



**Schriftenreihe**

**Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt**

Heft  
**21**

---

**Ralph Schöpke, Martin Gast, Manja Walko, Ralf Regel,  
Roland Koch, Konrad Thürmer**

Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur  
Untergrundssulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer  
Bergbaurevier

**Cottbus 2011**

---

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-28-6

Herausgeber: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus  
Siemens-Halske-Ring 8  
03046 Cottbus  
Tel.: 0049-355-69-4302  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: [wassertechnik@tu-cottbus.de](mailto:wassertechnik@tu-cottbus.de)

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des  
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus,  
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus

Cottbus 2010

ISBN 3-934294-28-6

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	2
2.1	Charakterisierung der Bergbauversauerung (AMD).....	2
2.1.1	Neutralisationspotenzial als Aciditätsmaß .....	2
2.1.2	Beschreibung von Reaktionen in AMD und Kippengrundwasserleitern .....	2
2.1.3	Beschaffenheitsverteilungen in Kippengrundwasserleitern .....	3
2.1.4	Methoden zur analytische Erfassung bergbaubedingter Versauerungsprozesse .....	4
2.2	In-situ Sanierungsverfahren für bergbauversauerte Grundwässer .....	6
2.2.1	Klassifizierung von Behandlungsverfahren.....	6
2.2.2	Ausbildung diffuser Untergrundreaktoren .....	7
2.2.3	Eintrag von Stoffen in den Grundwasserstrom .....	7
2.3	Biochemische Sulfatreduktion zur Aciditätsbindung .....	9
2.3.1	Bruttoreaktionen der Sulfatreduktion .....	9
2.3.2	Substratbedarf und Reaktionsstöchiometrie .....	10
2.3.3	Sulfatreduzierende Bakterien (SRB) .....	10
2.3.4	RedOx-Milieu .....	11
2.3.5	Isotopensignatur der Sulfatreduktion.....	12
2.3.6	Modellbeschreibung der Reaktionskinetik .....	12
2.4	Charakterisierung des Reaktionsraumes .....	14
2.4.1	Makroskopische Beschreibung eines Reaktors.....	14
2.4.2	Bilanzierung der Stoffströme über integrale Outputfunktionen.....	16
2.4.3	Longitudinale Dispersion.....	18
2.4.4	Stoffbilanzen in der Stromröhre .....	18
2.4.5	Transportmodellierung über eine Rührstufenkaskade (mixed cell) .....	19
2.5	Hydraulische Beschreibung des Reaktionsraumes .....	21
2.5.1	Kenngrößen des Porensystems .....	21

2.5.2	Hydraulischer Widerstand von Lockergesteinsschüttungen (kf) .....	22
2.5.3	Mineraleinlagerungen und -umbildungen im Poresystem.....	24
2.5.4	Modellierung der Grundwasserströmung.....	27
2.6	Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenlösung.....	27
2.6.1	Zusammenfassung des Mehrphasensystems zum Porengel .....	27
2.6.2	Formulierung der Sättigung von Mineralphasengleichgewichten.....	28
2.6.3	Gelöste und ausgefallene Sulfide .....	29
2.6.4	Sorptions- und Kationenaustauschprozesse am Porengel .....	31
2.6.5	Wechselwirkung gelöster organischer Stoffe mit dem Porengel .....	34
2.7	Bewertung des behandelten Grundwassers .....	38
2.7.1	Bewertungskriterien.....	38
2.7.2	Eutrophierende Stoffe .....	39
2.7.3	Sauerstoffzehrung .....	39
2.7.4	Sulfidschwefel als Metabolit.....	39
2.7.5	Organische Reststoffe und Metabolite .....	39
3	Standortverhältnisse und Versuchsanlagen.....	40
3.1	Ausgangssituation .....	40
3.2	Geologie und lokale Grundwasserströmungsverhältnisse.....	41
3.3	Bemessung der Versuchsanlagen.....	42
3.3.1	Konzeption.....	42
3.3.2	Eintrag von Substrat in einen Grundwasserstrom .....	43
3.3.3	Bemessung des Substrateintrages .....	44
3.3.4	Gewählte Eintragstechnologie .....	45
3.3.5	Oberirdische Infiltrationsanlagen.....	46
3.3.6	Substrate und Hilfsstoffe.....	48
3.3.7	Das Untersuchungsgebiet im Abstrom.....	48
3.3.8	Monitoring und Analytik .....	51
3.4	Versuchsdurchführung .....	53

---

 Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier
 

---

3.4.1	Vorgaben .....	53
3.4.2	Versuchsablauf .....	54
4	Erkundungsergebnisse zur Hydrogeologie und -chemie des Versuchsgebietes .....	55
4.1	Struktur und Zusammensetzung der Lockergesteinsmatrix .....	55
4.1.1	Überblick .....	55
4.1.2	Verteilung des Feinkornanteils .....	57
4.1.3	Mineralogische und elektronenmikroskopische Untersuchungen .....	58
4.2	Hydraulische Durchlässigkeiten (kf-Werte) .....	63
4.2.1	Vergleich von Berechnungsverfahren aus Kornverteilungskurven .....	63
4.2.2	Auswertung von Pumpversuchen .....	64
4.3	Ergebnisse zur Geochemie .....	65
4.3.1	Wasserlösliche säurebildende Stoffe an der Lockergesteinsmatrix .....	65
4.3.2	Mobilisierungsvermögen von Huminstoffen aus dem Porengel .....	69
4.3.3	Übertragung der Kationenaustauschkapazitäten auf das Sandmodell .....	70
4.3.4	Prüfung des Untersuchungsgebietes auf Schwermetallbelastung .....	71
4.3.5	Sulfatreduzierende Mikroorganismen .....	72
4.3.6	Geoelektrik nach Hoth et al. (2010) .....	72
5	Randbedingungen für die Versuchsbewertung .....	73
5.1	Betrieb der Infiltrationsanlagen .....	73
5.2	Grundwasserstandsentwicklung .....	74
5.3	Bewertungsschwerpunkte .....	76
5.4	Anstrombeschaffenheit .....	77
5.4.1	Messstellen des Grundwasseranstroms .....	77
5.4.2	Beschaffenheitsveränderungen während des Versuchsbetriebes im Zulaufbereich .....	78
5.4.3	Ermittlung repräsentativer Zustrombeschaffenheiten über Bilanzierung .....	81
5.4.4	Folgerungen .....	83
5.5	Hydrochemische Eigenschaften des Grundwassers .....	84
5.5.1	Bildung von gelösten anorganischen Komplexen .....	84

---

5.5.2	Statistische Auswertung von Mineralsättigungen .....	86
5.5.3	Mikrobiologie und Isotopensignaturen .....	87
6	Beschaffenheitsentwicklungen im Reaktionsraum .....	88
6.1	Entwicklung im Hauptstrom (Längsprofil).....	88
6.1.1	Entwicklung und Verlauf der Sanierungsreaktionen am MKP1 .....	88
6.1.2	Informationen aus der Dosierpanne VTag = 700 d.....	91
6.1.3	Beschaffenheitslängsschnitte entlang des Hauptstromes .....	92
6.1.4	Numerische Auswertung von Konzentrationsganglinien über die Fliesszeit.....	95
6.2	Sulfid als Indikator für den beginnenden Infiltrateinfluss.....	97
6.2.1	Indikatoreigenschaften von Sulfidschwefel .....	97
6.2.2	Sulfidschwefel im Hauptstrom .....	97
6.2.3	Sulfidschwefel im Querprofil .....	98
6.2.4	Numerische Auswertung des Sulfidschwefels im Versuchsgebiet .....	99
6.3	Beschaffenheitsveränderungen im Querprofil .....	102
6.3.1	pH-Wert und Aluminium als Indikatoren natürlicher Versauerungsprozesse.....	102
6.3.2	Neutralisationspotenzial NP.....	104
6.3.3	Organische Parameter E254 und DOC, sowie Produkt TIC .....	105
6.4	Zusammenfassung der Zeitverschiebungen .....	106
6.5	Zusammenfassung des hydrochemischen Backgrounds .....	107
6.5.1	Definition und Bestimmung des hydrochemischen Backgrounds .....	107
6.5.2	Backgroundkonzentrationen .....	108
6.5.3	Tiefenprofile der Beschaffenheit abseits vom Hauptstrom.....	110
7	Hydrochemische Wirkungen des Sanierungsverfahrens.....	112
7.1	Stoffumsätze des Versuchsbetriebes .....	112
7.1.1	Formulierung repräsentativer Szenarien .....	112
7.1.2	Stoffumsätze im Regelbetrieb (Szenarien 7 und 8).....	114
7.2	Aciditätsstatistik.....	115
7.3	Veränderungen im organischen Stoffkomplex durch die Untergrundbehandlung.....	117

---

 Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier
 

---

7.3.1	Wasserwerksrelevante Stoffe.....	117
7.3.2	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes.....	119
7.3.3	Zusammenfassende Bewertung von organischer Grundlast und Metaboliten .....	127
7.4	Eisensulfidfällung und gelöster Sulfidschwefel.....	127
7.4.1	Formulierung des IPFeS für die regionale Grundwasserbeschaffenheit.....	127
7.4.2	Beobachtung von Eisensulfidübersättigungen .....	128
7.4.3	Bewertung von Messunsicherheiten bei der Berechnung der Sulfidsättigungen .....	130
7.4.4	Beobachtung von partikulärem Sulfidschwefel .....	131
7.4.5	Partikel im geförderten Umwälzwasser .....	131
7.4.6	Statistik des Auftretens hoher Sulfidschwefelkonzentrationen.....	132
8	Strömungsmodellierungen.....	134
8.1	Modellierungen mit Modflow.....	134
8.1.1	Modellierungen von Hoth et al. (2010) .....	134
8.1.2	Modellierungen von Welten & Walko (2010) .....	135
8.2	Vereinfachte Modellierung mit EXCEL.....	136
8.2.1	Modellansatz.....	136
8.2.2	Modellkalibrierung .....	137
8.2.3	Ergebnisse.....	139
8.3	Folgerungen aus der Strömungsmodellierung .....	140
8.4	Dimensionen des Reaktors im Versuchsbetrieb .....	140
9	Beschaffenheitsmodellierung.....	141
9.1	Modellansatz.....	141
9.1.1	Anwendung.....	141
9.1.2	Modellzelle .....	142
9.1.3	Fliessstrecke .....	143
9.1.4	Wasserbeschaffenheiten für den unteren Reaktionsraum .....	143
9.1.5	Berechnung Durchlässigkeitsminderung durch Mineralfällungen.....	144
9.2	Modellkalibrierung für den unteren Reaktionsraum .....	145

---

9.2.1	Reaktionssystem .....	145
9.2.2	Anpassung des Porengels (S226, S230).....	148
9.2.3	Einfluss der Porenraumverblockung durch Reaktionsprodukte auf die hydraulische Durchlässigkeit .....	152
9.2.4	Vergleich der optimierten Modellvariante mit den Konzentrationsverläufen der gesamten Fliessstrecke.....	154
9.2.5	Fällungsprodukte .....	156
9.3	Orientierende Modellierung des oberen Reaktionsraum zur Erklärung der abweichenden Beschaffenheitsentwicklung .....	157
9.3.1	Problembeschreibung.....	157
9.3.2	Modellierungsvarianten .....	157
9.3.3	Ergebnisse von Szenarienrechnungen.....	158
9.4	Berechnung von Sanierungsszenarien für den unteren Reaktionsraum .....	160
9.4.1	Definition von Szenarien .....	160
9.4.2	Vergleich unterschiedlicher Infiltrations- und Pausenzeiten.....	162
9.4.3	Dosierstöchiometrie .....	165
9.4.4	Einfluss der Fliessstreckenheterogenität (Dispersivität) .....	166
9.4.5	Formulierung von Bedingungen für die Minimierung der Sulfidschwefelbildung unter Berücksichtigung der Versuchsdaten.....	167
9.4.6	Einfluss von Sauerstoffeintrag bei der Infiltration .....	170
9.4.7	Fällprodukte auf der Fliessstrecke und hydraulische Durchlässigkeitsminderung (kf-Wert).....	171
9.5	Übertragung der Modellierungsergebnisse auf die Fliesszeiten.....	172
9.5.1	Vergleich der modellierten Fliesszeiten mit den Versuchsergebnissen .....	172
9.5.2	Konstruktion eines Fliessbildes .....	173
10	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	175
10.1	Versuchsbetrieb .....	175
10.2	Wirkung des Verfahrens .....	175
10.3	Strömungsverhältnisse und Fliesszeiten im Versuchsbetrieb .....	176
10.4	Vergleich der hydraulischen Parameter der Versuchsanlage mit den Vorgaben .....	177
10.5	Risikobewertung des abströmenden sanierten Wassers .....	177

---

Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier

10.6	Gesamteinschätzung .....	178
11	Literaturverzeichnis .....	179
12	Abbildungsverzeichnis .....	183
13	Tabellenverzeichnis .....	191

## Bearbeiterteam

PD Dr. rer. nat. habil. R. Schöpke <sup>1)</sup>	Redaktion
Dr.-Ing. Martin Gast <sup>2) 3)</sup>	Projektleiter
Dipl.-Ing. Manja Walko <sup>2)</sup>	Bearbeiter
Dipl. Geol. (FH) Ralf Regel <sup>1)</sup>	Bearbeiter
Professor Dr. Ing. habil. R. Koch <sup>1)</sup>	Projektleitung
Dr.-Ing. Konrad Thürmer <sup>1)</sup>	Projektleitung

<sup>1)</sup> BTU, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau

<sup>2)</sup> Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB)

<sup>3)</sup> LUG Engineering GmbH (Geschäftsführer ab 01.05.2011)

## 1 Einleitung

Im Lausitzer Braunkohlenrevier entsteht derzeit die größte technogene Seenplatte in Europa (prognostizierte Gesamtwasserfläche 14 000 ha, LUCKNER et al. 2003). Die Wasserbeschaffenheit der vorhandenen und noch entstehenden Tagebauseen wird häufig durch die Oxidation der im ursprünglichen Deckgebirge enthaltenen Eisensulfide negativ beeinflusst. Niedrige pH-Werte und hohe Eisen- und Sulfatkonzentrationen schränken eine wasserwirtschaftliche Nutzung der Seen stark ein. Es kann davon ausgegangen werden, dass die bestehenden, regionalen Nutzungsziele für die sich füllenden Tagebauseen nur durch gezielte Maßnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität erreicht werden können.

Neben der Fremdwasserflutung sind derzeit verschiedene Konzepte zur Neutralisation der sauren Seewasserkörper in der Diskussion oder in der Erprobung. Ein Novum stellt dabei die Dimension der abzupuffernden Säureäquivalente dar. Auch bei erfolgreicher Neutralisierung mittels Inlake-Verfahren bleiben die Säureeinträge durch den Grundwasserzustrom langfristig bestehen, wodurch nachsorgende Maßnahmen zur Sicherung der nachhaltigen Wirksamkeit der Seewasserbehandlung notwendig werden.

Eine alternative bzw. ergänzende Sanierungsstrategie zur Flutung bzw. zu den Inlake-Verfahren stellt die Behandlung des Grundwassers dar, welches den Tagebauseen zuströmt. Hierbei gilt es insbesondere die hohen Eisen- und Sulfatfrachten zu minimieren. Ein viel versprechender und daher in unterschiedlichen Untersuchungen verfolgter Ansatz ist die technische Beeinflussung der mikrobiell katalysierten Sulfatreduktion. Mit dem Ziel, die Eisen- und Sulfatfrachten durch Fällung von Sulfiden im Kippenkörper zu fixieren, stellt dieser biogeochemische Prozess die Umkehr der Sulfid-Oxidation dar.

Im Auftrag der Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbauverwaltungsgesellschaft mbH (LMBV) führte das Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB Projektleitung), gemeinsam mit dem Lehrstuhl für Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus (BTUC) einen Pilotversuch zur Düseninjektion von organischem Substrat zur in-situ Grundwassersanierung von schwefelsaurem Wasser am Standort Skadodamm durch.

Ziel der Sanierung ist, durch Fällung von Sulfiden die Eisen- und Sulfatfrachten im Grundwasser des Kippenkörpers zu reduzieren. Damit soll der langfristig anhaltende Zustrom versauernd wirkenden Grundwassers zu den Tagebauseen in ausgewählten Bereichen behandelt werden.

Das Pilot-Demonstrationsvorhaben stellt die Kombination verschiedener wissenschaftlich entwickelter Verfahrensansätze und deren Überführung in einen größeren Maßstab dar. Das zur Sulfatreduktion erforderliche Substrat wurde dabei mittels Düsensauginfiltration der Fa. Wils in den Grundwasserstrom eingebracht.

Ziel des Pilotvorhabens war die Erprobung eines Verfahrens zur Sanierung von sauren und schwefelbelasteten Grundwasserkörpern. Damit kann der langfristig anhaltende Zustrom versauernd wirkenden Grundwassers zu den Tagebauseen in ausgewählten Bereichen begrenzt werden. Dies stellt eine Ergänzung der Flutung sowie von Inlake-Verfahren zur Verbesserung der Gewässerqualität dar, gemäß EU-WRRL, WHG und der LWG.

Die Versuchsergebnisse wurden in zwei Berichten dokumentiert, dem:

- Abschlussbericht mit einer anwenderorientierten Zusammenfassung des Versuchsverlaufes und der Übertragung der Ergebnisse auf einen neuen Standort.

und dem

- Wissenschaftlichen Abschlussbericht mit der ausführlichen Dokumentation und Interpretation des Versuchsverlaufes. Die standortbedingten Abweichungen vom Versuchskonzept werden darin begründet, sowie neue Methoden zur Datenauswertung und Maßstabsübertragung entwickelt und angewendet.

Der vorliegende Bericht geht aus dem wissenschaftlichen Abschlussbericht hervor, der um den umfangreichen Anlagenteil und Detailinformationen für den Auftraggeber gekürzt wurde. Kostenrechnungen gehören nicht dazu.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Charakterisierung der Bergbauversauerung (AMD)

#### 2.1.1 Neutralisationspotenzial als Aciditätsmaß

Während der bergbaulichen Tätigkeit (Tage- und Untertagebau) gelangen Oxidationsmittel in anoxische Gebirgsbereiche. Saure Grubenwässer (AMD = acid mine drainage) entstehen darauf hin bei der Oxidation von Sulfidmineralien, meist Eisendisulfid - Pyrit.

EVANGELOU (1995) definierte über das Aciditätskonzept für wässrige Medien das *Neutralisationspotenzial* NP nach Gl. (2-1).

$$NP = 2c_{CO_3} + c_{HCO_3} + c_{OH} - c_{HSO_4} - c_{H^+} - 2c_{Fe^{2+}} - 3c_{Fe^{3+}} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (2-1)$$

Nach Einsetzen der negativen Säurekapazität ( $K_{B4,3}$ ) vereinfacht sich Gl. (2-1) zu Gl. (2-2) (SCHÖPKE 1999).

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} \quad (2-2)$$

Da die zweiwertigen Eisen- und Manganionen, sowie Aluminium nicht mit der Säurekapazität  $K_{S4,3}$  erfasst werden, sind sie rechnerisch zu berücksichtigen. Fallweise sind weitere bis  $pH \approx 7$  hydrolysierende Schwermetalle, wie z. B. Zn, zu erfassen. Da in geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren in ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial nicht berücksichtigt werden, gilt Gl. (2-2) rechnerisch nicht exakt.

#### 2.1.2 Beschreibung von Reaktionen in AMD und Kippengrundwasserleitern

Diese potenzielle Säurekonzentration im Kippengrundwasser steht in Beziehung zum Sulfateintrag durch Pyritverwitterungsprodukte. Die verschiedenen säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese des Grundwassers bestimmen, lassen sich prinzipiell auch als eine Linearkombination der in Abb. 2-1 dargestellten Reaktionsvektoren veranschaulichen.

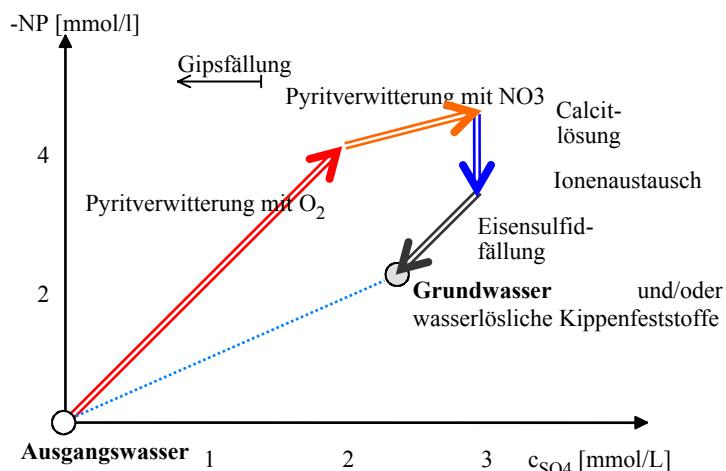


Abb. 2-1: Prinzipielle Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmem Ausgangswasser (Niederschlag) durch Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren (nach SCHÖPKE & PIETSCH 1999)

Durch Vergleich mit der potenziell vorhandenen Säure (-NP) lässt sich deren, durch die unterschiedlichen Pufferungsreaktionen abgebundener Anteil abschätzen.

$$PQ = \frac{-NP}{c_{SO_4}} \leq 2 \quad (2-3)$$

Dafür definierte SCHÖPKE (1999) den Pufferungsquotient  $PQ$ , der entsprechend der Pyritverwitterungsstöchiometrie unter Idealbedingungen maximal 2 beträgt.

Die Primärprodukte der Pyritoxidation reagieren mit Mineralien des Gebirgskörpers, wobei Pufferung, Minerallösungen bzw. Mineralumbildungen, u. a. nach Gl.(2-2) bis Gl.(2-9) ablaufen. Die Änderung des Neutralisationspotenzials bei diesen Reaktionen beschreibt  $\Delta_R NP$  [mol/mol].

Tab. 2-1: Zusammenstellung wichtiger Reaktionsgleichungen der Pyritverwitterung und von Folgereaktionen mit den jeweiligen  $\Delta_R NP$  [mol/mol]

Reaktion		$\Delta_R NP$	Gl.
$FeS_2 + 3,75O_2 + 3,5H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	-2	(2-4)	
$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	-2	(2-5)	
$FeS_2 + 7,5 H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 4H_2O$	-2	(2-1)	
$MeCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Me^{2+} + H_2O + CO_2 \quad Me=Ca^{2+}, Mg^{2+}, \dots$	2	(2-2)	
$Fe(OH)_3 + 3 H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$	0	(2-3)	
$Al(OH)_3 + 3 H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	0	(2-4)	
$Fe^{2+} + 0,25 O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0,5 H_2O$	0	(2-5)	
$Fe(OH)_3 + 2H^+ + 0,25 \{CH_2O\} \rightarrow Fe^{2+} + 0,25CO_2 + 2,5 H_2O$	0	(2-6)	
$FeCO_3 \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	0	(2-7)	
Montmorillonite-Ca $Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow 0,165Ca^{2+} + 2,33Al(OH)_4^- + 3,67H_4SiO_4 + 2H^+$	0,33	(2-8)	
Kaolinit $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$	0	(2-9)	

Es fällt auf, dass nur bei der Carbonatlösung Gl.(2-2) und der Verwitterung einiger Tonmineralen Gl.(2-8) ein Neutralisationseffekt auftritt. Alle anderen Reaktionen verhalten sich bezüglich der Acidität indifferent.

### 2.1.3 Beschaffenheitsverteilungen in Kippengrundwasserleitern

In Folge des Braunkohlebergbaus entstehen ebenfalls mit Pyritverwitterungsprodukten angereicherte AMD, die als hydrogencarbonatgepufferte Kippengrundwässer und pH-saure Tagebauseewässer vorliegen. Dabei lassen sich unabhängig von den jeweiligen geologischen Bedingungen für viele Standorte gemeinsame hydrochemische Zusammenhänge finden. Abb. 2-2 zeigt die Hydrochemischen Verhältnisse der Kippengrundwässer am Skadodamm nach SCHÖPKE et al. (2007). Das Kippengrundwasser wird durch infiltriertes Seewasser gebildet und strömt durch den Kippenteiler zu einem abstromig gelegenen Tagebausee. Im Liegenden ist in verkipptem Geschiebemergel gepuffertes Grundwasser (Mergel) eingeschlossen.

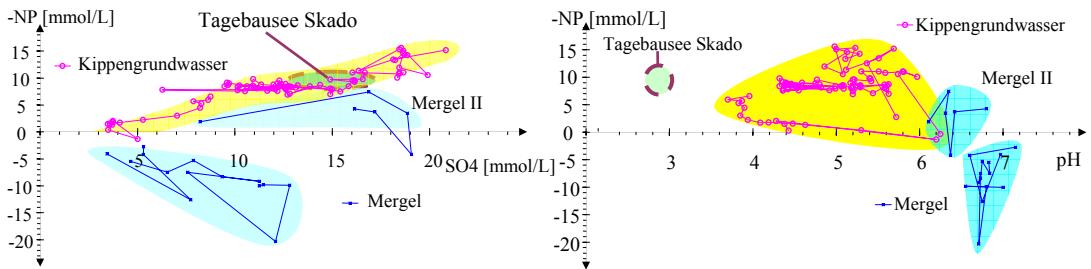


Abb. 2-2: Darstellung der AMD bezüglich der Pufferung (links), dem Aciditäts-pH-Verhältnisses (rechts). Messreihen sind durch Linien verbunden)

Acidität (-NP) und Sulfatkonzentration stehen in einem zeitlich weitgehend stabilem linearen Zusammenhang, der sich entsprechend Gl. (2-10) quantifizieren lässt:

$$NP = A + B \cdot c_{SO4} \quad (2-10)$$

Tab. 2-2 enthält die statistische Auswertung für untersuchte Standorte.

Tab. 2-2: Parameter für die linearen Regressionsgleichungen NP(SO<sub>4</sub>) an den ausgewählten Standorten des Lausitzer Braunkohlereviers

AMD	A	B	R <sup>2</sup>	Quelle
Tagebausee Leknica Pl	4,10	-1,45	0,9648	KOCH (2008)
Grundwasser Skadodamm	0,22	-0,68	0,7897	SCHÖPKE et al. (2007)
Südlicher Grundwasserzustrom zum Senftenberger See	0,50	-0,41	0,9072	KOCH et al. (2006)

Im Mittel unterscheiden sich Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration von Tagebausee und Kippengrundwasser nicht signifikant. Beim Übergang vom Seewasser zum Kippengrundwasser steigt der pH-Wert unter reduktiver Lösung von Eisenhydroxid und Bildung eines schwachen Hydrogencarbonatpuffers (Abb. 2-2 rechts).

## 2.1.4 Methoden zur analytische Erfassung bergbaubedingter Versauerungsprozesse

Zur hydrochemischen Erkundung des Kippengrundwasserleiters wurden die bereits von SCHÖPKE et al. (2001) entwickelten Methoden eingesetzt. Neben der bei Belüftung maximal freisetzbaren Säure wird dabei die Pufferkapazität der Materialien ermittelt.

Dabei wird die Oxidation des Sulfid-Schwefels (Disulfide, Monosulfide und elementarer Schwefel) im Batch-Ansatz mit Wasserstoffperoxid nach u.a. Gl. (2-1) vollständig durchgeführt. Durch Lösung von Eisen- und Aluminiumhydroxiden und durch Bildung von Hydrogensulfat wird nur im sauren Milieu Säure gebunden, die aber entsprechend Gl. (2-2) im Neutralisationspotenzial mit berücksichtigt ist.

Mit Wasserstoffperoxid zusätzlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidierte Kohlenstoffverbindungen wirken sich nicht auf das Neutralisationspotenzial der Probe aus. Die bei niedrigen pH-Werten gelösten Eisen(III)- und Hydrogensulfationen werden bei der Titration der negativen Säurekapazität (K<sub>S4,3</sub>) mit erfasst. Calcium- und Magnesiumcarbonate wirken dagegen puffernd, ebenso wie Protonen, die irreversibel (pH < 4,3) gegen Alkali- und Erdalkaliionen ausgetauscht werden. In ungepufferten Systemen bleibt dagegen das Säure/Sulfat-Verhältnis erhalten.

### ➤ Orientierungsbatchversuch:

20g Probenmaterial (frisch) werden mit 200 ml deionisiertem Wasser 2 h (z.B. in Jodzahlkölbchen o. ä.) geschüttelt.

---

 Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion
 

---

Nach kurzer Sedimentation werden aus der überstehenden Lösung bestimmt:

- o elektrische Leitfähigkeit,
- o pH-Wert.

Auswertung von Probenserien, z. B. als Tiefenprofile.

➤ Orientierender Oxidationstest

Anschließend werden 20 mL Wasserstoffperoxidlösung (ca. 30%) zugegeben, geschüttelt und nach 2 bis 3 Tagen Standzeit wieder

- o pH und
- o elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Aus der Veränderung dieser Parameter ist bereits auf den Gehalt versauernder Bestandteile zu schließen.

➤ Quantitativer Oxidationstest

Alle noch hydrogencarbonatgepufferten Proben (pH >4,3) des orientierenden Oxidationstests enthalten keine messbaren säurebildenden Stoffe und werden verworfen. Die sauren Proben werden weiterbehandelt.

Nach Verkochen des überschüssigen Wasserstoffperoxides wird die abgekühlte überstehende Lösung abdekantiert und filtriert, wobei der Rückstand mehrfach mit deionisiertem Wasser nachgespült wird.

Die Lösungen werden vereinigt und deren Volumen bestimmt, bzw. sie werden auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und aus einem aliquoten Teil die Basenkapazität  $K_{B4,3}$  (Titriator oder manuell) bestimmt. Gelöstes Eisen(II) und Mangan(II) sind nach der Oxidation nicht existent und die säurebildenden Ionen Eisen(III) sowie Hydrogensulfat werden bei der Titration der Basenkapazität  $K_{B4,3}$  mit erfasst. Nur das nach der Titration bei pH=4,3 noch gelöste Aluminium ist für die Berechnung des Neutralisationspotenzials nach Gl. (2-2) zu bestimmen.

Aus dem gleichen Probenmaterial wird der Gesamtschwefelgehalt, ggf. Pyritschwefel zusätzlich, bestimmt. Die bestimmten Konzentrationen werden auf die Probemasse bezogen [mmol/kg].

$$K_{S4,3} = \frac{V_{ges}}{m_{Pr}} K_{B4,3} \text{ [mmol/kg]} \quad (2-11)$$

Bei der Angabe der Aluminiumkonzentration ist ggf. die Verdünnung durch die Titration der Basenkapazität mit zu berücksichtigen.

$$c_{Al} = \frac{V_{ges}}{m_{Pr}} \cdot \frac{V_{tit} + V_{OH}}{V_{tit}} \cdot c_{Al} \text{ (Lsg. nach der Titration)} \quad (2-12)$$

mit

- $V_{ges}$  = Gesamtvolumen von Oxidationslösung und Spülwässern
- $V_{tit}$  = zur Titration verwendetes Volumen
- $V_{OH}$  = Verbrauch an Maßlösung
- $m_{Pr}$  = Probemasse (0,020 kg)
- $K_{B4,3}$  = titrierter Basenverbrauch [mmol/L] aus der Gesamtlösung oder einem aliquoten Teil

Das Neutralisationspotenzial der oxidierten Probe wird nach Gl.(2-2) berechnet, wobei die Konzentrationen von Eisen(II) und Mangan Null zu setzen sind. Anzumerken ist, dass die gemessene

Aluminiumkonzentration nur für die Berechnung des Neutralisationspotenzials bestimmt worden ist und keine Aussagen zum Aluminiumgehalt o. ä. der Probe zulässt.

Aus der Differenz der entsprechend der Schwefelkonzentration freigesetzten Protonen und dem gemessenen Neutralisationspotenzial lässt sich der Gehalt puffernder Stoffe nach Gl. (2-13) ableiten.

Das Neutralisationspotenzial ist auch auf die wasserlöslichen Kippensandfeststoffe übertragbar. Solange kein Gips ausgefallen oder gelöst worden ist, entspricht der Sulfatgehalt dem verwitterten Sulfidschwefel.

Die maximal aus Kippensanden durch Pyritoxidation freisetzbare Säuremenge wird mittels eines einfachen titrimetrischen Oxidationstest nach SCHÖPKE et al. (2002) bestimmt. Dabei werden die verwitterbaren Bestandteile mit Wasserstoffperoxid oxidiert. Die freigesetzte Säure wird teilweise durch Bodenmineralien abgepuffert. Durch Bilanzierung der maximal durch Verwitterung freisetzbaren Säure (worst case) mit der aus dem Gesamtschwefel theoretisch berechneten Säure, lässt sich das Säurepuffervermögen der jeweiligen Probe bestimmen.

Die Differenz zwischen der nach dem Schwefelgehalt zu erwartenden Säure und dem gemessenen negativen Neutralisationspotenzial entspricht deshalb dem Puffervermögen des Feststoffes unter den Analysenbedingungen.

$$\text{Puffdiff} = 2 \cdot w(S_{\text{ges}}) + NP = (2 - PQ) \cdot w(S_{\text{ges}}) \quad (2-13)$$

mit

$Puffdiff$  = Pufferungsdifferenz des Materials [mmol/kg]

$w(S_{\text{ges}})$  = Gesamtschwefelgehalt [mmol/kg]

Bei der natürlichen Pyritoxidation wird nur ein Teil dieser Pufferungsdifferenz wirksam. Eine halbquantitative Bewertung des worst case erlaubt bereits die Messung von pH und der elektrischen Leitfähigkeit in der oxidierten Probe.

## 2.2 In-situ Sanierungsverfahren für bergbauversauerete Grundwässer

### 2.2.1 Klassifizierung von Behandlungsverfahren

Die Sanierung bergbauversauerter Wässer kann entsprechend der Verfahrensweise mit Altlasten klassifiziert werden, wobei zu unterscheiden ist in:

- Herdbehandlung: Behandlung des Stoffeintrages, meist in konzentrierter Form,
- Pfadbehandlung: Behandlung des vom Herd abströmenden Wassers, meist in verdünnter Form und
- end of pipe-Behandlung: Behandlung des ablaufenden Wassers.

Die Behandlung kann im Grundwasserleiter (in-situ) oder extern (ex-situ) erfolgen (Tab. 2-3).

Tab. 2-3: Klassifizierung von Behandlungsverfahren von AMD

	Herdbehandlung	Pfadbehandlung	end of pipe-Behandlung
ex-situ	pump and treat Bodenaushub Hydraulische Barrieren	Grubenwasserreinigung u. U. kombiniert mit pump and treat	Grubenwasserreinigung, darunter Passive Behandlungsverfahren vor Einleitung in die Vorflut, Seeneutralisation (-kalkung)
in-situ	Immobilisierung, Einkapselung, Dichtwände Abbau	Reaktive Barrieren einschl. funnel and gate-Verfahren Diffuse Untergrundreaktoren pump and treat mit Untertagereaktoren	Seeinterne Verfahren, schwimmende Bioreaktoren, ...

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Weiterhin wird von der Art des Eingriffes zwischen naturnahen (Natural Attenuation) und technischen Eingriffen unterschieden, die in verschiedenen Übergangsformen (Monitored bis Enhanced Natural Attenuation ...pump and treat) eingesetzt werden.

Das hier eingesetzte Verfahren zur Behandlung eines potenziell sauren Kippengrundwasserstromes kann der Pfadbehandlung über Enhanced Natural Attenuation mit Ausbildung eines diffusen in-situ Untergrundreaktors zugeordnet werden.

### 2.2.2 Ausbildung diffuser Untergrundreaktoren

Diffuse Reaktoren entwickeln sich im Grundwasserabstrom nach Zugabe von Reagenzien (in-situ) und lassen sich wegen der inhomogenen Beschaffenheit des GWL und dessen ebenfalls inhomogenen Durchströmung räumlich und zeitlich nicht scharf abgrenzen. Die Reagenzien können in eine Reaktive Wand eingearbeitet oder flüssig in den Grundwasserstrom eingemischt werden (Pkt.2.2.3).

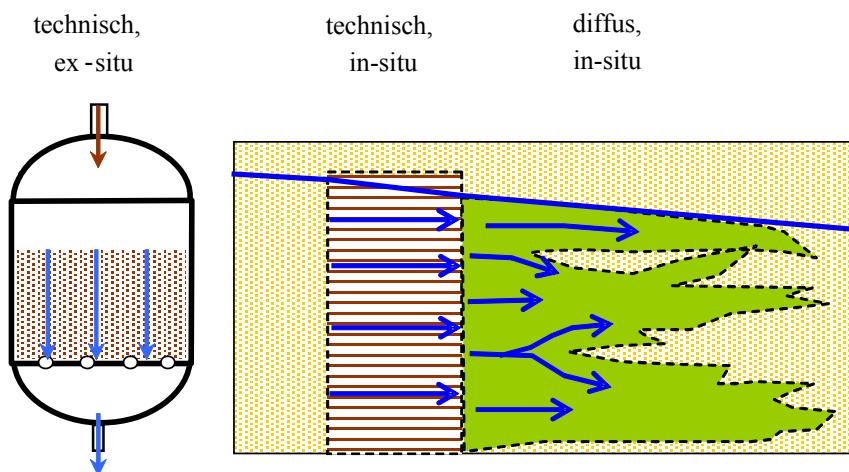


Abb. 2-3: Technischer Filter und in-situ-Reaktor (Passive Reaktive Wand) mit nachfolgendem diffusen Untergrundreaktor in der Abstromfahne

Damit ist der zu sanierende Grundwasserleiter mit einem Filter vergleichbar, der den durchfließenden Grundwasserstrom behandelt. Die Unterschiede betreffen die Abgrenzung des Reaktionsraumes, die Fließgeschwindigkeiten bzw. Verweilzeiten und die (technische) Ausführung (Abb. 2-3).

### 2.2.3 Eintrag von Stoffen in den Grundwasserstrom

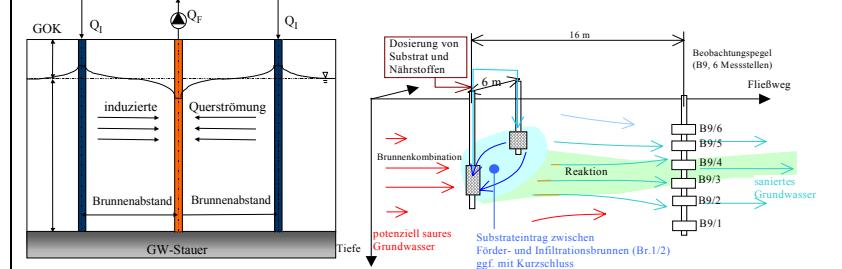
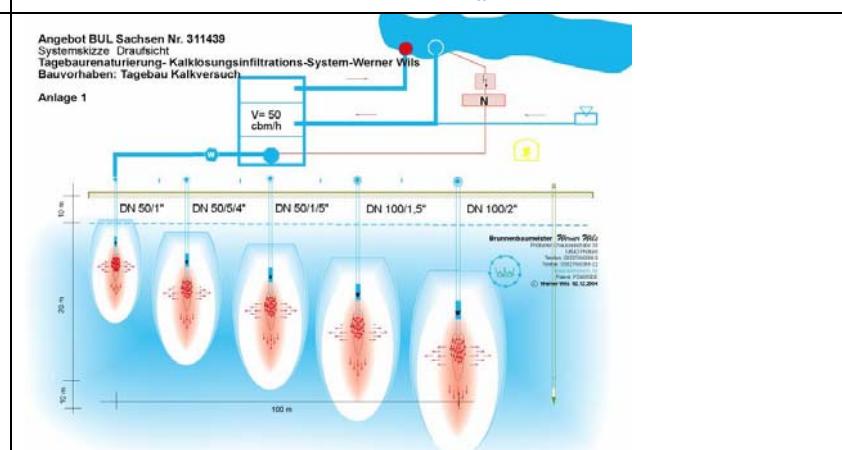
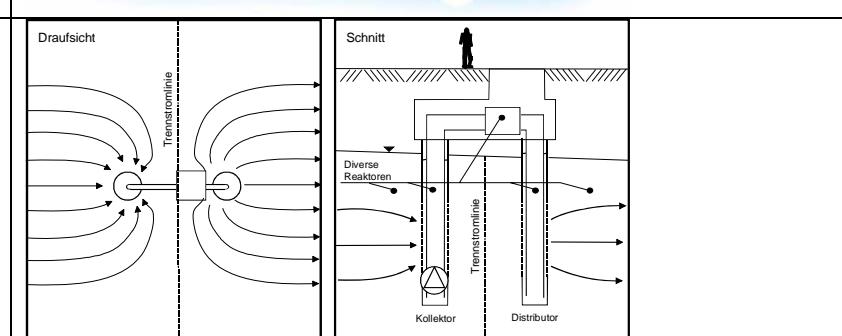
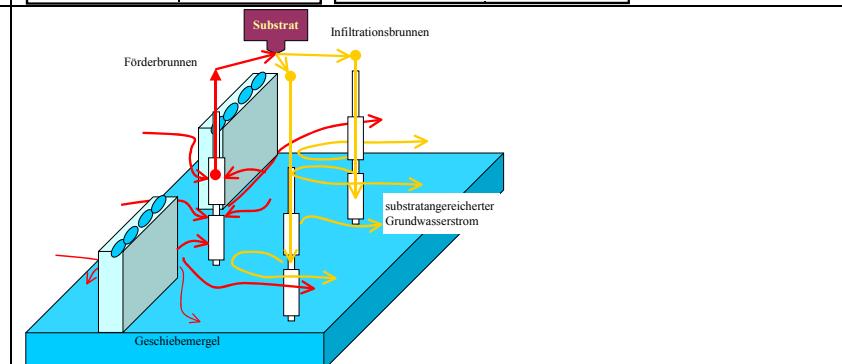
Mit den so genannten Reaktiven Wänden werden feste Stoffe in den Grundwasserstrom eingebracht, die sich langsam lösen oder Reaktionen auslösen. Neben dem dazu erforderlichen technischen Aufwand ist die Dosierung der Stoffe nicht steuerbar.

In Tab. 2-4 werden die möglichen Technologien zur Einmischung von flüssigen Stoffen in einen Grundwasserstrom zusammengestellt:

1. Beim Infilt-System (DE2005035150 2005) wird das Grundwasser zwischen Förder- und Infiltrationsbrunnen durch eine induzierte Querzirkulation intermittierend mit Substrat angereichert. In Form eines Zweibrunnensystems wurde das Verfahren von KOCH et al. (2006) am Senftenberger See entwickelt.
2. Beim Düsensaughverfahren (DSI) wird mit Substrat angereichertes Grundwasser über Infiltrationslanzen eingebracht. Im Unterschied zum Infilt-System (1) ist das Risiko von Kolmationen bei der Infiltration deutlich reduziert. Dadurch ist auch die Infiltration von partikelbefrachteten Flüssigkeiten in einen Porengrundwasserleiter möglich.

3. Das ADAG-System fasst anströmendes Grundwasser, behandelt es in Schachtrektoren und verteilt es zur Nachbehandlung wieder abstromig im Grundwasserleiter.
- 4 Kombination mit einem Funnel and Gate-System, bei dem ein breiter Grundwasserstrom auf einen schmalen Bereich (gate) fokussiert wird, in dem die Substratzugabe mittels Technologie (1) oder (3) erfolgt.

Tab. 2-4: Eintragstechnologien von Substrat in den Grundwasserstrom

1 Infilt-System nach DE2005035150 (2005)	
2 DSi-Verfahren nach DE102004017709 (2005)	
3 ADAG mit technischen Reaktoren nach LUCKNER et al. (2003)	
4 Kombination von 1) mit 2) in einem funnel and gate-System	

Zur Anwendung wurde die Kombination des Infilt-Systems mit Infiltrationslanzen statt Brunnen in dem vorhandenen funnel and gate-System gewählt. Das divergente Strömungsfeld abstromig vom gate sollte eine effektive Behandlung in einem breiten Strömungsabschnitt sichern.

## 2.3 Biochemische Sulfatreduktion zur Aciditätsbindung

### 2.3.1 Bruttoreaktionen der Sulfatreduktion

Sulfat dient den Mikroorganismen als Elektronenakzeptor. Als Elektronendonator dienen niedermolekulare organische Stoffe oder Wasserstoff. Autotrophe Sulfatreduzierer nutzen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, während Heterotrophe auf organische Substrate angewiesen sind. Höhermolekulare oder nicht direkt verwertbare organische Stoffe können über verschiedene mikrobielle Reaktionswege in die für die Sulfatreduktion verwertbaren Ausgangsstoffe und/oder Wasserstoff umgesetzt werden. Es ist nach der Substratzugabe mit der Bildung einer komplexen anaeroben Biozönose zu rechnen. Für die Be- trachtung der Sulfatreduktion als Verfahren genügt zunächst die Formulierung der Bruttoumsatz- gleichungen.

Das einfachste Substrat, das sulfatreduzierenden Bakterien (SRB) nutzen, ist Wasserstoff, der von anderen Anaerobiern auf verschiedenen Stoffwechselwegen gebildet werden kann.



Die Säurebindung durch Sulfatreduktion erfolgt unter Fällung fester Eisensulfide.

Mit Methanol beschreibt Gl. (2-15) die Bruttoreaktionen unter Bildung von Eisenmonosulfid aus gelöstem Eisen(II),



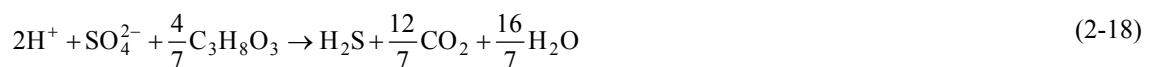
sowie Gl. (2-16) die Schwefelwasserstoffbildung unter Eisenmangel.



Die gleichen Reaktionen laufen mit Glycerin als Kohlenstoffquelle ab.



In der Literatur (zusammengefasst u. a. in PREUß 2004) ist der Einsatz weiterer Kohlenstoffquellen als Substrat beschrieben. Als Nebenreaktionen ist die reduktive Lösung von Eisenhydroxiden, die Fällung von elementarem Schwefel, bzw. von Polysulfiden und die Bildung von Schwefelwasserstoff zu betrachten. Die Bildung von Sulfidschwefel nach Gl. (2-18) stellt dabei die wichtigste zu beachtende Nebenreaktion dar.



Weiterhin ist auch die Reduktion nur bis zum elementaren Schwefel als mögliche Bruttoreaktion Gl.(2-19) zu berücksichtigen.



Bei den für die Desulfurikation erforderlichen Milieuverhältnissen konkurrieren häufig methanproduzierende Bakterien (MPB) um die verfügbaren Substrate. Die Wechselwirkungen bei diesem Prozess sind noch nicht vollständig geklärt. Auf den Verlauf der Konkurrenzbeziehung scheint das Verhältnis von Substrat zu Sulfat Einfluss zu nehmen (PREUß 2004).



Auch scheint das für Methanbildner nutzbare Spektrum an Energie- und Kohlenstoffquellen im Vergleich zu den Sulfatreduzierern stark eingeschränkt zu sein. In Symbiose mit wasserstoffproduzierenden Mikroorganismen können sehr unterschiedliche Substrate zur Sulfatreduktion und/oder zur Methanbildung, z.B. nach Gl. (2-20) (zit. in SCHÖPKE 2007), genutzt werden.

### 2.3.2 Substratbedarf und Reaktionsstöchiometrie

Über die in Tab. 2-5 angegebenen Stöchiometriekoeffizienten lässt sich der Substratbedarf für die Sulfatreduktion nach Gl. (2-21) berechnen.

$$c_{\text{Substrat}} = v_{O_2} \cdot \Delta c_{O_2} + v_{Fe3} \cdot \Delta c_{Fe3} + v_{Fe2} \cdot \Delta c_{Fe2} \quad (2-21)$$

Tab. 2-5: Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III) sowie Umrechnungsfaktor für die Angabe als BSB

Substrat		Faktor in BSB mol/mol	M g/mol	Stöchiometriekoeffizienten			
				v(O <sub>2</sub> )	v(Fe(III))	v(Fe(II))	v(H <sub>2</sub> S)
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	1,50	32	0,67	1,50	1,33	1,66
Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	3,50	92	3,5	0,64	0,57	0,71
BSB (theoretisch)	O <sub>2</sub>		32	1	2,25	2	

Die maximal mögliche Anhebung des Neutralisationspotenzials in Folge von Eisensulfidfällung berechnet sich nach Gl. (2-22).

$$\Delta NP_{\max} = 2 \cdot (c_{Fe2} + c_{Fe3}) \quad (2-22)$$

### 2.3.3 Sulfatreduzierende Bakterien (SRB)

Sulfatreduzierende Bakterien lassen sich über spezifische Kultivierungsverfahren im Grundwasserleiter oder mittels Methoden der molekularen Ökologie (T-RFLP-Technik), die auf der Identifizierung der ribosomalen RNA beruht, direkt aus dem Grundwasserstrom nachweisen (HOTH et al. 2010). Die Klassifizierung basiert meist auf Sequenzanalysen.

Von den bekannten substratreduzierenden Bakterien (SRB) wurden von HOTH et al. (2010) im Grundwasser der Versuchsanlage folgende drei Gruppen nachgewiesen:

- Desulfosporosinus
- Desulfobacterium und
- Dehalococcoides.

Desulfosporosinus sind sporenbildende Anaerobier. STACKEBRANDT (2003) beschrieben verschiedene Stämme, darunter auch Glycerinverwerter. RAMAMOORTHY et al. (2006) isolierten *Desulfosporosinus lacus* sp. nov. aus dem Sediment des Stechlinsees. Die meisten Stämme können auch autotroph Wasserstoff und CO<sub>2</sub> verwerten.

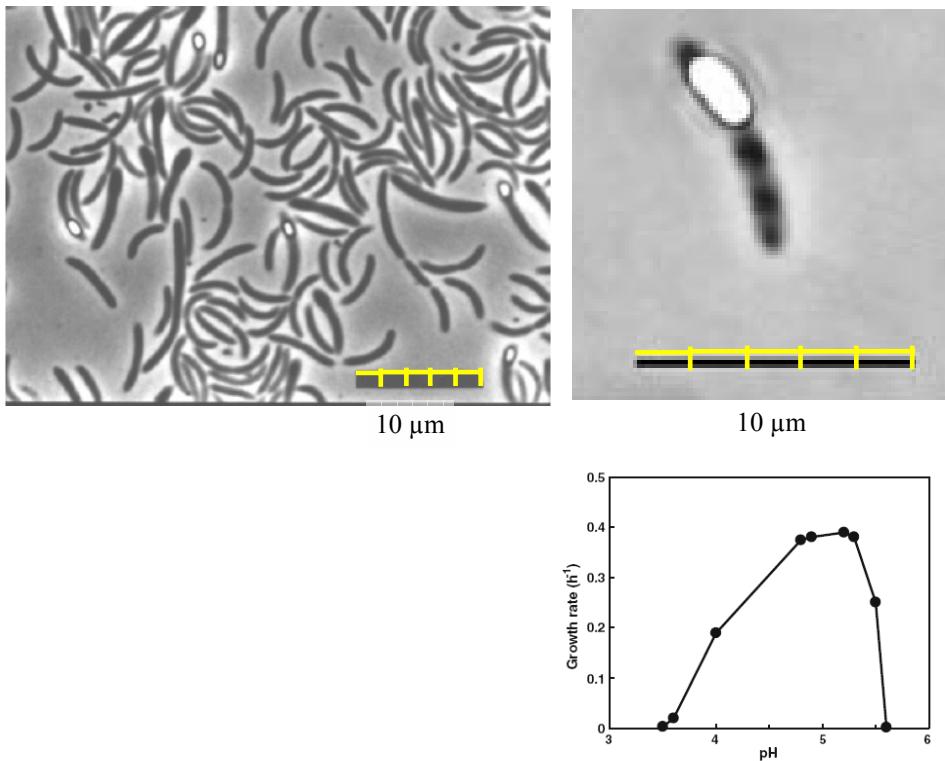


Fig. 2 Effect of pH on the specific growth rate of strain SJ4 (at 35°C). Final values were taken as the incubation pH

Abb. 2-4: Phasenkontrastaufnahmen nichtsporenbildenden *Desulfovibrio auripigmenti* (links, STACKEBRANDT 2003) und der einer sporenbildenden Zelllinie SJ4T von *Desulfovibrio acidiphilus* (rechts, DIDIER et al. 2010), sowie pH-Abhängigkeit der Wachstumsrate (unten)

DIDIER et al. (2010) ermittelten für *Desulfovibrio acidiphilus* auch kinetische Parameter, darunter für das pH-Optimum: pH=5,2 (Abb. 2-4). Die im Labor isolierten Zelllinien hatten ihr Temperaturoptimum meist über 25 °C. Die Zellabmessungen liegen im Bereich von 0,8 bis 1,0 µm Breite und 4 bis 7 µm Länge.

