

Diss. ETH Nr. 12710

Neue Methoden zur Grundwassermarkierung:  
Entwicklung eines feldtauglichen Mikrosphärenzählers

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von  
Stefan Berthold Niehren  
Dipl. Phys. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
geboren am 3.1.1968  
von Eleonore Niehren und Berthold Niehren  
Deutschland

Angenommen auf Antrag von:  
Prof. Dr. Wolfgang Kinzelbach, Referent  
Prof. Dr. Hannes Flühler, Korreferent



# Zusammenfassung

Multi-Tracer Experimente, in denen gleichzeitig partikuläre und gelöste Markierstoffe eingesetzt werden, können zur Parametrisierung heterogener poröser Medien genutzt werden. Partikel sind durch ihre Grösse von der Matrixdiffusion ausgeschlossen und dienen zur Erkundung leicht zugänglicher Porenräume mit hohen Permeabilitäten. Im Gegensatz dazu summieren gelöste Tracer Informationen leicht und schwer zugänglicher Porenräume. Negativ geladene Kolloide werden von den Matrixoberflächen abgestossen, so dass solche Kolloide weniger Oberflächenwechselwirkungen mit der Matrix zeigen, sobald sie schnelle Fliesswege erschlossen haben.

Zuvor folgen Kolloide jedoch einem exponentiellen Filtrationsgesetz, das die Wiederfindungsraten um Grössenordnungen verringern kann. Um minimale Kolloidtracer-Konzentrationen on-line vermessen zu können, wurde ein feldtauglicher, hochempfindlicher Mikrosphärenzähler entwickelt. Die einsetzbaren Mikrosphären sind fluoreszenzmarkierte Latex-Kügelchen mit einem Durchmesser von  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Das auf einem Flusszytometer basierende System arbeitet on-line. Die Technik beruht auf der Anregung der in einer einzelnen Mikrosphäre eingelagerten Farbstoffmoleküle mit einem roten Diodenlaser. Passiert eine Mikrosphäre den Laserstrahl, emittiert sie einen fluoreszenten Lichtblitz. Diese Photonen werden mit einer Einzel-Photonen zählenden Avalanchediode detektiert. Der Zähler hat eine Nachweisgrenze von einer Mikrosphäre pro zehn Milliliter Probevolumen bei einem dynamischen Konzentrationbereich von fünf Grössenordnungen. Die maximal detektierbare Flussrate beträgt  $1\text{ ml/min}$  mit einer Detektionseffizienz (gemessene Partikelkonzentration/tatsächliche Partikelkonzentration) von bis zu 90%. Das Instrument arbeitet stabil und zuverlässig über Zeitskalen von mehreren Wochen.

In dieser Arbeit werden sowohl Säulenexperimente als auch ein Feldexperiment mit kombinierter Mikrosphären-Uranin-Markierung vorgestellt. Als heterogene Säulenfüllungen dienten Packungen aus Quarzsand ( $250 - 500\text{ }\mu\text{m}$ ) mit Einlagerungen aus Cellpor-Filter-Zylindern oder Sandsteinkörnern. Die Cellpor-Zylinder haben interne Poren mit Durchmessern von etwa  $35\text{ }\mu\text{m}$ . Je nach Säulenvorbehandlung und Laufzeit des Experiments war der Uranindurchbruch bis zum dreifachen gegenüber den Mikrosphären verzögert. Im Feldexperiment konnten die Mikrosphären in  $64\text{ m}$  Entfernung vom Eingabepiegel wiedergefunden werden. Ihr Konzentrationsmaximum erreichten sie  $1,73$  mal schneller als Uranin.

Zur Interpretation der Messungen wurde das numerische Finite-Differenzen-Modell *CoTrans* entwickelt, das ein Bikontinuumsmodell für den Uranintransport und ein Sorptionsmodell für den Mikrosphärentransport beinhaltet. Die in *CoTrans* implementierten Modellvorstellungen konnten erfolgreich auf zwei Messserien angewendet werden. Im Feldexperiment dienten die Mikrosphärendurchbrüche zur Bestimmung der Dispersivität des Aquifers. Dies führte zu einer Unterscheidung von dispersiven und diffusiven Transportprozessen, was bei einer reinen Uraninmarkierung nicht eindeutig möglich gewesen wäre.

# Abstract

Multi-tracer tests with both solutes and particles allow to parametrize heterogeneous porous media. Particles are excluded from matrix diffusion due to their size and can be handled as reference tracer for highly permeable regions. Solute summarize information from both highly and less permeable zones. In addition repulsive forces protect negatively charged colloids from chemical and physical interactions with matrix surfaces, as soon as particles have found highly permeable pores.

Before particles reach these highly permeable pores, they undergo exponential removal given by filtration theory. Recovery rates can be reduced drastically. For on-line measurement of very low particle-tracer concentrations, we developed a flow cytometer with a sensitivity of one single microsphere in ten milliliter of water. The microspheres used are latex spheres of  $1\text{ }\mu\text{m}$  diameter, labeled with a fluorescent dye. The technique is based on the excitation of single microspheres with a red diode laser. If a microsphere passes the laser focus, the incorporated dye molecules emit fluorescent light. These photons are sampled by a Single-Photon-Counting Avalanche-Diode. The maximum flow rate through the instrument is  $1\text{ ml/min}$  with a detection efficiency of up to 90%. The instrument reaches a dynamic range of five orders of magnitude in concentration and is working stably for several weeks.

Laboratory column experiments as well as a field experiment with combined microspheres-uranine-tracing were performed. The columns contain heterogeneous fillings of a mixture of quartzsand ( $250 - 500\text{ }\mu\text{m}$ ) and cellpor filter cylinders or a mixture of quartzsand and grains of sandstone. The internal pore diameter of the cellpor cylinders is about  $35\text{ }\mu\text{m}$ . The measured breakthrough curves show, that depending on column filling, and column history, the first breakthrough of microspheres can occur up to three times faster than the first break-through of uranine. In the field experiment microspheres could be detected at  $64\text{ m}$  distance from the injection point. They reached the concentration maximum 1.73 times faster than uranine.

As interpretation tool a numerical finite difference code called *CoTrans* was developed. This code includes a bicontinuum model for uranine transport and several sorption mechanisms for microsphere transport. The concept used in *CoTrans* could be validated with two series of measurements. In the field experiment the microsphere breakthrough could be used to calculate the dispersivity of the aquifer. By using this dispersivity dispersive and diffusive transport mechanisms could be separated. With an uranine only tracer experiment, this separation is not possible in a unique way.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Tabelle der Symbole</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Mikroskopische Betrachtung</b>	<b>5</b>
2.1 Allgemeine Kolloideigenschaften und Definitionen . . . . .	5
2.2 Oberflächenladungen und Wechselwirkungspotentiale . . . . .	7
2.3 DLVO-Beschreibung des Gesamtoberflächenpotentials . . . . .	9
2.4 Hydrodynamik von Partikeln . . . . .	10
2.5 DLVO-Beschreibung der Sorptionsmechanismen . . . . .	12
2.6 Grenzen der DLVO-Theorie . . . . .	13
2.7 Beschleunigungsmechanismen im Kolloidtransport . . . . .	15
2.8 Natürliche Kolloide im Grundwasser . . . . .	16
<b>3 Makroskopische Betrachtungen</b>	<b>19</b>
3.1 Grundprinzipen und Skalen . . . . .	19
3.2 Strömung und Transport . . . . .	20
3.3 Bikontinuumsmodell . . . . .	21
3.4 Mathematische Beschreibung des Kolloidtransports . . . . .	24
3.5 Das Modell <i>CoTrans</i> . . . . .	25
3.5.1 Modellansatz . . . . .	25
3.5.2 Sensitivitätsanalyse . . . . .	27
<b>4 Markierstoffe</b>	<b>34</b>
4.1 Allgemeines . . . . .	34
4.2 Fluoreszenzfarbstoffe als Markierungsmittel . . . . .	35
4.2.1 Überblick . . . . .	35
4.2.2 Uranin . . . . .	36
4.3 Mikrosphären als Markierungsmittel . . . . .	38
4.3.1 Überblick . . . . .	38
4.3.2 Charakteristik der genutzten Mikrosphären . . . . .	39

<b>5</b>	<b>Aufbau des Mikrosphärenzählers</b>	<b>40</b>
5.1	Technik der Flusszytometrie . . . . .	40
5.2	Das optisches System . . . . .	41
5.3	Die Durchflusszelle . . . . .	43
5.4	Datenerfassung und Datenfilter . . . . .	44
5.5	Justierung, Eichung und Reinigung . . . . .	45
5.6	Ergebnisse: Eigenschaften des Mikrosphärenzählers . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Säulenversuche</b>	<b>47</b>
6.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	47
6.2	Reine Quarzsandfüllung . . . . .	50
6.3	Filterzylinder-Quarzsand-Füllung (Serie 1) . . . . .	51
6.4	Filterzylinder-Quarzsand-Füllung (Serie 2) . . . . .	55
6.5	Naturmaterial-Quarzsand-Füllung . . . . .	61
6.5.1	Pseudovergleyte Einlagerungen . . . . .	61
6.5.2	Einlagerungen aus Sandstein . . . . .	63
6.6	Probleme der Säulenvorbehandlung . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Feldexperiment Wiler</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Diskretisierung der immobilen Phase</b>	<b>81</b>
<b>B</b>	<b>Aufbau- und Wartungsanleitung</b>	<b>84</b>
B.1	Justierung . . . . .	84
B.2	Eichprozedur . . . . .	85
B.3	Filterwechsel . . . . .	86
B.4	intensive Reinigung . . . . .	86
B.5	Systemspülung . . . . .	86
	<b>Literatur</b>	<b>87</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>93</b>

# Tabelle der Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$a$	m	Kornradius
$a_i$	-	Aktivität des Ions $i$
$A_s$	-	Konstante der Filtrationstheorie
$c_i$	kg/m <sup>3</sup>	Konzentration des Ions $i$
$C$	kg/m <sup>3</sup>	Konzentration gelöster Schadstoff
	m <sup>-3</sup>	Teilchendichte partikulärer Schadstoff in Lösung
$C_0$	kg/m <sup>3</sup>	Referenz-Konzentration gelöster Schadstoff
	m <sup>-3</sup>	Referenz-Teilchendichte partikulärer Schadstoff in Lösung
$\bar{C}$	-	normierte Konzentration in Lösung
$C_a$	kg/m <sup>3</sup>	Schadstoffkonzentration im Korn
$C_{a,i}$	kg/m <sup>3</sup>	Schadstoffkonzentration im Korn der i-ten immobilen Phase (Tripelporositätsmodell)
$C_i$	kg/m <sup>3</sup>	Konzentration der i-ten Schale (Bikontinuumsmodell)
$C_{im}$	kg/m <sup>3</sup>	Schadstoffkonzentration der immobilen Phase
$C_{im,i}$	kg/m <sup>3</sup>	Schadstoffkonzentration der i-ten immobilen Phase (Tripelporositätsmodell)
$C_m$	kg/m <sup>3</sup>	Schadstoffkonzentration der mobilen Phase
$C_q$	kg/m <sup>3</sup>	Quellkonzentration gelöster Schadstoff
	m <sup>-3</sup>	Quellteilchendichte partikulärer Schadstoff
$C_{sus}$	m <sup>-3</sup>	Teilchendichte suspendierter Partikel in Lösung
$d_p$	m	Partikeldurchmesser
$\mathbf{D}$	m <sup>2</sup> /s	effektiver Dispersionskoeffizient
$\mathbf{D}'$	m <sup>2</sup> /s	Dispersionskoeffizient
$D_0$	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskonstante
$D_m$	m <sup>2</sup> /s	molekulare Diffusionskonstante
$D'_L$	m <sup>2</sup> /s	longitudinaler Dispersionskoeffizient
$D'_T$	m <sup>2</sup> /s	transversaler Dispersionskoeffizient
$e$	$1,6 \cdot 10^{-19}$ C	Elektronenladung
$\mathbf{f}$	N	externe Kraft
$f_R$	N	Reibungskraft
$F$	$9,6 \cdot 10^4$ C/mol	Faraday-Konstante
$g$	m/s <sup>2</sup>	Erdbeschleunigung
$h$	m	Piezometerhöhe
$\mathbf{j}$	[Konz.] · m/s	Fluss

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\mathbf{j}_{adv}$	[Konz.] · m/	advektiver Fluss
$\mathbf{j}_{diff}$	[Konz.] · m/s	diffusiver Fluss
$\mathbf{j}_{disp}$	[Konz.] · m/s	dispersiver Fluss
$k$	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K	Boltzmann-Konstante
	$\text{m}^3/\text{kg}$	Sorptionskonstante
$\mathbf{k}$	$\text{s}^{-1}$	Durchlässigkeitsbeiwert
$k_d$	$\text{m}^3/\text{kg}$	Gleichgewichtskonstante Sorption
$k_{1,2}$	$\text{m}^3/\text{kg}$	Sorptionskonstante
$k_{rev}$	$\text{m}^3/\text{kg}$	reversible Sorptionskapazität für Kolloide
$k'_{rev}$	$\text{m}^3/\text{kg}$	reversible Sorptionskapazität für Uranin
$l_0$	m	Referenzlänge
$L$	m	Säulenlänge
$m$	m	Mächtigkeit des Aquifers
$M$	$\text{m}^2/(\text{V s})$	Partikelmobilität
$n$	-	Anzahl der Schalen (Bikontinuumsmodell)
$p$	$\text{N}/\text{m}^2$	hydrostatischer Druck
$Pe_{im}$	-	immobiler Pecletzahl
$q$	m/s	Quellterm, Neubildungsrate
$Q$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenfluss
$\tilde{p}$	-	normalisierter Druck
$r$	m	Kolloidradius
	m	Radialkoordinate
$r_i$	m	Radius der i-ten Schale (Bikontinuumsmodell)
$R$	$8,3 \text{ J}/(\text{kg mol})$	Gaskonstante
	-	Retardierungsfaktor
$R_m$	-	Retardierungsfaktor mobile Phase
$R_{im}$	-	Retardierungsfaktor immobile Phase
$Re$	-	Reynoldszahl
$S$	$\text{kg}^{-1}$	sorbierte Teilchenkonzentration auf Matrix
$S_0$	$\text{kg}^{-1}$	Referenz-Konzentration der sorbierten Teilchen auf Matrix
$\tilde{S}$	-	normierte Teilchenkonzentration auf Matrix
$S_{irr}$	$\text{kg}^{-1}$	irreversible sorbierte Kolloidkonzentration
$S_{irr}^{irr}$	$\text{kg}^{-1}$	irreversible koloniebildende Kolloidkonzentration
$S_{irrmax}$	$\text{kg}^{-1}$	Anzahl irreversibler Sorptionsplätze auf Matrix
$S_{max}$	$\text{kg}^{-1}$	Anzahl der Sorptionsplätze auf Matrix
$S_{rev}$	$\text{kg}^{-1}$	reversible sorbierte Kolloidkonzentration
$t$	s	Zeit
$t'$	s	korrigierte Zeit (Filtrationstheorie)
$T$	K	Temperatur
$\mathcal{T}_D$	s	typische Diffusionszeit in ein Korn
$\mathcal{T}_A$	s	typische advektive Transportzeit im Modellgebiet



Symbol	Einheit	Bedeutung
<b>u</b>	m/s	Fliessgeschwindigkeit eines Wasservolumens, Abstandsgeschwindigkeit
$u_0$	m/s	Referenzgeschwindigkeit
$\tilde{u}$	-	normalisierte Fliessgeschwindigkeit
$U$	V	elektrische Spannung
$v$	m/s	Partikelgeschwindigkeit
<b>v<sub>F</sub></b>	m/s	spezifischer Durchfluss, Filtergeschwindigkeit
$x$	m	räumliche Dimension
$y$	m	räumliche Dimension
$z$	m	räumliche Dimension, geodätische Höhe
$z_i$	-	Valenz des Ions $i$
$\alpha$	-	Haftwahrscheinlichkeit
$\alpha_{ijkl}$	m	Komponente des Dispersivitätstensors
$\alpha_L$	m	longitudinale Dispersivität
$\alpha_T$	m	transversale Dispersivität
$\gamma$	s <sup>-1</sup>	reversibler Transferkoeffizient
$\delta$	-	Potenz eines Sorptionsgesetzes
$\epsilon$	A s/(V m)	Dielektrizitätskonstante
	s <sup>-1</sup>	irreversibler Transferkoeffizient
$\epsilon_0$	$8,45 \cdot 10^{-12}$ A s/(V m)	Influenzkonstante
$\eta$	-	Einzelkollektoreffizienz
	s <sup>-1</sup>	Transferkoeffizient der Koloniebildung
$\eta_0$	-	Transportwirksamkeit
$\eta_I$	-	Einzelkollektoreffizienz durch Interzeption
$\eta_G$	-	Einzelkollektoreffizienz durch Sedimentation
$\eta_D$	-	Einzelkollektoreffizienz durch Diffusion
$\eta_S$	-	Einzelkollektoreffizienz durch Siebeffekt
$\kappa$	m <sup>-1</sup>	Debye-Hückel-Parameter
$\lambda$	m <sup>-1</sup>	Filterkoeffizient
$\mu$	N s/m <sup>2</sup>	dynamische Viskosität
$\Phi$	V	elektrisches Potential
$\Phi_0$	V	Oberflächenpotential
$\Phi_A$	V	Van der Waals-Potential
$\Phi_B$	V	Born'sches Abstossungspotential
$\Phi_{ED}$	V	Potential der elektrischen Doppelschicht
$\Phi_{Tot}$	V	totales Potential
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte des Fluids
$\rho_{mat}$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte der Matrixmaterie
$\rho_P$	kg/m <sup>3</sup>	Partikeldichte
$\sigma$	-	spezifische Ablagerung
	[Konz.]/s	Quellen- und Senkenterm
$\sigma_0$	C/m <sup>2</sup>	Ladungsdichte

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\omega$	$s^{-1}$	Rotationsgeschwindigkeit
$\tau$	-	Tortuosität
$\theta$	-	Porosität
$\theta_e$	-	effektive Porosität
$\theta_{im}$	-	immobile Porosität
$\theta_i$	-	Porosität der i-ten immobilen Schale (Bikontinuumsmodell)
$\theta_{im,i}$	-	Porosität der i-ten immobilen Phase (Tripelporositätsmodell)
$\theta_{mat}$	-	relatives Matrixvolumen
$\theta_{kolmat}$	-	kolloidzugänglicher Anteil der Materieoberfläche
$\theta_m$	-	mobile Porosität
$\theta_{tot}$	-	totale Porosität
$\zeta$	V	Zetapotential

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine verbreitete Technik zur Untersuchung von Grundwasserströmungen und Transportprozessen im Grundwasser sind Markierungsexperimente. Hierbei werden Markierstoffe (*Tracer*) in Grundwasserleiter oder auch in mit Bodenmaterial gefüllte Laborsäulen eingeleitet [Knop, 1878, Schaufelberger, 1929, Knorr und Muselmann, 1940, Mayr, 1953, Käss, 1966]. Die Wasserleiter werden in poröse und geklüftete Medien eingeteilt. Gemessen werden Durchbruchkurven an Beobachtungsbrunnen im Unterstrom der Eingabestelle bzw. am Auslass der Säulen. Diese Kurven enthalten Informationen über die Struktur und über chemische Eigenschaften des untersuchten Mediums. In den meisten Untersuchungen werden Wärme, gelöste Stoffe wie radioaktive Isotope, fluoreszente Farbstoffe oder Salz zur Markierung eingesetzt. Je mehr Markierstoffe mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichzeitig genutzt werden, desto mehr Information kann über das wasserführende Medium und dessen Wechselwirkung mit Wasserinhaltsstoffen aus den Messdaten gewonnen werden.

Im letzten Jahrzehnt wurden intensive Untersuchungen über den Kolloidtransport im Untergrund durchgeführt. Diese Arbeiten sind in den drei folgenden Themenbereichen von Interesse: durch Kolloide beschleunigter Transport von stark sorbierenden Schadstoffen, der Transport von Bakterien, Viren oder Protozoen und die Strukturanalyse des Untergrundes.

Sind natürliche Kolloide zahlreich in einem Grundwasser vorhanden [McCarthy und Degueldre, 1993, Degueldre, 1990, Backhus et al., 1993, Rohnen et al., 1992], und werden Kolloide schneller im Grundwasser transportiert als stark sorbierende Schadstoffe, kann der Schadstofftransport mittels kolloidaler Träger in Schadstofffahnen oder aus Lagern hochgefährlicher Abfälle relevant werden [Corapcioglu und Jiang, 1993, Gounaris et al., 1993, Grolimund et al., 1996, Smith und Degueldre, 1993]. Es ist bekannt, dass Kolloide im Untergrund über grosse Distanzen transportiert werden können [Harvey et al., 1989].

Der Transport von Bakterien in heterogenen Medien ist von öffentlichem Interesse, da die Ausbreitung von Krankheitserregern über das Grundwasser möglichst zu vermeiden ist [Bales et al., 1997, Tan, 1994]. Mindestabstände von Virenquellen und Sickergruben von Trinkwasserbrunnen werden üblicherweise gemäss empirischer Beziehungen bestimmt. Quantitative Berechnungen auf der Grundlage aquiferspezifischer Daten sind bislang nicht möglich. Ein weiteres Interessengebiet im Bezug auf das Verhalten von Bakterien im Untergrund ist die Reinigung organisch verschmutzter Böden mit Mikroorganismen [Wilson, 1986]. Hierbei werden meist autochthone Bakterienstämme verwendet. Ausserdem können Bakterien zur Unterstützung bei der Ölgewinnung genutzt werden

[McLeod et al., 1988].

Im Vergleich zu gelösten Markierstoffen liefern Partikel zusätzliche und ergänzende Informationen über die Struktur des Grundwasserleiters. Wegen ihrer Grösse und ihrer Oberflächenladung sind Partikel vom Effekt der Matrixdiffusion weitgehend ausgeschlossen [McKay et al., 1993]. Sie können ausschliesslich in Poren oder Klüften mit Aperturen grösser als der Partikeldurchmesser transportiert werden. Kolloide sind keine konservativen Markierungsstoffe. Reversible und irreversible Sorptionsmechanismen wurden beobachtet [Tan, 1994]. Diese Sorptionsmechanismen sind abhängig von vielen äusseren Faktoren, wie Materialeigenschaften, Ionenstärke, pH-Wert und Fliessgeschwindigkeit. Um gemessene Durchbruchkurven auszuwerten, sind aufwendige numerische Modelle notwendig. In Kapitel 3 wird das Modell *CoTrans* vorgestellt. *CoTrans* wurde entwickelt, um auf der Basis von Säulenexperimenten physikalische und chemische Prozesse des Kolloidtransports zu untersuchen. Das Ziel war keine detaillierte mikroskopische Beschreibung, und auch die Bestimmung der verwendeten Parameter stand nicht im Vordergrund. In erster Linie sollten Modellvorstellungen über die wichtigsten Transportprozesse getestet und überprüft werden.

Bakterien, Bakteriophagen oder fluoreszente Mikrokugeln können als künstliche Markierungsstoffe genutzt werden [Wimpenny et al., 1972, Pfuhl, 1897]. Bakterien werden entweder durch Koloniezüchtung in Petrischalen oder mittels Fluoreszenzmarkierung detektiert. In Petrischalen ist die Anzahl der gemessenen Bakterien durch die Anzahl der entstandenen Bakterienkolonien direkt gegeben. Wird die Fluoreszenzmethode gewählt, müssen die eingegebenen Bakterien mit einem Farbstoff (z.B. DAPI) markiert sein. Wasserproben werden durch feines Filterpapier gesaugt und die auf dem Filter zurückbleibenden Bakterien unter einem Fluoreszenzmikroskop ausgezählt. Diese Prozedur ist sehr zeitaufwendig. Die Qualität der Messung ist nicht nur von der Helligkeit der Bakterien und der Qualität des Mikroskopes abhängig, sondern auch von der Konzentrationsfähigkeit des Laboranten.

Bakteriophagen werden mittels Koloniezüchtung in Petrischalen ausgezählt. Bakteriophagen können sich nur vermehren, wenn das zugehörige Wirtsbakterium und eine Nährstofflösung vorhanden sind. Die Kombination Wirtsbakterium-Bakteriophage stellt sicherlich das denkbar selektivste Analysesystem dar. Eine Verwechslung einer eingegebenen Bakteriophage mit anderen biologischen Systemen ist nahezu ausgeschlossen. Die Sensitivität in Markierungsversuchen wird durch die Reinheit des zu untersuchenden Aquifers gegenüber der eingesetzten Bakteriophage gegeben. Erfahrungsgemäss sind einzelne Bakteriophagen in einem Milliliter Probe leicht nachweisbar. Der Nachteil der Bakteriophagen liegt in der aufwendigen Herstellung und der Notwendigkeit der Laboranalyse. Ausserdem zeigen Bakteriophagen Eigendynamik im Wasserstrom, d.h. ihr Verhalten ist noch komplexer als das Verhalten nicht lebender Markierstoffe.

Um Mikrosphären zu detektieren, müssen Fluoreszenzverfahren verwendet werden. Nur diese liefern eine ausreichende Selektivität gegenüber natürlichen Kolloiden. Zum Einsatz kommen Mikrosphären, die mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sind. Klassisch werden Wasserproben auf Mikrosphären untersucht, indem man dieselbe mikroskopische Methode nutzt wie für fluoreszenzmarkierte Bakterien. Wiederum ist ein sehr grosser Zeitaufwand erforderlich. Die erhaltene Datenmenge ist gering und die Daten streuen stark. Ein weiterer massiver Nachteil fast aller Verfahren, die auf diskreten Proben beruhen, ist, dass sie nicht on-line zur Verfügung stehen. Die Probenahmeintervalle müssen auf Erfahrungswerte ausgelegt werden. Da die Ergebnisse in Feldexperimenten nur äusserst ungenau vorhersagbar sind, können leicht Proben zu wichtigen Zeitpunkten der Messreihe fehlen. Aufwendige

Probenahmeverfahren mit hohem Probenahmetakt müssen genutzt werden.

Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Mikrosphärenzähler für Labor- und Feldexperimente [Niehren, 1994, Niehren et al., 1995, Niehren und Kinzelbach, 1998] und die Abschätzung des Potentials kombinierter Uranin-Mikrosphären Markierungsexperimente.

Der entwickelte Mikrosphärenzähler arbeitet on-line, erwies sich als robust unter Feldbedingungen und erreicht Detektionsempfindlichkeiten von 0,1 Partikeln pro Milliliter Wasser. Dies ist wegen der Filtrationskapazität von Grundwasserleitern und den allgemein hohen Verdünnungsfaktoren in Feldexperimenten notwendig. Der Zähler basiert auf der Technik der Flusszytometrie, die aus medizinischen und biologischen Anwendungen bekannt ist [Shapiro, 1995]. Die Wasserprobe wird in einem sehr feinen Strahl durch einen Laserfokus geleitet und das dort entstehende Fluoreszenzlicht zur Zählung der Mikrosphären benutzt. Der optische Aufbau dieses Instrumentes basiert ausschliesslich auf Halbleiterkomponenten, nämlich einer Laserdiode als Anregungsquelle und einer Einzel-Photonen zählenden Avalanchediode als Detektor. Daraus resultiert eine sehr kompakte und robuste Bauweise. Das Gerät hat äussere Dimensionen von 50 cm  $\times$  30 cm  $\times$  15 cm. Da Laserdioden rotes oder infrarotes Licht emittieren, und um die Selektivität der Detektion zu maximieren, wird rotes Anregungslicht eingesetzt. In diesem Frequenzbereich existiert als natürlicher im Grundwasser vorkommender Fluoreszenzfarbstoff nur Chlorophyll, d.h. in tieferen Grundwässern ist mit keiner Kreuzfluoreszenz zu rechnen. Im Gegensatz zum roten, sind vielfältige organische Moleküle bekannt, die im grünen, blauen oder ultravioletten Frequenzbereich fluoreszieren. Somit kann gute Unterscheidbarkeit zwischen natürlichen organischen und nicht organischen Partikeln und Mikrosphären erreicht werden.

Die Entwicklung eines neuen Systems für hydrogeologische Anwendungen ist aufgrund mehrerer spezifischer Anforderungen, die sich stark vom Anforderungsprofil der Medizin und Biologie unterscheiden, notwendig:

- sehr geringe Partikelzahlen in Feldexperimenten: Maximierung der Sensitivität.
- strikte Anforderungen an Gerätegrösse und Gewicht: Die meisten Laser sind nicht einsetzbar.
- Maximierung des Probenstroms: schlechteres Verhältnis zwischen Probenstrom und Mantelstrom, siehe Abschnitt 5.3.
- Direkte Aufzeichnung der Durchbruchkurve: andere Datenauswertungsprinzipien.
- On-line Tauglichkeit: Der Durchfluss kann nicht mittels Saugflaschen erzeugt werden (zu geringe Volumina für Langzeitexperimente).
- Nutzbarkeit von Generatoren zur Stromversorgung: Möglichst geringe Ansprüche an Stromversorgung hinsichtlich Stabilität und Leistung (Photomultiplier sind aufgrund der benötigten Hochspannung ungünstig).

Um das Potential kombinierter Mikrosphären-Uranin Markierungsexperimente aufzuzeigen, wurden Säulenexperimente durchgeführt. Die Säulen wurden mit doppelporösen Füllungen gepackt, da der Schwerpunkt des Interesses auf der unterschiedlichen Zugänglichkeit der immobilen Phase für Mikrosphären bzw. Uranin lag [Koch und Flühler, 1993, Oswald, 1994]. In den ersten zwei Messserien wurden als mobile Phase Quarzsand und als immobile Phase Einlagerungen eines gesinterten Filtermaterials verwendet. In der dritten Serie dienten Einlagerungen aus Sandsteinkörnern als immobile Phase. Mit Hilfe des

numerischen Modells *CoTrans* wurden die in den Säulen stattfindenden Grundprozesse analysiert.

Zuletzt werden die Ergebnisse eines Multi-Tracer Feldexperimentes in Wiler bei Utzenstorf, Schweiz, aufgezeigt. In diesem Experiment wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Neuchâtel, Schweiz, ein grobgeschotterter poröser Aquifer markiert. Als Markierstoff wurden Uranin, Mikrosphären und drei verschiedene Phagenarten eingesetzt.

## Kapitel 2

# Mikroskopische Betrachtung

### 2.1 Allgemeine Kolloideigenschaften und Definitionen

Dispergierte Partikel können Grössen von einigen Nanometern bis hinauf zu einem Millimeter aufweisen. Ein Überblick wird in Abbildung 2.1 gegeben. Traditionell wird eine Grenze zwischen *kolloidalen* und *suspendierten* Partikeln gezogen. Als kolloidal werden Partikel bezeichnet, bei denen eine der drei räumlichen Dimensionen kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$  ist. Diese Grenze wurde eher willkürlich definiert, ist jedoch aus mehreren Gründen sinnvoll. Solche Gründe sind zum Beispiel:

- Optische Mikroskopie ist nur für Partikelgrössen grösser  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  einsetzbar.
- Sedimentationsprozesse skalieren mit dem Quadrat der Partikelgrösse. Somit sedimentieren Partikel kleiner  $1\text{ }\mu\text{m}$  kaum.
- Unterhalb  $1\text{ }\mu\text{m}$  werden Oberflächensorptionseffekte an den Partikeln dominant, da die spezifische Oberfläche umgekehrt proportional zum Durchmesser ist.
- Partikuläre Wechselwirkungen sind proportional zur Partikelgrösse. Externe Kräfte hängen meist wesentlich stärker von der Partikelgrösse ab. Hydrodynamische Kräfte, die auf ein Partikel im Wasserfluss wirken, skalieren grob mit dem Quadrat der Partikelgrösse. Auch bei Partikel-Partikel-Wechselwirkungen kann etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  als Grenze der Relevanz definiert werden.

Die aufgezählten Gründe zeigen, dass keine strikte Grenze zwischen Kolloiden und Suspensionen besteht. Die Begriffe werden oft sehr freizügig benutzt.

Neben den hydraulischen Eigenschaften von Partikeln zählen die Aggregation und die Deposition zu deren Haupteigenschaften. Alle drei Eigenschaften müssen betrachtet werden, will man die Filtrationsprozesse von Partikeln beschreiben.

*Aggregation* beschreibt die Fähigkeit von Partikeln, Partikelhaufen (Cluster) zu bilden. Hierzu sind folgende zwei Prozesse notwendig:

- Partikel müssen kollidieren. Dies wird meist durch Brown'sche Molekularbewegung, Wasserbewegung oder Sedimentation bewirkt.
- Kollidierte Partikel müssen so wechselwirken, dass sich eine permanente Bindung ausbildet.

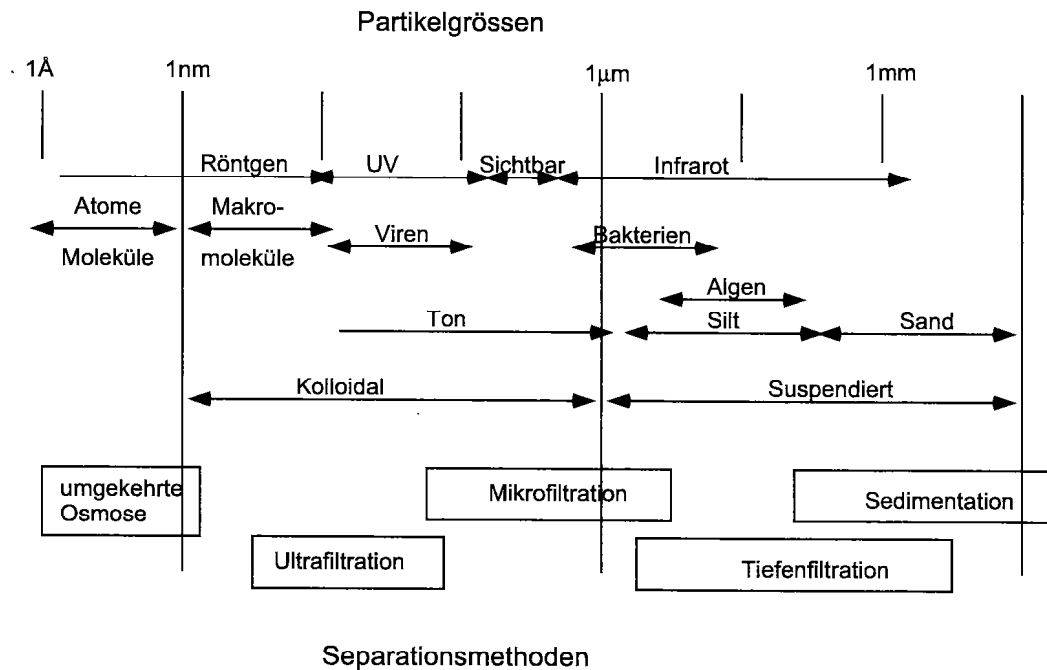


Abbildung 2.1: Typische Grössen dispergierter Partikel und zugehörige Separationsmethoden. Zum Vergleich werden die Wellenlängenbereiche elektromagnetischer Strahlung angegeben [Elimelech et al., 1995].

Diese beiden Prozesse können in guter Näherung getrennt betrachtet werden, wenn die Reichweite der Wechselwirkung wesentlich kleiner als der Partikelradius ist.

*Deposition* tritt auf, wenn ein Partikel zu einer Matrixoberfläche transportiert wird und dort anhaftet. Analog zur Aggregation kann die Deposition in einen Transportprozess und in einen Wechselwirkungsprozess eingeteilt werden. Viele der zu beachtenden Prozesse sind also bei Aggregation und Deposition identisch. Bei Deposition unterscheiden sich jedoch immer die Oberflächen der Wechselwirkungspartner.

Als Überbegriff zur Deposition kann *Sorption* eines Partikels auf einem Medium betrachtet werden. Im Falle der Deposition kann das abgelagerte Partikel in beobachtbaren Zeitskalen nicht mehr von der Matrix gelöst werden. Somit entspricht die Deposition einer *irreversiblen Sorption*. Ist innerhalb beobachtbarer Zeiten eine Ablösung des Partikels möglich, wird von *reversibler Sorption* gesprochen.

Wird eine Dispersion über ein Medium mit Poren kleiner als der Partikeldurchmesser gefiltert, so können die Partikel einen *Filterkuchen* bilden, der dann die Filtration sehr stark beeinflusst. In diesem Fall wird von *Mikrofiltration* gesprochen.

Im Gegensatz zur Mikrofiltration wird bei *Makrofiltration* ein Medium mit Poren wesentlich grösser als der Partikeldurchmesser benutzt. Die Makrofiltration wird sehr stark von Partikelgrösse und Fliessrate bestimmt. Diese Abhängigkeiten sind sehr komplex. Meist beobachtet man ein Minimum der Effizienz der Tiefenfiltration für Partikel mit Durchmessern weniger Mikrometer.

Interessiert der Transport von Kolloiden im Grundwasser, stösst man an die Grenzen der Beschreibbarkeit komplexer Systeme und Prozesse. Somit können nur massiv vereinfachte Modelle eingeführt werden, die sich auf wenige grundlegende Prozesse beschränken.



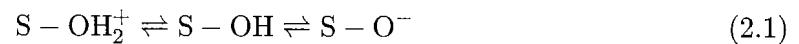
## 2.2 Oberflächenladungen und Wechselwirkungspotentiale

Viele Eigenschaften kolloidaler Systeme werden direkt oder indirekt von Wechselwirkungskräften bestimmt. Dies trifft auch für die Sorption von Kolloiden auf einer Matrix zu. Die Wechselwirkungskräfte bestehen aus mehreren Komponenten: elektrische Doppelschicht, van der Waals-Kräfte, Born'sche Abstossung, Hydratation und sterische Effekte. Hier soll ein Überblick über die elektrische Doppelschicht, die van der Waals-Kräfte und die Born'sche Abstossung gegeben werden, da deren Verständnis notwendig ist, um den Transport eines Partikels im porösen Medium zu beschreiben. Ausführliche Erläuterungen finden sich in [Hunter, 1981, Everett, 1992, Elimelech et al., 1995].

**Ursache der Oberflächenladungen.** Partikel in wässriger Lösung tragen gewöhnlich eine Oberflächenladung. Diese Ladung kann durch folgende Mechanismen entstehen:

- unterschiedliche Affinität der Ionen zu den aneinander grenzenden Phasen
- Ionisation der Oberflächengruppen
- physikalische Rückhaltung bestimmter Ionen in einer Phase

Im Fall eines festen Partikels in einer Flüssigkeit ist die Ionisation der Oberflächen des Partikels der wichtigste zu betrachtende Effekt. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist gegeben in [Stumm, 1992]:



wobei  $S$  die feste Oberfläche bezeichnet. Der Grad der Deprotonisierung ist durch den pH-Wert der Lösung bestimmt. Der *Point of zero charge* ist der pH-Wert, bei dem die Oberfläche des Partikels gerade ladungsfrei ist. Bei diesem pH-Wert können abstossende Kräfte in anziehende Kräfte umschlagen. Zur Bestimmung des Oberflächenpotentials  $\Phi_0$  dient die thermodynamisch gewonnene Nernst'sche Gleichung:

$$\Phi_0 = \text{konstant} + \left( \frac{RT}{z_i F} \right) \ln a_i \quad (2.2)$$

wobei  $R$  die Gaskonstante ist,  $T$  die absolute Temperatur und  $F$  die Faradaykonstante.  $z_i$  und  $a_i$  sind die Valenz und Aktivität der das Potential bestimmenden Ionen  $i$ . Für geringe Elektrolytkonzentrationen und geringe Ionenstärken kann die Aktivität der Ionen  $a_i$  durch deren Konzentration  $c_i$  angenähert werden. Es ergibt sich aus Formel 2.2 durch Differentiation:

$$\frac{d\Phi_0}{d(\log_{10} c_i)} = 2.303 \frac{RT}{z_i F} \quad \left( = \frac{59,2}{z_i} \text{ mV bei } 25^\circ\text{C} \right) \quad (2.3)$$

Somit folgt für ein einfach geladenes Ion, dass sich das Potential des Partikels bei Zehnfachung der Ionenkonzentration um 59,2 mV ändert. Das Vorzeichen der Änderung wird durch die Ladung des Ions gegeben.

**Die elektrische Doppelschicht.** Die Oberflächenladung eines Partikels muss immer im Gleichgewicht mit entgegengesetzt geladenen Ionen in der Flüssigkeit stehen. Wie diese Gegenionen nun in der Umgebung des Partikels verteilt sind, wird in elektrischen Doppelschichtmodellen beschrieben. Zur Vereinfachung wird meist eine ebene Grenzfläche unendlicher Ausdehnung betrachtet. Diese Grenzfläche trägt das Oberflächenpotential  $\Phi_0$  [V] mit

einer Ladungsdichte  $\sigma_0$  [Cm<sup>-2</sup>]. Gesucht wird die Verteilung von Ladung und Potential in der Flüssigkeit als Funktion des Abstandes  $x$  von der Grenzfläche. Ein Modell wurde unabhängig von Gouy und Chapman unter folgenden Annahmen aufgestellt [Hunter, 1981]:

- unendliche, flache und undurchlässige Grenzschicht
- Ionen werden als Punktladungen betrachtet
- die Oberflächenladung ist gleichmässig über die Oberfläche verteilt
- homogene Flüssigkeit

Aufbauend auf der Poisson-Gleichung der Elektrostatik und der Boltzmann-Statistik der Ladungsträger in Abhängigkeit des Oberflächenpotentials  $\Phi_0$  kann folgender Ausdruck für das Potential der elektrischen Doppelschicht  $\Phi_{ED}$  in Abhängigkeit des Abstandes  $x$  von der Oberfläche des Partikels gefunden werden:

$$\Phi_{ED} = \Phi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.4)$$

mit dem *Debye-Hückel* Parameter

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 c_0 z_0^2}{\epsilon \epsilon_0 k T} \quad (2.5)$$

wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit,  $\epsilon_0$  die Influenzkonstante,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $c_0$  die Konzentration der Ionen,  $e$  die Elektronenladung und  $z_0$  die Ladungszahl der Ionen ist. Die *Debye-Hückel-Länge*  $1/\kappa$  wird oft als die Dicke der Doppelschicht bezeichnet. Es ist zu bemerken, dass die Debye-Hückel-Länge proportional zu  $1/\sqrt{c_0}$  ist und somit abhängig von der Ionenstärke.

Viele Verfeinerungen können in die Theorie der Doppelschicht eingebaut werden. Ein Beispiel ist das Stern-Grahame Modell, in dem auch der endliche Durchmesser der Ionen und die Hydratation betrachtet werden [Grahame, 1947]. Abbildung 2.2 skizziert die Struktur der Doppelschicht in diesem Modell.

Eine übliche Näherung kann eingeführt werden falls  $\kappa r \ll 1$ , wobei  $r$  der Partikelradius ist. Für solche Partikel, die wesentlich kleiner als ihre elektrische Doppelschicht sind, ist es sinnvoll vom Gesamtpotential des Partikels, dem *Zetapotential*  $\zeta$ , zu sprechen. Gemessen wird das Zetapotential über die Mobilität des Partikels bei Elektrophorese. Wird eine Spannung  $U$  angelegt, ergibt sich das Zetapotential aus der Debye-Hückel-Gleichung:

$$U = \frac{2\epsilon\epsilon_0\zeta}{3\mu} \quad (2.6)$$

wobei  $\mu$  die dynamische Viskosität ist.

**Van der Waals-Wechselwirkungen.** Nähern sich zwei Kolloide sehr stark, wird immer eine anziehende Kraft, die *London-van der Waals-Kraft*, beobachtet. Diese beruht auf der spontanen elektrischen Polarisierung innerhalb eines Partikels und der Influenzierung eines Gegendipols im anderen. [Hamaker, 1937] integrierte paarweise die intermolekularen Kräfte und erhielt für Kugeln gleichen Radius das van der Waals-Potential:

$$\Phi_A = -Ar/12z \quad (2.7)$$

wobei  $A$  die Hamakerkonstante,  $r$  der Radius der Kugeln und  $z$  deren Abstand ist. Wichtig ist, dass dieses anziehende Potential sehr stark, aber kurzreichweitig ist.

