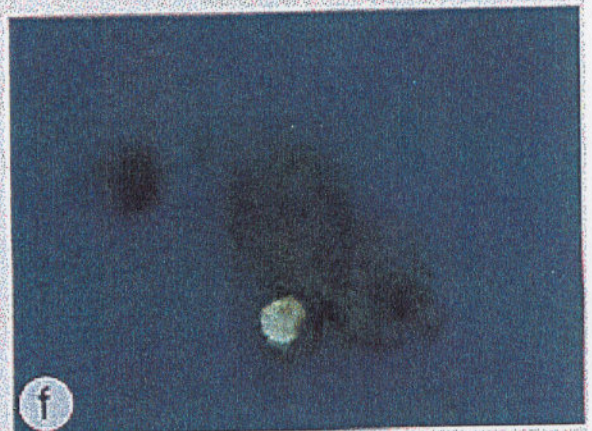
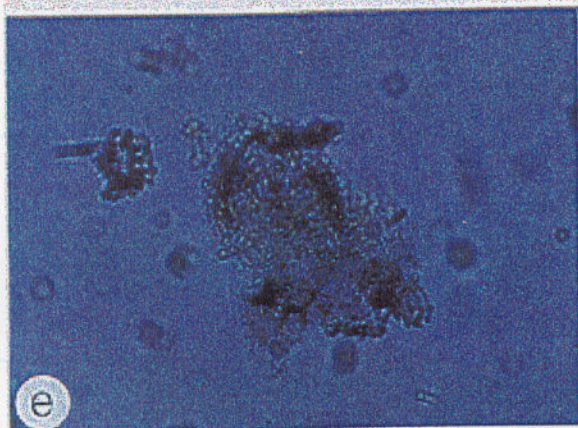
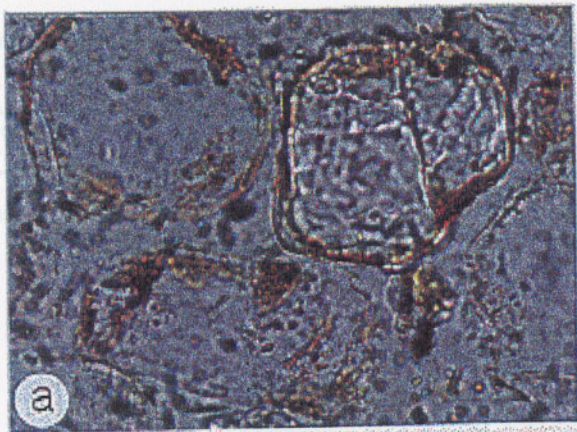
- Stein, R. (1991):** Accumulation of organic carbon in marine sediments.- Lecture Notes Earth Sci. 34, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 217.
- Steinberg, S.M., Pignatello, J.J. und Sawhney, B.L. (1987):** Persistence of 1,2-Dibromethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores.- Environ. Sci. Technol., 21, 1201-1208.
- Szenkler, C., Sokol, G. und Bertleff, B. (1997):** Ein vereinfachtes quartärgeologisches Modell als Grundlage für ein mathematisch-numerisches Grundwasserfließmodell im Singener Beckenkomplex.- In: Herbert, M. und Teutsch, G. (eds.) Aquifersysteme Südwestdeutschlands-eine Vorlesungsreihe an der Universität Tübingen, TGA, Reihe C, 110-135.
- Terton, H. (1994):** Auswirkungen der lithologischen Zusammensetzung des Horkheimer Aquifer-Materials auf die Sorption von Phenanthren.- Unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- Tissot, B.P. und Welte, D.H. (1984):** Petroleum formation and occurrence.- 2nd ed., Springer, Berlin.
- Tyson, R.V. (1995):** Sedimentary organic matter. Chapman und Hall, New York, 547.
- van Genuchten, M.Th. und Wierenga, P.J (1976):** Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions.- Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 473-480.
- van Krevelen, D.W. (1993):** Coal.- 3rd ed., Elsevier, Amsterdam.
- Verardo, D.L. und Rudimann, W.F. (1996):** Geology, 24, 855-857.
- Voice, T. C. und Weber, W.J. (1983):** Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids - 1. Theory and background.- Wat. Res. Res., 17, 1433-1441.
- Wagner, G. (1965):** Die Geologie Südwestdeutschlands.
- Wakao, N. und Smith, J.M. (1962):** Diffusion in catalyst pellets.- Chem. Eng. Sci., 17, 825-834.
- Walters, R.W. und Luthy, R.G. (1984):** Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.- Environ. Sci. Technol., 18, 395-403.
- Webb, E.K. (1994):** Simulating the three-dimensional distribution of sediment units in braided-stream deposits.- J. of Sed. Research, B 64, 219-231.
- Webb, E.K. und Anderson, M. (1996):** Simulating of preferential flow in three-dimensional, heterogeneous conductivity fields with realistic internal architecture.- Wat. Res. Res., 32, 533-545.
- Weber, W.J. Jr. und Huang, W. (1996):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions.- Environ. Sci. Technol., 30, 881-888.
- Weber, W.J. Jr., McGinley, P.M. und Katz, L.E. (1992):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments.- Environ. Sci. Technol., 26, 1955-1962.
- Weber, W.J. und Miller, C.T. (1988):** Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials. 1. Rates and equilibria.- Wat. Res. Res., 22 (4), 457-464.
- Weber, W.J., Jr, Mc Ginley, P.M. und Katz, L.E. (1991):** Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transport.- Wat. Res. Res., 25, 499-528.
- Werth, C.J. und Reinhard, M. (1997a):** Analysis of trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 1. Effects of temperature on desorption isotherms.- Environ. Sci. Technol. 31, 689-696.
- Werth, C.J. und Reinhard, M. (1997b):** Analysis of trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Effects of temperature on desorption kinetics.- Environ. Sci. Technol. 31, 697-703.