Desulfobakterien sind ebenfalls obligat anaerobe Sulfatreduzierer ohne Sporenbildung.

Dehalococcoides sind für reduktive Dehalogenierung von Chlorbenzolen, polychlorierten Dioxinen, polychlorierten Biphenylen und chlorierten Ethenen bekannt (ALISON et al. 2003). Im Zusammenspiel mit den eigentlichen Sulfatreduzierern können sie bei der Mitnutzung von Stoffen aus dem Huminkomplex (Cosubstrate) eine Rolle spielen.

### 2.3.4 RedOx-Milieu

Zur Messung des RedOx-Milieus wird das Redoxpotenzial gemessen und bezüglich der Standardwasserstoffelektrode  $E_H$  [mV] angegeben. Der Messwert ist pH-abhängig. Zur Charakterisierung der Redoxbedingungen eines Habitats von Mikroorganismen schlugen KÖHLER & VÖLSGEN (1998 KÖHLER & VÖLSGEN 1998) deshalb den pH-unabhängigen Parameter  $rH_2$ -Wert nach Gl. (2-23) vor:

$$rH_2 = \frac{E_H}{0,029V} + 2pH = 2pE + 2pH \quad (2-23)$$

Biochemische Redoxreaktionen laufen in der Regel innerhalb der in Tab. 2-6 angegebenen  $rH_2$ -Bereiche ab.

Tab. 2-6:  $rH_2$ -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLGEN (1998)

Prozess	Vertreter	$rH_2$ Bereich
Desulfurikation	<i>Desulfovibrio</i>	6 - 20
Denitrifikation	<i>Pseudomonas</i>	10 - 30
Fe-/Mn-Reduktion	<i>Pseudomonas, Alteromonas</i>	15 - 25
Fäulnis (Proteine)	<i>Clostridium</i>	0 - 5
Gärung (Kohlehydrate)	<i>Saccharomyces</i>	10 - 15
Methanogenese		-0,3 - 7

### 2.3.5 Isotopensignatur der Sulfatreduktion

Unter dem Isotopenverhältnis oder der Isotopensignatur eines chemischen Elements, versteht man die relative Häufigkeit der Isotope dieses Elements. Die Ergebnisse einer Isotopenmessung werden als Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen angegeben und als Delta-Werte ( $\delta$ ) gelistet. Alle Isotope werden als relativer Unterschied zu einem internationalen Standard gemessen und in Promille angegeben.

Bei Ablauf der mikrobiellen Sulfatreduktion kommt es zu einer Veränderung der isotopischen Zusammensetzung ( $S^{32}$ ,  $S^{34}$ ) des gelösten Sulfats. Das dann noch vorliegende gelöste Sulfat erhält in Abhängigkeit des Umfangs der Sulfatreduktion eine schwerere Signatur hinsichtlich seiner  $\delta^{34}S$  und  $\delta^{18}O$ -Werte ( $O^{16}$ ,  $O^{18}$ ).

Das Signal der  $\delta^{34}S$  und  $\delta^{18}O$ -Werte am Sulfat kann auch hin zu leichteren Signaturen überprägt werden, wenn z.B. andere Sulfatquellen (z. B. Nachlösung von Sekundärmineralen) relevant sind oder bestimmte Teilreaktionen der Sulfatreduktion limitiert werden.

### 2.3.6 Modellbeschreibung der Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatreduktion wird über den kinetischen Modellansatz von KOCH et al. (2006), modifiziert SCHÖPKE (2005) und veröffentlicht in SCHÖPKE (2010) beschrieben.

Die Reaktionen nach Gl.(2-16) und Gl. (2-17) werden durch Sulfatreduzierer katalysiert, deren Konzentration sich dabei (durch Vermehrung) erhöht. Die biochemische Substratverwertung löst außer der Sulfatreduktion weiterer Reaktionen aus, deren Ablauf sich im Einzelnen nicht determinieren lässt.

Die Glycerinverwertung (Substrat =  $C_3H_8O_3$ ) unter Biomassebildung beschreibt deshalb Gl. (2-24) stöchiometrisch.



Im Stöchiometriekoeffizient  $v_{\text{Bio}}=0,04$  ist der in der Biotechnologie übliche Ertragsfaktor enthalten.

Die Sulfatreduktion und alle anderen Folgereaktionen laufen anschließend entsprechend der jeweiligen thermodynamischen Randbedingungen ab. Die Methangärung als parallele Konkurrenzreaktion lässt sich mit diesem Ansatz nicht simulieren.

Die bakterielle Biomasse wird als an die Bodenmatrix fixiert betrachtet und kann deshalb als schwerlösliche Mineralphase beschrieben werden, die aus dem Reaktionsprodukt *Biomass* im stöchiometrischen Verhältnis mit den Nährstoffen  $NH_3$  und  $H_3PO_4$  kondensiert.

POULTON et al. (2002) geben für die Biomassezusammensetzungen (-formel) Gl.(2-25) an:



Unter Berücksichtigung von Gl.(2-24) bildet sich diese Mineralphase Biomasse nach Gl.(2-26).

$$\text{Biomasse} = \text{Biomass}(\text{CH}_2\text{O})_1(\text{NH}_3)_{0,16}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,008}$$

$$\text{Biomasse} = \text{Biomass} + \text{CH}_2\text{O} + 0,16\text{NH}_3 + 0,008\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \log K = -55 \quad (2-26)$$

Die bei der Modellanpassung festgelegte niedrige Gleichgewichtskonstante sorgt dafür, dass praktisch kein freies *Biomass* vorliegt und dadurch Gl.(2-24) und Gl.(2-26) miteinander gekoppelt ablaufen.

Das Absterben von Bakterien als Lyse beschreibt Gl.(2-27):

$$\text{Biomass} \rightarrow \{\text{nichts}\} \quad (2-27)$$

Das Mineral *Biomasse* wird in der Folge nach Gl.(2-26) aufgelöst, wobei die gebundenen Nährstoffe wieder freigesetzt werden.

Die Reaktionskinetik beruht allgemein auf dem Monod-Ansatz. Die Wachstumsreaktion ( $\mu$ ) und der Zerfall ( $b$ ) sind dabei Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration. Die Substrat-, Produkt- und Inhibitorkonzentrationen bilden weitere Terme. Die Reaktionskinetik für den Substratumsatz nach Gl.(2-24) beschreibt Gl.(2-28):

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot c_{\text{Biomasse}} \cdot f(\text{Temp}) \cdot f(\text{pH}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) \cdot f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) \cdot f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) \quad (2-28)$$

mit (SCHÖPKE 2007)

$$f(\text{Temp}) = e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Temperaturterm mit} \quad E_A = 23 \text{ kJ/mol} \quad (2-29)$$

$$f(\text{pH}) = 2^{-\left(\frac{4(\text{pH}-\text{pH}_o)(\text{pH}-\text{pH}_u)}{(\text{pH}_o-\text{pH}_u)^2}-1\right)} \quad \text{pH-Term mit} \quad \text{pH}_u = 4,0; \text{pH}_o = 6,5 \quad (2-30)$$

$$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) = \frac{c_{\text{Su}}}{K_{\text{Su}} + c_{\text{Su}}} \quad \text{Substratterm mit} \quad K_{\text{Su}} = 1 \text{ mmol/L} \quad (2-31)$$

$$f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) = \frac{c_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4} + c_{\text{SO}_4}} \quad \text{Sulfatterm mit} \quad K_{\text{SO}_4} = 0,5 \text{ mmol/L} \quad (2-32)$$

$$f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) = \frac{c_{\text{N}}}{K_{\text{N}} + c_{\text{N}}} \quad \text{Stickstoffterm mit} \quad K_{\text{N}} = 0,1 \text{ mmol/L} \quad (2-33)$$

$$f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) = \frac{c_{\text{P}}}{K_{\text{P}} + c_{\text{P}}} \quad \text{Phosphatterm mit} \quad K_{\text{P}} = 0,001 \text{ mmol/L} \quad (2-34)$$

$$f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) = \frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{I}} + c_{\text{I}}} \quad \text{Inhibitionsterm mit} \quad K_{\text{I}} = 1 \text{ mmol/L H}_2\text{S} \quad (2-35)$$

Die in Gl.(2-31) und Gl.(2-32) angegebenen Konstanten wurden aus der Literatur (SCHÖPKE 2007) und Ergebnissen von PREUß, V. (2004) zusammengestellt. Der Temperaturterm Gl.(2-29) diente dabei zur Übertragung von Literaturdaten, die meistens im Temperaturbereich 20–35°C ermittelt worden sind.

Im Gegensatz zu der pH-Funktion in Abb. 2-4 liefert Gl.(2-30) eine symmetrische Abhängigkeit. Die beiden Intervallgrößen hatten sich bereits in KOCH et al. (2006) bewährt.

Die Terme Gl.(2-31) bis Gl.(2-34) schließen den Reaktionsablauf beim Erschöpfen einer essentiellen Species aus. Als (competitiver) Inhibitor ( $f_i$ ) nach Gl.(2-35) kommt z. B. Schwefelwasserstoff in Frage.

Eine Mindestbiomasse, z. B. als Bakteriensporen oder Ruhestadien, liegt im Grundwasserleiter immer vor. Dieser Anfangswert  $c_{\text{Biomasse}0}$  darf bei den Berechnungen nicht unterschritten werden. Dementsprechend beschreibt Gl.(2-36) die Bakterienlyse.

$$\frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} = -b \cdot f(\text{Temp}) \cdot (c_{\text{Biomasse}} - c_{\text{Biomasse}0}) \quad (2-36)$$

Dabei wird nicht das Mineral *Biomasse*, sondern die gelöste Species *Biomass* abgebaut. Biomass wird unter Freisetzung von Nährstoffen nach Gl.(2-26) aus der Mineralphase *Biomasse* nachgeliefert.

Die Wachstums- ( $\mu_0$ ) und der Zerfallskonstante (b), sowie die intiale Biomassekonzentration werden über Modellrechnungen in Pkt.9.2.1 angepasst.

## 2.4 Charakterisierung des Reaktionsraumes

### 2.4.1 Makroskopische Beschreibung eines Reaktors

Der Reaktionsraum wird idealisiert als Stromröhre beschrieben. Innerhalb dieser wird eine gleichmäßige, homogene Strömung postuliert.

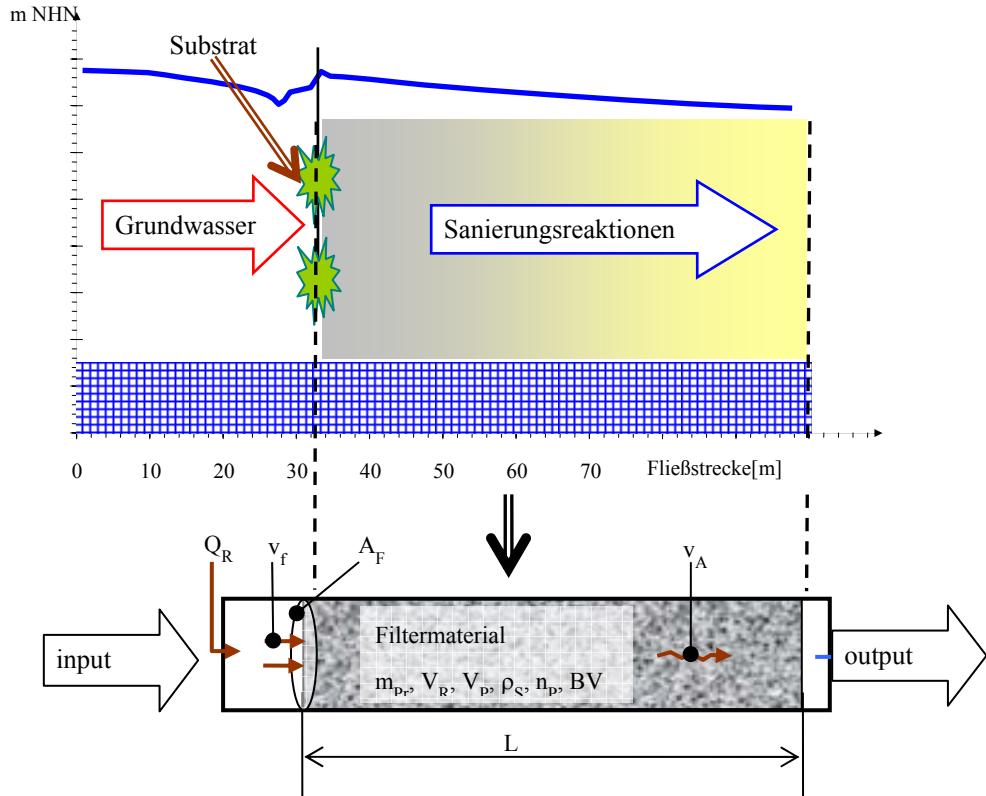


Abb. 2-5: Vergleich der Grundwasserfließstrecke mit einer Filterstromröhre

Die Begriffe für die makroskopische Beschreibung einer Grundwasserfließstrecke in Tab. 2-7 werden aus der Filtertechnik übernommen.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 2-7: Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes (Stromröhre)

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Länge, Fließweg ab Lanzen (y-Koordinate)	L	m, dm		
Fläche des Strömungsquerschnittes	A <sub>F</sub>	m <sup>2</sup> , dm <sup>2</sup>		
Reaktorvolumen	V <sub>R</sub>	m <sup>3</sup> , dm <sup>3</sup>	V <sub>R</sub> = A <sub>F</sub> · L	(2-37)
Volumenstrom, Durchfluss	Q <sub>R</sub>	m <sup>3</sup> /d		
Filtergeschwindigkeit	v <sub>f</sub>	m/d	v <sub>f</sub> = $\frac{Q_R}{A_F}$	(2-38)
Raumzeit	t <sub>R</sub>	d	t <sub>R</sub> = $\frac{V_R}{Q_F} = \frac{L}{v_f}$	(2-39)
durchgeflossene Wassersäule	H	m	H = $\frac{1}{A_F} \cdot \int_{t_0}^t (Q_R) dt = \int_{t_0}^t v_f dt$	(2-40)
kumulierter (integraler) spezifischer Stoffdurchgang von i	n <sub>spez,i</sub>	mol/m <sup>2</sup>	n <sub>spez,i</sub> = $\frac{1}{A_F} \cdot \int_{t_0}^t (c_i \cdot Q_R) dt$	(2-41)

- Entsprechend der Datenlage kann die postulierte Stromröhre in unterschiedliche Teirlöhren untergliedert werden.
- Der Fließweg verläuft entlang der Strombahnen des Grundwassers, also nicht unbedingt geradlinig.
- Die Massenbilanz des strömenden Grundwassers der Stromröhre muss mit dem zugehörigen Untergrundabschnitt übereinstimmen. Der Grundwasserstrom Q<sub>R</sub> wird über ein Grundwasserströmungsmodell, in dem auch die Betriebsparameter und Versuchsergebnisse zu berücksichtigen sind, vorgegeben.

Mit der Berücksichtigung der Eigenschaften des Feststoffes (Filtermaterial) folgen weitere Parameter nach Tab. 2-8 zur Reaktorbeschreibung.

Tab. 2-8: Parameter des durchströmten Reaktionsraumes unter Berücksichtigung der Gesteinsmatrix

Parameter	Symbol	Einheit	Definition	Gl.
Porenvolumen oder Wasservolumen	V <sub>P</sub> = V <sub>W</sub>	m <sup>3</sup> , dm <sup>3</sup>		
Feststoff-(Probe-)masse	m <sub>Pr</sub>	kg		
Schütttdichte	ρ <sub>S</sub>	kg/dm <sup>3</sup>	ρ <sub>S</sub> = $\frac{m_{Pr}}{V_R}$	(2-42)
Feststoff-(Korn-)dichte	ρ <sub>SS</sub>	kg/dm <sup>3</sup>	ρ <sub>SS</sub> = $\frac{m_{Pr}}{V_R - V_P} = \frac{\rho_S}{(1 - n_P)}$	(2-43)
durchströmtes Porenvolumen	n <sub>P</sub>	1	n <sub>P</sub> = $\frac{V_P}{V_R}$	(2-44)
Phasenverhältnis	z	dm <sup>3</sup> /kg	z = $\frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S}$	(2-45)
Grenzfläche zwischen mobiler und immobiler Phase	O <sub>R</sub>	m <sup>2</sup>		
Abstandsgeschwindigkeit	v <sub>A</sub>	m/d	v <sub>A</sub> = $\frac{v_f}{n_P}$	(2-46)
Fließzeit (Verweilzeit)	VWZ	d	VWZ = n <sub>P</sub> · t <sub>R</sub>	(2-47)

Durch diese Transformation lassen sich die Prozesse auf der Fließstrecke mit einem technischen Filter vergleichen.

## 2.4.2 Bilanzierung der Stoffströme über integrale Outputfunktionen

### 2.4.2.1 Definition

Bilanziert man die integralen *input*- und *output*-Funktionen  $n_{\text{spez}}(H)$  nach Gl.(2-41) über den vollständigen Sprungbereich von  $H$  nach Gl.(2-40), bleiben die durch Dispersion *verschmierten* Konzentrationsverläufe entsprechend Abb. 2-6 unberücksichtigt.

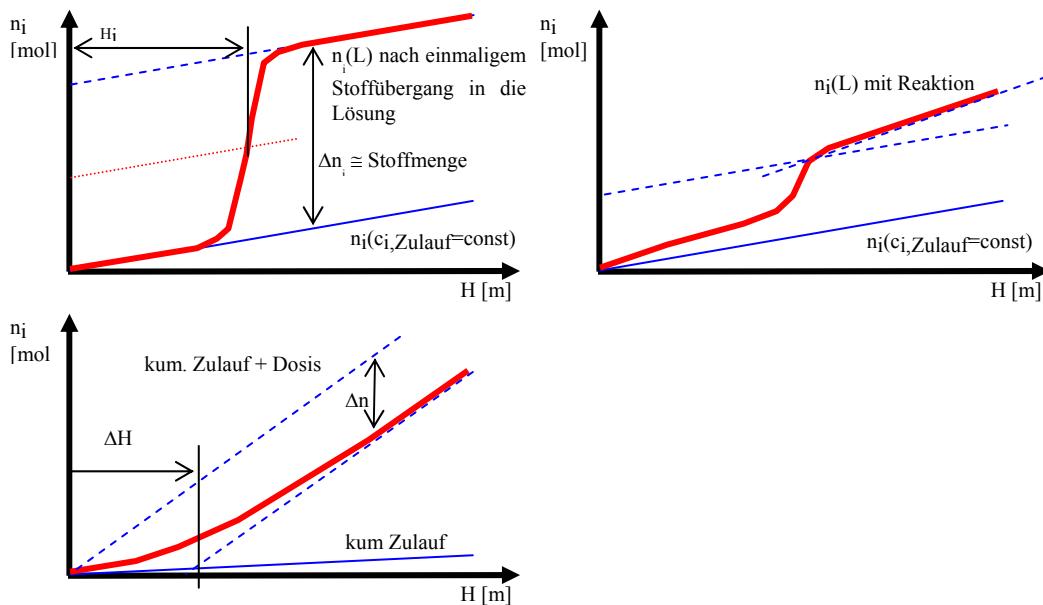


Abb. 2-6: Integrale Stoffdurchgänge  $n_{\text{spez},i}$  nach Gl.(2-41) in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule  $H$  bei der Mobilisierung von Stoffen (oben) und bei Durchbruch eines konservativen Tracers (unten)

In realen Systemen werden außerdem statistische Schwankungen in der *Output*-Funktion, wie Messfehler dabei geglättet. Wenn keine Stoffwandlungen definiert sind, erscheinen Dispersionsvorgänge nicht in der Stoffbilanz. Voraussetzung ist, dass die Bilanzierung über den Wirkungsbereich der Dispersionsvorgänge vorgenommen wird.

Über die Interpretation von Abb. 2-6 lassen sich folgende elementare Informationen gewinnen:

- Stoffspeicherung wird bei Veränderung der Inputkonzentration sichtbar, weil die Änderung erst nach Mengenveränderung im System im output erscheint. Dabei erfolgt die Speicherung im
  - o Porenvolumen  $n_p$  und
  - o reaktiv z. B. durch (reversible) Sorption, Lösung oder Fällung

Durch die Veränderung der Inputbeschaffenheit stellt sich im System ein neues Fließgleichgewicht ein, mit Einfluss auf die Stoffbilanz.

Reaktionen führen zu einer meist konstanten Veränderung der Outputbeschaffenheit. Dabei können mehrere Komponenten in stöchiometrischen Verhältnissen beeinflusst werden.

2.4.2.2 Beschreibung verzögerter Migrationsvorgänge (Retardation  $R_F$ )

Die idealisierte Auswertung als Kolbenströmungsmodell erlaubt die Separierung sich überlappender Reaktionen. Der integrale Zulaufstoffstrom lässt sich einfach beschreiben. Dabei wird für die Anfangsbedingungen postuliert:

$$t = 0 \Rightarrow H = 0$$

Die zugeführte Stoffmenge  $n$  gibt Gl.(2-48) bei konstanter Filtergeschwindigkeit  $v_f$  an:

$$n_{zu}(t) = c_0 \cdot H(t) \cdot A_F = c_0 \cdot v_f \cdot t = c_0 \cdot V_t \quad (2-48)$$

Die im Reaktor gespeicherte Stoffmenge beträgt bei der Ablaufkonzentration  $c_1$ :

$$\Delta n = (c_0 - c_1) \cdot H(t) \cdot A_F \quad (2-49)$$

Die Speicherkapazität des Reaktors setzt sich zusammen aus dem

- Lösungsvolumen, berechnet aus Reaktorlänge  $L$ , Querschnittsfläche  $A_F$  und Porenvolumenanteil  $n_p$ , und den
- volumenbezogenen Kapazitäten des Materials  $q_V(c_0)$  und  $q_V(c_1)$  in Gl.(2-50).

$$\Delta n = (c_0 - c_1) \cdot L \cdot n_p \cdot A_F + (q_V(c_0) - q_V(c_1)) \cdot L \cdot A_F \quad (2-50)$$

Über den Konzentrationssprung integriert erfolgt beim Erschöpfen der Speicherkapazität nach dem Fließweg  $L$  der verzögerte Durchbruch  $c_0 \Rightarrow c_1$ , wieder als Sprungfunktion.

$$H(t = \text{Durchbruch}) = L \cdot n_p + \left( \frac{q_V(c_0) - q_V(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) \cdot L = v_f \cdot t \quad (2-51)$$

$$\frac{H(t = \text{Durchbruch})}{t} = v_A \cdot \left( n_p + \left( \frac{q_V(c_0) - q_V(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) \right) = v_f \quad (2-52)$$

Der Quotient zwischen der theoretischen Geschwindigkeit der mobilen Phase und der Abstandsgeschwindigkeit der Durchbruchsfront ist allgemein als Retardation  $R_F$  definiert.

In diesem Falle wird  $R_F$  auf das Reaktorleervolumen bezogen, weil auch das Porenvolumen nicht bekannt ist.

$$\frac{\Delta q_V}{\Delta c} = \left( \frac{q_V(c_0) - q_V(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) = R_F - n_p \quad (2-53)$$

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = n_p + \left( \frac{q_V(c_0) - q_V(c_1)}{(c_0 - c_1)} \right) = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} \quad (2-54)$$

Der  $R_F$ -Wert lässt sich aus Verweilzeitauswertungen für einzelne Stromröhren bestimmen. Daraus folgen für vorgegebene Porenvolumen die volumenbezogenen Sorptionskapazitäten. Unter Verwendung der Verweilzeit nach Gl.(2-47) ergibt sich Gl.(2-55)

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = \frac{t(\text{Durchbruch})}{t_R} = \frac{t(\text{Durchbruch})}{n_p \cdot VWZ} \quad (2-55)$$

bzw. für annähernd konstante  $n_p$  gilt auch Gl.(2-56)

$$R'_F = \frac{t(\text{Durchbruch})}{VWZ} = n_p \cdot R_F \quad (2-56)$$

Differziell betrachtet lautet Gl.(2-54):

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = n_p + \frac{\partial q_v}{\partial c} = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} \quad (2-57)$$

Die Definition der Retardation unter Einbeziehung eines nicht exakt bekannten spezifischen Porenvolumens unterscheidet sich von der üblichen Definition. Die hier verwendete Gl.(2-57) ist auf das hier zu beschreibende Problem zugeschnitten.

### 2.4.3 Longitudinale Dispersion

Das ideale Strömungsrohr ist durch Propfenströmung gekennzeichnet, d.h., es findet keine Vermischung in axialer Richtung statt. Dem gegenüber wird in radialer Richtung vollständige Vermischung angenommen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, ändern sich über die Rohrlänge. Die Verweilzeit ist für alle Teilchen gleich der mittleren Verweilzeit.

Liegen in einem Strömungsrohr Konzentrationsgradienten in axialer Richtung vor, so bilden sich diffuse Stoffströme aus, welche Konzentrationsunterschiede ausgleichen.

Die Rückvermischung im Porenkanalmaßstab erfolgt durch axiale Dispersion (Mikrodispersion). Heterogenitäten der Durchlässigkeit führen zu unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten paralleler Fließwege und verursachen die Makrodispersion. Als Größe zur Erfassung dieser Effekte wird ebenfalls der axiale (effektive) Mischkoeffizient  $D_L$  verwendet (HAGEN 1993). Über die Dispersivität  $\alpha$  wird nach Gl.(2-58) die Makrodispersion berücksichtigt ( $f_L$ -Umwegfaktor oder Tortuosität):

$$D_L = \frac{D_f}{f_L^2} + \alpha_L v \quad (2-58)$$

Die *Peclet-Zahl* definieren APPELO & POSTMA (1993) für Grundwasserströmungen entsprechend Gl.(2-59):

$$Pe = \frac{v_{\text{Pore}} d_K}{D_L} \quad (2-59)$$

Dabei ist  $v_{\text{Pore}}$  die Porenkanalgeschwindigkeit,  $d_K$  der mittlere Kugeldurchmesser.

Die Dispersion ist bei hohen Peclet-Zahlen für einen vorgegebenen Weg unabhängig von der Fließzeit (Geschwindigkeit) und damit ist in diesem Bereich die Dispersivität  $\alpha$  eine charakteristische Eigenschaft des porösen Mediums Gl.(2-60).

$$\alpha_L = \frac{D_L}{v} \quad (2-60)$$

Bei  $Pe < 0,5$  kontrolliert dagegen die molekulare Diffusion die axiale Dispersion.

Die longitudinale Dispersivität einer Stromröhre lässt sich auch auf ein äquivalentes mixed-cell-Modell übertragen. Dabei wird anstelle der Peclet-Zahl die formal wie Gl.(2-59) definierte Bodensteinzahl  $Bo$  eingesetzt.

### 2.4.4 Stoffbilanzen in der Stromröhre

Der Stofftransport durch die Stromröhre lässt sich über die eindimensionale Bilanzgleichung Gl.(2-61) beschreiben.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_L = \frac{v_f}{n_p} \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + \frac{\partial c}{\partial L} \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial L} (c) \right) + r = v_A \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial L^2} + r \quad (2-61)$$

Setzt man in den input die Sprungfunktion Gl.(2-62)

$$c(t) = \begin{cases} c_0 & \text{für } t < t_0 \\ c_1 & \text{für } t \geq t_0 \end{cases} \quad (2-62)$$

folgt daraus nach RAUSCH et al. (2002) die integrierte Verweilzeitfunktion Gl.(2-63) als System-*output*.

$$c(L, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{L - v_A \cdot (t - t_0)}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (2-63)$$

mit dem Gauß'schen Fehlerintegral Gl.(2-64):

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (2-64)$$

Ausgehend von der Ansatzfunktion Gl.(2-63) wird das Durchbruchsverhalten eines Tracers mit der in EXCEL verfügbaren Normalverteilung Gl.(2-65) beschrieben:

$$c(L, t) = c_0 \cdot \operatorname{NORMVERT}(v_a \cdot t; L; \sqrt{D_L \cdot t}; wf) \quad (2-65)$$

Diese Funktion liefert mit der Option *wf* zwei Funktionen:

*wf=falsch* Dichtefunktion (Gaußfunktion) mit dem Maximum bei  $t=t_i$

*wf=wahr* die integrierte Normalverteilung, d.h. eine Konzentrationsstufe bei  $t=t_i$

Ein komplizierter Konzentrationsverlauf kann sich aus mehreren sich überlagernden Einzeldurchbrüchen zusammensetzen. Die Summe von drei unterschiedlichen Durchbrüchen nach Gl.(2-65) beschreibt Gl.(2-66).

$$c(t) = c_0 + c_1 \cdot \operatorname{NORMVERT}(t; t_1; \sigma_1 \cdot \sqrt{t}; wf) + c_2 \cdot \operatorname{NORMVERT}(t; t_2; \sigma_2 \cdot \sqrt{t}; wf) + c_3 \cdot \operatorname{NORMVERT}(t; t_3; \sigma_3 \cdot \sqrt{t}; wf) \quad (2-66)$$

Die einzelnen Ansatzfunktionen lassen sich über den in SCHÖPKE (2007) beschriebenen Anpassungsalgorithmus aus den Versuchsergebnissen ermitteln.

$c_0$  gibt dabei die mittlere Backgroundkonzentration an.

$c_i$  geben

- o die Konzentrationsmaxima für  $wf = \text{falsch}$
- o die Konzentrationsstufe für  $wf = \text{wahr}$

für die jeweilige Ansatzfunktion  $i$  an.

Die Streuungen  $\sigma_i$  bestimmen die Breite der Dichtefunktion ( $wf=\text{falsch}$ ), bzw. die Breite des Konzentrationsüberganges ( $wf=\text{wahr}$ ). Die Verbreiterung des Signals beruht überwiegend auf longitudinaler Dispersion.

#### 2.4.5 Transportmodellierung über eine Rührstufenkaskade (mixed cell)

Der Stofftransport lässt sich durch eine Verkettung von Mischreaktoren, entsprechend Abb. 2-7, als Rührstufenkaskade (*mixed cells*) beschreiben.

Die Rührstufenkaskade, *mixed cells*, wird beschrieben durch:

$$\text{Anzahl der Zellen} \quad n_{\text{cell}} \quad [1] \quad (2-67)$$

$$\text{Fließzeit} \quad t_f \quad [\text{s}] \quad (2-68)$$

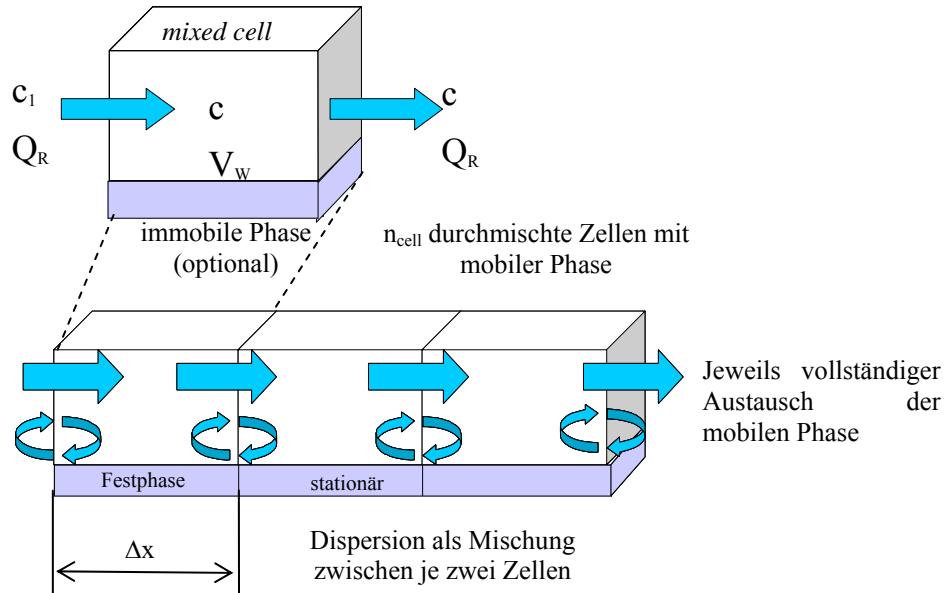


Abb. 2-7: Rührstufenmodell aus mixed cells

PhreeqC (PARKHURST & APPELO 2006) löst das Transportproblem durch ein finites Differenz-Verfahren mit einer Weg-Zeit-Diskretisierung, bei der eine eindimensionale Säule in  $n_{cell}$  Zellen eingeteilt wird.

$$\text{Zellenlänge} \quad \Delta x \quad \Delta x = \frac{L}{n_{cell}} \quad [\text{m}] \quad (2-69)$$

$$\text{Zeitschritt} \quad (\Delta t)_A = \frac{\Delta x}{v_A} \quad [\text{s}] \quad (2-70)$$

$$\text{Anzahl der Transportschritte} \quad n_{shift} \quad n_{shift} = \frac{v_A}{\Delta x} t \quad [1] \quad (2-71)$$

$$\text{austauschte Reaktorvolumen (BV)} \quad n_{BV} \quad n_{BV} = \frac{v_A}{L} t \quad [1] \quad (2-72)$$

Einziger Modellparameter ist die Anzahl  $n_{cell}$  der Zellen, deren Zusammenhang mit der Varianz gegeben ist durch:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{n_{cell}} \quad (2-73)$$

Das Zellenmodell weicht in seinen physikalischen Grundlagen vollständig vom Dispersionsmodell ab, da nach ersterem prinzipiell kein Stofftransport gegen den Konvektionsstrom möglich ist. Je mehr Rührstufen hintereinander geschaltet werden, desto mehr nähert sich das System einem Rohrreaktor mit Pfpfenströmungscharakter.

Durch Definition von Mischungen zwischen jeweils benachbarten Zellen lässt sich die Rückvermischung vorgeben, die so genannte longitudinale Dispersion. Diese wird als Dispersivität angegeben (Einheit Länge) und entspricht der auf der Fließstrecke sich erhöhenden Varianz eines Signals.

Ist die Dispersion insgesamt gering, das gilt für  $Pe > 50$ , so ergibt sich zwischen den Modellparametern des Dispersions- und Zellenmodells die folgende Äquivalenz (GIMBEL et al. 1996):

$$N = \frac{Pe}{2} \quad (2-74)$$

Für  $N > 10$  (d. h.  $Pe > 20$ ) besteht noch gute Übereinstimmung.

Bei niedrigeren Zellenzahlen wird diese Äquivalenz nur näherungsweise erreicht (HAGEN 1993). Wenn möglich, sollte dem Zellenmodell der einfacheren Handhabung wegen bei der Berechnung des Reaktors den Vorzug gegeben werden. Dabei sind auch Gl.(2-65) und Gl.(2-66) auf *mixed cells* anwendbar. Die Beschreibung eines komplexen Reaktionsraumes kann dann über mehrere *mixed cell*-Stromröhren als Rohrbündel beschrieben werden.

## 2.5 Hydraulische Beschreibung des Reaktionsraumes

### 2.5.1 Kenngrößen des Poresystems

Zur Modellierung von Prozessen im Grundwasser oder Filterschüttungen wird das Porenkanalsystem auf ein Rohrbündel und/oder eine ideale Kugelschüttung übertragen:

- Die ideale Kugelschüttung besteht aus Kugeln mit den Korndurchmessern  $d_K$ . Aus der Kornverteilungskurve wird in der Regel ein idealer konstanter Durchmesser berechnet.
- Das Rohrbündelmodell besteht aus parallel durchströmten Rohren (Stromröhren) und wird über den Porenkanaldurchmesser  $d_p$  oder dessen Verteilung charakterisiert.

Zum Vergleich wird ein gleiches Porenoberflächen ( $O$ ) -Volumen ( $V_W$ )-Verhältnis zwischen den Systemen gefordert (Äquivalenzkriterium).

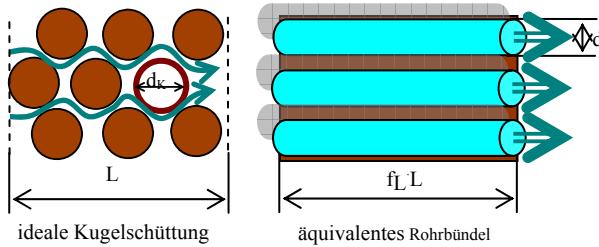


Abb. 2-8: Durchströmte ideale Kugelschüttung und äquivalentes Rohrbündel

Aus der integrierten Korngrößenverteilung wird der äquivalente Kugeldurchmesser  $d_w$  nach Gl.(2-75) bestimmt.

$$\frac{6}{d_w} = \int_{m=0}^{m_{Pr}} \frac{6}{d} \cdot \frac{\partial m}{m_{Pr}} = \int_{d_0}^{0,063\text{mm}} \frac{6}{d} \cdot f(d) \cdot \partial d \quad (2-75)$$

Als untere Integrationsgrenze wird der Korndurchmesser 0,063 mm verwendet.

Für die spezifische Oberfläche  $O_{Sp}$  gilt Gl.(2-76):

$$O_{Sp} = \frac{6}{d_w \cdot \rho_{SS}} \quad [\text{m}^2/\text{kg}] \quad (2-76)$$

Geometrisch trifft Gl.(2-76) auch für Würfel mit der Kantenlänge  $d_w$  zu.

Das Porenkanalsystem kann auch auf Rohrbündel übertragen werden, die ein gleiches Porenoberflächen-Volumen-Verhältnis zwischen den Systemen aufweisen (Äquivalenzkriterium). SCHÖPKE (2007) gibt für ein körniges Material mit dem Korndurchmesser  $d_K$  und der Porosität  $n_p$  den äquivalenten Porenkanaldurchmesser  $d_p$  entsprechend Gl.(2-77) an:

$$d_p = \frac{2}{3} \cdot \frac{n_p}{(1-n_p)} \cdot d_K \quad (2-77)$$

Über die spezifische Oberfläche nach Gl.(2-76) und die Definition des Phasenverhältnisses Gl.(2-45) erhält man alternativ für den Porenkanaldurchmesser Gl.(2-78)

$$d_p = \frac{4 \cdot z}{O_{sp}} \quad (2-78)$$

Die Strombahnen in der Kugelschüttung verlaufen gekrümmt um die Partikel herum. Den Umweg im Verhältnis zur Fliessstrecke des Rohrbündels beschreibt die Tortuosität oder  $f_L$ .

$$L_p = f_L \cdot L \quad (2-79)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit im Porenkanal muss um den gleichen Faktor größer sein.

$$v_p = f_L \cdot v_A \quad (2-80)$$

Das Oberflächen-Reaktorvolumenverhältnis berechnet sich wahlweise aus dem Porendurchmesser oder Korndurchmesser nach Gl.(2-76).

$$\frac{O_R}{V_R} = \frac{4 \cdot n_p}{d_p} = \frac{6 \cdot (1 - n_p)}{d_w} \quad [m^2/m^3] \quad (2-81)$$

## 2.5.2 Hydraulischer Widerstand von Lockergesteinsschüttungen ( $k_f$ )

Der hydraulische Widerstand entsteht bei der Reibung der mobilen Lösungsphase am Porengerüst. Maßgeblich ist dafür die Scherfläche zwischen beiden Phasen. In engklassierten Filterschüttungen entspricht diese Scherfläche annähernd der Kornoberfläche.

Die Strömungsverhältnisse (laminar bis vollturbulent) charakterisiert die Reynoldszahl  $Re$ . Für Kugelschüttungen wird indirekt der mittlere Durchmesser der durchströmten Poren als charakteristische Länge, analog dem Porenkanaldurchmesser definiert DAVID (1998) die Reynoldszahl entsprechend Gl.(2-82):

$$Re = \frac{d_K \cdot v_f}{(1 - n_p) \cdot v} \quad (2-82)$$

Der streng laminare Strömungsbereich erstreckt sich bis  $Re \leq 1-10$ . Darauf folgt der Übergang zu turbulenten Strömungsverhältnissen. VAUCK & MÜLLER (2000) geben  $Re = 20$  als kritischen Wert an.

Ein Festbett beginnt zu expandieren, sobald der Druckverlust des strömenden Fluids in der Schüttsschicht das auf die Flächeneinheit bezogene Schüttgewicht des Feststoffs erreicht. Wegen der Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken, lockert sich das Bett zunächst bei einem etwas höheren Druckverlust, geht aber, nachdem sich die Teilchen gelöst haben, auf den theoretischen Wert zurück. An diesem Wirbelpunkt erfolgt der Übergang vom Festbett zum Fliessbett VAUCK & MÜLLER (2000).

Für den Druckhöhenverlust leitete SCHÖPKE (2007) Gl.(2-83) ab, was der Kozeny-Carmann-Gleichung entspricht.

$$h_f = \frac{72 \cdot \eta}{\rho \cdot g} \cdot \frac{(1 - n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{v_f \cdot L}{d_K^2} \quad (2-83)$$

Das Potenzialgefälle  $h_f/L$  bestimmt über den Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  nach Gl.(2-84).

$$v_f = k_f \cdot \frac{h_f}{L} \quad (2-84)$$

Der Filterwiderstand von Sandfiltern berechnet sich im Darcy-Bereich aus dem Reibungsverlust an den Kornoberflächen nach Gl.(2-85):

$$\frac{h_f}{v_f \cdot L} = \frac{1}{k_f} = 72 \cdot \frac{v}{g} \cdot \frac{f_L^2 (1-n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{1}{d_w^2} \quad (2-85)$$

oder

$$h_f = \frac{v_f \cdot L}{k_f} = \left( 72 \frac{v}{g} \right) \cdot f_L^2 \cdot \frac{(1-n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{v_f \cdot L}{d_w^2} \quad (2-86)$$

mit

Temperatur	Temp	°C
Erdbeschleunigung	g	9,81 m/s <sup>2</sup>
kinematische Viskosität	v	1,3 · 10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s bei 10°C
Umwegfaktor, Tortuosität	f <sub>L</sub>	≈ 1,5 für ideale Kugelschüttungen

Durch Einsetzen der kinematischen Viskosität bei 10°C und der Erdbeschleunigung g wird die Arbeitsgleichung Gl.(2-88) erhalten:

$$k_f = \frac{g \cdot d_K^2 \cdot n_p^3}{72 \cdot v \cdot f_L^2 (1-n_p)^2} \quad (2-87)$$

Bei laminarer Durchströmung einer Kugelschüttung ist die Strömungsgeschwindigkeit dem Druckgefälle proportional (Darcy-Bereich, Gl.(2-84)) mit dem Durchlässigkeitsbeiwert k<sub>f</sub>.

Danach lassen sich aus Sieblinien k<sub>f</sub>-Werte ableiten. Gegenüber den empirischen Gleichungen zur k<sub>f</sub>-Wertabschätzung aus Sieblinien berücksichtigt Gl.(2-87) den Einfluss des spezifischen Porenvolumens n<sub>p</sub>, das z. B. durch die Verdichtung beim Rütteln oder Minerallösungs- /Fällungsprozesse die Durchlässigkeit wesentlich mitbestimmt.

$$k_{f10} = \frac{1}{\left( 2,65 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{m/h}} \right)} \cdot \frac{n_p^3}{f_L^2 (1-n_p)^2} \cdot d_K^2 = \frac{1}{\left( 1,178 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}^2}{\text{m/h}} \right)} \cdot \frac{n_p}{f_L^2} \cdot d_p^2 \quad (2-88)$$

Alternativ lassen sich auch aus Korngrößenverteilungen über Berechnungsalgorithmen nach Beyer, Hazen, u. a. (BUSCH et al. 1993) die hydraulischen Durchlässigkeiten (k<sub>f</sub>-Werte) abschätzen. Dabei werden die Eigenschaften der über den d<sub>10</sub> und die die Ungleichförmigkeit charakterisierten Korngrößenverteilung mittels der Funktion C(U) beschrieben.

In SZYMCZAK et al. (2009) findet sich eine Zusammenfassung gängiger numerischer Verfahren zur k<sub>f</sub>-Bestimmung.

➤ Das Verfahren nach Hazen Gl.(2-89) ist anwendbar für Sande mit

$$0,1 < d_{10} < 0,6 \text{ mm}$$

$$k_f = 0,0116 \cdot d_{10}^2 \quad 1 < U < 5 \quad (2-89)$$

Das Verfahren nach

➤ Beyer nach Gl.(2-90) ist anwendbar für Sande im Bereich:

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} < k_f < 4 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$k_f = C(U) \cdot d_{10}^2 \quad [\text{m/s}] \quad (2-90)$$

mit der numerischen Formulierung der Korrekturfunktion nach Gl.(2-91) bis (2-93):

$$C(U) = 0,01 \cdot \begin{pmatrix} 1,452405 - 0,321185U + 0,07894U^2 \\ -0,01089U^3 + 0,00075U^4 - 0,00002U^5 \end{pmatrix} \quad 1 < U < 12 \quad (2-91)$$

$$C(U) = 0,01 \cdot (0,722 + 0,0092(12 - U)) \quad 12 < U < 20 \quad (2-92)$$

$$C(U) = 0,000648 \quad U > 20 \quad (2-93)$$

Die Berechnung des  $k_f$ -Wertes für Kippengrundwasserleiter nach KAUBISCH (1986, zit. BILEK 2004) entsprechend Gl.(15) gilt nur für Unterkornanteile ( $UT = \text{Anteil} < 0,063 \text{ mm}$ ) über 10 %.

$$k_f = 10^{0,0005UT^2 - 0,12UT - 3,59} \quad (2-94)$$

In der in SZYMCZAK et al. (2009) angegebenen Formel ist der Feinkornanteil abweichend definiert.

HÖLTING (1996) stellte Näherungsbeziehungen zwischen dem  $k_f$ -Wert und dem durchströmten Porenvolumen  $n_p$  zusammen. Diese gelten allerdings für natürlich gelagerte Materialien und lassen sich auf Kippenprobleme nicht anwenden.

Um Informationen über die hydraulischen Eigenschaften eines Grundwasserleiters zu erlangen werden hydrogeologische Pumpversuche, sogenannte Aquifertests, durchgeführt. Auf Grundlage der Kenntnis der räumlichen Ausdehnung des Grundwasserleiters (Lage, Mächtigkeit, Begrenzungen) und weiterer Randbedingungen (stauende Schichten, gespannte Verhältnisse, Anschlüsse an andere GW-Leiter und Vorfluter) können die hydraulische Durchlässigkeit, das Speichervermögen (Speicherkoefizient) sowie die Transmissivität (integrale Durchlässigkeit über den gesamten Aquifer oder einer bestimmten Querschnittsfläche) ermittelt werden. Die Auswertung der Pumpversuchsdaten erfolgt u. a. nach dem Verfahren von Cooper & Jacob (1946) für instationäre Strömungsverhältnisse.

## 2.5.3 Mineraleinlagerungen und -umbildungen im Poresystem

### 2.5.3.1 Allgemeine Beschreibung

Mineralneubildungen oder deren Auflösung verändern sowohl die Scherfläche als auch das Porenvolumen. Es wird deshalb unterschieden in die gerüstbildende Kugelschüttung und die reaktiven Mineralpartikel, die ebenfalls als Kugeln angenommen werden.

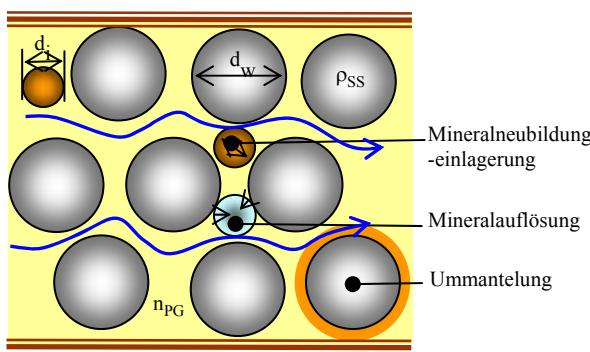


Abb. 2-9: Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen

Die Veränderung der Strömungshydraulik kann in zwei Näherungen beschrieben werden:

1. Änderung des Porenvolumens durch Produktabscheidung unter Vernachlässigung der Oberflächenänderungen (Scherfläche)
2. Berücksichtigung der Scherflächenänderung als Einlagerung von Partikeln mit definiertem Oberflächen/Volumen-Verhältnis, angegeben als  $d_i$

Für die inerte gerüstbildende ideale Kugelschüttung (Index G) und die i reaktiven Phasen werden in Tab. 2-9 Größen definiert:

Tab. 2-9: Kenngrößen einer idealen Kugelschüttung mit Partikeleinlagerungen

Parameter	Symbol	Einheit	Definition	Gl.
inerte gerüstbildende ideale Kugelschüttung G				
Masse	$m_G$	kg		
Korndichte	$\rho_{ss}$	L/kg		
Porenvolumen des Gerüstes	$V_{PG}$	L		
spez. Porenvolumen des Gerüstes	$n_{PG}$	1		
Trockenschütttdichte des Gerüstes	$\rho_s$	L/kg	$\rho_s = (1 - n_{PG}) \cdot \rho_{ss}$	(2-95)
reaktive Phasen i				
Kugeldurchmesser der Phase i	$d_i$	mm		
Molvolumen der Phase i	$V_{Mi}$	L/mol		
Molmasse der Phase i	$M_i$	g/mol		
Mineraldichte der Phase i	$\rho_i$	L/kg		
Anteil an der Probentrockenmasse ( $m_{Pr}$ )	$w_i$	mol/kg		
Angabe als Porenraumkonzentration	$c_i$	mol/L		
hydraulischer Kugeldurchmesser	$d_K$	mm		
Feinkornanteil, massebezogen	UT	1		

Ausgangszustand ist das leere Porengerüst  $m_{Pr0} = m_G$ . Im Ergebnis von Modellrechnungen werden die ausgefällten Mineralphasen auf das Porenwasservolumen [mol/L] bezogen. Der Raumbedarf von Mineralphasen berechnet sich über deren Molvolumen  $V_s$  das sich aus der Molmasse  $M_s$  und der Dichte  $\rho_s$  nach Gl.(2-96) ergibt:

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_s} \quad (2-96)$$

Der Volumenanteil  $\varphi$  der Ausscheidungen berechnet sich nach Gl.(2-97) mit den Molvolumina der Gl.(2-96).

$$\varphi = \sum \frac{\Delta V_i}{V_{PG}} = \sum V_{Si} \cdot c_i \quad [L/L] \quad (2-97)$$

Unter Berücksichtigung, dass die Mineralfällungen auf die Wasserphase bezogen sind, berechnet sich  $n_p$  aus dem Anfangswert des Gerüstes  $n_{PG}$  und dem Volumenanteil der ausgefällten Minerale  $\varphi$  nach Gl.(2-98).

$$n_p(\varphi) = n_{PG} \cdot (1 - \varphi) \quad (2-98)$$

SCHÖPKE (2009) leitete daraus Gl.(2-99) ab.

$$h_f = \left( 72 \frac{v}{g} \right) \cdot f_L^2 \cdot v_f \cdot L \cdot \frac{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi)^2}{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3} \cdot \left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)^2 \quad (2-99)$$

•—————•—————•

1. Näherung 2. Näherung

Für die Abschätzung der Porenverstopfung durch Ablagerung von Reaktionsprodukten wird nur die erste Näherung von Gl.(2-99) eingesetzt. Daraus leitet sich die Bestimmungsgleichung Gl.(2-100) für den  $k_f$ -Wert ab.

$$k_f = \frac{L \cdot v_f}{h_f} = \frac{g}{72 \cdot v \cdot f_L^2} \cdot \frac{n_{PG}^3 \cdot (1-\varphi)^3}{(1-n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi)^2} \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{PG}}{1-n_{PG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)^2} \quad (2-100)$$

## 1. Näherung

## 2. Näherung

Tab. 2-10 enthält die für die Prozesse im Untergrund relevanten Molvolumina.

Tab. 2-10: Molvolumen von Mineralen im Poresystem

Mineral		Molmasse M g/mol	Dichte $\rho_i$	Molvolumen $V_M$ L/mol
FeS als Mackinawite	FeS	87,91	4,1	0,0214
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	115,86	3,96	0,0310
Sulfur	S	32	2,07	0,0155
Biomasse	C <sub>6,625</sub> H <sub>16,43</sub> N <sub>1</sub> P <sub>0,0625</sub>	327	1,1	0,2970
Rhodochrosite	MnCO <sub>3</sub>	115	3,4	0,0338
Quarz	SiO <sub>2</sub>	60	2,651	0,0226
Kaolinit	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	258	2,6	0,0992
Albite	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	262	2,62	0,1000

Das Mineralvolumen der *Biomasse* nach Pkt.2.3.6 wurde für 90% Wassergehalt geschätzt.