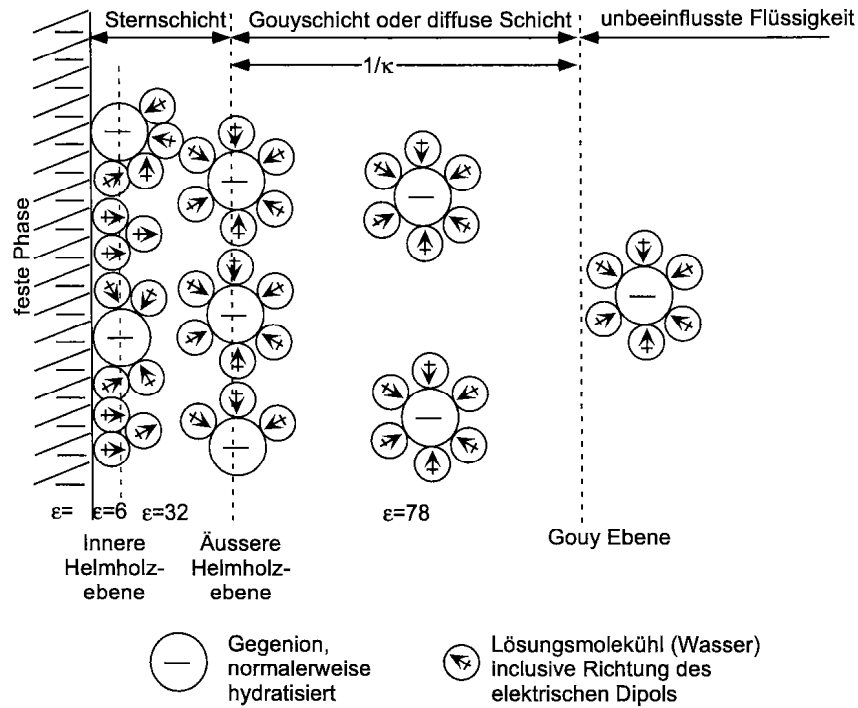


Abbildung 2.2: Das Stern-Graham Modell der elektrischen Doppelschicht. Nicht hydratisierte Ionen bilden die innere Helmholtzschicht, hydratisierte Ionen die äussere Helmholtzschicht. Eine diffuse Schicht breitet sich anschliessend in die Flüssigkeit aus. In den einzelnen Regionen werden übliche Grössen der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  gegeben [Elimelech et al., 1995].

**Born'sche Abstossung.** Sind die Abstände von Partikeln so klein, dass die Elektronenhüllen der Atome ineinander eindringen, so werden die sehr stark abstossenden *Born'schen Kräfte* wirksam. Deren exakte Berechnung beruht auf quantenmechanischen Betrachtungen. Die üblichste Näherung ist das Lennard-Jones-Potential. Im Bezug auf die im Folgenden beschriebene DLVO-Theorie wird jedoch auf eine Näherung von [Feke et al., 1984] verwiesen, die Born'sche Kräfte bei Annäherung zweier Sphären beschreibt.

## 2.3 DLVO-Beschreibung des Gesamtoberflächenpotentials

Die DLVO-Theorie wurde ursprünglich von Derjaguin und Landau (1941) sowie Verwey und Overbeck (1948) aufgestellt. Sie beschreibt die Kolloidstabilität aufgrund der van der Waals-Wechselwirkung und der elektrischen Doppelschicht. Das Gesamtpotential  $\Phi_{Tot}$  wurde berechnet zu:

$$\Phi_{Tot} = \Phi_A + \Phi_{ED} \quad (2.8)$$

Da diese Form jedoch ein unendlich tiefes Minimum für verschwindende Abstände der Kolloide besitzt, ist es sinnvoll auch das Born'sche Abstossungspotential  $\Phi_B$  mit zu betrachten:

$$\Phi_{Tot} = \Phi_A + \Phi_{ED} + \Phi_B \quad (2.9)$$

Mögliche Formen des totalen Potentials werden in Abbildung 2.3 gezeigt.

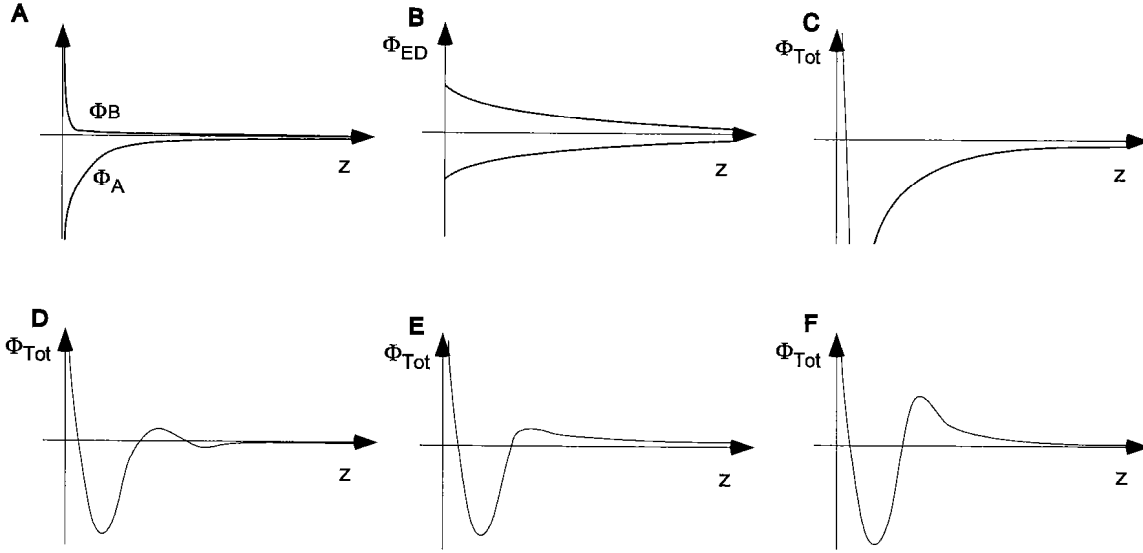


Abbildung 2.3: Beispiele für die Struktur des totalen Potentials zwischen zwei Kolloiden: **A** zeigt die Born'sche Abstoßung  $\Phi_B$  und die van der Waals-Wechselwirkung  $\Phi_A$ , **B** das Potential  $\Phi_{ED}$  einer abstoßenden und einer anziehenden Doppelschicht, **C–F** mögliche totale Potentiale bei zunehmender abstoßender Doppelschicht. **C** ist vollständig attraktiv (nur primäres Potentialminimum), **D** zeigt ein primäres und ein sekundäres Potentialminimum, **E** eine geringe Energiebarriere und **F** eine hohe Energiebarriere.

## 2.4 Hydrodynamik von Partikeln

**Die Navier-Stokes Gleichung.** Wie die Hydrodynamik im allgemeinen, basiert auch der Fluss von Partikeln in einer Flüssigkeit auf der Navier-Stokes-Gleichung. Inkompressible Newton'sche Flüssigkeiten können durch die beiden folgenden Gleichungen vollständig beschrieben werden:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.11)$$

wobei  $\mathbf{u}$  der Geschwindigkeitsvektor der Flüssigkeit,  $\rho$  die Dichte,  $p$  der hydrostatische Druck und  $\mathbf{f}$  eine äussere Kraft bezogen auf eine Einheitsmasse des Fluids ist. Gleichung 2.10 wird *Navier-Stokes-Gleichung* und Gleichung 2.11 *Kontinuitätsgleichung* genannt. Die Kontinuitätsgleichung beschreibt die Massenerhaltung in jedem Volumenelement und zeigt, dass das Geschwindigkeitsfeld quellen- und senkenfrei ist. Um die Navier-Stokes-Gleichung einheitenlos zu schreiben, wird üblicherweise die *Reynoldszahl* definiert zu:

$$Re = \frac{\rho l_0 u_0}{\mu} \quad (2.12)$$

$l_0$  ist eine Referenzlänge des betrachteten Systems und  $u_0$  eine Referenzgeschwindigkeit. Gleichung 2.10 kann im stationären Fall ohne äussere Kräfte geschrieben werden:

$$Re \tilde{\mathbf{u}} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{u}} = -\frac{\nabla \tilde{p}}{\rho} + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \tilde{\mathbf{u}} \quad (2.13)$$

$$\tilde{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{u}}{u_0} \quad \tilde{p} = \frac{p l_0}{\mu u_0} \quad (2.14)$$

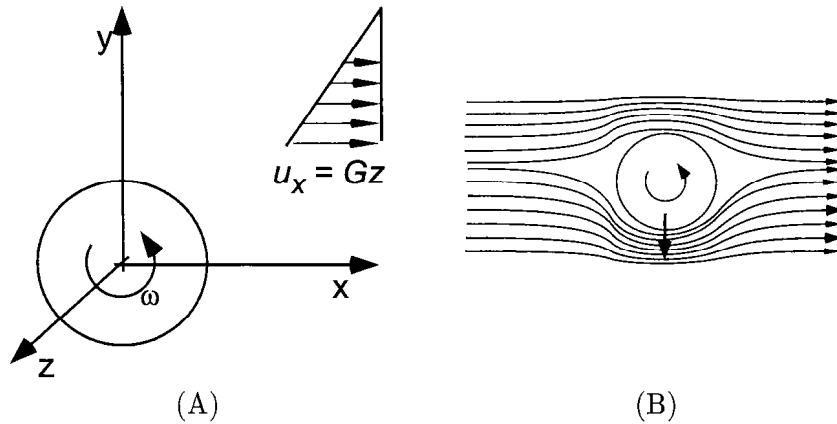


Abbildung 2.4: Kugel im Scherfeld (A) und Magnuseffekt (B)

In der Umgebung eines Partikels ( $l_0 \sim d_p$ ) mit einem Durchmesser  $d_p < 1 \mu\text{m}$  wird problemlos  $Re \ll 1$  erreicht. Erst für Partikelgeschwindigkeiten von  $1 \text{ m/s}$  ergibt sich  $Re = 1$ . Somit ist die linke Seite von Gleichung 2.10 vernachlässigbar, und es gilt (ohne äussere Kräfte):

$$\nabla^2 \mathbf{u} = \nabla \mathbf{p} / \mu \quad (2.15)$$

Diese Gleichung heisst *Stokesgleichung* und beschreibt den schleichenden Fluss. Normalerweise ist die Stokesgleichung Ausgangspunkt der Hydrodynamik der Kolloide.

**Diffusion.** Unter Diffusion versteht man das Ausbreiten einer Partikelwolke mit der Zeit ohne Anwesenheit eines Fliessfeldes. Die Diffusion beruht auf der Zufälligkeit der Brown'schen Molekularbewegung. Zu jedem Zeitpunkt kann das Kolloid unabhängig von seinem vorigen Bewegungszustand in eine beliebige Richtung weiterfliessen (*Random Walk*). Aus der Statistik dieses Phänomens folgt:

$$\mathbf{j} = -D_0 \nabla C \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C \quad (2.17)$$

wobei  $\mathbf{j}$  der Teilchenfluss und  $C$  die Teilchendichte ist. Die beiden Gleichungen werden als *erste* bzw. *zweite Fick'sche Gesetz* bezeichnet. Der Diffusionskoeffizient einer elektrisch ungeladenen Kugel berechnet sich zu:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu r} \quad (2.18)$$

Die Diffusion ist also umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser  $r$ .

**Reibungskräfte auf Partikel im Fliessfeld.** Reibungskräfte auf ein Partikel im Fliessfeld werden in grober Näherung durch das *Stokes'sche Gesetz* beschrieben. Ist  $v$  die Relativgeschwindigkeit zwischen Partikel und Flüssigkeit, so gilt für eine elektrisch ungeladene Kugel:

$$f_R = -6\pi\mu r v \quad (2.19)$$

Korrekturfaktoren zum Stokes'schen Gesetz sind in der Nähe von Oberflächen notwendig [Schlichting, 1955].

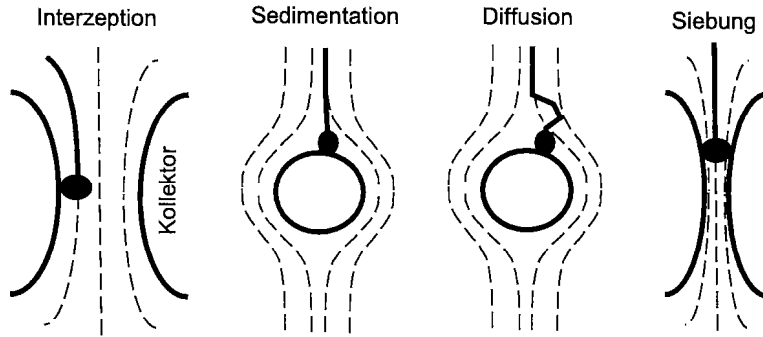


Abbildung 2.5: Transportmechanismen eines suspendierten Partikels zum Kollektor

Zusätzliche Kräfte wirken auf eine Kugel im Scherfeld [Cox et al., 1968], wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Liegt ein einfaches Scherfeld mit  $u_x = Gz$  vor, wobei  $G$  eine Konstante ist, so rotiert die Kugel mit  $\omega = 0,5G$ . Weiterhin tritt für rotierende Kugeln im Fließfeld der *Magnuseffekt* auf. Dieser besagt, dass aufgrund der inhomogenen Druckbedingungen im Umfeld der rotierenden Kugel ein Quertrieb der Kugel entsteht [Schlichting und Gersten, 1997].

## 2.5 DLVO-Beschreibung der Sorptionsmechanismen

Die ersten Beschreibungen der Deposition von Partikeln in porösen Medien stammen aus der Filtrationsproblematik von Wasser und Schmutzwasser. Das zu reinigende Wasser fließt durch ein Filtermaterial (Makrofiltration). Betrachtet wird die Effizienz der Rückhaltung der suspendierten Stoffe im Filter. Ausführlich beschreiben die klassische Filtrationstheorie [Tien, 1989] und [Yao et al., 1971]. Experimente in Filtrationssäulen führten zu den empirischen Beziehungen

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t'} + v_F \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t'} = \lambda v_F \tilde{C} \quad (2.21)$$

mit der korrigierten Zeit  $t'$ :

$$t' = \int_0^z \frac{dz}{(v_F/\theta)} \quad (2.22)$$

$\sigma$  ist die spezifische Ablagerung (Volumen der Feststoffablagerung pro Volumen Filtermaterial),  $\tilde{C} = C/C_0$  die normierte Partikelkonzentration in der Flüssigkeit,  $z$  die axiale Koordinate,  $v_F$  die Filtergeschwindigkeit,  $\theta$  die Porosität der Packung und  $\lambda$  der sogenannte *Filterkoeffizient*. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Filters sind nicht explizit in den Formeln 2.20–2.22 enthalten, sondern implizit im Filterkoeffizienten  $\lambda$ . Eine Dynamik der Deposition kann mit Hilfe des Filtrationsansatzes nicht beschrieben werden. Ausserdem ist man hauptsächlich am Anfangsverhalten eines sauberen Filters interessiert (*clean bed removal*). Das Filtermedium wird idealisiert als Packung idealer Kollektoren angesehen. In der fundamentalen Theorie betrachtet man einen einzelnen Kollektor und verknüpft dessen *Einzelkollektoreffizienz*  $\eta$  mit dem Filterkoeffizienten  $\lambda$  über:

$$\lambda = \frac{3(1-\theta)}{4a} \eta \quad (2.23)$$

wobei  $a$  der Kollektorradius ist und  $3(1 - \theta)/4a$  als effektive Anzahl von Kollektoren pro Einheitsfläche angesehen werden kann. Der Einfachheit halber trennt man die Filtration in zwei Schritte auf:

- Transport hin zum Kollektor (siehe Abb. 2.5)
- Haftung der Partikel am Einzelkollektor nach erfolgtem Kontakt

Die Einzelkollektoreffizienz  $\eta$  wird somit zum Produkt aus der Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  und der Transportwirksamkeit  $\eta_0$ :

$$\eta = \alpha \eta_0 \quad (2.24)$$

Die Haftwahrscheinlichkeit  $\alpha$  kann experimentell bestimmt werden und liegt meist zwischen  $\alpha = 10^{-3}$  und  $\alpha = 1$ . Es wird jedoch üblicherweise  $\alpha = 1$  angenommen, wenn abstossende Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschicht durch die benachbarten Kollektoren eliminiert werden. Die Einzelkollektoreffizienz  $\eta$  setzt sich additiv aus den Komponenten für Interzeption  $\eta_I$ , Sedimentation  $\eta_G$ , Diffusion  $\eta_D$  und Siebeffekt  $\eta_S$  zusammen:

$$\eta = \eta_I + \eta_G + \eta_D + \eta_S \quad (2.25)$$

Da der Siebeffekt sehr stark von der Packung der Kollektoren abhängt und meist klein gegenüber den übrigen Effekten ist, soll er hier nicht weiter betrachtet werden. Die drei übrigen Komponenten berechnen sich zu:

$$\eta_I = \frac{3}{4} A_s \left( \frac{r}{a} \right)^2 \quad (2.26)$$

$$\eta_G = \frac{2(\rho_P - \rho)}{9\mu v_F} g r^2 \quad (2.27)$$

$$\eta_D = 4A_s^{1/3} \left( \frac{D_0}{2v_F a} \right)^{2/3} \quad (2.28)$$

$r, a$  sind die Radien von Partikel bzw. Kollektor,  $D_0$  die Diffusionskonstante der Partikel in der Flüssigkeit nach der Stokes-Einstein-Gleichung 2.15.  $A_s$  ist modellabhängig und ergibt sich nach [Happel, 1958] zu:

$$A_s = 2(1 - p^5) / (2 - 3p + 3p^5 - 2p^6) \quad (2.29)$$

mit  $p = (1 - \theta)^{1/3}$ .

Als Folge dieser Theorie kann der Filterkoeffizient  $\lambda$  bzw. die Einzelkollektoreffizienz  $\eta$  in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers  $d_P$  (Abbildung 2.6) aufgetragen werden. Als wichtigste Eigenschaft der Filtrationskoeffizienten ist ein Minimum der Effektivität bei Partikeln mit Durchmessern von  $1 \mu\text{m}$  zu beobachten.

Weiterführende Theorien, in denen auch abstossende Doppelschichten ( $\alpha \neq 1$ ) berücksichtigt sind, wurden u.a. in [Ruckenstein und Prieve, 1973] und [Spielman und Friedlander, 1974] entwickelt.

## 2.6 Grenzen der DLVO-Theorie

Eine ausführliche Auflistung von kontrollierten Partikelablagerungsexperimenten wird in [Ryan und Elimelech, 1996] gegeben. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen

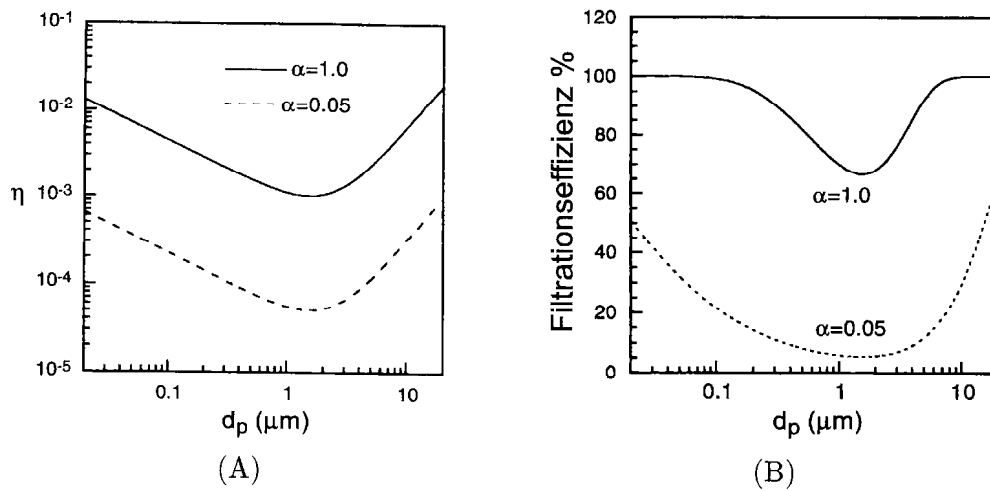


Abbildung 2.6: (A) Einzelkollektoreffizienz  $\eta$  bzw. (B) Filtrationseffizienz [%] in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers  $d_P$  für zwei unterschiedliche Haftwahrscheinlichkeiten  $\alpha$ . In dieser Berechnung wurden folgende Parameter benutzt:  $v_F = 0,14 \text{ cm/s}$ ,  $L = 60 \text{ cm}$ ,  $\theta = 0,4$ ,  $a = 0,25 \text{ mm}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $A_s = 1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ,  $\rho_P = 1,05 \text{ g/cm}^3$  [Elimelech et al., 1995].

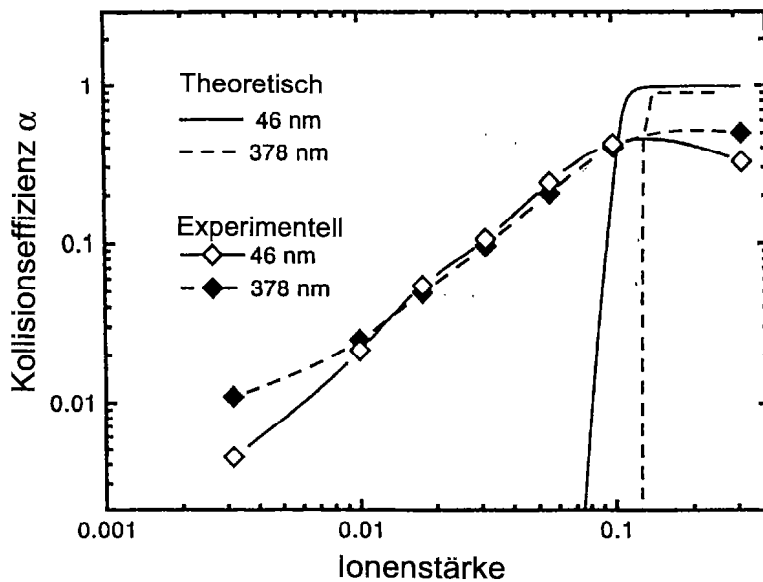


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Kollisionseffizienzen zweier unterschiedlicher Suspensionen Brown'scher Latexkolloide ( $d_P < 1 \mu\text{m}$ ) aus Polystyrol. Unter abstossenden chemischen Bedingungen bzw. kleinen Ionenstärken unterschätzt die Theorie die gemessenen Werte um viele Größenordnungen [Elimelech und O'Melia, 1990].



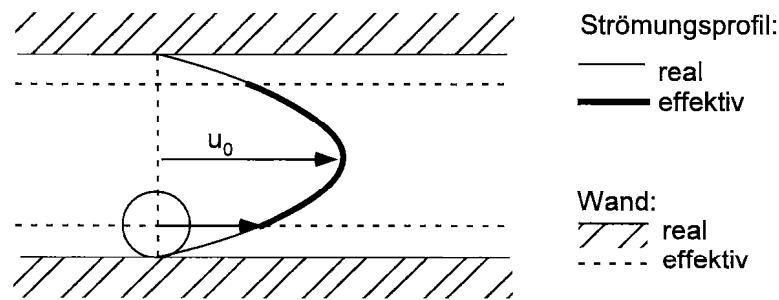


Abbildung 2.8: Effektives Strömungsprofil für Kolloide in einer Pore.

Theorie und Experiment, solange keine abstossende Doppelschicht zwischen Kollektor und Partikel relevant wird. Tritt eine solche abstossende Doppelschicht jedoch auf, so kommt es zu einer massiven Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Eine weitere Diskrepanz besteht in der Vorhersage der Kollisionseffizienz. Theoretisch sollte eine Abhängigkeit von der Partikelgrösse bestehen, experimentell wurde diese jedoch nicht gefunden. Die Unstimmigkeiten sind universell, da sie in vielen Studien mit einem weiten Spektrum von Kolloiden, Kollektoren und chemischen Bedingungen bestätigt wurden.

Eine ausführliche Diskussion der Gründe für solche Diskrepanzen findet sich in [Elimelech et al., 1995]. Hier wird nur eine kurze Auflistung gegeben:

- Heterogenität der Oberflächenladung
- Rauigkeit der Oberfläche
- Ablagerung im sekundären Minimum
- Dynamik der Grenzflächenwechselwirkung

In der Grundwasserproblematik wird die DLVO-Theorie genutzt, um Transportreichweiten von Kolloiden vorherzusagen. Da sicherlich die Heterogenitäten der Matrixoberfläche einen massiven Einfluss auf die Filtrationseigenschaften des Aquifers für Kolloide haben, sind diese Vorhersagen jedoch sehr fragwürdig.

## 2.7 Beschleunigungsmechanismen im Kolloidtransport

Reversible Sorptionsmechanismen führen immer zu einer Verzögerung des Partikeltransports. Dieser Verlangsamung stehen jedoch Mechanismen gegenüber, die zu einem im Mittel schnelleren Partikeltransport führen.

Ein solcher Effekt ist unter dem Begriff *hydrodynamische Chromatographie* bekannt [Small, 1974]. In Poren oder Kapillarröhren stellt sich bei laminarer Strömung ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil ein. Gelöste Beimengungen werden durch Diffusion über die gesamte Fläche des Profils verteilt und mit der mittleren Geschwindigkeit  $\frac{1}{2}u_0$  transportiert. Im Gegensatz zu gelösten Beimengungen können Kolloide nur einen begrenzten Teil des Geschwindigkeitsprofils überstreichen, siehe Abbildung 2.8. Durch ihren endlichen Durchmesser bleiben Partikel von den langsamen Randbereichen des Flusses ausgeschlossen.

Aufgrund der sehr kleinen Diffusionskonstante sind Kolloide von Wasser am Rand rauer Poren ausgeschlossen, siehe Abbildung 2.9. Die Diffusionskonstante für eine  $1\mu\text{m}$

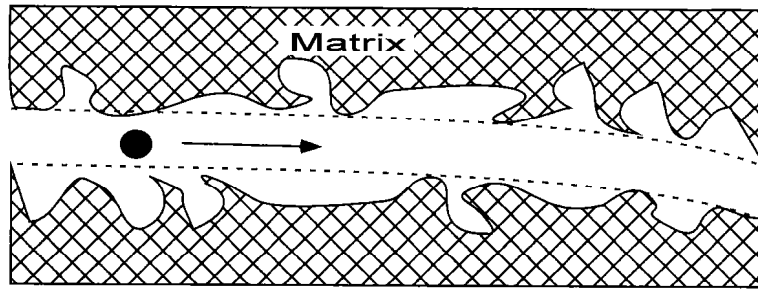


Abbildung 2.9: Ausschluss der Kolloide von immobilisierten Randbereichen durch minimale Diffusion.

große Kugel in Wasser bei 20° C ergibt sich nach Formel 2.18 zu  $D_0 = 2,14 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , im Vergleich zu einer Diffusionskonstanten von  $D_0 = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  für Uranin.

Verstärkt werden diese Effekte, wenn eine elektrostatische Abstossung zwischen Porenwand und Kolloid auftritt.

Der Ausschluss der Partikel von der Matrixdiffusion gelöster Wasserinhaltsstoffe kann im engen Sinn nicht als Beschleunigungsprozess der Kolloide betrachtet werden, sondern als Retardierung der gelösten Inhaltsstoffe. Diese Exklusion trägt trotzdem zum Unterschied in den Fließzeiten gelöster und partikulärer Inhaltsstoffe bei.

## 2.8 Natürliche Kolloide im Grundwasser

**Entstehungsmechanismen primärer Kolloide.** Unter *primären Kolloiden* versteht man Kolloide, die aus den im Grundwasser gelösten Substanzen gebildet werden. In Schadstofffahnen können sich diese Kolloide also direkt aus dem Schadstoff bilden oder den Schadstoff in einem hohen Prozentsatz enthalten.

Primäre Kolloide werden in-situ gebildet, d.h. durch die Änderung der Wasserchemie oder der Temperatur des Wassers. Es kommt zu einer Übersättigung an gelösten Substanzen und somit zu einer Ausfällung kolloidaler Materie aus dem Grundwasser.

**Entstehungsmechanismen sekundärer Kolloide.** Kolloide können über mehrere Prozesse in Grundwasserleitern freigesetzt werden.

Unter *sekundären Kolloiden* versteht man Kolloide, die nicht direkt aus dem Grundwasser ausgefällt werden, sondern aus der umgebenden Matrix stammen. Solche Kolloide können als Träger von Schadstoffen dienen, falls der Schadstoff am Kolloid sorbiert.

Durch Änderung der Wasserchemie, d.h. vor allem pH-Wert und Ionenstärke, können Kleinstteilchen von der Matrix abgelöst und mobilisiert werden. Oft sind Kolloide auch durch eine Zementbindung auf der Matrix immobilisiert. Ändert sich die Wasserchemie derart, dass diese Zementschicht gelöst wird, treten die Kolloide wieder in die Wasserphase ein. Dies kann z.B. durch CO<sub>2</sub>-reiches Wasser in organisch belasteten Aquiferen geschehen [Gschwend et al., 1990].

Weiterhin können Kolloide durch tektonische Verschiebungen und darauf beruhendem Gesteinsabrieb generiert werden. Mikroerosion in ungesättigten Bereichen kann durch tektonische Reibung entstandene Kolloide freisetzen. Zu einem wesentlich geringeren Anteil führt die Wasserreibung oder auch das direkte Auswaschen leicht löslicher Mineralien zur Kolloidbildung [McCarthy und Degueldre, 1993].

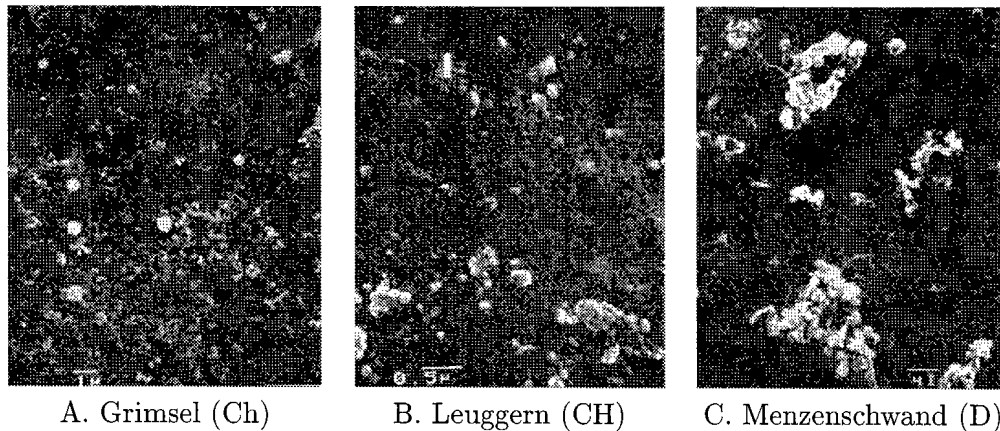


Abbildung 2.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Grundwasserkolloiden auf Membranfiltern [McCarthy und Degueldre, 1993].

**Charakterisierung.** Eine detaillierte Zusammenstellung von Charakterisierungsmethoden der Kolloide im Grundwasser wird in [McCarthy und Degueldre, 1993] gegeben. Die Charakterisierung ist sehr aufwendig, da für verschiedene Grössenklassen immer verschiedene Verfahren verwendet werden müssen. Auch sollte die Charakterisierung direkt vor Ort geschehen, da Transport und Lagerung der Proben die Ergebnisse verfälschen. Schon der Einfluss von Temperatur- und Druckänderung direkt bei Probenahme ist nicht zu vernachlässigen. Beispiele elektronenmikroskopischer Aufnahmen von natürlichen Kolloiden zeigt Abbildung 2.10.

Die wichtigsten allgemeinen Eigenschaften von natürlichen Kolloiden im Grundwasser sind:

- Kolloide sind allgegenwärtig. In Grundwässern werden Konzentrationen zwischen  $0,1 \mu\text{g/l}$  und  $100 \text{ mg/l}$  gemessen.
- Geringe Kolloidkonzentrationen finden sich in tiefen, geochemisch stabilen Grundwässern. In flachen Grundwässern treten im allgemeinen höhere Konzentrationen auf.
- Hohe Kolloidkonzentrationen sind korreliert mit hydrogeologischen Aktivitäten. Dies sind zum Beispiel Oberflächenwassereinleitungen, grosse Temperatur- oder Druckgradienten, unterirdische Atombombentests oder Einleitung saurer Bergwerkswässer.
- Kolloidkonzentrationen sind mit dem Kalzium- und Natriumgehalt des Wassers korreliert, wobei die Kolloidkonzentration sensibler von der Kalziumkonzentration als von der Natriumkonzentration abhängt. Vereinfachend gilt: je geringer die Ionenstärke, desto höher ist der natürliche Kolloidgehalt des Grundwassers. Eine Aufstellung von Messungen in kristalliner Umgebung zeigt Abbildung 2.11.

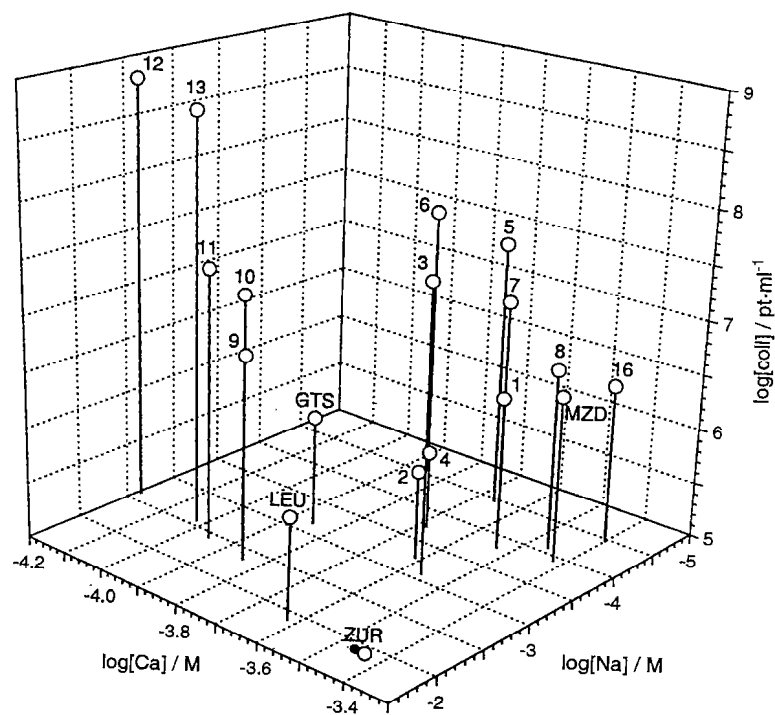


Abbildung 2.11: Logarithmierte Kolloidkonzentrationen als Funktion der logarithmierten Kalzium- und Natriumkonzentrationen. Die Kolloidkonzentrationen steigen stark bei abnehmender Kalziumkonzentration und etwas weniger bei abnehmender Natriumkonzentration. Eine Auflistung der abgebildeten Messungen findet sich in [Degueldre, 1994].

## Kapitel 3

# Makroskopische Betrachtungen

### 3.1 Grundprinzipien und Skalen

Grundwasserströmung und Schadstofftransport im Grundwasser können auf sehr unterschiedlichen Skalen betrachtet werden. Abbildung 3.1 zeigt das grundsätzlich unterschiedliche Aussehen eines Grundwasserleiters auf verschiedenen Skalen. Will man Aussagen in der Makroskala treffen, so ist es äusserst schwierig, mikroskalisch gewonnenes Datenmaterial auf die Makroskala zu übertragen. Der Prozess des Übergangs von einer Skala auf die nächste wird *Upscaling* genannt. Obwohl schon einige theoretische Ansätze zum Upscaling untersucht wurden [Renard und de Marsily, 1997, Metzger et al., 1996, Gelhar, 1993, Sudicky, 1986], muss die Problematik des Upscaling für reaktive Vorgänge im allgemeinen als ungelöst bezeichnet werden. Um trotzdem Aussagen über den Transport im Grundwasser zu treffen, können experimentelle Wege beschritten werden. In Laborsäulen ist es möglich, die physikalischen Grundprozesse auf der Mesoskala zu separieren und zu untersuchen. Aufgrund dieser Erfahrungen bildet man Modelle und wendet diese Modelle auf makroskalige Fragestellungen in Grundwasserleitern an, auch wenn die Übertragbarkeit der im Labor gefundenen Parameter auf die Makroskala nicht unbedingt gewährleistet ist.

Um eine kontinuierliche mathematische Beschreibung zu ermöglichen, mittelt man relevante Grössen an jedem Ort über ein bestimmtes Volumen, das *repräsentative Elementarvolumen* (REV). Eine ausführliche Definition findet sich in [Hubbert, 1956]. Das REV muss wesentlich grösser als das mittlere Kornvolumen, aber wesentlich kleiner als die Grösse des gesamten Mediums gewählt werden.

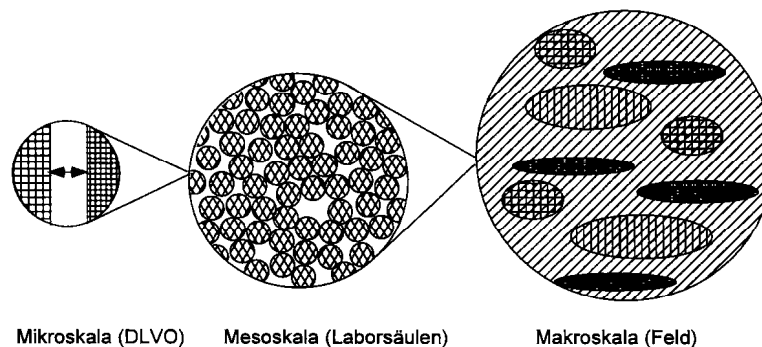


Abbildung 3.1: Typische Strukturen eines Aquifers bei Betrachtung auf verschiedenen Grössen skalen.

### 3.2 Strömung und Transport

Ursache der Grundwasserströmung sind Piezometerhöhenunterschiede. Piezometerhöhen sind definiert als:

$$h = \frac{p}{\rho g} + z \quad (3.1)$$

wobei  $p$  der statische Druck über einem Bezugsniveau,  $\rho$  die Dichte des Wassers,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $z$  die geodätische Höhe ist. Darcy's Gesetz beschreibt die Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{v}_F$  in Abhängigkeit des Piezometerhöhengradienten:

$$\mathbf{v}_F = -\mathbf{k} \cdot \nabla h \quad (3.2)$$

Die Konstante  $\mathbf{k}$  heisst *Durchlässigkeitsbeiwert* und ist im allgemeinen ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe, der durch geeignete Wahl des Koordinatensystems in Hauptachsendarstellung transformiert werden kann. Für Grundwasser von typischerweise 10°C rangieren die Durchlässigkeitsbeiwerte von  $10^{-10}$  m/s für Ton bis  $10^{-1}$  m/s für Grobkies. Da das für die Strömung zur Verfügung stehende Volumen durch die effektive Porosität  $\theta_e$  gegeben ist, hängt die Abstandsgeschwindigkeit im Medium  $u$  über:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v}_F}{\theta_e} \quad (3.3)$$

mit der Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{v}_F$  zusammen. Das Darcy-Gesetz ermöglicht zusammen mit der Kontinuitätsgleichung für das Fluid

$$\nabla (\rho \mathbf{v}_F) = \frac{\partial (\theta_e \rho)}{\partial t} \quad (3.4)$$

die Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes für bestimmte Rand- und Anfangsbedingungen, siehe [Darcy, 1856].

Im Grundwasser gelöste Markierstoffe, die nicht mit ihrer Umgebung reagieren und auch die Strömung z.B. durch Dichte- oder Temperaturänderung des Wassers nicht beeinflussen, heissen *ideale Tracer*. Beschrieben werden Tracer durch ihre Konzentration  $C(\mathbf{x}, t)$  im Grundwasser, welche die Masse des Tracers bezogen auf ein Einheitsvolumen Wasser darstellen. Die Transportgleichung ergibt sich durch Betrachtung eines kleinen Probevolumens mittels Bilanzierung der Flüsse über die Ränder und der Änderung der Gesamtmasse in diesem Probevolumen. Zunächst werden die Inhaltstoffe *advektiv* gemäss

$$\theta_e \mathbf{j}_{adv}(\mathbf{x}, t) = \theta_e \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) C(\mathbf{x}, t) \quad (3.5)$$

und nach dem Fick'schen Gesetz diffusiv

$$\theta_e \mathbf{j}_{diff}(\mathbf{x}, t) = -\theta_e D_m \nabla C(\mathbf{x}, t) \quad (3.6)$$

transportiert. Hier bedeuten  $\mathbf{j}(\mathbf{x}, t)$  die Stromdichten,  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  die Abstandsgeschwindigkeiten und  $D_m$  die molekulare Diffusionskonstante des Stoffes in Wasser. Neben den Flüssen  $\mathbf{j}_{adv}$  und  $\mathbf{j}_{diff}$  existiert auf der Skala des REV noch der *korngerüstbedingte dispersive* Fluss. Er beruht auf der Vermischung des Markierstoffes durch das Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Pore, durch variable Porengrössen und Umlenkung der Strömung an der Feststoffmatrix. Experimentell wurde gefunden, dass der dispersive Fluss durch einen Fick'schen Ansatz beschrieben werden kann:

$$\theta_e \mathbf{j}_{disp}(\mathbf{x}, t) = -\theta_e \mathbf{D}'(\mathbf{x}, t) \nabla C(\mathbf{x}, t) \quad (3.7)$$

$D'$  heisst *Dispersionskoeffizient* und ist im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe. Liegt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in Richtung der positiven  $x$ -Achse, dann reicht die Angabe des *longitudinalen Dispersionskoeffizienten*  $D'_L$  und des *transversalen Dispersionskoeffizienten*  $D'_T$  aus. Das Verhältnis  $D'_L/D'_T$  wurde in Labormessungen zu 5–20 bestimmt. Um Aquifereigenschaften unabhängig von der Strömung betrachten zu können, schreibt man die Dispersion als Produkt aus der *Dispersivität*  $\alpha_L$  bzw.  $\alpha_T$ , die eine Aquifereigenschaft ist, und der Strömungsgeschwindigkeit. Im Lockergestein gilt:

$$D'_{L/T}(\mathbf{x}, t) = |\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)| \alpha_{L/T} \quad (3.8)$$

Für den allgemeinen Fall beliebig orientierter Strömung im anisotropen Medium lässt sich zeigen, dass der Dispersionstensor die Form

$$D'_{ij} = \alpha_{ijk} \frac{u_k u_m}{|u|} \quad (3.9)$$

hat (gemäss Einstein'scher Summenkonvention wird über gleichlautende Indizes summiert). Die Dispersivität ist dann ein Tensor vierter Stufe.

Wird die Bilanzierung der Beiträge aus den Formeln 3.5–3.7 in einem Probenvolumen durchgeführt und zusätzlich ein Quellen- und Senkenterm  $\sigma(\mathbf{x}, t)$  berücksichtigt, folgt:

$$-\nabla \cdot (\theta_e (\mathbf{j}_{adv}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}_{diff}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{j}_{disp}(\mathbf{x}, t))) + \sigma(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial(\theta_e C(\mathbf{x}, t))}{\partial t} \quad (3.10)$$

Fasst man die Diffusion und die korngerüstbedingte Dispersion zusammen zu  $D_{ij} = D_m \delta_{ij} + D'_{ij}$  und unterdrückt die Orts- und Zeitabhängigkeit der Variablen, so gilt als Transportgleichung die *Advektions-Dispersions-Gleichung*:

$$-\nabla \cdot (\theta_e \mathbf{u} C) + \nabla \cdot (\theta_e \mathbf{D} \nabla C) + \sigma = \frac{\partial(\theta_e C)}{\partial t} \quad (3.11)$$

Eine schnelle reversible Sorption des Tracers an der Matrix genügt einer linearen Sorptionsisotherme und kann durch einen Retardierungsfaktor  $R$  berücksichtigt werden:

$$-\nabla \cdot (\theta_e \mathbf{u} C) + \nabla \cdot (\theta_e \mathbf{D} \nabla C) + \sigma = R \frac{\partial(\theta_e C)}{\partial t} \quad (3.12)$$

### 3.3 Bikontinuumsmodell

Auch für ideale Markierstoffe können mit der Advektions-Dispersions-Gleichung 3.12 viele Messungen nicht verstanden werden. Dies gilt vor allem für räumliche Konzentrationsverteilungen, die eine Schiefe bzw. ein nicht verschwindendes drittes Moment aufweisen. Dies macht sich in Messungen meist durch einen langen Schwanz (*Tailing*) in der Durchbruchskurve bemerkbar. Die Durchbruchskurve stellt eine zeitliche Konzentrationsverteilung an festem Ort dar. Mit Gleichung 3.12 berechnete räumliche Verteilungen sind immer symmetrisch. Ein Beispiel symmetrischer und nicht symmetrischer Konzentrationsverteilungen ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

Die Ursache für ein ausgeprägtes Tailing kann auf möglichen Speichermechanismen des Mediums beruhen. Die beiden wichtigsten Mechanismen sind:

- Nicht oder schlecht durchströmte Bereiche, die jedoch durch Diffusion zugänglich sind.