- Werth, C.J., Cunningham, J.A., Roberts, P.V. und Reinhard, M. (1997):** Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments. 2. Column results.- *Wat. Res. Res.* **33**: 2727-2740.
- West, C.C., Lyon, W.G., Ross, D.L. und Pennington, L.K. (1994):** Investigation of vertical distribution and morphology of indigenous organic matter at Sleeping Beas site, Michigan.- *Environmental Geology* **24**, 176-187.
- Wong, P., Koplik, J., und Tomanic, J.P. (1984):** Conductivity and permeability of rocks.- *Physical Review B*, **30**, 6606-6614.
- Wu, S. und Gschwend, P.M. (1986):** Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.* **20**, *7*, 717-725.
- Xia, G. und Ball, W.P. (1998):** Adsorption-Partitioning uptake for nine nonpolar organic chemicals on natural geological material.- *Environ. Sci. Technol.*, accepted.
- Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y. und Hepler, L. (1994a):** Sorption of phenol by selected biopolymers: Isotherms, energetics and polarity.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 466-473.
- Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J., Maham, Y. und Hepler, L. (1994b):** Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficients of nonionic organic contaminants.- *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1929-1933.
- Xing, B., Pignatello, J.J. und Gigliotti, B. (1996):** Competitive sorption between Atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents.- *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2432-2440.
- Xing, B. und Pignatello, J.J. (1997):** Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy polymere (vinyl chloride) and soil organic matter.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 792-799.
- Xu, M. und Eckstein, Y. (1997):** Statistical analysis of the relationships between dispersivity and other physical properties of porous media.- *Hydrogeology Journal*, **5**, 4-20.
- Young, T.M. und Weber, W.J.Jr. (1995):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics.- *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 92-97.
- Young, T.M. und Weber, W.J.Jr. (1997):** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Enthalpy and polarity effects on desorption under supercritical fluid conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1692-1696.
- Zeuner, F. (1933):** Die Schotteranalyse.- *Geologische Rundschau*. **24**: 66-104.