### 2.5.3.2 Feinfraktion im Poresystem

Wenn in das Poresystem des Korngerüstes eine Feinfraktion UT [Masse %] eingelagert ist, berechnet sich der durch das Feinkorn belegte Porenraum nach Gl.(2-101).

$$V_{UT} = \frac{m_{Pr}}{\rho_{UT}} \cdot UT \quad (2-101)$$

Daraus folgt nach Gl.(2-97) auf das Gerüstporenvolumen bezogen Gl.(2-102):

$$\varphi_{UT} = \frac{V_{UT}}{V_{PG}} = \frac{m_{Pr} \cdot \frac{UT}{\rho_{UT}}}{n_{PG} \cdot V_R} = \frac{UT}{n_{PG}} \cdot \frac{\rho_S}{\rho_{UT}} \quad (2-102)$$

Für etwa gleiche Korndichten ergibt sich die erste Näherung der Gl.(2-99) für die Durchlässigkeitsberechnung zu Gl.(2-103):

$$k_f = \frac{g}{72 \cdot v \cdot f_L^2} \cdot \frac{n_{PG}^3 \cdot \left(1 - \frac{UT}{n_{PG}} \frac{\rho_S}{\rho_{UT}}\right)^3}{\left(1 - n_{PG} + UT \cdot \frac{\rho_S}{\rho_{UT}}\right)^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{d_G} + 0\right)^2} \quad (2-103)$$

### 2.5.3.3 Adsorptionswasser der Feinkornfraktion

PARKHURST & APPELO (2006) nehmen  $10^{-8}$  m (0,01  $\mu$ m) als Standardwert für die elektrische Doppelschicht an. BUSCH et al. (1993) geben für den Übergang vom Adsorptionswasser zur strömenden Lösungssubstanz einen Bereich bis  $5 \cdot 10^{-7}$  m (0,5  $\mu$ m) an. Über diese Schichtdicke des ruhenden Wasserfilms  $\delta$  wird der Adsorptionswasseranteil am Porenvolumen nach Gl.(2-104) geschätzt.

Die Feinfraktion wird gewöhnlich als Anteil der an der Trockenmasse UT angegeben, über die Trocken-dichte  $\rho_{\text{SS}}$  der Partikel der Feinfraktionsminerale. Unter Berücksichtigung des Volumens der Wasserschicht ( $\delta$ ) folgt aus der Partikeldichte  $\rho_{\text{SS}}$  die trockenmassebezogene Dichte  $\rho_{\text{SW}}$ .

$$\rho_{SW} = \frac{\rho_{SS} \cdot \frac{\pi}{6} d_k^3}{\frac{\pi}{6} \cdot (d_k + \delta)^3} = \rho_{SS} \cdot \left( \frac{d_k}{d_k + \delta} \right)^3 \quad (2-104)$$

Das zugehörige Volumen berechnet sich aus der effektiven Dichte der Partikel  $\rho_{\text{sw}}$ .

## 2.5.4 Modellierung der Grundwasserströmung

Die Grundwasserströmungsprobleme für den Versuchsstandort wurden von BIELEK (2006), HOTH et al. (2010) und WELTEN & WALKO (2010) mit verschiedenen Varianten von Modflow (Visual M., Processing M., ...) für dreidimensionale Grundwassergestaltungen und Stofftransportsimulationen bearbeitet.

Ergänzend wird dazu in einem vereinfachten Modell, ausgehend von einer zweidimensionalen  $k_f$ - und Wasserstandsverteilungen bei einer einheitlichen Grundwasserbasis, ein stationäres Strömungsfeld iterativ berechnet. Dieses in ZwiB3 (2009) dokumentierte Modell wurde für die Sulfatreduktionsversuche am Senftenberger See KOCH et al. (2006) entwickelt. Es wurde über die Planungsphase hinaus zur Erklärung der beobachteten Grundwasserstände und Beschaffenheitsentwicklungen (Fließzeiten) weiter verwendet.

## 2.6 Wechselwirkungen zwischen *Porengel* und Porenlösung

## 2.6.1 Zusammenfassung des Mehrphasensystems zum *Porengel*

Der Porengrundwasserleiter stellt ein komplexes Mehrphasensystem aus zahlreichen, auf engstem Raum koexistierenden Phasen, dar. Diese zeigen andere makroskopisch messbare Eigenschaften, als aus der chemischen Zusammensetzung der Einzelphasen zu erwarten wäre. Deshalb werden sie mit ihren Grenzflächen, die im engsten Porenraum über die Lösungssphase miteinander wechselwirken, zum *Poren gel*, als eine gesonderte Phase, zusammengefasst (SCHÖPKE 2007). Es ist mit einem Kolloid im Gelzustand vergleichbar (analog den Bodenkolloiden).

Für die Reaktionen im Untergrund muss ein umfangreiches Porengel definiert werden, das die Acidität der Kornoberfläche und die Bildung anorganischer Oberflächenkomplexe mit Calcium, Eisen und Sulfat sowie im Sättigungsgleichgewicht stehende mineralische Festphasen als Reaktionsprodukte berücksichtigt.

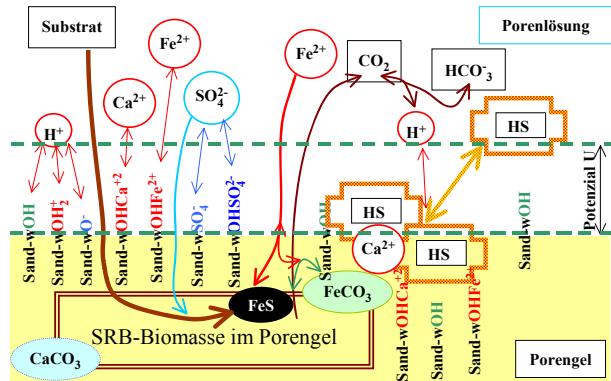


Abb. 2-10: Wechselwirkungen zwischen Porenöl und Porenwasser im Grundwasserleiter mit Sulfatreduktion

Unter den anaeroben Bedingungen des Grundwassers können durch pH-Anhebung sulfatreduzierende Bakterien (SRB) aktiviert werden. Das verfügbare Substrat wird von ihnen zur Sulfatreduktion genutzt.

## 2.6.2 Formulierung der Sättigung von Mineralphasengleichgewichten

Zur Berechnung des Sättigungszustandes wird eine vollständige Wasseranalyse benötigt. Um auch Betriebsanalysen mit eingeschränktem Parameterumfang in die Auswertung einbeziehen zu können, werden Vereinfachungen in die Berechnungen eingeführt.

Mineralphasengleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht in allgemeiner Schreibweise nach Gl.(2-105) formuliert:



Mit dem Löslichkeitsprodukt Gl.(2-106),

$$K = a_A \cdot a_B \quad (2-106)$$

das unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten  $f_X$  ( $X = A, B$ ) aus den Konzentrationen der beteiligten Species berechnet wird.

Die meisten Ionen bilden im Wasser lösliche, oft nicht bekannte Komplexe mit gelösten und oberflächenfixierten Liganden (an das Zentralion angelagerte Komplexbildner). Aus dem Grundwasser lassen sich allerdings nur die Gesamt-(Total)-konzentrationen  $c_{T,X}$  (mit  $X = A, B$ ) der diese Phasen aufbauenden Ionen messtechnisch erfassen. Die Konzentration der freien Ionenspecies ist, über einen Komplexbildungsfaktor  $f_{K,X}$  mit der Totalkonzentration verknüpft. Damit berechnen sich die Aktivitäten der reagierenden freien Ionen nach Gl.(2-107):

$$a_X = f_X \cdot f_{K,X} \cdot c_{T,X} \quad (2-107)$$

Eingesetzt in Gl.(2-106) entsteht ein Ausdruck aus gemessenen Konzentrationen und milieuabhängigen Faktoren. Die Totalkonzentrationen werden zum Ionenprodukt IP zusammengefasst. Gl.(2-108) beschreibt das Mineralphasengleichgewicht über das Ionenprodukt IP:

$$\lg(K) = \lg(c_{T,A} \cdot c_{T,B}) = \lg\left(\frac{K}{f_A \cdot f_B \cdot f_{K,A} \cdot f_{K,B}}\right) = IP_{AB} + f_{korr} \quad (2-108)$$

Die Faktoren und Aktivitätskonstanten lassen sich für bekannte Lösungen über geochemische Modelle berechnen und zu  $\log f_{korr}$  für jedes Mineralbildungsgleichgewicht zusammenfassen.

Im Porengel des Grundwasserleiters weichen die Gleichgewichtskonstanten systematisch von den thermodynamisch definierten Konstanten ab.

PREUB et al. (2006) definierten Pseudokomponenten unterschiedlicher Löslichkeit zur Beschreibung amorpher Fällungen, die während ihrer Alterung in kristalline Phasen übergehen als eine Alternative zur Behandlung dieser systematischen Abweichungen.

Aus der Phasendefinition im Basisdatensatz WATEQ4f (PARKHURST & APPELO 2006) lässt sich andererseits jeweils ein Erwartungswert, für das Ionenprodukt im Phasengleichgewicht  $IP_{GI}$  bei der Standardtemperatur entnehmen.

Die schwerer lösliche Eisensulfidmodifikation Mackinawite mit  $\lg K_{Mackinawite} = -4,648$  bestimmt bei der Sulfidfällung wahrscheinlich nicht das Phasengleichgewicht (KOCH et al. 2006).



Es werden die Gl.(2-109) und Gl.(2-110) miteinander kombiniert:

$$\lg K_{ppt} = \lg a_{Fe2} + \lg a_{HS^-} + pH = \lg a_{Fe2} + pH + \lg \left( \frac{a_{Sulfid-S}}{1 + 10^{6,994-pH}} \right) \approx -3,915 \quad (2-111)$$

---

 Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion
 

---

und daraus folgt unter Berücksichtigung der Aktivitätskonstanten und Komplexbildungsreaktionen, wobei die Hydrogensulfidkonzentration durch Gl.(2-110) substituiert wird:

$$\lg K_{\text{ppt}} = \lg c_{\text{Fe2}} + \text{pH} + \lg \left( \frac{c_{\text{Sulfid-S}}}{1 + 10^{6,994-\text{pH}}} \right) + \lg (f_{\text{Fe}} \cdot f_{\text{HS}} \cdot f_{\text{K,Fe}}) \approx -3,915 \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (2-112)$$

Fasst man den Konzentrationsterm in Gl.(2-112) zum Ionenprodukt  $IP_{\text{FeS}}$  zusammen, folgt daraus Gl.(2-113) als Definitionsgleichung.

$$IP_{\text{FeS}} = \lg c_{\text{Fe2}} + \text{pH} + \lg \left( \frac{c_{\text{Sulfid-S}}}{1 + 10^{6,994-\text{pH}}} \right) = \lg K_{\text{ppt}} - \lg (f_{\text{korr}}) \quad (2-113)$$

Der Korrekturfaktor  $f_{\text{korr}}$  wird für die anstehenden Kippengrundwässer in Pkt.5.5.1 ermittelt.

### 2.6.3 Gelöste und ausgefallene Sulfide

#### 2.6.3.1 Sulfidische Fällprodukte

Bei der mikrobiellen Sulfatreduktion im Kippengrundwasser entsteht nach Gl.(2-15) und Gl. (2-17) amorphes Eisensulfid als primäres Fällprodukt das während anschließender Alterungsprozesse in Mackinawite übergeht. Die Eisensulfide stehen pH-abhängig im chemischen Gleichgewicht nach Gl.(2-109) mit dem gelöstem Sulfidschwefel.

Bei der Sulfatreduktion oder partieller Rückoxidation der primären Fällungsprodukte kann auch elementarer Schwefel  $S^0$  gebildet werden. PREUß et al. (2006) fanden in gealtertem Eisensulfidschlamm der mikrobiellen Sulfatreduktion neben amorphem Eisenmonosulfid auch Greigite ( $Fe_3S_4$ ) und Pyrit ( $FeS_2$ ). Die postulierten Gl.(2-114) und Gl.(2-115) beschreiben lediglich deren Bildung mit elementarem Schwefel.



Die individuellen Reaktionsmechanismen und deren Kinetiken im Untergrund sind nicht bekannt.

Im pH-Bereich  $pH > 4$  werden nach PREUß et al. (2006) keine Eisensulfide rückgelöst. Im Kontakt von Eisensulfid-Schlamm mit anaerobem, potenziell saurem Kippengrundwasser besteht auch keine Wiederversauerungsgefahr. Kurzzeitiger Kontakt mit Oxidationsmitteln führt lediglich zur Eisenlösung und zur Oxidation der Sulfide zum elementaren Schwefel. Erst im intensiven Kontakt mit sauerstoffhaltigem Wasser (z. B. längere Tagebauseewassereinwirkung) erfolgt die Eisen(III) katalysierte Rückoxidation mit Freisetzung der in den Eisensulfidablagerungen deponierten Säure.

#### 2.6.3.2 Einfluss von Polysulfiden

Ohne Berücksichtigung von Polysulfiden kann die Sättigungskonzentration von Sulfidschwefel scheinbar über dem berechneten Wert liegen. KAMYSHNY et al. (2004) postulierten für die Bildung von Polysulfiden ( $n = 1 \dots 8$ ) aus elementarem Schwefel und Hydrogensulfid Reaktionsgleichungen nach Gl.(2-116),



und den Massenwirkungsgesetzen Gl.(2-117):

$$K_n = \frac{a_{H^+} \cdot a_{S_n^{2-}}}{a_{HS^-} \cdot a_{S_8^{(n-1)/8}}} \quad (2-117)$$

Daneben werden auch die Dissoziationskonstanten für die Hydrogen- und Dihydrogenpolysulfide angegeben (Tab. 2-11), die nicht im Basisdatensatz wateq4f berücksichtigt sind, aber bei niedrigen pH-Werten eine Rolle spielen.

Tab. 2-11: Konstanten nach Tab.6 in KAMYSHNY et al. (2004) und daraus berechnete Gleichgewichtskonstanten  $pK$  für  $n=1\dots 8$

n	$\Delta G(S_n^{2-})$ kJ/mol	$pK_n \pm$		$\Delta G(S_n^{2-}) \pm$		$\Delta G(S_n^-) \pm$		$\Delta G(H_2S_n) \pm$		$pK_1$	$pK_2$
		kJ/mol	$\pm$	kJ/mol	$\pm$	kJ/mol	$\pm$	kJ/mol	$\pm$		
1	wateq4f:									6,94	12,92
2	77,4	11,46	0,23	77,4	1,3	20,2	1,3	-9	1,3	5,12	10,02
3	71,6	10,44	0,21	71,6	1,2	26,9	1,2	2,3	1,2	4,31	7,83
4	67,4	9,70	0,07	67,4	0,4	29,6	0,4	7,3	0,4	3,91	6,62
5	66,1	9,47	0,05	66,1	0,3	31,7	0,3	11,1	0,3	3,61	6,03
6	67,2	9,66	0,07	67,2	0,4	35,8	0,4	15,3	0,7	3,59	5,50
7	70,5	10,24	0,13	70,5	0,7	40,9	0,7	21,1	0,7	3,47	5,19
8	73,6	10,79	0,16	73,6	0,9	45,4	0,9	26	0,9	3,40	4,94

Die Bildung von Polysulfiden ist im Basisdatensatz wateq4f PARKHURST & APPELO (2006) unter Berücksichtigung von elementarem Schwefel (Aktivität=1) ungewöhnlich definiert (no\_check; mass\_balance S(-2)2). Die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Polysulfiden  $pK_n$  in KAMYSHNY et al. (2004) weichen geringfügig von denen in wateq4f ab.

Tab. 2-12: Ergänzende Definitionen von Hydrogenpolysulfiden bis  $n = 6$

n	Reaktionsgleichung nach PhreeqC	log K
2	$S2-2 + H^+ = HS2-$	10,02
2	$HS2- + H^+ = H2S2$	5,12
3	$S3-2 + H^+ = HS3-$	7,83
3	$HS3- + H^+ = H2S3$	4,31
4	$S4-2 + H^+ = HS4-$	6,62
4	$HS4- + H^+ = H2S4$	3,91
5	$S5-2 + H^+ = HS5-$	6,03
5	$HS5- + H^+ = H2S5$	3,61
6	$S6-2 + H^+ = HS6-$	5,50
6	$HS6- + H^+ = H2S6$	3,59

Die Gleichgewichte der Tab. 2-12 wurden nur in ausgewählten Berechnungen zur Eisensulfidsättigung berücksichtigt.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode zur Erfassung von Polysulfiden im UV-Bereich geben GIGGENBACH (1972) an. Tab. 2-13 enthält Daten der UV-Banden von Sulfiden.

Tab. 2-13: Absorptionsbanden von Polysulfiden

Ionen	Wellenzahlbereich der Bande		Wellenlängenbereich	
	kK		nm	
disulfide	36,0	27,9	277,8	358,4
tri-	24,0	33,0	416,7	303,0
tetra-	27,2	33,0	367,6	303,0
pentasulfide	26,7	33,4	374,5	299,4

Die angegebenen Wellenzahlbereiche (KiloKayser: 1 kK=1000 cm<sup>-1</sup>) müssen auf die übliche Wellenlängenangaben umgerechnet werden. Es ist anzunehmen, dass auch nicht bekannte gelöste Polysulfidkomplexe in diesen Wellenlängenbereichen über Absorptionsbanden auffallen.

### 2.6.3.3 Sulfidschwefel im Gewässer

In aeroben Gewässern wird Sulfidschwefel unter natürlichen Bedingungen zu Sulfat oxidiert. Die Oxidation von Sulfid ist ein Prozess, der abiotisch, z. B. durch die chemische Oxidation durch Eisen(III) abläuft, aber auch durch Bakterien katalysiert wird. Die Eisen(III)-katalysierte Oxidation des Sulfidschwefels verläuft im sauren Milieu, ähnlich wie die Pyritoxidation im belüfteten Kippengebirge.

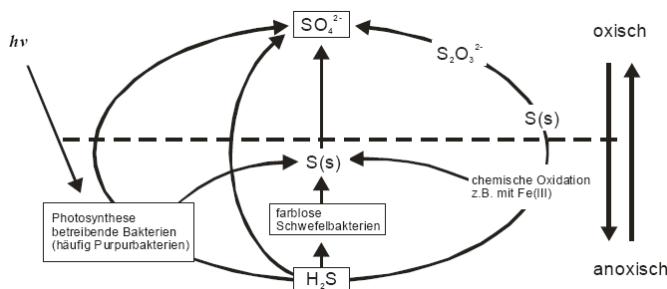


Abb. 2-11: Oxidation reduzierter Schwefelspezies nach STUMM & MORGAN (1996)

Der dabei zunächst gebildete elementare Schwefel wird in Anwesenheit von Sauerstoff zu Thiosulfat oxidiert und dies schließlich zu Sulfat (STUMM & MORGAN (1996)). Im aeroben Sediment saurer Tagebauseen überwiegt die Oxidation von Sulfiden. Durch Substratzugabe im Sediment fixierter Sulfidschwefel wird unter Sauerstoffzufuhr in kurzer Zeit wieder reoxidiert. Die nachhaltige Sanierung saurer Tagebauseen (z. B. RL111) über Fixierung von Eisensulfiden im Sediment (passives Verfahren) ist deshalb bisher nicht gelungen.

Die mikrobielle Oxidation von reduzierten Schwefelspezies beginnt bereits im anaeroben Milieu. Dabei können die Bakterien in zwei Gruppen unterteilt werden, in chemolithotrophe Bakterien und in phototrophe Schwefelpurpur-Bakterien (SCHRÖDER 2004).

- o Erstere sind autotrophe Aerobier, die zum Teil neben reduzierten Schwefelspezies auch Eisen(II) oxidieren können. Sie können elementaren Schwefel bis zum Sulfat oxidieren.
  - o Die phototrophen Schwefelbakterien, hierzu gehören auch die Grünen Schwefelbakterien, oxidieren  $\text{H}_2\text{S}$  zu Schwefel und weiter zu Sulfat, wobei sie Lichtenergie zur Assimilation von  $\text{CO}_2$  nutzen

Schwefelwasserstoff wird auch im Sediment eutropher und polytropher Gewässer reduktiv gebildet und kann nach vollständiger Zehrung des gelösten Sauerstoffs in das Freiwasser (Hypolimnion) gelangen. Erhöhte Sulfidschwefelbildungen in neutralen Gewässern werden über die Begrenzung der Nährstoffzufuhr, insbesondere Phosphat, oder Entfernung des reduzierenden organischen Materials eingeschränkt.

## 2.6.4 Sorptions- und Kationenaustauschprozesse am Porengel

#### 2.6.4.1 Kationenaustauschkapazität

Kationen können innerhalb des Bodens aber auch in benachbarte Ökosysteme (z. B. Gewässer) verlagert und von Pflanzenwurzeln aufgenommen werden. Deshalb gilt die Kationenaustauschkapazität eines Bodens als ein wichtiges Bodenbewertungsmaß. Die Summe der austauschbaren Kationen, welche an die negativen Bindungsplätze der Austauscher gebunden sind, wird experimentell durch den Austausch mit einer Neutralsalzlösung bestimmt (z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Die Kationenaustauschkapazität (KAK, T-Wert, [mmol/kg]) ist ein Maß für die austauschbaren Kationen und damit Anzahl der negativen Bindungsplätze von Kationenaustauschern im Boden.

Die potentielle Kationenaustauschkapazität als die maximale Anzahl von freien Kationenbindungsplätzen, bezieht sich auf die Kationenaustauschkapazität bei einem neutralen pH-Wert (pH = 8,1) des Bodens (DIN ISO 13536). Internationale Klassifikationen (FAO-UNESCO, US-Soil-Taxonomy) bestimmen die potentielle Kationenaustauschkapazität bei pH = 7.

Die effektive Kationenaustauschkapazität bezeichnet die Anzahl der tatsächlichen freien Kationenbindungsplätze je nach entsprechendem pH-Wert des Bodens (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Die

effektive Kationenaustauschkapazität wird über die Konzentrationen der durch Ammoniumionen verdrängten Kationenladungen und Wasserstoffionen ermittelt.

#### 2.6.4.2 Adsorption als Oberflächenkomplexbildung

Die Adsorption an der mineralischen Phase der Gesteinsmatrix, als Teil des Porengels, wird durch Oberflächenkomplexe beschrieben. Diese Bilden sich auf einer zweidimensionalen Polyelektrytoberfläche.

Gl.(2-118) und Gl.(2-119) beschreiben die Oberflächenacidität der Gesteinsmatrixoberfläche analog der Beschreibung von amorphem Eisenhydroxid im PhreeqC Basisdatensatz wateQ4f (Koch et al. 2006).



Je nach Dissoziationsgrad, Art der funktionellen Gruppen und gebildeten Komplexen lädt sich die Oberfläche elektrostatisch auf. Die Massenwirkungsgesetze der Oberflächenkomplexgleichgewichte setzen sich aus einem chemischen und einen elektrostatischen Term zusammen. PhreeqC benötigt zur Berechnung des elektrischen Terms zusätzlich:

1. Anzahl bzw. Konzentration der Oberflächenplätze  $c_{\text{surf}}$  [mol/L], auch aus der Kationenaustauschkapazität KAK ableitbar.
2. spezifische Oberfläche des Adsorbens  $O_{\text{sp}}(\text{ads})$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ], z. B. als BET-Oberfläche

Die Dicke der diffusen Schicht  $\delta$  wird vorgegeben.

#### 2.6.4.3 Formulierung des Sandmodells

Die postulierten Oberflächenkomplexe orientieren sich an denen für die Eisenhydroidoberfläche. Das Sandmodell wurde ausgehend von SCHÖPKE et al. (2007) weiterentwickelt. Für Adsorption von zweiwertigen Kationen an der Gesteinsmatrix werden die Reaktionen Gl.(2-120) bis Gl.(2-124) postuliert:



Allgemein gilt für das Adsorptionsgleichgewicht der meisten zweiwertigen Kationen Gl.(2-125):



Für den Neutralaustausch von einwertigen Kationen wird übertragen:





Allgemein gilt für das Ionenaustauschgleichgewicht einwertiger Kationen:

$$K_{Mx} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H^+}}{c_{wOH} \cdot c_{Mx}} \quad (2-130)$$

Adsorption von Anionen an die protonierte Oberfläche



#### 2.6.4.4 Parameterschätzung für das Sandmodell

Die der Kationenaustauschkapazität zugrunde liegenden Vorstellungen sind nicht mit dem Sandmodell kompatibel. Während beim Ionenaustausch die Ladungszahl der Kationen berücksichtigt wird, ist die Adsorption mehrwertiger Kationen im Sandmodell als Bildung einwertiger Komplexe, entsprechend Gl.(2-120) bis Gl.(2-124), definiert. Bei der Übertragung von Kationenaustauschkapazitätsuntersuchungen auf das Sandmodell sind die unterschiedlich definierten Adsorptionsgleichgewichte wie folgt zu berücksichtigen:

➤ Konkurrierende Sorption zwischen Me1 und Me2:

$$\frac{K_{Me2}}{K_{Me1}} = \frac{c_{wOHMe2}}{c_{wOH} \cdot c_{Me2}} \frac{c_{wOH} \cdot c_{Me1}}{c_{wOHMe1}} = \frac{c_{wOHMe2}}{c_{wOHMe1}} \cdot \frac{c_{Me1}}{c_{Me2}} \quad (2-134)$$

oder logarithmiert

$$\Delta \log K_{Me2/Me1} = \log \left( \frac{K_{Me2}}{K_{Me1}} \right) = \log \left( \frac{c_{wOHMe2}}{c_{wOHMe1}} \right) + \log \left( \frac{c_{Me1}}{c_{Me2}} \right) \quad (2-135)$$

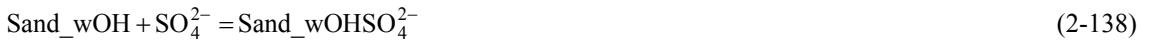
➤ In Beziehung zu den zweiwertigen Kationen gilt dann:

$$\frac{K_{Mx}}{K_{Me}} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H^+}}{c_{wOH} \cdot c_{Mx}} \frac{c_{wOH} \cdot c_{Me}}{c_{wOHMe}} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H^+} \cdot c_{Me}}{c_{wOHMe} \cdot c_{Mx}} \quad (2-136)$$

oder logarithmiert

$$\Delta \log K_{Mx/Me} = \log \left( \frac{K_{Mx}}{K_{Me}} \right) = \log \left( \frac{c_{wOHMx}}{c_{wOHMe}} \right) - \text{pH} + \log \left( \frac{c_{Me}}{c_{Mx}} \right) \quad (2-137)$$

➤ Adsorption von Anionen an die neutrale Oberfläche



Über das Phasenverhältnis  $z$  nach Gl.(2-45) berechnet sich die Konzentration der Oberflächengruppen bezüglich der Wasserphase.

$$c_{\text{Sand\_wOH}} = \text{KAK}_{\text{pot}} \cdot z \quad (2-140)$$

Über das Phasenverhältnis werden gleichfalls die austauschbaren Kationen auf deren Konzentrationen bezüglich der Lösung umgerechnet. In den Quotienten der Gl.(2-135) und Gl.(2-137) können deshalb auch austauschbare Ionen mit gleichen Umrechnungsbezügen eingesetzt werden.

## 2.6.5 Wechselwirkung gelöster organischer Stoffe mit dem Porengel

### 2.6.5.1 Bewertungskategorien organischer Stoffe (DOC) über Summenparameter

Die Zusammensetzung der organischen Stoffe hat Bedeutung bei:

- Substratumsatz - Restsubstrat, bzw. Erhöhung des Zehrpotenzials
- Bildung oder Freisetzung von Stoffen unterschiedlicher Relevanz
- Einflussnahme auf die Sanierungsreaktionen, z. B. Sulfidschwefelkonzentration

Zur Bewertung werden der DOC und andere Summenparameter, wie UV-Extinktionskoeffizienten  $\text{SAK}_\lambda$ , u. s. w. eingesetzt.

Zusätzliche Informationen wurden aus der Auswertung der gemessenen UV/VIS-Spektren erwartet. Diese wurden im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen und in 5 Elementarbanden (s. Pkt.7.3.2.4) zerlegt, ohne wesentlichen Erkenntniszuwachs. Deshalb wird die zugrunde liegende Methodik hier nicht ausführlich beschrieben und auf SCHÖPKE (2007) verwiesen.

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 254 \text{ nm}$  erlaubt quantitative Aussagen über die Färbung eines Wassers. Die Größe des Messwertes wird bestimmt durch die Konzentration aromatischer und ungesättigter organischer Inhaltsstoffe, darunter hauptsächlich Huminstoffe. Einen definierten Zusammenhang als molaren Extinktionskoeffizienten, meist Aromatizität genannt, beschreibt Gl.(2-141).

$$\varepsilon_{254} = \frac{E_{254}}{c_{\text{DOC}}} = \frac{E_{254}}{\text{DOC}} \cdot M_C \quad [\text{m}^2/\text{mol}] \quad (2-141)$$

$M_C$  = Molmasse des Kohlenstoffs (12 g/mol)

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) lässt sich über die Aromatizität in zwei Pseudokomponenten unterschiedlicher UV-Absorption zerlegen und eröffnet damit in Pkt.7.3.2.5 weitere Interpretationsmöglichkeiten für die Prozesse im Untergrundreaktor.

Nach ihrer Bedeutung für das Trinkwasser werden u. a. folgende Pseudokomponenten unterschieden:

- Biologisch abbaubare Stoffe, erscheinen mit chemischen Eliminierungsprozessen (Fällung, Oxidation) als **Abbaudifferenz**
- **Wasserwerksrelevante Stoffe (WWR)**, die nach dem biologischen Abbau verbleiben (biologisch resistent.).
- Trinkwasserrelevante Stoffe (TWR), sind biologisch resisteute Stoffe, die als nicht- oder schlecht adsorbierbar an Aktivkohle gelten und damit unter den vorgegebenen Aufbereitungsbedingungen in das Trinkwasser gelangen (GIMBEL et al. 1996).

Die biologisch abbaubaren Stoffe können bei ihrem Abbau im Gewässer Sauerstoff bis zur Anaerobie zehren. Anorganische Stoffe, wie Eisen(II) und Sulfidschwefel gehören ebenfalls zu den Zehrstoffen. Die spezifische Sauerstoffzehrung lässt sich aus der Reaktionsgleichung berechnen, so dass aus einer vollständigen Analyse das maximale Sauerstoffzehrungspotenzial ermittelt werden kann. Das Zehrungspotenzial von behandeltem Wasser wird über den gemessenen Biochemischen Sauerstoffbedarf ( $\text{BSB}_5$ ) ermittelt. Dabei beschreibt die Zehrung bis zum vollständigen Abbau den maximalen Effekt (worst case). Die ausgezehrte Probe enthält nach Definition noch die Wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR).

### 2.6.5.2 Charakterisierung des organischen Stoffspektrums mittels LC-OCD

Das LC-OCD-Verfahren (LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*) ist eine Gel-chromatografie in Kombination mit hochsensibler nachgeschalteter Detektion des organischen Kohlenstoffes, des spektralen Absorptionskoeffizienten  $SAK_{254}$  ( $E_{254}$ ) und der Gesamtstickstoffkonzentration. Auch lassen sich zusätzliche Untersuchungen, wie UV/VIS-Spektren der einzelnen Fraktionen, durchführen. In der Chromatographiesäule werden die organischen Inhaltsstoffe nach ihrer Molekülgröße aufgetrennt. In das, im molekularen Maßstab, poröse Gel diffundieren die organischen Inhaltsstoffe, abhängig von ihrer Molekülgröße, unterschiedlich tief ein. Niedermolekularen Bestandteilen steht damit ein größerer Fließquerschnitt zur Verfügung als höhermolekularen, die als erste im Säulenablauf erscheinen.

Abb. 2-12 zeigt schematisch die zu identifizierenden Elemente.

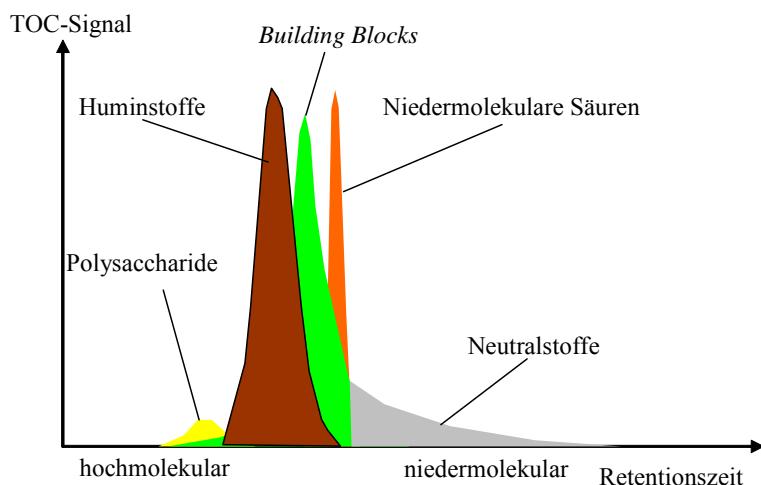


Abb. 2-12: Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes

Diese Wechselwirkung wird von ionischen, hydrophoben Wechselwirkungen überlagert. Die Retentionszeit wird mit Dextranstandards kalibriert. Damit können die Molmassen abgeschätzt und die Konzentrationen vieler natürlich vorkommender organischer Substanzen angegeben werden.

Tab. 2-14: Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes

Parameter	Beschreibung	Einheit
HOC	nicht chromatographisch erfassbarer organischer gebundener Kohlenstoff (hydrophober Anteil am DOC)	mg/L C
CDOC	chromatographisch erfassbarer organischer gebundener Kohlenstoff (hydrophiler Anteil am DOC)	mg/L C
POC	partikulärer org. gebundener Kohlenstoff	mg/L C
Huminstoffe	Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole, $M = 500-1500 \text{ g/mol}$	$\mu\text{g/L C, m}^{-1}$
Building Blocks	niedermolekulare Huminsäurevorstufen, Polycarboxylsäuren, $M = 350- 500 \text{ g/mol}$	
Polysaccharide (einschließlich Aminozucker, Polypeptide und Proteine)	hochmolekular, $M > 20\,000 \text{ g/mol}$	
Neutralstoffe	Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, $M < 350 \text{ g/mol}$	
Säuren	einbasische Säuren, $M < 350 \text{ g/mol}$	

Die hydrophoben Stoffe (HOC) werden aus der Differenz zwischen Probe-DOC und detektiertem C berechnet. Sie haben meist ein hohes C:O-Verhältnis. Zu den natürlichen Vertretern gehören Fettsäuren und Ester aus Zellmembranen.

Die Polysaccharide können alternativ nach Hydrolyse über Ionenchromatographie bestimmt werden. Sie stammen aus der bakteriellen Zellwand oder aus abgestorbenen Bakterien und Algen, sowie Biofilmen.

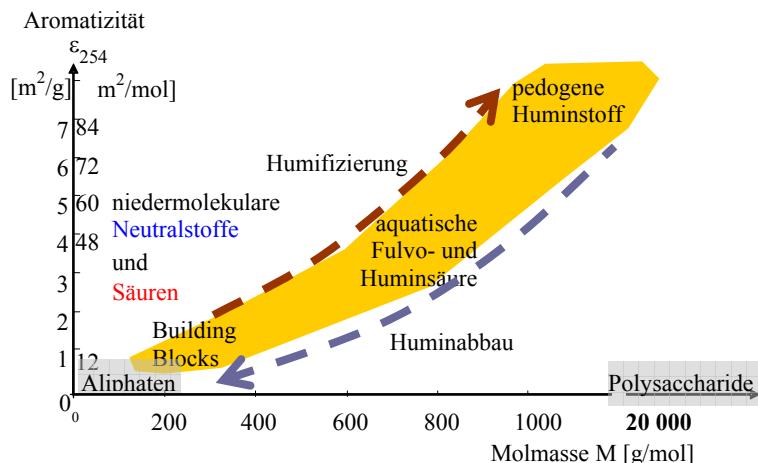


Abb. 2-13: Orientierende Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse verschiedener Stoffbereiche aus dem LC-OCD-Chromatogramm

Huminstoffe (-säuren) und Building Blocks stellen Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole unterschiedlicher Molmassenbereiche (auch als Huminsäurevorstufen bekannt) dar. Die Molmassenangaben wurden mit Standardhuminsäuren und Fulvosäuren kalibriert. Zu den niedermolekularen Neutralstoffen (Amphiphile) zählen Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone, ..., die auch aus Bakterienzellmembranen stammen können

#### 2.6.5.3 Säure-Base und Komplexbildungsverhalten von Huminstoffen

SCHÖPKE (2007) bewertete Publikationen zu diesen Problemen. Huminstoffe enthalten carboxyliche ( $\text{R-COOH}$ ) und aromatische Hydroxylgruppen ( $\text{Ar-OH}$ ) als Säuregruppen, die ihr Puffer- und Komplexbildungsvermögen bestimmen. Aus Titrationskurven von RITCHIE et al. (2003) folgt für die Protolysekonstanten ( $\text{pK}_s$ ) und deren auf Kohlenstoff bezogene Äquivalentmasse (Tab. 2-15). In diesem Bereich liegen auch die von TIPPING & HURLEY (1992) für die Modelle V und VI (TIPPING 1998) für Huminstoffe ermittelten Parameter. Jedes 8. Kohlenstoffatom der von RITCHIE et al. (2003) untersuchten Huminsäuren gehört zu einer Carboxylgruppe und auf je 80 Kohlenstoffatome entfällt eine protolsierbare phenolische Hydroxylgruppe.

Die Komplexbildung beschreibt TIPPING (1998) nach Gl.(2-142) für einzähnige und Gl.(2-143) für zweizähnige Ligandenbildung innerhalb der Huminstoffmakromoleküle.



Für die Komplexbildung mit Kationen generiert TIPPING (1998) aus den Konstanten in (Tab. 2-15) unterschiedliche Bindungsplätze.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 2-15: Säure- und Komplexbildungskonstanten von Huminstoffen

Parameter	R-COOH		Ar-OH		Quelle
	mittel	Bereich	mittel	Bereich	
pK <sub>1</sub>	1	4	3,6 ... 4,6	9,7	RITCHIE et al. (2003)
M <sub>eq</sub>	g C/mol	100	62 ... 132	1000	
pK <sub>Ca</sub>	1	2,1		5,5	TIPPING (1998)
pK <sub>Mg</sub>	1	2,5		6,0	
pK <sub>Fe</sub>	1	0,6		3,4	
pK <sub>Mn</sub>	1	1,7		4,9	
pK <sub>Zn</sub>	1	1,5		4,6	

Eisen bildet mit Huminstoffen stärkere Komplexe als die Härtebildner Calcium und Magnesium. Die übrigen Kationen dürften kaum in Konkurrenz zum gebundenen Eisen(II) stehen. Quantitative Angaben zum Anteil komplex gebundenen Eisens sind allerdings nicht aus diesen Abgaben abzuleiten.

## 2.6.5.4 Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel des Grundwasserleiters

Im Ergebnis der Sanierungsversuche am Senftenberger See (KOCH et al. 2006) wurde festgestellt, dass im ungestörten Grundwassersystem ein Gleichgewicht zwischen dem mobilen Grundwasser und den Huminstoffen im Porengel besteht. Das Grundwasser ist mit *Huminstoffen gesättigt*. Das Sättigungsgleichgewicht ist pH-abhängig. Einer pH-Erhöhung folgt eine teilweise Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel.

Allgemein ist die gute Löslichkeit von Huminstoffen im alkalischen bekannt. Analog läuft die Mobilisierung von Huminstoffen durch pH-Wert Erhöhung ab. Durch Dissoziation der Säuregruppen laden sich die Moleküle negativ auf. Die Abstoßungskräfte werden größer als die unpolaren Wechselwirkungen. Die gute Löslichkeit von Huminstoffen in alkalischen Medien wird mit deren Säure-Base-Eigenschaften in Zusammenhang gebracht. Dabei liegen bestimmte Säureformen (HSt-H) als Festphase vor und deren Anionen (HSt<sup>-</sup>) sind gelöst.



Zweifellos beeinflussen auch Nebenreaktionen mit Kationen (z.B. Ca<sup>2+</sup>) die Löslichkeit der Huminstoffe. Leider können deren Effekte bisher nur qualitativ beschrieben werden.

Für das Löslichkeitsgleichgewicht lässt sich formulieren.

$$\log(DOC) - \log(M_C \cdot v_C) - pH = \log K_L = -pK_L \quad (2-145)$$

$$pK_L = pH - \log\left(\frac{DOC}{M_C}\right) + \log(v_C) = pK_L^*(DOC) + \log(v_C) \quad (2-146)$$

Die Grundlagen für die selektive Elution sind in SCHÖPKE (2007) und SCHÖPKE (2004) ausführlich beschrieben.

Die betrachteten Lösungsvorgänge laufen hysteres zur Kondensation ab. Schwach alkalische Eluate der Körnungen können angesäuert werden ohne dass wieder feste Produkte ausfallen. Aus Versuchsergebnissen mit selektiver Elution lassen sich entsprechende Verteilungsfunktionen des pK<sub>L</sub><sup>\*</sup>(pH) ermitteln.

Zur Ermittlung des Mobilisierungsverhaltens organischer Stoffe aus pleistozänen und tertiären Sanden wurden in Kreislaufversuchen (REV-Fluidzirkulationsanlage) Lösungsgleichgewichte zwischen der Feststoffprobe und schwach alkalischen Calciumsulfatlösungen untersucht. Im Ergebnis wurden für relevante pH-Bereiche die Eigenschaften der mobilisierten organischen Stoffe nach Gl.(2-146) durch Anpassungsrechnungen bestimmt.

In (Abb. 2-14) ist die Zusammensetzung eines alkalischen Sandeluates dem zugehörigen, schwach saurem Grundwasser (KOCH et al. 2006) gegenübergestellt. Im Chromatogramm gehen die Huminstoffe in die building blocks über. Die Amphiphilen (*polare Neutralstoffe*) sind davon deutlich abgegrenzt. Das mobilisierte Porengel ähnelt einem *Braunkohlen-Extrakt*, und besteht zu 95 % aus Huminstoffen.

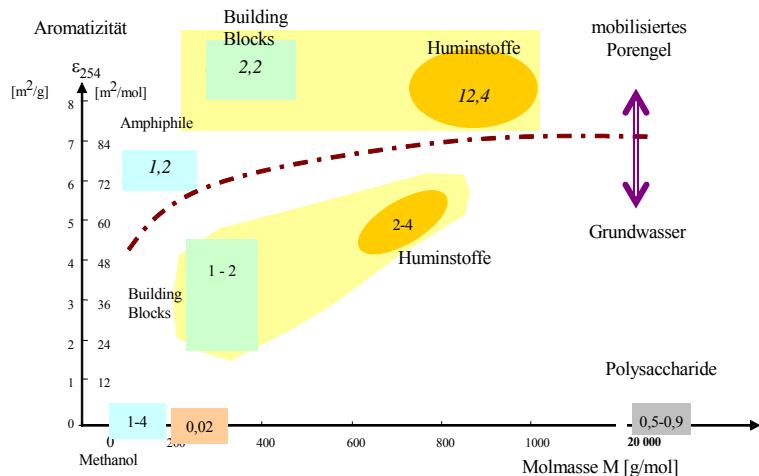


Abb. 2-14: Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen eines behandelten Grundwassers mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels (Zahlenangaben: DOC [mg/L])

Die Huminstoffe und Building Blocks bilden zwei sich überlappende Verteilungen (zweigipflige Molmassenverteilung, Abb. 2-12). Die niedermolekularen Säuren sind dagegen stark abgegrenzt. Die alkalisch mobilisierbaren Huminstoffe sind größer und haben eine höhere spezifische Extinktion (Aromatizität).

## 2.7 Bewertung des behandelten Grundwassers

### 2.7.1 Bewertungskriterien

Die eingesetzte Bewertungsmethodik wurde erstmals für die Untergrundssulfat reduktionsversuche 2003 am Senftenberger See (KOCH et al. 2006) zusammengestellt und stützt sich u. a. auf das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), die EU-Wasserrahmenrichtlinie und die EU-Grundwasser-Richtlinie. Bei der Bewertung der Wirkungsweise der organischen Kohlenstoffquelle ist der Einfluss des behandelten Grundwassers beim Einströmen in die Vorflut und die mögliche spätere Nutzung als Trink- oder Brauchwasser zu berücksichtigen.

Folgende Bedingungen und Kategorien sind mit dem behandelten Wasser zu überprüfen:

1. Nachweis der angestrebten Sanierungsreaktionen.
2. Wirkung eutrophierender Stoffe
3. Wirkung sauerstoffzehrender Stoffe
4. Abschätzen der Entstehung von Reststoffen bzw. Metaboliten bezüglich folgender Eigenschaften:
  - o akute Toxizität,
  - o Inertstoffe, die die Wasseraufbereitung durch Wiederverkeimung oder Bildung von Desinfektionsnebenprodukten beeinträchtigen können, sowie
  - o potenziell bioakkumulierbare Stoffe, die chronisch toxisch wirken können, ggf. erst über die Nahrungskette.

Diese Bewertungskriterien wurden nach Diskussion mit den Genehmigungsbehörden (GAST et al. 2007) zur Vorbereitung des Versuchsbetriebes für den Einsatz von Glycerin und Methanol als Kohlenstoffquelle genutzt und bildeten die Grundlage für die Wasserrechtliche Erlaubnis für das Einbringen von Stoffen in das Grundwasser ... am Standort Skadodamm (Genehm 2008). Diese Prüfung muss mit dem behandelten Grundwasser wiederholt werden.

### 2.7.2 Eutrophierende Stoffe

Für die Sulfatreduktion benötigen die Mikroorganismen neben einer Kohlenstoffquelle (Glycerin, Methanol) noch Nährstoffe (N, P). Überschüssig zugegebene Nährstoffe können Gewässer eutrophieren. Der Nährstoffeintrag ist entsprechend der Eutrophierungsgefährdung zu begrenzen. Es wird das Verschlechterungsverbot als Bewertungskriterium für den Eintrag eutrophierender Stoffe vorgeschlagen. Das sanierte Grundwasser sollte im Mittel nicht wesentlich höher mit den Nährstoffen N und P belastet sein als das anströmende, unsanierte Grundwasser.

### 2.7.3 Sauerstoffzehrung

Biologisch leichtabbaubare Stoffe können in höheren Konzentrationen in Oberflächengewässern akuten Sauerstoffmangel verursachen. Als Bewertungskriterium für Kippengrundwasserzuflüsse sind die gesetzlichen Einleitbedingungen für Abwässer nicht geeignet.

Eine erhöhte Sauerstoffzehrung im Oberflächengewässer durch einströmendes unvollständig saniertes Grundwasser wird durch folgende Inhaltsstoffe ausgelöst:

- Substratreste, Metabolite und sauerstoffzehrende, nicht sulfatreduzierend wirkende Begleitstoffe
- Eisen(II)- und Manganionen
- Schwefelwasserstoff (auch toxisch wirkend)

Da das zu behandelnde Kippengrundwasser infolge seiner hohen Eisenkonzentration bereits ein hohes Sauerstoffzehrungspotenzial besitzt ist das Verschlechterungsverbot als Kriterium heranzuziehen.

Die spezifische Sauerstoffzehrung anorganischer Stoffe ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) lässt sich aus den entsprechenden Reaktionsgleichungen berechnen.

Das Zehrungspotenzial von behandeltem Wasser wird über den gemessenen Biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB<sub>t</sub>) ermittelt. Dabei beschreibt die Zehrung bis zum vollständigen Abbau den maximalen Effekt (worst case). Den Zeitpunkt für den vollständigen Abbau kann man dann den Zehrungskurven entnehmen, die sich automatisiert bestimmen lassen.

Die wasserwerksrelevanten Stoffe  $c_{\text{WWR}}$  verbleiben im Zehrungsansatz. Allerdings ist dabei auch die Zehrung durch Abbau anorganischer Stoffe sowie der gebildeten Biomasse zu beachten. Durch letztere wird auch nach dem Abbau gelöster Stoffe, noch längerfristig eine geringe Restzehrung beobachtet.

### 2.7.4 Sulfidschwefel als Metabolit

Unter Eisenmangel wird giftiger Sulfidschwefel als Reaktionsprodukt gebildet. Die Risiken für schädliche Nebenwirkungen im Gewässer wurden in Pkt. 2.6.3.3 diskutiert.

### 2.7.5 Organische Reststoffe und Metabolite

Je nach eingesetztem Substrat können verschiedene organische Stoffe in das Grundwasser gelangen oder dort gebildet werden, so dass auch deren Gefährdungspotenzial, z. B. über den Anteil wasserwerksrelevanter Stoffe  $c_{\text{WWR}}$  einzuschätzen ist. Sofern keine toxischen Stoffe gebildet werden, sollte bei der Behandlung von Grundwasserströmen das Verschlechterungsverbot als Kriterium gelten.

Die Unbedenklichkeit von Methanol und Glycerin wurde im Labor nachgewiesen (GAST et al. 2007).

### 3 Standortverhältnisse und Versuchsanlagen

#### 3.1 Ausgangssituation

Der Skadodamm befindet sich zwischen den Tagebauseen Skado (Partwitzer See) und Sedlitz und besteht aus dem Kippenboden der Innenkippe des ehemaligen Tagebaus Skado (Abb. 3-1). Das Gelände liegt eben in einem Höhenniveau von ca. 107 m NN. Die gegenwärtige Uferlinie des Tagebausees Skado verläuft ca. 350 m südlich und die des Tagebausees Sedlitz ca. 550 m nördlich zur Versuchsanlage (BIELEK 2006). Die Endwasserstände der Tagebauseen werden etwa 100 bis 101 m NN eingestellt. Das Grundwasser strömt durch den Kippenpfeiler vom Tagebausee Skado zum Sedlitzer See.

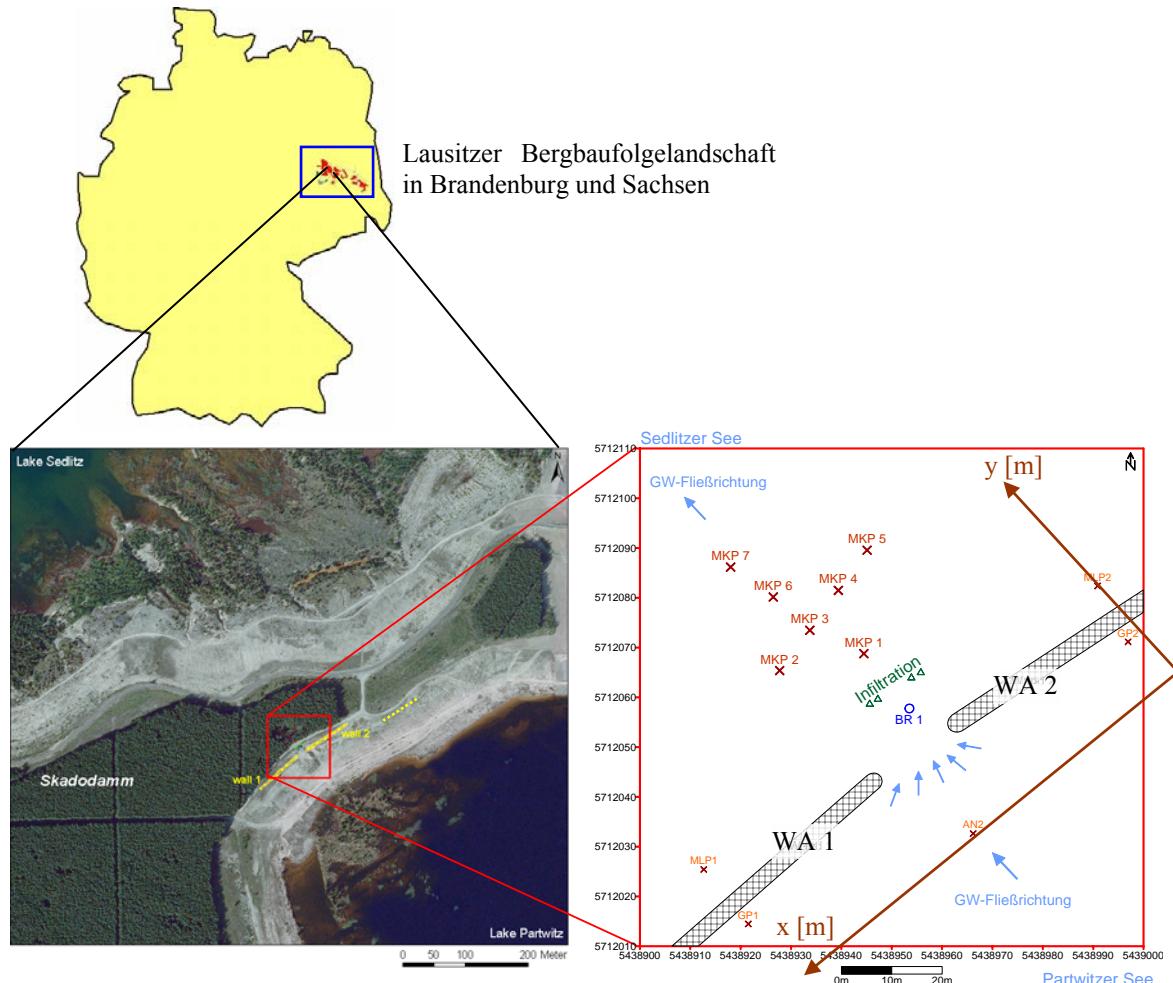


Abb. 3-1: Lageplan der Pilotanlage auf dem Skadodamm.