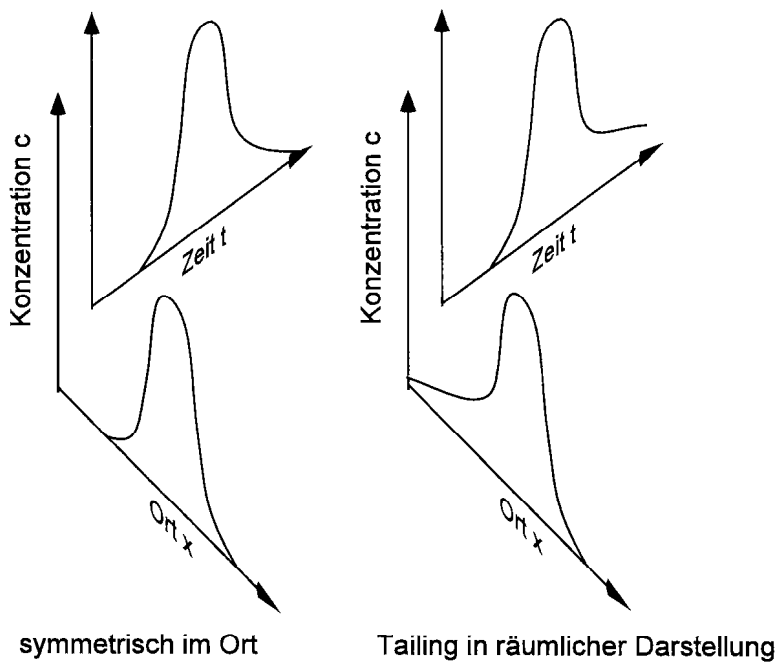


Abbildung 3.2: Links: Konzentrationsverlauf nach Transportgleichung 3.12. Die Lösung im Raum ist symmetrisch. Die zeitliche Verteilung zeigt nur ein schwaches Tailing. Rechts: Konzentrationsverläufe mit ausgeprägtem Tailing in Raum und Zeit.

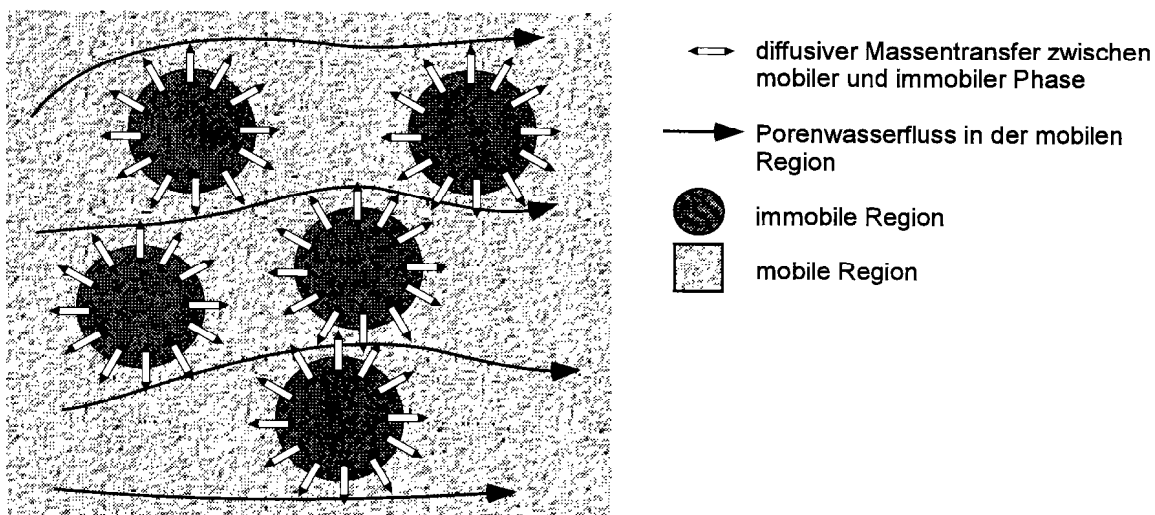


Abbildung 3.3: Doppelporöses Medium mit sphärischen Einlagerungen.



- Langsame reversible Sorption von Wasserinhaltsstoffen an der Oberfläche der Gesteinsmatrix.

Für ein solches Medium kann zum Beispiel ein Zwei-Regionen-Modell nach [Coats und Smith, 1964] gewählt werden. Im folgenden wird ein physikalisches Diffusionsmodell für kugelförmige, nichtdurchflossene Einlagerungen beschrieben [Rao et al., 1980a, Rao et al., 1980b, Valocchi, 1985, Parker und Valocchi, 1986, Oswald, 1994], das als *Bikontinuumsmodell* bezeichnet wird. Abbildung 3.3 zeigt die Struktur des beschriebenen Mediums.

Zur mathematischen Formulierung des Bikontinuumsmodells wird die Advektions-Dispersions-Gleichung 3.12 um einen Austauschterm erweitert:

$$-\nabla \cdot (\theta_m \mathbf{u} C_m) + \nabla \cdot (\theta_m \mathbf{D} \nabla C_m) + \sigma = R_m \frac{\partial(\theta_m C_m)}{\partial t} + R_{im} \frac{\partial(\theta_{im} C_{im})}{\partial t} \quad (3.13)$$

Der Index  $m$  steht für die mobile Phase, der Index  $im$  dementsprechend für die immobile Phase. Es muss nun zwischen den Porositäten der mobilen und immobilen Phase unterschieden werden. Zur Strömung und somit zur Berechnung der Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{v}_F$  trägt nur die mobile Porosität bei. Definiert werden soll auch die totale Porosität  $\theta_{tot} = \theta_m + \theta_{im}$ .

Im Kugeldiffusionsmodell gelten neben der erweiterten Transportgleichung 3.13 noch das 1. Fick'sche Gesetz in Kugelkoordinaten:

$$\frac{\partial C_a(\mathbf{x}, t, r)}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[ r^2 \frac{\partial C_a(\mathbf{x}, r, t)}{\partial r} \right] \quad (3.14)$$

und

$$C_{im}(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C_a(\mathbf{x}, r, t) dr \quad (3.15)$$

$a$  ist der Radius der kugelförmigen immobilen Einlagerungen und bezeichnet als Index gleichzeitig die Kugeln selbst.  $r$  ist die Radialkoordinate und  $D_a$  die effektive molekulare Diffusionskonstante in den Kugeln.  $D_a$  kann geschrieben werden als:

$$D_a = \frac{D_m}{\tau R_{im}} \quad (3.16)$$

$R_{im}$  berücksichtigt eine potentielle Verzögerung durch schnelle Sorptionseffekte an der Oberfläche des immobilen Bereichs. Die Tortuosität  $\tau$  ist das Verhältnis aus dem effektiven Weg zum geometrischen Abstand, den ein Wasserinhaltsstoff im Korn zurücklegt. Die Tortuosität ist geometrieabhängig und rangiert zwischen Werten von 1 bis 100, [von Engelhardt, 1960, Gierke et al., 1990].

Das Bikontinuumsmodell ist dem Zwei-Regionen-Modell überlegen, solange die Geometrie des Mediums mit der gewählten Modellgeometrie übereinstimmt und die typische advective Transportzeit  $\mathcal{T}_A = l_0/u$  nicht deutlich grösser als die typische Diffusionszeit in die immobilten Körner  $\mathcal{T}_D = a^2/D_a$  ist:

$$Pe_{im} = \frac{\mathcal{T}_D}{\mathcal{T}_A} > \frac{1}{3} \cdot \frac{\theta_{tot}}{\theta_m} \quad (3.17)$$

$l_0$  ist die geometrische Skala des Modellgebiets und  $Pe_{im}$  die Peclet-Zahl des immobilten Bereichs [Parker und Valocchi, 1986].

### 3.4 Mathematische Beschreibung des Kolloidtransports

Da die Literatur über Modellierung des Kolloidtransports vielfältig und sehr inhomogen ist, wird hier zuerst eine kurze Übersicht über bekannte Modellansätze gegeben. Anschließend soll der in dieser Arbeit gewählte Ansatz aufgezeigt und beschrieben werden.

Der einfachste Ansatz zur Erklärung eines verlangsamten Kolloidtransports ist die Einführung einer Gleichgewichtssorption. Ist die Gleichgewichtsisotherme linear, ergibt sich ein einfacher Retardierungsfaktor [Corapcioglu und Jiang, 1993, Smith und Degueldre, 1993]:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.18)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_{mat} k_d}{\theta} \quad (3.19)$$

$\rho_{mat}$  ist die Trockendichte des Aquifermaterials und  $k_d$  die Gleichgewichtskonstante. Der Einfachheit halber sind die Gleichungen auf eine räumliche Dimension und konstante Porositäten beschränkt. Verhält sich der Partikeltransport etwas komplexer, kann dies in Gleichgewichtsmodellen durch Anwendung von Freundlich- bzw. Langmuir-Isothermen einbezogen werden. [McCalou et al., 1994, Corapcioglu und Haridas, 1984] nutzen die Freundlichisotherme für Kolloide in folgender Form:

$$\theta \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \rho_{mat} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} - \theta u \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \quad (3.20)$$

$$\tilde{S} = \frac{\theta}{\rho_{mat}} k_d \tilde{C}^{1/\delta} \quad (3.21)$$

$\tilde{S} = S/S_0$  ist die normierte, an die Oberfläche der Matrix gebundene Masse der Partikel bezogen auf die Masse der Matrix.  $\tilde{C} = C/C_0$  ist die normierte Teilchenkonzentration im Wasser. Gleichung 3.21 definiert die Freundlichisotherme für  $\delta > 1$ . In [Corapcioglu und Haridas, 1984] wird die kinetisch limitierte Sorption beschrieben, bei der Sorption und Desorption getrennt behandelt werden.  $S$  hat dann die folgende Abhängigkeit:

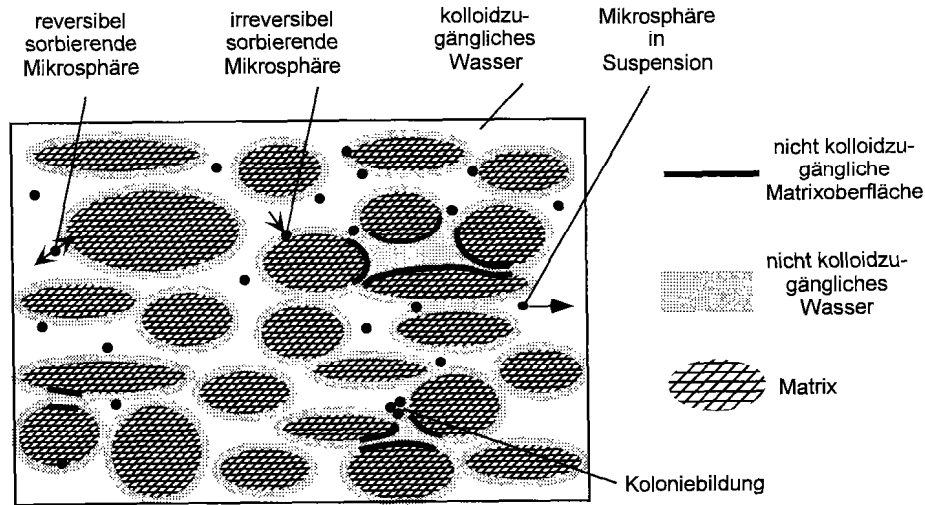
$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho_{mat}} k_1 C - k_2 S^\delta \quad (3.22)$$

$k_1$  ist eine lineare Sorptionskonstante,  $k_2$  eine Desorptionskonstante. Die Konstante  $\delta$  muss experimentell bestimmt werden und skaliert den Einfluss der Konzentration  $C$  auf die Ablagerung  $S$ . Die vereinfachte Form  $\delta = 1$  wird ebenfalls benutzt [McCalou et al., 1994]. Analytische Lösungen dieser Gleichungen, in teilweise vereinfachter Form, finden sich in [Dieulin, 1982, Herzig et al., 1970, Rao et al., 1979, Corapcioglu und Haridas, 1985].

Ist es notwendig, eine maximale Anzahl von Sorptionsplätzen  $S_{max}$  anzugeben, wird gerne ein Ansatz der Form

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho_{mat}} k_1 C \frac{(S_{max} - S)}{S_{max}} - k_2 S \quad (3.23)$$

benutzt [van der Lee et al., 1993, Lindquist und Enfield, 1994, Tan, 1994]. Die volle Gleichung 3.23 beschreibt eine reversible Sorption. Setzt man jedoch  $k_2 = 0$ , erhält man eine irreversible Sorption.

Abbildung 3.4: Sorptionmechanismen der Kolloide in *CoTrans*.

In vielen Arbeiten wurde die mikroskopische Filtrationstheorie direkt mit der Transportgleichung gekoppelt. [McCalou et al., 1994] berechnet den linearen Sorptionskoeffizienten  $k_1$  (Formel 3.22) mit Hilfe der Filtrationstheorie. Ein weiterer Ansatz findet sich in [Harvey und Garabedian, 1991]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \left( \frac{\partial C}{\partial x} + kC \right) \quad (3.24)$$

$$k = \frac{3}{2} \frac{1 - \theta}{a} \alpha \eta \quad (3.25)$$

Es bedeuten:  $k$  eine irreversible Sorptionskonstante,  $\alpha$  die Kollisionseffizienz,  $\eta$  die Einzelkollektoreffizienz und  $a$  der Durchmesser der Körner des porösen Mediums.  $ukC$  ist somit ein Senkenterm in der Transportgleichung.

Im Gegensatz zu [Harvey und Garabedian, 1991] wählte [Elimelech und O'Melia, 1990] folgende Transportgleichung für mit der Matrix wechselwirkende Partikel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} + MC \frac{\partial^2 \Phi_{tot}}{\partial x^2} \quad (3.26)$$

$M$  ist die Partikelbeweglichkeit und  $\Phi_{tot}$  das gesamte Kolloid-Wechselwirkungs-Potential.

Vielfältige Ansätze für den Transport lebender Partikel sind in der Literatur beschrieben. Bakterien oder Viren verhalten sich wesentlich komplexer als nichtlebende Teilchen, somit müssen weitere Prozesse in die Gleichungen einbezogen werden. Hierzu zählen z.B. Vermehrung, Absterben, Nutrientenabhängigkeit, Bakterienfilmbildung, Chemotaxis und vieles mehr. Auf den Transport lebender Partikel wird hier nicht weiter eingegangen.

## 3.5 Das Modell *CoTrans*

### 3.5.1 Modellansatz

In dem Modell *CoTrans* wird der Grundwasserleiter in vier unterschiedliche Bereiche aufgeteilt. Das Porenwasser wird eingeteilt in immobiles Porenwasser und mobiles Porenwasser. Die zugehörigen Porositäten heißen  $\theta_m$  bzw.  $\theta_{im}$ . Die Kolloide können nur

im mobilen Porenwasser transportiert werden, überstreichen jedoch nicht das gesamte Geschwindigkeitsprofil, siehe Abschnitt 2.7. Somit wird den suspendierten Partikeln die Porosität  $\theta_{kol} \leq \theta_m$  zugeschlagen. Der vierte Bereich betrifft die kolloidzugängliche Matrixoberfläche, der die „Porosität“  $\theta_{kolmat}$  zugeordnet wird.  $\theta_m, \theta_{im}, \theta_{kol}$  müssen vorgegeben werden. Die totale Porosität  $\theta_{tot}$  und  $\theta_{kolmat}$  berechnen sich dann zu:

$$\theta_{tot} = \theta_m + \theta_{im} \quad (3.27)$$

$$\theta_{kolmat} = (1 - \theta_{tot}) \cdot \frac{\theta_{kol}}{\theta_{tot}} \quad (3.28)$$

Den einzelnen Bereichen können die entsprechenden Spezies wie folgt zugeordnet werden:

- mobiler Porenraum: mobiler, gelöster Tracer ( $C_m$ )
- Kolloide transportierender Porenraum: Kolloid in Suspension ( $C_{sus}$ )
- immobilierter Porenraum: immobilierter, gelöster Tracer ( $C_{im}$ )
- kolloidzugängliche Matrixoberfläche: reversibel sorbierte Kolloide ( $S_{rev}$ ) und irreversibel sorbierte Kolloide ( $S_{irr}$ ), koloniebildende Kolloide ( $S_{irr}^{irr}$ )

Die Angaben der gelösten Tracerkonzentrationen beziehen sich auf das entsprechende Porenwasser [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ], ebenso die Konzentration der nicht sorbierten Kolloide [ $\text{Anzahl}/\text{m}^3$ ]. Die Konzentrationen  $S$  der sorbierten Spezies sind auf die Masse der zugänglichen Matrix bezogen [ $\text{Anzahl}/\text{kg}$ ].

Die numerische Lösung der Gleichungen beruht auf dem Code CHEMFLO [Herzer et al., 1990]. Dies ist ein Finites-Differenzen-Modell zur Lösung zweidimensionaler, instationärer Mehrkomponenten-Transportprobleme. Das Lösungsverfahren der finiten Differenzen wird beschrieben in [Kinzelbach, 1992]. Das Gesamtmodell setzt sich aus drei eigenständigen Teilmodellen für Strömung, Transport und Reaktionsprozesse zusammen. Mögliche Rückkopplungen zwischen den Teilmodellen können iterativ berücksichtigt werden. Das Reaktionsmodul wurde derart angepasst, dass es die Sorptionsreaktionen der Kolloide berechnet. Ausserdem können nun im gesamten Modell verschiedenen mobilen Spezies unterschiedliche Porositäten zugeordnet werden.

Die zweidimensionalen Gleichungen erhält man, indem die dreidimensionalen Gleichungen über die Mächtigkeit  $m$  des Aquifers integriert werden. Quellen- und Senkenterme können über einen vertikalen Zu- bzw. Abfluss  $q$  mit der Tracerkonzentration  $C_q$  berücksichtigt werden. Quellen- und Senkenterme, die nicht auf Zu- oder Abfluss beruhen, werden hier nicht berücksichtigt. Die effektive Fliessgeschwindigkeit ist nun eine zweidimensionale Grösse, wird aber weiterhin mit  $\mathbf{u}$  bezeichnet. Durch geeignete Wahl der Geometrie kann das Modell auch eindimensional eingesetzt werden.

Nach diesen Definitionen kann nun das Gesamtgleichungssystem angegeben werden. Der gelöste Tracer wird mit dem Bikontinuumsmodell berechnet, wie in Kapitel 3.3 beschrieben.

$$R_m \frac{\partial C_m}{\partial t} = -\nabla(\mathbf{u}C_m) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C_m) - \frac{q}{\theta_m m} C_q - R_{im} \cdot \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \cdot \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} \right] \quad (3.30)$$

$$C_{im}(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{a^3} \int_0^a r^2 C_a(\mathbf{x}, t, r) dr \quad (3.31)$$

Der Kolloidtransport setzt sich aus fünf Prozessen zusammen:

- Advektion von suspendierten Partikeln ( $C_{sus}$ )
- effektive Dispersion von suspendierten Partikeln ( $C_{sus}$ )
- reversible Sorption ( $S_{rev}$ ) ohne Berücksichtigung einer maximalen Anzahl von Sorptionsplätzen
- irreversible Sorption ( $S_{irr}$ ) unter Berücksichtigung einer maximalen Anzahl von Sorptionsplätzen  $S_{irrmax}$
- Koloniebildung durch irreversible Sorption von Partikeln  $S_{irr}^{irr}$  an irreversibel sorbierten Partikeln

Daraus folgen die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{sus}}{\partial t} = & -\nabla(\mathbf{u}C_{sus}) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C_{sus}) - \frac{q}{\theta_{kol}m} \cdot C_q \\ & - \frac{\rho_{mat}\theta_{kolmat}}{\theta_{kol}} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (S_{irr} + S_{irr}^{irr} + S_{rev}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial S_{irr}}{\partial t} = \epsilon \cdot \frac{\theta_{kol}}{\rho_{mat}\theta_{kolmat}} \cdot C_{sus} \cdot \frac{(S_{irrmax} - S_{irr})}{S_{irrmax}} \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial S_{rev}}{\partial t} = \gamma \cdot \frac{\theta_{kol}}{\rho_{mat}\theta_{kolmat}} \cdot \left( C_{sus} - \frac{S_{rev}}{k_{rev}} \right) \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial S_{irr}^{irr}}{\partial t} = \eta \cdot \frac{\theta_{kol}}{\rho_{mat}\theta_{kolmat}} \cdot C_{sus} \cdot \frac{S_{irr}}{S_{irrmax}} \quad (3.35)$$

wobei  $\epsilon$ ,  $\gamma$  und  $\eta$  Transferkoeffizienten sind und  $k_{rev}$  die reversible Sorptionskonstante darstellt.

### 3.5.2 Sensitivitätsanalyse

Um ein Verständnis für das Modellverhalten zu erlangen, wurde in [Maier, 1998] eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dort sind auch die benutzten Datensätze zu finden. Als Ausgangsbasis wurde eine radialsymmetrische Laborsäule mit kugelförmigen Einlagerungen verwendet. Die Einlagerungen stellen die immobile Zone dar. Durch Ausnützung der Zylindersymmetrie des Modellgebiets konnten Durchbruchkurven am Auslass der Säule zweidimensional modelliert werden. Die wichtigsten Abhängigkeiten dieser Durchbruchkurven von den Eingangsparametern sollen gezeigt werden. Hierzu zählen für den gelösten Markierstoff die Korngrösse  $a$ , die Diffusionskonstante  $D_a$  und das Verhältnis der mobilen zur immobil Porosität  $\theta_m/\theta_{im}$ . Für den kolloidalen Tracer werden die Abhängigkeiten von den reversiblen Sorptionsparametern  $\gamma$  und  $k_{rev}$ , dem irreversiblen Transferkoeffizienten  $\epsilon$  und dem Koloniebildungsparameter  $\eta$  gezeigt. Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Transportparameter auf die Durchbrüche des gelösten und partikulären Tracers finden sich in [Maier, 1998].

### Diffusionsmodell

Ob die Diffusion für den Uranindurchbruch eine Rolle spielt, kann durch Betrachtung typischer Zeiten im Transportprozess beurteilt werden. Mit der in Formel 3.17 definierten

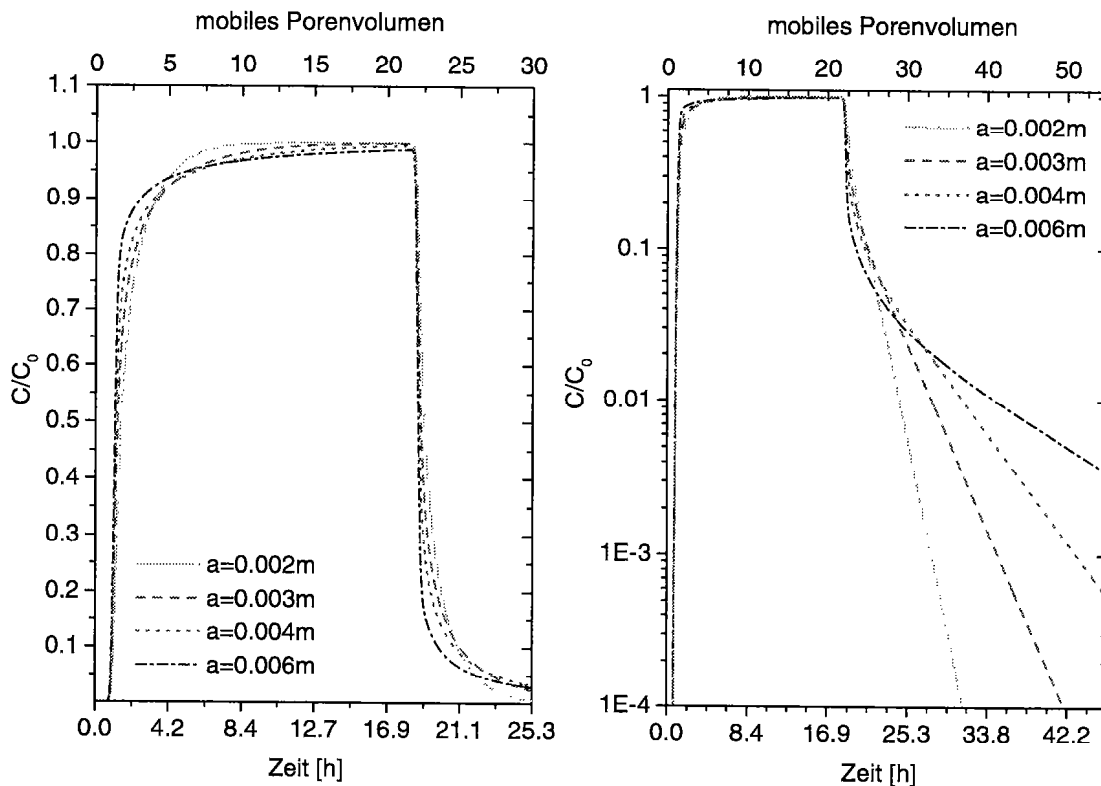


Abbildung 3.5: Einfluss der Korngrösse  $a$  auf den Uranindurchbruch. Links: lineare Skala, rechts: logarithmische Skala.

Peclet-Zahl des immobilen Bereichs  $Pe_{im}$  gilt:

- $Pe_{im} \ll 1$  Retardation, kein Tailing
- $Pe_{im} \sim 1$  schwache Retardation und Tailing
- $Pe_{im} \gg 1$  keine Retardation, kaum Tailing

**Kornradius  $a$ .** Abbildung 3.5 zeigt die Abhängigkeit des Uranindurchbruchs vom Radius  $a$  der eingelagerten immobilen Körner. Je kleiner die Einlagerungen, desto schneller werden sie per Diffusion mit Uranin aufgefüllt. In der Spülphase zeigen die grösseren Einlagerungen ein flacheres Tailing: Die Steigung im Bereich des Tailings ist in logarithmischer Darstellung umgekehrt proportional zum Quadrat des Kornradius.

**effektive Diffusionskonstante  $D_a$ .** Der Einfluss der effektiven Diffusionskonstanten  $D_a$  wird in Abbildung 3.6 illustriert. Die Diffusionskonstante verhält sich invers zum Kornradius  $a$ . Je kleiner die Diffusionskonstante, desto flacher das Tailing. Ausserdem setzt das Tailing etwas später ein, d.h. die abfallende Flanke ist stärker ausgebildet, das Tailing beginnt auf niedrigerem Niveau.

**Porositätenverhältnis  $\theta_m/\theta_{im}$ .** Als letzte Abhängigkeit des Uranindurchbruchs wird hier das Verhältnis aus mobiler und mobiler Porosität aufgezeigt, siehe Abbildung 3.7. Die Gesamtporosität wird dabei konstant gehalten. Je grösser die mobile Porosität ist, desto kleiner wird die Abstandsgeschwindigkeit, da der Volumenfluss konstant gehalten wird. Dies wirkt sich direkt auf die ersten Ankunftszeiten aus. Ein veränderter Diffusionseinfluss für kleinere mobile Porositäten folgt erstens aus dem vergrösserten Diffusionsraum,

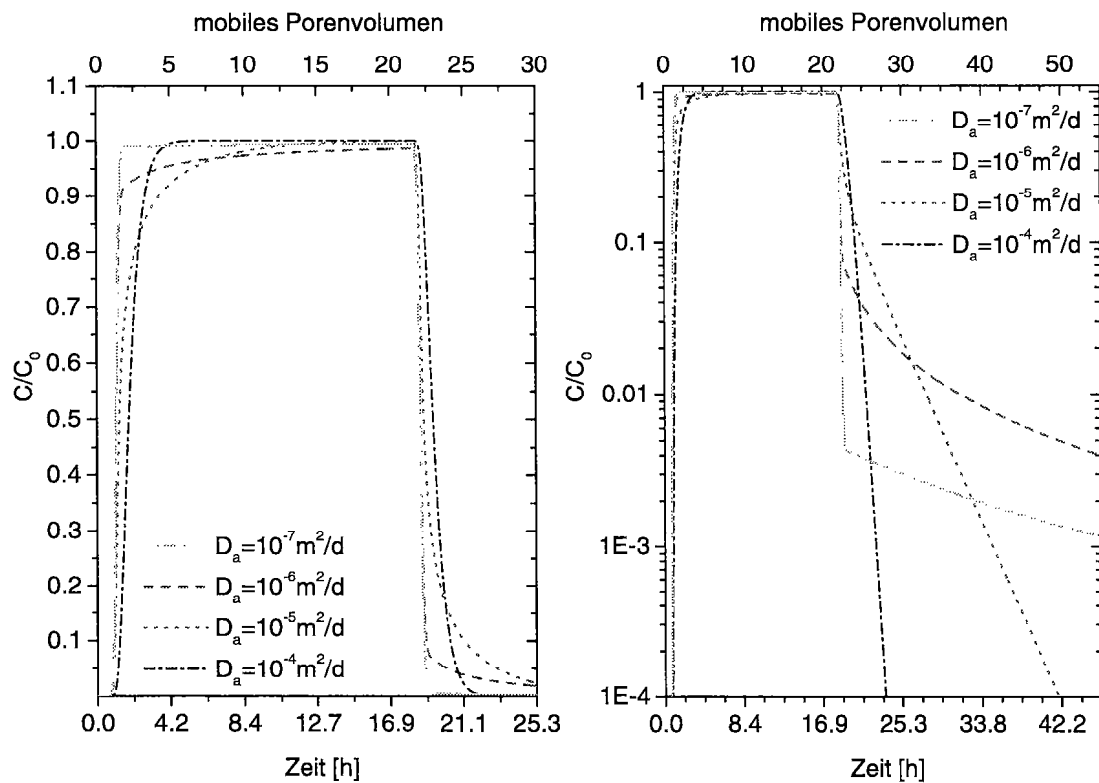


Abbildung 3.6: Einfluss der effektiven Diffusionskonstanten  $D_a$  auf den Uranindurchbruch. Links: lineare Skala, rechts: logarithmische Skala.

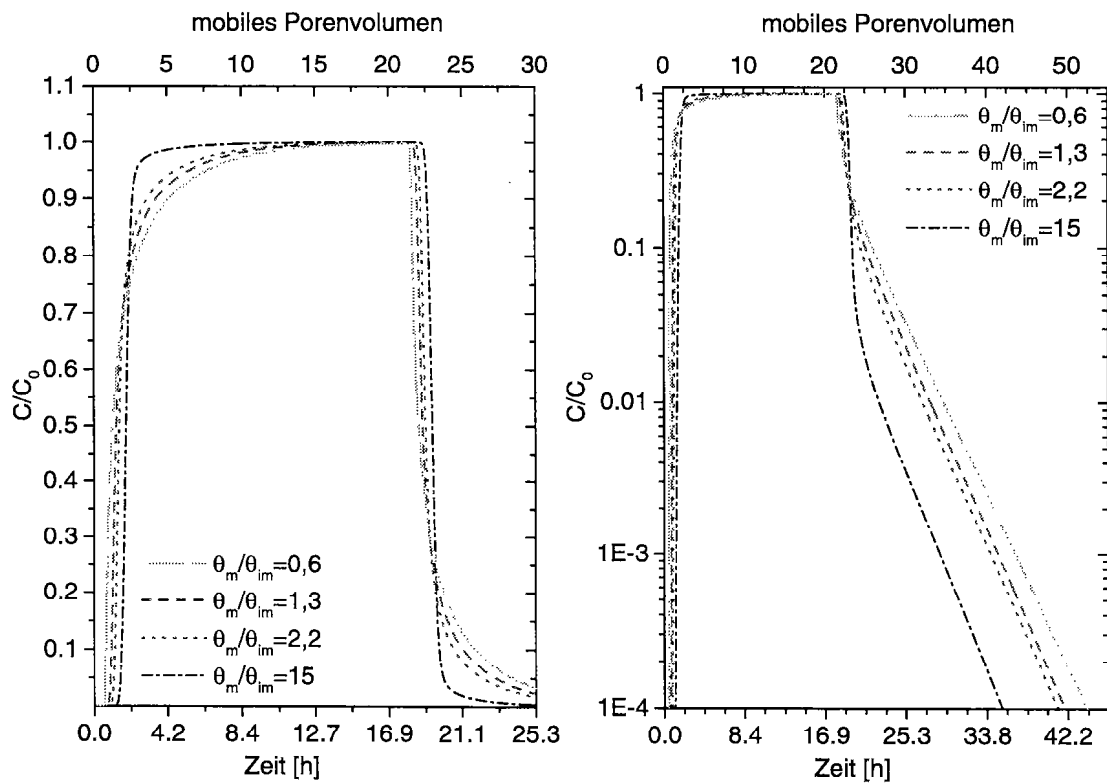


Abbildung 3.7: Einfluss des Porositätenverhältnisses mobil/immobil auf den Uranindurchbruch. Die Gesamtporosität bleibt konstant. Links: lineare Skala, rechts: logarithmische Skala.

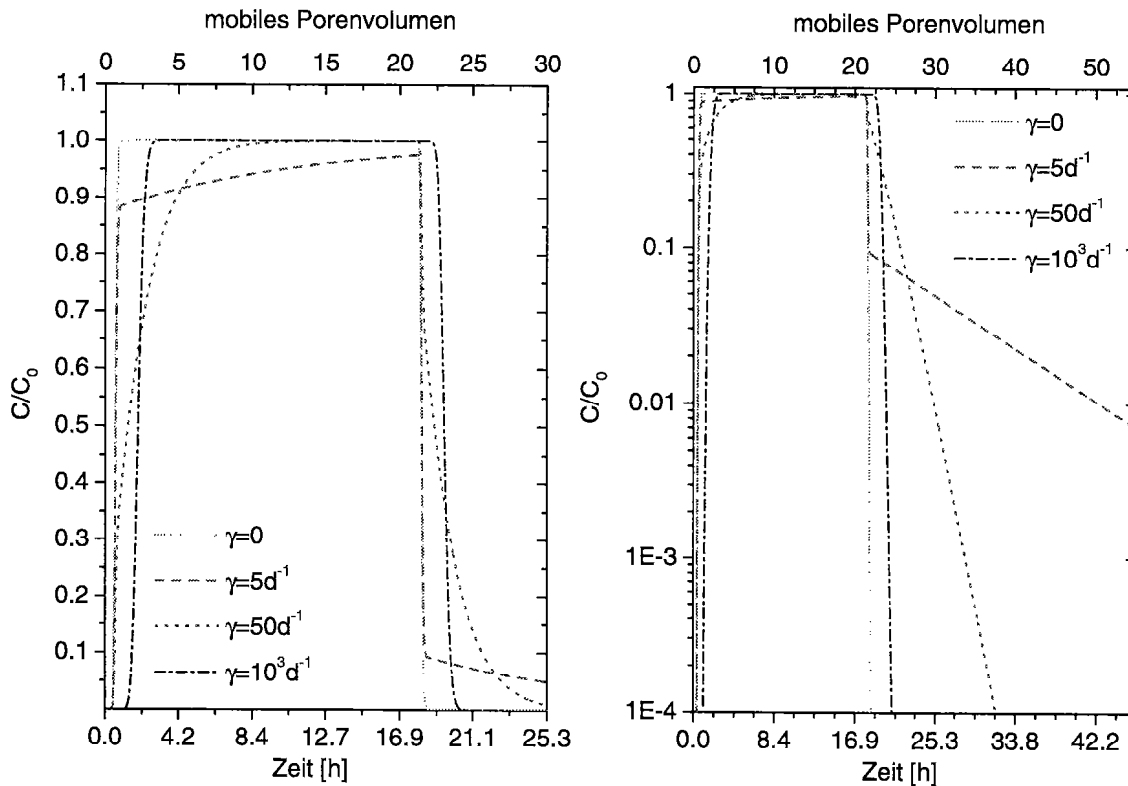


Abbildung 3.8: Einfluss des reversiblen Transferkoeffizienten  $\gamma$  auf den Kolloiddurchbruch. Links: lineare Skala, rechts: logarithmische Skala.

aber auch aus einer für die Diffusion ungünstigeren Peclet-Zahl des immobilen Bereichs. Der vergrößerte Diffusionsraum zeigt sich vor allem in einem langsameren Annähern der Ausflusskonzentration an die Eingabekonzentration in der ansteigenden Flanke und einem auf höherem Niveau einsetzenden Tailing. Die Steigung des Tailings wird jedoch kaum beeinflusst.

### Kolloidmodell

Zur Untersuchung der kolloidspezifischen Parameter wird getrennt auf die drei Prozesse reversible Sorption, irreversible Sorption und Koloniebildung eingegangen.

**Reversibler Transferkoeffizient  $\gamma$ .** Die reversible Sorption ist stark durch die typischen Zeitskalen bestimmt. Die Abhängigkeit des Kolloiddurchbruchs vom reversiblen Transferkoeffizienten  $\gamma$  ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Ähnlich der Betrachtung der immobilen Peclet-Zahl ist auch hier für sehr schnelle Sorption,  $\gamma = 1000\text{d}^{-1}$ , ausschliesslich eine Retardierung zu beobachten. Für sehr kleine  $\gamma$  ändern sich die Sorptionsbedingungen mit der Zeit kaum, so dass nach der Anstiegsflanke sehr schnell ein Plateau erreicht wird. Im Zwischenbereich wird das Sorptionsgleichgewicht nur langsam erreicht und die Anstiegsflanke abgeflacht. Ausserdem ist Tailing zu beobachten.

**Reversible Sorptionskapazität  $k_{rev}$ .** Die reversible Sorptionskapazität  $k_{rev}$  ist ein Mass, bei welcher reversibel sorbierten Kolloidkonzentration das Sorptionsgleichgewicht



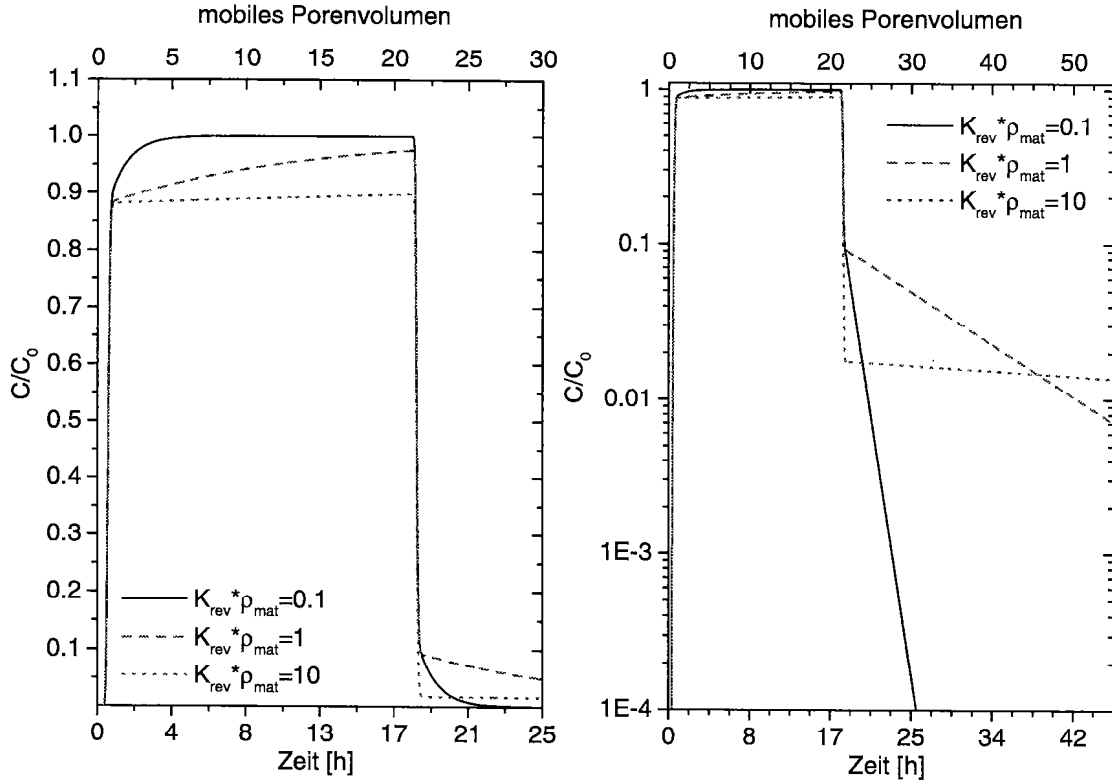


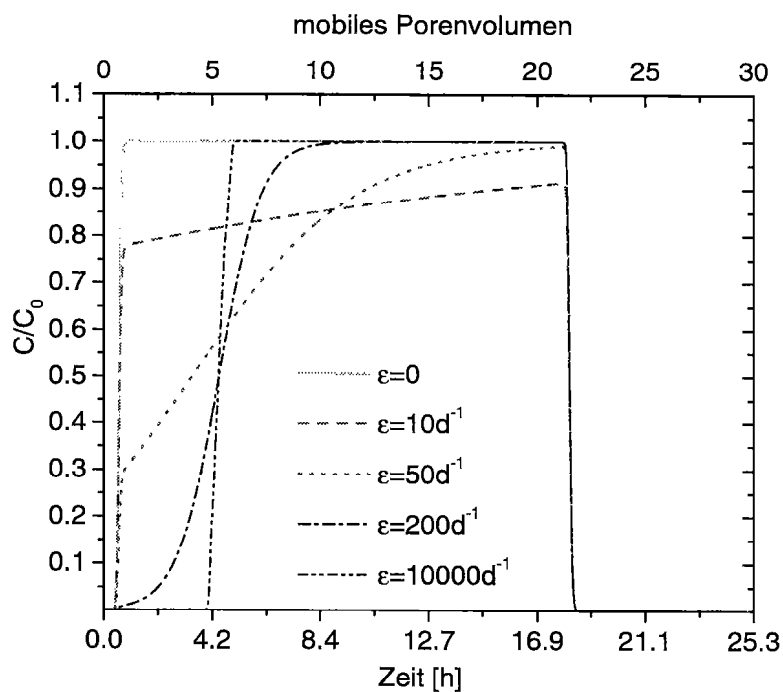
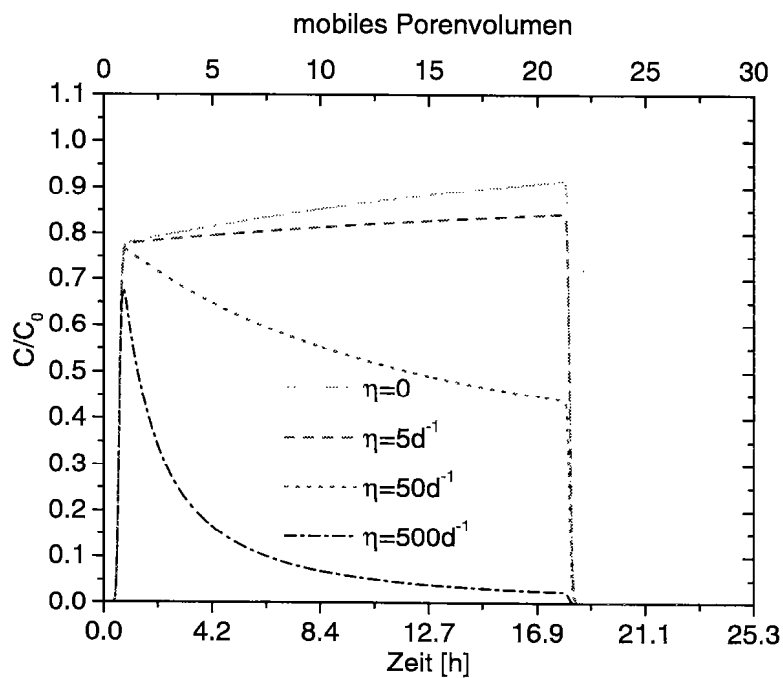
Abbildung 3.9: Einfluss des  $k_{rev}$ -Werts auf den Kolloiddurchbruch. Links: lineare Skala, rechts: logarithmische Skala.

erreicht wird. Dies macht sich durch unterschiedlich schnelles Erreichen des Plateaus bemerkbar. Andererseits gibt  $\frac{\theta_{col}}{\theta_{kolmat}\rho_{mat}} \cdot \frac{\gamma}{k_{rev}}$  eine typische Desorptionszeit. Die typische Sorptionszeit ist proportional zur Steigung des Tailings, falls die suspendierte Konzentration  $C_{sus}$  vernachlässigbar gegenüber  $S_{rev}/k_{rev}$  wird.

**Irreversibler Transferkoeffizient  $\epsilon$ .** Die irreversible Sorption beschreibt einen Partikelfluss zur Festphase hin. Dieser einseitig gerichtete Prozess bedingt kein Tailing, verringert jedoch die Wiederfindungsraten im Experiment, siehe Abbildung 3.10. Der Massenverlust  $\Delta M$  wird gegeben durch Integration über das Modellvolumen  $V_M$  und die totale Versuchszeit  $T_{tot}$ :

$$\Delta M = \rho_{mat}\theta_{colmat} \int_{V_M} \int_{T_{tot}} \frac{\partial S_{irr}}{\partial t} dt dV \quad (3.36)$$

Da die Anzahl der irreversiblen Sorptionsplätze begrenzt ist, weisen die Durchbruchskurven einen Auffülleffekt auf, also eine Abnahme der Sorptionswahrscheinlichkeit mit der Zeit. Je nach Verhältnis der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze und der Geschwindigkeit der Sorption, können verschiedene Kurvencharakteristiken beobachtet werden. Bei langsamer Sorption ( $\epsilon = 10$ ) wird ein langsam ansteigendes Plateau erreicht, bei mittleren Geschwindigkeiten ( $\epsilon = 50$ ) ist der Auffülleffekt deutlich zu erkennen. Für schnelle Sorption ergibt sich ein erstes Plateau ( $\epsilon = 200$ ) nach etwa einer halben Stunde und erst nach 4–5 Stunden bricht der Filter vollständig durch. Für sehr schnelle Sorption ( $\epsilon = 10000$ ) ist lediglich eine Retardierung der ansteigenden Flanke zu beobachten.