ANHANG

gegenüber liegende Abb. A.1:

- (a, b): a Durchlicht, Quarzkörner mit bräunlichem Rand. b Fluoreszenzlicht; gelb bis braune Fluoreszenz des Organischen Material um die Quarzkörner (OM-Fazies I). Bildgröße 139 μm .
- (c, d): Lithokomponente JK. c: Durchlicht, Alge (Dinoflagellat). d; intensive hell gelbe Fluoreszenz des OM. (OM-Fazies II). Bildgröße 174 μm .
- (e, f): Lithokomponente MsK. e; Durchlicht, Amorphes OM zusammen mit einer Alge. f; geringe braune Fluoreszenz des AOM aber deutlich gelbe FL der Alge (OM-Fazies III). Bildgröße 174 μm .
- (g, h, i): Lithokomponente DS₅. g, Durchlicht, Öl, opake Kohle Partikel und Holzreste (Inertinite) in der Übersicht. Bildgröße 500 μm . h; Aufsicht, Öl, hoch reflektierter Holzrest. Bildgröße. 60 μm . i, Aufsicht, Öl, hoch reflektierter poröser strukturierter Holzrest (Faserkohle, Fusinit) (OM-Fazies IV). Bildgröße 60 μm .



Tab. A.1: Kohlepetrographische Beschreibung des isolierten OM aus den Lithokomponenten. Die zwei untersuchten Standorte sind mit tiefgestelltem S für Singen und H für Hüntwangen abgekürzt.

Lithokomponente	Maceralgruppen Beschreibung ^{1,2}	Fluoreszenz	Kohleäquivalent Vitrinitreflex (Ro)	Größe [µm]
DS _S	<u>Inertinite</u> (opake Anteile)	keine		
	<i>Fusinit</i> (hoch reflektiert) kohlige Partikel (hoch reflektiert)	keine	Ro < 1.5 % Steinkohle	selten 100 10 - 50
	<u>Vitrinite</u> Holzreste (niedrig reflektiert), <u>Exinite</u> Pollen, Sporen, Cuticulae <u>Liptinite</u> nicht vorhanden	braun-dkl.braun		
DK _S	<u>Inertinite</u> (opake Anteile) kohlige Partikel (hoch reflektiert)	keine	Steinkohle	10 - 20
	<i>Fusinit</i> (hoch reflektiert) <u>Vitrinite</u> Holzreste (hoch reflektiert) <u>Exinite</u> Algen, Pollen, Sporen <u>Liptinite</u> nicht vorhanden	keine	Ro < 1.5 %	
	<u>Vitrinite</u> Holzreste (hoch und niedrig reflektiert), <u>Liptinite</u> <u>Exinite</u> Algen, Pollen, Sporen <u>Inertinite</u> Fusinit nicht vorhanden	gelblich-braun hellgelb	Glanzbraunkohle Steinkohle	5 - 15 - 10 - 20
DK _H	<u>Vitrinite</u> Holzreste (hoch und niedrig reflektiert), <u>Liptinite</u> <u>Exinite</u> Algen, Pollen, Sporen <u>Inertinite</u> Fusinit nicht vorhanden	keine		
MsK ³	<u>Liptinite</u> <u>Vitrinite</u> Holzreste <u>Exinite</u> Algen, Pollen, Sporen <u>Inertinite</u> nicht vorhanden	schwach gelblich-bräunlich	Glanzbraunkohle	
HK _S	<u>Vitrinite</u> (50/50) Holzreste <u>Exinite</u> Algen, Pollen, Sporen <u>Inertinit</u> kohlige Partikel <u>Liptinite</u> nicht vorhanden	hellbraun, gelb-orange	Braunkohle	
	<u>Exinite</u> Algen <u>Inertinite</u> Holzreste <u>Liptinite</u> selten	grün bis gelb	Glanzbraunkohle	bis 80
Malm ³	<u>Exinite</u> Algen <u>Inertinite</u> Holzreste <u>Liptinite</u> selten	keine	Glanzbraunkohle	
HS _S	<u>Inertinite</u> Holzreste <u>Liptinite</u> <u>Exinite</u> selten Pollen Sporen	gelblich schwach gelb	sehr heterogen Braun- Steinkohle	20 - 30
Koh	<u>Vitrinite</u> <i>Telinit, Collinit</i> <u>Exinite</u> <i>Alginit, Sporinit</i> <u>Inertinite</u> nicht vorhanden		Glanzbraunkohle	125 - 500

¹ die Beschreibung erfolgt in der Reihenfolge der Häufigkeit der auftretenden Maceralgruppen (Kerogenklassifikation).
² kursiv geschrieben wenn die Macerale identifizierbar waren. ³ Rügner, H. (1998).