Für den gewählten Standort wurden folgende Sanierungsziele (nach FIB/BTUC 2007) vorgegeben:

- vollständige Fällung des gelösten Eisens als Sulfid, die
- Entfernung des gelösten Eisens um 250 ( $\pm 20\%$ ) aus dem Grundwasserstrom
- Abreicherung der Sulfatkonzentration um 35 % ( $\pm 5\%$ ) zu rechnen.
- Erhöhung des Neutralisationspotenzials um ca. 9 mmol/L
- kein Säureeintrag bei Eintritt des behandelten Grundwassers in den Tagebausee Sedlitz.

In den Nebenbestimmungen zur Genehmigung wurde unter u.a. festgelegt (Genehm 2008), dass

- der Umfang der Gewässerbenutzung von maximal 5 m<sup>3</sup>/h bzw. 34.000 m<sup>3</sup>/a nicht überschritten werden darf,
- bei Umgang mit Methanol und Glycerin und durch das Betreiben des Filterbrunnens gemäß § 21 BbgWG keine wassergefährdenden Stoffe in die Vorflutgewässer bzw. das Grundwasser gelangen,
- Schäden durch die Gewässernutzung zu vermeiden sind.

Am Versuchsstandort wurden bereits Versuche mit gedichteten Reaktionswänden durchgeführt (SCHÖPKE et al. 2007). In Abb. 3-1 sind die Wandabschnitte WA1 und WA2 quer zur Grundwasserfließrichtung eingezzeichnet. Durch die Lücke zwischen beiden Wänden strömt das Grundwasser in das Versuchsgelände. Das in Abb. 3-1 eingetragene Koordinatensystem der Versuchsanlage wird ab Abb. 3-12 zur Beschreibung der dort ablaufenden Prozesse eingesetzt.

Am Beginn der Untersuchungen lagen bereits folgende Erkundungsergebnisse vor:

- Grundwassermessstellen
- Grundwasserströmungsfeld für den Großraum
- allgemeine Kippengeologie
- Grundwasserbeschaffenheitsverteilung
- Zweijährige Grundwasserstands- und Beschaffenheitsganglinien
- Laborergebnisse über das hydrochemische Verhalten des Kippengebirges und zur Sulfatreduktion
- Parametrisiertes Beschaffenheitsmodell für Phreeqc für die Reaktion mit Alkalien und zur Sulfatreduktion

Damit waren alle Voraussetzungen für die Dimensionierung einer Versuchsanlage und des Versuchsbetriebes gegeben.

### 3.2 Geologie und lokale Grundwasserströmungsverhältnisse

Am Standort Skadodamm besteht der Kippenkörper im unteren Teil aus einer AFB-Kippe und im oberen Teil aus einer Absetzer-Hoch- und Tiefschüttung. Die Basis des ca. 57 m mächtigen Kippenmassivs des Skadodamms bildet die Abraumförderbrücken(AFB)-Kippe des ehemaligen Tagebaus Skado (F 34, Verkippung 1967/68). Sie erreicht ein Höhenniveau von ca. 83 m NN bis ca. 93 m NN (im Mittel ca. 85 m NN). Über der AFB-Kippe stehen bis zur Geländeoberkante zwei Absetzerkipscheiben an (Verkippung 1969/70 in Hoch- und Tiefschüttung). Die Arbeitsebene des Absetzers befand sich im Niveau um 95 m NN.

Nach (BIELEK 2006) ist die Oberfläche der AFB - Hauptschüttung wellig ausgebildet - Schüttrippenstruktur. Die Höhenunterschiede zwischen Rippenberg und -tal betragen bis etwa 6 m (in der Regel im Intervall 79 m NN bis 85 m NN). Die Schüttrippen verlaufen in etwa längs zur gegenwärtigen Grundwasserströmung. In die AFB-Hauptschüttung wurde ein Mischboden aus tertiären und pleistozänen Sanden sowie Geschiebemergel eingebracht.

In der Absetzerkippe wurden fast ausschließlich Sedimente der Talsandserie mit geringem Feinkornanteil verkippt. Deren Mächtigkeit beträgt durchschnittlich 22 m wovon etwa 12 m von Grundwasser durchströmt werden.

Auf Grund der niedrigen hydraulischen Leitfähigkeit der AFB-Kippe von  $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $1 \cdot 10^{-7}$  m/s (BIELEK, 2006) im Vergleich zur darüber gelegenen Absetzer-Schüttung ( $k_f \approx 1 \cdot 10^{-5}$  m/s) strömt der größte Teil des Grundwassers in der Absetzer-Schüttung. Der vom Grundwasser durchflossene Bereich der Absetzer-Schüttung, wird nachfolgend als **Hauptstrom** bezeichnet.

Die Wandabschnitte WA 1 und WA 2 reichen bis in den Geschiebemergel der AFB-Kippe. Die AFB-Hauptschüttung bildet als **Liegendstauer** die untere Begrenzung des Reaktionsraumes, der im Folgenden auch als **Geschiebemergel** bezeichnet wird. Die beiden Wandabschnitte in Verbindung mit dem

Geschiebemergel bilden eine Strömungsbarriere, die bis etwa 95,8 m NHN reicht. Der Zwischenraum, auch als **gate** bezeichnet, bildet den Zufluss zur Versuchsanlage. Zur besseren verfahrenstechnischen Beschreibung der Prozesse wird das Versuchsgebiet generell mit der Grundwasserströmung von oben nach unten und der Reaktionsraum im Schnitt in Strömungsrichtung von links nach rechts dargestellt.

Das Versuchskonzept beruht auf dem Regionalmodell von BIELEK (2006), das für die Bewertung der reaktiven Passiven Wände entwickelt worden war. Teilergebnisse bildeten die Grundlage für die Konzeption des Untergrundsulfatreduktionsreaktors.

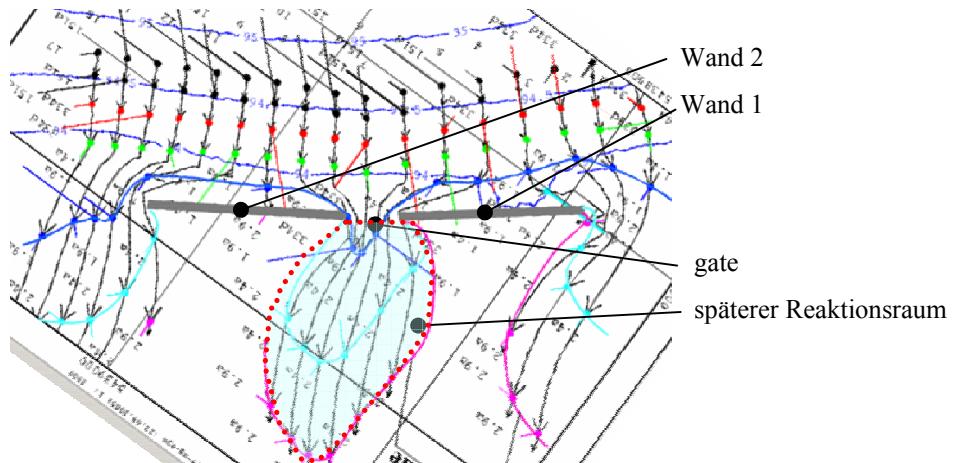


Abb. 3-2: Grundwasserströmungsfeld an den Passiven Reaktiven Wänden des Skadodammes nach BIELEK (2006)

Im Bereich des gates setzte BIELEK (2006) eine Durchlässigkeit von  $k_f = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$  voraus, was dem damaligen Stand der Erkundung entsprach. Die dargestellten Pfeillängen kennzeichnen die Fließgeschwindigkeit. Im Abstrom des gates erreicht der spätere Reaktionsraum eine Breite von etwa 1,5 bis 2-facher Gatebreite, die homogen durchströmt werden.

BIELEK (2006) gibt den Volumenstrom durch das gate mit 42 % des Volumenstromes, welcher vor der Errichtung der Wände 1 und 2 den damit konstruktiv erfassten Bereich durchströmte, an. Das entspricht 36 L/min (51,8  $\text{m}^3/\text{d}$ ) oder etwa 2  $\text{m}^3/\text{h}$  und bildete die Bemessungsgrundlage für die Versuchsanlage.

### 3.3 Bemessung der Versuchsanlagen

#### 3.3.1 Konzeption

Mit dem Demonstrationsvorhaben wurde das in KOCH et al. (2006) entwickelte Verfahren zur Untergrundbehandlung von schwefelsaurem Grundwasser in der Sanierungspraxis angewendet. Auf der Grundlage der Erkundungen zur Errichtung der Reaktiven Wände (SCHÖPKE et al. 2007) wurde das Versuchskonzept erarbeitet. Abb. 3-3 zeigt die Verteilung der Kippengrundwasserbeschaffenheit nach Pkt.2.1. Die mittlere zu behandelnde Grundwasserbeschaffenheit ist durch den roten Kreis markiert. Dort setzen die als schwarzer Vektor dargestellten Sanierungsreaktionen für die mittlere Beschaffenheitsänderung an. Nebenreaktionen, wie z. B. Kationenaustausch (braune Vektoren) beeinflussen insbesondere zeitlich begrenzt und in wechselnden Richtungen das Neutralisationspotenzial. Die vorgegebenen Sanierungsziele wurden in Abb. 3-3 übertragen.

Die Acidität, gemessen als negatives Neutralisationspotenzial, liegt hauptsächlich als Eisen(II) vor. Nach Erschöpfung des Eisenvorrates wird massiv Sulfidschwefel gebildet. Damit beschränkt sich die maximale Neutralisationswirkung auf die Fällung des gelösten Eisens als Bemessungsgrundlage für die Ermittlung der erforderlichen Substratdosis. Das Neutralisationspotenzial lässt sich im sanierten Wasser um  $\text{NP} \approx 0$  einstellen. Der Substratbedarf berechnet sich nach Pkt.2.3.2.

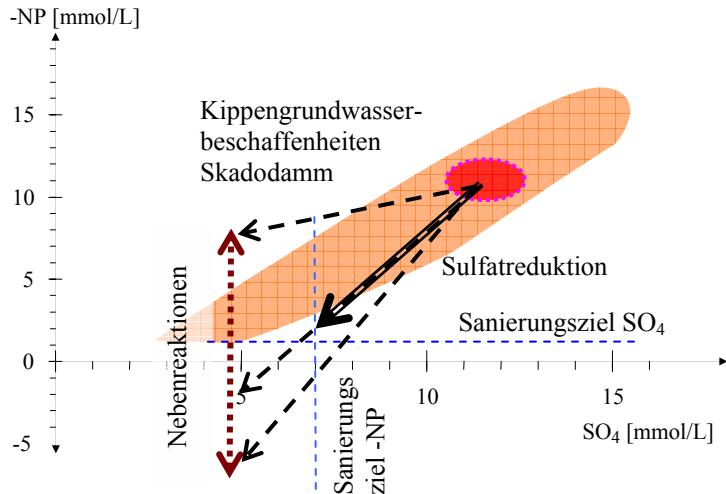


Abb. 3-3: Schema der Beschaffenheit des zu behandelnden Kippengrundwassers und dessen Beeinflussung durch Sanierungs- und Nebenreaktionen

### 3.3.2 Eintrag von Substrat in einen Grundwasserstrom

Für die gleichmäßige Einmischung des Substrates in einen Grundwasserstrom wurden von KOCH et al. (2006) das Infilt-System (Tab. 2-4, System 1) entwickelt. Dazu wird über einen Förder- und Infiltrationsbrunnen ein Quergefälle zur Grundwasserströmungsrichtung erzeugt und darin das Substrat in den Umwälzstrom eingemischt.

Abb. 3-4 zeigt den Kurzschluss zwischen Infiltration und -förderung, wie er bei den Versuchen von KOCH et al. (2006) beobachtet worden ist bei denen Natriumchlorid als Tracer eingesetzt wurde.

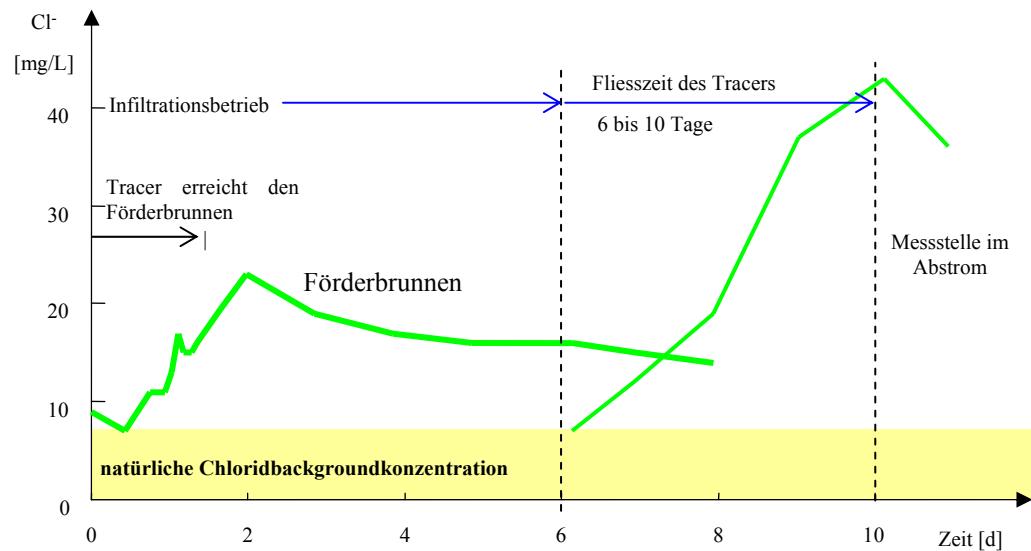


Abb. 3-4: Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messstellen der Versuchsanlage während der ersten Beobachtungstage am (KOCH et al. 2006).

Nach 48 h erreichten der Tracer und das Substrat, gemessen als DOC, im Förderbrunnen ihr Maximum. Deren Abklingen wurde nach Beendigung des Pumpbetriebes durch die Grundwasserströmung bestimmt. Durch die Einmischung des Substrates quer zur Strömung wird ein Abschnitt mit der 1,5 bis 2-fache Breite des Brunnenabstands mit Substrat angereichert. Bis dieser Abschnitt mit dem natürlichen

Grundwasserstrom aus dem Förderbereich des Brunnens abgestromt ist kann auf eine weitere Substrat-einmischung verzichtet werden. Daraus resultiert die angestrebte intermittierende Betriebsweise.

### 3.3.3 Bemessung des Substrateintrages

Die Versuchsanlage wurde für eine Durchlässigkeit von  $k_f = 10^{-4}$  m/s konzipiert. Die ehemals reaktiven Wände sind nahezu undurchlässig und ebenso die Liegengbegrenzung der AFB-Kippe (Geschiebemergel).

Das Strömungsfeld wurde entlang der Wand (quer zur Stromrichtung) in einer Diskretisierung von  $\Delta x = 4$  m und in Fließrichtung mit  $\Delta y = 0,5$  m und einer Grundwassermächtigkeit von 10 m modelliert. Damit umfasste jede Zelle  $20 \text{ m}^3$  des Grundwasserleiters, bzw.  $6 \text{ m}^3$  Grundwasser bei  $n_p \approx 0,3$ . Damit bestand das 20 m breite gate aus 5 Zellen je 4 m. An den Seitenrändern wurde kein Wasserfluss ( $k_f = 0 \text{ m/s}$ , RB 2. Ordnung) zugelassen. Vor dem gate betrug die Grundwasserspiegelhöhe 93 m NN. Am Ende des Strömungsfeldes wurde der Wasserstand auf 92,83 m NN gesetzt. Das entspricht dem sich einstellenden Gefälle beim vorgegebenen Durchfluss von  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  ohne Wand. Über Variantenrechnungen in FIB/BTUC (2007) wurde die angewandte Anordnung von Förderung und Infiltration ermittelt.

Abb. 3-5 zeigt zwei für unterschiedliche Umwälzvolumenströme berechnete Strömungsfelder. Die sich bildende hydraulische Wasserscheide zwischen Zu- und Abstrom ist in Abb. 3-5 durch die grüne strichpunktige Linie gekennzeichnet.

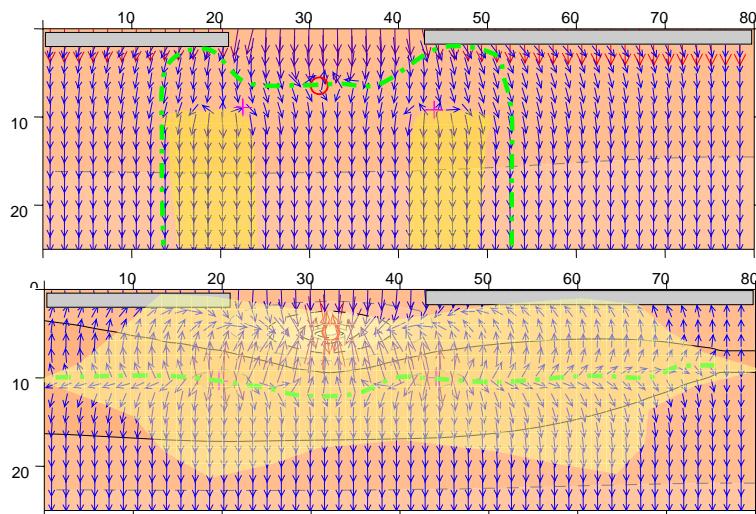


Abb. 3-5: Stationäre Strömungsfelder bei einem Umwälzstrom < 10 % des Gatedurchflusses und einem höheren Umwälzstrom

Beim Umwälzen von etwa 10 % des Grundwasserzustromes vermischen sich beide Teilströme im Abstrom. Ist der Umwälzstrom höher als der gate-Durchfluss bildet sich nahe der Wände ein Bereich mit Grundwasserzirkulation aus (Abb. 3-5 unten), der intermittierend mit Substrat beaufschlagt werden kann.

Daraus resultiert für den Eintrag der Reagenzien in den Grundwasserstrom folgender Intervallbetrieb:

- Umwälzen des Grundwassers und Reagenziendosierung bis zur Förderung bereits substratangereicherten Wassers (Kurzschluss).
- Abströmen des mit Substrat angereicherten Grundwassers und Reaktion im Abstrom ohne weitere Umwälzung des Grundwassers.

Voraussetzung ist ein auf die Grundwasserströmungsverhältnisse abgestimmter Umwälzstrom.

### 3.3.4 Gewählte Eintragstechnologie

Als technische Alternative zu den bisher für die Infiltration verwendeten Schluckbrunnen (KOCH et al. 2006) wurde die Düsensauginfiltration (DSI, Tab. 2-4, Variante 4) eingesetzt. Das Verfahren zeichnet sich durch einen vergleichsweise geringen Installationsaufwand und eine hohe Infiltrationsleistung aus. Auf Grund der relativ großen Filtergeschwindigkeiten ist die DSI robust gegenüber Eisenausflockungen und Sedimentstofffrachten. Ein weiterer Vorteil der DSI-Technik ist die leichte Demontage der Infiltrationslanzen. Dies ermöglicht den schnellen Austausch defekter Lanzen. Der Ansatzpunkt der Infiltration kann flexibel festgelegt bzw. kurzfristig verändert werden.



Abb. 3-6: Injektionsdüsen nach Wils (Demonstrationsmaterial Fa. Wils)

Der Lanzendurchmesser beträgt 2 Zoll. Jede Infiltrationslanze besitzt nur eine 1 m lange Filterstrecke (Abb. 3-6). Deshalb wurde jeder Infiltrationsbrunnen durch zwei Infiltrationslanzen in den Tiefenstufen 17 und 22 m u GOK ersetzt.

Im Nahbereich breitet sich das Infiltrat zylindrisch im Grundwasserleiter aus. Im Maßstabsbereich über mehrere Meter geht diese Ausbreitungscharakteristik in eine, wahrscheinlich vertikal abgeflachte, Kugelform über (Abb. 3-7).

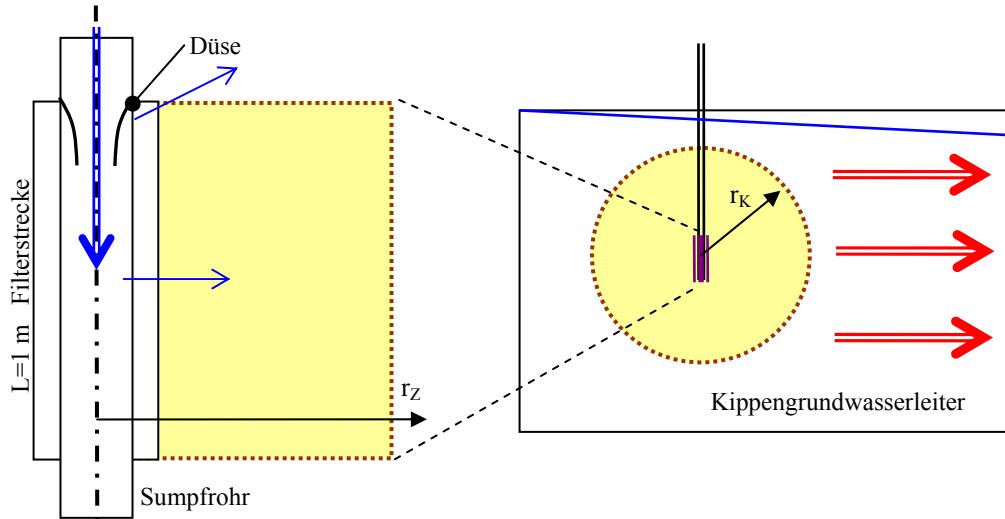


Abb. 3-7: Injektionsdüse im Querschnitt mit zylindrischer Infiltratausbreitung im Nahbereich (links) und kugelförmige Infiltratausbreitung im Grundwasserleiter (rechts)

Die Ausbildung präferenzieller Strombahnen durch die Einspülungstechnologie oder geologischer Heterogenitäten ist dadurch nicht ausgeschlossen.

Für die Filtergeschwindigkeit ergibt sich somit für den Abstand von der Achse der Infiltrationslanze:

$$v_f = \frac{Q_{inf}}{2\pi \cdot r_Z \cdot L} \quad \text{zylindrisch mit } r_Z \quad (3-1)$$

$$v_f = \frac{Q_{inf}}{4\pi \cdot r_K^2} \quad \text{kugelförmig mit } r_K \gg L \quad (3-2)$$

Abb. 3-8 zeigt die Abnahme der Reynoldszahl nach Gl.(2-82) mit dem Abstand  $r$  von der Düsenfilterachse für zylindrisches und kugelförmiges Ausbreitungsverhalten (gestrichelte Linien). Die für beide Varianten gewählten Förderströme sind farblich markiert ( $10 \text{ m}^3/\text{h}$  = rot,  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  = blau und  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  schwarz).

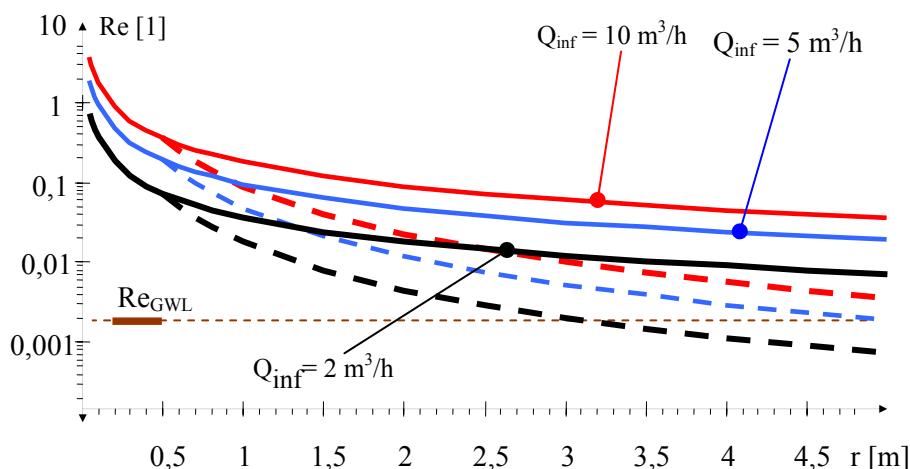


Abb. 3-8: Abhängigkeit der Reynoldszahl vom Abstand  $r$  von der Düsenfilterstrecke, für zylindrisches und kugelförmiges (gestrichelt) Ausbreitungsverhalten (gestrichelt), bei verschiedenen Infiltratströmen

Die Strömung ist bereits ab dem Eintritt in den Grundwasserleiter (hinter den Filterschlitten) nach Pkt.2.5.2 streng laminar. Turbulente Kornbewegungen an den Lanzentreten erst ab dem Wirbelpunkt auf, der durch den Gebirgsdruck an der Einspülstelle mit bestimmt wird. Deshalb wird die Fluidisierung des Körnergerüsts im lanzennahen Raum erst weit im turbulenten Strömungsbereich beginnen. Damit sind auch bei Infiltrationsleistungen über  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  diese nicht zu erwarten. Bei  $Q_{inf} = 2 \text{ m}^3/\text{h}$  und kugelförmiger Infiltratausbreitung erreicht das Infiltrat bereits nach 2,5 bis 3 m die Verhältnisse der Grundwasserhorizontalströmung ( $Re_{GWL}$ ). Dadurch wird die Vertikalausbreitung des Infiltrates um den Lanzenfilter beschränkt. Die Kombination beider Infiltrationslanzen mit den periodisch wechselnden hydraulischen Bedingungen durch das Infiltrationsregime wirkt unter den vorliegenden Verhältnissen wie ein Infiltrationsbrunnen.

### 3.3.5 Oberirdische Infiltrationsanlagen

Die Förderung und Infiltration des Grundwassers erfolgte mit einer druckgesteuerten 3“ Unterwasser-motorpumpe vom Typ SQE 5-50 der Firma Grundfos. Der Förderdruck wurde konstant auf 2 bar auf Höhe der Infiltrationseinheit eingestellt. Bei einem Grundwasserflurabstand von ca. 10 m herrschte an den Lanzentreten ein Infiltrationsdruck von ca. 3 bar.

Die für die Reinfiltration des substratangereicherten Grundwassers eingesetzten vier DSI-Lanzentreten wurden nacheinander im halbstündigen Wechsel angesteuert und gleichermaßen mit angereichertem Infiltrationswasser beaufschlagt. Abb. 3-9 und Abb. 3-10 enthalten das Schema der Dosieranlagen.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

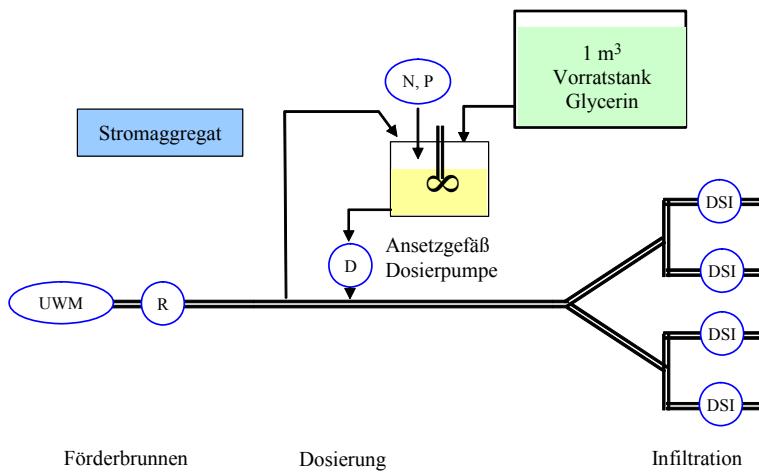


Abb. 3-9: Schema der Reagenzienzugabe

Beim quasistationären Umwälzbetrieb wurde an 5 Wochentagen Substrat infiltriert und am Wochenende eine Pause eingelegt.

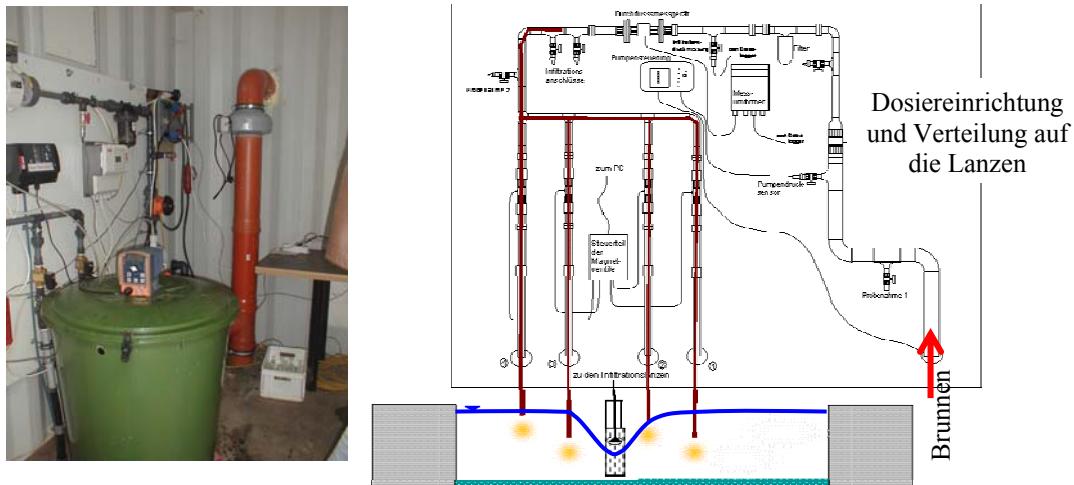


Abb. 3-10: Grundwasserumwälzung und Substratdosierung, links Ansicht der Anlagen im Container, rechts Schema

Die Dosier- und Messtechnik war in einem Container untergebracht. Die Stromversorgung erfolgte über ein Dieselandaggregat Abb. 3-11.

Das Grundwasser wurde vom Brunnen über einen Druckschlauch zur Steuer- und Dosiereinheit im Container geleitet, wobei die Durchflussregelung manuell erfolgte. Die Messung des Durchflusses übernahm ein magnetisch-induktives Durchflussmessgerät.

Die Daten wurden gemeinsam mit denen der Infiltrationsdruckmessung über einen Datenlogger aufgezeichnet. Eine Kolbenmembranpumpe führte dem Grundwasser die Nährstoffe und das Substrat zu. Die Steuerung des Zuflusses zu den einzelnen Lanzens erfolgte über Magnetventile, die abwechselnd jeweils eine halbe Stunde lang für die Infiltration des mit Nährstoffen und Substrat angereicherten Grundwassers über die einzelnen Lanzens geöffnet wurden.



Abb. 3-11: Anlagen zur Reagenzienzugabe und Infiltration

### 3.3.6 Substrate und Hilfsstoffe

Die eingesetzten Substrate und Hilfsstoffe wurden in FIB/BTUC (2007) auf ihre Genehmigungsfähigkeit hin positiv bewertet und mit Genehm (2008) für den Einsatz am Standort Skadodamm zugelassen. Methanol wurde bereits am Senftenberger See (KOCH et al. 2006) erfolgreich als Substrat eingesetzt.

Tab. 3-1: Eigenschaften von Pharma-Glycerin.

Dichte	pH	DOC	CSB	BSB5	N(ges)
g/cm <sup>3</sup>	1	g/L	g/L	g/L	mg/L
1,26	6,92	493	628	665	106

Glycerin ist eine sehr vielseitig verwendete Substanz. Unter anderem ist es in Kosmetika als Feuchtigkeitsspender enthalten. Es kann als Frostschutzmittel, Schmierstoff und Weichmacher verwendet werden und wird bei der Herstellung von Kunststoffen, Microchips, Farbstoffen sowie Zahnpasta benötigt. In der Medizin wird Glycerin als Medikament eingesetzt. Auch als Lebensmittelzusatzstoff findet es Anwendung als Feuchthaltemittel unter der Bezeichnung E 422.

Tab. 3-2: Zusammenstellung der Prüfergebnisse von FIB/BTUC (2007) für die eingesetzten Substrate und Hilfsstoffe

Kriterium	Bemerkung
Substratvorauswahl	keine Gefährdung, Lebensmittelzusatzstoff E422
Wirkungskontrolle	Neutralisation bis $NP > 0$ und Sulfatreduktion bis $CSO_4 < 250 \text{ mg/L}$ möglich
eutrophierende Stoffe N, P	bei sparsamer N-, P- Zugabe nahezu vollständiger Verbrauch
Toxizität	$H_2S$ -Bildung durch Substratdosis vermeidbar
Zehrungspotenzial	stöchiometrischen Bedarf dosieren und lange Verweilzeiten anstreben
wasserwerksrelevante Stoffe	huminsäureähnliche refraktäre Stoffe, unbedenklich

Die Problematik der Sulfidschwefelbildung als Nebenprodukt der Sulfatreduktion war im Versuch zu beachten. Ergänzend wurden Triplephosphat und Ammoniumchlorid als Nährstoff für die Mikrobiologie, entsprechend Pkt.2.3.2 eingesetzt.

### 3.3.7 Das Untersuchungsgebiet im Abstrom

Die Kenntnisse über den geochemischen Aufbau des Versuchsgebietes bauen auf die Untersuchung der reaktiven Wände (SCHÖPKE et al. 2007) mit den Altmessstellen AN2, GP1, GP2, MLP1 und MLP2 auf. Außerhalb des Versuchsgebietes liegen die Messstellen P1.2 und P1.3, deren Grundwasserstände mit berücksichtigt wurden. Mit dem Aufbau des Messstellennetzes und des Brunnens wurde das Kippengebirge im Versuchsgebiet erkundet.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Zur Darstellung der Prozesse im Versuchsgebiet werden die Beschaffenheiten des Kippengebirges und des Grundwassers entlang von zwei Profilen (Abb. 3-12) von der Grundwasseroberfläche bis zum Stauer aus Geschiebemergel dargestellt.

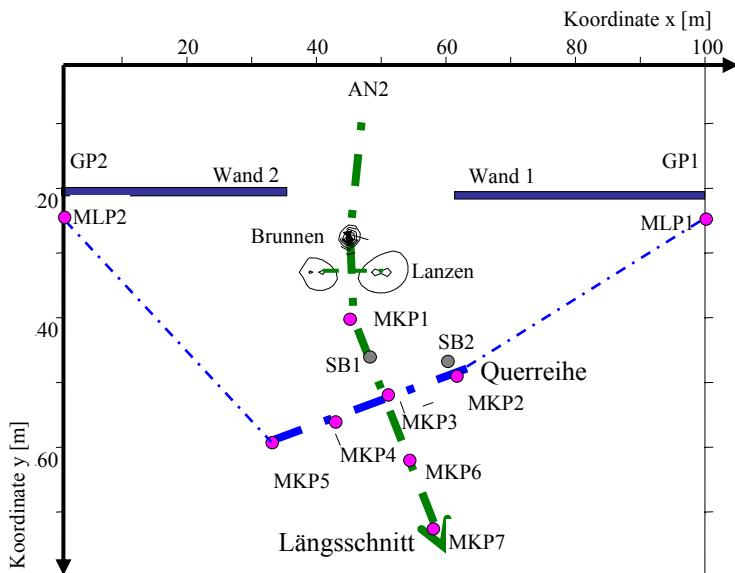


Abb. 3-12: Versuchsgebiet (Koordinatensystem) mit Kennzeichnung der beiden Profile Längsschnitt (grün) und Querreihe (blau)

Das Messstellenetz wurde in zwei Etappen ausgebaut. MKP1 bis MKP5 gehören zur Anfangsausstattung. MKP6 und MKP7 wurden auf Grund der im Versuchsbetrieb ermittelten Fliessrichtung später errichtet und ab 9/2009 mit beprobt.

Nach Abschluss des Versuchsbetriebes wurden über die Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 die Erkundungsergebnisse präzisiert. Aus beiden Erkundungsbohrungen wurden sowohl Zusatzinformationen zum Aufbau der Kippe als auch zu den Veränderungen durch den Versuchsbetrieb gewonnen. Beide Aspekte werden bei der Darstellung der Erkundungsergebnisse berücksichtigt.

Die ungefähre Lage der Wände ist in Abb. 3-13, links gelb punktiert eingetragen und die Grundwasserströmungsrichtung ist jeweils mit einem roten Pfeilen markiert.



Abb. 3-13: Blick in Grundwasserströmungsrichtung vom AN2 aus (links) und auf die Querreihe vom MKP2 aus (rechts)

Entlang des Fliessweges wird der **Längsschnitt** entsprechend Abb. 3-14 vereinfacht konstruiert. Die Messstellen auf dem Fliessweg (MKP1, MKP3, MKP6, MKP7) werden dabei auf die y-Achse von Abb. 3-12 projiziert. Die Erkundungsbohrung SB1 ( $y=46\text{m}$ ) liegt im Längsschnitt zwischen MKP1 und MKP3. Die Isolinien auszuwertender Parameter wurden mittels Surfer nach der Methode der *lineare Interpolation* berechnet.

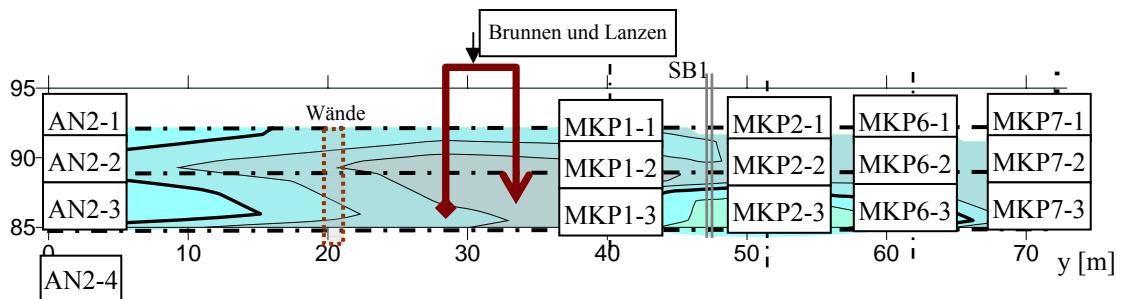


Abb. 3-14: Übertragung des Reaktorlängsschnittes auf die Isoliniendarstellung der Parameterverteilung im Reaktor

Tab. 3-3 enthält zusätzliche Informationen zu den zugeordneten Analysendaten bei der Darstellung von Beschaffenheitslängsschnitten.

Tab. 3-3: Datenpunkte zur Isoliniendarstellung von Parametern entlang des Reaktorlängsschnittes

Bez.	x m	y m	Entnahmehorizont m NHN	m u.G.	Bemerkungen
AN2-1	50	0	92,4	11,1	Es wurden die jeweils zeitlich nächsten Analysendaten eingesetzt.
AN2-2		0	89,4	14,1	
AN2-3		0	86,3	17,2	
AN2-4		0	83,3	20,2	nicht strömender Geschiebemergel, nicht berücksichtigt.
Br	45	28	91,0	13	Für die Brunnenwasserbeschaffenheit wurden drei Punkte eingesetzt.
Br	45	28	89,0	15	
Br	45	28	86,0	18	
L1	33		91,0	13	Brunnenwasserbeschaffenheit zuzüglich der Konzentrationserhöhung der Dosierung an zwei Punkten
L2	33		87,0	17	
MKP1-1	46	42	91,5	12,5	Messwerte der Beprobung vom Längsprofil
MKP1-2	46	42	88,5	15,5	
MKP1-3	46	42	85,5	18,5	
SB1	48	46			hydrogeochemische Erkundungsbohrung zum Abschluss
SB2	60	47			hydrogeochemische Erkundungsbohrung zum Abschluss
MKP3-1	51	52	91,5	12,5	Messwerte der Beprobung vom Längsprofil
MKP3-2	51	52	88,5	15,5	
MKP3-3	51	52	85,5	18,5	
MKP6-1	53	62	91,5	12,5	Messwerte der Beprobung vom Längsprofil
MKP6-2	53	62	88,5	15,5	
MKP6-3	53	62	85,5	18,5	
MKP7-1	56	72	91,5	12,5	Messwerte der Beprobung vom Längsprofil
MKP7-2	56	72	88,5	15,5	
MKP7-3	56	72	85,5	18,5	

Die quer zur Grundwasserströmung als **Querreihe** angeordneten Messstellen MKP2, MKP3, MKP4 und MKP5 werden als **Querprofil** dargestellt (Abb. 3-12). Damit sollte die Breite des gebildeten Infiltrationsstromes ermittelt werden. Zur Darstellung der Eigenschaften des Kippengebirges wird das Querprofil auf die gesamte Breite des Reaktionsraumes erweitert, in dem die aus den Erkundungen von SCHÖPKE et al. (2007) vorliegenden Tiefenprofile des MKP1 und MKP2 mit verwendet werden.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 3-4: Datenpunkte zur Isoliniendarstellung von Parametern entlang der Querprofile

Bez.	x	x'	y	Entnahmehorizont		Bemerkungen
				m	m NHN	
MKP2-1	61	0	49	91,5	93,0	
MKP2-2	61	0	49	88,5	89,0	
MKP2-3	61	0	49	85,5	85,0	
MKP3-1	51	11,4	52	91,5	93,0	
MKP3-2	51	11,4	52	88,5	89,0	
MKP3-3	51	11,4	52	85,5	85,0	
MKP4-1	42	20,2	55	91,5	93,0	
MKP4-2	42	20,2	55	88,5	89,0	
MKP4-3	42	20,2	55	85,5	85,0	
MKP5-1	33	30,2	58	91,5	93,0	
MKP5-2	33	30,2	58	88,5	89,0	
MKP5-3	33	30,2	58	85,5	85,0	
MLP1	98	-	26			Tiefenprofile der Erkundungen in SCHÖPKE et al. (2007)
MLP2	0	-	25			

Die Erkundungsbohrung SB2 nahe der MKP2 lässt sich nicht widerspruchsfrei in das **Querprofil** projizieren.

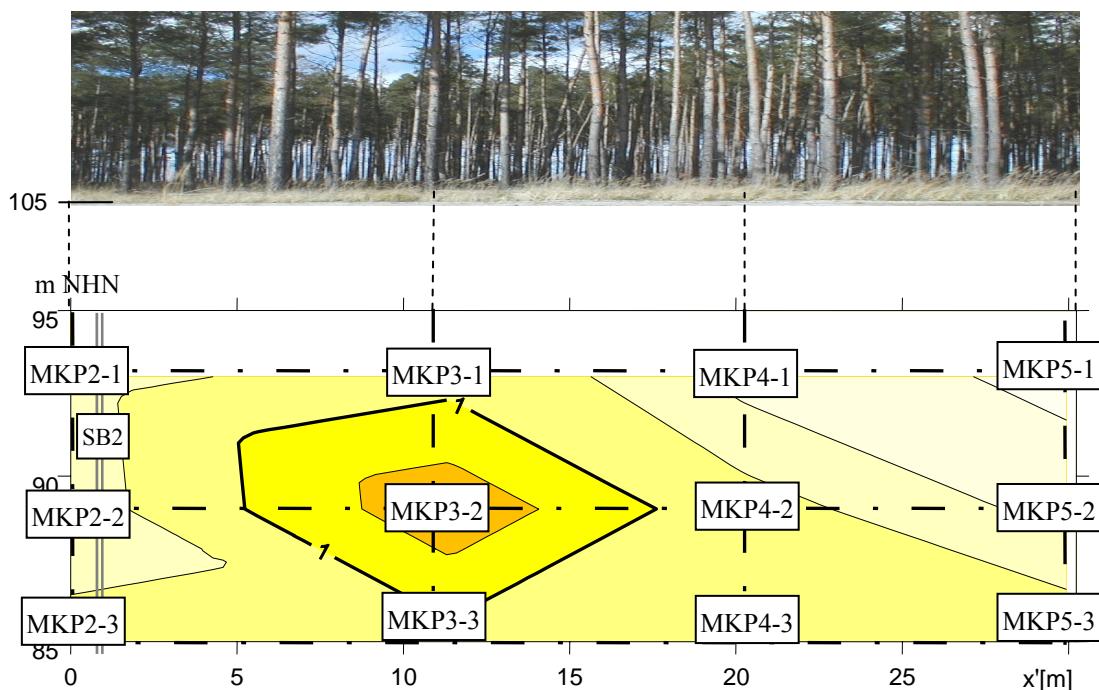


Abb. 3-15: Blick in Richtung der Grundwasserströmung und die darunter liegenden Messstellen MKP2 bis MKP5 der Querreihe

Zur Darstellung der Grundwasserbeschaffenheit der Querreihe wurde der Abstand x' vom MKP2 als Koordinate Tab. 3-4 eingesetzt.

### 3.3.8 Monitoring und Analytik

Bei der Konzeption des Monitoringprogrammes wurden geeignete Beschaffenheitsparameter (Tab. 3-5) ausgewählt, mit deren Hilfe sich spezifische Reaktionen im Grundwasserleiter erkennen lassen.

Tab. 3-5: Indikatorparameter

Indikation	Indikatorparameter	Beschreibung
Säure-Base-Status	pH-Wert	Indikator für Versauerung nach Sauerstoffzufuhr
Mineralisation, Salzgehalt	elektrische Leitfähigkeit Ltf	Veränderung der Gesamtsalzkonzentration, z.B. durch Lösungs- oder Fällungsprozesse
Redoxzustand	Redoxpotenzial $E_h$ , $rH_2$ , (Fe(II), Mn, $H_2S$ , $NO_3^-$ )	einsetzende Sulfatreduktion
NP	$K_{S4,3}$ , Fe, Mn, Al	Indikator für eine effektive Sanierungsreaktion, unabhängig vom Redoxzustand.
DOC, TIC, $H_2S$	Substratumsatz	Einsetzen der Sulfatreduktion
An- Kationen	Mineralsättigungen	Indikation von Löse-Fällungsprozessen
Huminstoffe	DOC, UV-Spektrum, LC-OCD	Wasserwerksrelevante Stoffe

Auf der Grundlage von Tab. 3-5 wurden unter Beachtung des jeweiligen Arbeitsaufwandes drei Analysenaufwandsstufen formuliert:

1. Betriebsuntersuchung: pH, Lf,  $E_h$ ,  $K_{S4,3}$ , Fe, Sulfidschwefel, DOC, TIC, TN, UV-Spektrum durch die BTU
2. Beprobung: Untersuchungen wie 1) und Bestimmung der An- und Kationen vom Labor des FIB
3. Sonderuntersuchungen: LC-OCD, Zehrungsversuche, u. s. w.

Tab. 3-6: Analysenverfahren der Wasseranalytik

Parameter	Methode
pH	DIN 38404 C5
elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888
Redox	DIN 38404 C6
Temperatur	DIN 38404 C4
Trübung	EN ISO 7027 C2 Abschnitt 5
Färbung	EN ISO 7887 C1 Abschnitt 2
$O_2$	EN 25814
Sulfid	photometrisch
Titration KS 4,3 und KB 8,2	DIN 38409 H7
Fe(II)	DIN 38406 E1
Fe(II), Al, Mn,	DIN ISO 11885
Kationen (Ca, K, Mg, Na, Si, S)	DIN ISO 11885
Anionen ( $SO_4^{2-}$ , Cl $^-$ )	DIN EN ISO 10304-1,2
TNb (Gesamtstickstoff)	DIN EN 12260
Gesamtphosphat	DIN EN ISO 11885
ortho-Phosphat	DIN EN 1189
$NH_4^+$	DIN 38405 E5
Nitrat	DIN EN ISO 10304-1,2; FIB_AV01
Nitrit	DIN EN 26777
DIC, DOC	DIN EN 1484(H3)
UV-Spektrum	DIN 38404 C3
Langzeitzehrungsversuch BSBt	EN1899-1 H51 analog BSB5

Der gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) wurde über den TIC beschrieben, da in den Grundwasserproben kein partikulärer anorganischer Kohlenstoff vorlag und die Bestimmung der gelösten Fraktion (DIC) durch Ausgasung von  $CO_2$  verfälscht wird.

Das gelöste Eisen(II) wurde in den Betriebsuntersuchungen anfangs vor Ort filtriert und mit Phenanthrolin bis zur colorimetrischen Messung im Labor der BTU konserviert. Nachdem sich analytische Probleme zeigten, erfolgte die Messung des Gesamteisens am AAS im Labor.

Zur Einschätzung der Mineralsättigungen während des Betriebes mit noch unvollständigen Analysendaten wurden die Ionenprodukte nach Pkt.2.6.2 berechnet.

Tab. 3-7: Feststoffuntersuchungsmethoden

Parameter	Methode
Probenvorbehandlung	DIN ISO 11464
pH	DIN ISO 10390 :1997
Elektrische Leitfähigkeit	DIN ISO 11265
Kombinierte Sieb-/Schlämmanalyse	DIN 19683-2
Königswasseraufschluss	DIN ISO 11466
Fe, Ca	DIN ISO 11885
C(gesamt)	DIN ISO 10694
N(gesamt)	DIN ISO 13878
S(gesamt)	DIN ISO 15178
Sulfat (säurelöslich)	DIN ISO 11048-5
Sulfid/Disulfid	DIN 51424-2-6
Glühverlust	DIN 19684-3
Orientierungsbatchversuch	Hausmethoden nach
Oxidationstest	Pkt. 2.1.4

## 3.4 Versuchsdurchführung

### 3.4.1 Vorgaben

Entsprechend FIB/BTUC (2007) war ein Umwälzstrom von

- 5 m<sup>3</sup>/h vorgesehen, wovon nur
- 1,2 - 1,5 m<sup>3</sup>/h vom Brunnen gefördert werden konnten.

Nach FIB/BTUC (2007) umfasst der umzuwälzende Bereich zwischen dem Förder-brunnen und den Infiltrationslanzen ein Grundwasservolumen von ca. 460 m<sup>3</sup>. Für den Austausch dieses Wasserkörpers mit einem Förderstrom von 5 m<sup>3</sup>/h wurde die Dauer bis zum beginnenden Kurzschluss auf 92 h (3,85 d) geschätzt. Die Dauer eines Infiltrationszyklusses wurde auf den dreifachen Zeitbedarf, d. h. 4 bis 12 d angesetzt.

Für die Behandlung des kalkulierten Grundwasserstromes von 48 m<sup>3</sup>/d (2 m<sup>3</sup>/h) wurde für die gesamte Versuchsdauer der Einsatz von

- 800 kg Methanol
- 15 000 kg Glycerin

vorgesehen.

Nach Errichtung der Versuchsanlagen bis zum Herbst 2008 begannen die Versuche ab 6.11.2008. Die Versuchszeit wird ab diesem Datum in Tagen als VTag [d] gezählt.

Vorgesehen war der Ablauf in drei Phasen (s. GAST et al. 2011):

- Einfahren des Untergrundreaktors (11/2008 bis 3/ 2009, 5 Monate)
- Optimierungsphase von 4/2009 bis 12/2009 (8 Monate)
- Regelbetriebsphase bis 10/2010 (10 Monate)

Die für die Versuchsplanung in FIB/BTUC (2007) vorausgesetzten Randbedingungen weichen von den Erkundungsergebnissen ab, so dass der Versuchsbetrieb auf die vorgefundenen Verhältnisse abgestimmt werden musste.

### 3.4.2 Versuchsablauf

Durch die reduzierte Förderkapazität des Brunnens mussten die Infiltrationsphase auf jeweils mehrere Wochen ausgedehnt werden. Dabei wurde in einer Woche 5 d infiltriert und 2 d geruht. Die Länge von Infiltrations- und Pausenzeiten wurde jeweils nach Auswertung der aktuellen Monitoringergebnisse festgelegt. Dadurch ergab sich das Betriebsregime nach Tab. 3-8.

Die Anfangsdosis wurde nur für eine NP-Erhöhung von ca. 9 mmol/L nach Pkt.2.3.2 berechnet, um während der Einarbeitung zu hohe Restgehalte an DOC zu vermeiden. Das entspricht:

- 2,6 mmol/L Glycerin oder
- 6,1 mmol/L Methanol

Während der Einfahrphase wurde die Dosierlösung je zur Hälfte aus Glycerin und Methanol zusammengesetzt.

Der Bedarf an Stickstoff und Phosphor wurde für folgenden molare Verhältnissen zur C-Gabe kalkuliert:

- C/P  $\approx 400$
- C/N  $\approx 25$

Im Verlauf des Versuchsbetriebes erfolgte die Zugabe von Substrat zunächst stöchiometrisch, später intermittierend überstöchiometrisch, entsprechend der Monitoringergebnisse.

Die in Tab. 3-8 zusammengestellten Substrat- und Nährstoffmengen wurden jeweils nach den Infiltrationszyklus bilanziert.