Abbildung 3.10: Einfluss des irreversiblen Transferkoeffizienten  $\epsilon$  auf den Kolloiddurchbruch.Abbildung 3.11: Einfluss der Koloniebildungskonstanten  $\eta$  auf den Kolloiddurchbruch.

**Koloniebildungskonstante  $\eta$ .** Wie die irreversible Sorption ist die Koloniebildung ein einseitig gerichteter Prozess und bewirkt kein Tailing. Im Gegensatz zur irreversiblen Sorption verstärkt sich die Koloniebildung mit zunehmender Anzahl irreversibel sorbierter Kolloide  $S_{irr}$ . Somit kann ein Abfallen der Durchbruchkonzentration nach dem Erreichen eines Maximalwertes beobachtet werden.

# Kapitel 4

## Markierstoffe

### 4.1 Allgemeines

Folgende künstliche und natürliche Substanzen zur Wassermarkierung werden in der Literatur beschrieben:

- Künstliche Markierstoffe:
  - Wasserlösliche Stoffe:
    - \* Farbstoffe
    - \* Salze
    - \* Schaumstoffe, Geruchsstoffe und andere Chemikalien
    - \* aktive und aktivierungsanalytische Isotope
  - Triftkörper
    - \* fluoreszierende Mikrosphären
    - \* Phagen
    - \* Bakterien
    - \* Lycopodium-Sporen
    - \* Geobombe
    - \* andere Triftkörper
- Natürliche Wasserinhaltsstoffe:
  - Umweltisotope
  - Umweltchemikalien
  - Umweltorganismen

Eine sehr ausführliche Beschreibung dieser Vielfalt an Markierstoffen ist in [Käss, 1992] gegeben. Ausser mit diesen Substanzen kann ein Wasserleiter auch durch physikalische Eigenschaften, wie z.B. Wärme, markiert werden. Hier soll nur auf Fluoreszenzfarbstoffe, speziell Uranin und auf Mikrosphären eingegangen werden.

An Markierstoffe werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Da kein Stoff alle Anforderungen vollständig erfüllt, muss je nach Fragestellung entschieden werden, welcher Stoff oder welche Kombination von Stoffen dem speziellen Anforderungsprofil am besten gerecht wird.

Notwendige Anforderungen sind:

- Geringe Grundlast oder sogar Abwesenheit im zu untersuchenden Gewässer
- Nachweismethode:
  - gute quantitative analytische Erfassbarkeit mit geringen Nachweisgrenzen
  - möglichst hoher zeitlicher Probennahmetakt bzw. on-line Verfahren
  - hohe räumliche Auflösung: Probenahme an vielen Pegeln möglich
- Unbedenklichkeit für die Umwelt
- gute Wasserlöslichkeit bzw. Dispergierbarkeit
- hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische, biologische und physikalische Umsetzungen
- konservativer Tracer: möglichst geringe Wechselwirkungen mit durchflossenem Medium und anderen Komponenten der Wasserphase
- reaktiver Tracer: gut bekannte Wechselwirkungen mit durchflossenem Medium, definierte Speziierung in der flüssigen Phase
- Wirtschaftlichkeit
- keine Veränderung der Grundwasserhydraulik

## 4.2 Fluoreszenzfarbstoffe als Markierungsmittel

### 4.2.1 Überblick

Fluoreszenzeigenschaften einiger Farbstoffe führen zur hohen analytischen Selektivität. Diese Farbstoffe weisen zwei charakteristische Wellenlängen auf, nämlich das Anregungs- und das Emissionsmaximum. Die beiden Wellenlängen unterscheiden sich durch die sogenannte Stokes-Verschiebung, die auf molekularen Energieverlusten während des Fluoreszenzprozesses beruht. Aufgrund der zwei charakteristischen Größen können Fluoreszenzfarbstoffe sehr selektiv und empfindlich nachgewiesen werden. Alle eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe sind organische Moleküle. Die häufig eingesetzten Farbstoffe können in drei Farbstoffklassen eingeteilt werden:

- Xantenfarbstoffe
  - Uranin
  - Eosin
  - Rhodamin
  - Erythrosin
- Andere Fluoreszenzfarbstoffe (blau bis grün fluoreszierend)
  - Phyrarin
  - Natriumnaphthionat
  - Amidoflavin
  - Lissamin

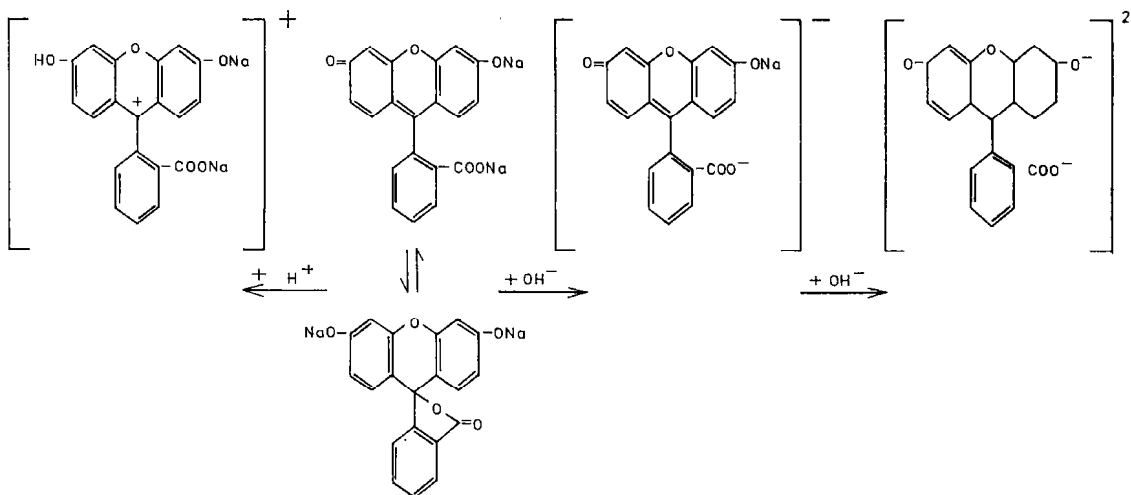


Abbildung 4.1: Die prototropen Zustände des Uranins [Foerster, 1951]. Von links nach rechts: Das einwertige Kation; die zwei Formen des Neutramoleküls, oben die chinoide, unten die Lactonform; das einwertige Anion; das zweiwertige Anion.

- Optische Aufheller (blau fluoreszierend)

Da in dieser Untersuchung nur Uranin eingesetzt wurde, sollen nun dessen spezielle Eigenschaften aufgezeigt werden.

#### 4.2.2 Uranin

Uranin (auch Natriumfluoreszein genannt) ist das Natriumsalz des Fluoreszeins mit der Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$ . Die Strukturformel mit ihren Dissoziationszuständen ist in Abbildung 4.1 gegeben. Der Übergang vom roten Molekül zum grünen Anion tritt auffällig bei Verdünnung einer Farbstofflösung in Erscheinung. Die stärkste Fluoreszenz zeigt das zweiwertige Anion. Der Dissoziationsgrad in Verdünnungen ist nur noch vom pH-Wert abhängig.

Die Stärke der Fluoreszenz wird über die Quanteneffizienz gegeben. Uranin besitzt die stärkste Quantenausbeute aller bekannten Fluoreszenzfarbstoffe. Somit ist auch die Nachweisgrenze sehr gering. Mit hochempfindlichen Spektralfluorimetern können Konzentrationen bis hinab zu  $5 \cdot 10^{-12}$  mol/l detektiert werden. Die Quanteneffizienz ist jedoch stark abhängig vom pH-Wert der Lösung. Nur für  $\text{pH} > 8,5$  wird die maximale Ausbeute erreicht. Die Abhängigkeit der Signalstärke vom pH-Wert wird in Abbildung 4.2(A) gezeigt. Das Fluoreszenzsignal ist über etwa sechs Größenordnungen linear mit der Urankonzentration korreliert, siehe Abbildung 4.2(B). Oberhalb von  $10^{-5}$  mol/l tritt Selbstabsorption auf, d.h. die Lösung ist so konzentriert, dass emittierte Fluoreszenzphotonen wieder absorbiert werden können, bevor sie das Lösungsvolumen verlassen können. Extinktionskurve sowie Anregungs- und Emissionsspektrum sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Das Anregungsmaximum liegt bei 491 nm, das Emissionsmaximum bei 521 nm.

Uranin ist kein absolut konservativer Tracer. Mehrfach wird von mikrobiellem Uraninabbau berichtet [Käss, 1992]. Weiterhin wird auch Sorption von Uranin an Bodenmaterialien beobachtet. In [Hadi et al., 1997] wird von  $k_d$ -Werten zwischen  $0 \text{ cm}^3/\text{g}$  und  $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  berichtet. Der  $k_d$ -Wert ist umgekehrt proportional zur Tracerkonzentration in Konzentrationsbereichen von  $2,6 \cdot 10^{-9} - 2,6 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Somit ist für sehr geringe

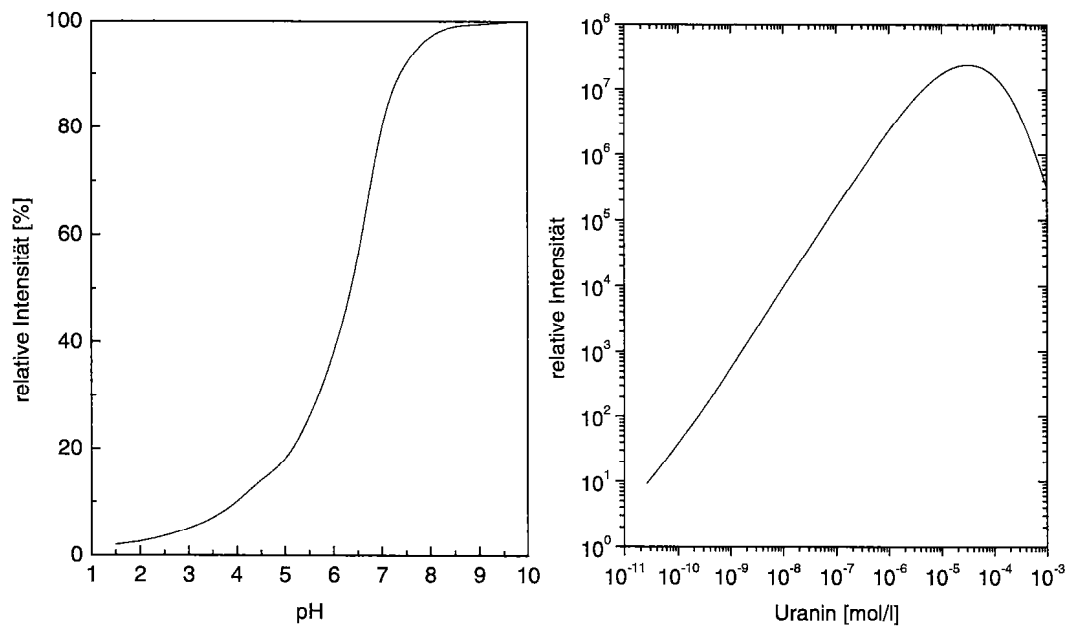


Abbildung 4.2: Links: pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität relativ zur maximalen Intensität bei pH = 10, rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität relativ zu einem beliebigen Wert [Käss, 1992].

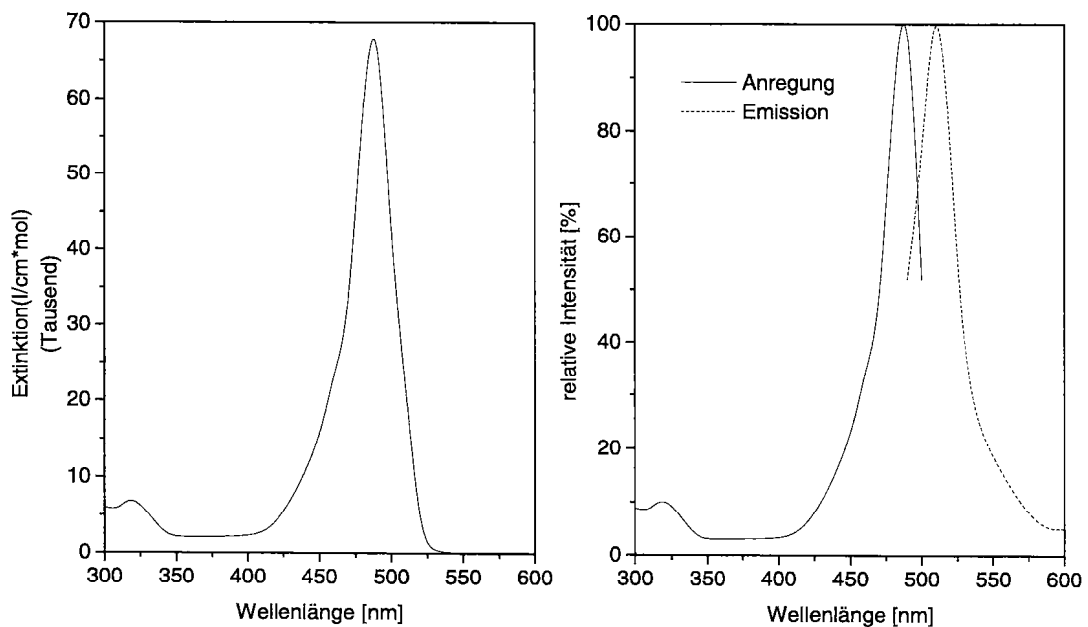


Abbildung 4.3: Links: Extinktionsspektrum des Uranin für eine Uraninkonzentration von  $27 \mu\text{mol/l}$ , rechts: Anregungs- und Emissionsspektrum des Uranins [Käss, 1992].

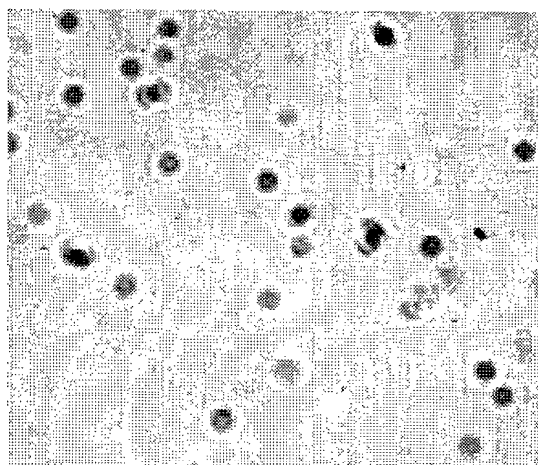


Abbildung 4.4: Lichtmikroskopische Aufnahme von  $1\text{ }\mu\text{m}$  grossen Mikrosphären auf einem Filterpapier. Aggregierte und nicht aggregierte Sphären sind zu erkennen.

Tracerkonzentrationen eine Sorption des Uranins nicht auszuschliessen. Die Diffusionskonstante in der freien wässrigen Lösung wird zu  $D_m = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  bei  $25^\circ\text{C}$  angegeben [Hodges und LaMer, 1948]. In der experimentellen Arbeit ist Uranin vor Lichteinfall zu schützen, da es in wenigen Tagen stark photolysiert werden kann.

## 4.3 Mikrosphären als Markierungsmittel

### 4.3.1 Überblick

Mikrosphären sind Latexkügelchen (reines Polystyrol) in einem Grössenbereich von  $0,02 - 10\text{ }\mu\text{m}$ . Die verwendeten Daten stammen aus [Molecular Probes, 1993]. Meist werden diese Mikrosphären zu physiologischen Zwecken hergestellt. Sie bestehen aus Polystyrolketten, die durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Der Körper der Mikrosphären ist sehr homogen, nicht porös, hydrophob und hat eine Dichte von  $1,06 \text{ g/cm}^3$ . Die Produkte enthalten weniger als 1% gefährliche Inhaltsstoffe und weniger als 0,1% krebserregende Inhaltsstoffe (29 CFR 1910.1200, OSHA Hazard Communication Standard). Sie werden als weitgehend ungefährlich eingestuft, wobei eine letztendliche Abklärung noch aussteht.

Die Oberfläche kann nun durch Verwendung unterschiedlicher Terminatoren der Polymerketten unterschiedliche Ladungsdichten erhalten. Sulfat-, Karboxyl-, Amidin- und Aldehyd-Sulfat-Latexprodukte sind hydrophob. Ihre Oberflächenladungen liegen zwischen  $0,001$  und  $0,01$  Milliequivalent/g (Milliequivalent/g =  $[\text{Anzahl}(\text{Ladungsträger}) \text{ in Millimol}] \cdot [\text{Valenz}(\text{Ladungsträger})] / [\text{Gramm}(\text{Polystyrol})]$ ). Aldehyd-Sulfat-Latexprodukte werden durch Anbindung von Aldehydgruppen an Sulfat-Latex-Sphären hergestellt. Entsprechend werden Karboxylgruppen an Sulfat-Latex-Sphären gekoppelt, um die sogenannten Karboxyl-modifizierten Sphären zu produzieren. Als Resultat erhält man hoch negativ geladene, relativ hydrophile und leicht poröse Oberflächen. Deren Oberflächenladungen liegen zwischen  $0,1$  und  $2$  Milliequivalent/g. Suspensionen aus Karboxyl-modifizierten Mikrosphären sind in weiten Konzentrationsbereichen einer Elektrolytlösung stabil. Sie aggregieren kaum in weniger als einmolaren Salzlösungen. Um auch positiv geladene, hydrophile Mikrosphären zu produzieren, werden an die Karboxyl-modifizierten Oberflächen Aminogruppen chemisch gebunden.



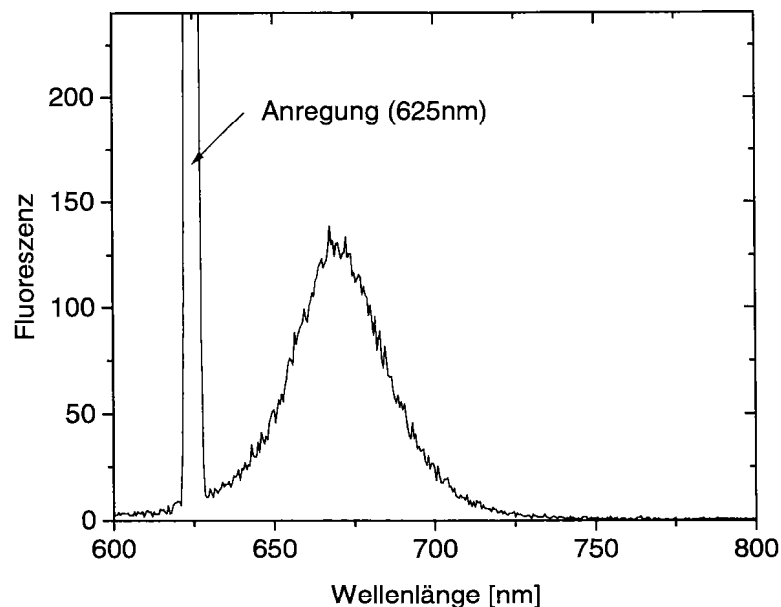


Abbildung 4.5: Emissionsspektrum der Crimson-markierten Mikrosphären. Es wurde mit einer Wellenlänge von 625 nm angeregt.

Die zur Wassermarkierung interessanten Mikrosphären müssen mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sein. Dies geschieht durch Eingabe des Fluoreszenzfarbstoffes während des Polymerisationsprozesses. Somit befindet sich der Farbstoff im Kugelvolumen und nicht an der Oberfläche. Dies hat eine hohe Stabilität der Fluoreszenzeigenschaften gegenüber den Bedingungen in der Trägerflüssigkeit zur Folge. Das angebotene Farbstoffspektrum ist reichhaltig und deckt Wellenlängenbereiche vom Blau bis zum fernen Infrarot ab. Interessant sind auch die sogenannten Trans-Fluo-Sphären. Diese beinhalten mehrere Farbstoffe, die mittels intermolekularem Energietransfer die Anregungsenergie weiterreichen und somit eine sehr grosse Stokes-Verschiebung aufweisen. Zum Beispiel kann bei 488 nm ein Farbstoff angeregt werden, die Energie zwischen mehreren Farbstoffen weitergereicht und bei 720 nm wieder emittiert werden.

Fluoreszierende Mikrosphären sollten bei 4°C dunkel gelagert werden. Die Haltbarkeit beträgt dann mindestens ein Jahr. Vor der Benutzung müssen Agglomerate von Mikrosphären durch wenige Minuten Ultraschallbehandlung zerstört werden.

#### 4.3.2 Charakteristik der genutzten Mikrosphären

Nach Versuchen mit mittels Dialyse selbst markierten Mikrosphären [Niehren et al., 1995] werden in dieser Arbeit Crimson-markierte Karboxyl-modifizierte Mikrosphären mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Der Durchmesser hat eine Standardabweichung von 5%. Der Farbstoff weist ein Anregungsmaximum bei 625 nm und ein Emissionsmaximum bei 670 nm auf. Das Emissionsspektrum einer entsprechenden Mikrosphärensuspension wird für eine feste Anregungswellenlänge von 625 nm in Abbildung 4.5 gezeigt. Diese Mikrosphären wurden ausgewählt, da sie im gewünschten roten Fluoreszenzbereich anregbar sind. Die Oberfläche sollte möglichst negativ geladen und hydrophil sein. Weiterhin zeigen diese Mikrosphären gute Stabilitätseigenschaften auch bei unterschiedlichen Salinitäten des zu untersuchenden Grundwasserleiters.

## Kapitel 5

# Aufbau des Mikrosphärenzählers

### 5.1 Technik der Flusszytometrie

Die Technik der Zytometrie wurde zur Messung physikalischer oder chemischer Eigenschaften von Zellen oder biologischen Partikeln entwickelt [Shapiro, 1995]. Zu solchen Partikeln sind zu zählen: Viren, Liposomen, zelluläre Organellen, Bakterien, Pilze, Chromosomen, eukariote Zellen, Zellhybride, Zell-Aggregate, vielzellige Organismen, etc. . Eine Vielzahl von biologisch und medizinisch interessanten Parametern kann bestimmt werden, wie z.B. Zellgrösse, Zellform, Pigmentgehalt, Eigenfluoreszenz, DNA-Gehalt, Lipide, Enzym-Aktivität, interzellulärer pH-Wert, etc. .

Die zu messenden biologischen Teilchen werden in einem sehr feinen Flüssigkeitsstrom an einem Detektor vorbeigeführt, der die interessierenden Parameter erfasst. Die ersten Geräte wurden 1940 mit Lichtstreuung und elektrischen Widerstandsmessungen entwickelt. Später folgten Lichtabsorption und schliesslich Fluoreszenzmessung. Heute basieren nahezu alle Geräte auf Fluoreszenztechniken, wobei die Lichtstreuung meist als zusätzlicher Messparameter genutzt wird. Fluoreszenztechniken haben sich durchgesetzt, da sie mit Abstand am selektivsten und sensitivsten sind. Ein Standardaufbau eines fluoreszenzbasierten Flusszytometers wird in Abbildung 5.1 gezeigt. In diesem Beispiel wird die Probe mit einem Argon-Ionen-Laser bei 488 nm angeregt. Gleichzeitig können sechs Parameter gemessen werden: Vorwärtsstreuung, 90°-Streuung und die Fluoreszenzintensität in vier Wellenlängenbereichen.

Um Parameter der zu vermessenden Proben zu bestimmen, müssen diese vorbehandelt werden. Hierzu wurden zahlreiche sehr spezifische Verfahren zur Partikelmarkierung entwickelt. Sehr oft werden Gen-Antigen-Reaktionen benutzt, so dass nur Partikel, die das zum Antigen genau passende Gen enthalten, markiert werden.

Die in den Experimenten dieser Arbeit benutzten Mikrosphären stammen ursprünglich aus Anwendungen im Bereich der Flusszytometrie. Sie werden meist zur Kalibrierung der Zytometer genutzt. In speziellen Fällen werden solche fluoreszierenden Sphären auch an sehr kleine zu untersuchende Teilchen angekoppelt, falls nur so ein ausreichendes Fluoreszenzsignal erreicht werden kann. Andererseits werden Mikrosphären in Organismen als Tracer injiziert, um Transportwege im Organismus zu markieren.

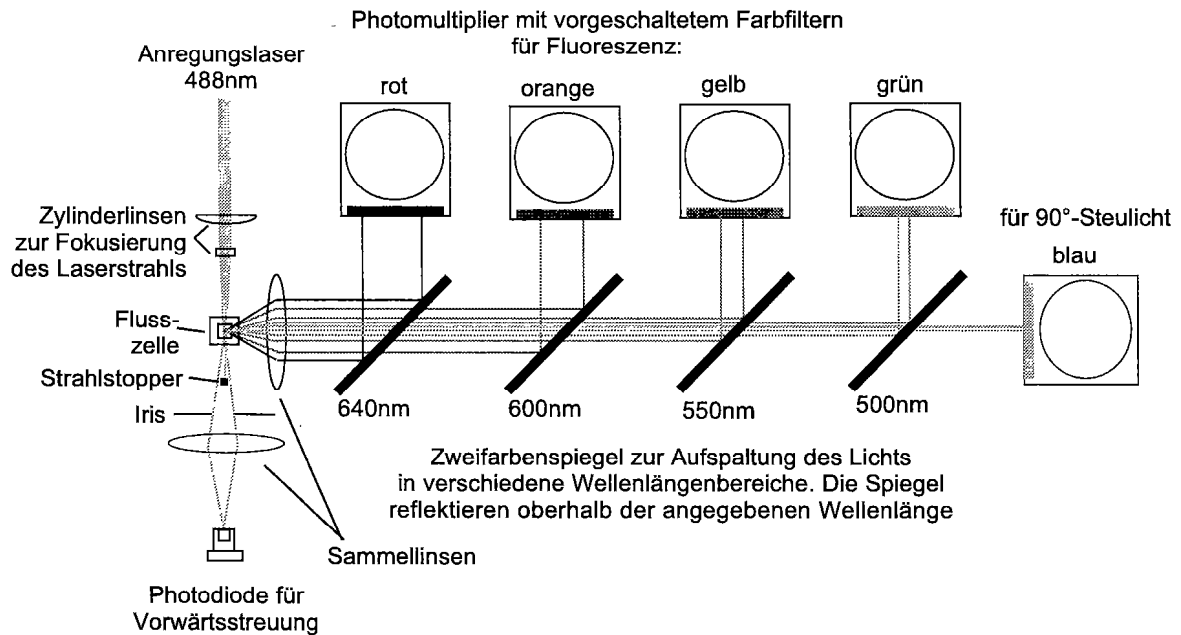


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau eines fluoreszenzbasierten Flusszytometers [Shapiro, 1995].

## 5.2 Das optische System

Abbildung 5.2 zeigt den optischen Aufbau des Mikrosphärenzählers [Niehren et al., 1995]. Die grundlegende Konstruktion ist den meisten Ein-Laser-Zytometern ähnlich. Das Fluoreszenzlicht wird senkrecht zur Fliess-/Anregungsebene beobachtet. Im Unterschied zu den Standardsystemen wird das vorwärts gestreute Licht nicht als Referenz benötigt. Als Lichtquelle dient ein Diodenlaser. Die emittierten Fluoreszenzphotonen werden von einer Einzel-Photonen zählenden Avalanchediode detektiert.

Um die fluoreszenzmarkierten Mikrosphären anzuregen, werden sie mit Licht eines roten Diodenlasers APM08-635 (Laser Graphics, Dieburg, Deutschland) beleuchtet. Dieser Laser emittiert einen Gauss'schen Strahl mit einer Maximalleistung von 8 mW. Die Leistung wird elektronisch auf 100  $\mu$ W gedrosselt, um unterhalb der Maximaldetektionsrate der Avalanchediode zu bleiben. Der Diodenlaser verfügt über eine Astigmatismus- und eine Anamorphismuskorrekturlinse, so dass er einen kreisrunden kollimierten Strahl mit einem  $e^{-1}$ -Durchmesser von 2,74 mm emittiert. Mittels einer Bikonvexlinse mit einer Brennweite von  $f = 80$  mm wird das Anregungslicht auf den Partikelstrom in der Flusszelle fokussiert. Der Partikelstrom ist in 77 mm Entfernung zur Fokussierlinse eingerichtet. Nach Gauss'scher Strahl-optik folgt ein Strahldurchmesser von 100  $\mu$ m in der Partikelebene. Die intrinsische Wellenlänge des Diodenlasers liegt bei 629 nm, kann jedoch mittels Kühlung bzw. Heizung durch ein Peltierelement zwischen 623 nm und 631 nm eingestellt werden. Sinnvollerweise wird die Anregungswellenlänge dem Anregungsmaximum des Crimson-Farbstoffes von 625 nm angepasst. Aufgrund der vorhandenen Anregungsfilter ist der Laserchip auf 2°C gekühlt und emittiert bei 623 nm. Die Breite der Anregungsmaxima von Farbstoffen erlaubt eine Verschiebung der Anregungswellenlänge um 2 nm ohne Beeinträchtigung der Fluoreszenzintensität. Der Laser emittiert bei 2°C auf zwei Moden. Der Hauptmode (623 nm) beinhaltet 3/4 und der Nebenmode (624 nm) 1/4 der gesamten Laserleistung.

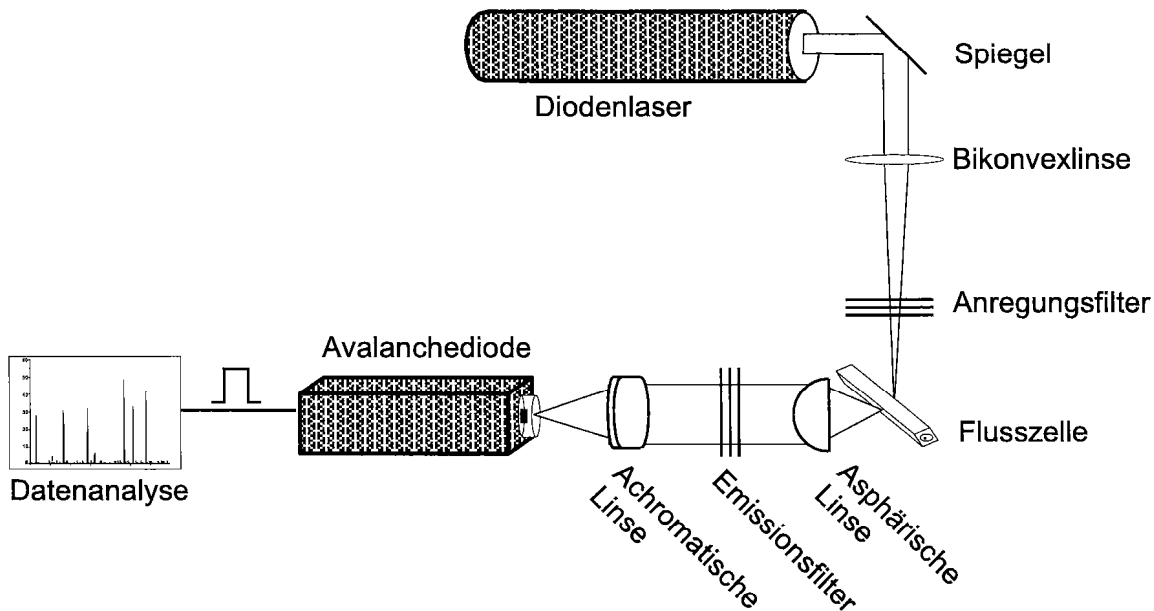


Abbildung 5.2: Optischer Aufbau des Mikrosphärenzählers: Fließt eine fluoreszenzmarkierte Mikrokugel durch die Flusszelle, passiert sie den Laserfokus und der eingebundene Farbstoff wird zur Fluoreszenz angeregt. Das emittierte Licht wird über eine konfokale Abbildung auf die Einzel-Photonen zählende Avalanchediode fokussiert, welche die emittierten Photonen zählt. Da Fluoreszenzlicht eine Stokes-Verschiebung gegenüber dem Anregungslicht erfährt, kann mittels eines Anregungs- und Emissionsfilters das Streulicht vom Fluoreszenzlicht getrennt werden.

Zur Detektion des Fluoreszenzlichts nutzen wir die Einzel-Photonen zählende Avalanchediode SPCM-200-PQ (Laser Components, Olching, Deutschland). Diese Photodiode erzeugt pro detektiertem Photon einen elektronischen TTL-Puls. Eine Totzeit von 500 ns beschränkt die Diode auf Zählraten kleiner 2 MHz. Die Dunkelrate des Moduls ist kleiner  $10 \text{ s}^{-1}$ , wobei die Dunkelrate die Anzahl der erzeugten TTL-Pulse pro Sekunde ist, sofern kein Licht auf den Detektor fällt. Diese Rate ist vernachlässigbar aufgrund der kurzen Messzeiten von  $100 \mu\text{s}$  pro durch den Laserfokus fließendem Partikel. Die aktive Fläche der Avalanchediode hat lediglich eine Abmessung von  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Dies ist der entscheidende Nachteil gegenüber Photomultipliern und führt zu einer recht diffizilen Erstjustierung beim Aufbau des Gerätes. Die entscheidenden Vorteile liegen in der Detektionseffizienz von 40% bei Wellenlängen um 650 nm. Photomultiplier fallen im roten Frequenzbereich auf weit unter 5% ab. Weitere Vorteile sind die leichte Handhabbarkeit, anspruchslöse Stromversorgung und die Robustheit aufgrund der Halbleitertechnik.

Um eine gute Diskriminierung des Streulichtes zu erreichen, werden optische Interferenzfilter in den Strahlengang geschaltet. Als Emissionsfilter wird ein Bandpass (623DF15) mit Zentralwellenlänge 623 nm benutzt. Seine volle Breite für halbe Maximaltransmission ist 15 nm. Dieser Bandpass ist notwendig, da Diodenlaser aufgrund spontaner Lumineszenz immer einen breiten spektralen Untergrund aufweisen. Im Emissionstrahlengang steht ein Langpass (650EFLP) mit steiler Kante bei 650 nm. Beide Filter stammen von Instruments S.A., Grasbrunn, Deutschland. Sie zeigen Maximaltransmissionen von 50% und optische Tiefen größer 5.

Die Realisation der Photonensammeloptik wurde im Vergleich zu [Niehren et al., 1995] abgeändert. Die emittierten Photonen werden nun mit Hilfe einer achromatischen Linse ( $f = 15 \text{ mm}$ , numerische Apertur  $NA = 0.51$ , Spindler&Hoyer, Göttingen, Deutschland)

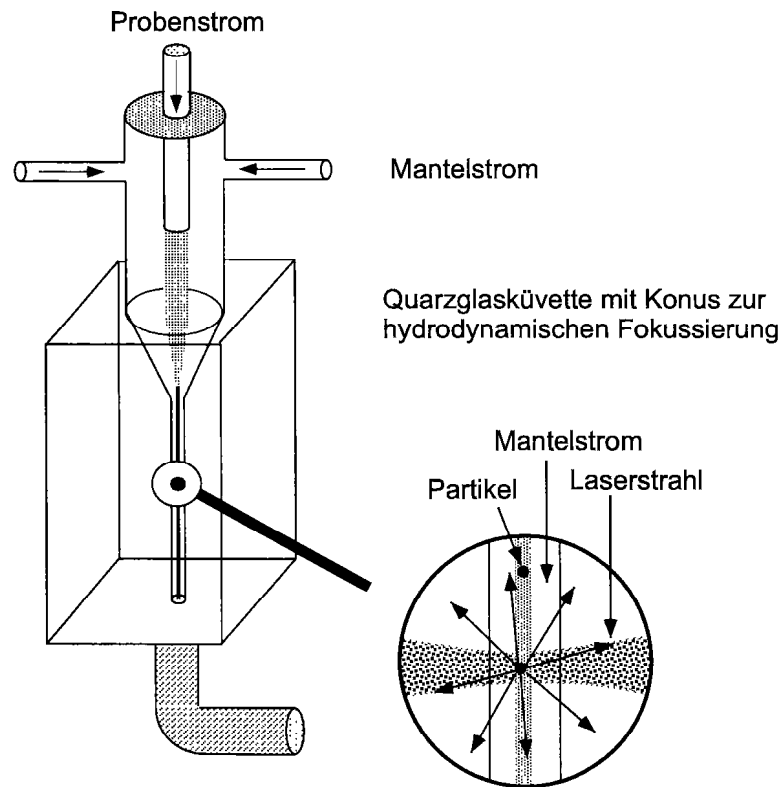


Abbildung 5.3: Hydrodynamische Fokussierung des Partikelstroms in der Durchflusszelle

gesammelt und parallelisiert. Anschliessend wird das Emissionslicht mit einem Achromaten ( $f = 31 \text{ mm}$ , Melles Griot, Darmstadt, Deutschland) auf die Avalanchediode fokussiert. Eine solche Linsenkombination liefert scharfe Abbilder des Kanals in der Durchflusszelle. Dies vereinfachte die Justierung der Optik wesentlich und führte zur deutlichen Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses Fluoreszenzphotonen/Streuphotonen (vorher: 30/10, nachher: 60/2). Die beiden Linsen stellen zusammen mit der kleinen, empfindlichen Fläche der Avalanchediode einen optischen Raumfilter dar, d.h. nur Licht, das im abgebildeten Volumen gestreut oder emittiert wird, kann zur Detektionsfläche gelangen.

Ausführliche Beschreibungen der Einzelkomponenten und deren Funktionsweise finden sich in [Niehren, 1994].

### 5.3 Die Durchflusszelle

Eine Standardtechnik in der Flusszytometrie ist die hydrodynamische Fokussierung. Die hier genutzte Flusskammer ist in Abbildung 5.3 skizziert. In die Quarzglasküvette (131.050-QS, Hellma GmbH, Müllheim, Deutschland) wurde zusätzlich der Fokussierkonus eingeschliffen. Der Durchflusskanal hat eine Querschnittsfläche von  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ . Um einen über Wochen konstanten Fluss durch die Zelle zu erreichen, ersetzten wir die in [Niehren et al., 1995] erwähnte Peristaltikpumpe durch eine mehrköpfige Doppelkolbenpumpe (PMP, Ismatec SA, Glattbrugg, Schweiz). Ein Kopf pumpt den Partikelstrom und zwei Köpfe den Mantelstrom. Die Wahl der Köpfe führte zu einem Volumenverhältnis zwischen Partikel- und Mantelstrom von 1/4,6. Mit Hilfe des Modells von [Zarrin und Dovinchi, 1985] errechnet sich für einen Partikelstrom von 60 ml/h die Pas-

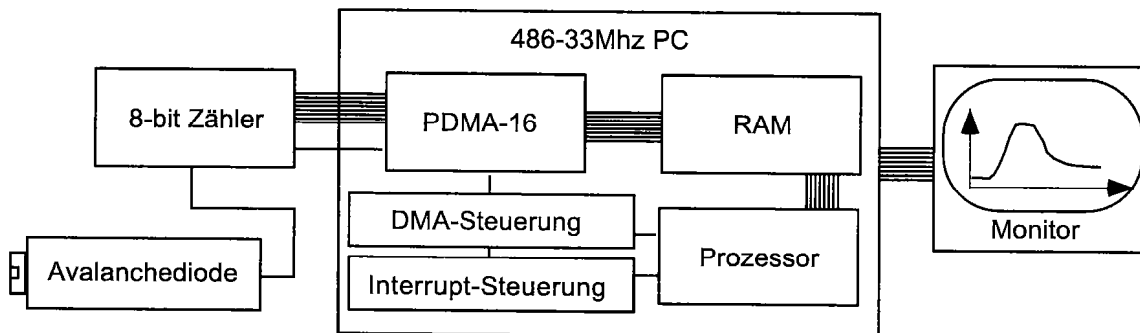


Abbildung 5.4: Struktur des Datenaufnahmesystems. Mit einer Frequenz von 20 000 Hz wird die Anzahl der detektierten Photonen aus einem 8-bit Zähler auf das RAM geschrieben. Hierzu dient die Datenaufnahmekarte PDMA-16, die im DMA-Modus arbeitet. Der Prozessor kann die Daten simultan analysieren. Der Zeittakt wird mittels Hardware-Interrupts synchronisiert.

sierzeit einer Mikrosphäre durch den Laserfokus zu  $\sim 32 \mu\text{s}$ . Der Partikelstrom wird auf eine feine Trajektorie mit einem Durchmesser von  $85 \mu\text{m}$  fokussiert.

Um den sehr feinen Durchflusskanal vor Verstopfung zu schützen, wird sowohl der Mantelstrom als auch der Partikelstrom über Polypropylenfilter mit einer Porenweite von  $30 \mu\text{m}$  (Millipore AG, Volketswil, Schweiz) geleitet. Der Filter im Mantelstrom muss ein Mal pro Woche ausgetauscht werden, der Filter im Partikelstrom bis zu zwei Mal pro Tag, je nach Probenqualität. Als Mantelflüssigkeit wird vollentsalztes und bei  $\sim 50 \text{ mbar}$  entgastetes Wasser verwendet.

## 5.4 Datenerfassung und Datenfilter

Die entwickelte Datenaufnahmetechnik wird ausführlich in [Niehren, 1994] beschrieben und in Abbildung 5.4 skizziert. Die von der Avalanchediode erzeugten TTL-Pulse werden von einem 10Mhz-8bit Zähler registriert und bei einem Probenstrom  $V_{Prob} = 60 \text{ ml/h}$  mit einer Taktrate von 20 kHz ausgelesen. Die Auslesetaktrate muss der halben Passierzeit eines Partikels durch den Laserfokus angepasst sein. Für die Integrationszeit  $T_{Int}$  gilt also:

$$T_{Int} = 50 \mu\text{s} \cdot \frac{60 \text{ ml/h}}{V_{Prob}} \quad (5.1)$$

Zur Datenaufnahme und Datenanalyse wird ein 486-33Mhz Personal Computer mit der digitalen Datenaufnahmekarte PDMA-16 (Keithley Instruments, München, Deutschland) benötigt. Da die Datenaufnahmekarte die Messdaten über einen *direkt memory access* (DMA) auf den Arbeitsspeicher des Computers schreibt, bleibt der Prozessor frei zur synchronen Datenanalyse. Dies ist notwendig, da die grosse Menge anfallender Rohdaten nicht zwischengespeichert werden kann. In einem Datenaufnahmezyklus können 1kByte Daten in den Arbeitsspeicher geschrieben werden. Diese Datenmenge wird in zwei Datenblocks aufgeteilt. Alternierend werden die Datenblocks geschrieben und ausgewertet. Synchronisiert wird dieser Prozess mittels eines von der Datenaufnahmekarte stammenden Hardwareinterrupts nach dem Schreiben des zweiten Datenblocks.

In der Sprache der Datenerfassung arbeitet die Datenaufnahme als *Vielkanalanalysator*, wobei der Begriff *Kanal* jeweils einen vom Zähler übertragenen Messwert bezeichnet. Eine detektierte Mikrosphäre wird als *Ereignis* bezeichnet. Die Analyse der Daten geschieht mittels eines Datenfilters.

Der in [Niehren et al., 1995] beschriebene Datenfilter beruht pro möglichem Ereignis auf der Analyse nur eines Kanals, d.h. überschreitet der Wert in einem Kanal  $i$  eine definierte Schwelle, wird dieser Kanal als gemessene Mikrosphäre interpretiert. Der folgende Kanal  $i + 1$  wird nicht analysiert, da das gefundene Partikel den Laserfokus möglicherweise erst in diesem Kanal verlässt, vergleiche Abbildung 5.5. Mit diesem Filter werden zeitlich zu lange dauernde Signale nicht diskriminiert. Zu lange Signale können bei sehr grossen, schwach fluoreszierenden Partikeln entstehen, wenn diese den Filter im Probenstrom passieren. Streulichtphotonen werden schon durch die optische Diskriminierung mittels Interferenzfiltern und dem Raumfilter um Faktoren grösser  $10^5$  unterdrückt. Reicht diese Diskriminierung bei sehr grossen, stark streuenden Partikeln nicht aus, so liefern auch diese zeitlich lange Signale. Ein solches Problem trat durch Eisenbakterien in einem Feldversuch in Kappelen bei Lyss, Schweiz, auf. Um zusätzlich eine Diskriminierung zu langer Signale zu erreichen, wurde der Softwarefilter auf den Test von drei Kanälen pro Ereignis erweitert. Damit ein Kanal  $i$  als Mikrosphäre interpretiert wird, muss nun der Wert im Kanal  $i$  die Schwelle überschreiten und die Werte in den Kanälen  $i - 1$  und  $i + 2$  müssen unterhalb der Schwelle liegen. Der Kanal  $i + 1$  wird wiederum nicht untersucht. Der Standardschwellenwert beträgt 10 Photonen/Kanal.

Alle Ereignisse werden als Mikrosphären interpretiert und deren Anzahl in einer Durchbruchskurve gegen die Zeit aufgetragen. Um Datenverlust wegen Stromausfalls oder Computerproblemen vor allem in Feldversuchen zu vermeiden, wird die Durchbruchskurve mit einer Zeitauflösung von 0,25 sec direkt auf der Festplatte als temporäre Datei abgespeichert.