Tab. A.2: Petrographische Zusammensetzung der Lithofaziestypen in Horkheim, Hüntwangen und Singen.

Lithofazies Lithokomponente	Korngröße					
	>16 mm	8 - 16 mm	4 - 8 mm	2 - 4 mm	1 - 2 mm	0.3 - 0.5 mm
Horkheim¹						
Msk	59	31	26	25		
JK	25	66	66	49		
SS	4	1	3	6	2	
BS	9	1	1	1	1	
Qz, Fds	0	0	1	12	51	
Hüntwangen						
Gcg,o						
DK _H	34	32	37 (±7)	30 (±5)		
DS _H	22	17	14 (±3)	17 (±2)		
HK _H	26	27	21 (±6)	22 (±4)		
HS _H	11	13	13 (±1)	11 (±1)		
Met	4	5	5 (±1)	4 (±4)		
Qz, Fds	3	6	10 (±2)	12 (±4)		
Gc-						
DK _H		23 ²	18	14	19	
DS _H		19	17	18	11	
HK _H		27	27	20	17	
HS _H		23	12	9	7	
Met		4	5	11	11	
Qz, Fds		3	4	6	26	
Gc-,b						
DK _H		25 ²	28	24	21	
DS _H		20	19	16	12	
HK _H		29	30	26	19	
HS _H		15	13	19	9	
Met		4	5	8	11	
Qz, Fds		7	5	7	28	
Singen						
Gcg,o						
DK _S	38	22	27	20		
DS _S	17	26	17	18		
HK _S	7	15	11	14		
HS _S	1	1	3	5		
Met	23	29	35	30		
Qz, Fds	14	11	7	10		
G-						
DK _S	21 (±4)	24 (±5)	24 (±4)	22 (±3)	13	3
DS _S	27 (±5)	16 (±4)	16 (±1)	17 (±1)	22	27
HK _S	8 (±4)	10 (±6)	11 (±1)	12 (±1)	14	2
HS _S	3 (±3)	6 (±2)	4 (±4)	4 (±2)	1	14
Met	27 (±11)	27 (±4)	28 (±4)	29 (±1)	29	9
Qz, Fds	5 (±1)	9 (±1)	9 (±1)	13 (±3)	21	45
Gc-,b⁴						
DK _S	40 (±12)	26 (±10)	20 (±5)	14 (±1)		
DS _S	9 (±4)	13 (±7)	18 (±1)	18 (±5)		
HK _S	11 (±6)	14 (±7)	8 (±8)	9 (±8)		
HS _S	18 (±9)	12 (±6)	7 (±1)	3 (±1)		
Met	19 (±11)	30 (±13)	38 (±8)	34 (±8)		
Qz, Fds	3 (±3)	5 (±2)	8 (±3)	9 (±3)		

¹ Daten erhoben von Terton (1994). ² Zusammensetzung der Kornfraktion 8 - 43 mm. ³ Zusammensetzung als Mittelwert aus 4 Proben. ⁴ Zusammensetzung mit Ausnahme der Kornfraktionen 1 - 2 mm und 0.3 - 0.5 mm als Mittelwert aus fünf Proben dieser Lithofazies. ⁵ Zusammensetzung im Dünnschliff (Lösch, 1997).

Tab. A.3: Zusammenfassung der hydraulischen Parameter (Porosität, k_f -Werte aus den Permeameterversuchen und deren empirische Abschätzung über verschiedene Methoden). Die Reihenfolge der Proben entspricht der in Tab. 4.1.