Tab. 3-8: Versuchsablauf mit Infiltrationszyklen und -pausen

Bez	bis	VTag	umgewälzt		Glyc	Mtnl	N	P
			m3	Diff				
Start	06.11.2008	0	0					
Infilt1	17.12.2008	41	622	622	1,55	3,63	0,37	0,024
Pause1	02.03.2009	116	622					
Infilt2	24.03.2009	138	985	363	1,62	3,78	0,38	0,025
Pause2	14.04.2009	159	985					
Infilt3	29.05.2009	204	1775	790	2,47	0	0,29	0,019
Pause3	03.06.2009	209	1775					
Infilt4	24.07.2009	260	2681	906	3,84	0	0,41	0,027
Pause4	04.08.2009	271	2681					
Infilt5	28.08.2009	295	3095	414	5,44	0	0,34	0,022
Päuschen5	31.08.2009	298	3095					
Infilt6	16.12.2009	405	5228	2133	4,75	0	0	0,013
Pause6	06.04.2010	516	5228					
Infilt7	11.06.2010	582	6528	1300	3,89	0	0	0
Pause7	21.07.2010	622	6528					
Infilt8	10.09.2010	673	7591	1063	4,80	0	0	0
Pause8	04.10.2010	697	7591					
Infilt9a	06.10.2010	699	7660	69	5,06	0	0	0
Panne	07.10.2010	700	7698	38	28,32	0	0	0
Infilt9-mittel	21.10.2010	714	7918	327	4,36	0	0	0

Während Infilt9 wurde nach einem Stromausfall die Anlage nicht sachgemäß wieder in Betrieb genommen, so dass die vorgesehene Substratmenge innerhalb einer Nacht zufloss. Durch weiteres Umwälzen ohne Dosierung ergab sich wieder die in Tab. 3-8 als Infilt9-mittel angegebene mittlere Dosis.

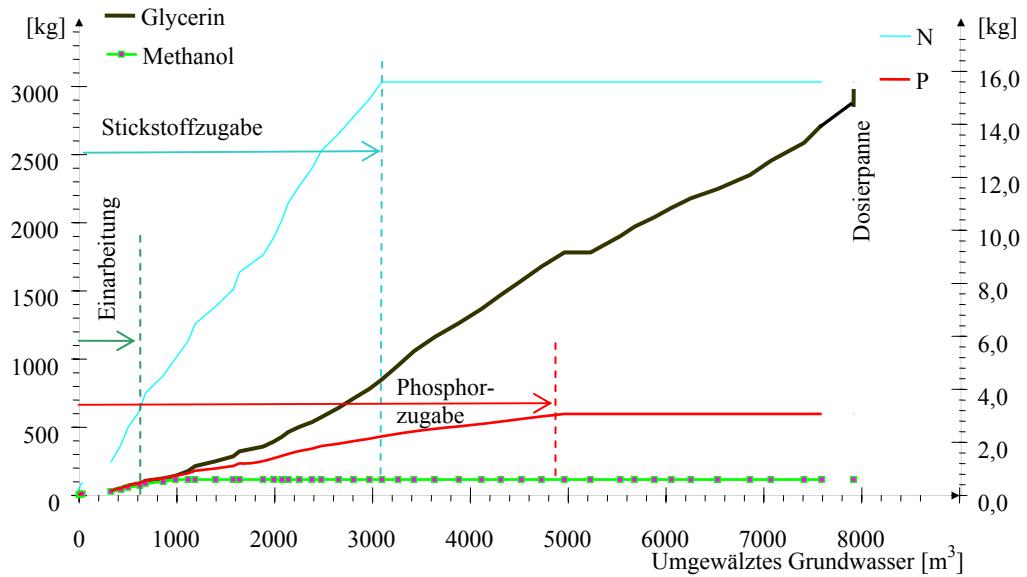


Abb. 3-16: Zusammenfassung der zugegebenen Stoffe in Abhängigkeit vom umgewälzten Grundwasser

Auf Grund der veränderten Randbedingungen wurde wesentlich weniger Substrat als kalkuliert eingesetzt, bei ebenfalls reduzierter behandelter Grundwassermassermenge.

In versuchszeitbezogenen Darstellungen wird der Versuchsablauf nach Tab. 3-8 zusätzlich zur Zeitachse als Balkendiagramm Abb. 3-17 dargestellt.

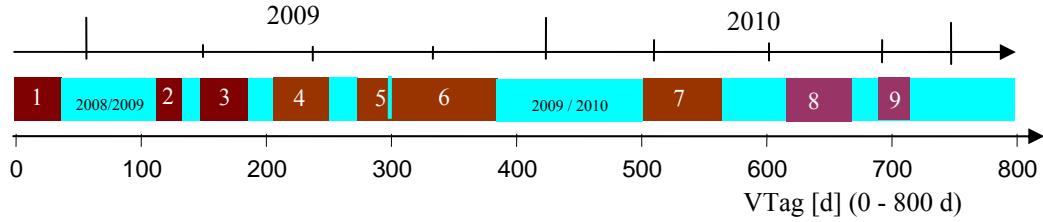


Abb. 3-17: Balkenschema des Versuchsablaufes

Der Versuchsablauf wird in Pkt.5.1 detailliert begründet.

## 4 Erkundungsergebnisse zur Hydrogeologie und -chemie des Versuchsgebietes

### 4.1 Struktur und Zusammensetzung der Lockergesteinsmatrix

#### 4.1.1 Überblick

Die hydraulischen Eigenschaften der Lockergesteinsmatrix wurden über die Korngrößenverteilungen von Proben aus den Pegel- und Erkundungsbohrungen, sowie einigen elektronenmikroskopischen Bewertungen ermittelt. Zusätzlich liegen die Ergebnisse von zwei Pumpversuchen und einige Durchlässigkeitsuntersuchungen aus Bohrkernen vor.

Die Sieblinien im Hauptstrom oberhalb des Geschiebemergels (Abb. 4-1) liegen in einem relativ engen Bereich und setzen sich deutlich von denen des Geschiebemergels ab, der meist ab 18-20 m Teufe angetroffen wird. An den Messstellen MKP6 und MKP7 wurde nur bis zur AFB-Kippe gebohrt, ohne den Geschiebemergel zu erkunden. Während Abb. 4-1 nur einen Überblick über die angetroffenen

Korngrößenbereiche vermittelt sind die Tiefenprofile der mittleren Korndurchmesser in Abb. 4-2 zusammengestellt.

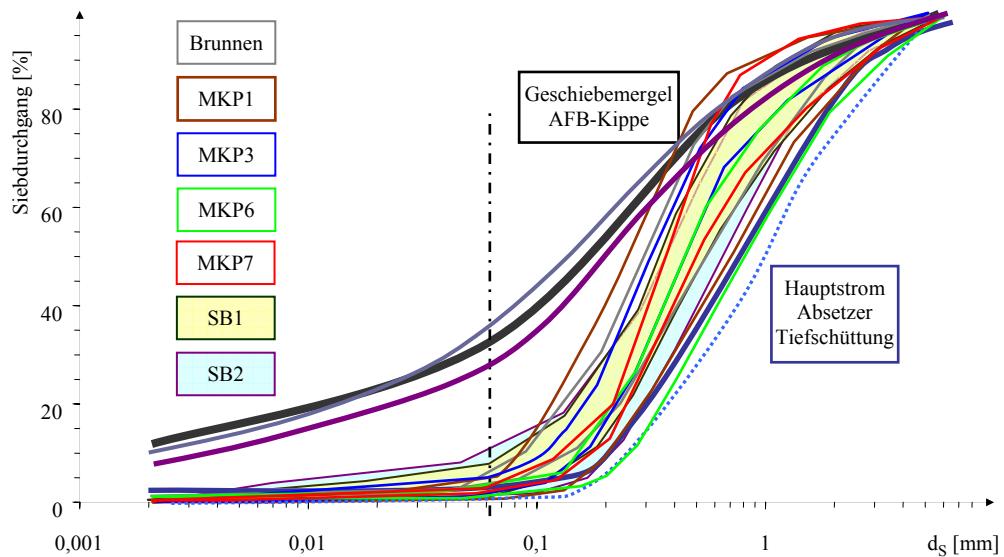


Abb. 4-1: Kurvenschar der Sieblinien der Messstellen im Hauptstrom

Die Proben aus dem Geschiebemergel haben eine sehr flache Kornverteilung mit hohen Feinkornanteilen ( $d < 0,063$  mm). Beim Übergang zum Stauer steigen die Ungleichförmigkeiten in einigen Proben auf  $U > 10$ . Die äquivalenten Korndurchmesser wurden nach Gl.(2-75) berechnet. Die Untergrenze zur Integration wurde mit 0,063 mm der Korngrenze für den Unterkornanteil nach Kaubisch festgelegt.

Die Tiefenprofile zeigt Abb. 4-2, wobei die im Hauptstrom liegenden gelb unterlegt und nur vereinzelt bestimmte Korndurchmesser blau unterlegt wurden. Innerhalb des Grundwasserhauptstromes lässt sich kein generelles Tiefenprofil des wirksamen Korndurchmessers erkennen. Die heterogene Verteilung zeigt der Längsschnitt Abb. 4-3. Die Grenze zum Geschiebemergel ist in den Abb. 4-2 und Abb. 4-3 durch eine Doppel-Strichlinie markiert.

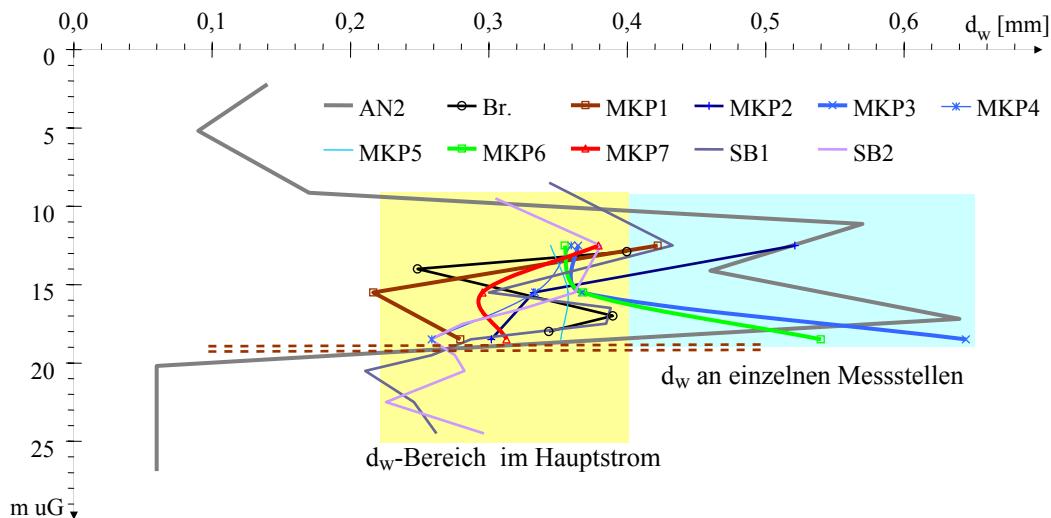


Abb. 4-2: Tiefenverteilungen des wirksamen Korndurchmessers  $d_w$

Der mittlere wirksame Korndurchmesser im Hauptstrom liegt zwischen  $d_w = 0,25-0,4$  mm. Nur an einzelnen Messpunkten (AN2 und MKP3, MKP6 um 18m) wurden Werte bis  $d_w = 0,7$  mm ermittelt.

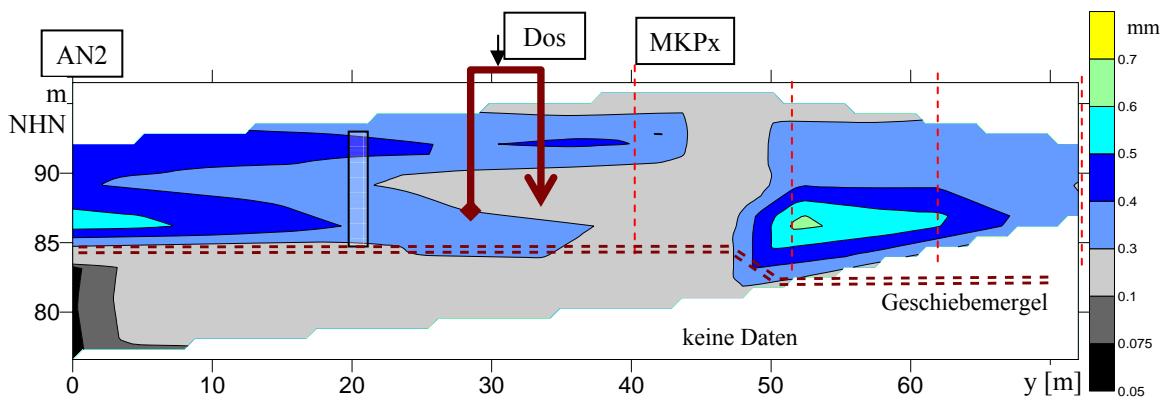


Abb. 4-3: Verteilung des wirksamen Korndurchmessers  $d_w$  [mm] im Längsprofil

Dabei lässt sich nicht an allen Bohrungen der Übergang zur AFB-Kippe mit Geschiebemergel am wirksamen Korndurchmesser erkennen

#### 4.1.2 Verteilung des Feinkornanteils

Abb. 4-4 zeigt den Längsschnitt und Abb. 4-5 das Querprofil des Feinkornanteils (UT63). Ein erhöhter Feinkornanteil wurde nur an den Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 und im Geschiebemergel gefunden.

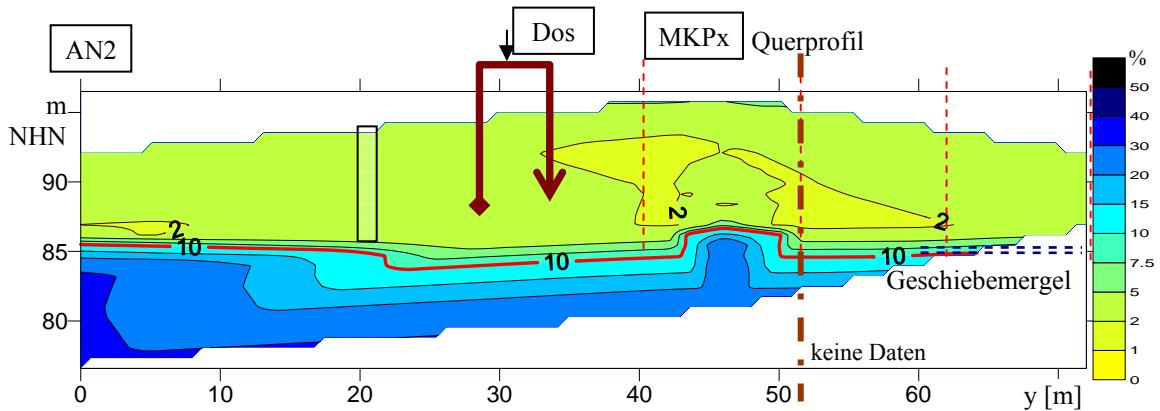


Abb. 4-4: Verteilung des Feinkornanteils UT63 [%] im Längsprofil

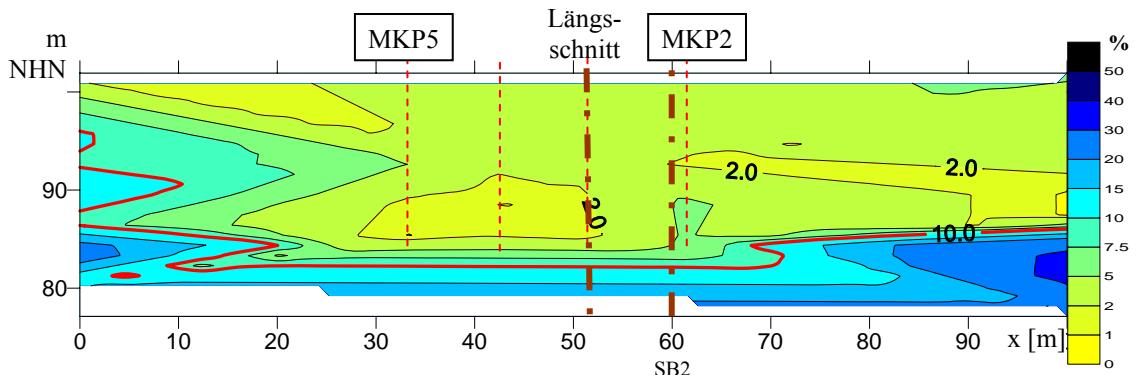


Abb. 4-5: Verteilung des Feinkornanteils UT63 [%] im Querprofil (vgl. Abb. 3-12) ohne Berücksichtigung der Messwerte von SB2

Im Querprofil enthält der Bereich um MLP2 höhere Feinkornanteile. In Abb. 4-4 und Abb. 4-5 sind Feinkornanteile über 10 % durch eine rote Linie markiert. Dieses entspricht etwa dem Übergang zum Stauer. Der mittlere Feinkornanteil des Hauptstroms liegt um UT63 =  $2,8 \pm 1,5 \%$ .

Mit SB2 ist dem MKP2 ein feinkörniger Bereich im Abstand um 3 m vorgelagert. Dieser wurde in der Projektion von Abb. 4-5 nicht berücksichtigt. Die Messstellenbohrungen liegen im Abstand von 10 m und können Heterogenitäten nur in diesem Rastermaßstab darstellen. Die Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 zeigen jedoch, dass die Gebirgseigenschaften bereits im Abstand von 2 m erheblich schwanken können.

#### 4.1.3 Mineralogische und elektronenmikroskopische Untersuchungen

##### 4.1.3.1 Übersicht

Von den Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 (Versuchsabschluss) wurde der

- Mineralbestand röntgendiffraktometrisch (Röntgendiffraktometer XRD 3000 TT der Fa. Seifert-FPM mit 10 M% CaF<sub>2</sub> innerem Standard),
- die BET-Oberfläche der abgeschwemmt Feinkornfraktion und
- das Korngefüge unter dem Rasterelektronenmikroskop

untersucht. Die Ergebnisse enthält Tab. 4-1.

Zusätzlich wurde ein festes Materialaggregat aus dem Kippensand des SB2 (10-18 m u. G.), *Klumpen* genannt, elektronenmikroskopisch untersucht.

Tab. 4-1: Mineralzusammensetzung der Feinkornfraktion

Mineral	Teufe	m u.G.	SB1		SB2	
			8,5	19,5	22,5	9,5
Herkunft <sup>1)</sup>			u	G	G	u
UT63	%		5,7	29,5	28,5	7,63
BET-Oberfläche	m <sup>2</sup> /g		14,6	24,53	13,41	13,95
Amorphous			5,8	0	0,1	2,3
Anhydrite	Calciumsulfat		2,3			
Calcite	Calciumcarbonat			6,63		
Dolomite			0,6			
Illite			20,3	14,8		20,4
Illite1Mc	3-Schicht-Tonmineral				15,5	12,8
Kaolinite			3,9	19		3,2
Kaolinite C1, ideal, BISH	2-Schicht-Tonmineral				13,8	7,1
Microcline			5,8	6,5	4,5	9,2
Plag Albite	Feldspat		10,1	3,55	8,7	11
Sanidine	Natriumfeldspat		5,4	49,5	57,4	4,3
Elektronenmikroskopie, Gefüge				X		X

<sup>1)</sup> u = Absetzerkippe, ungesättigt; H = Hauptstrom; G = Geschiebemergel

Bei der Darstellung der Zusammensetzung aus den elektronenmikroskopischen EDX-Analysen bleiben Sauerstoff und Kohlenstoff (Einbettungsmaterial) unberücksichtigt.

##### 4.1.3.2 Probe aus dem Hauptstrom (SB2\_17,5m, Absetzer Tiefschüttung)

Die gestörten Proben aus dem Grundwasserleiter wurden vor dem Trocknen zu einem festen Aggregat leicht komprimiert. Dadurch wurde die ursprüngliche Lagerung verändert. Die Porenräume entsprechen dadurch nicht mehr dem ursprünglichen Zustand und wurden nicht vermessen.

Das Korngerüst wird hauptsächlich aus Quarz mit wenigen Feldspatkörnern gebildet.

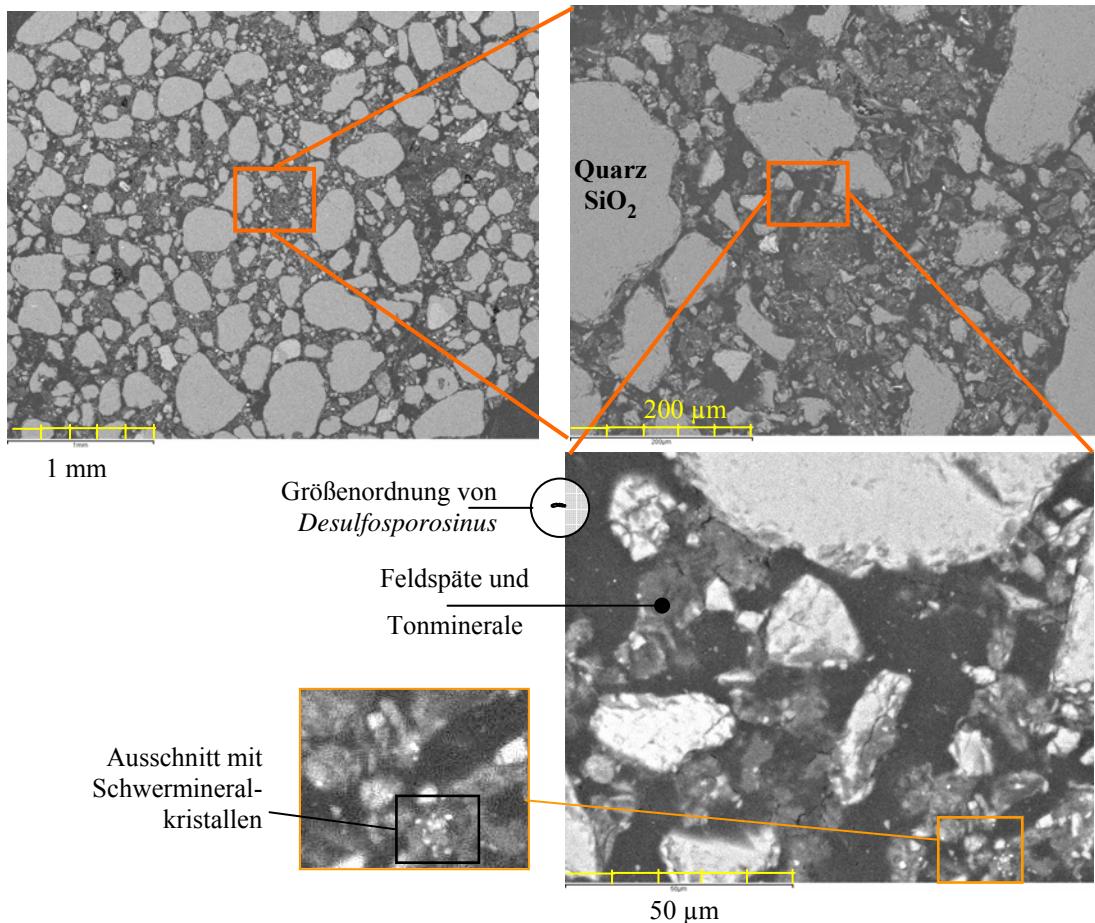


Abb. 4-6: Anschliff von Material aus dem Hauptstrom (SB2\_17,5m)

Die in Abb. 4-6 vergrößerten Schwermineralkörper bestehen aus Zink- und Eisensulfid. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Mineralneubildungen, wie sie bei den Versuchen am Senftenberger See (KOCH et al. 2006) auch im behandelten Umwälzwasser gefunden wurden.

Das Feinkornmaterial aus der Absetzer Tiefschüttung SB2\_17,5m besteht aus Quarz, Feldspäten und Tonmineralen.

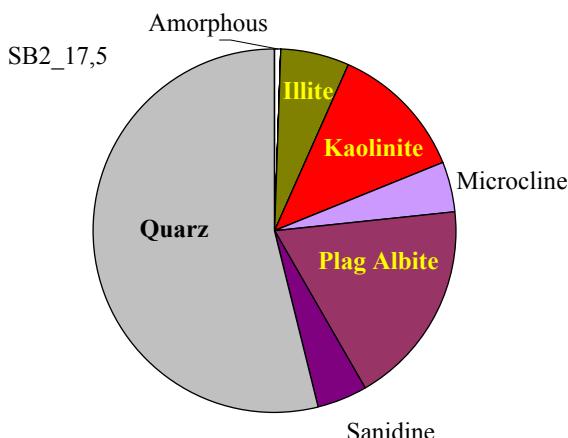


Abb. 4-7: Mineralzusammensetzung der Feinkonfraktion UT63 von SB2\_17,5m

Die Textur des Feinkorns im Korngefüge der Probe SB2\_17,5 m zeigt die Abb. 4-8 (Vergrößerung aus Abb. 4-6). Dabei wurden erkennbare Feinkornaggregate gepunktet umrissen. Die Gerüstkörper liegen im Größenbereich über 60  $\mu\text{m}$ .

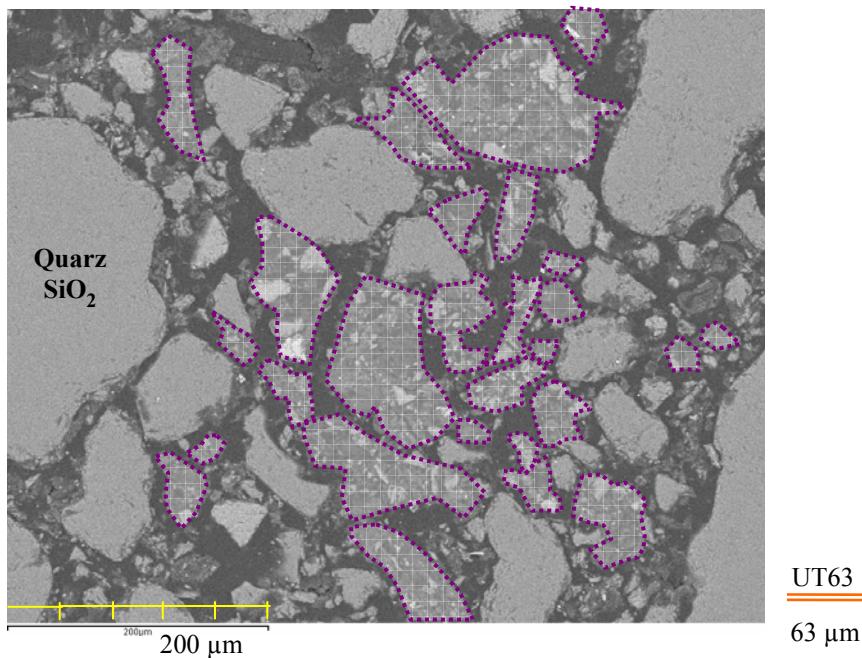


Abb. 4-8: Markierung von Aggregaten im Anschliff von SB2\_17,5m

Die markierten Feinkornaggregate aus Partikeln < 63  $\mu\text{m}$  liegen im Größenbereich der Gerüstpartikel. Diese nicht formstabilen Aggregate wurden bei der Probenvorbereitung teilweise in Porenzwischenräume der Mineralkörper hineingedrückt. Die Feinkornaggregate selbst enthalten ein Mikroporensystem, das wahrscheinlich nur diffusiv mit dem Porenwasserstrom wechselwirken kann.

#### 4.1.3.3 Probe *Klumpen* (SB2 10-18 m u. G.)

Der *Klumpen* im Kippensand ist aus den gleichen Bestandteilen zusammengesetzt wie die lockeren Aggregate des Kippensandes. Die Feldspäte (z. B. Microcline) erscheinen unter dem Elektronenmikroskop (Abb. 4-9) etwas heller als die Quarzkörper und weisen häufig dunklere Strukturen auf. Die einzelnen sehr hellen Objekte enthalten Elemente höherer Ordnungszahl (Schwerminerale).

Die Porenfüllung besteht aus verschiedenen Schichtsilikaten (Kaolinit, Illit), Feldspat (Microcline) und Quarz. Eisen und auch Zink liegen möglicherweise sulfidisch gebunden vor. Das dichte Korngefüge dürfte die Sauerstoffzufuhr für die Sulfidverwitterung ins Innere des Korns behindert haben.

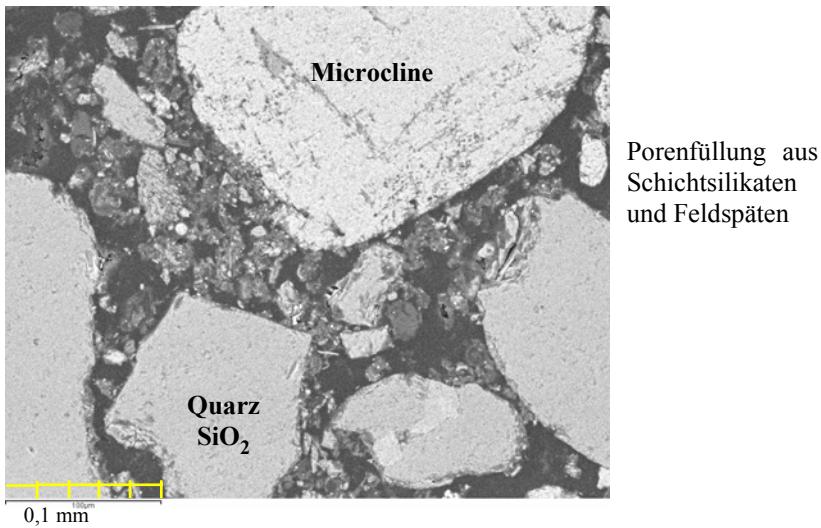


Abb. 4-9: Korngefüge des *Klumpens* im Kippensand

#### 4.1.3.4 Probe aus dem Geschiebemergel (SB1\_19,5m)

Das Korngerüst des Geschiebemergels (SB1\_19,5m, Abb. 4-10) ist nahezu vollständig mit Feinmaterial ausgefüllt.

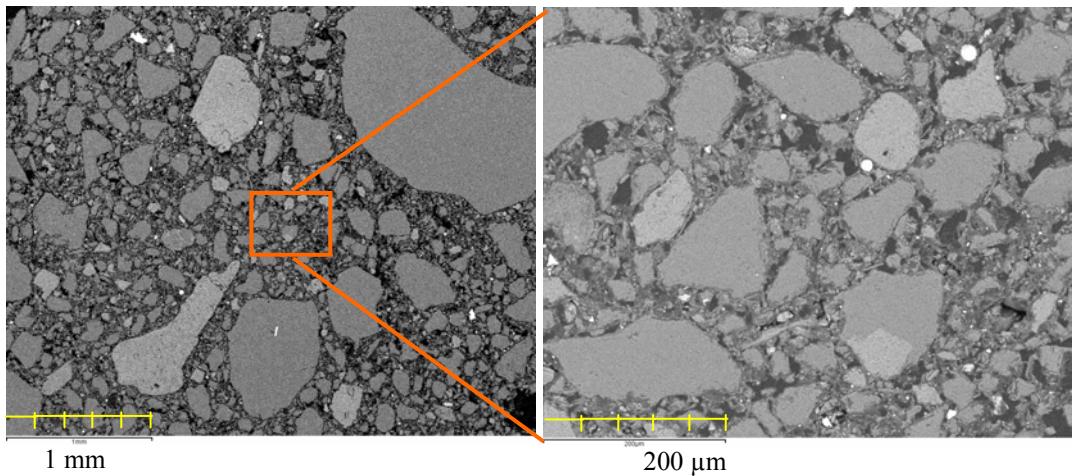


Abb. 4-10: Anschliff vom Geschiebemergel (SB1\_19,5m)

Die Kornränder zeigen starke Verwitterungsspuren. Die Porenfüllung besteht zu einem erheblichen Anteil aus plättchenförmigen (Ton-) Mineralen.

#### 4.1.3.5 Feinkornfraktionen des Geschiebemergels

Haupbestandteil Feinkornfraktion aus dem Geschiebemergel der AFB-Kippe ist der Natriumfeldspat Sanidine ( $K_{0,75}Na_{0,25}AlSi_3O_8$ ). Quarz liegt im Feinkorn unter der Nachweisgrenze (< 5 %). Im tieferen Bereich (SB1\_22,5 m) liegen röntgenografische Sonderformen der Tonminerale vor.

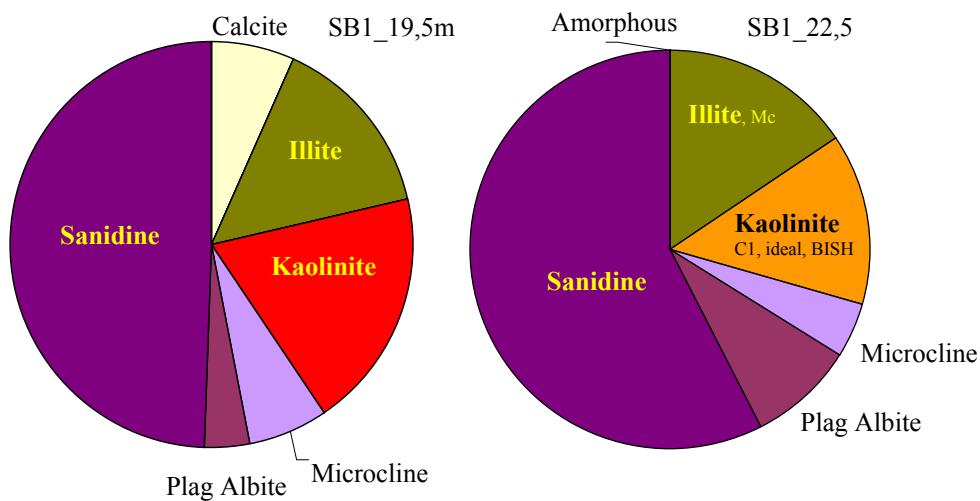


Abb. 4-11: Mineralzusammensetzungen der Feinkonfraktion aus dem Geschiebemergel

Da das Material kaum durchströmt wird, liegen auch wasserlösliche Minerale, wie Calcite aber auch noch unverwitterte Eisendisulfide vor. Die im Geschiebemergel gemessene hohe Pufferung des Porenwassers erscheint damit plausibel (s. Tab. 4-6).

#### 4.1.3.6 Größenverteilung des Feinkorns im Hauptstrombereich (SB2\_17,5m)

Der überwiegende Teil der Feinkonfraktion liegt in Aggregaten  $> 63 \mu\text{m}$  vor. Diese Aggregate aus Feinkorn mit ihrem Mikroporensystem bilden zusammen mit den Oberflächen des Korngerüsts das *Porenge*l (Pkt.2.6.5).

Abb. 4-12 zeigt die aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme der abgeschwemmtten Feinkonfraktion konstruierte Korngrößenverteilung.

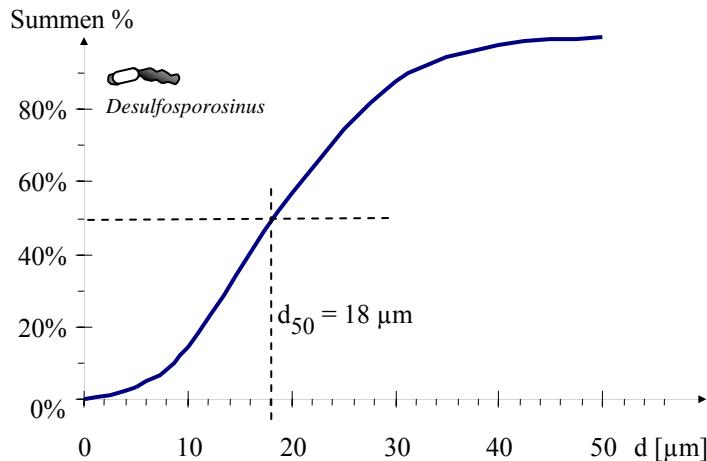


Abb. 4-12: Teilchengröße-Statistik der abgeschwemmten Feinkonfraktion aus SB2\_17,5 m mit Größenvergleich zu *Desulfosporosinus*

Der Modalwert  $d_{50}$  der Feinkonfraktion beträgt ca.  $18 \mu\text{m}$ . Nach Gl.(2-75) folgt aus der Korngrößenverteilung für die Feinkonfraktion:

$$d_w = 0,0155 \text{ mm.}$$

Mit dem geschätzten Formfaktor für die Plattenstruktur von  $f_0 = 0,85$  gilt

$$f_0 \cdot d_w = 0,013 \text{ mm} = 13 \mu\text{m}$$

Mit einer Mineraldichte von  $\rho_{ss} = 2,6 \text{ g/cm}^3$  folgt daraus nach Gl.(2-76) die spezifische Kornoberfläche von:

$$O_{sp} = 180 \text{ m}^2/\text{kg},$$

die klein gegen die BET-Oberfläche von  $12\,000 \text{ m}^2/\text{kg}$  (Tab. 4-1) ist. Die Scherfläche des Körnergerüsts für  $d_w = 0,37 \text{ mm}$  beträgt dagegen nur  $6 \text{ m}^2/\text{kg}$ .

## 4.2 Hydraulische Durchlässigkeiten ( $k_f$ -Werte)

### 4.2.1 Vergleich von Berechnungsverfahren aus Kornverteilungskurven

Die verschiedenen Berechnungsansätze für die Berechnung des  $k_f$ -Wertes aus Kornverteilungskurven wurden für unterschiedliche Randbedingungen entwickelt. Es werden folgende Methoden miteinander verglichen:

- Berechnung aus dem wirksamen Korndurchmesser für ein Porenvolumen von 33 % nach Gl.(2-88)
- Berechnung für Kippensande nach Kaubisch, Gl.(2-94)
- Berechnung nach Beyer, Gl.(2-90)
- Berechnung nach Hazen, Gl.(2-89)
- Laborbestimmung aus Stechzylinern
- Berechnung über den wirksamen Korndurchmesser für ein Gerüstporenvolumen von 33 % unter Minderung des Porenvolumens durch Unterkorn UT63 nach Gl.(2-103)

Von den Dreifachbestimmungen des  $k_f$ -Wertes aus Stechzylinern (e), die untereinander meist stark streuen, wird ein Mittelwert verwendet.

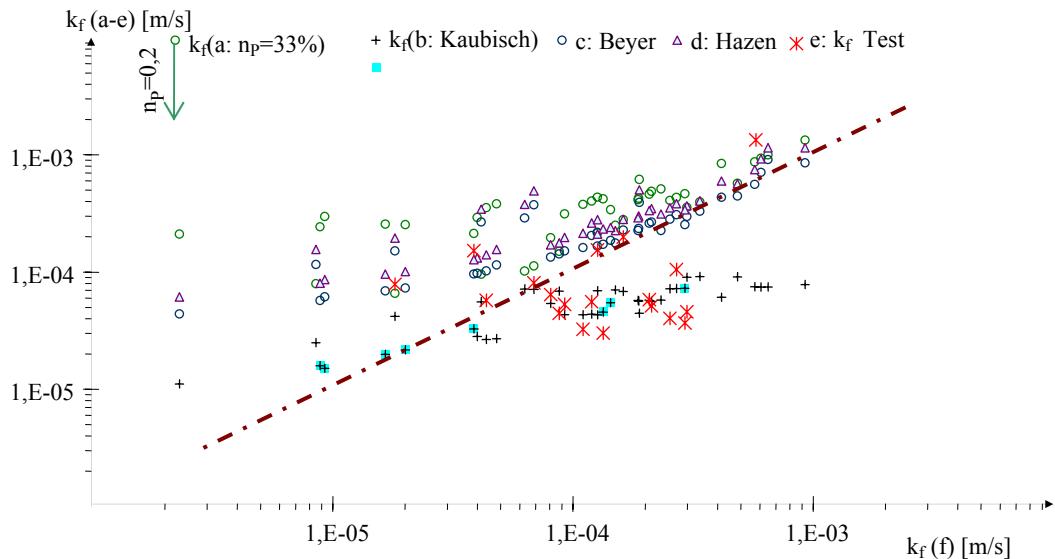


Abb. 4-13: Vergleich verschiedener  $k_f$ -Wertberechnungen mit der Methode f

Die Vergleichsbasis in Abb. 4-13 bildet der für variierende Porenvolumen entwickelte Berechnungsalgorithmus f nach Gl.(2-103). Dabei wird das Feinkorn UT63 mit einem mittleren Wasserhülle von  $2 \mu\text{m}$  in Gl.(2-100) als Füllung Porengerüsts  $n_p = 0,33$  eingesetzt. In den elektronenmikroskopischen Bildern Abb. 4-6 und Abb. 4-8 liegt der mittlere Abstand zwischen einzelnen Feinkornpartikeln in den Aggregaten um 1/10 bis 1/5 ihres Durchmessers, woraus sich bei mittleren Partikeldurchmessern von  $d_{UT} = 13 \mu\text{m}$  die

2  $\mu\text{m}$  Wasserhülle ableiten. Damit wird der in den Feinkornaggregaten eingeschlossene Porenraum abgeschätzt.

In der Gegenüberstellung von Abb. 4-13 sind die auf der strichpunktuierten Linie liegenden Werte gleich der Vergleichsbasis (f), bzw. darüber größer, u.s.w.. Der Pfeil an (a) markiert den  $k_f$ -Unterschied beim Übergang von  $n_p = 0,33$  zu  $n_p = 0,2$ , um den alle  $k_f$  (33 %) auf der logarithmischen Skale verschoben werden. Die  $k_f$ -Werte nach Kaubisch (b) sind für den Geltungsbereich blau unterlegt.

Für  $k_f > 3 \cdot 10^{-4}$  m/s stimmen die Berechnungsverfahren relativ gut überein. Die Werte nach Kaubisch (b) liegen dort außerhalb ihres Definitionsbereiches. Bei niedrigeren Durchlässigkeiten  $k_f < 5 \cdot 10^{-5}$  m/s liegt das entwickelte Verfahren (f) nahe den Werten nach Kaubisch. Ein Teil der Laborbestimmungen (e) zwischen diesen Bereichen lässt sich nach Kaubisch (b) erklären. Bei Variation der Dicke der Wasserhülle zwischen 0 und 3 nm verändern sich diese Aussagen nicht.

Die Annahme von  $n_p = 0,2$  statt  $n_p = 0,33$  ist realitätsnäher. Die Berücksichtigung des Feinkorns UT63 in der entwickelten Methode (f) scheint noch besser geeignet zu sein.

Insgesamt bleibt die Berechnung des  $k_f$ -Wertes aus der Kornverteilungskurve problematisch. Gl.(2-100) lässt sich aber zur Berechnung von Durchlässigkeitsänderungen nach Porenraumblockierung, z. B. durch Mineralfällungen, einsetzen.

#### 4.2.2 Auswertung von Pumpversuchen

Für die Pumpversuche der Grundwassermessstelle AN2-x und dem Brunnen wurden Kurzpumpversuche unter instationären Strömungsverhältnissen durchgeführt. Auf Grund der hydraulischen Standortverhältnisse war das Erreichen stationärer Strömungsverhältnisse erst nach Wochen zu erwarten (PARBS & GAST 2007). Für die Ermittlung der Brunnenleistungskurve wurde der Brunnen von WALKO & REGEL (2008) in 4 Stufen mit einer Steigerung der Brunnenförderung von je 0,5 m<sup>3</sup>/h bis zum Zielförderstrom von 2,0 m<sup>3</sup>/h (Abb. 4-14) abgepumpt.

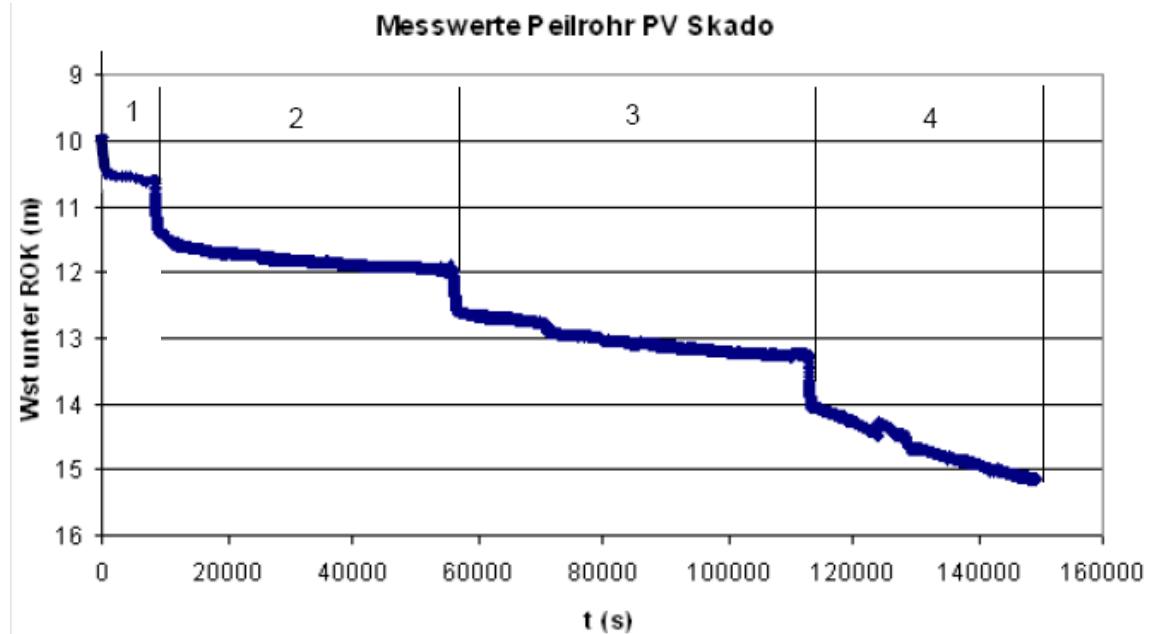


Abb. 4-14: Wasserstandsentwicklung beim Pumpversuch am Brunnen für mit verschiedenen Pumpstufen

Die Leistungskurve des Brunnens sinkt aufgrund der Ausbildung einer Sickerstrecke mit zunehmender Fördermenge stärker ab, was einen Brunnen im ungespannten Grundwasserleiter kennzeichnet. Die Ergebnisse der Pumpversuche im Vergleich zu den Berechnungen aus den Kornverteilungskurven sind in Tab. 4-2 zusammengefasst. Der Porenraumanteil  $n_p$ (UT) ist dabei nach Gl. (2-102) unter Verwendung der

Annahmen von Pkt. 4.2.1 geschätzt worden. Der Speicherkoeffizient  $S$  ist dabei mit dem nutzbaren Porenvolumen vergleichbar.

Tab. 4-2: Vergleich der Pumpversuche mit Berechnungen aus den Kornverteilungskurven

Messstelle		AN2-2		Brunnen	
Pumpversuche					
$k_f$	m/s	<b><math>3,17 \cdot 10^{-5}</math></b>		<b><math>1,0 \cdot 10^{-5}</math></b>	
Speicherkoeffizient $S$	1	(0,014)		0,2	
Kornverteilungen		Mittel	$\pm$ Stabw	Mittel	$\pm$ Stabw
$d_w$		0,50	0,060	0,34	0,070
UT63	%	2,49	0,962	2,91	0,490
$n_p$ (UT63)	%	6,9	2,7	8,0	1,4
$k_f$ ( $n_p = 20\%$ )	(a)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	<b><math>5,9 \cdot 10^{-5}</math></b>	$2,2 \cdot 10^{-5}$
$k_f$ ( $n_p = 33\%$ )	a	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$k_f$ (Kaubisch)	b	<b><math>5,8 \cdot 10^{-5}</math></b>	$1,5 \cdot 10^{-5}$	<b><math>5,1 \cdot 10^{-5}</math></b>	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$k_f$ nach Beyer	c	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
$k_f$ nach Hazen	d	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
$k_f$ Test	e			<b><math>4,8 \cdot 10^{-5}</math></b>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$k_f$ (UT)	f	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$

Die Leistungsfähigkeit des Brunnens entsprach nicht den Erwartungen gemäß dem Versuchskonzept. Obwohl die Einsatzgrenzen der Berechnung nach Kaubisch (b) im Hauptstrom meist nicht eingehalten werden, liegen deren Ergebnisse dem Pumpversuch am nächsten. Der Pumpversuch an der Anstrommessstelle ergab einen nichtplausiblen Speicherkoeffizient und dessen Ergebnis wird nicht auf den Grundwasserleiter übertragen.

Der  $k_f$ -Wert aus dem Pumpversuch am Brunnen ist wesentlich niedriger als die Berechnungen aus der Kornverteilungskurve. Am nächsten liegen die Berechnungsverfahren nach Kaubisch (b), der Labortest (e) und die Berechnung nach (a) nach Gl.(2-88) aber unter Verwendung des Porenvolumens  $n_p = 20\%$ . Unter Berücksichtigung des vom Feinkorn belegten Porenraums  $n_p$ (UT) und Einflüssen der Rütteldruckverdichtung in Brunnennähe lassen sich die Daten des Pumpversuches erklären. Die ermittelten Durchlässigkeiten sind allerdings um mehr als eine Größenordnung niedriger als der von BIELEK (2006) für die Grundwasserströmungsmodellierung ( $k_f = 1,7 \cdot 10^{-4}$  m/s) angesetzte und für das Versuchskonzept übernommene Wert.

## 4.3 Ergebnisse zur Geochemie

### 4.3.1 Wasserlösliche säurebildende Stoffe an der Lockergesteinsmatrix

Das ursprüngliche Kippenmaterial enthält praktisch keine wasserlöslichen Stoffe, was sich als niedrige elektrische Leitfähigkeiten und zirkumneutralen pH-Werten ( $\text{pH} > 5$ ) des Orientierungbatchversuches äußert. In Abb. 4-15, links sind die im Reaktionsraum liegenden Werte gelb unterlegt. Unter Einfluss von Geschiebemergel der AFB-Kippe wurden höhere pH-Werte (bis  $\text{pH} > 7$ ) und höhere Leitfähigkeiten ( $< 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) gemessen. Der Übergang zur AFB-Kippe ist gestrichelt markiert.

Das Versauerungspotenzial des Materials wurde über den Oxidationstest (*worst case*) eingeschätzt. Die pH-Werte des Orientierungbatchansatzes im Längsprofil zeigt Abb. 4-16. Abgesehen vom pH-Anstieg im Geschiebemergel lassen sich keine Auffälligkeiten im ursprünglichen Reaktionsraum feststellen.

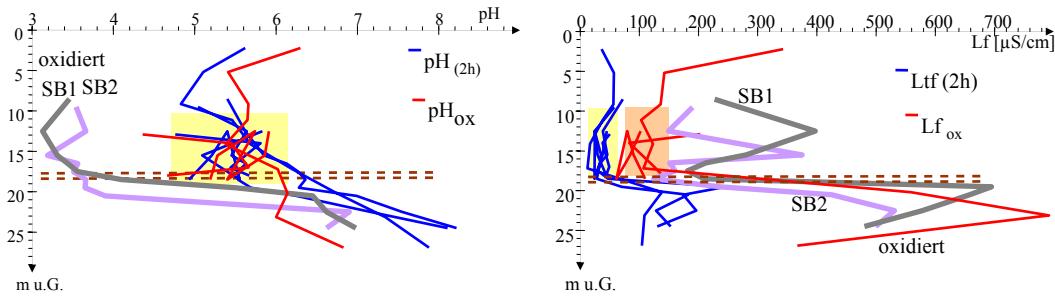


Abb. 4-15: Tiefenverteilungen der pH-Werte vor und nach der Oxidation (links), sowie die zugehörigen elektrischen Leitfähigkeiten (rechts)

Nach Oxidation des Materials mit Wasserstoffperoxid erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 4-15, rechts, rosa unterlegt). Bei den Proben aus dem Reaktionsraum vor dem Versuch sinkt dabei der pH-Wert nur geringfügig (Abb. 4-15, links, gelb unterlegt).

- Die Anwesenheit wasserlöslicher säurebildender Stoffe im ursprünglichen Zustand des Reaktionsraumes schließen die Ergebnisse der Orientierungsbatchversuche weitgehend aus.
- Der Geschiebemergel enthält dagegen versauernde Stoffe (Leitfähigkeitserhöhung), die aber nach deren vollständigen Oxidation abgepuffert werden (nur geringe pH-Absenkung nach Oxidation).

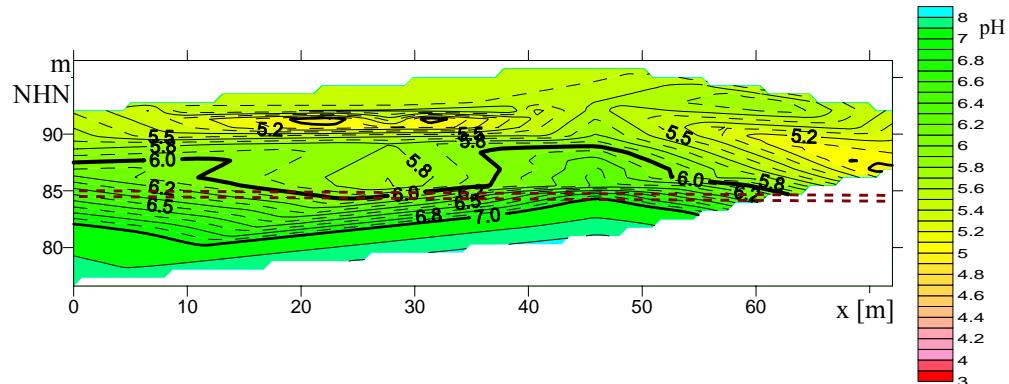


Abb. 4-16: Querprofil des pH-Wertes im Orientierungsbatchversuch (Übergang zum Geschiebemergel doppelt gestrichelt markiert)

Die in Abb. 4-15 mit dargestellten Tiefenprofile der SB1 und SB2 nach Abschluss der Versuche ordnen sich vor der Oxidation in die allgemeinen Tiefenprofile ein. Nach der Oxidation (in Abb. 4-15 farblich hervorgehoben) sinken deren pH-Werte und deren elektrische Leitfähigkeiten steigen auch im Reaktionsbereich stark an.