## 5.5 Justierung, Eichung und Reinigung

Eine detaillierte Anleitung zur Ausführung der Aufbau- und Wartungsprozeduren befindet sich in Anhang B.

## 5.6 Ergebnisse: Eigenschaften des Mikrosphärenzählers

Der stabilere Probenstrom, die verbesserte Lichtsammeloptik, hellere Mikrosphären und die verbesserte Datenanalyse führten zu einer wesentlich hochwertigeren Gerätecharakteristik im Vergleich zu [Niehren et al., 1995]. Abbildung 5.5 zeigt die Messung einer Eichsuspension aus Mikrosphären. Es wurden pro Ereignis 30-70 Photonen gemessen. Bei idealer Anpassung der Laserleistung ( $\sim 100$  mW) zur Maximalzählrate der Avalanchediode können pro Ereignis im Mittel 60 Photonen detektiert werden.

Der Detektor erreicht eine Empfindlichkeit von bis zu 0,1 Partikel/ml (siehe Feldmessung Wiler, Abschnitt 7). Im Labor wurde aufgrund überall verschleppter Mikrosphären nie weniger als 1 Partikel/ml als Untergrundsignal gemessen. Maximale Detektionseffizienzen bis zu 90% wurden mit Hilfe einer Eichsuspension festgestellt. Üblicherweise liegt die Detektionseffizienz je nach Justierung der Optik zwischen 60% und 80%. Die maximale Zählrate ist grösser  $10^4$  Partikel/ml, so dass ein dynamischer Bereich von 5 Größenordnungen nutzbar ist. In Laborexperimenten konnten aufgrund des erhöhten Untergrundsignals jedoch nur 4 Größenordnungen erreicht werden. Mit Flussraten zu 10–60 ml/h läuft das Instrument stabil über mehrere Wochen, und es kann auch unter Feldbedingungen eingesetzt werden. Oberhalb 60 ml/h traten Probleme mit der Laminarität innerhalb der hydrodynamischen Flusszelle auf. Unterhalb 10 ml/h arbeitet die Doppelkolbenpumpe

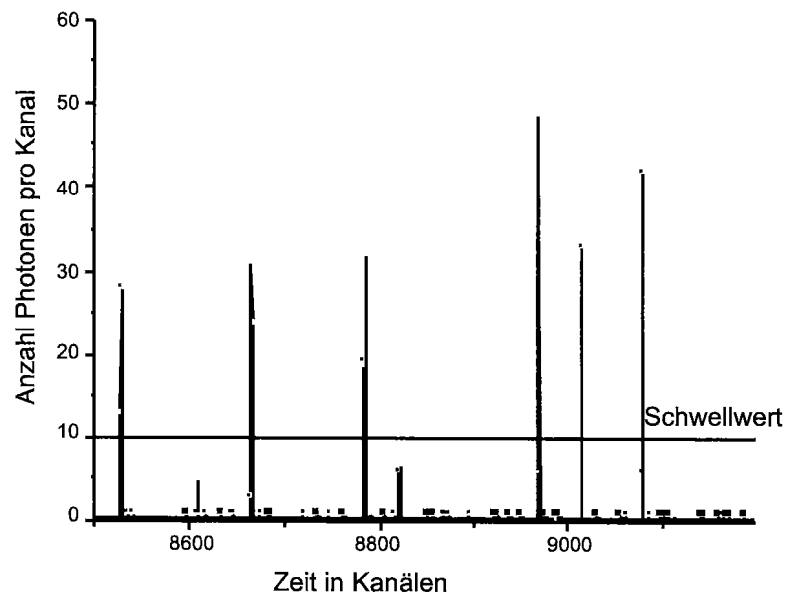


Abbildung 5.5: Messdaten vor Analyse mit dem Softwarefilter. Jeder Kanal entspricht einer Messzeit von  $50\text{ }\mu\text{s}$ . Der Standardschwellenwert von 10 Photonen/Kanal ist eingezeichnet.

unzuverlässig.



# Kapitel 6

## Säulenversuche

### 6.1 Experimenteller Aufbau

**Aufbau der Säulenexperimente** Der Aufbau der Säulenexperimente wird in Abbildung 6.1 skizziert. Der Wasserfluss durch die Säulen wird über die Piezometerhöhen in den Überlaufgefässen UG1 bzw. UG2 und der Höhe des Wasserauslaufs eingestellt. Die Überlaufgefässe werden mittels einer Mehrkanal-Peristaltikpumpe PP aus den Vorratsbehältern K1 bzw. K2 versorgt. Am Ventil VE1 kann zwischen Tracerzugabe und Wasserzugabe umgeschaltet werden. Die Tracermischung muss im Vorratskanister K2 ständig gerührt werden, um ein Absetzen der Mikrosphären zu vermeiden. Ausserdem wird die Tracermischung durch ein Ultraschallbad geleitet, bevor sie in das Überlaufgefäss UG2 gelangt. In diesem Schritt werden die möglicherweise vorhandenen Mikrosphärenagglomerate zerstört und eine monodisperse Lösung garantiert. Die im Ultraschallbad entstehenden Luftbläschen können im Überlaufgefäss entweichen. Jegliches benutztes Wasser wird vorher bei  $\sim 30$  mbar entgast.

Der Probenstrom für den Mikrosphärenzähler und das Fluorimeter wird am Ventil VE1 abgezweigt. Hierzu dient eine Mehrkanal-Doppelkolbenpumpe PMP (Ismatec SA, Glattbrugg, Schweiz). In den Experimenten mit der Sandstein-Quarzsand-Füllung wurden weiterhin der pH-Wert, die Temperatur und der Durchfluss durch die Säule kontinuierlich aufgezeichnet. Der pH-Wert wird mit einem Standard-pH-Meter MP225 (Mettler-Toledo AG, Greifensee, Schweiz) mit einer KCL-Elektrode gemessen. Hiermit wird eine Genauigkeit von 0,1 Einheiten erreicht, jedoch ist durch tagelanges Messen salzarmen Säulenwassers eine Drift der Elektrode von bis zu 0,5 Einheiten pro Tag zu beobachten. Das pH-Meter misst über einen zweiten Fühler gleichzeitig die Temperatur. Der Durchfluss durch die Säule wird vermessen, indem das Wasser am Auslass aufgefangen und im Normalfall dessen Gewicht alle 10 min aufgezeichnet wird. Der Durchfluss ist um den abgezweigten Probenstrom zu korrigieren.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Säulenexperimente wurden in Plexiglassäulen mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Länge von 30 cm ausgeführt. Die Säulen verfügen über jeweils einen Einlass und einen Auslass mit einem Durchmesser von 3 mm. Diese Stutzen sind zentral in den Endkappen der Säule eingebaut. Um Probleme mit Verstopfungen in den Bereichen nahe des Zu- bzw. Ablaufstutzens zu verhindern, wurde ein sternförmiger Verteiler in die Kappen gefräst. Auf den Verteiler wurde ein engmaschiges Netz aus Polypropylen mit Netzweite  $210\text{ }\mu\text{m}$  aufgeklebt. Dieses Netz verhindert ein Eindringen der Säulenfüllung in die Verteilerkanäle. Weitere Details der Säulenkonstruktion finden sich in [Mayer, 1996].

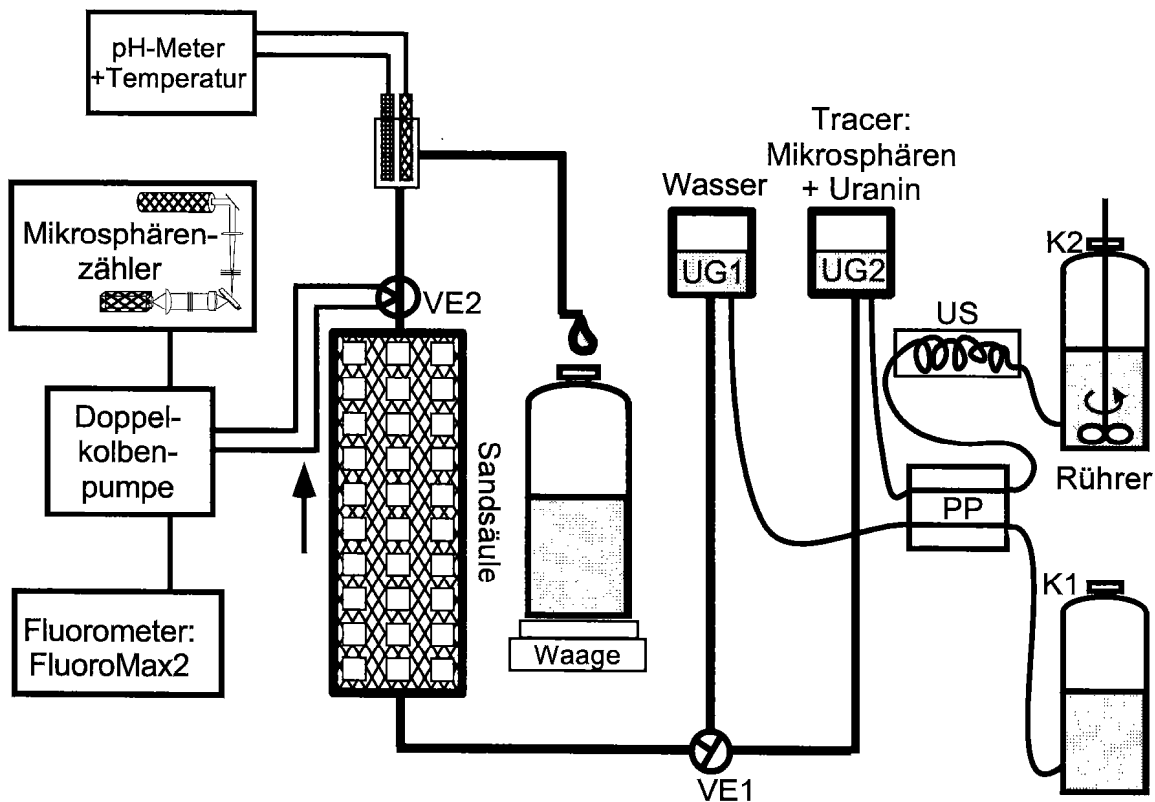


Abbildung 6.1: Aufbau der Säulenexperimente: Der Wasserfluss durch die Laborsäulen wird durch vorgegebene Piezometerhöhen in den Überlaufgefäßen UG1 und UG2 eingestellt. Als Tracercocktail wird eine Mischung aus Mikrosphären und Uranin verwendet. Diese Mischung wird mittels eines Rührers im Kanister K2 ständig gemischt und mit der Peristaltikpumpe PP durch das Ultraschallbad US in das Überlaufgefäß UG2 gepumpt. Überlaufgefäß UG1 wird mit entgastem Wasser aus dem Kanister K1 versorgt. Hierzu wird ein zweiter Kanal der Peristaltikpumpe PP verwendet. Durch Umschalten des Ventils VE1 kann zwischen Wasser- und Tracerzugabe gewählt werden. Am Ventil VE2 wird der Probenstrom für den Mikrosphärenzähler und das Fluorimeter abgeleitet. Die Versorgung der Messinstrumente mit dem Probenstrom übernimmt eine mehrköpfige Doppelkolbenpumpe. Gleichzeitig werden der pH-Wert und die Temperatur am Auslass aufgezeichnet und der Durchfluss durch die Säule mit einer Waage verfolgt.

Im Anschluss werden Experimente mit fünf verschiedenen Füllungen gezeigt:

- reiner Quarzsand (homogene Füllung)
- heterogene Füllung aus Quarzsand und massiven PVC-Zylindern
- heterogene doppelporöse Füllung aus Quarzsand und Zylindern aus gesintertem Filtermaterial (Cellpor)
- heterogene Füllung aus Quarzsand und Körnern aus pseudovergleyter Braunerde
- heterogene doppelporöse Füllung aus Quarzsand und Sandsteinkörnern.

Die entsprechenden Füllprozeduren werden in den einzelnen Unterkapiteln besprochen.

**Sättigung der Säulen mit Wasser** Nach dem Schliessen der Säulen, wurden die Ventile VE1 und VE2 mit einer Vakuumflasche verbunden. Ventil VE2 koppelte an den Wasserauslass der Vakuumflasche und das Ventil VE1 an die Saugleitung. Nun wurden sowohl die Säule als auch die mit vollentsalztem Wasser gefüllte Vakuumflasche auf einen Druck von  $\sim 50$  mbar evakuiert (Ventile VE1 und VE2 offen). Nach einer Wartezeit von 15 min war das Wasser weitgehend entgast. Zum Einfüllen des Wassers in die Säule, wurde das Dreiwegeventil VE1 zur Säule hin geschlossen und über die Saugleitung Luft in die Vakuumflasche eingelassen. Durch den entstandenen Druckgradienten zwischen der Vakuumflasche und der Säule füllte sich die Säule innerhalb weniger Sekunden nach Öffnen von Ventil VE2. Nach dieser schnellen Wassersättigung der Säule wurden keine Probleme mit Lufteinschlüssen beobachtet.

**Ausführung der Tracerexperimente** Die Vorbereitung eines Tracerexperiments bestand aus drei Arbeitsschritten:

- Eichung des Zytometers mit einer 20000 Partikel/ml Standard-Eichsuspension. Das Vorgehen ist in Kapitel B.2 beschrieben.
- Spülung des Mikrosphärenzählers und des Fluorimeters, siehe Kapitel B.5.
- Ansetzen des Tracercocktails aus  $10^{-3}$  mol Uranin,  $10^9$  Mikrosphären und 10 l vollentsalztem Wasser.

In den Experimenten mit Sandstein-Quarzsand-Füllung wurde auch der pH-Wert kontrolliert. Dazu musste eine pH-Elektrode in equilibriertem und geeichtem Zustand vorliegen. Die benutzte KCL-Elektrode wurde hierzu bis zu einer Woche in einer dreimolaren KCL-Elektrolytlösung gelagert. Die benötigte Zeit ist jedoch sehr stark vom Zustand der Elektrode abhängig. Ist die Elektrode equilibriert, kann sie mit Hilfe des pH-Meters einer Drei-Punkt-Eichung unterzogen werden. Die Standardmesspunkte liegen bei  $pH = 4,01$ ,  $pH = 7,00$ ,  $pH = 9,21$ .

Alle Säulenexperimente wurden mit einer Stufeneingabe der Markierstoffmischung ausgeführt. Nach einer kurzzeitigen Wassereingabe wurde mit dem Ventil VE1 auf Tracerzugabe umgeschaltet. Nach Durchspülung mehrere Porenvolumina erfolgte Rückschaltung auf Wasserzugabe. Der Probenstrom wurde mit Hilfe der Doppelkolbenpumpe etwa 5 cm hinter dem Säulenauslass abgezweigt. Der Volumenfluss des Probenstroms ist über die Drehzahl der Doppelkolbenpumpe direkt gegeben, siehe [Mayer, 1996]. In den meisten

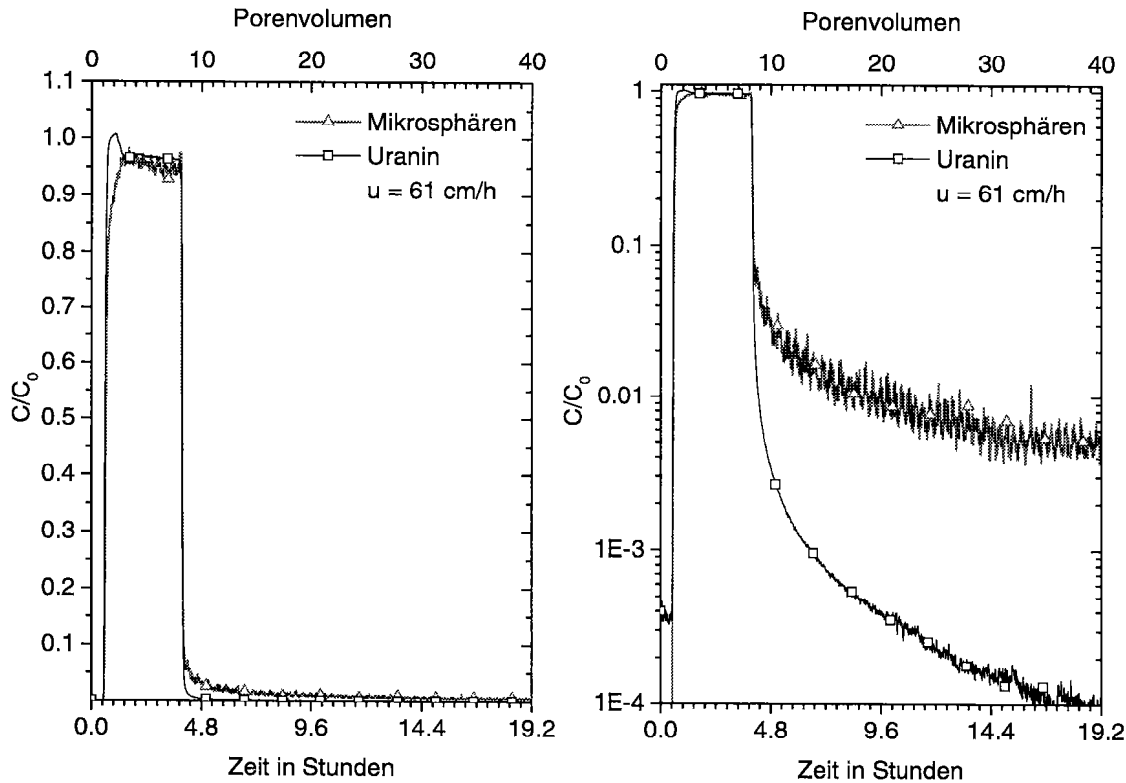


Abbildung 6.2: Durchbruchkurven von Mikrosphären und Uranin in einer homogenen Quarzsand-Säule. Die effektive Fließgeschwindigkeit betrug  $u = 61$  cm/h. Zur Darstellung wurde links eine lineare und rechts eine logarithmische Konzentrationsskala gewählt. Die gemessenen Tracerkonzentrationen  $C$  wurden jeweils auf den Wert der gemessenen Eingabekonzentrationen  $C_0$  normiert.

Experimenten wurden 60 ml/h zum Mikrosphärenzähler und ebensoviel zum Fluorimeter geleitet. Lag die Summe der Probenströme über dem gewünschten Gesamtfluss durch die Säule, wurde der Probenstrom entsprechend reduziert.

Im letzten Schritt der Säulenexperimente wurden die Eingangskonzentrationen der Tracermischung gemessen, indem der Tracercocktail aus dem Überlaufbehälter UG2 direkt in die Detektoren gepumpt wurde. Bei pH-Messungen wurde ausserdem die Eichlösung  $pH = 7.00$  vermessen und die zeitliche Drift der Elektrode bestimmt.

## 6.2 Reine Quarzsandfüllung

**Säulenfüllung** Zuerst wurde ein Experiment mit einer homogenen Sandpackung durchgeführt. Der Quarzsand wurde auf eine Körnung von  $250 - 500 \mu\text{m}$  ausgesiebt. Mit dem in [Stauffer, 1977] beschriebenen Fallrohr wurde der Quarzsand in die Säule eingerieselt. Die frei fallenden Sandkörner passieren hierbei drei gegeneinander verdrehte Netze, so dass sie über den Rohrdurchmesser relativ gleichverteilt in die Säule rieseln. Bei sorgfältigem Füllen kann eine sichtbare Schichtung in der Säulenpackung vermieden werden. Ausserdem gibt es keine Anzeichen auf Randläufigkeiten. Die Packung hatte eine totale Porosität von  $\theta_{\text{tot}} = 37\%$ .

**Ergebnisse** Das Markierungsexperiment wurde bei einer effektiven Fließgeschwindigkeit  $u = 61$  cm/h oder einem Durchfluss von  $Q = 540$  ml/h durchgeführt. Abbildung 6.2

zeigt die gemessenen Durchbruchskurven für Uranin und Mikrosphären in linearer und logarithmischer Skala. Beide Markierstoffe wurden über einen dynamischen Bereich von vier Größenordnungen vermessen. Die Wiederfindungsrate der Kolloide war 95%, die des Uranins 94%. Beide Kurven verhalten sich klassisch. Der erste Durchbruch wird nach Austausch eines Porenvolumens Wasser beobachtet. Uranin zeigt nahezu kein Tailing. In der Uranindurchbruchkurve ist bei Erreichen der Maximalkonzentration ein kurzes Überschreiten der *Eins* zu beobachten. Dies deutet auf eine leichte Beeinflussung der Uraninsignals durch Änderung des pH-Wertes in der Säule hin, siehe Abbildung 4.2. Somit sind auch die absoluten Wiederfindungsraten für Uranin nur ungenau bestimmt. Die Mikrosphären brechen gleichzeitig mit Uranin durch, keine Beschleunigung oder Verzögerung ist zu beobachten. Die leichte Abflachung der Anstiegskante zwischen 1-3 Porenvolumen und das um 1,5 Größenordnungen erhöhte Tailing lassen auf einen reversiblen Sorptionsprozess schliessen, da Diffusion in nicht poröse Quarzsandkörner auszuschliessen ist.

### 6.3 Experimente mit Filterzylinder-Quarzsand-Füllung (Serie 1)

**Säulenfüllung** Die Säulen wurden mit einer Mischung aus Quarzsand und Zylindern aus dem Filtermaterial Cellpor (Esters Filtertechnik, Aachen, Deutschland) gefüllt. Der gleiche Quarzsand wurde in der homogenen Säule benutzt. Die Filterzylinder bestehen aus gesinterten Polyethylenkugeln und haben einen Durchmesser sowie eine Länge von 2 cm. Ihre innere Porosität beträgt 40% bei Porengrößen von  $\sim 35 \mu\text{m}$ . Die Säule wurde mit 10 Schichten aus je 50 g Quarzsand und 3 Cellpor-Zylindern gefüllt. Schlussendlich wurde die Säule mit Quarzsand aufgefüllt. Zum Einrieseln des Sandes nutzten wir, wie schon bei der homogenen Quarzsandsäule, das Fallrohr nach [Stauffer, 1977]. Die für diese Experimente präparierte Säule hatte eine totale Porosität von 36%. 10,4% des Gesamthohlraumes befanden sich in den Cellpor-Zylindern. Das totale Volumen der Säule fasste 711 ml, wobei 188,5 ml (= 26,4% des Gesamtsäulenvolumens) von den Filter-Zylindern eingenommen wurde.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Messkurven finden sich auch in [Niehren und Kinzelbach, 1998].

Nach den Tracerexperimenten wurde die Säule mit 100 ml 1%-iger Schwefelsäure gereinigt und anschliessend einen Tag mit vollentsalztem Wasser gespült.

**Ergebnisse** Abbildungen 6.3-6.5 zeigen die gemessenen Durchbruchskurven bei drei verschiedenen Fliessgeschwindigkeiten. Die unten angegebenen Zeiten für den ersten Durchbruch beziehen sich auf  $C = 10^{-1}C_0$ .

Unter schnellen Fliessbedingungen ( $u \sim 130 \text{ cm/h}$ ), siehe Abbildung 6.3, verhält sich Uranin wie erwartet. Der Wasserfluss findet nur in der gut durchlässigen Quarzsandschüttung und nicht in den Cellpor-Zylindern statt. Die Quarzsandschüttung kann als mobile Zone betrachtet werden. Uranin kann in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nicht merklich in die weniger permeablen Cellpor-Zylinder diffundieren. Die Zylinder stellen somit eine immobile Zone dar. Der erste Durchbruch beider Tracer erscheint nach dem Austausch eines mobilen Porenvolumens Flüssigkeit. Auch die Zeitdifferenz zwischen Rückschalten auf Wasserzugabe und dem Abfall in der gemessenen Tracerkonzentration ist durch die Spülzeit eines Porenvolumens Flüssigkeit gegeben. Uranin zeigt einen schnellen Abfall auf  $C = 10^{-3}C_0$  ( $C_0$  ist die gemessene Eingabekonzentration des entspre-

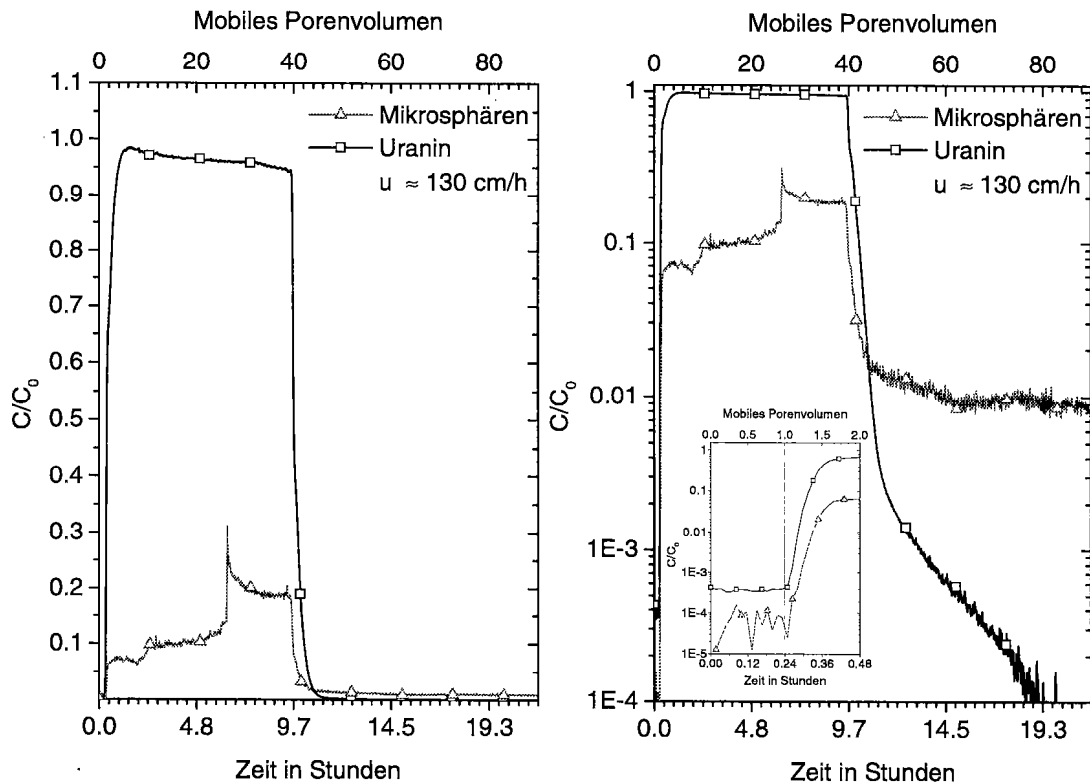
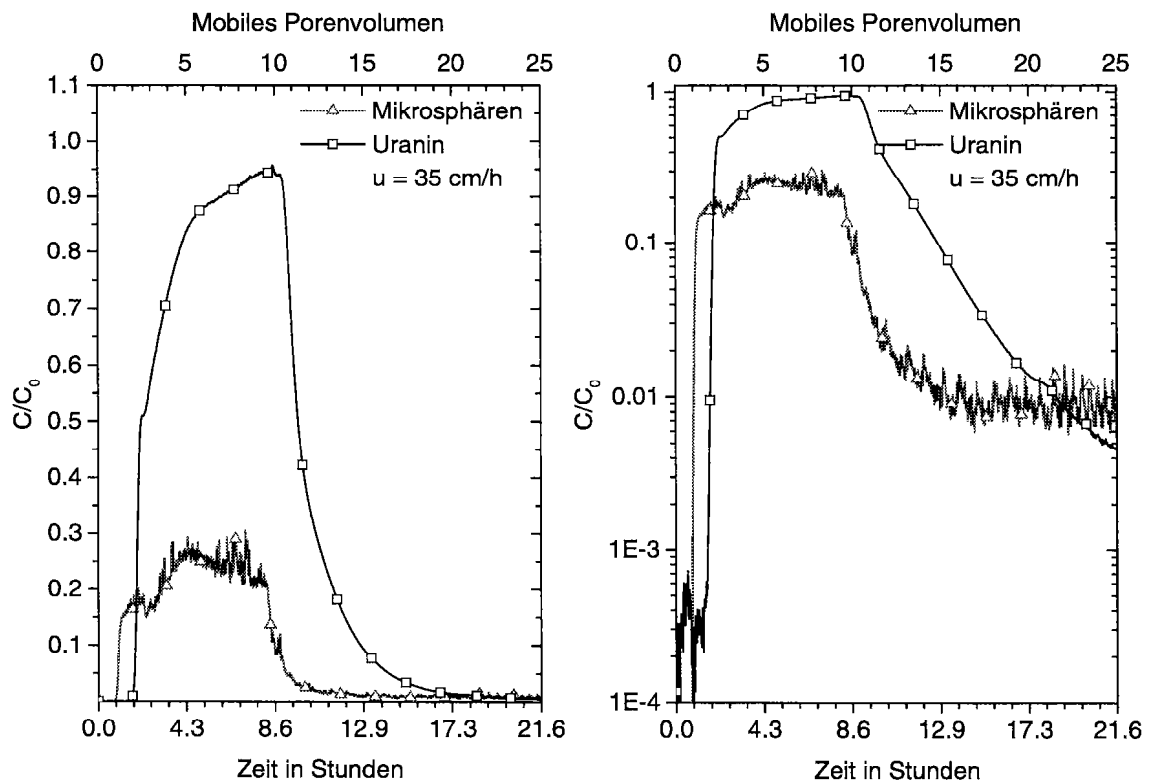
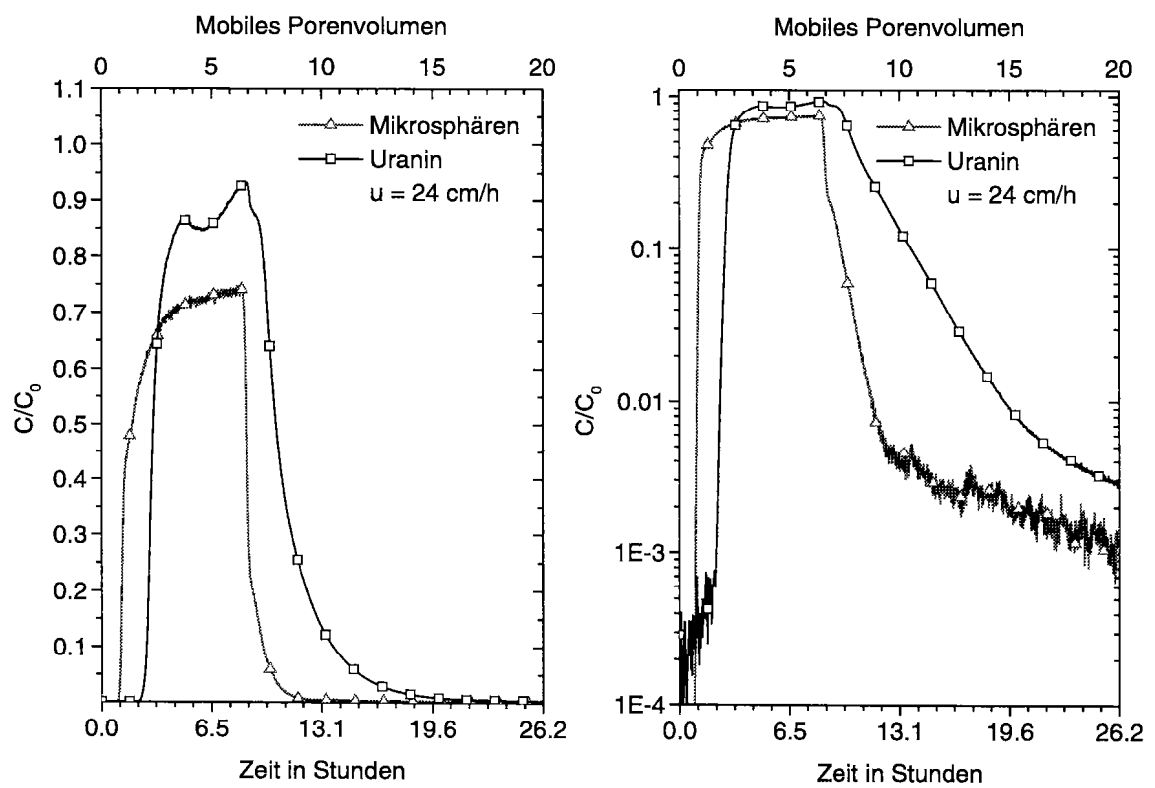


Abbildung 6.3: Durchbruchkurven von Mikrosphären und Uranin in einer heterogenen Filterzylinder-Quarzsand-Säule. Die effektive Fließgeschwindigkeit betrug  $u \sim 130$  cm/h. Die gemessenen Tracerkonzentrationen  $C$  wurden jeweils auf den Wert der gemessenen Eingabekonzentrationen  $C_0$  normiert. Links: lineare Konzentrationsskala, rechts: logarithmische Konzentrationsskala.

chenden Tracers). Dann verlangsamt sich die Konzentrationsabnahme aufgrund eines Austauscheffekts mit der Matrixoberfläche oder der immobilen Zone. Die Mikrosphären zeigen ein Tailing im Konzentrationsbereich  $C = 10^{-2}C_0$ . Dieses Tailing scheint auf reversible Sorptionseffekte zurückführbar zu sein. Weiterhin wurde eine Filtration der Mikrosphären beobachtet. Eine Wiederfindungsrate von 14,7% wurde für die Mikrosphären gemessen, 92,6% für Uranin. Durch eine Erschütterung der Säule wurde ein Konzentrationssprung der Mikrosphärenkonzentration nach 6,5 h ausgelöst.

Abbildung 6.4 zeigt ein Experiment mit einer effektiven Fließgeschwindigkeit  $u = 35$  cm/h. Nach 1,0 mobilen Porenvolumen tritt der erste Durchbruch der Mikrosphären auf. Uranin ist um einen Faktor 1,9 verzögert und erscheint erst nach 1,9 mobilen Porenvolumen. Diese Verzögerung wird zumindest teilweise auf die Diffusion des Uranins in die Cellpor-Zylinder zurückgeführt. Zusätzlich deutet das exponentielle Tailing zwischen 11 und 20 Porenvolumen auf einen Rediffusionsprozess aus den Zylindern in die mobile Zone hin. Solch starke Effekte aufgrund von Sorption des Uranins sind nicht zu erwarten. Die Wiederfindungsraten für Mikrosphären und Uranin sind 24% bzw. 95%.

Das Experiment mit der kleinsten Abstandsgeschwindigkeit ( $u = 24$  cm/h) wird in Abbildung 6.5 gezeigt. Der Mikrosphärendurchbruch beginnt nach 0,8 mobilen Porenvolumen und der Uranindurchbruch nach 1,8 Porenvolumen. Dies bedeutet einen Verzögerungsfaktor von 2,25. Die gemessenen Wiederfindungsraten sind 70% und 94% für Mikrosphären bzw. Uranin. Im Vergleich zum vorigen Experiment ( $u = 35$  cm/h) erscheinen die Kolloide etwas früher. Uranin ist innerhalb der Fehlergrenzen für die Durchflussmessungen ( $\sim 5\%$ ,

Abbildung 6.4: Wie Abbildung 6.3, jedoch mit  $u = 35 \text{ cm/h}$ .Abbildung 6.5: Wie Abbildung 6.3, jedoch mit  $u = 24 \text{ cm/h}$ .

	Quarzsand	Cellpor-Quarzsand		
Abstandsgeschwindigkeit $u$ [cm/h]	61	130	35	24
Volumenfluss $Q$ [ml/h]	540	792	218	144
totale Porosität $\theta_{tot}$ [%]	37	36		
mobile Porosität $\theta_m$ [%]	-	25,6		
immobile Porosität $\theta_{im}$ [%]	-	10,4		
Wiederfindungsrate Mikrosphären [%]	95	14,7	24	70
Wiederfindungsrate Uranin [%]	94	92,6	95	94
erster Durchbruch Mikrosphären in Porenvolumen	1,0	1,0	1,0	0,8
erster Durchbruch Uranin in Porenvolumen	1,0	1,0	1,9	1,8
Verzögerungsfaktor (Uranin/Mikrosphären)	1,0	1,0	1,9	2,25

Tabelle 6.1: Gemessene Daten in der Quarzsandsäule und der Filterzylinder-Quarzsand-Säule (Serie 1).

noch keine kontinuierliche Kontrolle des Ausflussvolumens) gleich schnell wie im vorigen Experiment.

Tabelle 6.1 zeigt eine Zusammenstellung der gemessenen Daten in der homogenen Quarzsandpackung und der doppelporösen Filterzylinder-Quarzsand-Packung.

**Folgerungen** Die gezeigten Experimente führten zur Hypothese, dass Mikrosphären gute Indikatoren für hochdurchlässige Zonen sind. Sie können nur in Poren mit wesentlich grösserer Apertur als ihrem eigenen Durchmesser fließen. Der Ausschluss von der Matrixdiffusion ist ein entscheidender Unterschied zwischen dem Transport von gelösten und kolloidalen Tracern. Die geringen Wiederfindungsraten der Mikrosphären sind wegen der sehr empfindlichen Detektion vollkommen unproblematisch.

Der verfrühte Durchbruch der Mikrosphären bei 0,8 mobilen Porenvolumen in der langsamen Filterzylinder-Quarzsand-Messung ist durch mikroskopische Effekte der Einzelpore zu erklären. Bei langsamen Geschwindigkeiten bleiben die negativ geladenen Mikrosphären in der Mitte der Pore, da die Matrix ebenfalls negativ geladen ist. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten kann die Mikrosphäre aufgrund von Trägheitskräften in gekrümmten Poren zur Porenwand hin geschoben werden (Impaktion). Dieser Transport hin zur Porenwand erklärt die erhöhte Filtration für die schnelleren Experimente. Da an der Porenwand langsame Fließgeschwindigkeiten vorherrschen, kann auf dem Impaktionseffekt auch das etwas langsamere Durchbrechen der Mikrosphären (in Porenvolumina) bei hohen Fließgeschwindigkeiten beruhen. In der Terminologie der Filtrationstheorie bedeutet dies eine Abnahme der Filtrationseffizienz mit abnehmender Fließgeschwindigkeit, siehe [Yao et al., 1971]. Im homogenen Quarzsandexperiment wurde nahezu keine Filtration der Kolloide beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass hauptsächlich die Cellpor-Zylinder für die Ausfilterung verantwortlich sind. Jedoch wurde auch das Quarzsandexperiment bei relativ geringen effektiven Fließgeschwindigkeiten ( $u = 61$  cm/h) ausgeführt. Die Form der Durchbruchkurven ist weitgehend unbeeinflusst von der Filtration, solange ein fester Prozentsatz der Kolloide in der Säule zurückgehalten wird, d.h. dass die Filtrationskapazität der Säule nicht erschöpft ist.



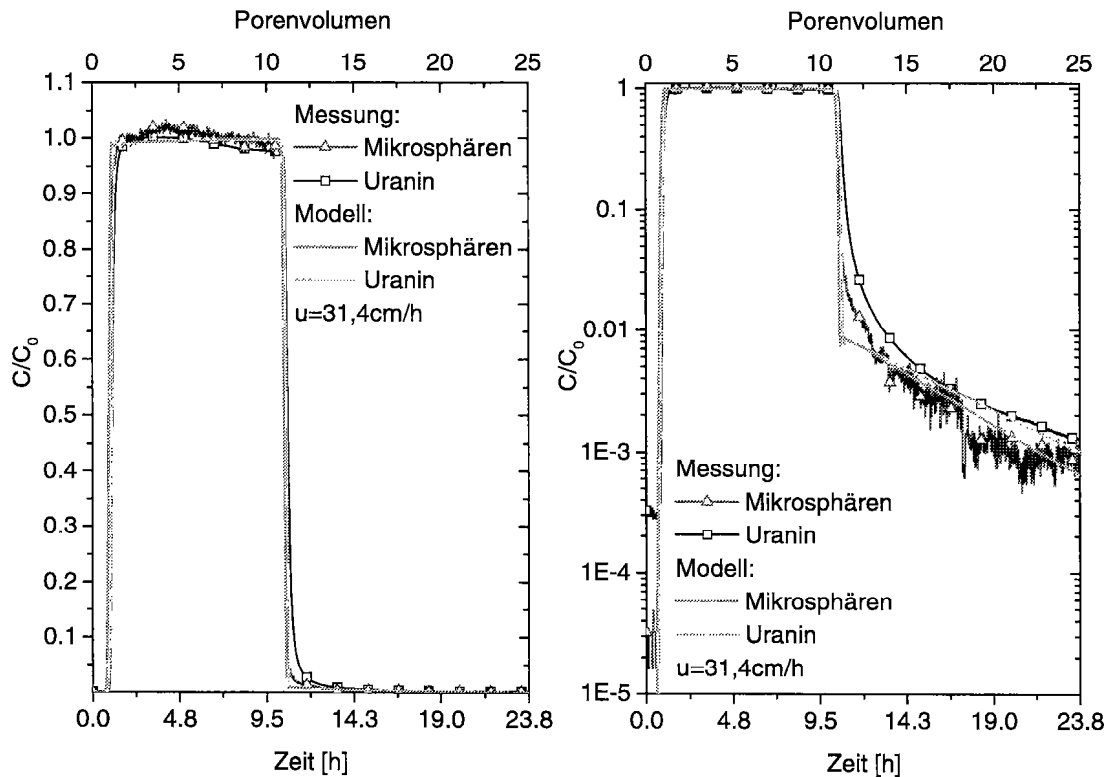


Abbildung 6.6: Durchbruchkurven von Mikrosphären und Uranin in einer heterogenen Quarzsand-Säule. Als Heterogenitäten wurden massive PVC-Zylinder eingelagert. Die effektive Fließgeschwindigkeit betrug  $u \sim 31,4 \text{ cm/h}$ . Weiterhin sind Modellrechnungen mit *CoTrans* eingezeichnet. Links: lineare Konzentrationsskala, rechts: logarithmische Konzentrationsskala.

Uranin wird nicht nur durch Effekte der mobilen Zone, sondern auch durch Matrixdiffusion in die immobile Zone beeinflusst. Nach einem Diffusionsmodell muss Uranin nach spätestens  $\frac{\theta_m + \theta_{im}}{\theta_m} = 1,4$  mobilen Porenvolumen durchbrechen (schnelle Diffusion). Der gemessene Faktor 1,9 deutet auf eine zusätzliche Sorption des Uranins innerhalb der Filterzylinder hin. Diese Hypothese wird gefestigt durch Batch-Experimente, in denen Filterzylinder in Uranin eingelegt wurden. Eine deutliche Einfärbung der Zylinder auch nach gründlichem Spülen wurde beobachtet.

Die gezeigte Messserie führt zur Hypothese, dass Uranin vermischte Information über Prozesse der mobilen und der immobil Zone liefert. Die durchbrechenden Mikrosphären hingegen sind auf die mobile Phase beschränkt. Sie können also als Referenzmarkierstoff dienen, um die Prozesse der immobilen von denen der mobilen Zone zu trennen.

## 6.4 Filterzylinder-Quarzsand-Füllung (Serie 2)

Die extremen Verzögerungsfaktoren der Serie 1 liessen vermuten, dass das Spülen der Säule mit verdünnter Schwefelsäure einen starken Einfluss auf die Durchbruchkurven hatte. Aus diesem Grund wurden die Messungen wiederholt, wobei jedoch für jede Messung eine neue Säulenpackung benutzt wurde. Die Herstellung der Säulenpackungen war identisch zu Serie 1, nur dass nun 11 Schichten von je drei Cellpor-Zylindern eingelagert wurden.

**Ergebnisse** Damit die Messungen mit *CoTrans* nachvollzogen werden können, wurde zuerst eine Referenzmessung zur Bestimmung der Dispersivität der Säule und dem Verhältnis aus mobiler Porosität  $\theta_m$  und kolloidzugänglicher Porosität  $\theta_{kol}$  ausgeführt. Hierzu wurden die Filterzylinder durch massive PVC-Zylinder identischer Geometrie ersetzt. Die erhaltenen Durchbruchskurven sind in Abbildung 6.6 gezeigt.