Lithofazies	U [-]	Porosität n [-]	k_f [m s ⁻¹] Permeamter	k_f Gl. 2.21 [m s ⁻¹] Beyer ¹	k_f Gl. 2.22 [m s ⁻¹] Kozeny-Carman	k_f Gl. 4.1 [m s ⁻¹] Bimodalkies
G-,b	61	0.26	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	40	0.29	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
		0.21	$2.4 \cdot 10^{-5}$	n.b.	n.b.	$7.8 \cdot 10^{-5}$
	180	0.23	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	88	0.20	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Gcg,o	2.9	0.26	0.065		0.093	
	2	0.27	0.039		0.049	
	2.3	0.25	0.039		0.049	
	1.2	0.39	0.057		0.073	
	1.9	0.31	0.152		0.180	
	1.5	0.33	0.027		0.035	
G--	6.5	0.23	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	
	28	0.20	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	
	7.3	0.24	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	
	18	0.23	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	
	3.82	0.26	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	
	18	0.22	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	
	15	0.20	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	
S--	1.1	0.38	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	
	3	0.40	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	
	2.2	0.43	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	
	3.1	0.36	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	
	2	0.35	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	
	3	0.35	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	

¹ Grenzen der Bestimmung überschritten in den Fazies G-,b, Gcg,o.

Tab. A.3: Zusammenfassung der hydraulischen Parameter (Porosität, k_f -Werte aus den Permeameterversuchen und deren empirische Abschätzung über verschiedene Methoden). Die Reihenfolge der Proben entspricht der in Tab. 4.1.

Lithofazies	U [-]	Porosität n [-]	k_f [m s ⁻¹] Permeamter	k_f Gl. 2.21 [m s ⁻¹] Beyer ¹	k_f Gl. 2.22 [m s ⁻¹] Kozeny-Carman	k_f Gl. 4.1 [m s ⁻¹] Bimodalkies
G--,b	61	0.26	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	40	0.29	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
		0.21	$2.4 \cdot 10^{-5}$	n.b.	n.b.	$7.8 \cdot 10^{-5}$
	180	0.23	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$
	88	0.20	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$
Gcg,o	2.9	0.26	0.065		0.093	
	2	0.27	0.039		0.049	
	2.3	0.25	0.039		0.049	
	1.2	0.39	0.057		0.073	
	1.9	0.31	0.152		0.180	
	1.5	0.33	0.027		0.035	
G--	6.5	0.23	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	
	28	0.20	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	
	7.3	0.24	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	
	18	0.23	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	
	3.82	0.26	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	
	18	0.22	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	
	15	0.20	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	
S--	1.1	0.38	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	
	3	0.40	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	
	2.2	0.43	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	
	3.1	0.36	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	
	2	0.35	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	
	3	0.35	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	

¹ Grenzen der Bestimmung überschritten in den Fazies G--,b, Gcg,o.

In der Reihe C der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:

- Nr. 1: Grathwohl, Peter (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel der leichtflüchtigen aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe. 102 S.
- Nr. 2: Eisele, Gerhard (1989): Labor- und Felduntersuchungen zur Ausbreitung und Verteilung leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) im Übergangsbereich wasserungesättigte/wassergesättigte Zone. 84 S.
- Nr. 3: Ehmann, Michael (1989): Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grundwasser sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsandstein (Nordschwarzwald). 134 S.
- Nr. 4: Irouschek, Thomas (1990): Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 144 S.
- Nr. 5: Sanns, Matthias (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone. 122 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 6: Seeger, Thomas (1990): Abfluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nordschwarzwaldes. 154 S.
- Nr. 7: Einsele, Gerhard & Pfeffer, Karl-Heinz (Hrsg.) (1990): Untersuchungen über die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf Böden, Klärschlamm und Sickerwasser im Raum von Oberschwaben und Tübingen. 151 S.
- Nr. 8: Douveas, Nikon G. (1990): Verwitterungstiefe und Untergrundabdichtung beim Talsperrenbau in dem verkarsteten Nord-Pindos-Flysch (Projekt Pigai-Aoos, NW-Griechenland). 165 S.
- Nr. 9: Schlöser, Heike (1991): Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deckschichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald. 93 S.
- Nr. 10: Köhler, Wulf-Rainer (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. 144 S.
- Nr. 11: Bundschuh, Jochen (1991): Der Aquifer als thermodynamisch offenes System. - Untersuchungen zum Wärmetransport in oberflächennahen Grundwasserleitern unter besonderer Berücksichtigung von Quellwassertemperaturen (Modellversuche und Geländebeispiele). 100 S.
- Nr. 12: Herbert, Mike (1992): Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich. 111 S.
- Nr. 13: Sauter, Martin (1993): Quantification and forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle, Malm, SW-Germany). 150 S.
- Nr. 14: Bauer, Michael (1993): Wasserhaushalt, aktueller und holozäner Lösungsabtrag im Wutachgebiet (Südschwarzwald). 130 S.
- Nr. 15: Einsele, Gerhard & Ricken, Werner (Hrsg.) (1993): Eintiefungsgeschichte und Stoffaustag im Wutachgebiet (SW-Deutschland). 215 S.