Der gemessene Gesamtschwefel liegt teilweise unter der Bestimmungsgrenze von 0,02 %. Die Schwefelgehalte im Reaktionsraum (gelb unterlegt in Abb. 4-17) liegen fast alle unter der Bestimmungsgrenze.

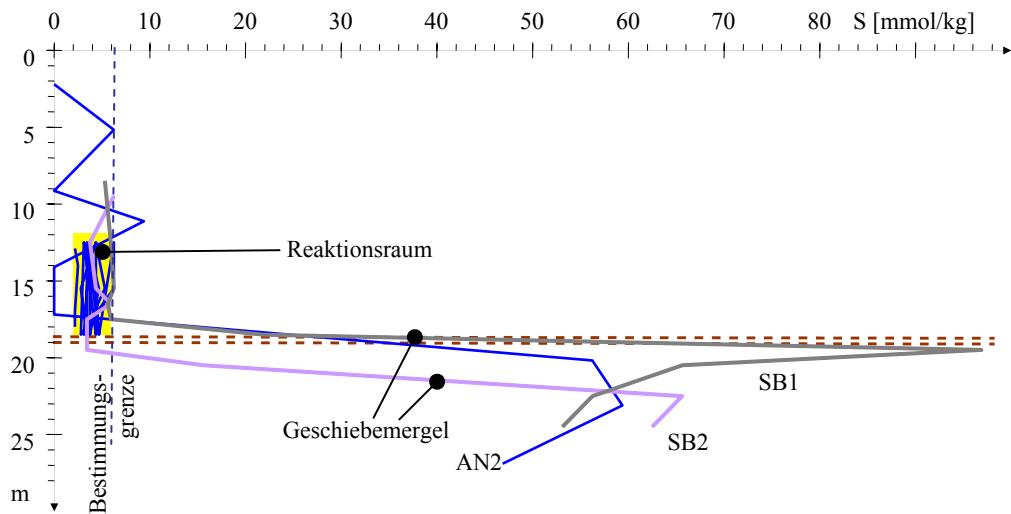


Abb. 4-17: Tiefenprofile des Schwefelgehaltes in den Messstellen und Erkundungsbohrungen (SB1, SB2)

Die Verteilung des Schwefelgehaltes im Längsprofil zeigt Abb. 4-18. Dabei ordnen sich die Schwefelgehalte des SB1 mit der etwas höheren Lage des Geschiebemergels in das Profil mit ein.

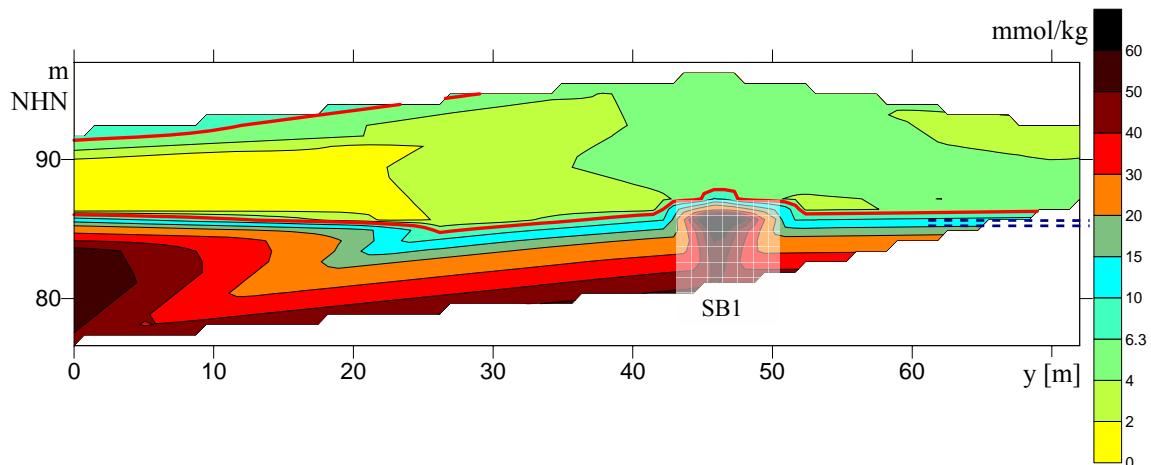


Abb. 4-18: Verteilung des Schwefelgehaltes im Längsprofil unter Berücksichtigung von SB1 (nach Versuchsende) [mmol/kg].

Von den durchschnittlich 4 mmol/kg Schwefel im Reaktionsraum liegt die Hälfte als Sulfat vor. Die Differenz lässt sich oxidieren, wobei die gebildeten Protonen jedoch von dem Material abgepuffert werden.

➤ Damit besteht auch bei Belüftung der gesättigten Kippensedimente keine Versauerungsgefahr.

Die quantitativen Oxidationstests nach ergaben ein relativ geringes Versauerungspotenzial. Die in SCHÖPKE et al. (2007) dokumentierten Tiefenprofile des AN2 und MLP1 sind in Abb. 4-19 mit eingezeichnet.

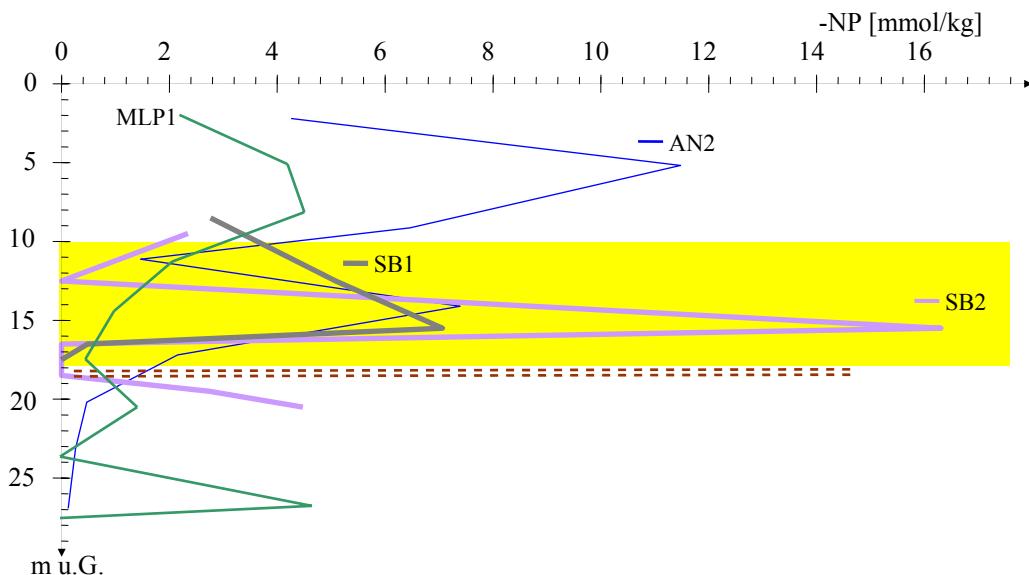


Abb. 4-19: Tiefenprofile der Feststoff-Neutralisationspotenziale (NP, Reaktionsraum gelb unterlegt)

Die maximal gemessenen negativen Feststoffneutralisationspotenziale sind für Kippenmaterial (Tab. 4-3) sehr niedrig und korrelieren mit den ebenfalls niedrigen Schwefelgehalten des Grundwasserleiters.

Tab. 4-3: Vergleichswerte für die Feststoffneutralisationspotenziale nach chemischer Oxidation mit Wasserstoffperoxid (DGFZ/BTUC 2000)

Material	-NP [mmol/kg]
Hangendschluff Meuro	625
Pleistozän am Südanstrom des Senftenberger Sees (B6)	20 ... 35
Pleistozän am Südanstrom des Senftenberger Sees (B8)	2 ... 60
Tertiär am Südanstrom des Senftenberger Sees (B8)	... 80
Pleistozän am Südanstrom des Senftenberger Sees (B9)	20
Kippe Sedlitz (B10)	20 ... 333

Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff kann organisch als Kohle, Huminstoff oder anorganisch als Carbonat vorliegen (Abb. 4-20). Im Reaktionsraum streuen die Gehalte organischen Kohlenstoffs.

Der erhöhte Kohlenstoffgehalt im Geschiebemergel ist auf Calcit zurückzuführen. Mittlere Stoffgehalte der Festgesteinssmatrix vor dem Versuchsbeginn enthält Tab. 4-4.

Tab. 4-4: Mittlere Stoffgehalte an dem Feststoff des Reaktionsraumes (Kationen aus Königswasseraufschluss)

Parameter	mmol/kg
TC	171
N	5,0
Fe	15,1
Ca	3,8

Die Calcium- und Eisenbeladungen der Königswasseraufschlüsse liegen über denen der austauschbaren Kationen in Tab. 4-5 und sind damit plausibel.

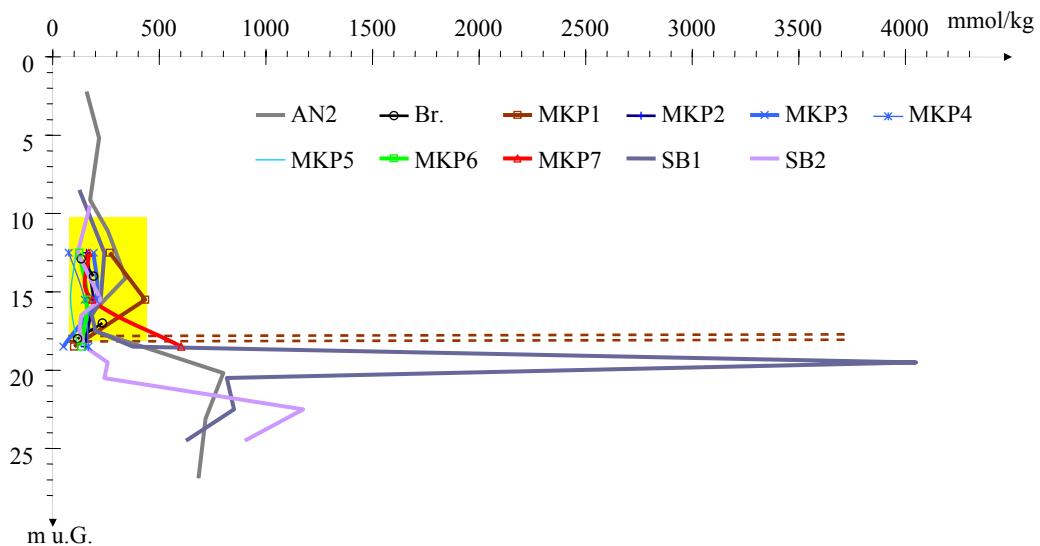


Abb. 4-20: Tiefenprofile des Kohlenstoffgehaltes vom Feststoff (Reaktionsraum gelb unterlegt)

#### 4.3.2 Mobilisierungsvermögen von Huminstoffen aus dem Porengel

Aus dem pH-Durchbruch im Säulenversuch bestimmten SCHÖPKE et al. (2007) die Aufnahmekapazität von Lauge bezogen auf das Bettvolumen Kippensand zu 65 mmol/L, bzw. 46 mmol/kg ( $\rho_S = 1,4 \text{ kg/dm}^3$ ). Das ist um ein mehrfaches höher als Labortitrationen ergaben. Ein genauer Mobilisierungspunkt (pH) konnte nicht ermittelt werden. Die Freisetzung setzte im Säulenfilterversuch nach einer Basenaufnahme von 10 mmol/kg bereits ab pH > 4,2 massiv ein (SCHÖPKE et al. 2007, Pkt. 6.2.3). Abb. 4-21 (links) zeigt die durch Anpassungsrechnungen ermittelte Verteilungsfunktion der mobilisierbaren Huminstoffe nach deren Säurekonstante, entsprechend Gl.(2-145).

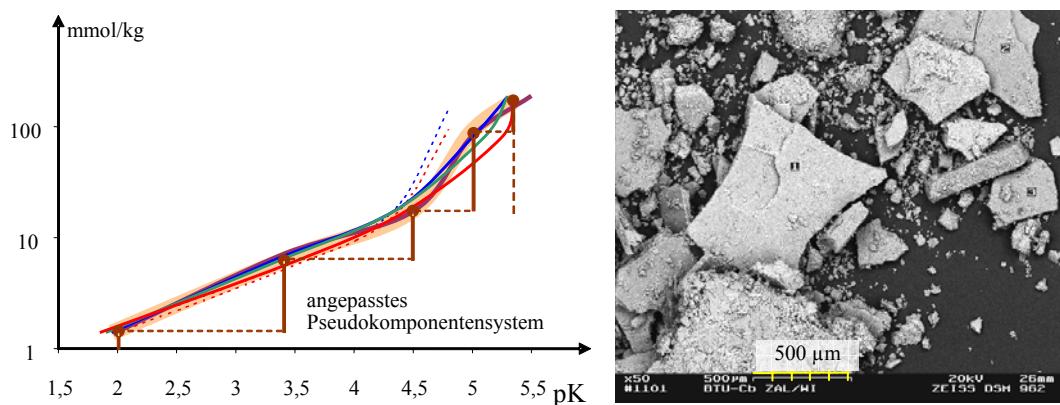


Abb. 4-21: Summenkurven der Huminstoffverteilungen mit dem angepassten Pseudokomponentensystem und mobilisierte Trübstoffe aus Kippensand (SCHÖPKE et al. 2007)

Die ausgetragenen Feststoffe in der Größe von 4 g/kg Trockensubstanz (Glühverlust = 69,9 %) erwiesen sich unter dem Elektronenmikroskop als Plättchen mit bis zu 600 µm Kantenlänge mit deutlichen Erosionserscheinungen an ihren Oberflächen (Abb. 4-21, rechts). Die Zusammensetzung (EDX) ähnelte der des Tonminerals Illit. Die aus dem Porengel mobilisierten organischen (Humin-)Stoffe waren aerob nicht bioverfügbar (Zehrungsversuche) und damit nicht von Sulfatreduzierern verwertbar.

### 4.3.3 Übertragung der Kationenaustauschkapazitäten auf das Sandmodell

Die entsprechend Pkt.2.6.4.1 bestimmten austauschbaren Ionen wurden in deren Stoffkonzentrationen umgerechnet und als Oberflächenkomplexe des Sandmodells interpretiert. Die Tiefenangaben in Tab. 4-5 wurden auf eine Geländehöhe von 105 m NHN bezogen.

Tab. 4-5: Kationenaustauschkapazitäten  $KAK_{eff}$  und austauschbare Ionen [mmol/kg] (Geschiebemergel grau unterlegt)

Bez	m u. G.	m NHN	$KAK_{eff}$	H(ber.)	Ca	Mg	K	Na	Fe(III)	Mn(II)	Al(III)	KatSum
SB1	8,5	96,5	10,5	0,69	1,70	0,16	0,28	0,91	0,00	0,00	1,63	4,69
	12,5	92,5	7,5	0,43	1,72	0,33	0,28	1,00	0,00	0,00	0,56	3,89
	15,5	89,5	10,0	-0,17	3,47	0,62	0,18	0,87	0,00	0,05	0,30	5,48
	18,5	86,5	59	-1,00	27	2,30	0,59	1,09	0,00	0,09	0,00	31,02
	20,5	84,5	239	-1,21	113	5,06	1,05	1,35	0,00	0,27	0,22	121,0
SB2	12,5	92,5	6,6	0,00	1,67	0,37	0,28	1,22	0,00	0,02	0,33	3,90
	15,5	89,5	7,2	0,09	1,75	0,37	0,18	0,96	0,00	0,02	0,56	3,83
	18,5	86,5	6,8	0,19	1,72	0,45	0,15	0,91	0,00	0,02	0,37	3,64
	20,5	84,5	41	-0,98	18,96	1,40	0,31	1,00	0,00	0,05	0,00	21,72

Die Kationensummen wurden, einschließlich Aluminium, unter Annahme der Bildung einzähniger Komplexe (ohne  $H^+$ ) berechnet (Abb. 4-22).

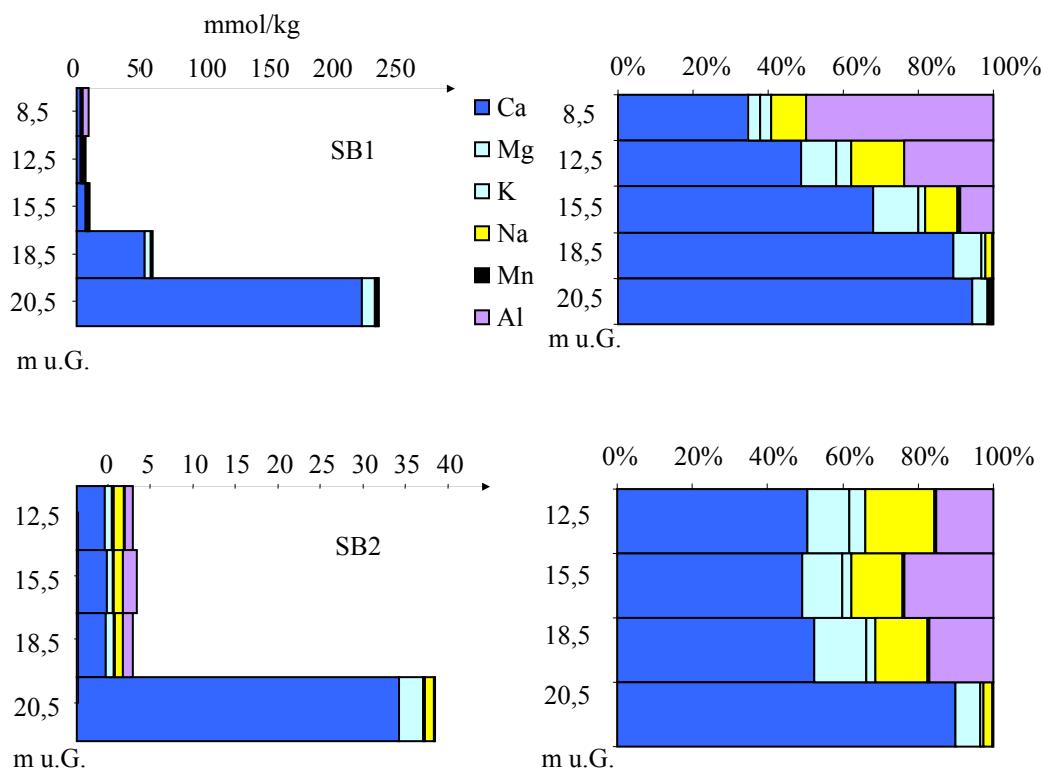


Abb. 4-22: Zusammensetzung der adsorbierten Kationen (links) und deren relativen Anteile an der  $KAK_{eff}$  in Abhängigkeit von der Tiefe

Die Proben aus 20,5 m Tiefe bestehen aus dem Geschiebemergel und die Probe aus 8,5 m Tiefe aus dem ungesättigten Grundwasserleiter. Den einzelnen Tiefenlagen lassen sich Grundwasserbeschaffenheiten nach Tab. 4-6 zuordnen. Zum SB1 gehören die Beschaffenheiten der Messstelle MKP1 und MLP2-4 (Geschiebemergel). Das gleiche gilt für die Zuordnung der Beschaffenheiten vom MKP2 und MLP1-4 (Geschiebemergel) für den SB2. Dabei stammen die verwendeten Wasseranalysen der MLPx-4 aus der

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Beprobung vor dem Versuchsbeginn (Vorerkundung). Die Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 wurden um VTag = 720 d abgeteuft.

Tab. 4-6: Zuordnung von Lösungskonzentrationen [mg/L] zu den Ergebnissen der Kationenaustauschbestimmungen

Material	Beschaffenheit	Datum	VTag d	pH	Ca	Mg	K	Na	Mn(II)	Al(III)
				1	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
SB1	MKP1-1	27.10.2010	720	5,65	195	42,5	10,3	23,3	3,2	0,3
	MKP1-2	27.10.2010	720	6,10	215	42,7	10,4	22,0	2,6	0,2
	MKP1-3	27.10.2010	720	6,16	217	44,9	9,6	24,6	3,2	0,2
	MLP1-4	04.08.2008	-	6,10	161	18,5	9,2	13	1,21	0,4
SB2	MKP2-1	19.10.2010	712	5,05	184	42,8	13,4	22,8	3,3	1,8
	MKP2-2	19.10.2010	712	5,76	168	35,8	8,2	26,2	3,3	0,3
	MKP2-3	19.10.2010	712	5,66	157	40,8	9,1	23,8	3,4	0,5
	MLP2-4	04.08.2008	-	5,81	453	43,4	10,5	18,5	2,33	1,1

Über die zugeordneten Lösungskonzentrationen lassen sich die Abstände von den Gleichgewichtskonstanten zur Bildung des Calciumkomplexes abschätzen. Dabei wird Aluminium zunächst wie die zweiwertigen Ionen behandelt. Die nach Pkt.2.6.4.4 aus den Daten ermittelten Abstufungen der Gleichgewichtskonstanten für die Oberflächenkomplexbildung sind in Tab. 4-7 zusammengestellt.

Tab. 4-7: Berechnete  $\Delta \log K_{X/Ca}$  [1]

Material	Beschaffenheit m u.G.	Ca	Mg (2-135)	Mn(II) (2-135)	Al(III) (2-135)	K (2-137)	Na (2-137)	Bemerkung
SB1	MKP1-1	12,5	0	-0,279		2,15	-5,17	-5,20
	MKP1-2	15,5	0	-0,270	0,191	1,79	-6,08	-5,95
	MKP1-3	18,5	0	-0,606	-0,502		-6,48	-6,85
	MLP1-4	20,5	0	-0,631	-0,3634	-0,27	-6,90	-7,17
SB2	MKP2-1	12,5	0	-0,243	0,00075		-4,70	-4,52
	MKP2-2	15,5	0	-0,224	-0,023	2,08	-5,45	-5,45
	MKP2-3	18,5	0	-0,217	-0,094	1,66	-5,48	-5,36
	MLP2-4)	20,5	0	-0,336	-0,144		-5,98	-5,94
Mittel	Matrix	0	-0,25	-0,1	2	-5,5	-5,6	

Das Material in der Tiefe von MKP1-3 zeigt bereits erhöhten Geschiebemergeleinfuss. Die Mittelwerte für die Feststoffmatrix werden als Anfangswerte zur Kalibrierung des Beschaffenheitsmodells in Pkt.9.2 herangezogen.

#### 4.3.4 Prüfung des Untersuchungsgebietes auf Schwermetallbelastung

Die Schwermetallbelastung im Versuchgebiet war nicht Gegenstand des Untersuchungsprogramms. Zur Vollständigkeit werden hier die Ergebnisse zu Schwermetallkonzentrationen in der Porenlösung von SCHÖPKE et al. (2007) in Tab. 4-8 zusammengefasst.

Tab. 4-8: Mittelwerte und Standardabweichungen (Stabw) der Grundwässer (nach SCHÖPKE et al. 2007)

		GW-Zulauf		Porenlösung		Geschiebemergel	
		Mittel	Stabw	Mittel	Stabw	Mittel	Stabw
pH	1	4,98	0,59	4,95	0,58	6,85	0,26
Fe	mg/L	227	109	116	82	52	63
Mn	mg/L	3,8	1,4	2,4	1,1	3,0	1,0
Al	mg/L	3,5	3,5	3,7	4,3	0,8	0,4
Cd	mg/l	0,0026	0,0045	0,0016	0,0022	0,0000	0,0000
Cr	mg/l	0,0082	0,0082	0,0037	0,0058	0,0018	0,0045
Cu	mg/l	0,0039	0,0092	0,0018	0,0046	0,0033	0,0082
Ni	mg/l	0,55	0,33	0,32	0,17	0,04	0,03
Pb	mg/l	0,0022	0,0027	0,0008	0,0017	0,0005	0,0012
Zn	mg/l	0,53	0,37	0,34	0,30	0,14	0,17
As	mg/l	0,080	0,072	0,038	0,046	0,012	0,012

Die Konzentrationen im Untersuchungsgebiet sind unkritisch.

#### 4.3.5 Sulfatreduzierende Mikroorganismen

Das FIB prüfte (SCHÖPKE et al. 2007) Sedimentproben MLP1/4 (11 m u.G., Kippensand) und MLP1/10 (27 m u.G., Geschiebemergel) auf Vorhandensein sulfatreduzierender Bakterien. Dabei konnten nur im Geschiebemergel Sulfatreduzierer in der Größenordnung von  $6 \cdot 10^2$  Zellen/g nachgewiesen werden. Diese konnten Ethanol, Acetat und Lactat, nicht aber Glycerin verwerten. Die nicht nachgewiesenen Sulfatreduzierer im Bereich potenziell sauren Grundwassers bedeuten nicht ihr völliges Fehlen.

HOTH et al. (2010) fanden bereits im Ausgangszustand (November 2008) eine hohe Diversität von Mikroorganismen. Zahlreiche Mikroorganismen waren bereits vor dem Pilotversuch in den Grundwässern nachweisbar. Nachgewiesen wurden sporenbildende *Desulfovibriosinus*, die deshalb auch substratlimitierte und extremere Milieuverhältnisse überstehen können, sowie *Desulfovibacterium* und *Dehalococcoides* (s. Pkt.2.3.3).

#### 4.3.6 Geoelektrik nach HOTH et al. (2010)

Im Juni 2010 wurden gemeinsam mit Dr. Börner vom DGFZ e.V. sowie Dr. Hoth von der Bergakademie Freiberg geoelektrische Messung dreier Profile im Bereich der Pilotanlage durchgeführt. Im Ergebnis wurden neben Informationen über den Aufbau des Grundwasserleiters und dem Geringleiter im Hangenden insbesondere Erkenntnisse zur Ausdehnung des Reaktorraumes erwartet, die zur Lagebestimmung von Erkundungsbohrungen herangezogen werden könnten. Geoelektrik und Sondierungen sollten die bereits vorhandenen Aussagen aus den Bohrungen erweitern und der Anpassung des hydraulischen Modells dienen.

Die durchgeführte Geoelektrik verdeutlichte die Untergrundbeschaffenheit und die bekannten Hauptstrukturen im Bereich der Pilotanlage. Aus diesen Untersuchungen konnten Ableitungen für die Modellierung des Strömungsregimes (vgl. Abschnitt C in HOTH et al. 2010) getroffen werden. Des Weiteren wurden mit Hilfe der Geoelektrik Bohrungspunkte festgelegt, an denen Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 abgeteuft wurden. Ein abschließender geoelektrischer Nachweis zum Ausmaß der sich gebildeten Reaktionszone konnte nicht getroffen werden.

## 5 Randbedingungen für die Versuchsbewertung

### 5.1 Betrieb der Infiltrationsanlagen

Der technische Betrieb der Anlage verlief weitgehend störungsfrei und plangemäß. Vereinzelte Ausfälle der Dosier-, Regel- oder Überwachungstechnik (z. B. Verstopfung der Dosierpumpe, Ausfall der Relaiskarte) konnten stets schnell behoben werden und führten nicht zu längeren Stillstandzeiten. Allerdings wurde die Wasserstandsmessung im Brunnen im letzten Versuchshalbjahr zunehmend störanfällig, was bei der bereits optimierten Fahrweise keine Probleme bereitete.

Das Grundwasser konnte, wie der Pumpversuch (Abb. 4-14) zeigte, nur mit einem Volumenstrom zwischen 1,2 - 1,5 m<sup>3</sup>/h umgewälzt werden. Der Wasserstand im Brunnen senkte sich dabei nicht unter 90 m NHN ab. Die Bemessungsvorgabe von mindestens 5 m<sup>3</sup>/h konnte nicht eingehalten werden.

Durch das periodische Umschalten des Förderstromes auf die einzelnen Injektionslanzen, die jeweils unterschiedliche Gegendrücke erzeugten, schwankte der Förderstrom (Abb. 5-1). Das geförderte Grundwasser enthielt Feinstpartikel, die mittels eines Scheibenfilters (Siebweite 100 µm, später auf 400 µm erweitert) zum Schutz der Magnetventile entfernt wurden. Dieser musste täglich gereinigt werden. Die herausgefilterten Partikel erzeugten somit einen tagesperiodisch steigenden Gegendruck, der auch den Förderstrom minderte. Abb. 5-1 zeigt einen Ausschnitt der elektronischen Aufzeichnungen von Förderstrom Q und Brunnenwasserstand [m NHN]. An Hand des Förderstromes lassen sich die tägliche Wartung (als Unterbechnung) und die Infiltrationspause am Wochenende erkennen.

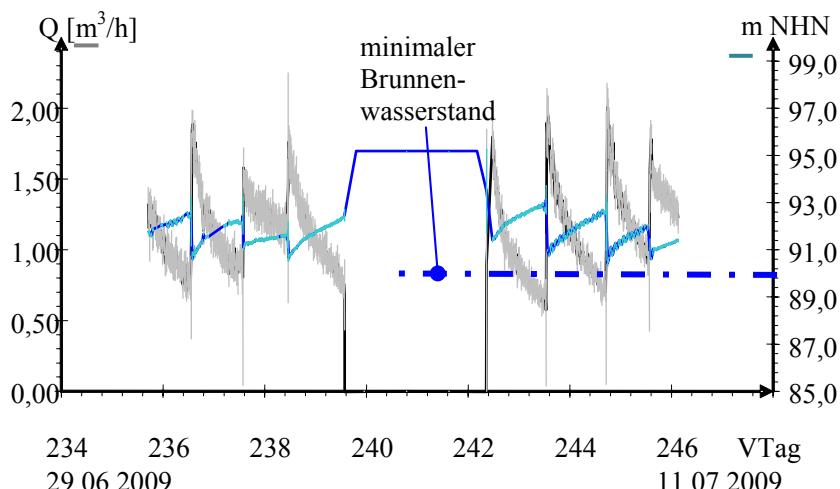


Abb. 5-1: Förderstrom Q; Ausschnitt vom 29.6. - 11.7.2009 mit Mittelung von je 10 Messwerten (ca. 18 Minuten, Standardabweichungen grau unterlegt).

Die mittlere Wasserstandsabsenkung im Brunnen betrug ca. 4 m. Nach Abschalten der Pumpe erreichte der Wasserstand innerhalb weniger Minuten wieder das Grundwasserniveau. Das zeigte sich bei den täglichen Unterbrechungen zur Wartung des Filters. Aus den Brunnenwasserständen und dem Förderstrom lässt sich eine Kennlinie (Abb. 5-2) konstruieren, den Förderstrom in Abhängigkeit von der Wasserstandsabsenkung beschreibt.

$$Q_F = k_Q \cdot (H_{\text{Brunnen}} - H_0) \quad (5-1)$$

Aus Gl.(5-1) folgt die Geradengleichung Gl.(5-2), deren Konstanten sich über Regressionsrechnung (Trendlinien) bestimmen lassen.

$$H_{\text{Brunnen}} = \frac{1}{k_Q} \cdot Q_F + H_0 \quad (5-2)$$

Je steiler die Kennline in Abb. 5-2 verläuft, desto höher ist der Übergangswiderstand vom Grundwasserleiter in den Brunnen. Dadurch eignet sich diese zur Prüfung auf Kolmationserscheinungen im brunnennahen Raum.

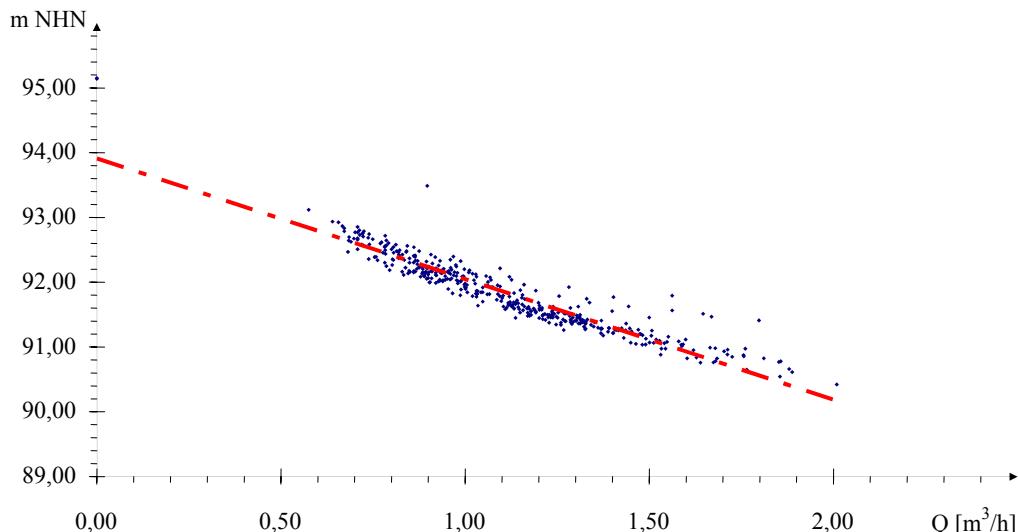


Abb. 5-2: Kennlinie für den Ausschnitt vom 29.06. bis 11.07.2009

Die Parameter der Gl.(5-2) sind in Tab. 5-1 für statistisch auswertbare Versuchsabschnitte zusammengestellt. Wegen zu großer Streuungen ließen sich nicht alle Versuchsdaten auswerten.

Tab. 5-1: Parameter der Gl.(5-1) für ausgewählte Versuchsabschnitte

Kennlinie vom	$H_0$ [m]	$1/k_Q$ [h/m <sup>2</sup> ]	$R^2$
30.11. - 05.12.2008	93,10	-2,723	0,6386
16.03. - 19.03.2009	94,90	-2,457	0,9661
11.05. - 18.05.2009	95,05	-2,575	0,9807
18.05. - 10.06.2009	94,20	-2,080	0,8099
10.06. - 23.06.2009	94,18	-2,081	0,9096
29.06. - 01.07.2009	93,91	-1,861	0,8873
29.06. - 11.07.2009	93,91	-1,861	0,8873

Aus den Daten der Tab. 5-1 lässt sich keine Leistungsminderung des Brunnens während der Versuchszeit ableiten.

## 5.2 Grundwasserstandsentwicklung

An allen Grundwassermessstellen im Umfeld der Pilotanlage stieg seit Beobachtungsbeginn 2008 bis über die erste Jahreshälfte 2009 hinweg der Wasserstand tendenziell um 50 cm. Abb. 5-3 zeigt die Wasserstandsentwicklung aller Messstellen als Kurvenschar. Die Messstellen im Zustrom sind grün und die im Versuchsgebiet sind gelb unterlegt. Dazwischen liegen die Messstellen an den Wandabschnitten.

Der Wasserstand stieg an allen Messstellen während des Untersuchungszeitraumes synchron an. Die wechselnden Anstiegsgeschwindigkeiten zwischen 0,06 und 3,2 m/a werden durch braune Pfeile markiert. Die Oberkante der Dichtwände (grau gepunktete Linie) überschritt das Grundwasser im zweiten Halbjahr 2010.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

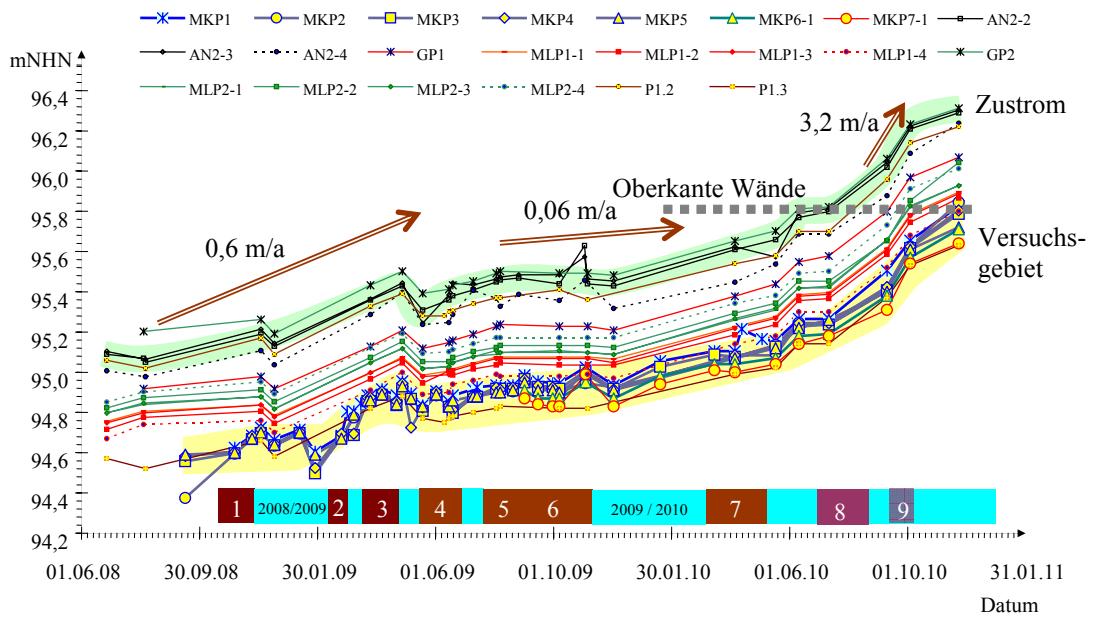


Abb. 5-3: Wasserstandsentwicklung während des Untersuchungszeitraumes

Die Wasserstandsdifferenzen innerhalb der Pilotanlage (Abb. 5-4) unterscheiden sich nur um wenige Zentimeter. Der tendenzielle Anstieg wurde durch unregelmäßige Schwankungen überlagert, die aus dem Anlagenbetrieb resultieren. Die Wasserstände der abstromig liegenden MKP6 und MKP7 korrelieren seit ihrer Fertigstellung mit denen der anderen Messstellen.

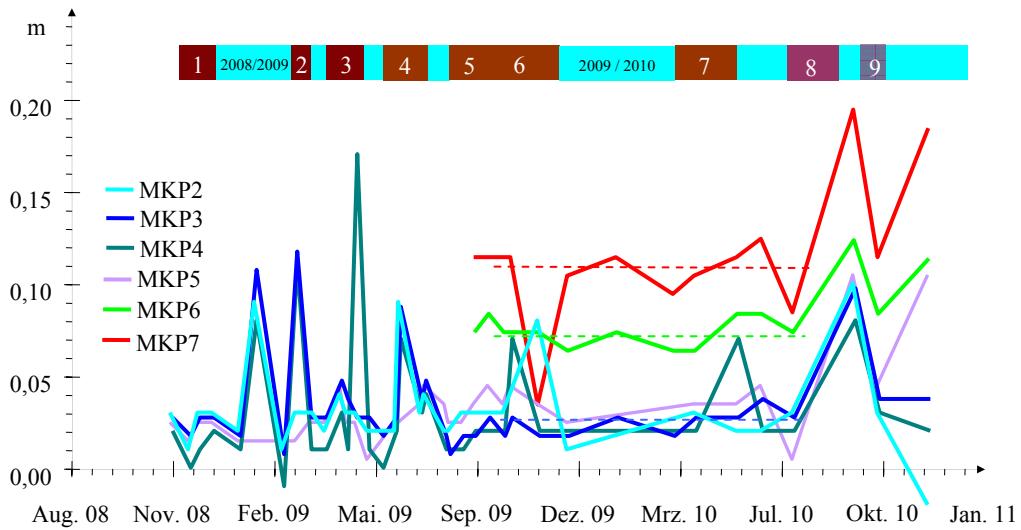


Abb. 5-4: Entwicklung der Wasserstandsdifferenzen zum MKP1 im Versuchsgebiet

Während der Infiltrationsphasen kann die Wasserspiegeldifferenz zwischen MKP1 und denjenigen der Reihe (MKP2-5) bis zu 8 cm betragen. Die Differenz pflanzt sich entlang MKP6 und MKP7 fort. Das ab Mitte 2010 einsetzende Überströmen der Wände kann für die Differenzenschwankungen am Ende der Versuchszeit verantwortlich sein. Ein schlüssiger Beleg fehlt aber.

Zwischen September 2009 und Juli 2010 blieben die Wasserstandsdifferenzen entlang des Hauptstromes etwa konstant (gestrichelte Linien in Abb. 5-4). Diese wurden der Strömungsmodellierung in Pkt.8.2 zugrunde gelegt.

### 5.3 Bewertungsschwerpunkte

Mit der Erkundung und dem Beginn der Versuche zeigte sich, dass wesentliche Vorgaben des Versuchskonzeptes nach Pkt.3.3.3 nicht realisiert werden konnten. Das betrifft:

- $k_f \approx 10^{-5}$  m/s nach Tab. 4-2 anstelle von  $k_f = 10^{-4}$  m/s
- Umwälzstrom  $< 2 \text{ m}^3/\text{h}$  anstelle  $> 5 \text{ m}^3/\text{h}$
- kleinerer Durchfluss anstelle von  $48 \text{ m}^3/\text{d}$

Das Betriebsregime wurde dementsprechend angepasst. Abb. 5-5 zeigt den Längsschnitt durch den Untergrundreaktor entlang der Grundwasserströmung auf Grundlage der bis ZwiB3 (2009) vorliegenden Kenntisse.

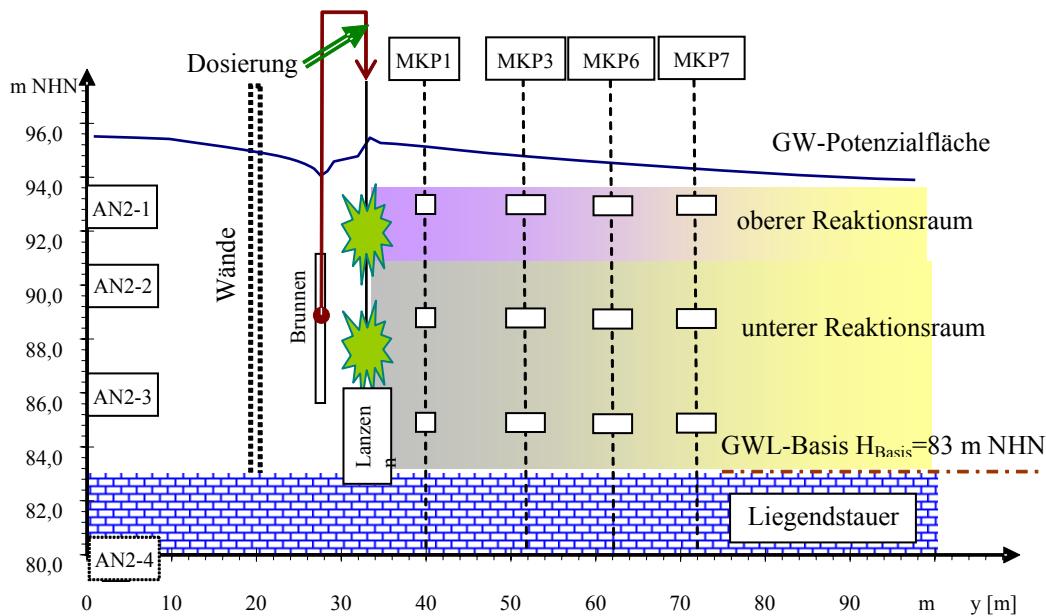


Abb. 5-5: Längsschnitt durch den Reaktionsraum entlang des Fliessweges des Grundwassers

Die makroskopische Dimensionierung des Reaktionsraumes erfolgte bereits in den Zwischenberichten bis ZwiB4 (2010) unter Zuhilfenahme der Strömungsmodellierung.

Für Bilanzierung von Stoffen auf dem Fliessweg ist die Abstandsgeschwindigkeit in y-Richtung erforderlich. Der Auswertung wurde zu Grunde gelegt:

$$v_A = 0,35 \text{ m/d} \text{ mit } n_p = 0,2 \text{ ergab sich}$$

$$v_f = 0,0695 \text{ m/d}$$

Die Filtergeschwindigkeit wird zur Übertragung der Versuchszeit auf die durchflossene Wassersäule  $H$  [m] nach Gl.(2-40) und dem kumulierten spezifischen Stoffdurchgang  $n_{\text{spez}}$  [mol/m<sup>2</sup>] nach Gl.(2-41) benötigt.

Damit stellen sich weitere Fragen:

- Eintreten des Kurzschlusses zwischen Brunnen und Lanzen
- Breite, bzw. Querschnitt des behandelten Grundwasserstromes
- reale Fliesszeiten bis zu den einzelnen Messstellen

Wie auf Abb. 5-5 bereits angedeutet, kann in einen oberen (MKPx-1) und einen unteren Reaktionsraum (MKPx-2 und MKPx-3) unterschieden werden. Zur Bewertung der Behandlungsergebnisse muss die

Beschaffenheit des anströmenden Grundwassers und die des ursprünglich im Versuchsgebiet vorhanden Wasserbeschaffenheit bekannt sein (background).

## 5.4 Anstrombeschaffenheit

### 5.4.1 Messstellen des Grundwasseranstroms

Das Kippengrundwasser wird nach SCHÖPKE et al. (2007) durch infiltriertes Seewasser gebildet und strömt durch die Absetzer Tiefschüttung, **Hauptstrom** genannt, zum Tagebausee Sedlitz. Im Liegenden ist gepufferetes Grundwasser in verkipptem Geschiebemergel (AFB-Hauptschüttung) eingeschlossen.

Im Zulaufbereich (s. Abb. 3-12) liegen die in Abb. 5-6 skizzierten Messstellen:

- o oberer Bereich: AN2-1, GP1, GP2, P1.2, (MLP1-1, MLP2-1)
- o unterer Bereich: AN2-2, AN2-3
- o Geschiebemergel: AN2-4, (MLP1-4, MLP2-4)

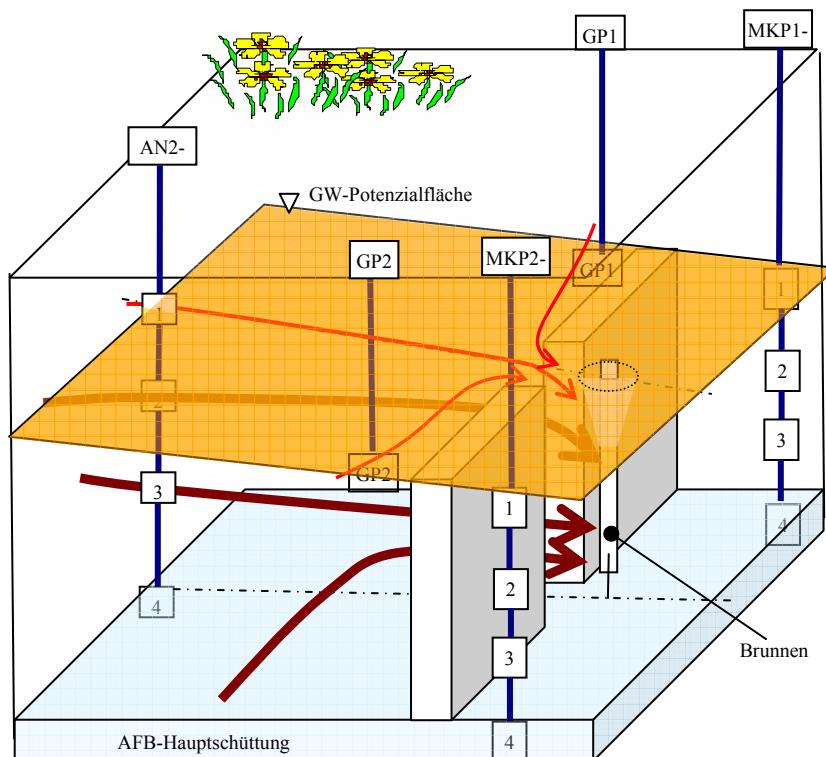


Abb. 5-6: Messstellen im Anstrom der Versuchsanlage

Das geförderte und umgewälzte Wasser setzt sich überwiegend aus den Beschaffenheiten des AN2-2 und AN2-3 zusammen. Bei der Absenkung bis über 4 m flossen aber auch Anteile aus der Grundwasserneubildung, die durch AN2-1, GP1 und GP2, sowie MLP1-1 und MLP2-1 charakterisiert werden, der Fassung zu. Letztere, in der Grundwasserneubildung ausgebaute Messstellen, charakterisieren dessen Beschaffenheit im Versuchsgebiet, unabhängig davon, ob sie im direkten Brunnenanstrom liegen.

Nach den Vorgaben in Pkt.3.4.1 fördert der Brunnen nach Eintreten des Kurzschlusses Mischwasser aus dem Grundwasseranstrom und Infiltrat.

Auch die nicht von Infiltrat erfassten Messstellen hinter den Wänden MLP1 und MLP2 charakterisieren die Kippengrundwasserbeschaffenheit.

Das im Geschiebemergel eingeschlossene Grundwasser hat dagegen keine Bedeutung für den Versuchsbetrieb. Darüber hinaus verläuft am AN2 der Druckgradient in Richtung AFB-Hauptschüttung, also in den Geschiebemergel hinein.

#### 5.4.2 Beschaffenheitsveränderungen während des Versuchsbetriebes im Zulaufbereich

Im Folgenden werden die Beschaffenheitsverläufe im Zustrombereich mit dem des Brunnens verglichen. Die starke Versauerung des AN2-1 während der Versuchszeit zeigt, wie beim Grundwasseranstieg verschiedene Beschaffenheitsschichten den Beprobungshorizont durchliefen (Abb. 5-7 und Abb. 5-8). Der 2010 beobachtete pH-Anstieg deutet auf die Annäherung an anaerobe Beschaffenheitsverhältnisse. GP1 und GP2 enthalten hohe Aluminiumkonzentrationen bis über 10mg/L (Abb. 5-11).

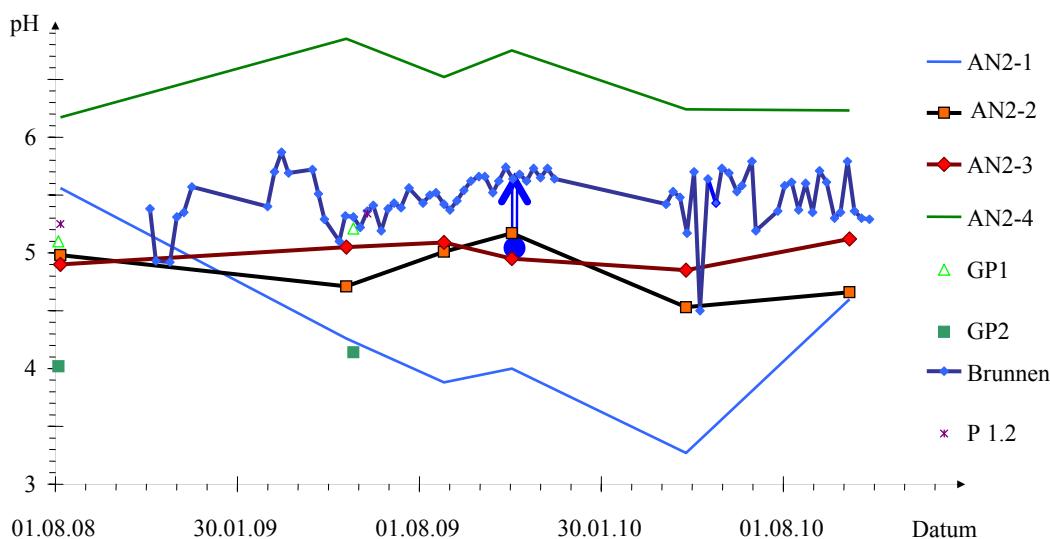


Abb. 5-7: pH-Verläufe im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Gegenüber den Messstellen AN2-2 und AN2-3 stieg der pH-Wert des Brunnens um ca.  $\Delta\text{pH} = 0,6$ , was auf einen begrenzten Zustrom behandelten Wassers hinweist.

Das im Geschiebemergel stagnierende Grundwasser ist stark gepuffert aber hydraulisch nicht in den Zulaufstrom eingebunden (Abb. 5-8).