Die Abbildung enthält weiterhin eine Modellrechnung mit *CoTrans*. Da auch in dieser Referenzmessung ein Tailing von Uranin zu beobachten ist, wurde Sorption des Uranins an der Matrixoberfläche angenommen. Dies kann in *CoTrans* berechnet werden, indem man die Anzahl der Schalen im diskreten Bikontinuumsmodell  $n = 1$  setzt, siehe Anhang A. Man erhält dann eine Sorptionsgleichung der Form:

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \frac{D_a}{a^2} (C_m - C_{im}) \quad (6.1)$$

Substituiert man:

$$C' = \frac{\theta_{im} C_{im}}{\rho_{mat} \theta_{mat}} \quad (6.2)$$

so erhält man eine Gleichung für reversible Sorption, äquivalent zur reversiblen Sorption der Kolloide, siehe Formel 3.34, wobei  $\theta_{mat} = 1 - \theta_{tot}$  das relative Matrixvolumen ist:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \kappa \cdot \frac{\theta_{im}}{\rho_{mat} \theta_{mat}} \cdot \left( C_m - \frac{C'}{k_d} \right) \quad (6.3)$$

$$\text{mit} \quad k'_{rev} = \frac{\theta_{im}}{\rho_{mat} \theta_{mat}} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{D_a}{a^2} \quad (6.4)$$

Die Abbildung 6.6 zeigt, dass ein Sorptionsmodell die Durchbruchskurven der Referenzmessung erklären kann. Einzig die Übergangsbereiche nach dem ersten Durchbruch auf das Plateau und nach Rückschaltung auf Wassereinlauf zeigen einen weiteren Prozess mit kürzerer Zeitskala, der nicht im Modell implementiert ist. Dass eine zweite kürzere Zeitskala solche sanften Übergänge erklären kann, wird im Abschnitt 6.5.2 gezeigt. Die aus dieser Messung gewonnenen Werte der longitudinalen Dispersivität:  $\alpha_l = 0,5 \text{ mm}$  und das Porositätsverhältnis  $\theta_m/\theta_{kol} = 1,2$  wurden in den Modellrechnungen für die folgenden Experimente benutzt. Alle Modellrechnungen dieser Messserie wurden eindimensional durchgeführt.

Die Abbildungen 6.7-6.9 zeigen Durchbruchsexperimente für Abstandsgeschwindigkeiten  $u = 35,8 \text{ cm/h}$ ,  $u = 20,6 \text{ cm/h}$ ,  $u = 9,4 \text{ cm/h}$ . In diesen Messungen war der pH-Wert im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und lag bei Werten zwischen 6,6 und 6,9. Die geringe Salinität des aus der Säule ausfließenden Wassers erzeugte eine starke Drift der pH-Elektrode, so dass zur Bestimmung des pH-Werts geringe Kaliumchloridmengen in das ausfließende Wasser zugesetzt werden mussten.

Auf die Messergebnisse wurde wiederum das Modell *CoTrans* angewandt. Die drei Experimente konnten mit einem einzigen Parametersatz angefitet werden. Die gemessenen Daten und die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Zuerst sollen nun die Uranindurchbruchskurven diskutiert werden. Im Gegensatz zur Referenzmessung mit massiven PVC-Zylindern ist ein sehr ausgeprägtes, exponentielles Tailing zu beobachten. In der halblogarithmischen Darstellung zeigt sich dieses Tailing im Bereich 11-15 Porenvolumen als ein linearer Abfall der Uraninkonzentration. Wie in der Sensitivitätsanalyse, siehe Abschnitt 3.5.2, gezeigt wurde, ist die Steigung dieser Geraden proportional zur Diffusionskonstanten  $D_a$ . Das Niveau der Geraden wird durch das Produkt aus der immobilen Porosität  $\theta_{im}$  und dem Retardierungsfaktor  $R_{im}$  festgelegt.

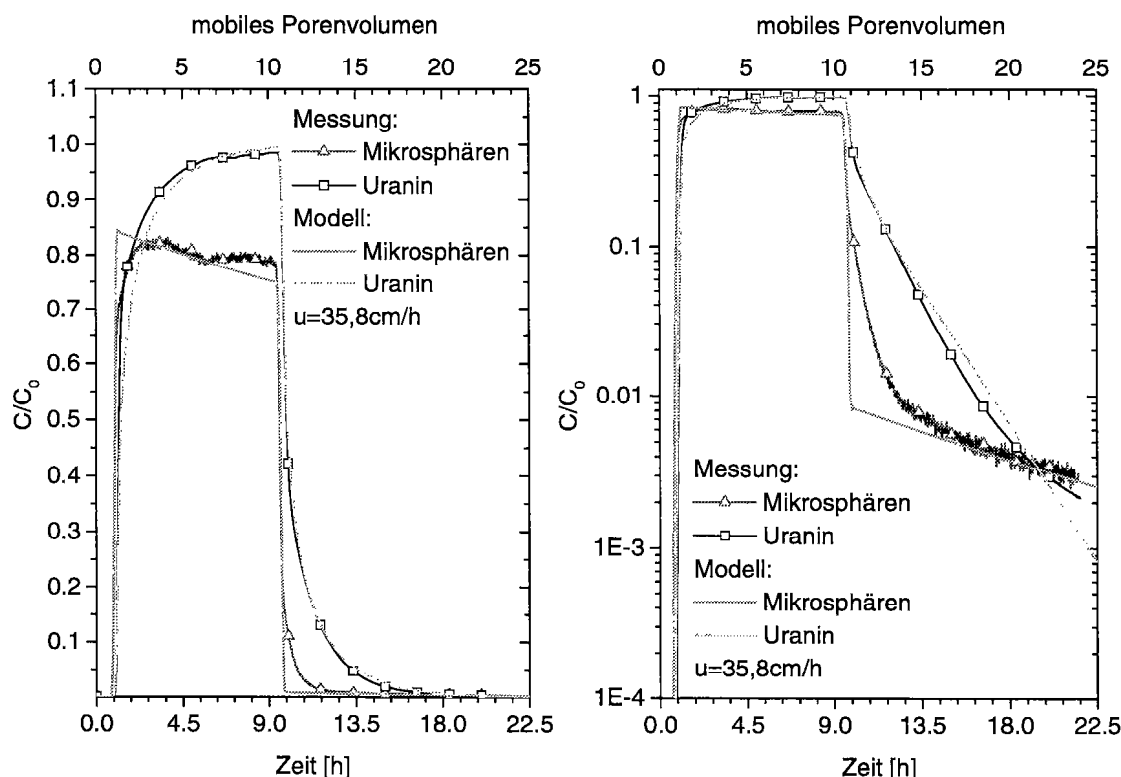


Abbildung 6.7: Durchbruchskurven von Mikrosphären und Uranin in einer neu gefüllten heterogenen Filterzylinder-Quarzsand-Säule. Die effektive Fließgeschwindigkeit betrug  $u \sim 35,8$  cm/h. Weiterhin sind Modellrechnungen mit *CoTrans* eingezeichnet. Links: lineare Konzentrationskala, rechts: logarithmische Konzentrationskala.

Dieses Produkt kann auch als Kapazität der immobilen Phase interpretiert werden. Es zeigte sich, dass zur Interpretation der Messung  $R_{im} = 1,88$  gewählt werden muss. Ein solches Vorgehen ist gerechtfertigt, falls eine schnelle Sorption des Uranins innerhalb der immobilen Zone vorliegt. Hinweise auf eine Sorption finden sich in allen vorhergehenden Messungen. Die Bedingung 'schnell' ist jedoch adhoc und nicht gewährleistet, worauf auch die Interpretation der Referenzmessung hindeutet. Um noch bessere Fitergebnisse, speziell um den sehr flachen Schwanz am Ende der Experimente zu erhalten, müsste eine Zeitskala der Sorption (langsame Sorption) ähnlich Formel 6.3 im Modell implementiert werden. Der sehr flache Teil des Tailings beginnt bei allen drei Fließgeschwindigkeiten etwa nach 10 Stunden nach Rückschaltung auf Wasserzufuhr. Diese Zeit wird benötigt, um die vorher vollständig mit Uranin gesättigten Zylinder zu entleeren. Dass die Zylinder vollständig gesättigt waren, geht aus den Modellrechnungen hervor.

Unter Annahme der Sorption des Uranins beschreibt das Diffusionsmodell die Messergebnisse gut. Die per Parameteranpassung gewonnene effektive Diffusionskonstante für Uranin beträgt  $D_a = 1,3 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/d. Dies ergibt mit dem in [Hodges und LaMer, 1948] angegebenen Wert der Diffusionskonstanten von  $3,3 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/d und Formel 3.16 eine Tortuosität von  $\tau = 1,27$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein [Oswald, 1994, von Engelhardt, 1960].

Auch die Kolloiddurchbrüche können mit *CoTrans* nachvollzogen werden. Hierzu ist es notwendig, mehrere Sorptionsmechanismen zu betrachten, welche sich aber charakteristisch in getrennten Abschnitten der Durchbruchskurve auswirken. Die reversible Sorption

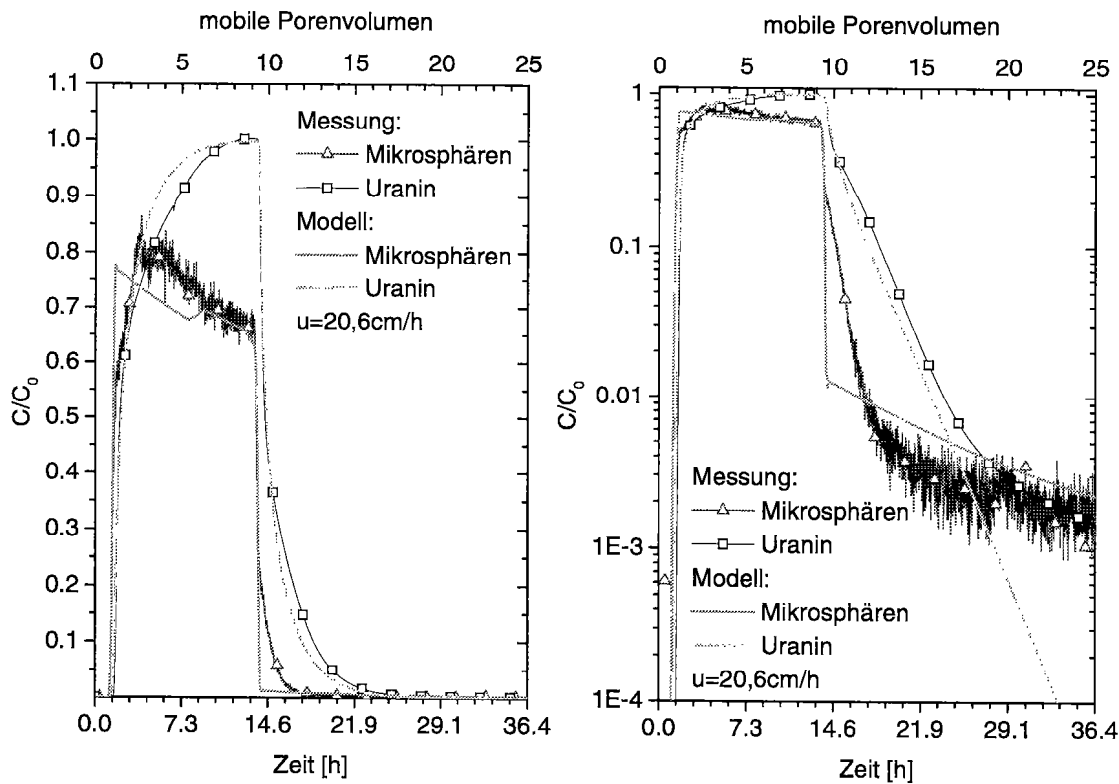


Abbildung 6.8: Wie Abbildung 6.7 mit einer Abstandsgeschwindigkeit von  $u \sim 20,6 \text{ cm/h}$ . Nach fünf Porenvolumen gab es einen leichten Anstieg der Fließgeschwindigkeit, der in der Messung kaum, im Modell jedoch deutlich zu erkennen ist.

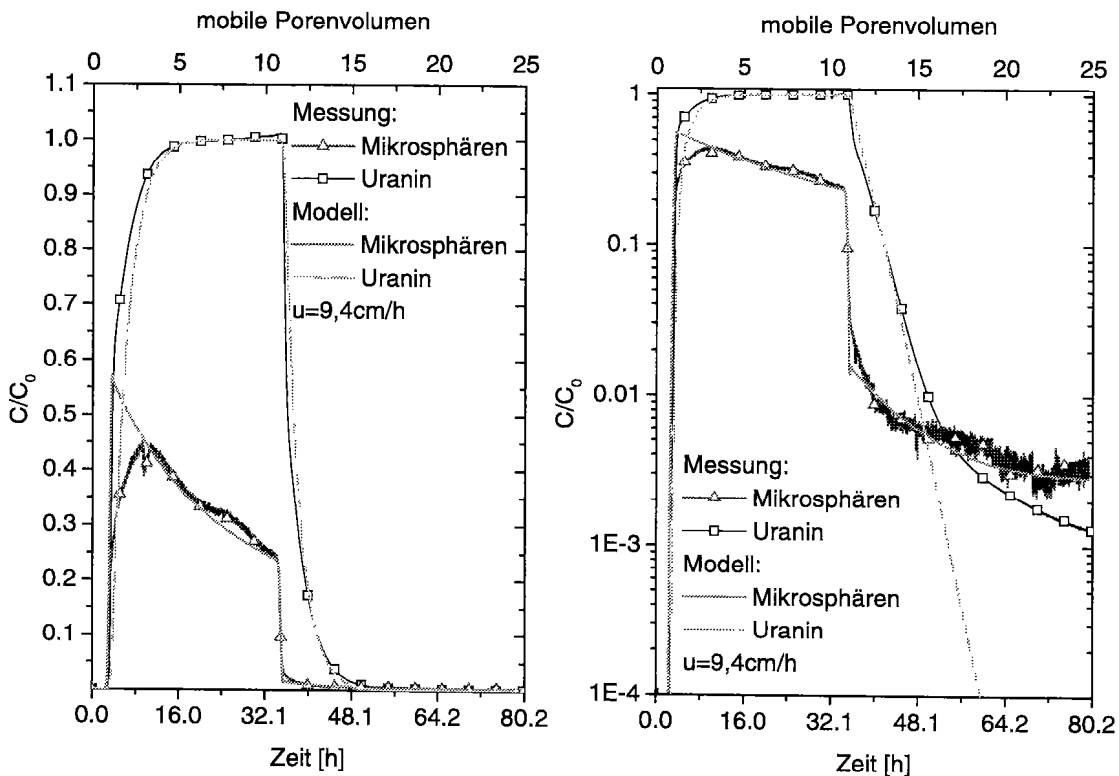


Abbildung 6.9: Wie Abbildung 6.7 mit einer Abstandsgeschwindigkeit von  $u \sim 9,4 \text{ cm/h}$ .

bewirkt das Tailing. Aus der Steigung ergibt sich eine Zeitskala  $\gamma/k_{rev}$  und aus dem Niveau die Kapazität  $k_{rev}$ . Die irreversible Sorptionskonstante  $\epsilon$  ist dem Maximalwert der gemessenen Kolloidkonzentrationen anzupassen. Ein Erreichen der Sättigungskonzentration  $S_{irrmax}$  wurde nicht beobachtet, so dass  $S_{irrmax}$  keinen Fitparameter darstellt, sondern  $S_{irrmax} \gg 1$  gewählt wurde. Sind die Parameter der irreversiblen Sorption annähernd bekannt, ergibt sich die Koloniebildungsrate  $\eta$  anschliessend aus der Steigung des abfallenden Plateaus. Der Koloniebildungseffekt ist deutlich in der linearen Darstellung, Abbildung 6.9, zu sehen. Diese auch in Kapitel 3.4 beschriebenen Prozesse reichten zur Interpretation der beiden Experimente mit schnelleren Fliessgeschwindigkeiten  $u = 35,8 \text{ cm/h}$  und  $u = 20,6 \text{ cm/h}$  aus. Das Tailing wird in diesem Modell als exponentiell abfallende Kurve beschrieben. In dem langsamsten Experiment wurde jedoch ein neuer, sehr schwacher Prozess sichtbar: Das Tailing ist in halblogarithmischer Darstellung gekrümmt. Um auch diese Krümmung beschreiben zu können, kann z.B. angenommen werden, dass die für schnelle Experimente augenscheinlich irreversible Sorption doch nicht vollständig irreversibel ist. Im Modell wurde deshalb zusätzlich angenommen, dass 0,4% der „irreversibel“ sorbierten Kolloide pro Tag wieder mobilisiert werden. Diese Erweiterung ist in den Modellkurven mit kürzeren Messzeiten nicht sichtbar, sondern beeinflusst nur minimal die Parameter der reversiblen Sorption. Als im Modell nicht erklärbarer Teil der Mikrosphärendurchbrüche bleiben nur die Übergangsbereiche nach erstem Durchbruch und nach Rückschalten auf Wasserzugabe. In diesen Bereichen wird ein weiterer, relativ schneller Sorptionsprozess sichtbar, welcher nicht im Modell implementiert wurde. Dass eine solche Implementierung möglich ist, zeigt die Sensitivitätsanalyse, Abbildung 3.8. Eine Überlagerung der Kurven mit  $\gamma = 5 \text{ d}^{-1}$  und  $\gamma = 50 \text{ d}^{-1}$  würde das gemessene Verhalten liefern.

**Folgerungen** Die Ergebnisse der Serie 1 und Serie 2 unterscheiden sich in folgenden wichtigen Punkten:

- keine Abhängigkeiten der ersten Durchbruchzeiten von der Fliessgeschwindigkeit in Serie 2
- Uranin zeigt in Serie 2 einen langsamen Austausch mit der immobilen Zone
- Wiederfindungsraten für Mikrosphären steigen mit kleiner werdender Fliessgeschwindigkeit (Serie 1)
- Wiederfindungsraten für Mikrosphären sinken mit kleiner werdender Fliessgeschwindigkeit (Serie 2)

Diese Unterschiede sind auf die Spülung der Säule in Messserie 1 mit Schwefelsäure zurückzuführen. Hierdurch wurden die Oberflächeneigenschaften der Säulenpackung verändert.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen erhärten die gewählten Modellansätze, speziell das Bikontinuumsmodell. Im Gegensatz zu [Maier, 1998] reicht auch für die Kolloiddurchbrüche ein Parametersatz zur Interpretation der Messungen aus. Ein prädiktiver Charakter des Modells kann aber höchstens in den Zeitskalen der Messungen angenommen werden, da bei längeren Messzeiten neue, nicht vorhersagbare Prozesse zu erwarten sind. Wie schon im vorigen Kapitel resümiert, zeigen durchbrechende Mikrosphären nur Prozesse der mobilen Phase, sowie Sorption an der kolloidzugänglichen Matrixoberfläche. Uranin jedoch diffundiert in die immobilen Bereiche und liefert somit kumulierte Information aus mobilen und immobilen Zonen. Mikrosphären sind als Referenztracer der schnellen Fliesswege in kombinierten Uranin-Mikrosphären-Experimenten geeignet.

	PVC-Zylinder	Cellpor-Zylinder		
gemessene Größen				
Abstandsgeschwindigkeit $u$ [cm/h]	31,4	35,8	20,6	9,4
Volumenfluss $Q$ [ml/h]	200	193	130	60
totale Porosität $\theta_{tot}$ [%]	27	39	40	40
mobile Porosität $\theta_m$ [%]	27	27	28	28
immobile Porosität $\theta_{im}$ [%]	-	12	12	12
Wiederfindungsrate Mikrosphären [%]	90	81	74	35
Wiederfindungsrate Uranin [%]	90	101	99	102
erster Durchbruch Mikrosphären in Porenvolumen	0,82	0,95	0,91	0,92
erster Durchbruch Uranin in Porenvolumen	1,0	1,18	1,18	1,05
Verzögerungsfaktor (Uranin/Mikrosphären)	1,21	1,24	1,30	1,14
Allgemeine Parameter				
longitudinale Dispersivität $\alpha_l$ [m]	$0,5 \cdot 10^{-3}$			
Parameter Bikontinuumsmodell bzw. Sorptionsmodell				
reversible Sorptionskapazität $k'_{rev}$ [m <sup>3</sup> /kg]	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-		
reversibler Transferkoeffizient $\kappa$ [1/d]	4	-		
Kornradius $a$ [m]	-	$1 \cdot 10^{-2}$		
immobiler Retardierungsfaktor $R_{im}$ [-]	-	1,88		
effektive Diffusionskonstante $D_a$ [m <sup>2</sup> /d]	-	$1,3 \cdot 10^{-4}$		
Parameter Kolloidmodell				
kolloidzugängliche Porosität $\theta_{kol}$ [%]	22			
reversibler Transferkoeffizient $\gamma$ [1/d]	0,08	0,11		
reversible Sorptionskapazität $k_{rev}$ [m <sup>3</sup> /kg]	0,03	0,17		
irreversibler Transferkoeffizient $\epsilon$ [1/d]	0	8,0		
Koloniebildungskonstante $\eta$ [1/d]	0	0,04		

Tabelle 6.2: Gemessene Daten und Modellparameter in der PVC-Zylinder-Quarzsand-Säule und der Filterzylinder-Quarzsand-Säule (Serie 2). Die ersten Durchbruchzeiten beziehen sich auf  $C = 10^{-1} \cdot C_0$

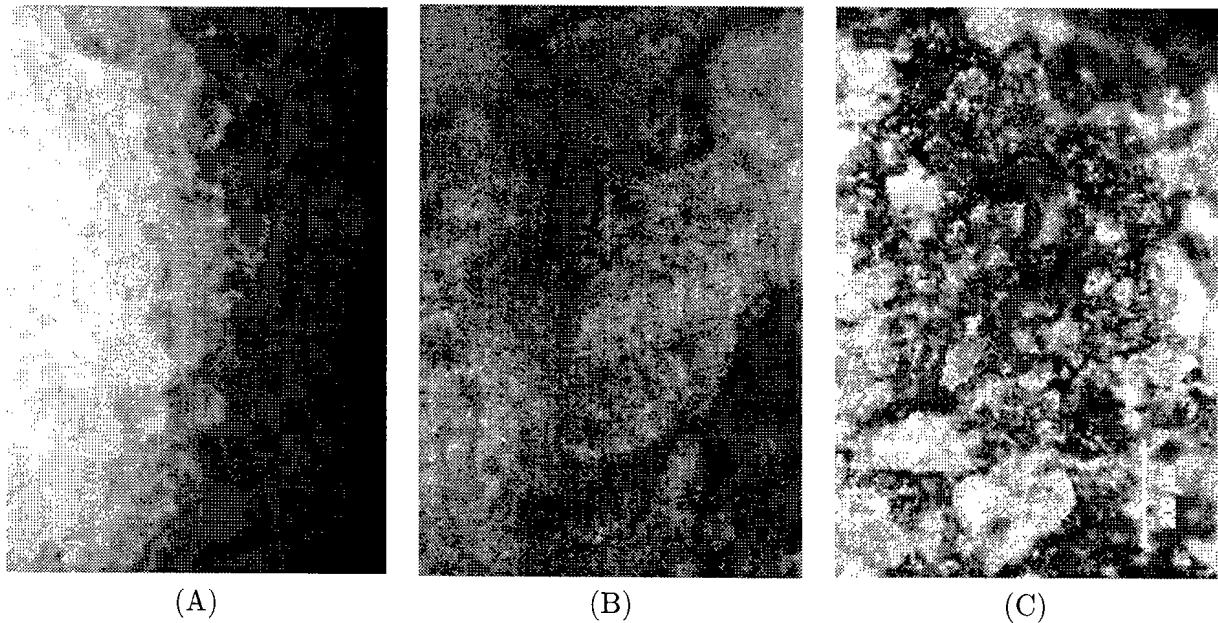


Abbildung 6.10: Lichtmikroskopische Bilder der Oberflächen der Einlagerungen. Die Grössenskala ist in Bild C eingezeichnet. (A) Cellpor-Zylinder, (B) Einlagerungen aus Lokalfom Urdorf und (C) Körner aus Sandstein. Die Porenstruktur ist jedoch aufgrund der Zweidimensionalität der Abbildung nur mangelhaft darstellbar.

## 6.5 Naturmaterial-Quarzsand-Füllung

Um natürlichen Aquifermaterialien etwas näher zu kommen, sollte das künstliche Filtermaterial gegen natürliche immobile Einlagerungen ausgetauscht werden. Hierzu wurde zuerst eine pseudovergleyte Braunerde aus der Lokalfom Hau (Urdorf, Schweiz) genutzt. Es konnten jedoch keine Fliesszeitunterschiede zwischen Uranin und Mikrosphären beobachtet werden. Dann wurde ein Material mit möglichst offenen Poren, mit Aperturen ähnlich den Poren in den Cellpor-Zylindern, gesucht. Buntsandstein erfüllt in mikroskopischen Betrachtung diese Bedingungen, die Porengrösse scheint jedoch etwas kleiner. Der Sandstein wurde zertrümmert und auf eine Korngrösse von 4-8 mm ausgesiebt. Diese Experimente zeigen sehr viele interessante Ergebnisse der kombinierten Uranin-Mikrosphären-Experimente. Jedoch bleiben auch einige Fragen offen, so dass diese Messserie nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann. Um einen Eindruck der Struktur der Einlagerungen zu bekommen, werden in Abbildung 6.10 lichtmikroskopische Bilder der Oberflächen der Einlagerungen gezeigt.

### 6.5.1 Pseudovergleyte Einlagerungen

**Säulenfüllung** Die in diesem Experiment genutzten natürlichen Einlagerungen sind Körner, hergestellt aus pseudovergleyter Braunerde der Lokalfom Hau. Die Erde wurde aus etwa einem Meter Tiefe entnommen und hat eine Porosität  $\theta = 0,38$  [Bosshard, 1978]. Die Einlagerungen wurden gewonnen durch Aussieben auf 4-8 mm Körnung. Der Wassergehalt der Körner wurde per Trocknung zu 22,7 Gewichtsprozent bestimmt.

Die Säulen wurden gepackt, indem abwechselnd 50 g Quarzsand und 50 g Bodenkörner eingegeben wurden. Zum Eingeben des Quarzsandes wurde, wie in vorhergehenden Experimenten, das Fallrohr benutzt und die Säule zusätzlich mit einem Hammer erschüttert,

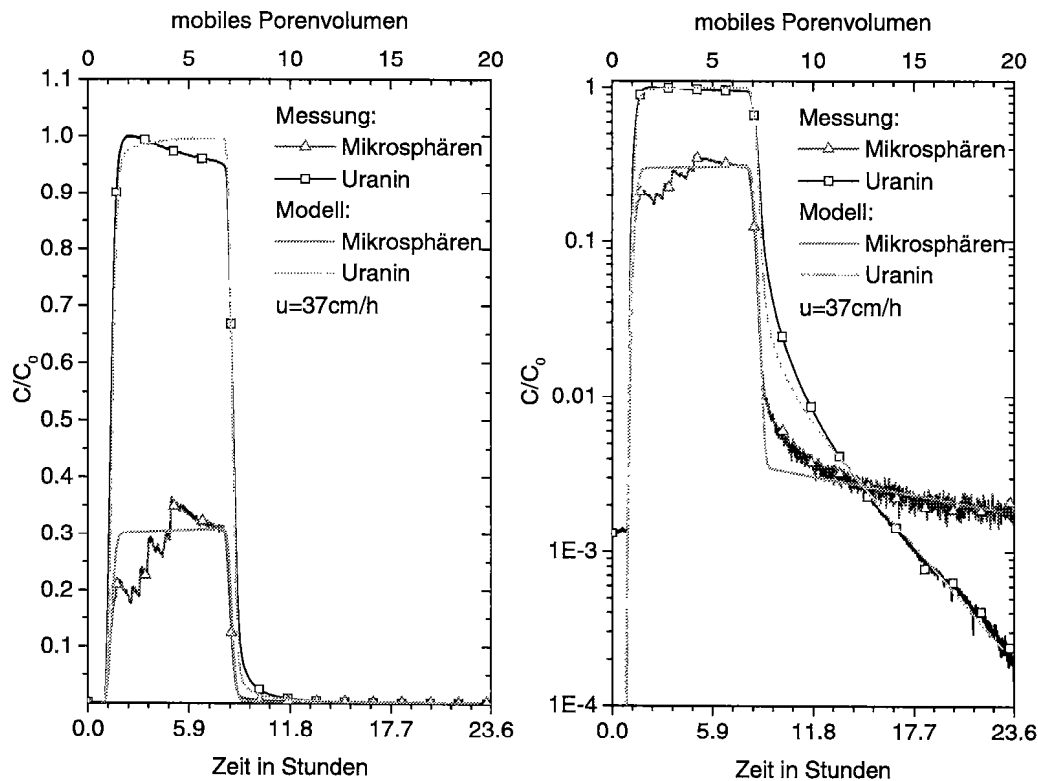


Abbildung 6.11: Tracerexperiment mit Einlagerungen aus pseudovergleyter Braunerde mit einer Fließgeschwindigkeit  $u = 37 \text{ cm/h}$  und Modellrechnungen mit *CoTrans*.

damit der Quarzsand zwischen die Bodenkörner dringt. Zehn solcher Schichten wurden eingefüllt und oben mit Quarzsand abgeschlossen.

**Ergebnisse** Das in Abbildung 6.11 gezeigte Experiment zeigt keine Unterschiede in den ersten Durchbruchzeiten der Mikrosphären und des Uranins. Beide erscheinen nach 0,85 mobilen Porenvolumen. Das mobile Porenvolumen wurde als das in die Säule füllbare Wasser angenommen, da die Braunerdekörner nahezu gesättigt mit Wasser in die Säulen eingegeben wurden. Unter dieser Annahme ergaben sich die Porositäten  $\theta_m = 0,29$  und  $\theta_{im} = 0,16$ . Das exponentielle Tailing mit Konzentrationen kleiner  $10^{-2} \cdot C_0$  des Uranins lässt auf geringe Austauscheffekte mit der Quarzsandmatrix oder den Einlagerungen schließen. Die Wiederfindungsraten für Uranin sind aufgrund fehlender pH-Information unbekannt. Die gezeigten Uraninkurven wurden auf dem Maximalwert der Durchbruchkurve normiert. Für Mikrosphären wurde eine Wiederfindungsrate von 29% bestimmt.

**Numerische Interpretation** In Abbildung 6.11 wird neben den Messergebnissen eine Simulationsrechnung mit *CoTrans* gezeigt. Sowohl die Mikrosphärenkurve als auch der Durchbruch des Uranins ist sehr gut nachvollziehbar. Als Parameter des Mikrosphären-durchbruchs ergaben sich  $k_{rev} = 0,31 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $\gamma = 0,22 \text{ d}^{-1}$  und  $\epsilon = 6 \text{ d}^{-1}$ . Koloniebildung wurde nicht angenommen. Um den Uranindurchbruch nachzuvollziehen, musste die immobile Porosität um eine Größenordnung kleiner als der gemessene Wert angesetzt werden:  $\theta_{im} = 0,021$ . Die effektive Diffusionskonstante betrug dann  $D_a = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{d}$ . In einem reinen Diffusionsmodell (keine Sorption) ergibt sich durch Vergleich mit der Diffusionskonstanten des Uranins in Wasser eine relativ grosse Tortuosität:  $\tau = 14,3$ , siehe



Korngrösse $a$ [mm]	Anteil [%]
$a > 8$	0
$7,1 < a < 8$	19
$6,3 < a < 7,1$	24
$5,6 < a < 6,3$	15
$4,0 < a < 5,6$	36
$a < 4,0$	5

Tabelle 6.3: Siebanalyse der als Einlagerung benutzten Sandsteinkörner.

Gleichung 3.16. Die Werte der Tortuosität und der immobilen Porosität können auf zwei unterschiedliche Arten interpretiert werden. Entweder deuten diese Werte auf stark „gewundene“ und auch grossteils nicht zugängliche Poren in der immobilen Zone hin, oder das gemessene Verhalten des Uranins beruht zumindest teilweise auf Sorption des Uranins an der Matrixoberfläche, siehe Gleichung 6.3.

### 6.5.2 Einlagerungen aus Sandstein

**Säulenfüllung** In der folgenden Versuchsserie wurde ein Sandstein (Haustadt, Saar, Deutschland) benutzt. Die Porengrössen liegen etwas unter denen des Cellpor-Materials. Es wurde erwartet, dass ähnliche Effekte wie in Abschnitt 6.4 erhalten werden. Die Säulenpackungen entstanden in einem Zweischrittverfahren. Die primäre Packung bestand aus unter leichten Erschütterungen eingefüllten Sandsteinkörnern der Siebung 4-8 mm. Es wurde darauf geachtet, dass alle Säulen die gleiche Masse an Sandsteinkörner enthielten. Anschliessend wurden die Hohlräume mit Quarzsand aufgefüllt, indem auf die Säule ein spezielles Einfüllrohr aufgesetzt wurde. Im unteren Teil dieses Einfüllrohrs war eine Honigwabenstruktur eingesetzt, die den Sandstein in der Säule fixierte und durch die der Quarzsand gleichmässig in die Säule rieseln konnte. Der Quarzsand wurde in das Einfüllrohr geschüttet und durch Erschütterung in die Sandsteinpackung eingebracht. Für jede Messung wurde eine neu gefüllte Säule benutzt. Die Daten der Füllungen und der Messergebnisse sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Der genaue Wert der Porosität des Sandsteines ist nicht bekannt. Mittels Siebanalyse wurde das Grössenspektrum der Sandsteinkörner bestimmt, Tabelle 6.3.

Die im folgenden angegebenen ersten Durchbruchzeiten beziehen sich auf  $C = 10^{-1}C_0$ . Die Absoluteichung der Uraninkurven ist fehlerhaft, da der pH-Wert während der Eichmessung des Tracercocktails nicht vermessen wurde.

**Ergebnisse** Zuerst wurden zwei Experimente mit einer Darcy-Geschwindigkeit von  $v_F = 4,5 \text{ cm/h}$  ausgeführt. Die Messungen werden in Abbildung 6.12 gezeigt. Die beiden Kurven zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Auffällig sind die unterschiedlichen Maximalwerte der Uranindurchbruchskurven von  $C = 0,9$  und  $C = 1,0$ . Die zweite Uraninkurve ist im Gegensatz zur ersten Kurve pH-korrigiert, d.h. dass die pH-Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals, siehe Abbildung 4.2(A), aus den Messdaten herausgerechnet wurde. Dies konnte in der ersten Messung aufgrund fehlender pH-Information nicht getan werden. Beide Uraninkurven zeigen ähnliches Tailing auf Konzentrationen kleiner  $10^{-3}C_0$ . Die Mikrosphären brechen zuerst auf einen Maximalwert durch, fallen jedoch auch während kontinuierlicher Tracerzugabe deutlich in den Messwerten ab. Das Tailing ist fast konstant auf einem Niveau von  $C = 2 \cdot 10^{-2}C_0$ . Der erste Durchbruch des Uranins tritt

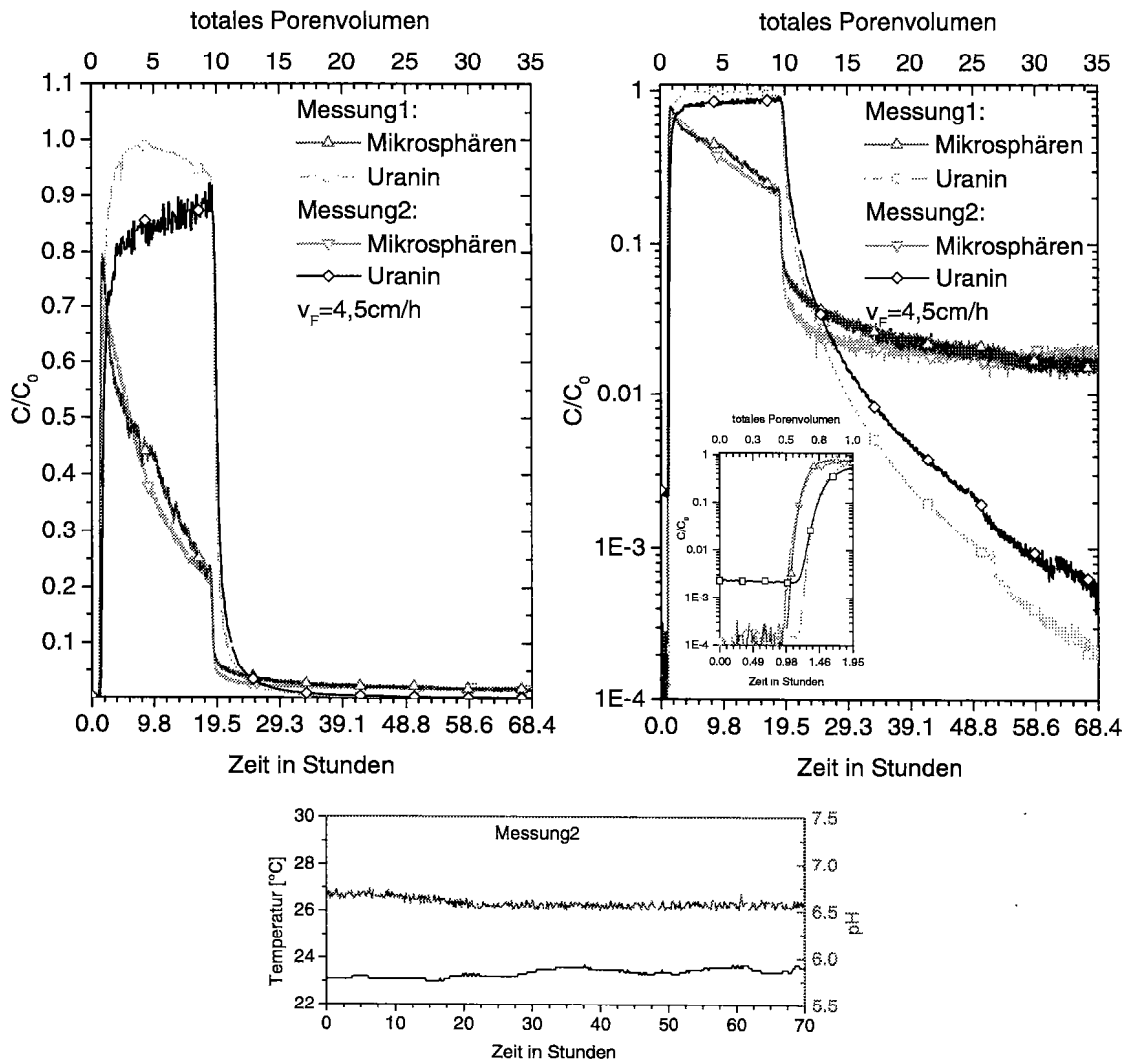


Abbildung 6.12: Tracerexperiment mit Einlagerungen aus Sandstein mit einer Fließgeschwindigkeit  $v_F = 4,5 \text{ cm/h}$ . Zwei Experimente werden gezeigt. Der pH-Wert und die Temperatur wurden nur im zweiten Experiment kontinuierlich vermessen. Die Uraninkurve der Messung2 wurde im Gegensatz zu Messung1 pH-korrigiert.

nach 0,75 totalen Porenvolumen auf. Dies ist nicht verfrüht, da der erste Durchbruch auf das totale Porenvolumen bezogen ist (mobile Porosität nicht bekannt). Die Mikrosphären treten nach 0,6 totalen Porenvolumen zum ersten Mal auf. Der Verzögerungsfaktor für Uranin ist somit 1,2. Die Wiederfindungsraten für Uranin konnten in dieser Serie nicht bestimmt werden, da, wie oben erwähnt, die Absoluteichung der Uraninsignale fehlerhaft ist. Für die Mikrosphären wurden Wiederfindungsraten von 49% in beiden Messungen gefunden. In der zweiten Messung wurde eine kontinuierliche Überwachung des pH-Wertes und der Temperatur eingeführt. Die technische Realisation ist in Abschnitt 6.1 beschrieben. Durchflussraten wurden aus dem mit der Doppelkolbenpumpe abgesaugten Fluss und dem aus dem Auslass der Säule tropfenden Wasser bestimmt. Die Werte des austropfenden Wassers schwanken, so dass sich in der Flussrate nur eine Genauigkeit von 5% erreichen liess.

Abbildung 6.13 zeigt drei Messungen mit einer Darcy-Geschwindigkeit  $v_F = 2,5 \text{ cm/h}$ . Dieser Wert ist nun auf 1% genau, da der komplette Wasserfluss durch die Säule von der Doppelkolbenpumpe abgesaugt wurde. Der Säulenausfluss war als Steigrohr konzipiert, so dass sich selbstregulierend die benötigte Potentialdifferenz einstellte. Die gemessenen pH-Werte liegen im Mittel 0,5 über den Messungen mit  $v_F = 4,5 \text{ cm/h}$ . Die Temperaturwerte zeigen einen ausgeprägteren Tagesgang. Wiederum treten Probleme mit der absoluten Uranineichung auf, siehe oben. In Messung 2 zeigt Uranin einen starken Signalabfall während der Tracerzugabe (Plateaubereich). Das Tailing des Uranins ist sehr flach auf einem Niveau von  $C = 10^{-2}C_0$ . In Messung 2 und 3 ist sogar ein leichtes Ansteigen des Uraninsignals auch nach pH-Korrektur zu beobachten. Ein möglicher Grund dieses Verhaltens wird in den Folgerungen diskutiert. In Messung 2 wurde nach 18 Stunden entsalztes Wasser in Kanister K2 nachgefüllt und dabei Öl in das System eingeschleppt. Dieses Öl stammte aus einem Defekt in der Entgasungsanlage. Die Mikrosphären-Durchbruchskurven zeigen ein etwas schwächeres Abfallen der Konzentrationen während der Tracerzugabe als dies bei  $v_F = 4,5 \text{ cm/h}$  beobachtet wurde. Das Tailing jedoch ist sehr ähnlich. Auffällig ist die Reaktion auf die Ölphase in Messung 2. Die Mikrosphärenkonzentration steigt deutlich an. Die ersten Durchbrüche erfolgten für Uranin nach  $\sim 0,75$  Porenvolumen und für die Mikrosphären nach  $\sim 0,65$  Porenvolumen. Für Mikrosphären ergibt sich eine Wiederfindungsrate von 82%, 49% bzw. 88% für die Messungen 1-3.

Der Vollständigkeit halber sind in Abbildung 6.14 und 6.15 noch Messungen mit  $v_F = 3,75 \text{ cm/h}$  bzw.  $v_F = 5 \text{ cm/h}$  gezeigt. Die zugehörigen Daten können Tabelle 6.4 entnommen werden. Augenfällig ist ein „Einbruch“ der Mikrosphärenmesswerte in Abbildung 6.15 nach etwa 7 Porenvolumen. Vermutlich ist dieser auf eine zeitweilige Verschmutzung der Durchflussküvette im Mikrosphärenzähler zurückzuführen.

**Folgerungen** Die Hauptschwierigkeiten dieser Messserie lagen in der pH-Abhängigkeit des Uraninsignals. Der pH-Wert war zeitlich nicht konstant, was vermutlich auf noch nicht vollständige Equilibrierung der Säule zurückzuführen ist. Zusätzlich war die Salinität des Wassers sehr gering. Wegen der Drift der pH-Elektrode bei sehr geringen Salinitäten (siehe Cellpor-Quarsand-Experiment, Serie 2), kann die Zuverlässigkeit der pH-Messung nicht garantiert werden. Das leichte Ansteigen des Uraninsignals im Tailing von Messung 3, Abbildung 6.12, trotz pH-Korrektur, deutet auf einen solchen Artefakt hin. Eine zusätzliche kontinuierliche Überwachung der Ionenstärke wäre sinnvoll. Ausserdem wäre eine leichte Pufferung und somit auch eine Einstellung der Zugabeflüssigkeiten auf etwas höhere Salinitäten wünschenswert. Die geschilderten Probleme sind hauptsächlich der Verfahrensweise zuzuschreiben und stellen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten dar. Trotzdem bleibt

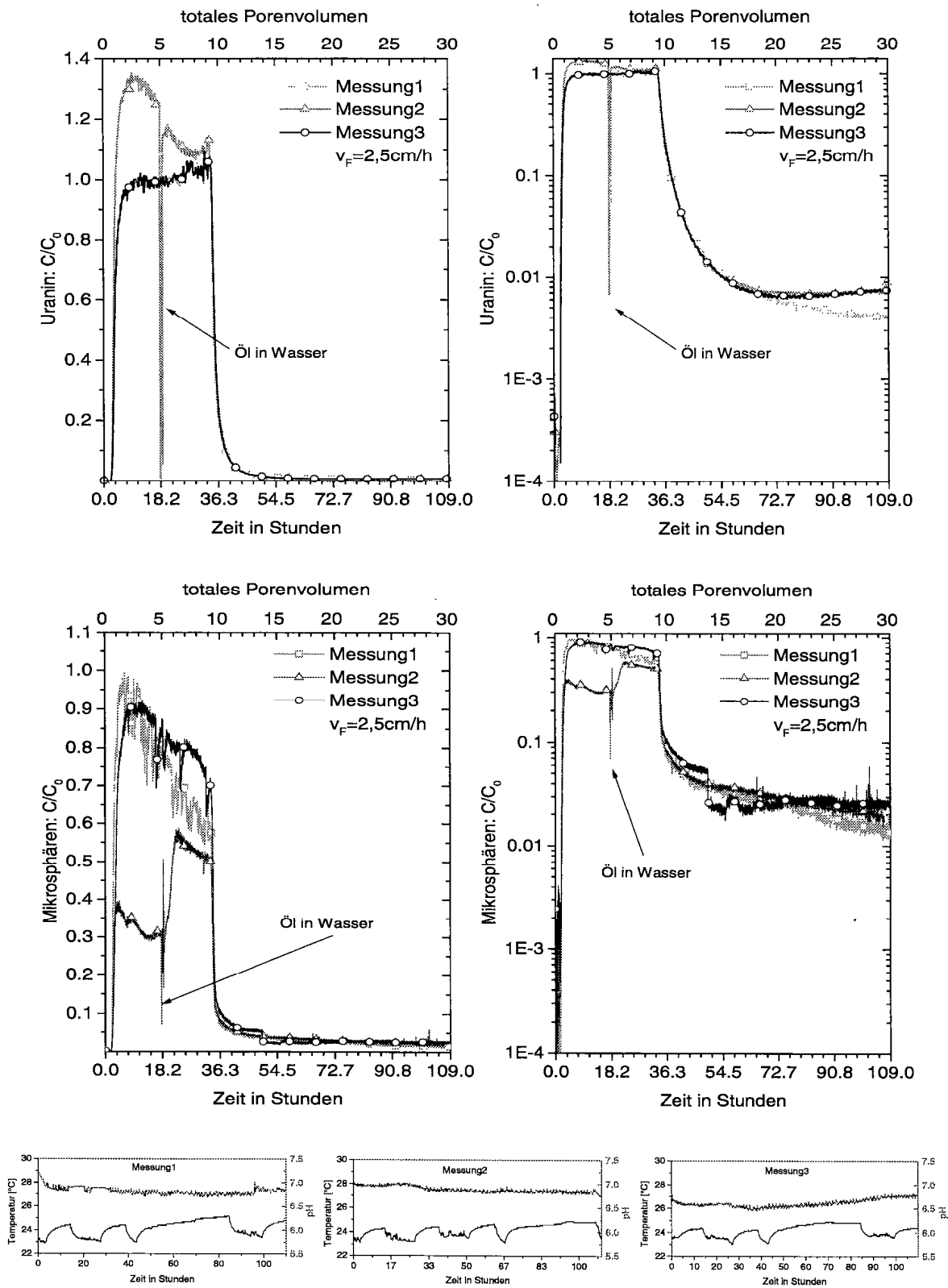


Abbildung 6.13: Drei Tracerexperimente mit Einlagerungen aus Sandstein mit einer Fließgeschwindigkeit  $v_F = 2,5 \text{ cm/h}$ . Oben: Uranindurchbruchskurven, Mitte: Mikrospärendurchbruchskurven. Der pH-Wert und die Temperatur wurden kontinuierlich vermessen. Der Verlauf dieser Werte wird in den unteren drei Darstellungen gezeigt.