- Nr. 16: Jordan, Ulrich (1993): Die holozänen Massenverlagerungen des Wutachgebietes (Südschwarzwald). 132 S.
- Nr. 17: Krejci, Dieter (1994): Grundwasserchemismus im Umfeld der Sonderabfalldeponie Billigheim und Strategie zur Erkennung eines Deponiesickerwassereinflusses. 121 S.
- Nr. 18: Hekel, Uwe (1994): Hydrogeologische Erkundung toniger Festgesteine am Beispiel des Opalinustons (Unteres Aalenium). 170 S.
- Nr. 19: Schüth, Christoph (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. 80 S.
- Nr. 20: Schlöser, Helmut (1994): Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. 76 S.
- Nr. 21: Pyka, Wilhelm (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. 76 S.
- Nr. 22: Biehler, Daniel (1995): Kluftgrundwasser im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes - Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. 103 S.
- Nr. 23: Schmid, Thomas (1995): Wasserhaushalt und Stoffumsatz in Grünlandgebieten im württembergischen Allgäu. 145+ 92 S.
- Nr. 24: Kretzschmar, Thomas (1995): Hydrochemische, petrographische und thermodynamische Untersuchungen zur Genese tiefer Buntsandsteinwässer in Baden-Württemberg. 142 S.
- Nr. 25: Hebestreit, Christoph (1995): Zur jungpleistozänen und holozänen Entwicklung der Wutach (SW-Deutschland). 88 S.
- Nr. 26: Hinderer, Matthias (1995): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasserver-sauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen. 175 S.
- Nr. 27: Körner, Johannes (1996): Abflußbildung, Interflow und Stoffbilanz im Schönbuch Waldgebiet. 206 S.
- Nr. 28: Gewalt, Thomas (1996): Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden. 67 S.
- Nr. 29: Schanz, Ulrich (1996): Geophysikalische Untersuchungen im Nahbereich eines Karstsystems (westliche Schwäbische Alb). 114 S.
- Nr. 30: Renner, Sven (1996): Wärmetransport in Einzelklüften und Kluftaquiferen - Untersuchungen und Modellrechnungen am Beispiel eines Karstaquifers. 89 S.
- Nr. 31: Mohrlök, Ulf (1996): Parameter-Identifikation in Doppel-Kontinuum-Modellen am Beispiel von Karstaquiferen. 125 S.
- Nr. 32: Merkel, Peter (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. 76 S.
- Nr. 33: Schiedek, Thomas (1996): Auftreten und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. 112 S.
- Nr. 34: Herbert, Mike & Teutsch, Georg (Hrsg.) (1997): Aquifersysteme Südwestdeutschlands - Eine Vorlesungsreihe an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. 162 S.

- Nr. 35: Schad, Hermann (1997): Variability of Hydraulic Parameters in Non-Uniform Porous Media: Experiments and Stochastic Modelling at Different Scales. 233 S.
- Nr. 36: Herbert, Mike & Kovar, Karel (Eds.) (1998): GROUNDWATER QUALITY 1998: Remediation and Protection - Posters -. - Proceedings of the GQ'98 conference, Tübingen, Sept. 21-25, 1998, Poster Papers. 146 S.
- Nr. 37: Klein, Rainer (1998): Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei in situ Maßnahmen.- 106 S.
- Nr. 38: Schollenberger, Uli (1998): Beschaffenheit und Dynamik des Kiesgrundwassers im Neckartal bei Tübingen.- 74 S.
- Nr. 39: Rügner, Hermann (1998): Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe.- 78 S.
- Nr. 40: Fechner, Thomas (1998): Seismische Tomographie zur Beschreibung heterogener Grundwasserleiter.- 113 S.