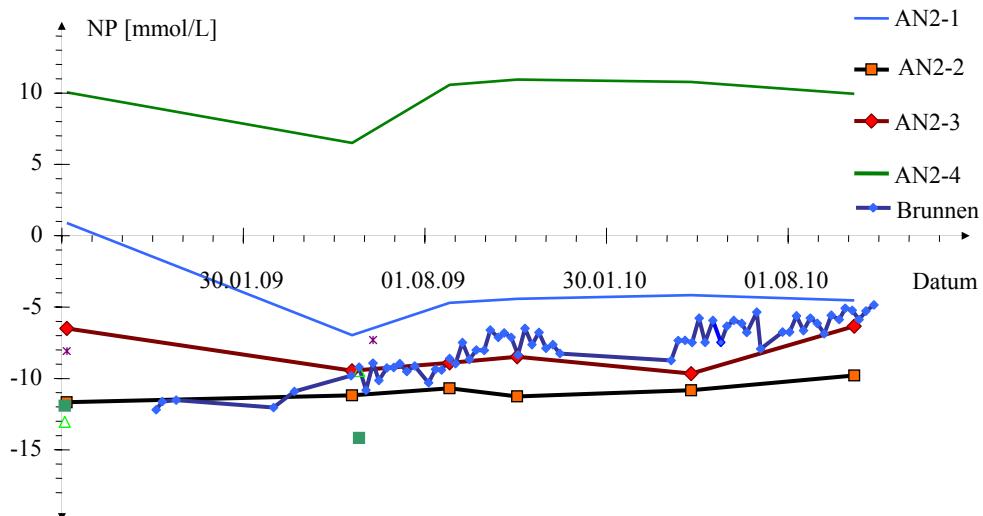


Abb. 5-8: Verläufe des Neutralisationspotenzials NP im Zulaufbereich während der Versuchszeit

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Die Zunahme des Neutralisationspotenzials am Brunnen korreliert sogar mit der Beschaffenheitsentwicklung des AN2-3. Die gleiche Tendenz zeigen die Verläufe der Eisenkonzentration in Abb. 5-9.

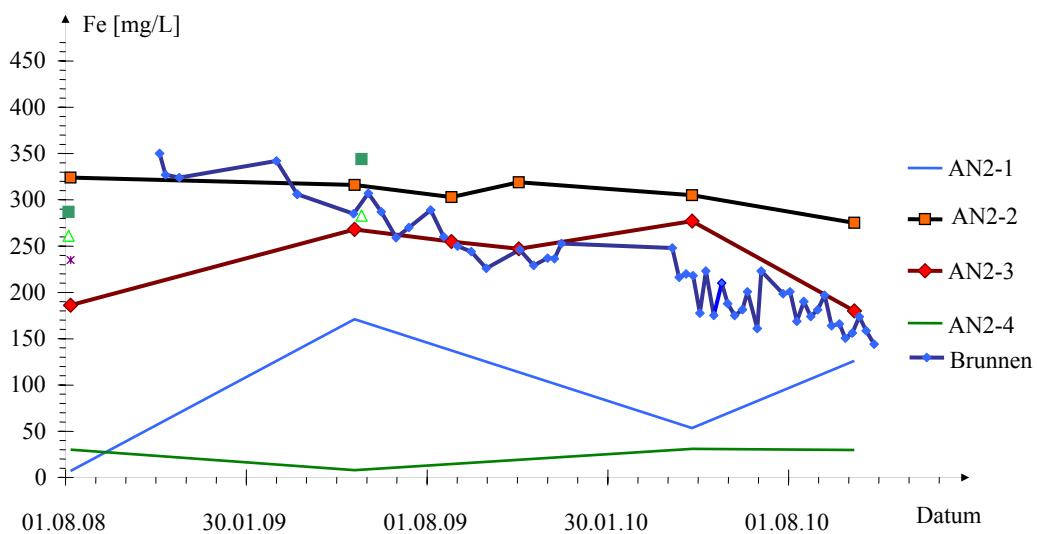


Abb. 5-9: Verläufe der Gesamteisenkonzentrationen im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Die Sulfatkonzentration des Brunnens liegt eng im Bereich des AN2-2 und AN2-3 und weist weder auf starken Zustrom aus der Grundwasserneubildung (AN2-1) noch auf den von behandeltem Grundwasser.

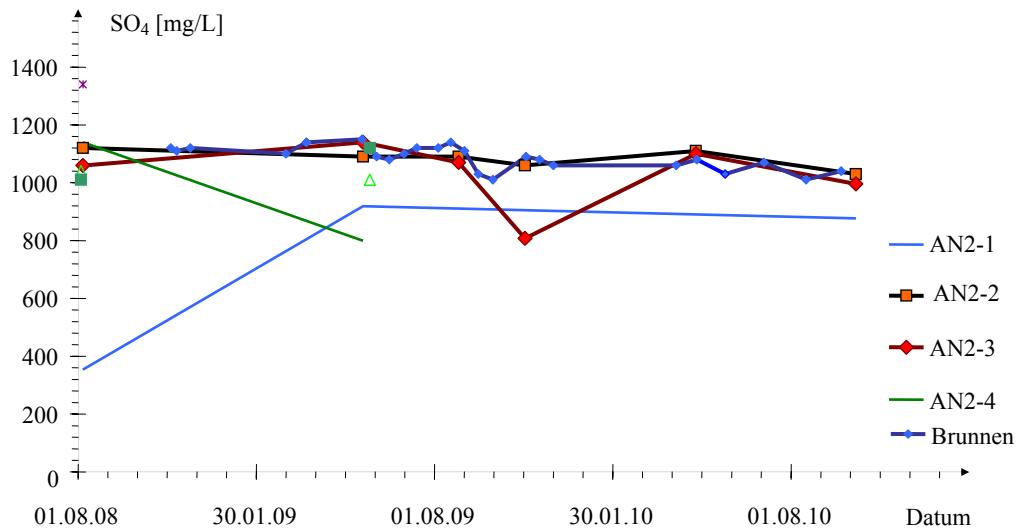


Abb. 5-10: Verläufe des Sulfatkonzentration im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Ein (geringer) Einfluss von Grundwasserneubildung wird durch den Verlauf der Kaliumkonzentration (Abb. 5-11) indiziert. Der Brunnen nähert sich dem AN2-1.

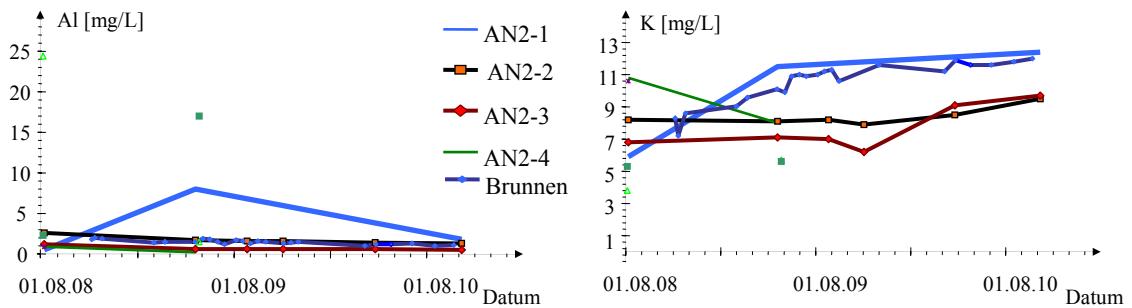


Abb. 5-11: Verläufe des Aluminium (links) und Kaliumkonzentration (rechts) im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Aluminium gelangt dagegen nicht in das geförderte Brunnenwasser.

Am Brunnen sind die zwei unkontrollierten Rückflüsse von Substrat als DOC-Peaks zu erkennen (Abb. 5-12). In diesen Fällen hat wahrscheinlich das Rückschlagventil versagt.

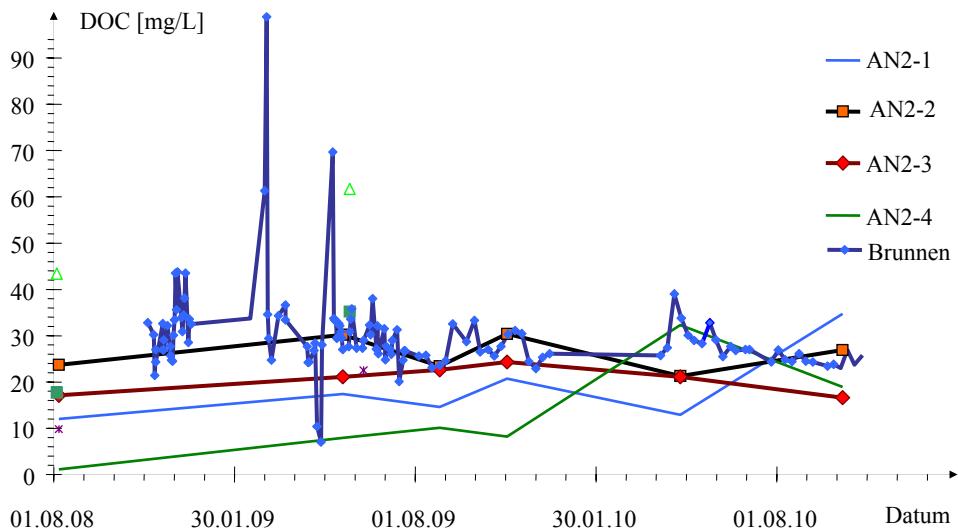


Abb. 5-12: Verläufe des gelösten organischen Kohlenstoffs DOC im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Der DOC am Brunnen lag im Mittel über denen der übrigen Zulaufmessstellen. Der Verlauf am Brunnen weist auch auf einen zunehmenden Einfluss von AN2-3 (vgl. NP Abb. 5-8). Nach den Rückflussereignissen wurden im Brunnen auch erhöhte anorganische Kohlenstoffkonzentrationen gemessen, was einsetzende biologische Prozesse indiziert (Abb. 5-13).

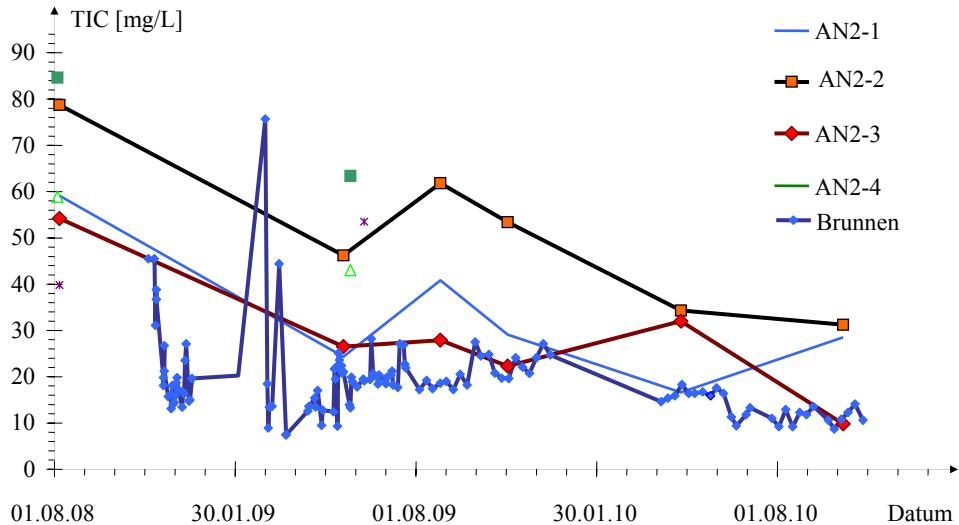


Abb. 5-13: Verläufe des anorganischen Kohlenstoffs TIC im Zulaufbereich während der Versuchszeit

Auf Grund der guten Hydrogencarbonatpufferung liegt der gelöste anorganische Kohlenstoff (TIC) im Geschiebemergel um 180 mg/L und wurde deshalb nicht mit in Abb. 5-13 eingezeichnet.

#### 5.4.3 Ermittlung repräsentativer Zustrombeschaffenheiten über Bilanzierung

Die mittlere Beschaffenheit lässt sich für vorgegebene Versuchabschnitte über die Integration der Wasser- und Stoffdurchgänge nach Pkt.2.4.2.1 ermitteln. Wenn man den spezifischen Stoffdurchgang gegen die durchflossene Wassersäule aufträgt, erscheinen konstante Konzentrationen als Geradenabschnitte. Alle Abweichungen von der Geraden verweisen auf Konzentrationsänderungen. Abb. 5-14 zeigt für die Zulaufmessstellen den Stoffdurchgang des negativen Neutralisationspotenzials  $n_{\text{spez}}(-\text{NP})$  in Abhängigkeit von der in den Reaktionsraum geflossenen Wassersäule  $H$  [m].

Aus den Steigungen der Geradenabschnitte lässt sich über Gl.(5-3) die mittlere Konzentration ermitteln. Durch die Integration werden statistische Schwankungen ausgeglichen.

$$c_{m,i} = \frac{\Delta n_{\text{spez},i}}{\Delta H} = \frac{\frac{1}{A_F} \cdot \int_{t_0}^t (c_i \cdot Q_R) dt}{\int_{t_0}^t v_f dt} = \frac{\int_{t_0}^t (c_i) dt}{\Delta t} \quad (5-3)$$

Die Zulaufmessstellen AN2 verlaufen als Geraden und belegen damit ein im Mittel konstantes Neutralisationspotenzial im Zulauf.

Der Verlauf des spezifischen NP-Durchgangs am Brunnen wird durch zwei Geradenabschnitte approximiert, was zwei Zulaufkonzentrationen entspricht. Der Übergang ist als *Kurzschluss* gekennzeichnet. Am Brunnen erschien nach über 330 Versuchstagen Schwefelwasserstoff als Reaktionsprodukt der Sulfatreduktion (Kurzschluss). Ab diesem Zeitpunkt förderte der Brunnen ein Gemisch aus Zulaufwasser und behandeltem Grundwasser, also mit Infiltrateinfluss.

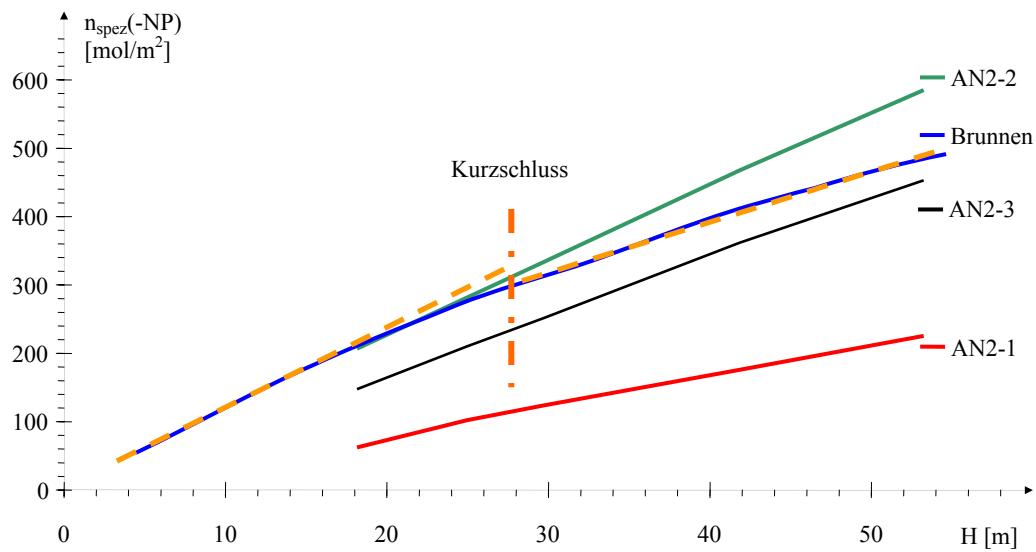


Abb. 5-14: Spezifische Stoffdurchgänge des Neutralisationspotenzials [ $\text{mol}/\text{m}^2$ ] im Anstrom unter Annahme von  $v_A = 0,35 \text{ m/d}$

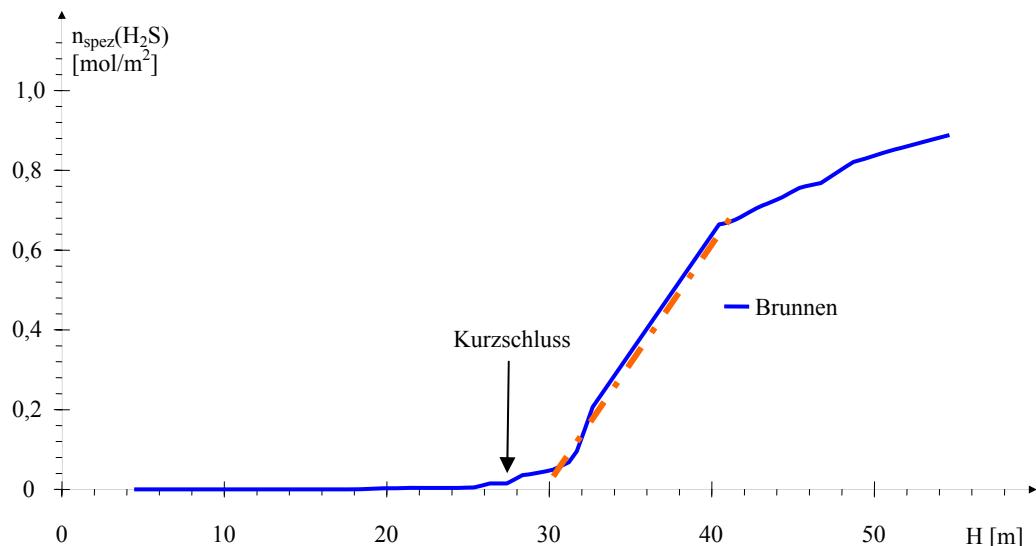


Abb. 5-15: Spezifische Stoffdurchgänge der Sulfidschwefelkonzentration [ $\text{mol}/\text{m}^2$ ] am Brunnen unter Voraussetzung von  $v_f = 0,0695 \text{ m/d}$

Der Übergang des Neutralisationspotenzials stimmt mit dem Erscheinen des Sulfidschwefels überein. Die Mittelwertskonzentrationen lassen sich für gegebene Versuchsabschnitte durch Regressionsanalyse (oder Trendlinien) ermitteln. Die Ergebnisse für den Brunnen enthält Tab. 5-2.

Tab. 5-2: Parameter der Geradengleichungen für den Brunnen in Abb. 5-14

Messstelle	von bis VTag	von bis m	$n_{\text{spez}}(-\text{NP})$ bis $\text{mol}/\text{m}^2$	Mittelwert(-NP) $\pm$ $\text{mmol/L}$	$R^2$	Wertebasis
Brunnen	-2 328	4,4 27,4	296,3 27,4	10,9 0,06	0,997	87
Brunnen	342 720	28,4 54,6	491,5 54,6	7,4 0,08	0,996	37
			$n_{\text{spez}}(\text{H}_2\text{S})$	Mittelwert( $\text{H}_2\text{S}$ ) $\pm$		
Brunnen	369 530	30,2 41,4	0,68 41,4	0,060 0,002	0,995	9

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Alternativ lassen sich die mittleren Konzentrationen über Differenzenbildung für die gegebenen Versuchsabschnitt ermitteln. Diese einfachere Methode wird zur Gesamtauswertung herangezogen. Die jeweils mit den beiden Methoden ermittelten repräsentativen Konzentrationen können sich geringfügig unterscheiden (vgl. NP aus Tab. 5-2 mit NP aus Tab. 5-3).

Tab. 5-3 enthält die mittleren Beschaffenheiten nach der Differenzenmethode im Anstrom der Versuchsanlage. Die nur zur Orientierung ein bis zweimal beprobenen GP1, GP2, ... werden nicht betrachtet. Die Parameter des Brunnens, die sich während der Versuchszeit änderten, sind **fett** hervorgehoben.

Tab. 5-3: Mittlere Beschaffenheiten aus dem Zulaufbereich mit dem Brunnen ohne und mit Infiltrateinfluss

Parameter		AN2-1	AN2-2	<b>AN2-3</b>	Brunnen ohne Infiltrat	Brunnen mit Infiltrat	Einflüsse auf den Brunnen
Zeitraum	d				-2 - 328	342 - 720	
VTag	d				vor 330	nach 330	
pH	1	4,26	4,84	<b>4,99</b>	5,42	5,51	Erhöhung über <b>R</b>
Ltf	µS/cm	1,43	1,76	1,71	1,82	1,80	
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	-0,41	0,36	0,39	0,42	0,48	
NP	mmol/L	-4,07	-11,01	-8,44	<b>-10,6</b>	<b>-7,2</b>	Erhöhung durch <b>R</b>
Fe	mmol/L	1,70	5,53	4,31	<b>5,40</b>	<b>3,85</b>	Minderung durch <b>R</b>
Mn	mmol/L	0,069	0,053	0,066	0,059	0,059	
Al	mmol/L	0,162	0,064	0,026	0,057	0,043	Einfluss von <b>GWN</b>
Ca	mmol/L	3,9	4,1	4,8	4,5	5,2	
Mg	mmol/L	1,44	1,55	1,65	1,61	1,78	
Na	mmol/L	2,10	0,92	0,98	1,04	1,05	
K	mmol/L	0,28	0,21	0,19	0,25	0,30	Einfluss von <b>GWN</b>
SO <sub>4</sub>	mmol/L	8,35	11,34	10,87	11,6	11,0	kaum Sulfatreduktion
Cl	mmol/L	0,79	0,89	0,88	0,96	0,96	
NH <sub>4</sub> -N	mmol/L	0,29	0,34	0,32	0,35	0,31	
H <sub>2</sub> S	mmol/L	0,0003	0,0003	0,0013	<b>0,0006</b>	<b>0,0325</b>	ab VTag=300d mit <b>R</b>
o-PO <sub>4</sub>	mmol/L	0,0000	0,0006	0,0011	0,0005	0,0002	
P	mmol/L	0,0000	0,0000	0,0063	0,0007	0,0046	
Si	mmol/L	0,83	0,89	0,89	0,97	0,96	
DOC	mmol/L	1,46	2,17	1,71	2,83	2,22	
TIC	mmol/L	2,65	4,23	2,54	2,14	1,38	
N <sub>ges</sub>	mmol/L	0,44	0,42	0,39	0,38	0,34	
E <sub>254</sub>	1/m	94	101	82	107	134	
ε <sub>254</sub>	m <sup>2</sup> /mol	75	70	46	42	61	

**R**= Einfluss durch behandeltes Wasser, **GWN**= Einfluss der Grundwasserneubildung

Das erste Auftreten von Sulfidschwefel im Brunnen wird mit dem Eintreffen behandelten Wassers in Zusammenhang gebracht.

#### 5.4.4 Folgerungen

Der nach den Bemessungsvorgaben nach Pkt.3.4.1 innerhalb von zwei Wochen nach jedem Infiltrationsbeginn erwartete Kurzschluss konnte in der Brunnenwasserbeschaffenheit nicht nachgewiesen werden. Damit entfiel das zur Festlegung der Infiltrationsdauer definierte Kriterium. Die Infiltrationszyklen wurden darauf hin auf mehrere Wochen (Tab. 3-8) ausgedehnt und über die Beschaffenheitsentwicklung im Abstrom gesteuert.

## 5.5 Hydrochemische Eigenschaften des Grundwassers

### 5.5.1 Bildung von gelösten anorganischen Komplexen

Die gesamte Datenbasis umfasst reduzierte hochmineralisierte Kippengrundwässer mit einer mittleren Ionenstärke um  $30,7 \pm 7,0 \text{ mmol/L}$ . Diese haben gemeinsame hydrochemische Eigenschaften. Zur Demonstration wird die repräsentative Beschaffenheit der Probe MKP3-1 vom 27.10.2010 (VTag=720, pH=5,51) mit einer Ionenstärke von 30,5 mmol/L ausgewertet.

Die Konzentrationen der freien Ionen, und damit ihr Einfluss in Reaktionen, werden durch Bildung wasserlöslicher Komplexe (Ionenpaare) gesenkt.

Am wenigsten werden dadurch einwertige Ionen beeinträchtigt. Abb. 5-16 zeigt die Zusammensetzung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC.

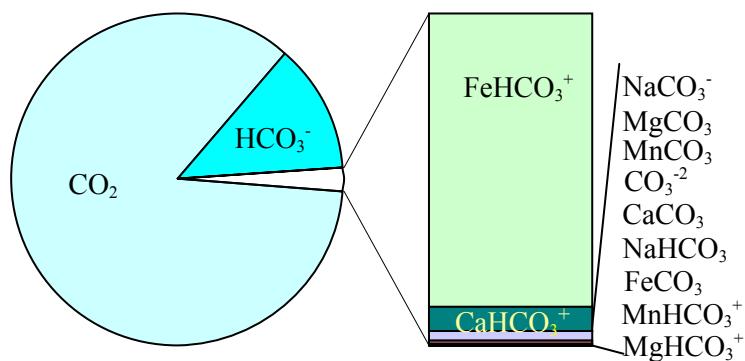


Abb. 5-16: Spezies des gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC (MKP3-1 vom 27.10.2010)

Die Kippengrundwässer sind schwach hydrogencarbonatgepuffert. Der komplexierte Anteil von mehrwertigen Ionen kann bis zu einem Viertel betragen (Abb. 5-17, Abb. 5-18).

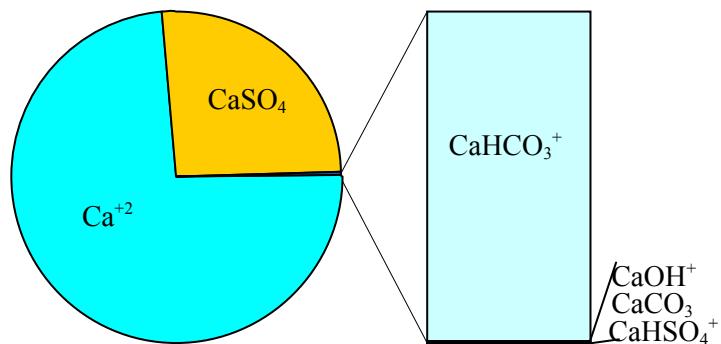


Abb. 5-17: Calciumspezies (MKP3-1 vom 27.10.2010)

Abb. 5-18 zeigt, dass die wirksame Eisen(II)konzentration vor allem durch die Paarung mit Sulfat gemindert wird. Der nächsthäufigere Komplexbildner ist das Hydrogencarbonat, allerdings mit bereits vernachlässigbaren Komplexkonzentrationen.

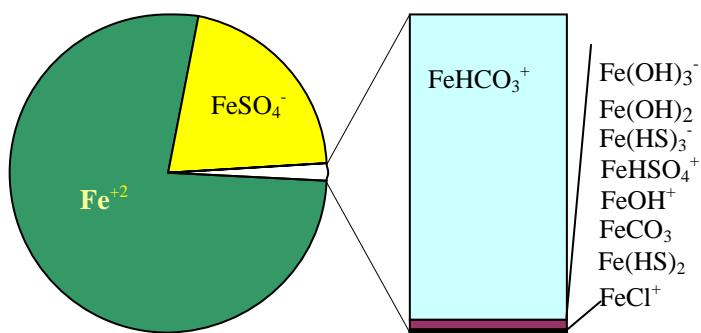


Abb. 5-18: Spezies des gelösten Eisen(II) (MKP3-1 vom 27.10.2010)

Die Komplexbildungen von Magnesium und Mangan verlaufen etwa analog, und werden nicht einzeln dargestellt.

Besonders vielfältige Ionenpaarungen geht das Sulfat (Abb. 5-19) ein.

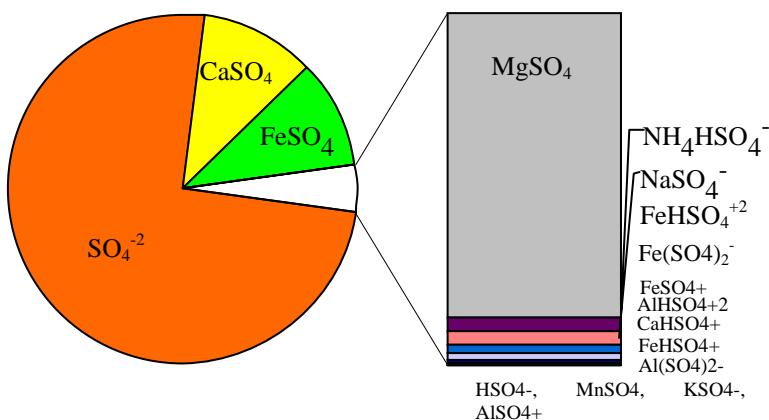


Abb. 5-19: Sulfatspezies (MKP3-1 vom 27.10.2010)

Sulfidschwefel tritt auch gelegentlich im Kippengrundwasser auf. Probe MKP3-1 in Abb. 5-20 enthält auch durch die Sanierungsreaktion gebildeten Sulfidschwefel.

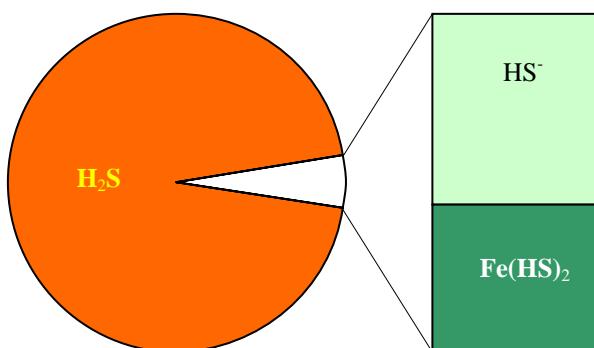


Abb. 5-20: Sulfidspezies für MKP3-1 vom 27.10.2010 (VTag=720, pH=5,51)

Bei der niedrigen Hydrogensulfidkonzentration genügen z. B. schon geringe Konzentrationen unbekannter Liganden um das Sättigungsgleichgewicht zu verschieben.

Orientierungsrechnungen ergeben für die in Tab. 5-4 zusammengestellten Korrekturfaktoren, entsprechend Gl.(2-107) für die Komplexbildung und die Aktivitätskoeffizienten.

Tab. 5-4: Komplexbildungskonstanten entsprechend Gl.(2-107) und repräsentative Aktivitätskoeffizienten für den Datensatz bis 27.10.2010

X Ionenstärke	log_f <sub>X</sub> 22	f <sub>X</sub> mmol/L	log_f <sub>X</sub> 30	f <sub>X</sub> mmol/L	f <sub>K,X</sub>	±
SO <sub>4</sub>	-0,239	0,58	-0,273	0,53	0,75	0,03
Ca	-0,235	0,58	-0,266	0,54	0,74	0,04
Fe(2)	-0,244	0,57	-0,279	0,53	0,76	0,06
H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	0,002	1,00	0,003	1,01		
HCO <sub>3</sub> , HS	-0,060	0,87	-0,070	0,85		
Na, K, Cl	-0,060	0,87	-0,070	0,85		
H <sup>+</sup>	-0,052	0,89	-0,058	0,87		

Dabei wurden die Komplexbildungskonstanten aus dem Analysendatensatz bis 27.10.2010 ermittelt und die Aktivitätskonstanten für temp = 12 °C, pH ≈ 6 und den angegebenen Ionenstärken berechnet.

### 5.5.2 Statistische Auswertung von Mineralsättigungen

Zur Bewertung der Mineralsättigungen wurden aus den vollständigen Datensätzen bis 9.11.2010 Sättigungsindizes von Siderit, amorphem Eisensulfid, Aluminiumhydroxid und Gips berechnet (PARKHURST & APPELO 2006) und statistisch ausgewertet. Ein ähnliches Bild ergibt die Auswertung der Ionenprodukte.

Gewöhnlich dürften im Grundwasser keine übersättigten Lösungen existieren. Die Häufigkeitsverteilung des Sättigungsindexes bricht dann um  $SI = 0$  ab. Die *Abbruchkante* der Häufigkeitsverteilung (Dichtefunktion) bestimmen Messfehler. Liegt diese *Abbruchkante* signifikant im übersättigten Bereich, wurden bei der Berechnung des Sättigungsindexes nicht alle Einflussgrößen berücksichtigt. Das können nicht berücksichtigte Komplexbildner sein oder es bilden sich Mischphasen ähnlicher Zusammensetzung mit abweichender Löslichkeit (feste Lösungen) u.s.w.. Unabhängig von den Ursachen wird zunächst nach Abweichungen von Minerallöslichkeitsgleichgewichten gesucht.

Abb. 5-21 zeigt die Summenhäufigkeiten (oben) und relativen Dichtefunktionen (1. Ableitung der Summenkurve, unten) der Sättigungsindexverteilungen. In den Dichtefunktionen (Abb. 5-21, unten) wird nach Abbruchkanten der Häufigkeitsverteilung gesucht. Die Häufigkeitsverteilung im ungesättigten Bereich ( $SI < 0$ ) hat hier keine Bedeutung.

Gipsfällungen im Untergrund lassen sich ausschließen. Der enge Bereich von  $IP_{Gypsum}$  ergibt sich aus den Konzentrationsbereichen von Calcium und Sulfat.

Die Sideritübersättigungen konzentrieren sich auf den oberen Reaktionsraum mit hohen Eisenkonzentrationen:

- o 14% der Werte mit  $SI > 0$ ;
- o 5% der Werte mit  $SI > 0,5$

Ein Abbruch der Verteilung erfolgt ab  $SI_{Siderit} > 0,8$  (Abbruchkante).

Auch für amorphes Aluminiumhydroxid werden im oberen Reaktionsraum gelegentliche Übersättigungen berechnet. Die Verteilung bricht ab etwa  $SI_{Al(OH)_3} > 0,2-0,4$  ab.

Auch bei einem hohen Anteil stark eisensulfiduntersättiger Grundwässer ( $SI_{FeS} < -5$ ) fällt der Anteil Eisensulfidübersättigungen auf. Dabei liegt das Maximum der Häufigkeitsverteilung um  $SI_{FeS} \approx 0,2$ . Die Abbruchkante ist unscharf und liegt über  $SI_{FeS} > 1$ . Diese verfahrensrelevante Problematik wird in Pkt.7.4 gesondert betrachtet.

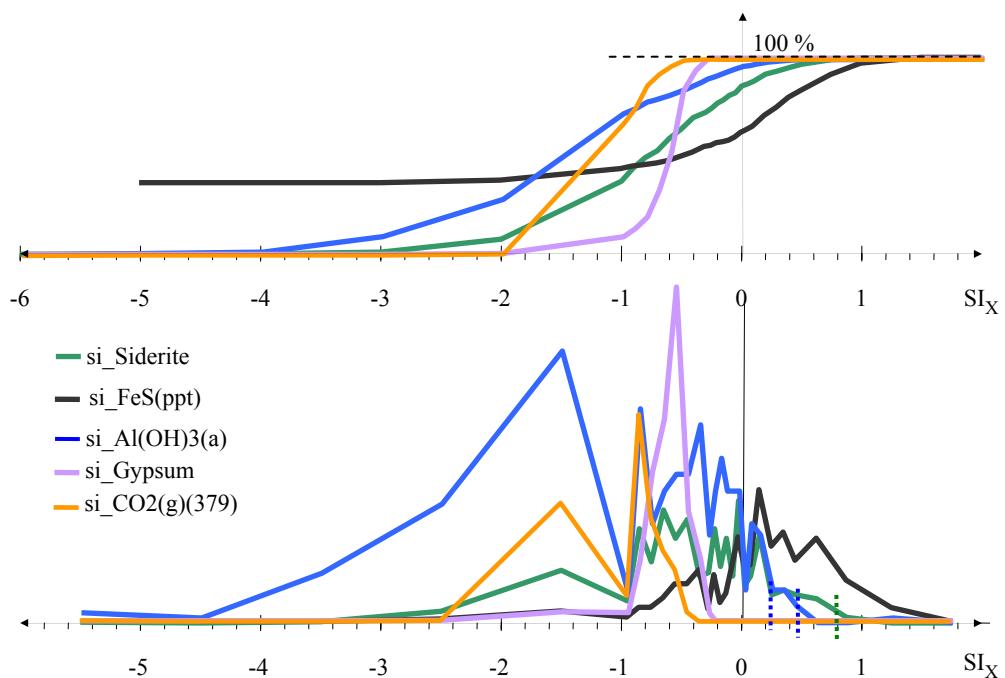


Abb. 5-21: Häufigkeitsauswertungen als Summenkurven (oben) und Dichtefunktionen (unten, nicht maßstäblich)

### 5.5.3 Mikrobiologie und Isotopensignaturen

Die mikrobiologischen Befunde und Isotopensignaturen (HOTH et al. 2010) bestätigten den Ablauf mikrobiologischer Sulfatreduktionsprozesse. Im Verlauf der Einarbeitung kam es zur Verschiebung der sulfatreduzierenden Spezies. Die sporenbildenden Desulfosporosinus (Pkt.2.3.3) traten im relativen Anteil an den Sulfatreduzierern zurück und Desulfobacterium sowie Dehalococcoides nahmen deutlich zu, sogar an den Messstellen MKP2 und MKP5. Es zeigte sich auch ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Sulfatreduzierer und der Sulfidkonzentration als deren Produkt.

Diese Ergebnisse wurden durch die gemessenen Sulfidwerte und Isotopensignaturen über den Versuchsraum bestätigt (HOTH et al. 2010). Im Ausgangszustand (November 2008) lag ein ziemlich einheitliches Niveau der Isotopensignaturen mit 4,3 und 5,5 ‰ CDT vor. Mit fortschreitender Einarbeitung zeigten sich erste Verschiebungen der Sulfat Isotopensignaturen in den mittleren und liegenden Bereichen der Messstellen MKP1 und MKP3. Durch die mikrobielle Sulfatreduktion werden dem gelösten Sulfat die leichten Sulfat Isotope präferiert entzogen, mit verbleibenden schwereren  $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat-Signaturen. Während Pause 6 wurde dort ein Mischsignal aus dem zuströmenden unbehandelten Grundwasser und dem mikrobiell stark überprägten Wasser des Versuchsraumes erhalten, was die Unterbrechung der sulfatreduzierenden Prozesse bestätigte.

## 6 Beschaffenheitsentwicklungen im Reaktionsraum

### 6.1 Entwicklung im Hauptstrom (Längsprofil)

#### 6.1.1 Entwicklung und Verlauf der Sanierungsreaktionen am MKP1

##### 6.1.1.1 Verlauf von pH, rH<sub>2</sub> am MKP1

Die teufenorientierte Beschaffenheitsentwicklung an den Messstellen wird mittels Isolinien der Konzentration nach der Versuchszeit (VTag) dargestellt. Dabei dient der Versuchsablauf als Balkendiagramm nach Abb. 3-17 der Orientierung. Das mit Substrat und Nährstoffen angereicherte Grundwasser strömt entsprechend dem Gefälle in Richtung des Längsprofils ab und erreicht zuerst die Messstelle MKP1. Die allgemeine Beschaffenheitsentwicklung im Direkteinfluss der Infiltration wird schwerpunktmaßig an dieser Messstelle demonstriert.

Abb. 6-1 zeigt die Veränderungen von pH und rH<sub>2</sub> als erste Indikatoren für die beginnende Sulfatreduktion.

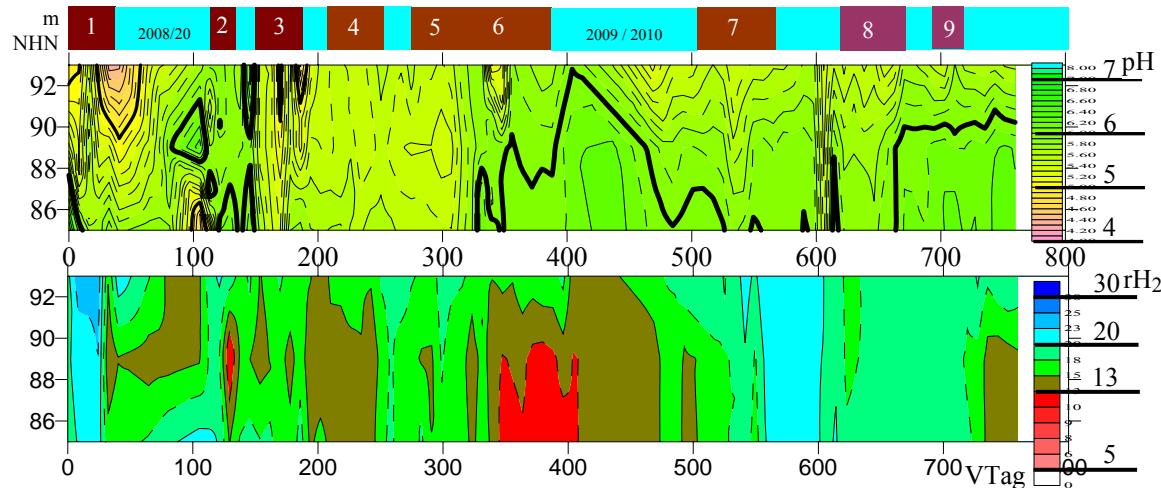


Abb. 6-1: Beschaffenheitsverläufe von pH und rH<sub>2</sub> [1] am MKP1

Die Sanierungsreaktion führte nach jeder Substratzugabe zu einer leichten pH-Erhöhung und Redoxpotenzialsenkung (als rH<sub>2</sub> s. auch Tab. 2-6).

Durch die längere überstöchiometrische Substratzugabe (Infilt5+6) wurde rH<sub>2</sub> besonders stark gesenkt. Nach der Pause6 werden diese niedrigen Werte nicht mehr erreicht, liegen aber noch im breiten Intervall für die Sulfatreduktion (Tab. 2-6). Die Infiltrationsspanne (VTag = 700 d) wirkt sich nur im unteren Reaktionsraum redoxpotenzialsenkend aus.

##### 6.1.1.2 Verläufe von DOC, TIC, NP VTag am MKP1

Das zugegebene Substrat erhöht den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC). Mit Einsetzen der Sanierungsreaktion wird das Substrat (DOC) nach Gl.(2-15) bis Gl.(2-18) umgesetzt, was sich als Erhöhung des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) äußert. In weiterer Folge steigt, hauptsächlich durch Eisensulfidfällung, das Neutralisationspotenzial. Abb. 6-2 zeigt, dass nach den ersten Infiltrationszyklen jeweils der DOC am MKP1 steigt. Mit zunehmender Einarbeitung bis Infilt4 verlaufen die DOC-Spitzen immer flacher. Mit zeitlicher Verzögerung zum DOC-Peak erscheint jeweils ein TIC-Maximum. Der TIC ist im oberen Reaktionsraum (MKP1-1) allgemein höher als im unteren Bereich (MKP1-2 und -3). Der

### Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Neutralisationseffekt tritt mit weiterer Verzögerung zuerst im unteren Bereich und zuletzt im oberen Bereich auf.

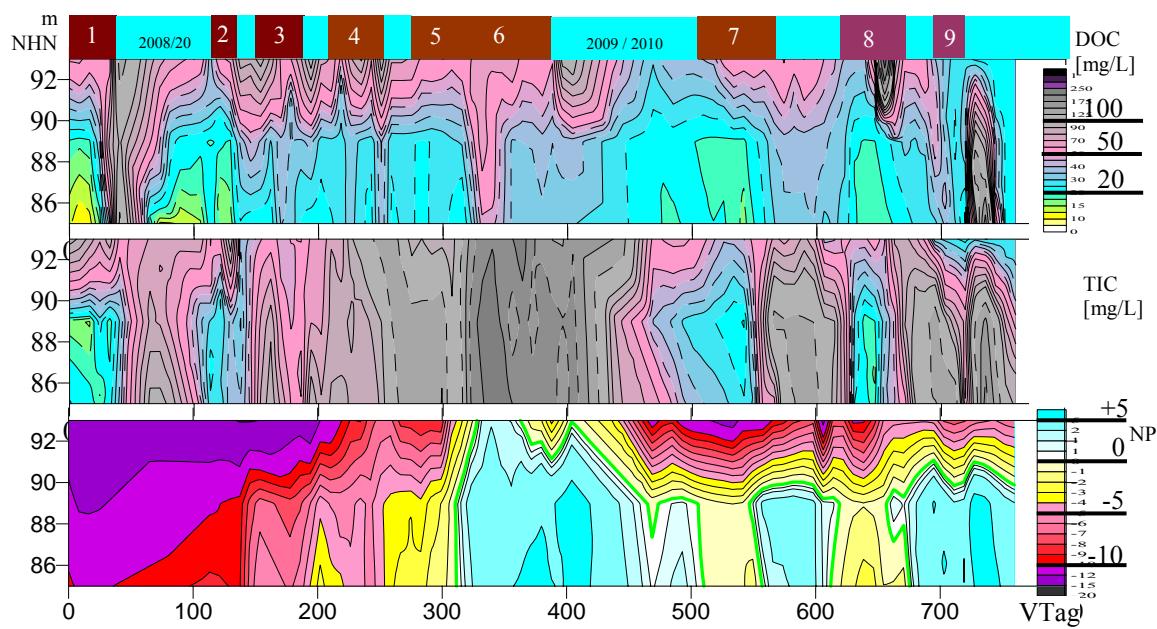


Abb. 6-2: Beschaffenheitsverläufe von DOC, TIC [mg/L] und NP [mmol/L] am MKP1

Nach der Infiltrationspause (nach Infilt6) beginnt auch im oberen Bereich zuerst die Wiederversauerung durch nachströmendes unbehandeltes Grundwasser. In den letzten Infiltrationsphasen (Infilt7-9) gelang die Neutralisation des oberen Reaktionsraumes nur begrenzt.

#### 6.1.1.3 Verläufe von Sulfat und Sulfidschwefel ( $H_2S$ ) am MKP1

Erstes Reaktionsprodukt der Sulfatreduktion ist Schwefelwasserstoff, der anschließend mit Eisen als Sulfid ausfällt. Besonders hohe Sulfidschwefelkonzentrationen traten nach den längeren überstöchiometrischen Zugaben von Infilt5 und Infilt6 auf. Der Sulfidschwefel als Nebenprodukt der Sanierungsreaktion lässt sich nicht vermeiden. Diese Problematik wird in Pkt. 7.3 näher betrachtet.

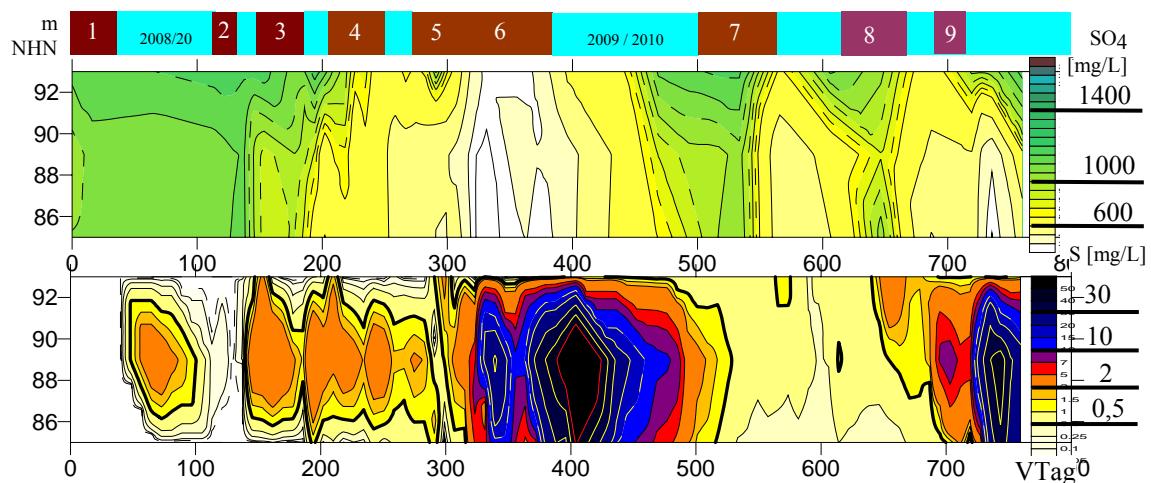


Abb. 6-3: Beschaffenheitsverläufe von Sulfat (oben) und Sulfidschwefel (unten) am MKP1

Die Infiltrationspanne steigerte den Sulfatumsatz mit massiver Schwefelwasserstoffbildung nach  $VTag > 700$  d. Der weitere Verlauf konnte nicht mehr beobachtet werden.

#### 6.1.1.4 Konzentrationsverläufe von Kationen am MKP1

Abb. 6-4 zeigt die Beschaffenheitsverläufe von Eisen, Calcium und am MKP1. Die hohen Sulfidschwefelkonzentrationen korrelieren mit niedrigen Eisenkonzentrationen. Die niedrigen Eisenkonzentrationen nach Infilt5 halten über die Infiltrationspause an und sind für die verzögerte Wiederversauerung in dieser Periode verantwortlich.

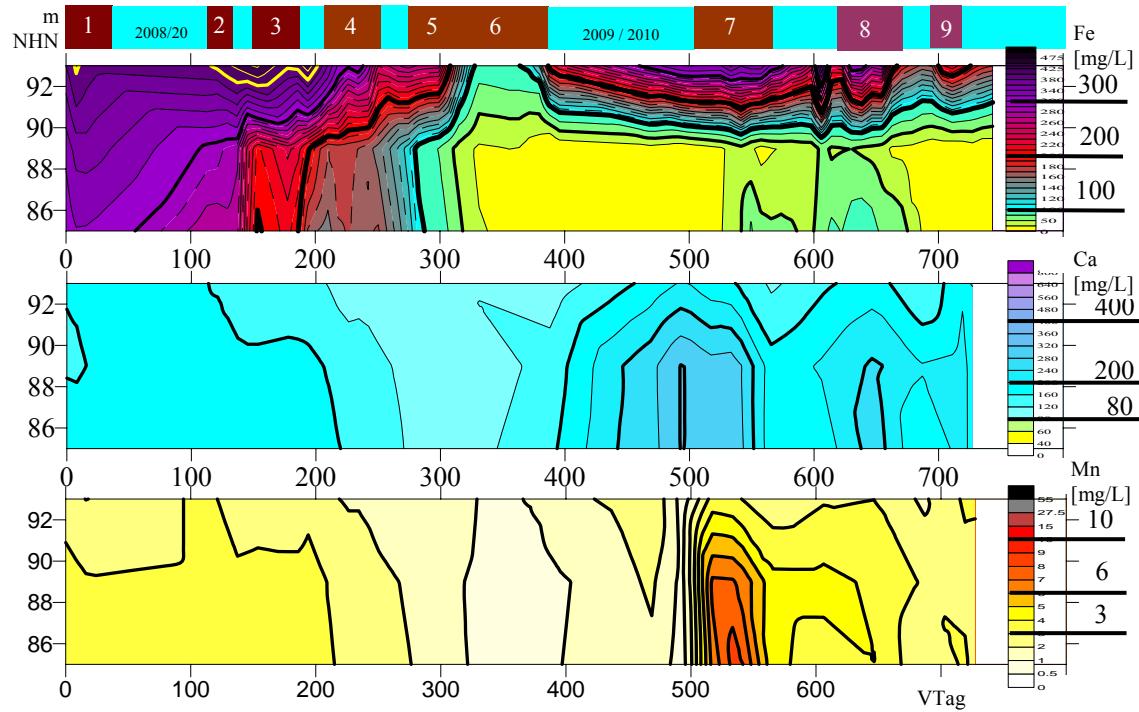


Abb. 6-4: Beschaffenheitsverläufe von Eisen, Calcium und Mangan [mg/L] am MKP1

Die Calciumkonzentration sinkt bis Infilt6 auf ein Minimum und steigt während des Eisenminimums auf ein Maximum. Für Mangan lässt sich dieser Effekt zeitlich verzögert zum Calcium erkennen. Die Mangankonzentration steigt dabei von 2 mg/L auf mehr als 10 mg/L. Ähnliche Effekte lassen sich auch für Magnesium und Kalium erkennen.

Die beschriebenen zeitlich gegeneinander verschobenen Minima und Maxima deuten auf Kationenaustauscheffekte hin. Dabei wird auch an der Gesteinsmatrix adsorbiertes Eisen(II) als Sulfid gefällt. Die freigewordenen Adsorptionsplätze werden durch andere Kationen besetzt. In der Infiltrationspause strömte wieder Grundwasser mit hoher Eisenkonzentration in den Reaktionsraum ein. Das Eisen(II) verdrängte dabei nacheinander andere adsorbierte Kationen entsprechend ihrer Affinität zur Gesteinsmatrix. Die Konzentrationsverläufe nach Infilt7 zeigen das Wirken dieser Effekte etwas weniger deutlich.

#### 6.1.1.5 Konzentrationsverläufe von N, P am MKP1

Stickstoff ist in Form von Ammonium um 5 mg/L im Grundwasser gelöst. Abb. 6-5 zeigt, dass dessen Konzentration durch die Nährstoffzugabe leicht erhöht wurde. Ab Infilt6 wurde kein Ammoniumchlorid mehr zugegeben. Ammoniumstickstoff sank anschließend nicht unter 1 mg/L. Das Maximum um VTag = 520 d deutet zusätzlich auf Kationenaustauscheffekte hin. Das Maximum am MKP1-2 um VTag = 712 d wird nicht aus anorganischem Stickstoff gebildet und ist wahrscheinlich eine Folge der Dosierpanne (organische Stoffwechselprodukte).