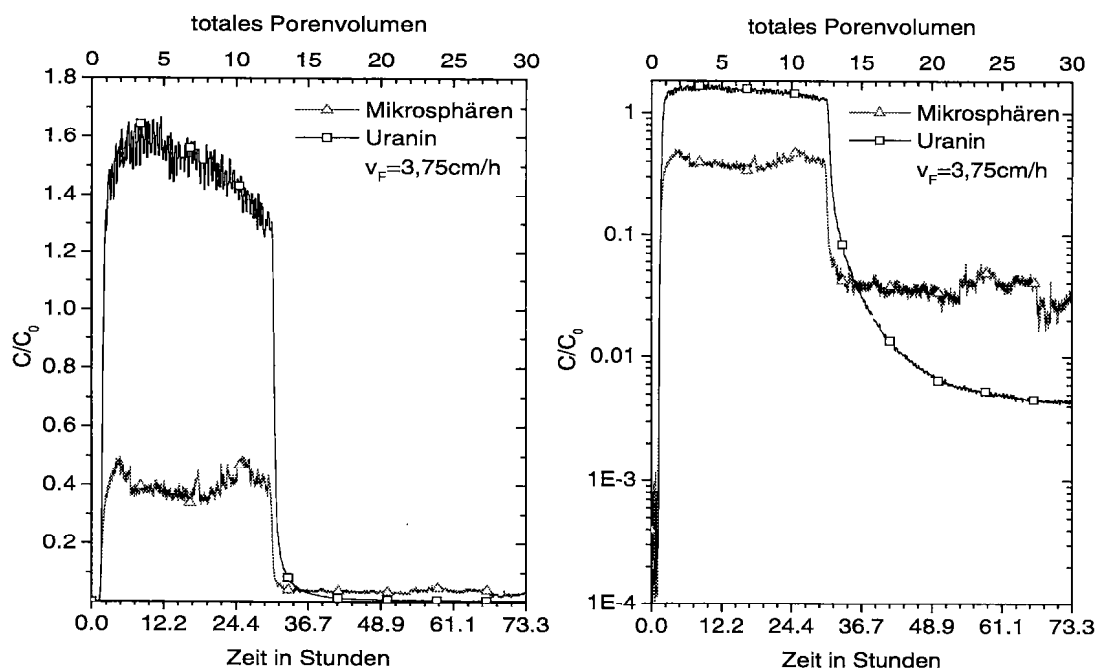


Abbildung 6.14: Tracerexperiment mit Einlagerungen aus Sandstein mit einer Fließgeschwindigkeit  $v_F = 3,75 \text{ cm/h}$ .

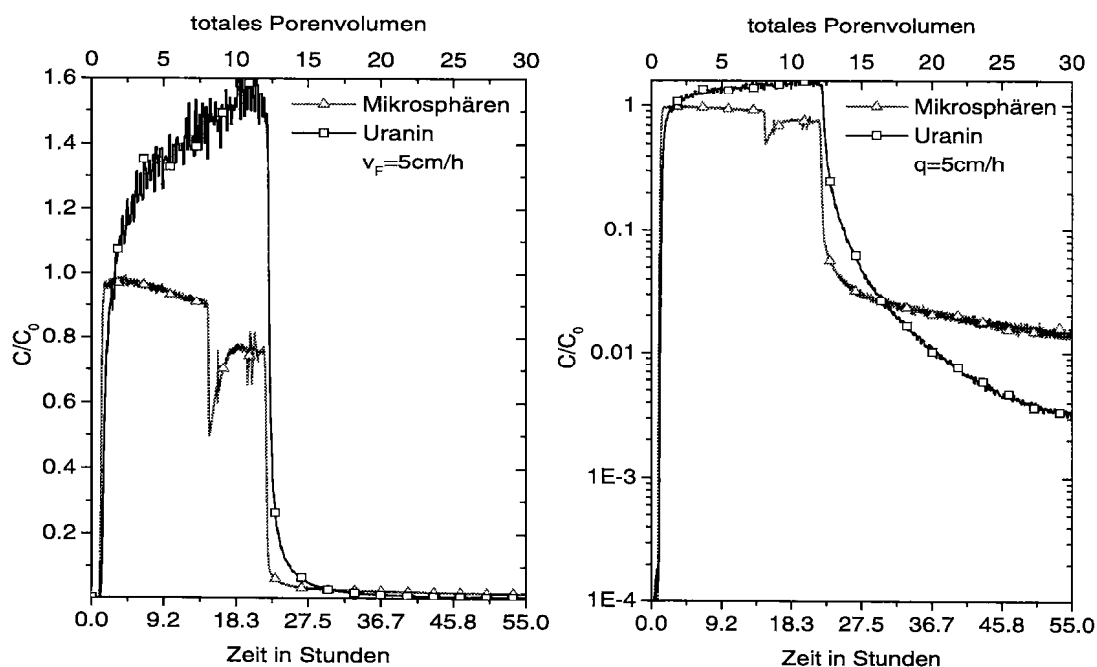


Abbildung 6.15: Tracerexperiment mit Einlagerungen aus Sandstein mit einer Fließgeschwindigkeit  $v_F = 5 \text{ cm/h}$ .

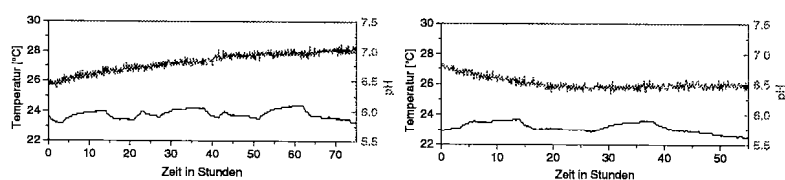


Abbildung 6.16: pH und Temperaturverläufe der in Abbildung 6.14 und 6.15 gezeigten Messungen.

	Sandstein-Quarsand						
Filtergeschwindigkeit $v_F$ [cm/h]	2,5			3,75	4,5		5
Volumenfluss $Q$ [ml/h]	60			90	108		120
Messung	1	2	3		1	2	
totale Porosität $\theta_{tot}$ [%]	30	32	31.5	31	30	32	31
Wiederfindungsrate Mikrosphären [%]	82	49	88	49	49	49	91
erster Durchbruch Mikrosphären in totalen Porenvolumen	0,6	0,65	0,7	0,62	0,6	0,6	0,58
erster Durchbruch Uranin in totalen Porenvolumen	-	0,72	0,77	0,62	0,75	0,75	0,7
Verzögerungsfaktor (Uranin/Mikrosphären)	-	1,1	1,1	1,0	1,25	1,25	1,2

Tabelle 6.4: Gemessene Daten in Sandstein-Quarzsand-Säulen

festzuhalten, dass kombinierte Mikrosphären-Uranin-Experimente in Laborsäulen heikel und verfahrenstechnisch anspruchsvoll sind. Die geschilderten Schwierigkeiten entfallen in Feldexperimenten.

Die Durchbruchskurven der Mikrosphären zeigen einen deutlichen Trend zum *ripening*, d.h. die Filtrationswirkung nimmt mit zunehmender Benutzung des Filters zu. Es bilden sich also Kolonien von sorbierten Kolloiden aus. Eine deutliche reversible Sorption ist im Tailing zu beobachten. Die Messserie zeigt eine im allgemeinen gute Reproduzierbarkeit der Messkurven.

In dieser Serie konnte keine Abhängigkeit der ersten Tracerdurchbrüche in Porenvolumina von der Fliessgeschwindigkeit festgestellt werden. Auch ein exponentielles Tailing des Uranins auf Konzentrationsniveaus über  $10^{-1} \cdot C_0$ , wie in der zweiten Messserie mit Cellpor-Zylindern, wurde nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Sandsteinkörner wesentlich schlechter zugänglich sind als Cellpor-Zylinder.

**Numerische Interpretation** Um die in Abschnitt 6.5.2 gezeigten Durchbruchskurven nachzuvollziehen, wurde das Modell *CoTrans* auf eine parallel geschaltete Tripelporosität erweitert, siehe [Maier, 1998]. Mit dem einfachen Bikontinuumsmodell ist es nicht möglich, den Übergangsbereich vom Plateau auf das langsame Tailing zu erklären. Ein solch sanfter Übergangsbereich kann nur durch eine zusätzliche, schnellere Reaktion zustande kommen. Aufgrund des Korngrössenspektrums, siehe Tabelle 6.3, wurden zwei Klassen von Einlagerungen definiert. Diese unterscheiden sich ausschliesslich im Korndurchmesser  $a$  und werden beide mit dem radialen Diffusionsmodell behandelt. Auch die Diffusionskonstanten sind aufgrund des gleichen Materials identisch. Somit lauten die Transportgleichungen des gelösten Tracers ohne sorptionsbedingte Retardierungsfaktoren:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -\nabla(\mathbf{u}C_m) + \nabla(\mathbf{D}\nabla C_m) - \frac{q}{\theta_m m} C_q - \frac{\theta_{im,1}}{\theta_m} \cdot \frac{\partial C_{im,1}}{\partial t} - \frac{\theta_{im,2}}{\theta_m} \cdot \frac{\partial C_{im,2}}{\partial t} \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial C_{a,j}}{\partial t} = \frac{D_a}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \cdot \frac{\partial C_{a,j}}{\partial r} \right] \quad j = 1, 2 \quad (6.6)$$

$$C_{im,j}(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{a_j^3} \int_0^{a_j} r^2 C_{a,j}(\mathbf{x}, t, r) dr \quad j = 1, 2 \quad (6.7)$$

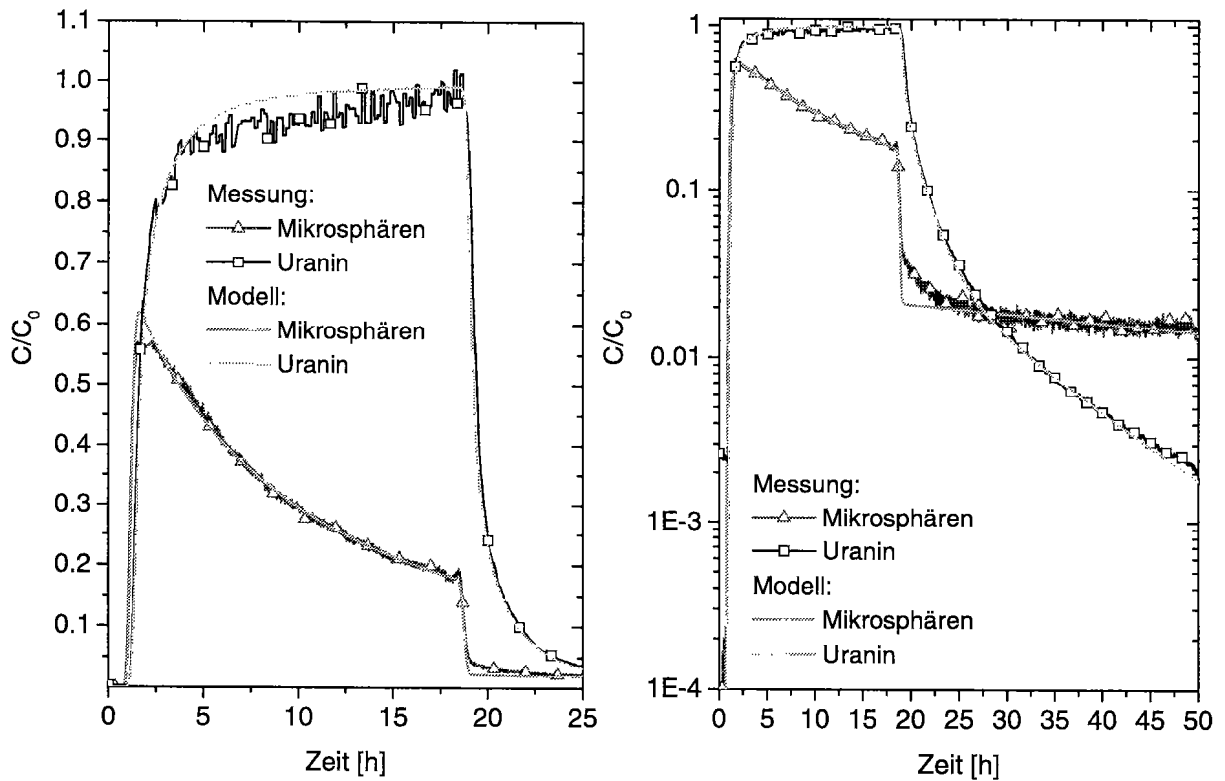


Abbildung 6.17: Modellrechnung und Messdaten der zweiten in Abbildung 6.12 gezeigten Messung.

wobei:

$$\theta_{tot} = \theta_{mob} + \theta_{im,1} + \theta_{im,2} \quad (6.8)$$

In Abbildung 6.17 ist eine Kalibrierung des Modells *CoTrans* auf die Messung 2, Abbildung 6.12, gezeigt. Das Modell ist in der Lage, alle in dieser Serie gezeigten Experimente mit physikalisch sinnvollen Parametersätzen sehr gut zu beschreiben. Hiervon ist jedoch das extrem flache Tailing am Ende der Uranindurchbrüche in Abbildungen 6.13-6.15 ausgenommen. Eine Übertragung der gewonnen Fitparameter von einer Messung auf eine andere mit unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit ist nur für den gelösten Tracer möglich. Im Kolloidmodell variieren die Parameter stark.

Als Folgerung aus diesen numerischen Rechnungen kann gesagt werden, dass das Modell des gelösten Tracers gut geeignet ist, die gemessenen Kurven zu beschreiben. Der erwartete Effekt einer ausgeprägten Verzögerung des Uranins kann aufgrund zu langsamer Diffusion in die Sandsteinkörner nicht beobachtet werden. Alle berechneten immobilen Peclet-Zahlen sind grösser eins. Eine weitere Folgerung kann aus den Tortuositäten  $66 < \tau < 83$  gewonnen werden, nimmt man keine Sorption des Uranins in den Sandsteinkörnern an. Solch hohe Tortuositäten lassen auf wenig verbundene Porenräume schliessen. Der Sandstein scheint also stark zementiert. Wie jedoch in den Gleichungen 6.3ff. gezeigt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Effekte rein auf Sorption des Uranins an den äusseren Oberflächen der Sandsteinkörner beruhen.

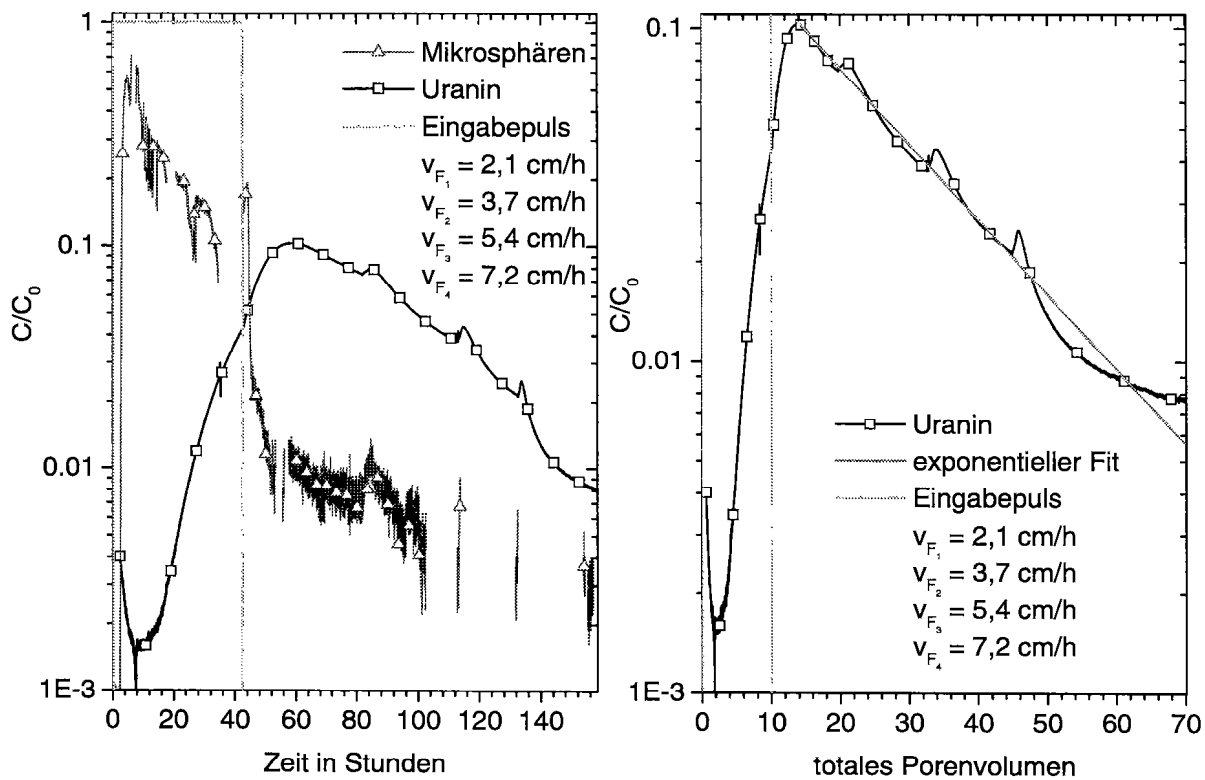


Abbildung 6.18: Durchbruchkurven in einer mit 100 ml 1%-iger Schwefelsäure vorgespülten Säule. Die Säulenpackung wurde schon zu einer vorherigen Messung benutzt. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde jeweils nach 84 h, 112 h und 132 h erhöht. Die jeweiligen Darcy-Geschwindigkeiten sind in der Darstellung gegeben. Im linken Bild wurden die Konzentrationen gegen die Messzeit im rechten Bild gegen das totale Porenvolumen aufgetragen. In der rechten Darstellung konnte das Uranintailing in guter Näherung exponentiell gefittet werden.



## 6.6 Probleme der Säulenvorbehandlung

Die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Vorbehandlung der Säulen wurde schon in den unterschiedlichen Ergebnissen der beiden Cellpor-Quarzsand-Messserien deutlich. Insbesondere trat eine starke Verzögerung des ersten Uranindurchbruchs nur in der ersten Serie auf. Noch ausgeprägter verhielt sich eine Sandstein-Quarzsand-Säule nach der Spülung mit 100 ml 1%-iger Schwefelsäure. Diese Messung zeigt Abbildung 6.18. Die extreme Verzögerung des Uranindurchbruchs kann nur durch chemische Veränderung der Sandsteinkörner erklärt werden. Vermutlich sind zementierte Porenräume geöffnet worden. Die beobachtete Verzögerung des Uranins um einen Faktor  $> 3$  ist jedoch weit grösser als sie aufgrund von Doppelporosität mit Porenverhältnissen von *mobil* : *immobil*  $\sim 1 : 1$  erreicht werden kann. Zusätzliche Sorptionseffekte sind also zu vermuten, siehe auch [Hadi et al., 1997]. Würde dieser Uranindurchbruch zur Abschätzung der Porosität genutzt, erhielte man viel zu grosse Werte.

Die Messung wurde bei pH-Werten 4-5 ausgeführt. Auch nach sehr langem Spülen wurde der ursprüngliche pH-Wert von 6,5-7 nicht mehr erreicht. Die pH-Kontrolle geschah mit Hilfe von Indikatorpapier am Säulenausfluss. Weder pH noch die Temperatur wurden kontinuierlich vermessen. Der anfängliche Abfall des Uraninsignals stammt vermutlich aus noch nicht ausgespültem Uranin einer früheren Messung in der selben Packung. Die Darcygeschwindigkeit wurde jeweils nach 84 h, 112 h und 132 h von  $q_1 = 2,1$  cm/h auf  $q_2 = 3,7$  cm/h,  $q_3 = 5,4$  cm/h bzw.  $q_4 = 7,2$  cm/h erhöht. Hierdurch sollte das Spülen der Säule im Tailing beschleunigt werden. Die Uraninkonzentration fällt im Tailing exponentiell gegen das durchspülte Porenvolumen ab. Die Ursache dieses Verhaltens ist ungeklärt.

Die Mikrosphärenmessung war aufgrund eines Defektes des Mikrosphärenzählers oft unterbrochen. Es zeigt sich in den gemessenen Durchbruchkurven, dass der Mikrosphärendurchbruch in diesem Fall wesentlich schwächer von der Vorbehandlung der Säulen abhängt als der Uranindurchbruch. Dies bestätigt auch der Vergleich zwischen den beiden Cellpor-Quarzsand-Messserien.

Mikrosphären sind in diesen Fällen als Referenztracer der schnellen Fliesswege sehr gut geeignet. Die Abschätzungen der Porositäten von Grundwasserleitern aus Tracerexperimenten scheint aus Mikrosphärenexperimenten zuverlässiger als aus Uraninexperimenten. In der Strukturanalyse eines Aquifers helfen Mikrosphären bei der Separierung der Prozesse der schnellen Fliesspfade von den Prozessen der Oberfläche und den schlecht zugänglichen Porenräumen.

## Kapitel 7

# Feldexperiment Wiler

In dem in diesem Kapitel gezeigten Experiment sollte die Feldtauglichkeit des Mikrosphärenzählers nachgewiesen werden. Hierzu wurde ein kombiniertes Mikrosphären-Phagen-Uranin Tracer-Experiment in Zusammenarbeit mit der Universität Neuchâtel<sup>1</sup> durchgeführt. Weiterhin wird eine eindimensionale Simulation des Experiments mit *CoTrans* vorgestellt.

**Geologische Situation** Das Testgelände Wilerwald liegt im Emmental, 6 km südlich von Solothurn in Wiler bei Utzenstorf, Schweiz, siehe Abbildung 7.1. Der Aquifer besteht aus nacheiszeitlichem Sand und Schotter und ist bedeckt mit etwa 1,5 m alluvialem Sediment (sandiger Silt) und Humus. Er ist zusammengesetzt aus 40-60% Quarziten, 30-50% Sandstein und 5-15% kristallinen Gesteinen. Die Mächtigkeit der Formation ist stark unregelmässig mit mittleren Werten von 30-40 m. Als Grundwasserstauer fungiert eine sehr unregelmässige Schicht aus lakustrinen Silt- und Tonsedimenten. Diese liegt auf einer sehr variablen Miozänoberfläche aus Molasse-Mergel. Der Grundwasserspiegel findet sich etwa bei 1,5-3,5 m unter Geländeoberfläche, mit einem Gradienten von etwa 0,4% in nordwestliche Richtung.

Die hydraulische Situation und die Lage der Piezometer ist in Abbildung 7.2(A) gezeigt. 21 Beobachtungspiezometer sind in drei Teilkreisen (C,D,F) angeordnet. Als Eingabebrunnen wurde Pegel B4 benutzt. Alle Piezometer bestehen aus vollgeschlitzten Rohren

<sup>1</sup>Schweizer Nationalfond, Vertrag 20-46726.96-Bacteriophages as tracers in porous media (Müller, I., Aragno, M., Zwahlen, F. und Kennedy, K., Uni. Neuchâtel)



Abbildung 7.1: Lage des Versuchsfeldes Wilerwald bei Utzenstorf.

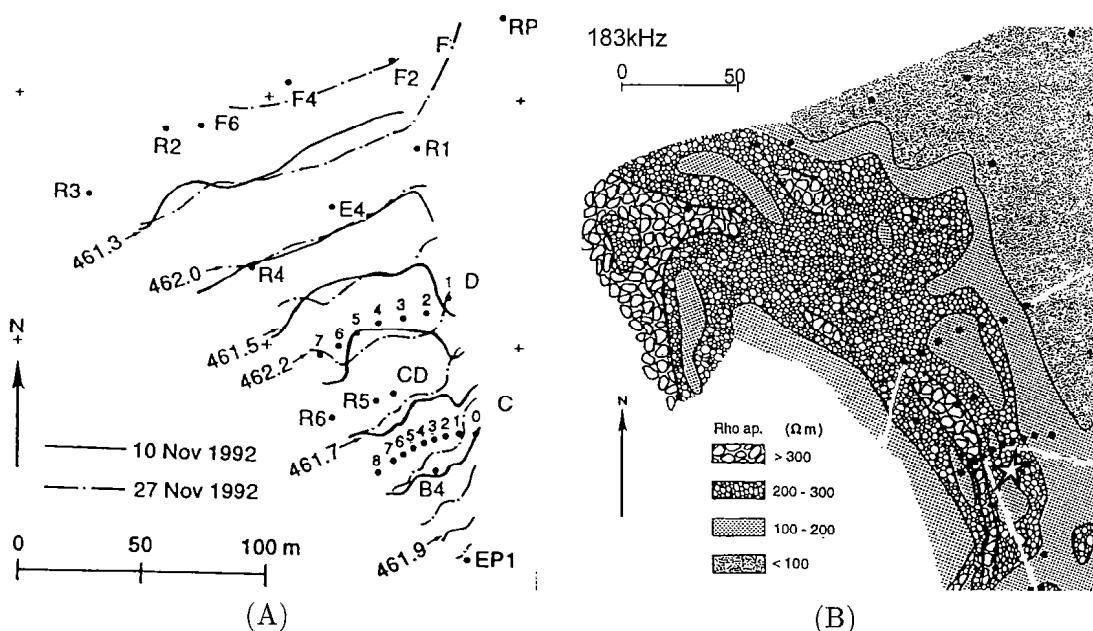


Abbildung 7.2: (A) Hydraulische Situation an Beispielen im Abstand von 17 Tagen. Die piezometrischen Höhen sind in Metern über Meeresspiegel gegeben. (B) Kartierung mittels Radio-Magneto-Tellur Messungen, [Carvalho Dill und Müller, 1992, Carvalho Dill, 1993]. Die scheinbaren Widerstände  $Rho_a$  werden in Ohm Meter angegeben und korrelieren mit den hydraulischen Durchlässigkeiten.

des Durchmessers 1,5 Zoll. Die totale Tiefe der Rohre liegt zwischen 12 und 14 m unter Geländeoberkante.

Aus Radio-Magneto-Tellur Messungen, [Carvalho Dill und Müller, 1992, Carvalho Dill, 1993], wurde eine geologische Karte erstellt, siehe Abbildung 7.2(B), in der vor allem ein grobschottriger Kanal von C6 nach D7 zu erkennen ist. Die Radio-Magneto-Tellur Messungen ergaben  $Rho_{ap} > 300 \Omega m$ , woraus sich ein  $k_f$ -Wert von über  $10^{-3} m/s$  errechnet. Dieser Paleo-Kanal stammt vermutlich aus einem Arm des Flusses Emme während der Tauperiode der letzten Eiszeit. Die Regionen mit  $Rho_{ap} < 100 \Omega m$  haben  $k_f$ -Werte zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5} m/s$ .

**Methoden und Material** In diesem Feldexperiment wurde eine kombinierte Markierung mit Uranin, Mikrosphären und drei verschiedenen Phagenarten (H40, Psf2, Ms2) durchgeführt.

In den zu beprobenden Pegeln wurde ein Wasserkreislauf etabliert, in dem batteriebetriebene Campingpumpen in die Piezometerrohre auf eine Höhe von 6 m unter Gelände abgelassen wurden. Das an die Geländeoberfläche gepumpte Wasser wurde in eine Tiefe von 10 m zurückgeleitet. In dieser Anordnung zirkulierte eine Wassermenge von etwa 2 l/min, d.h. das Wasservolumen zwischen Entnahme- und Rückflusshöhe im Pegel wurde etwa einmal in zwei Minuten ausgetauscht. Die benutzten Rohre wurden vor Versuchsstart durch etwa halbstündiges Spülen von Verunreinigungen gereinigt. Die Pumpen erreichten während dieser Reinigung wegen des fehlenden Rückflusses nur Pumpraten von 1 l/min. Stärkere Pumpen konnten aufgrund der dünnen Piezometerrohre nicht eingesetzt werden.

In den oben beschriebenen Wasserkreislauf wurde der Tracercocktail eingespeist. Der Cocktail bestand aus 19 l Wasser, 18 g Uranin,  $3,6 \cdot 10^{10}$  Mikrosphären und den Bakterio-

phagen ( $1,1 \cdot 10^{13}$  H40,  $1,15 \cdot 10^{13}$  MS2,  $5,3 \cdot 10^{12}$  Psf2). Dies ergab ein gesamtes Cocktailvolumen von 20 l. Anfänglich wurde Wasser aus 3 m Tiefe gepumpt und in 10 m Tiefe eingeleitet. Hierdurch sollte die vollständige Filterstrecke markiert werden. Als aber nach 3 min kein Kreislauf des gefärbten Wassers zu beobachten war (schnelles Ausspülen des eingegeben Cocktails aus dem Pegel), wurde der Eingabeschlauch auf 6 m unter Geländeoberfläche hinaufgezogen.

Der Mikrosphärenzähler war in einem Wohnwagen direkt neben dem Piezometerrohr C6 installiert. Auch Uranin wurde on-line mit einem Fluorimeter gemessen. Das benutzte Fluorimeter ist eine Eigenentwicklung der Universität Neuchâtel, [Schnegg und Doerflinger, 1997] und wurde wie der Mikrosphärenzähler im Durchfluss betrieben. Die komplette Ausrüstung wurde von einem Generator mit Strom versorgt.

Vor der Eingabe des Tracercocktails in Pegel B4 wurde die Messung des Wassers in Pegel C6 (14 m Distanz zu B4) gestartet. Nach acht Stunden wurde die Messung in Pegel C6 beendet und zwei Schläuche vom Pegel D7 zum Messwagen verlegt. Mit dieser Schlauchverlängerung wurde eine Zirkulation im Pegel D7 etabliert, die am Messwagen vorbeiführte, so dass neun Stunden nach Tracereingabe die Mikrosphärenmessung in Pegel D7 gestartet werden konnte. Die Distanz zwischen Eingabebrunnen B4 und Pegel D7 beträgt 64 m. Für Uranin und Phagen liegen weiterhin Messungen der Verdünnungskurve im Eingabepiegel B4 und Durchbruchskurven für Pegel CD vor.

**Messtechnische Ergebnisse** In diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass der Mikrosphärenzähler als Feldinstrument geeignet ist. Er ist unempfindlich gegen Erschütterungen bis hin zu Stürzen aus einer Meter Höhe. Der Mikrosphärenzähler arbeitet mit Generatorstrom, und es konnten keine Probleme mit der Elektronik auch bei bis zu 40°C im Wohnwagen beobachtet werden. Hintergrundmessungen mit noch nicht markiertem Aquiferwasser ergaben eine Detektionsempfindlichkeit von einem Partikel in 10 ml Wasser. Dies ist um eine Grössenordnung besser als im Labor, da dort aufgrund von Verschleppungen nie reine Bedingungen vorliegen. Das Gerät arbeitete mit einer Detektionseffizienz von 65%. Störungen durch verschmutzte Schläuche nach mehrtägigen Laufzeiten konnten nicht beobachtet werden. Probleme mit Verstopfungen der Durchflusszelle traten in diesem Experiment nicht auf.

**Gemessene Tracerdurchbrüche** Die Durchbruchskurven des Uranins und der Mikrosphären in den Pegeln C6 und D7 sind in den Abbildungen 7.3-7.5 gezeigt. Die maximalen Mikrosphärenkonzentrationen liegen in beiden Pegeln in der gleichen Grössenordnung. Im Pegel C6 werden 90 Mikrosphären, im Pegel D7 40 Mikrosphären pro Milliliter erreicht; diese Werte sind nicht mit der Detektionseffizienz korrigiert. Im Pegel C6 wurde ein Doppelpeak der Mikrosphären-Durchbruchskurve beobachtet. Über die Ursache lässt sich nur spekulieren. Möglicherweise wurden durch Änderung der Eingabehöhe während der Eingabeprozedur zwei Schichten des Grundwasserleiters markiert. Die Durchbruchzeiten für Uranin und Mikrosphären sind im Pegel C6 sehr ähnlich, sowohl für den ersten Durchbruch, als auch für das Maximum. Ein wesentlicher Unterschied wurde nicht erwartet, da der Untergrund grösstenteils aus grobem Material besteht. Im Pegel D7 jedoch erreichen die Mikrosphären nach 11-12 h ihr Konzentrationsmaximum, Uranin hingegen erst nach 19 h. Der erste Durchbruch der Mikrosphären wurde nicht vermessen, da der Mikrosphärenzähler zu dieser Zeit noch in Pegel C6 eingesetzt war.

Die Abbildungen 7.3-7.5 zeigen zusätzlich den Durchbruch der Phage H40. Im Pegel C6 brechen diese Phagen etwa 7 min vor Uranin und Mikrosphären durch. Andeutungsweise

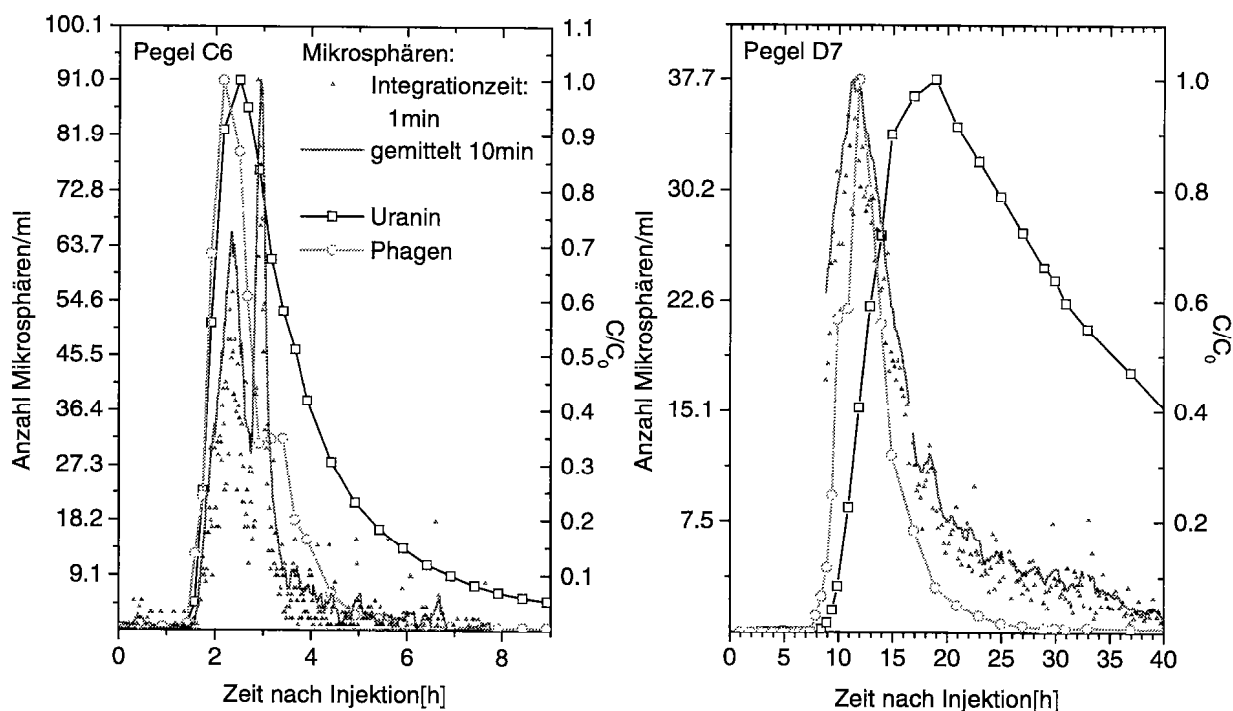


Abbildung 7.3: Durchbruchkurven im Feldexperiment Wiler in linearer Auftragung. Links: Pegel C6, rechts: Pegel D7. Die Distanz zum Eingabepiegel beträgt 14 m für Pegel C6 bzw. 64 m für Pegel D7. Nach acht Stunden wurde die Messung der Mikrosphären im Pegel C6 beendet und nach neun Stunden im Pegel D7 gestartet. Uranin- und Phagendaten aus [Kennedy et al., 1998].

ist ein Doppelpick zur gleichen Zeit wie für die Mikrosphären erkennbar. Beide partikulären Tracer weisen nahezu das gleiche Verhalten im Tailing auf. Der erste Durchbruch der Phagen im Pegel D7 zeigt sich nach 6,5 Stunden, eine Stunde vor dem ersten Uranindurchbruch. Das Maximum wird fast gleichzeitig mit den Mikrosphären nach etwa 12 Stunden erreicht.

**Numerische Interpretation** Zur Interpretation der gemessenen Tracerdurchbrüche wurde zuerst der Uranindurchbruch im Pegel D7 angefitet. Hierzu wurde der in der Kartierung sichtbare Kanal zwischen den Pegeln C6 und D7, siehe Abbildung 7.2, als eindimensionaler Wasserleiter modelliert. Alle Konzentrationen werden auf den Maximalwert des Tracerdurchbruchs normiert. In Abbildung 7.4 (oben) wird eine Modellkurve für den Uranindurchbruch (Bikontinuumsmodell) mit einer longitudinalen Dispersivität  $\alpha_l = 8$  m gezeigt. Diese sehr grosse Dispersivität widerspricht jedoch den Mikrosphären- und Phagendurchbrüchen. Diese weisen auf maximale Dispersivitäten von  $\alpha_l = 3,5$  m für Mikrosphären bzw.  $\alpha_l = 2,5$  m für Phagen hin. Zur Interpretation der normierten Kolloiddurchbrüche wurde nur reversible Sorption angenommen, da die irreversible Sorption hauptsächlich zu geringeren Wiederfindungsraten führt und diese in den normierten Durchbruchkurven nicht relevant sind. Dass die Uraninmessung auch mit den aus den Kolloiddurchbrüchen folgenden Werten für die longitudinale Dispersivität zu verstehen ist, zeigt Abbildung 7.4 (unten). Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Das Kolloidtransportmodell liefert die longitudinale Dispersivität  $\alpha_l$ , die reversible Sorptionskapazität  $k_{rev}$  und den reversiblen Transferkoeffizienten  $\gamma$ . Das Bikontinuumsmodell errechnet weiterhin das Verhältnis zwischen mobiler und immobiler Porosität  $\theta_m/\theta_{im}$  und

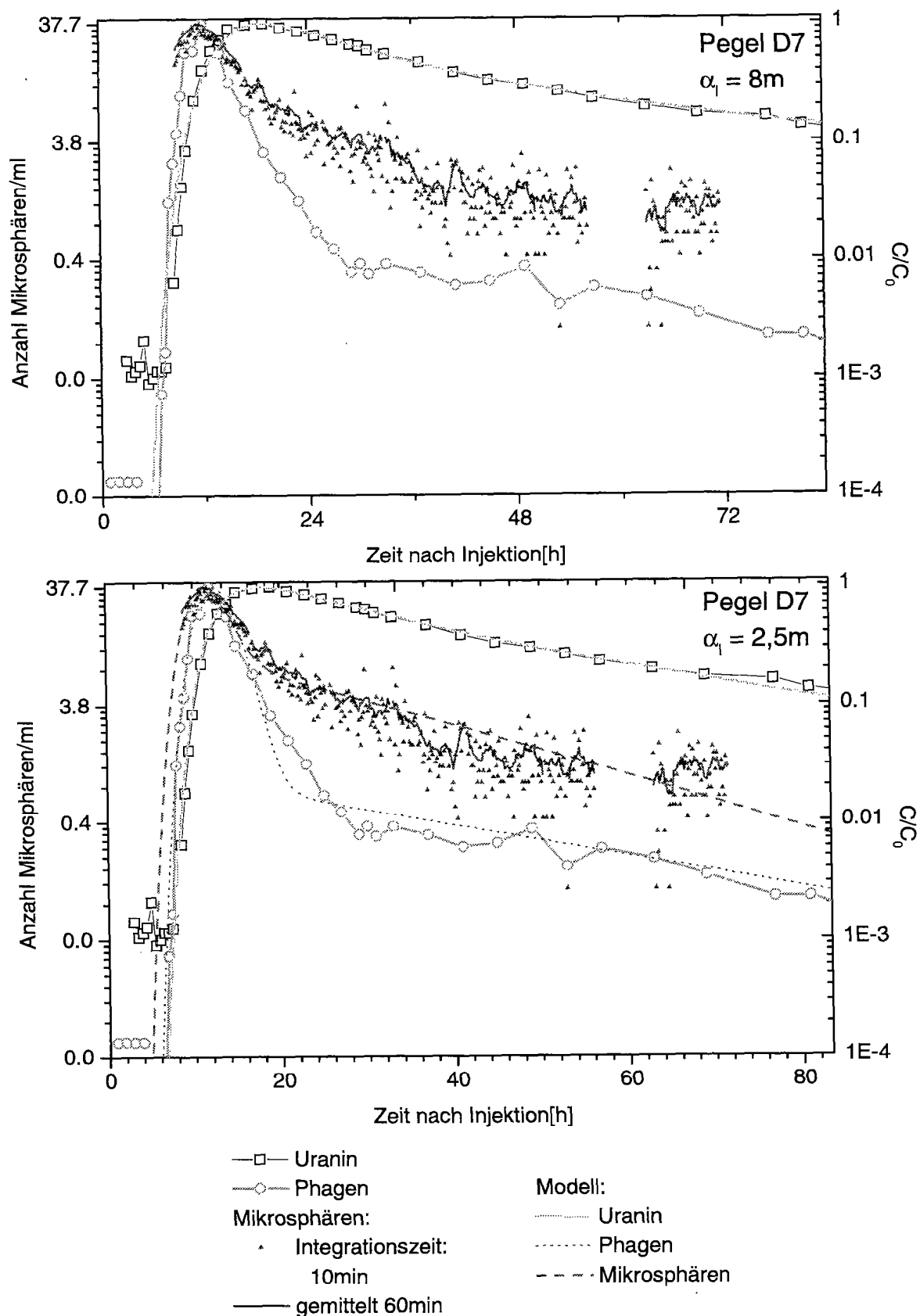


Abbildung 7.4: Durchbruchkurven im Pegel D7 in logarithmischer Skala. Zusätzlich zur Abbildung 7.3 werden Modellrechnungen mit unterschiedlichen Dispersivitäten  $\alpha_l$  gezeigt. Oben:  $\alpha_l = 8m$ , unten:  $\alpha_l = 2,5m$ . Uranin- und Phagendaten aus [Kennedy et al., 1998].

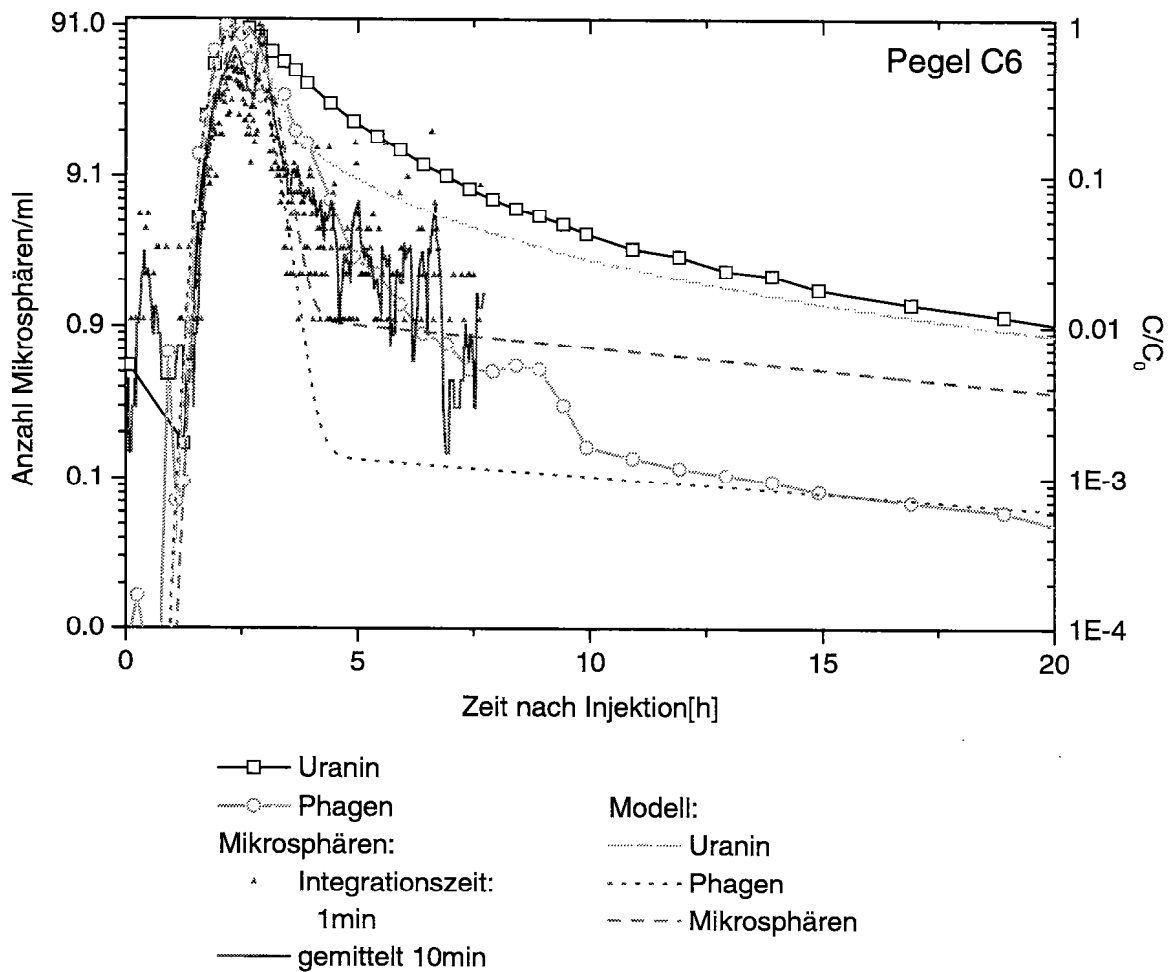


Abbildung 7.5: Durchbruchkurven im Pegel C6 in logarithmischer Skala. Zusätzlich zur Abbildung 7.3 werden Modellrechnungen mit *CoTrans* gezeigt. Uranin- und Phagendaten aus [Kennedy et al., 1998].

longitudinale Dispersivität $\alpha_l$ [m]	8	2,5	3,5	
	Uranin	Uranin	Phagen	Mikrosphären
Parameter Bikontinuumsmodell				
Porositätenverhältnis $\theta_m/\theta_{im}$ [-]	0,34	0,47	-	-
Kornradius $a$ [m]	0,108	0,050	-	-
effektive Diffusionskonstante $D_a$ [m <sup>2</sup> /d]	$3,3 \cdot 10^{-4}$			
Parameter Kolloidmodell				
reversibler Transferkoeffizient $\gamma$ [1/d]	-	-	0,07	0,4
reversible Sorptionskapazität $k_{ren}$ [m <sup>3</sup> /kg]	-	-	0,8	2,5

Tabelle 7.1: Modellparameter zur Interpretation der Durchbruchkurven im Pegel C6 und D7, Feldexperiment Wiler.

bei Annahme einer Tortuosität  $\tau = 1$  und vernachlässigbarer Sorption in den immobilen Zonen einen charakteristischen Radius  $a$  der immobilen Zonen.

Mit den im Pegel D7 gewonnen Parametern wurden die Messungen im Pegel C6 interpoliert. Das Ergebnis zeigt Abbildung 7.5. Angepasst wurden lediglich die Dispersivität ( $\alpha_l = 0,5$  m) und die mittlere Fliessgeschwindigkeit. Die Interpolation kann den ersten Durchbruch aller drei Tracer gut erklären. Ausserdem ist das Langzeitverhalten des Uranins und der Phagen gut nachgebildet. Im Übergangsbereich nach dem maximalen Tracerdurchbruch weicht die Interpolation jedoch stark von den gemessenen Werten ab.

**Folgerungen** Aus diesem Experiment ist ersichtlich, dass Mikrosphären als Markierstoff in Feldversuchen geeignet sind. Trotz der starken Filtration konnten Mikrosphären auf mittlerer Distanz (64 m) wiedergefunden werden. Aus den Maxima der Konzentrationen ist zu schliessen, dass der Hauptanteil der Filtration in der direkten Umgebung des Eingabebrunnens geschieht. Nur dort scheint der exponentielle Konzentrationsabfall mit der Laufstrecke, welcher der Ausgangspunkt der Filtrationstheorie ist, zuzutreffen. Nachdem die Mikrosphären relativ grosse Poren „gefunden“ haben, werden sie wegen der elektrostatischen Abstossung von der Matrixoberfläche kaum mehr adsorbiert.

Aus der numerischen Interpretation zeigt sich, dass partikuläre Tracer physikalisch sinnvollere Werte der Dispersivität liefern. In kombinierten Uranin-Partikel Tracer-Experimenten ist eine Unterscheidung zwischen disperiven Prozessen und dem Prozess der Diffusion in eine immobile Zone möglich. Durch kombinierte Uranin-Mikrosphären Markierungen kann also die Nichteindeutigkeit des für das Modell nötigen Parametersatzes deutlich verringert werden.

Die Mängel der Interpolation des Pegels C6 können auf der Unzulänglichkeit einer eindimensionalen Modellierung des heterogenen Testgeländes beruhen. In weiterer Zusammenarbeit mit der Universität Neuchâtel ist eine zweidimensionale numerische Interpretation des gesamten Feldexperimentes Wilerwald geplant. Das Modell *CoTrans* ist für diese Arbeit geeignet. Die Daten aller vermessenen Pegel und Tracer sollen berücksichtigt werden.

Mit dem on-line Verfahren ist eine sehr gute zeitliche Auflösung der Durchbruchskurven gewährleistet. Ein Vorteil der Mikrosphären liegt in den extrem niedrigen Eingabemengen: 2 ml Suspension. Eine Gefährdungspotential des Grundwasserleiters scheint somit ausgeschlossen. Auch bei sehr effizienter Filtration können die wenigen durchbrechenden Mikrosphären detektiert werden.



## Kapitel 8

# Schlussfolgerungen und Ausblick

Um Mikrosphären-Tracer Experimente durchführen zu können, wurde ein feldtauglicher Mikrosphärenzähler entwickelt. Das Instrument erreicht eine Sensitivität von 0,1 Partikel/ml Wasser bei einer Effizienz von bis zu 90%. Fünf Grössenordnungen an Partikelkonzentrationen sind detektierbar. Probleme mit Hintergrundfluoreszenzen wurden auch in Feldexperimenten nicht beobachtet. Das Instrument ist robust und arbeitet zuverlässig über mehrere Wochen.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass kombinierte Mikrosphären-Uranin-Tracerexperimente ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung heterogener Porenstrukturen sind. Mikrosphären erschliessen den leicht zugänglichen Porenraum, wobei die Apertur dieser Poren grösser als der Partikeldurchmesser sein muss. Da negativ geladene Mikrosphären zur Mitte der Poren tendieren, reagieren sie weniger auf Oberflächeneffekte, nachdem sie in die grossen Poren transportiert wurden. Durchbrechende Mikrosphären sind also von Oberflächenbeschaffenheit und feinsten Porenräumen weniger beeinflusst als gelöste Markierstoffe. Zur Strukturanalyse werden Mikrosphären als Referenz der schnellen Fliesswege angesehen. Sie dienen also zur Separation der Effekte der hochpermeablen Zonen und der schlecht zugänglichen Bereiche des Aquifers. Uranin hingegen diffundiert in den feinen Porenraum mit geringen Permeabilitäten und liefert somit vermischte Information aller Porenräume. Auch wurden deutliche Hinweise auf Uraninsorption an der Matrix gefunden.

In den gezeigten Messungen waren die Durchbruchskurven der Mikrosphären deutlich weniger von der Vorbehandlung der Säulen abhängig als Uranin. Uranin würde in den Experimenten nach Säurespülung der Säulen auf deutlich zu grosse Porositäten hinweisen. In Sicherheitsanalysen von Lagerstätten führte dies auf zu optimistische Abschätzungen der Verweildauer von Schadstoffen.

Die starke irreversible Sorption der Mikrosphären in den Säulenexperimenten als auch zwischen Pegel B4 und C6 im Feldexperiment stellt wegen der sehr empfindlichen Messmethode kaum eine Einschränkung dar. In den erhaltenen Durchbruchskurven werden nur die Mikrosphären gemessen, die nicht an diesen irreversiblen Filtrationsprozessen teilgenommen haben.

Zur Interpretation kombinierter Mikrosphären-Uranin-Experimente wurde das numerische Modell *CoTrans* entwickelt, welches an Säulenexperimenten ausgetestet und validiert wurde. Das Modell beinhaltet ein Bikontinuumsmodell für gelöste Tracer und mehrere Sorptionsmechanismen zur Interpretation des Kolloidtransports. Es ist flexibel, so dass neue Reaktionsmechanismen im Quellcode leicht eingebaut werden können. *CoTrans* ist auf zwei räumliche Dimensionen beschränkt.

Im Feldexperiment konnten die Mikrosphären- und Phagendurchbrüche genutzt werden, um eine obere Schranke für den Wert der Dispersivität des Aquifers zu bestimmen. Dies ermöglicht eine starke Eingrenzung der Parametermenge, welche die Uranindurchbruchskurve fittet und somit eine Unterscheidung von dispersiven Prozessen und dem Prozess der Diffusion in eine immobile Zone.

Um den sinnvollen Einsatzbereich kombinierter Mikrosphären-Uranin-Experimente besser abschätzen zu können, wären weitere Feldexperimente wünschenswert. Geplant ist ein Experiment im Felslabor Grimsel, Schweiz. In Kooperation mit der NAGRA, Wettingen, Schweiz, wird im Rahmen des Projektes GAM eine Scherzone im Granodiorit erkundet. Dies bedeutet einen ersten Einsatz der entwickelten Methode im geklüfteten Medium.

Die Nutzung von Mikrosphären als Modell für den Transport von Bakterien und Pathogenen scheint nach der Feldmessung Wiler sinnvoll. Dass das Transportverhalten der Mikrosphären auf Bakterien übertragbar ist, deutet die Ähnlichkeit der Durchbrüche von Bakteriophagen verschiedenster Oberflächenladungen und der etwa zehnmal grösseren Mikrosphären an. Bezüglich dieser Fragestellung müssten jedoch weitere Vergleichsmessungen auch mit Bakterientracern in unterschiedlichen Medien durchgeführt werden.

## Anhang A

# Diskretisierung der immobilien Phase

Gleichung 3.30 kann geschrieben werden als:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \left[ \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_a}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} \right] \quad (\text{A.1})$$

Zur Diskretisierung in  $n$  Schalen wird die in Abbildung A.1 gezeigte Notation genutzt. Für die äussere Randbedingung gilt:

$$C_{n+1} = C_m \quad (\text{A.2})$$

Somit geht die rechte Seite von Gleichung A.1 für  $i \neq 1$  über in:

$$\begin{aligned} D_a \left[ \frac{2}{r_i} \cdot \frac{C_{i-\frac{1}{2}} - C_{i+\frac{1}{2}}}{r_{i-\frac{1}{2}} - r_{i+\frac{1}{2}}} + \frac{1}{r_{i-\frac{1}{2}} - r_{i+\frac{1}{2}}} \cdot \left( \frac{C_i - C_{i-1}}{r_i - r_{i-1}} - \frac{C_{i+1} - C_i}{r_{i+1} - r_i} \right) \right] \\ = \frac{D_a}{r_{i-\frac{1}{2}} - r_{i+\frac{1}{2}}} \left[ \frac{2}{r_i} \cdot (C_{i-\frac{1}{2}} - C_{i+\frac{1}{2}}) + \left( \frac{C_i - C_{i-1}}{r_i - r_{i-1}} - \frac{C_{i+1} - C_i}{r_{i+1} - r_i} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

und mit

$$r_{i\pm\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (r_i + r_{i\pm 1}) \quad \text{und} \quad C_{i\pm\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (C_i + C_{i\pm 1}) \quad (\text{A.4})$$

wird dies zu:

$$\frac{2D_a}{r_{i-1} - r_{i+1}} \left[ \frac{C_{i-1} - C_{i+1}}{r_i} + \left( \frac{C_i - C_{i-1}}{r_i - r_{i-1}} - \frac{C_{i+1} - C_i}{r_{i+1} - r_i} \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

Um nun eine äquidistante Diskretisierung wie in Abbildung A.1 zu realisieren, wird

$$r_i \Rightarrow \left( i - \frac{1}{2} \right) \frac{a}{n} \quad (\text{A.6})$$

gesetzt. A.5 geht über in:

$$\frac{2D_a n^2}{a^2 \left( i - \frac{3}{2} - \left( i + \frac{1}{2} \right) \right)} \left[ \frac{C_{i-1} - C_{i+1}}{i - \frac{1}{2}} + \left( \frac{C_i - C_{i-1}}{i - \frac{1}{2} - \left( i - \frac{3}{2} \right)} - \frac{C_{i+1} - C_i}{i + \frac{1}{2} - \left( i - \frac{1}{2} \right)} \right) \right] \quad (\text{A.7})$$

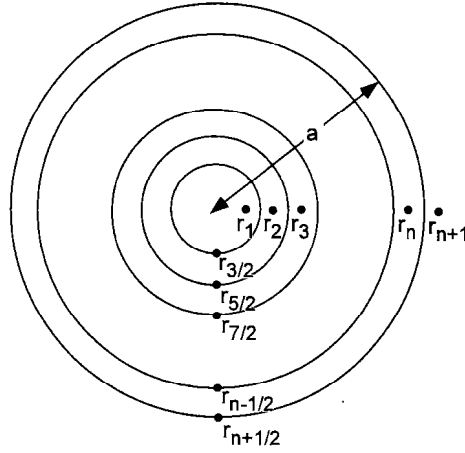


Abbildung A.1: Diskretisierungsschema der Sphären,  $r$  beschreibt die radialen Knoten. Hier wird eine äquidistante Diskretisierung gezeigt.

$$= -\frac{2D_a n^2}{a^2} \left[ \frac{C_{i-1} - C_{i+1}}{i - \frac{1}{2}} + (C_i - C_{i-1} - (C_{i+1} - C_i)) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{2D_a n^2}{a^2} \left[ \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{i - \frac{1}{2}} + C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1} \right] \quad (\text{A.9})$$

Für die innere Randbedingung (Kugelmittelpunkt) wird angenommen, dass der Gradient der Konzentration verschwindet:

$$\left. \frac{\partial C_{im}}{\partial r} \right|_0 = 0 \quad (\text{A.10})$$

Somit wird die rechte Seite von Gleichung A.1 für  $i=1$  zu:

$$D_a \cdot \frac{1}{r_{1+\frac{1}{2}} - r_{1-\frac{1}{2}}} \cdot \frac{C_1 - C_2}{r_1 - r_2} \quad (\text{A.11})$$

und mit Gleichung A.4 und A.6 zu:

$$\frac{D_a n^2}{a^2} (C_2 - C_1) \quad (\text{A.12})$$

Weiterhin muss noch Gleichung 3.31 diskretisiert werden. Hier wird die Gewichtung der Konzentrationen mit den tatsächlichen Volumina der Diskretisierungsschalen benutzt. Einsetzen der Diskretisierungsvorschrift (Gleichung A.4 und A.6) in Gleichung 3.31 führt zur Verletzung der Massenerhaltung, da bei diesem Vorgehen  $\sum_{i=0}^n V_i \neq V$ . Gleichung 3.31 führt zu:

$$C_{im} = \frac{1}{V_{ges}} \sum_{i=0}^n V_i \cdot C_i \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{1}{a^3} \sum_{i=0}^n \left( r_{i+\frac{1}{2}}^3 - r_{i-\frac{1}{2}}^3 \right) \cdot C_i \quad (\text{A.14})$$

mit Gleichung A.4 und A.6 folgt:

$$C_{im} = \frac{1}{n^3} \sum_{i=0}^n \left( i^3 - (i-1)^3 \right) \cdot C_i \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{1}{n^3} \sum_{i=0}^n \left( 3i^2 - 3i + 1 \right) \cdot C_i \quad (\text{A.16})$$

Entsprechend berechnen sich die zu einer Schale  $i$  gehörigen Porositäten  $\theta_i$  zu:

$$\theta_i = \frac{1}{n^3} (3i^2 - 3i + 1) \quad (\text{A.17})$$

## Anhang B

# Aufbau- und Wartungsanleitung

Zum Neuaufbau des Zählers muss eine aufwendige Justierungsprozedur durchgeführt werden. Im späteren Betrieb reicht eine einfache Eichung mit Feinjustierung aus. Verstopft die Durchflussküvette, muss diese ausgebaut und gereinigt werden: Hierbei wird keine Nacheichung notwendig. Als regelmässige Wartung fallen folgende Arbeiten an: Je nach Wassergüte muss der Filter im Probenstrom gewechselt werden, normalerweise reicht ein Wechsel pro Tag aus. Der Filter im Mantelstrom sollte einmal pro Woche gewechselt werden. Ebenfalls einmal pro Woche ist eine Geräteeichung zu empfehlen. Nach etwa 400 Betriebsstunden ist die Doppelkolbenpumpe zu reinigen und neu zu fetten.

### B.1 Justierung

Eine volle Justierung ist normalerweise nur beim Neuaufbau des Zählers notwendig. Folgende Schritte sind auszuführen:

1. Erstes Nutzen einer Durchflusszelle: Kontrolle, ob der laminare Strom gewährleistet ist, indem als Probenstrom dunkle Tinte genutzt wird und der Probenstrom unter einem Binokularmikroskop beobachtet wird [Niehren, 1994]. Anschliessende intensive Reinigung der benutzten Küvette.
2. Montage: Durchflusszelle, Laser, Umlenkspiegel, Fokussierlinse mit x-y-Verschiebung, Anregungsfilter.
3. Luft in Durchflusskanal pumpen.
4. Laserstrahl grob auf Durchflusskanal richten, Fokussierlinse in etwa 80 mm Abstand vom Durchflusskanal schieben.
5. Ausmessen der Breite des Laserstrahls mit Hilfe der Beugungsfiguren des vorwärtsgestreuten Lichts: Trifft der Laserstrahl die Ränder des Durchflusskanals entstehen eindeutige Beugungsmuster. Die Breite des Laserstrahls ergibt sich aus der Breite des Durchflusskanals ( $250\text{ }\mu\text{m}$ ) abzüglich des Verschiebewegs des Laserstrahls zwischen den Rändern des Durchflusskanals ohne Auftreten der Beugungsmuster. Der Abstand der Sammellinse vom Durchflusskanal muss nun so eingestellt werden, dass der Laser den Durchflusskanal mit einer Breite von  $100\text{ }\mu\text{m}$  durchleuchtet.
6. Montage: Asphärische Sammellinse ( $\sim 15\text{ mm}$  Abstand von Durchflusskanal) mit z-Verschiebung

7. Einrichten der Sammellinse zum Parallelisieren des Streulichts: Ausrichten des Laserstrahls auf den zur Sammellinse gerichteten Rand des Durchflusskanals (Maximale Helligkeit des Streulichts) mittels x-Verschiebung der Fokussierlinse. Beobachten des Streulichts auf weit entfernter Wand. Einstellen der z-Verschiebung der Sammellinse (gleichzeitiges Feineinstellen der x-Verschiebung der Fokussierlinse), bis scharfes Abbild des Durchflusskanals auf der Wand zu sehen ist.
8. Montage: Avalanchediode mit x-y-Verschiebung und weissem Fokussierring (Angabe der z-Position der lichtempfindlichen Fläche), achromatische Fokussierlinse mit z-Verschiebung ( $\sim 31$  mm Abstand von weissem Fokussierring auf Avalanchediode).
9. Verschieben der Avalanchediode bis Abbild des Durchflusskanals auf dem Fokussierring senkrecht über der lichtaktiven Fläche sichtbar. Scharf stellen des Abbildes mittels der z-Verschiebung des Achromaten, Kontrolle mittels Lupe und Abmessen der Breite des Abbildes.
10. x-Verschiebung der Fokussierlinse im Anregungsstrahlengang bis ein sehr heller Punkt (Rand des Durchflusskanals) auf dem Fokussierring sichtbar. y-Verschiebung (und feine x-Verschiebung) der Avalanchediode bis heller Reflex des Lichtpunktes auf der aktiven Fläche erscheint. x-Verschiebung der Avalanchediode um halbe Breite des Abbildes ( $\sim 250 \mu\text{m}$ ).
11. Einsetzen des Interferenzfilters in den Emissionsstrahlengang. Abschirmen des Emissionsstrahlengangs vor Streulicht und Vielfachreflexen mittels schwarzer Abdeckung.
12. Einleiten von Eichsuspension und Kontrolle, ob Partikel sichtbar sind, mittels Datenaufnahmesoftware im  $50 \mu\text{s}$ -Aufnahmemodus, d.h. Darstellung der Anzahl gemessener Photonen mit Zeitauflösung entsprechend der Integrationszeit des Zählers.
13. Eichprozedur

## B.2 Eichprozedur

Eine Eichung des Geräts ist normalerweise im Wochentakt sinnvoll. Ausserdem muss der Zähler nach Transport oder Umbau neu geeicht werden. Als Umbau zählt nicht das Austauschen der Durchflussküvette, wenn der Sockel der Durchflusszelle unverändert bleibt. Solange:

$$\text{Partikelkonzentration} \ll \frac{\text{Auslesefrequenz(8-bit Zähler)}}{\text{Probenstrom}} \quad (\text{B.1})$$

reicht eine Bestimmung der Detektionseffizienz aus, da die Linearität des Gerätes schon aufgrund der Messtechnik gegeben ist [Mayer, 1996]. Zur Eichung wird eine Eichsuspension (20000 Partikel/ml) gemessen. Folgende drei Schritte sind durchzuführen und gegebenenfalls zu iterieren:

1. Einstellung der Datenaufnahmesoftware auf Zählung der gemessenen Photonen mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde und Maximieren der Zählrate durch Variation der y-Position der Avalanchediode.

2. Einstellung der Datenaufnahmesoftware auf Zählung der Mikrosphären mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden. Maximierung der Zählrate durch Variation der x-Position der Fokussierlinse im Anregungsstrahlengang (sehr sensitiv).
3. Einstellung der Datenaufnahmesoftware auf Zählung der Mikrosphären mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden. Maximierung der Zählrate durch Variation der x-Position der Avalanchediode.

Üblicherweise erreicht man Detektionseffizienzen zwischen 60%-80%. Maximal wurden 90% gemessen.

### B.3 Filterwechsel

Die Filter werden mit einem Stanzeisen aus einer Rolle Polypropylenfilter, 30  $\mu\text{m}$ , Millipore AG (Volketswil, Schweiz) ausgestanzt. Der Filter im Mantelstrom hat einen Durchmesser von 22 mm, im Probenstrom 12 mm. Nun werden die Filter in Swinnex Filterhalter, Millipore AG (Volketswil, Schweiz) eingesetzt. Diese müssen genügend vorgespült werden, damit alle ablösbaren Kleinstteilchen beseitigt sind und die Durchflussküvette nicht verstopfen. Nun können beide Filter gegen die alten Filter ausgetauscht werden.

### B.4 intensive Reinigung

Zur intensiven Reinigung des Systems müssen alle Filter gewechselt werden. Des weiteren wird die Durchflussküvette mehrere Tage in konzentrierte Schwefelsäure eingelegt. Nachdem die Küvette intensiv mit Wasser abgespült wurde, kann sie wieder in die Durchfluszelle eingesetzt werden. Nun wird noch eine Systemspülung vorgenommen.

### B.5 Systemspülung

Eine Systemspülung ist immer zu empfehlen, nachdem Partikelkonzentrationen gemessen wurden, die wesentlich grösser waren als die erwarteten Konzentrationen der folgenden Messung. Ausserdem kann solch eine Spülung durch Schmutz im System notwendig werden. Dies gilt vor allem, wenn Farbstoffe in das System gelangt sind. Eine Systemspülung besteht aus drei Arbeitsschritten:

1. Durchspülen von 100 ml 2%-iger Deconnex 11-Lösung, Merck AG (Dietikon, Schweiz) durch Probe und Mantelstrom. Deconnex 11 ist ein universeller alkalischer Reiniger, der hauptsächlich Farbstoffreste durch Ablösen und Ausbleichen beseitigt.
2. Durchspülen von 100 ml 2%-iger Schwefelsäure durch Probe und Mantelstrom zur Entfernung restlicher Mikrosphären.
3. Nachspülen von 100 ml Wasser.

Je nach Anforderung an die Sensitivität des Gerätes kann die Intensität der Spülung durch wiederholtes Ausführen der Schritte angepasst werden. Manchmal reichen auch kürzere Spülzeiten.



# Literaturverzeichnis

- [Backhus et al., 1993] Backhus, D. A., Ryan, J.N., Groher, D.M., MacFarlane, J.K. und Gschwend, P.M., *Sampling Colloids and Colloid-Associated Contaminants in Ground Water*, Ground Water, **31**, 466-479, 1993
- [Bales et al., 1997] Bales, R.C., Li, S., Yeh, T.-C.J., Lenczewski, M.E. und Gerba, C.P., *Bacteriophage and microsphere transport in saturated porous media: Forced-gradient experiments at Borden, Ontario*, WWR, **33**, 639-648, 1997
- [Bosshard, 1978] Bosshard, W., *Physikalische Eigenschaften von Böden in der Schweiz*, Band 1, Professur für Bodenphysik, ETH-Zürich, 1978
- [Carvalho Dill und Müller, 1992] Carvalho Dill, A., Müller, I., *Comparative results of structure analyses in the porous aquifer testsite Wilerwald (BE, Switzerland) with very low frequency geophysics: VLF-R, VLF-EM*, in *Tracer Hydrology*, Editoren: Hötzl, H. und Werner, A., Balkema, Rotterdam, 1992
- [Carvalho Dill, 1993] Carvalho Dill, A., *Spatial variability in porous aquifer properties*, Doktorarbeit, Fakultät der Wissenschaften, Universität Nèuchâtel, Schweiz, 1993
- [Coats und Smith, 1964] Coats, K.H. und Smith, B.D., *Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media*, Society Petroleum Eng. J., **4**, 73-84, 1964
- [Corapcioglu und Haridas, 1984] Corapcioglu, M.Y. und Haridas, A., *Transport and fate of microorganisms in porous media: A theoretical investigation*, J. Cont. Hydrol., **72**, 149-169, 1994
- [Corapcioglu und Haridas, 1985] Corapcioglu, M.Y. und Haridas, A., *Microbial transport in soils and groundwater: A numerical model*, Advances in Water Resources, **8**, 188-200, 1985
- [Corapcioglu und Jiang, 1993] Corapcioglu, M.Y. und Jiang, S., *Colloid-Facilitated Groundwater Contaminant Transport*, WRR, **29**, 2215-2226, 1993
- [Cox et al., 1968] Cox, R.G., Zia, I.Y.Z. und Mason, S.G., *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 7, 1968
- [Darcy, 1856] Darcy, H., *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris, 1856
- [Degueudre, 1990] Degueudre, C., *Grimsel colloid exercise*, report for CEC, EUR 12660, 1990

- [Degueldre, 1994] Degueldre, C.A., *Colloid Properties in Groundwaters from Crystalline Formations*, PSI-Bericht, **94-21**, 1994
- [Dieulin, 1982] Dieulin, A., *Filtration de colloïdes d'actinides par une colonne de sable argileux*, Europäische Kommission, Zentrum der Wissenschaften, LHM/RD/82/23, 1982
- [Elimelech und O'Melia, 1990] Elimelech, M. und O'Melia, C.R., *Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media*, Environ. Sci. Technol., **24**, 1528-1536, 1990
- [Elimelech et al., 1995] Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. und Williams, R., *Particle Deposition & Aggregation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995
- [von Engelhardt, 1960] Engelhardt, W. von, *Der Porenraum der Sedimente*, Band 2, Springer Verlag, Berlin, 1960
- [Everett, 1992] Everett, D., *Grundzüge der Kolloidwissenschaften*, Steinkopff Verlag, Düsseldorf, 1992
- [Feke et al., 1984] Feke, D.L. et al., *A formulation of the short-range repulsion between spherical colloidal particles*, J. Phys. Chem., **88**, 5735-5739, 1984
- [Foerster, 1951] Foerster, Th., *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951
- [Gelhar, 1993] Gelhar, L.W., *Stochastic Subsurface Hydrology*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, 1993
- [Gierke et al., 1990] Gierke, J.S., Hutzler, N.J. und Crittenden, J.C., *Modeling the Movement of Volatile Organic Chemicals in Columns of Unsaturated Soils*, WRR, **26**, 1529-1547, 1990
- [Gounaris et al., 1993] Gounaris, V., Anderson, P.R. und Holson, T.M., *Characteristics and Environmental Significance of Colloids in Landfill Leachate*, Environ.Sci.Technol., **27**, 1381-1387, 1993
- [Grahame, 1947] Grahame, D.C., *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*, Chem. Rev., **41**, 441-501, 1947
- [Grolimund et al., 1996] Grolimund, D. et al., *Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study*, Environ. Sci. Technol., **30**, 3118-3123, 1996
- [Gschwend et al., 1990] Gschwend, P.M. et al., *Mobilisation of colloids in groundwater due to infiltration of water at a coal ash disposal site*, J. Cont. Hydrol., **6**, 307-320, 1990
- [Hadi et al., 1997] Hadi, S., Leibundgut, Ch., Friedrich, K. und Moloszewski, P., *New fluorescent tracers*, in *Tracer Hydrology 97*, Editor: Kranjc, A., Balkema, Rotterdam, 1997
- [Hamaker, 1937] Hamaker, H.C., *The London-van der Waals attraction between spherical particles*, Physica, **4**, 1058-1072, 1937

- [Happel, 1958] Happel, J., *Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles.*, Am. Inst. Chem. Eng. J., **4**, 8-35, 1958
- [Harvey et al., 1989] Harvey, R.W., George, L.H., Smith, R.L. und LeBlanc, D.R., *Transport of Fluorescent Microsphere and Indigenous Bacteria Through a Sandy Aquifer: Results of Natural- and Forced-Gradient Tracer Experiments*, Environ. Sci. Technol., **23**, 51-56, 1989
- [Harvey und Garabedian, 1991] Harvey, R.W. und Garabedian, S.P., *Use of Colloid Filtration Theory in Modeling Movement of Bacteria through a Contaminated Sandy Aquifer*, Environ. Sci. Technol., **25**, 178-185, 1991
- [Herzer et al., 1990] Herzer, J., Kohane, B. und Kobus, H., *Programmdokumentation CHEMFLO*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Deutschland, Nr. 89/34 (HG118), 1990
- [Herzig et al., 1970] Herzig, J.P., Leclerc, D.M. und Legoff, P., *Flow of Suspensions through Porous Media - Application to deep filtration*, Flow through Porous Media Symposium, Industr. and Eng. Chem. J., **62**, 1970
- [Hodges und LaMer, 1948] Hodges, H.J. und LaMer, V.K., J. Am. Chem. Soc., **70**, 724, 1948
- [Hubbert, 1956] Hubbert, M.K., *Darcy law and the field equation of flow of underground fluids*, Trans. Am. Inst. Min. Metal. Eng., **107**, 222-239, 1956
- [Hunter, 1981] Hunter, R.J., *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, 1981
- [Käss, 1966] Käss, W., *Kalisalz als Markierstoff zur Verfolgung unterirdischer Gewässer*, Kali und Steinsalz, **7**, Glückauf, Essen, 1966
- [Käss, 1992] Käss, W., *Geohydrologische Markierungstechnik*, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 9, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1992
- [Kennedy et al., 1998] Kennedy, K., Mueller, I. und Schurch, M., *Documented contaminant transport - Tracer use to reduce uncertainty and improve model prediction*, EGS-Nice, April 1998
- [Kinzelbach, 1992] Kinzelbach, W., *Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser*, Oldenbourg Verlag, München, 1992
- [Knop, 1878] Knop, A., *Über die hydrographischen Beziehungen zwischen der Donau und der Aachquelle im badischen Oberlande*, N. Jb Miner., Stuttgart, 1878
- [Knorr und Muselmann, 1940] Knorr, M. und Muselmann, R., *Lotrechte Infiltration und Filtration in der Bedeutung für die Schutzzonenfrage*, Arch. Hyg. u. Bakteriologie, **123**, München-Berlin, 1940
- [Koch und Flühler, 1993] Koch, S. und Flühler, H., *Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow-interruption method*, J. Contam. Hydrol., **14**, 1993

- [van der Lee et al., 1993] van der Lee, J., de Marsily, G. und Ledoux, E., *Are colloids important for transport rate assessment of radionuclides? A microscopic modeling approach*, in *High Level Radioactive Waste Management*, Am. Nuclear Soc. Inc., Proceedings der 4. internationalen Konferenz, 646-652, Las Vegas, Nevada, 1993
- [Lindquist und Enfield, 1994] Lindquist, R. und Enfield, C.G., *A kinetic model for cell density dependent bacterial transport in porous media*, WRR., **30**, 3291-3299, 1994
- [Mayr, 1953] Mayr, A., *Blütenpollen und pflanzliche Sporen als Mittel zur Untersuchung von Quellen und Karstwässern*, Anzeiger d. österr. Akad. Wiss., Mathem.-naturwiss. Klasse, **90**, Springer, Wien, 1953
- [Mayer, 1996] Mayer, M., *Transport von festen und gelösten Tracern in glasgefüllten Säulen*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Deutschland, 1996
- [Maier, 1998] Maier, B., *Verhalten kolloidaler und gelöster Markierstoffe in heterogenen Medien: Anwendung des numerischen Modells CoTrans auf Säulenexperimente*, Diplomarbeit, Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft, ETH-Zürich, Schweiz, 1998
- [McCalou et al., 1994] McCalou, D.R., Bales, R.C. und McCarthy, J.F., *Use of short-pulse experiments to study bacteria transport through porous media*, J. Cont. Hydrol, **15**, 1-14, 1994
- [McCarthy und Degueldre, 1993] McCarthy, J.F. und Degueldre, C., in *Environmental Particles*, Editoren: Buffle J. und van Leeuwen H.P., Lewis Publishers, London, Kapitel 6, 1993
- [McKay et al., 1993] McKay, L.D., Gillham, R. W., und Cherry, J.A., *Field Experiments in a Fractured Clay Till 2. Solute and Colloid Transport*, WRR, **29**, 3879-3890, 1993
- [McLeod et al., 1988] McLeod, F. A., Lappin-Scott, H. M. und Costerton, J. W. Appl. Environ. Microbiol., **54**, 1365-1372, 1988
- [Metzger et al., 1996] Metzger, D., Kinzelbach, H. und Kinzelbach, W., *Effective dispersion of a solute cloud in a chemically heterogeneous porous medium: Comparison of two ensemble-averaging procedures*, WRR., **16**, 3311-3319, 1996
- [Molecular Probes, 1993] Molecular Probes, Inc., *Working with Fluospheres*, Technische Anleitung, 1993
- [Niehren, 1994] Niehren, S., *Aufbau eines All-Solid-State Fluss-Zytometers zur Detektion fluoreszenzmarkierter Partikeltracer in der Hydrogeologie*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994
- [Niehren et al., 1995] Niehren, S., Seeger, S., Wolfrum, J. und Kinzelbach, W., *An All-Solid-State Flow Cytometer for Counting Fluorescent Microspheres*, Anal. Chem., **67**, 2666-2671, 1995
- [Niehren und Kinzelbach, 1998] Niehren, S. und Kinzelbach, W., *Artificial Colloid Tracer Tests: Development of a compact On-line Microsphere Counter and Application to Soil-Column Experiments*, accepted for special issue MIGRATION'97 J. Cont. Hydrol, 1998

- [Oswald, 1994] Oswald, S., *Transport im doppelporösen Medium*, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994
- [Parker und Valocchi, 1986] Parker, J.C. und Valocchi, A.J., *Constraints on the Validity of Equilibrium and First-Order Kinetic Transport Models in Structured Soil*, WRR, **22**, 399-407, 1986
- [Pfuhl, 1897] Pfuhl, E., *Über die Verschleppung von Bakterien durch das Grundwasser*, Z. Hygiene u. Infektionskrankheiten, **25**, Veit & Comp., Leipzig, 1897
- [Rao et al., 1979] Rao, P.S.C., Davidson, J.M., Jessup, R.E. und Selim, H.M., *Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils*, Soil Sci. Am. J., **43**, 22-28, 1979
- [Rao et al., 1980a] Rao, P.S.C., Jessup, R.E., Rolston, D.E., Davidson, J.M. und Kilcrease, D.P., *Experimental and Mathematical Description of Nonadsorbed Solute Transfer by Diffusion in Spherical Aggregates*, Soil Sci. Soc. Am. J., **44**, 684-688, 1980
- [Rao et al., 1980b] Rao, P.S.C., Rolston, D.E., Jessup, R.E. und Davidson, J.M., *Solute Transport in Aggregated Porous Media: Theoretical and Experimental Evaluation*, Soil Sci. Soc. Am. J., **44**, 1139-1146, 1980
- [Renard und de Marsily, 1997] Renard, Ph. und de Marsily, G., *Calculating equivalent permeability: a review*, Advances in Water Resources, **20**, 253-278, 1997
- [Rohnen et al., 1992] Ronen, D. et al., *Characterization of Suspended Particles Collected in Groundwater Under Natural Gradient Flow Conditions*, WRR, **28**, 1279-1291, 1992
- [Ruckenstein und Prieve, 1973] Ruckenstein, E. und Prieve, D.C., *Rate of deposition of Brownian particles under the action of London and double-layer forces*, J. Chem. Soc. Faraday Trans II, **69**, 1522-1536
- [Ryan und Elimelech, 1996] Ryan, J.N. und Elimelech, M., *Colloid Surfaces A.: Physico-chem. Eng. Aspects*, **107**, 1-56, 1996
- [Schaufelberger, 1929] Schaufelberger, P., *Geologische und hydrogeologische Verhältnisse zwischen der Donauversickerung und der Aachquelle*, Mitt. bad. geol. Landesanstalt, **X(2)**, Freiburg i. Br., Herder, 1929
- [Schlichting, 1955] Schlichting, H., 1955, *Boundary Layer Theory*, Mc Graw-Hill Book Co. Inc., New York, 1955
- [Schlichting und Gersten, 1997] Schlichting, H. und Gersten, K., *Grenzschicht-Theorie*, Springer, Heidelberg, 1997
- [Schnegg und Doerfliger, 1997] Schnegg, P.-A. und Doerfliger, N., *An inexpensive flow-through field fluorometer*, Proceedings 6th Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media, la Chaux-de-Fonds, Schweiz, 1997
- [Shapiro, 1995] Shapiro, H.M., *Practical Flow Cytometry*, Wiley-Liss, New York, 1995
- [Small, 1974] Small, H., *Hydrodynamic Chromatography*, J. Colloid Interface Sci., **48**, 147-161, 1974

- [Smith und Degueudre, 1993] Smith, P.A. und Degueudre, C., *Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media*, J. Contam. Hydrol., **13**, 143-166, 1993
- [Spielman und Friedlander, 1974] Spielman, L.A. und Friedlander, S.K., *Role of electrical double layer in particle deposition by convective diffusion*, J. Colloid Interface Sci., **46**, 22-31, 1974
- [Stauffer, 1977] Stauffer, F., *Einfluss der kapillaren Zone auf instationäre Drainagevorgänge*, R13-17, Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft, ETH-Zürich, 1977
- [Stumm, 1992] Stumm, W., *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley, New York, 1992
- [Sudicky, 1986] Sudicky, E.A., *A natural gradient experiment on solute transport in a sandy aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process*, WRR, **16**, 2069-2082, 1986
- [Tan, 1994] Tan, Y. et al., *Transport of bacteria in an aquifer sand: Experiments and model simulations*, WRR, **30**, 3243-3252, 1994
- [Tien, 1989] Tien, C., *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols*, Butterworth Publishers, Stoneham, Massachusetts, 1989
- [Valocchi, 1985] Valocchi, A.J., *Validity of the Local Equilibrium Assumption for Modeling Sorbing Solute Transport Through Homogeneous Soils*
- [Wilson, 1986] Wilson, J.T.; Leach, L.E.; Henson, M. und Jones, J. N. *Ground Water Monit. Rev.*, **6**, 56-64, 1986
- [Wimpenny et al., 1972] Wimpenny, J.W.T., Cotton, N. und Statham, M., *Microbes as tracers of water movement*, Water Res., **6**, 1972
- [Yao et al., 1971] Yao, K.-M., Habibian, T. und O'Melia, C.R., *Water and Waste Water Filtration*, Environ. Sci. Technol., **5**, 1105-1112, 1971
- [Zarrin und Dovinchi, 1985] Zarrin, F. und Dovinchi, N.J., *Sub-Picoliter Detection with the Sheath Flow Cuvette*, Anal. Chem., **57**, 2690-2692, 1985

# Danksagung

Dies ist wohl das schwierigste Kapitel dieser Arbeit. Trotzdem möchte ich versuchen den wichtigsten Menschen, die zur zumindest teilweisen Realisation einer faszinierenden Idee beigetragen haben, zu danken.

Zuerst sei Wolfgang Kinzelbach, meinem „Doktorvater“ recht herzlicher Dank ausgesprochen, nicht nur für seine Idee einen Mikrosphärenzähler zu entwickeln, sondern auch für seine umfassende Unterstützung. Diese Unterstützung zeigte sich natürlich nicht nur finanziell, immerhin war ich jahrelang sein „teuerster Doktorand“, sondern auch in seiner fachlichen Kompetenz und Diskussionsbereitschaft.

Starten durfte ich die Entwicklung des Mikrosphärenzählers als Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie in Heidelberg. Ohne das Know-How der Fluoreszenzspezialisten in Stefan Seegers Arbeitsgruppe wäre der technische Teil der Arbeit nie zu schaffen gewesen. Obwohl nun schon wieder vier Jahre vergangen sind, herzlichen Dank.

Mit den ersten Säulenexperimenten quälte sich im Institut für Umweltphysik Malte Mayer, den ich heute zu meinen besten Freunden zähle. Dir sei für den Aufbau der Säulen und das Beheben vieler Probleme gedankt. Alle im Experiment möglichen Fehler selbst machen zu müssen, ist doch sehr mühsam. Einige wenige hast du mir doch abgenommen. In den Vorläufer von *CoTrans* führten mich Hartmut Frenzel und Wolfgang Schäfer mit aller dazugehörigen Geduld ein. Sie halfen mir, mich im Buchstabendschungel namens Quellcode zurechtzufinden.

Anschliessend „entführte“ mich Wolfgang Kinzelbach in die Schweiz. Hier lernte ich Keith Kennedy und Imré Müller kennen, so dass das Feldexperiment Wiler nicht ohne mich und meine Mikrosphären stattfand. Keith, thank's a lot, for the beautiful time in Wiler and Kappelen, thank's for the introduction to field work and your generous cooperation in all situations. Imré, merci beaucoup, vous attendiez les premiers microsphères avec autant de nervosité que moi-même.

Natürlich darf Beat Maier nicht vergessen werden, der die Sandstein-Quarzsand-Experimente modellierte. Doch auch mit dieser Aufgabe konnte ich ihn nicht abschrecken und er beginnt gerade mit seiner eigenen Doktorarbeit. Dank auch Sascha Oswald, dem Spezialist für alles Doppelporöse, Carsten Schwarz, der auch die übelsten Unix-Kisten knackt, Harald Kunstmann oder auch Mister Levenberg-Marquardt, Kai für die mittlerweile immer funktionierende Kaffeemaschine, ...

Obligatorisch sei nochmal den Korrektoren des Manuskripts, Wolfgang Schäfer, Beat Maier und Xaver Studerus gedankt.

Trotz Doktorat war es mir vergönnt eine Familie mit mittlerweile 3 Kindern zu gründen. Diese, mein sicherlich wichtigster Schatz, gab mir jegliche seelische und moralische Unterstützung, die mir in den nicht zu vermeidenden „Tiefs“ eine grosse Hilfe war.