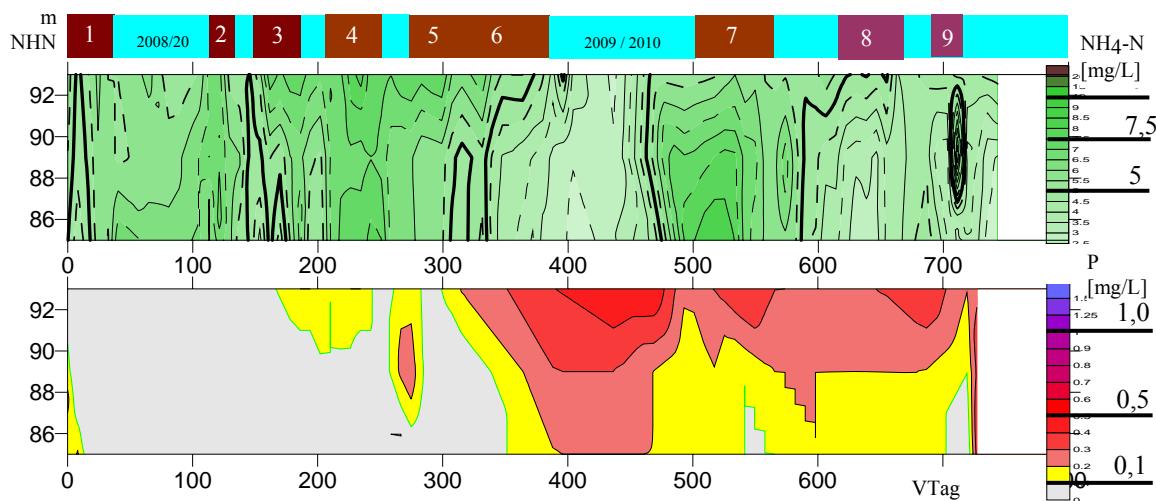


Abb. 6-5: Beschaffenheitsverläufe der Nährstoffe Gesamtstickstoff und Phosphor [mg/L] am MKP1

Die Gesamtphosphorkonzentration liegt im Grundwasser an der Nachweigrenze. Nachdem ab VTag > 350 d Phosphor bis über 1 mg/L nachgewiesen worden war, konnte die Phosphorzugabe ab Infilt7 eingestellt werden. Die anschließend nachgewiesenen Konzentrationen deuten auf keinen Mangel hin. Die Nährstoffversorgung im Untergrundreaktor ist auch ohne ständige Zugabe gesichert.

#### 6.1.2 Informationen aus der Dosierpanne VTag = 700 d

Die Dosierpanne war nur in MKP1-2 und MKP1-3 nachzuweisen. Wahrscheinlich erfolgte die massive Infiltration in eine der beiden unteren Lanzen. Dadurch blieb MKP1-1 davon unbeeinflusst.

Das im Grundwasserstrom gebildete Signal erscheint reaktionsbedingt als Konzentrationsmaximum oder -minimum an der Messstelle (Tab. 6-1).

Tab. 6-1: Ankunft verschiedener Signale der Dosierpanne am MKP1

Parameter	DOC mg/L	TIC mg/L	N <sub>ges</sub> mg/L	H <sub>2</sub> S mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L	Lf mg/L	K <sub>S4,3</sub> mg/L	NH <sub>4</sub> mg/L
Signal	max	max	max	max	min	min	max	min
MKP1-1	-	-	-	-	-	-	-	-
MKP1-2	725-730	733	712	739	≥733	733*)	725-733	733
MKP1-3	733	733-739	-	739	≥733	739*)	733	733

\*) undeutlich

Die Ankunftszeiten wurden den Diagrammen entnommen. Noch keine Reaktion zeigten pH und Eisen. Möglicherweise setzt ab der hohen zugegebenen Glycerinkonzentration die Substrathemmung ein. Ein später folgendes Phosphormaximum, sowie das Gesamtstickstoffmaximum kann als Folge des Absterbens von Biomasse interpretiert werden. Das Sulfatminimum wird durch das Leitfähigkeitsminimum bestätigt.

Die einzelnen Fließzeiten, einschließlich Retardation, stimmen mit den Abb. 10-1 zusammengestellten Fließzeiten überein.

### 6.1.3 Beschaffheitslängsschnitte entlang des Hauptstromes

#### 6.1.3.1 Sulfat ( $\text{SO}_4$ ) und Neutralisationspotenzial (NP) nach Infilt6 und Infilt9

Das substratangereicherte Wasser fließt etwa in der Ebene des Längsschnittes ab. Dadurch kann man die Abfolgen von Infiltrations- und Pausenphasen in Fließrichtung nachverfolgen. Deshalb werden die beobachteten Vorgänge an ausgewählten Längsschnitten diskutiert.

Abb. 6-6 zeigt stellvertretend die Längsschnitte vom 1.12.2009 und vom 9.11.2010 (VTag = 390 d, bzw. 733 d). Dabei erstreckt sich der durch Infilt6 erzeugte Bereich mit niedriger Sulfatkonzentration bereits über den MKP7 hinaus.

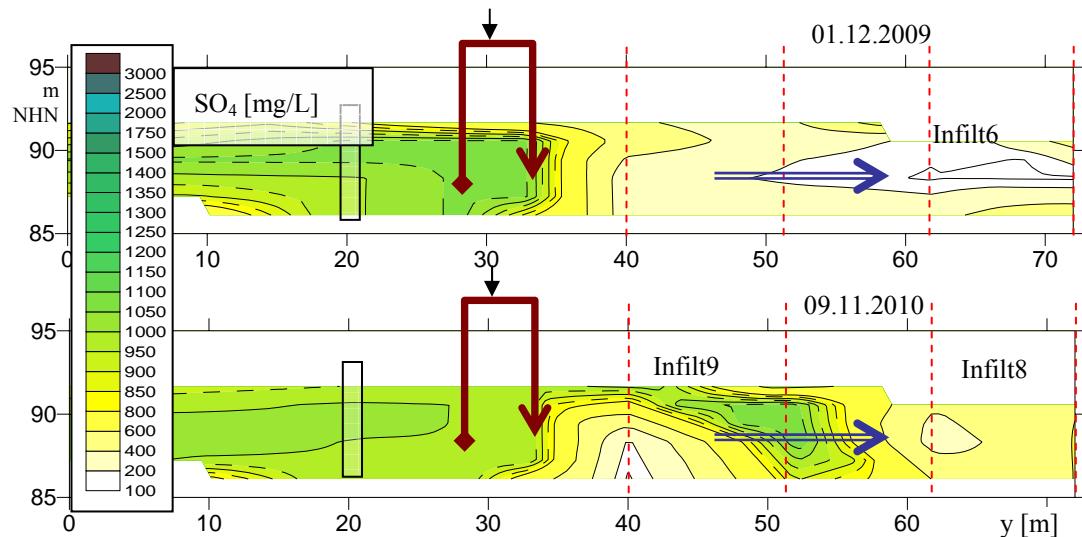


Abb. 6-6: Längsschnitte der Sulfatkonzentration [mg/L] (VTag = 390 d oben, bzw. 733 d unten)

Im Längsschnitt des 9.11.2010 lassen sich die Wirkungen von Infilt9 und weiter abstromig von Infilt8 durch ihre Sulfatminima erkennen. Gleichzeitig zeigte sich der Neutralisationseffekt in Abb. 6-7.

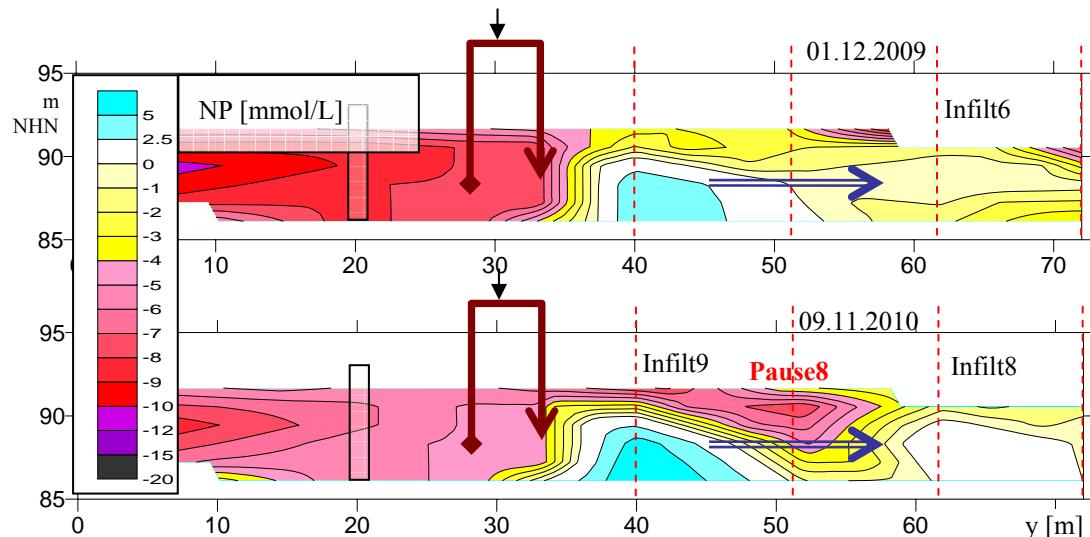


Abb. 6-7: Längsschnitte des Neutralisationspotenzials NP [mmol/L] (VTag = 390 d oben, bzw. 733 d unten)

Dabei fällt der saure Bereich im oberen Reaktionsraum während der zwischenliegenden Pause8 (rot markiert) auf.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

## 6.1.3.2 Beschaffenheitslängsschnitte nach längerer Infiltrationspause (Infilt6-7)

Auf die Überdosierung in Infilt5 und Infilt6 folgte die 111 Tage währende Pause6. Abb. 6-8 und Abb. 6-9 zeigen die Beschaffenheitslängsschnitte vom 26.05.2010 nach dem Wiederbeginn der Infiltration mit Infilt7 (VTag = 566 d). Im unteren Bereich von MKP6 ist der Säureeinbruch während der Pause6 noch zu erkennen (noch bis Juli/2010 an dieser Stelle). Die Sanierungsreaktion läuft hauptsächlich im unteren Reaktionsbereich ab. Der obere Reaktionsbereich bleibt relativ NP- sauer.

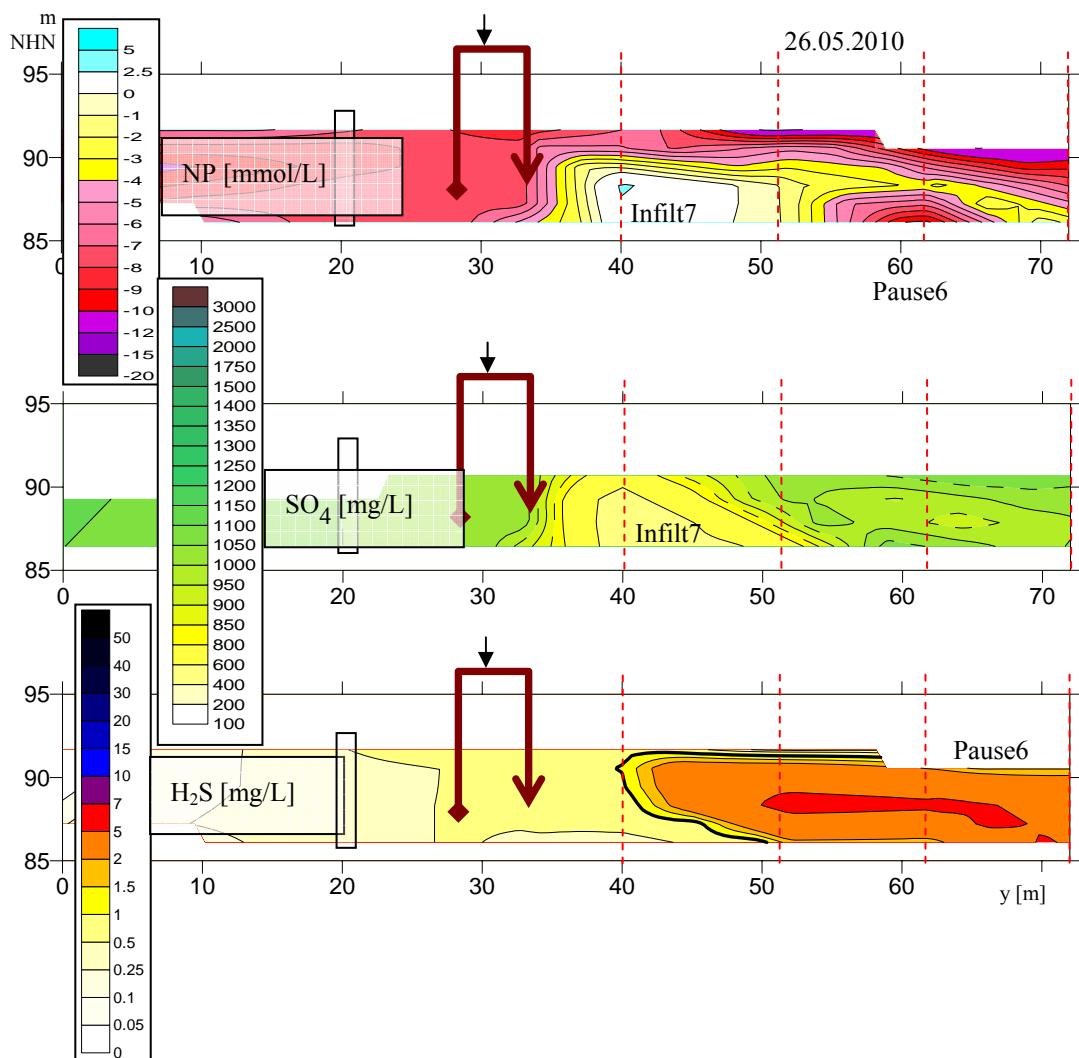


Abb. 6-8: Längsschnitte vom 26.05.2010 gegen Ende von Infilt7 (VTag = 566 d)

Auch bleibt die Sulfidschwefelkonzentration in der Pause8 noch hoch, obwohl der Wasserkörper von Infilt6 bereits abgeflossen ist.

Das während Infilt7 infiltrierte Substrat ist bereits bis zum MKP1 weitgehend abgebaut. Es kann kein erhöhter DOC festgestellt werden. Der den Substratumsatz indizierende TIC liegt vor allem im mittleren Reaktionsbereich erhöht vor.

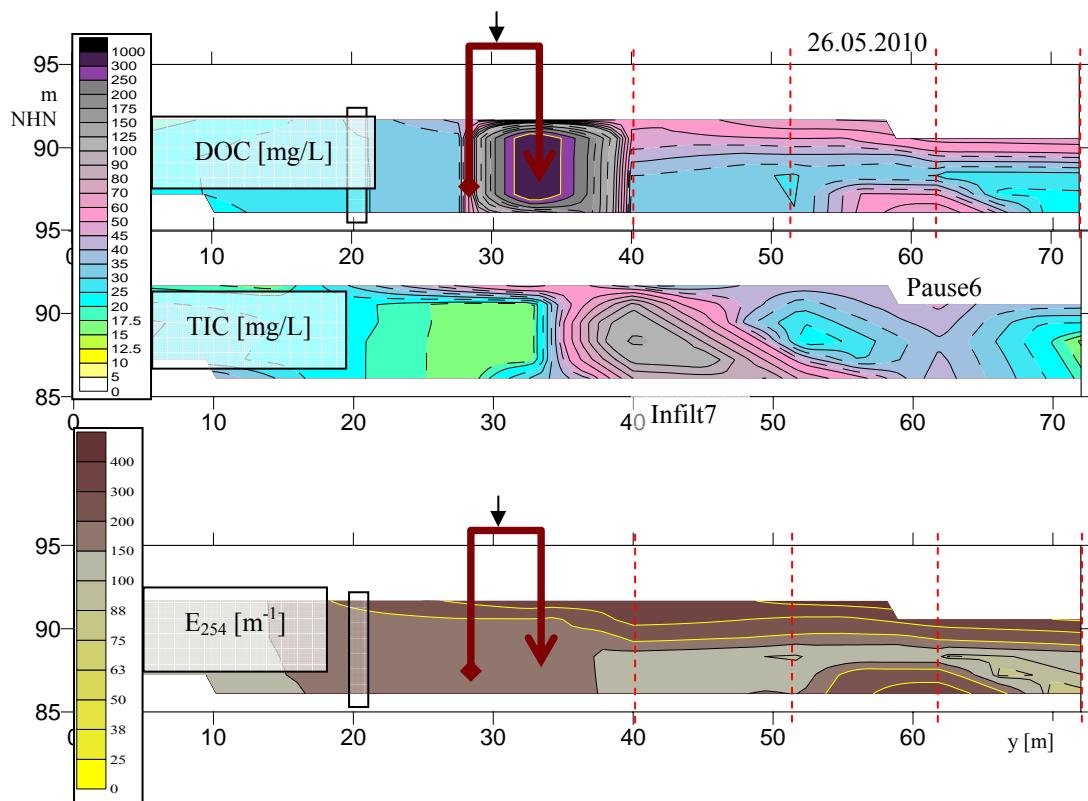


Abb. 6-9: Längsschnitte organischer Parameter und TIC vom 26.05.2010 gegen Ende von Infilt7 (VTag=566d)

Im Bereich von Pause6 liegt der TIC im Minimum. Im unteren Bereich von Pause6 wurden dagegen erhöhte DOC und  $E_{254}$  gemessen. Auch diese Effekte lassen sich bis in den Juli/2010 weiterverfolgen. Die gemeinsam erhöhten DOC- und  $E_{254}$ -Werte weisen auf Huminstoffe hin (Abb. 6-9).

Im oberen Reaktionsbereich scheinen generell erhöhte Huminkonzentrationen vorzuliegen. Dort löst der Infiltrationsbetrieb wahrscheinlich die Mobilisierung der Huminstoffe aus.

#### 6.1.3.3 Methan im Hauptstrom

Methanbildung als unerwünschte Nebenreaktion, z. B. nach Gl.(2-20), wurde orientierend in zwei Stichproben untersucht. Die Methanverteilung im Längsschnitt zeigt Abb. 6-10.

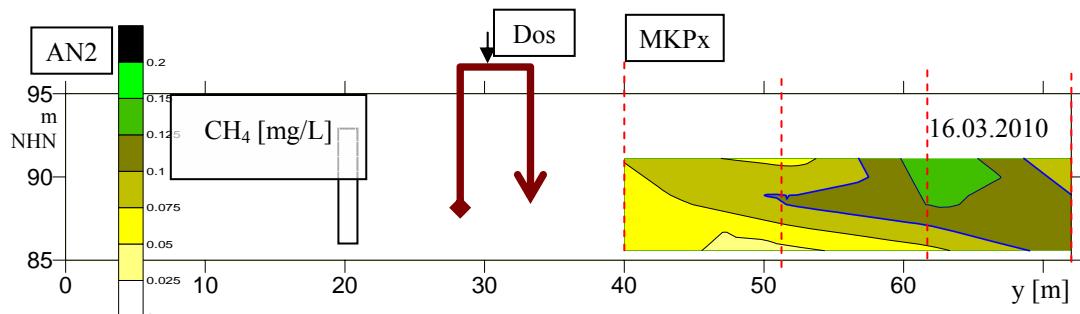


Abb. 6-10: Methanverteilung [mg/L] im Längsschnitt vom 16.03.2010 (VTag = 495d)

In einer zweiten Stichprobe wurde Methan nur am MKP1 (Tab. 6-2) gemessen.

Tab. 6-2: Methankonzentrationen am 28.09.2010, VTag = 691 d

Messstelle	mg/L	μmol/L
Brunnen	0,14	9
MKP1-1	0,49	31
MKP1-2	0,44	28
MKP1-3	0,55	34

Der Methanbackground wurde nicht erfasst. Die Ergebnisse schließen eine nennenswerte Methanbildung als Nebenreaktion aus.

#### 6.1.4 Numerische Auswertung von Konzentrationsganglinien über die Fliesszeit

##### 6.1.4.1 Methodik

Durch eine numerische Auswertung der Konzentrationsverläufe (Abb. 6-11 und folgende) an den Messstellen werden die in Pkt.6.1 beschriebenen Fliesszeiten quantitativ erfasst. Dazu werden die Konzentrationsverläufe an bis zu 5 in Pkt.2.4.4, Gl.(2-66) beschriebene elementare Durchbruchskurven angepasst. Der gemessene Konzentrationsverlauf (schwarze Linie) wird dabei durch die Summe elementarer Durchbruchskurven (F1 bis F5, gepunktete Linien) angepasst. Die berechnete Kurve wird als rote Linie (Modell) dargestellt. Jede elementare Durchbruchskurve wird durch die

- o  $t_i$  Durchbruchszeit,
- o  $\sigma_i$  der Standardabweichung des Signals und
- o  $\Delta c_i$  dessen Konzentrationssprung

beschrieben. Die Signale werden meist durch den Beginn und Ende eines Infiltrationszyklus ausgelöst. Durch Dispersion und Überlagerung können sich mehrere Anfangssignale zu einem überlagern oder durch Chromatografieeffekte auf der Fliessstrecke kann sich ein Signal in mehrere aufspalten. Deshalb müssen die gemessenen Signale nachträglich den Anfangssignalen, einschließlich verschiedener zu berücksichtigender Effekte zugeordnet werden. Aus den Differenzen von Durchbruchszeiten lässt sich unter Berücksichtigung der Retardation nach Gl.(2-54) und Gl.(2-55) deren Fliesszeit (VWZ) Abschätzen. In die hier vorgenommene Definition des  $R_f$ -Wertes ist das Porenvolumen enthalten. Schwierig ist es, ein als Tracer geeigneten Parameter mit vernachlässigbarer Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix zu erkennen.

Die Standardabweichungen  $\sigma_i$  [ $m \cdot d^{0.5}$ ] geben Auskunft über die Heterogenität der Fliessstrecke. Die Dimension von  $\sigma_i$  leitet sich aus Gl.(2-65) ab. Entsprechend Gl.(2-60) folgt daraus die Dispersivität nach Gl.(6-1).

$$\alpha_L = \frac{\sigma^2}{v_A} \quad (6-1)$$

Allerdings äussern sich Wechselwirkungen mit der Feststoffmatrix durch eine Verbreiterung des Signals, d. h. die aus dem Kurvenverlauf berechnete Dispersivität  $\alpha_L$  ist in diesem Fall größer als die hydraulische longitudinale Dispersivität der Fliessstrecke.

Als geeignete wenig wechselwirkender Parameter werden Restsubstrat als DOC und Chlorid erkannt. Die Reaktionsprodukte anorganischer Kohlenstoff (TIC) und Sulfidschwefel (S) migrieren bereits verzögert. Alle Kationen unterliegen Kationenaustauschprozessen an der Feststoffmatrix und deren Signale können durch Chromatografieeffekte deutlich voneinander getrennt werden.

##### 6.1.4.2 Konzentrationsverläufe von Sulfat im unteren Reaktionsbereich

(Abb. 6-11) zeigt die Konzentrationsverläufe an den Messstellen MKP1-2 und MKP3-2 mit den Anpassungsergebnissen. Beide Kurven zeigen zeitlich verschoben ähnliche Verläufe. Die Sulfat-

reduktionen von Infilt1 bis Infilt6 verschmelzen mit zunehmender mikrobieller Aktivität zu einer flachen Sulfatabnahme, die jeweils durch F1 (blau gepunktet) beschrieben werden. Während Pause6 strömt sulfatreiches Grundwasser nach, beschrieben durch F2 (grün gepunktet). Am MKP1-2 lassen sich die nachfolgenden Infilt7 (violett gepunktet) und Infilt8 (braun gepunktet) noch unterscheiden.

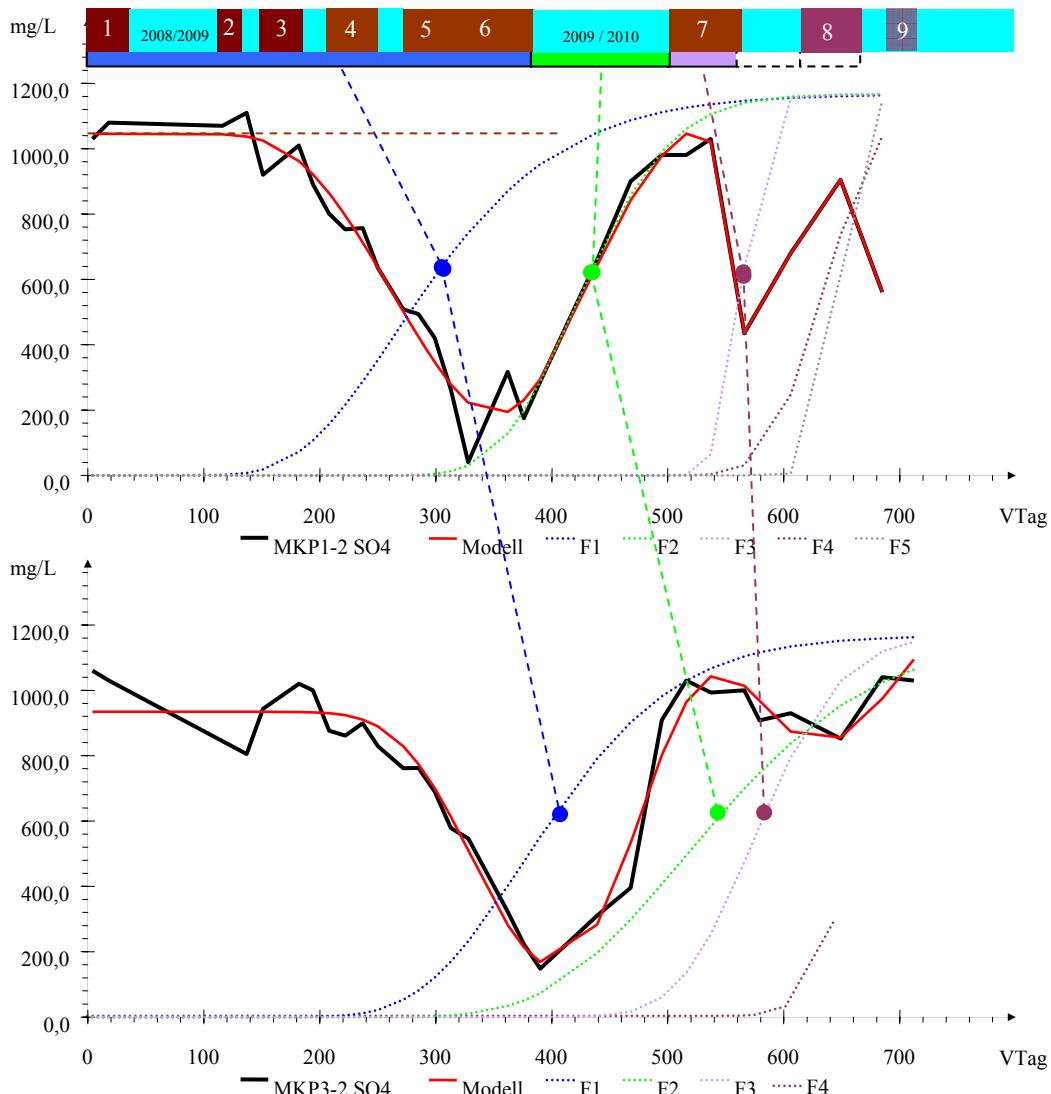


Abb. 6-11: Sulfat am MKP1-2 und MKP3-2

Am MKP3-2 überlagert sich bereits F3 mit F2 und F4. Auf der weiteren Fließstrecke überlappen sich die Sulfatzu- und Abnahmen immer weiter. In Folge der Sulfatreduktion sinkt auch die Eisenkonzentration, die wesentlich das Neutralisationspotenzial mitbestimmt.

#### 6.1.4.3 Konzentrationsverläufe der Calciumkonzentration

Der Verlauf der Kationenkonzentrationen, u. a. der des Calciums, weisen Besonderheiten auf. Während Sulfat und Eisen umgesetzt wurden, sank auch die Calciumkonzentration unter den Background, um in der Infiltrationspause über die Backgroundkonzentration zu steigen (Abb. 6-12), während die Eisenkonzentration nur geringfügig anstieg. Dieses Verhalten fiel bereits bei der qualitativen Betrachtung in Abb. 6-4 auf.

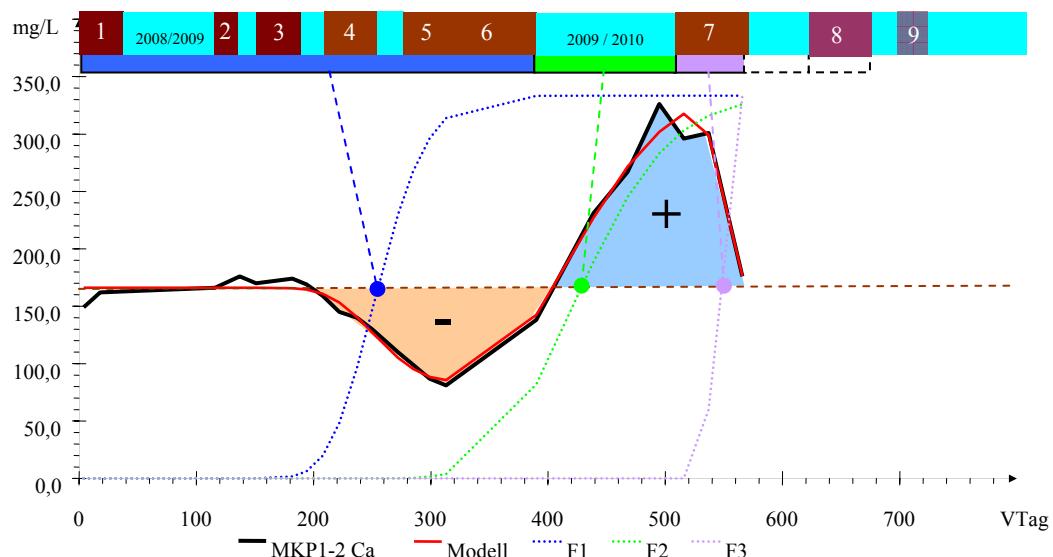


Abb. 6-12: Konzentrationsverläufe der Calciumkonzentration am MKP1-2

Der Kurvenverlauf weist auf eine Adsorption an die Gesteinsmatrix während der Fällung von Eisensulfid (bis Infilt7) und anschließender Verdrängung durch nachströmendes Eisen(II) in der Infiltrationspause hin. Die sich mit Infilt7 wieder anschließende Adsorption wird durch F3 in Abb. 6-12 angedeutet. Gleiches gilt auch für Magnesium und Ammonium.

## 6.2 Sulfid als Indikator für den beginnenden Infiltrateinfluss

### 6.2.1 Indikatoreigenschaften von Sulfidschwefel

Sulfidschwefel wird bei der Sulfatreduktion als primäres Reaktionsprodukt gebildet. Die natürliche Backgroundkonzentration liegt, im Gegensatz zum anorganischen Kohlenstoff, meist unter der Nachweisgrenze. Allerdings treten auch unter natürlichen Bedingungen im Grundwasser sporadisch niedrige Sulfidpeakswerte auf. Länger anhaltende steigende Sulfidkonzentrationen lassen den Einfluss von induzierter Sulfatreduktion zuordnen. Damit verbunden ist die Ausbreitung von substratangereichertem Grundwasser (Infiltrat). Über den Nachweis induzierter Sulfatreduktion lässt sich der Reaktionsraum eingrenzen. Bei der Bewertung der Fliesszeit ist zu berücksichtigen:

- o Einarbeitungs- und Reaktionszeit
- o Retardation von Sulfidschwefel durch Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix

Über die Ausbreitung von Sulfid wird der Reaktionsräume im Infiltratabstrom eingegrenzt.

### 6.2.2 Sulfidschwefel im Hauptstrom

Mit Einsetzen der Sanierungsreaktion wird beim Umsatz des zugegebenen Substrates Eisensulfid gefällt, wobei eine geringe Konzentration von Sulfidschwefel in der Porenlösung verbleibt (Abb. 6-13). Anfänglich steigen die Sulfidkonzentrationen noch auf der Fliessstrecke des Hauptstromes an, so dass der erste Sulfidpeak auf der Strecke vom MKP1 zum MKP3 deutlicher wird. Bei Inbetriebnahme der MKP6 und MKP7 waren die ersten Sulfidpeakswerte bereits durchgeflossen.

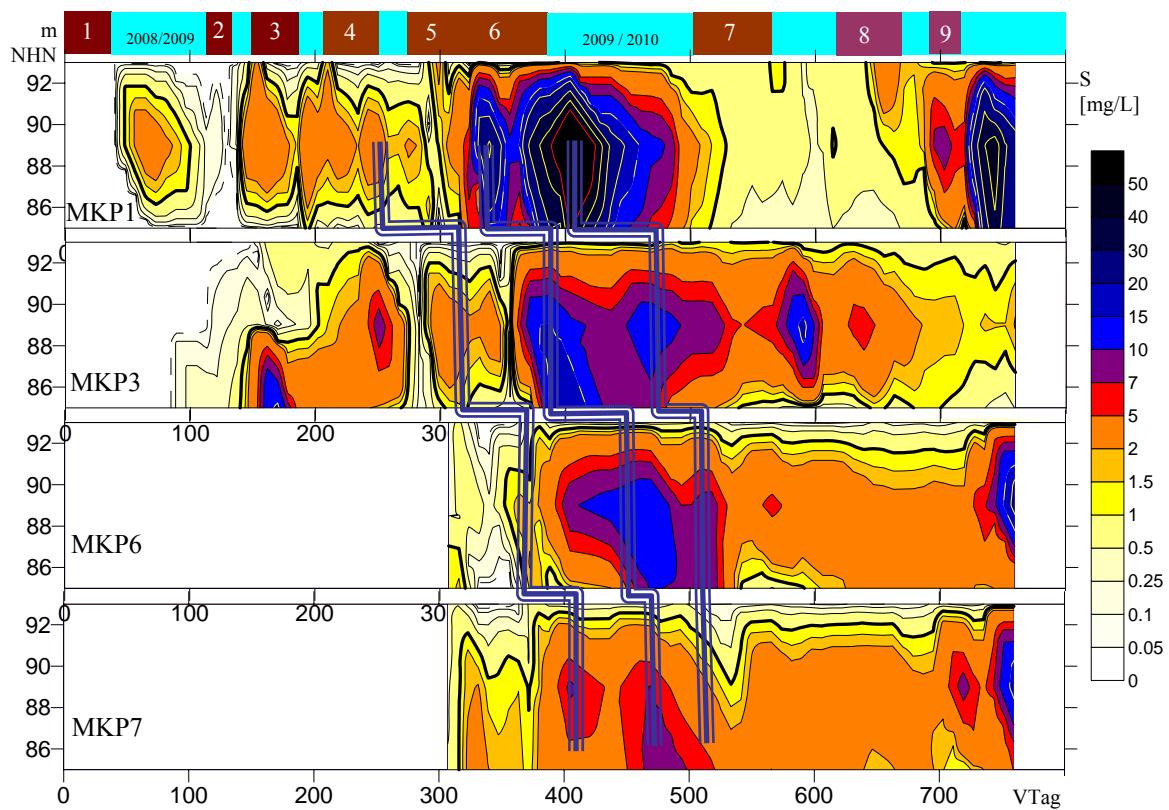


Abb. 6-13: Verläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen im Hauptstrom

Die ab Infilt4 an den Messstellen des Längsprofiles verfolgbaren Sulfidmaxima sind in Abb. 6-13 durch Linien miteinander verbunden. Die Dosierpanne (VTag = 699 d) erscheint am MKP1 nur an den Messstellen 2 und 3.

### 6.2.3 Sulfidschwefel im Querprofil

Das Sulfidsignal erreicht MKP2, MKP4 und MKP5 mit erheblicher zeitlicher Verzögerung. Sporadisch auftretende niedrige Sulfidschwefelbildungen sind für den Kippengrundwasserleiter charakteristisch. Die am MKP2 (Abb. 6-14) für  $VTag < 300$  d nachgewiesenen Sulfidkonzentrationen gehören dazu. Genauso lässt sich der um  $VTag = 320$  d gemessene Sulfidpeak nicht eindeutig dem Versuchsbetrieb zuweisen.

Ab  $VTag = 360$  d war an allen Messstellen Sulfid als Indikator des Versuchsbetriebes nachweisbar. Damit liegt die Fließzeit zu den Pegeln neben dem Hauptstrom zwischen 300 und 360 Tagen.

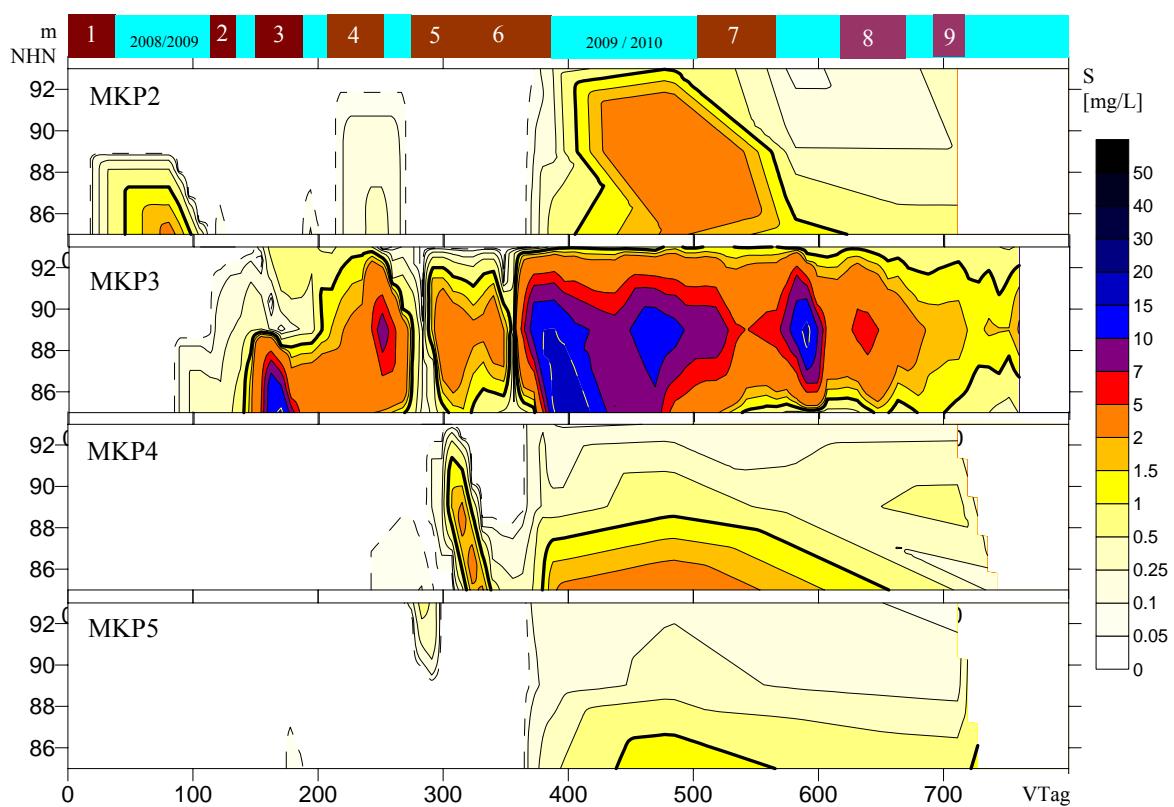


Abb. 6-14: Verläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen an der Querreihe

#### 6.2.4 Numerische Auswertung des Sulfidschwefels im Versuchsgebiet

Das Erstauftreten von Sulfidschwefel an einer Messstelle wird von der Einarbeitung der Mikrobiologie mit bestimmt und ist bei der Bewertung als Indikator für die Fließzeit mit zu berücksichtigen.

Abb. 6-15 zeigt die Sulfidschwefelkonzentrationen im unteren Reaktionsbereich. Nach erhöhter Substratzugabe während der Infilt5 und Infilt6 (14.07. bis 04.12.2009 bzw. VTag = 250-295; 298 - 393) bildeten sich zwei Sulfidpeaks (P1, P2) heraus, die durch den unteren Reaktionsbereich in Richtung MKP1 - MKP7 abströmten. Der obere Reaktionsbereich mit meist niedrigen Sulfidschwefelkonzentrationen lässt sich nicht interpretieren.

Die übrigen, meist niedrigeren Sulfidpeaks lassen sich untereinander nicht eindeutig zuordnen. Die Sulfidpeaks der weiteren Fließstrecke sind wesentlich schwieriger zuzuordnen (Abb. 6-16).

Der erste am MKP 7 ermittelte Sulfidpeak ist nicht Infilt5+6 zuzuordnen. Der nachfolgende Peak lässt sich nicht mehr eindeutig lokalisieren.

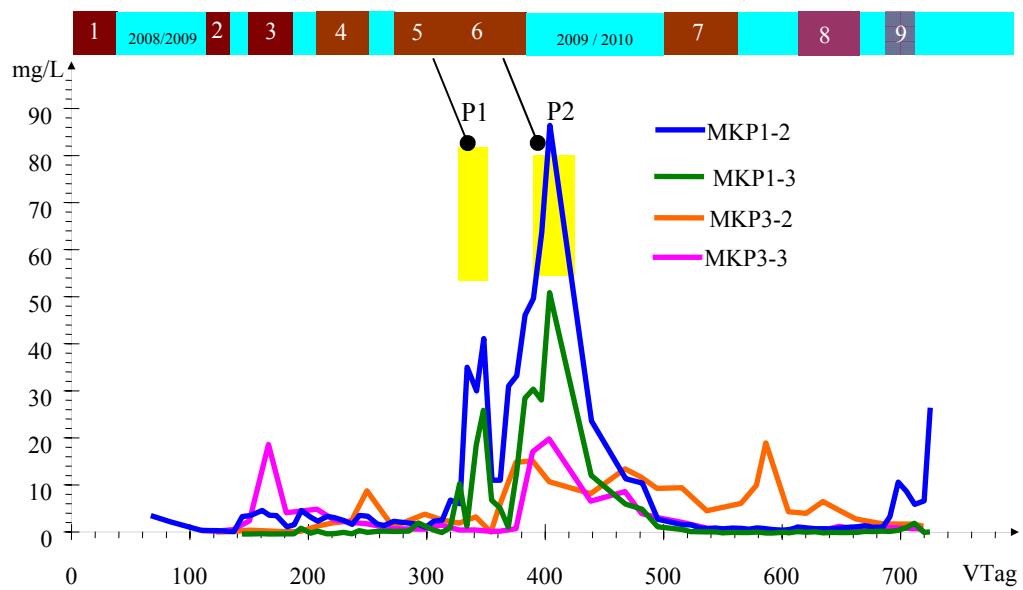


Abb. 6-15: Konzentrationsverläufe des Sulfidschwefels am MKP1 und MKP3

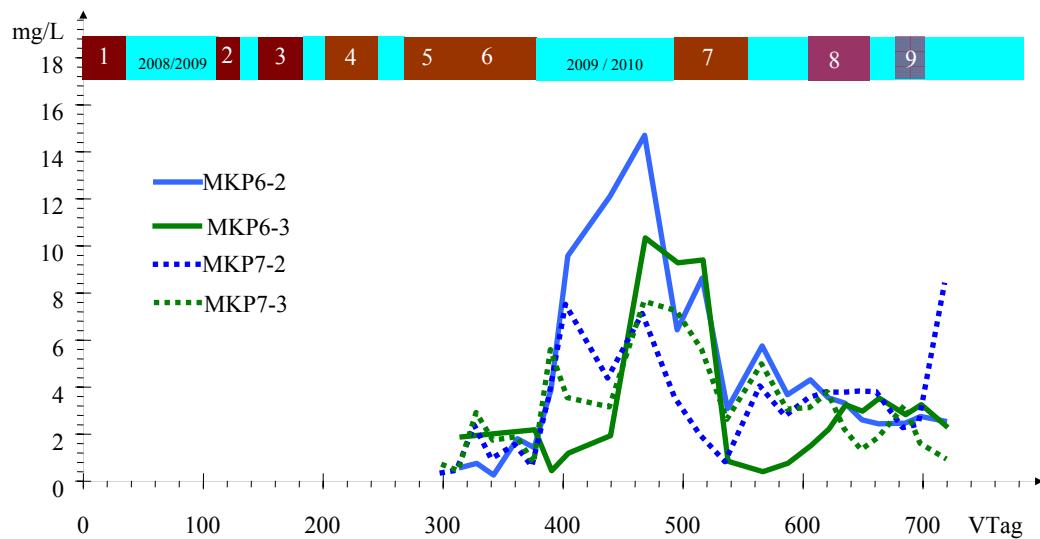


Abb. 6-16: Konzentrationsverläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen am MKP6 und MKP7

Die Konzentrationsverläufe an den Messstellen der Querreihe MKP4 und MKP5 zeigt Abb. 6-17. Tab. 6-3 enthält die Ergebnisse der Anpassung der Konzentrationsverläufe. Nicht alle Messstellen ließen sich numerisch anpassen. Die ersten schwachen Sulfidpeaks (P0) stehen nicht mit dem Eintreffen von infiltriertem Wasser im Zusammenhang.

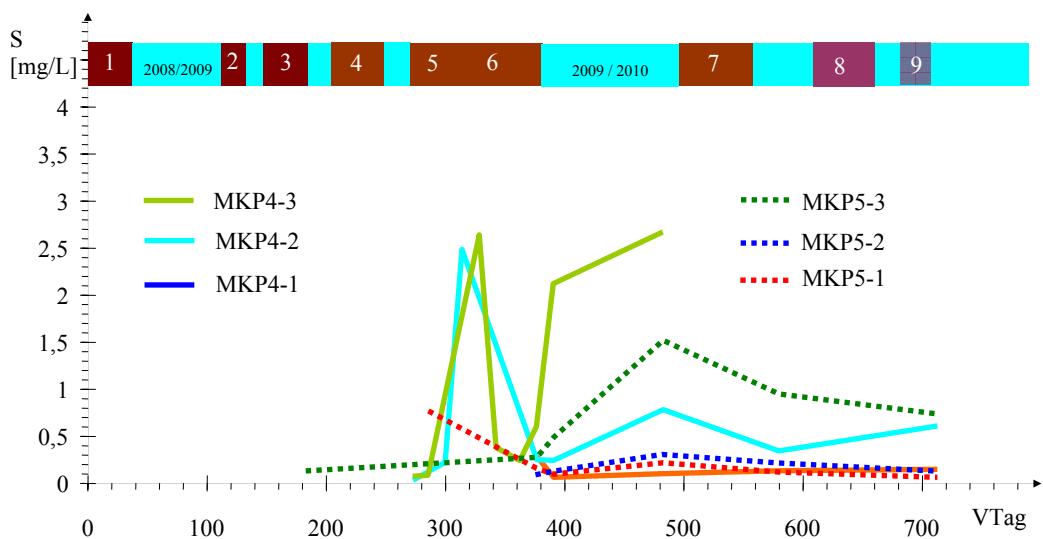


Abb. 6-17: Konzentrationsverläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen am MKP4 und am MKP5

Tab. 6-3: Eintrittszeiten (VTag) der nach Überdosierung aufgetretenen Sulfiddoppelpeaks P1 und P2 und Zeitdifferenzen zum Eintreten an MKP1-2

Bez.	P0	P1	P2	$\Delta t$ (P1)	$\Delta t$ (P2)
	d	d	d	d	d
MKP6-1	312	378			
MKP7-1	312	381			
MKP1-2	<b>342</b>	<b>408</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	
MKP3-2	384	474	42	66	
MKP6-2	441	582	99	(174)	
MKP7-2	630		288		
MKP1-3	345	411	3	3	
MKP3-3	402	462	60	54	
MKP6-3	486	669	144	(261)	
MKP7-3	573		231		

Die Angabe einer Zeitdifferenz zwischen dem Eintreffen des Sulfidsignals am MKP1-2 und den Messstellen der Querreihe, sowie des Brunnens ist nicht sinnvoll. Deshalb werden in Tab. 6-4 für die auswertbaren Messstellen der Querreihe die Eintrittszeiten nach Versuchsbeginn (VTag) zusammenge stellt.

Tab. 6-4: Eintrittszeiten von Sulfidpeaks an Messstellen der Querreihe

Bez	Peak1	Peak2	Peak3
	d	d	d
MKP2-1		435	
MKP2-3		504	
MKP4-3	330	438	
MKP5-3		501	
Brunnen	300	399	555

Die reale Fliesszeit ist mit den angegebenen Zeitdifferenzen noch über die nicht bekannte Retardation verknüpft. Aus dem Eintreffen des ersten Sulfidschwefels lässt deshalb sich die Fliesszeit nur annähernd abschätzen.

## 6.3 Beschaffenheitsveränderungen im Querprofil

### 6.3.1 pH-Wert und Aluminium als Indikatoren *natürlicher* Versauerungsprozesse

Das Grundwasser im oberen Bereich ist saurer als im mittleren und unteren Bereich (Abb. 6-18). Die Schichtung ist am MKP2 am deutlichsten ausgeprägt. Am MKP4 und 5 ziehen saure Grundwässer vorbei.

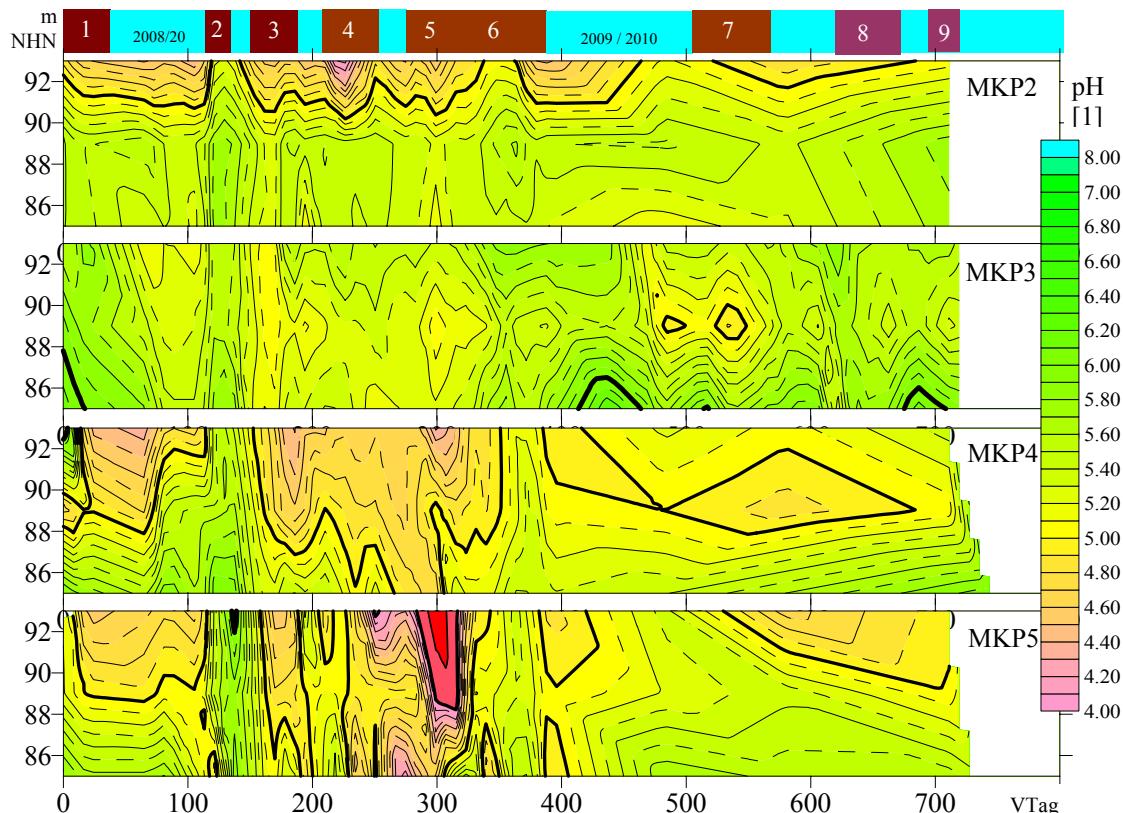


Abb. 6-18: Verläufe der pH-Werte im Querprofil

Das Grundwasser weist keine zeitliche Stabilität auf. Die geringfügig höheren pH-Werte unter Infiltrationseinfluss am MKP3 unterscheiden sich nicht signifikant von den übrigen. An Hand der pH-Werte lässt sich direkt kein Infiltrateinfluss erkennen.

Das saurere obere Grundwasser ist durch erhöhte Aluminiumkonzentrationen gekennzeichnet (Abb. 6-19). Mit dem Einfluss des Infiltrationsbetriebes nimmt dessen Konzentration ab, wie MKP3 zeigt.

Die niedrige Aluminiumkonzentration am MKP3-1 in Abb. 6-20 wird auf den Einfluss der Brunnenbohrung zurückgeführt. Im Querprofil des Aluminiums erkennt man schon sehr früh den infiltrateinflussten Hauptstrom.

Am MKP4 deutet sich der Infiltrationseinfluss nach 280 Tagen an. Auch am MKP2 lässt sich der Infiltrationseinfluss erkennen. Am MKP5 erscheint nur eine vorübergehende Aluminiumabnahme (VTag  $\approx$  380 d) im oberen Reaktionsraum.

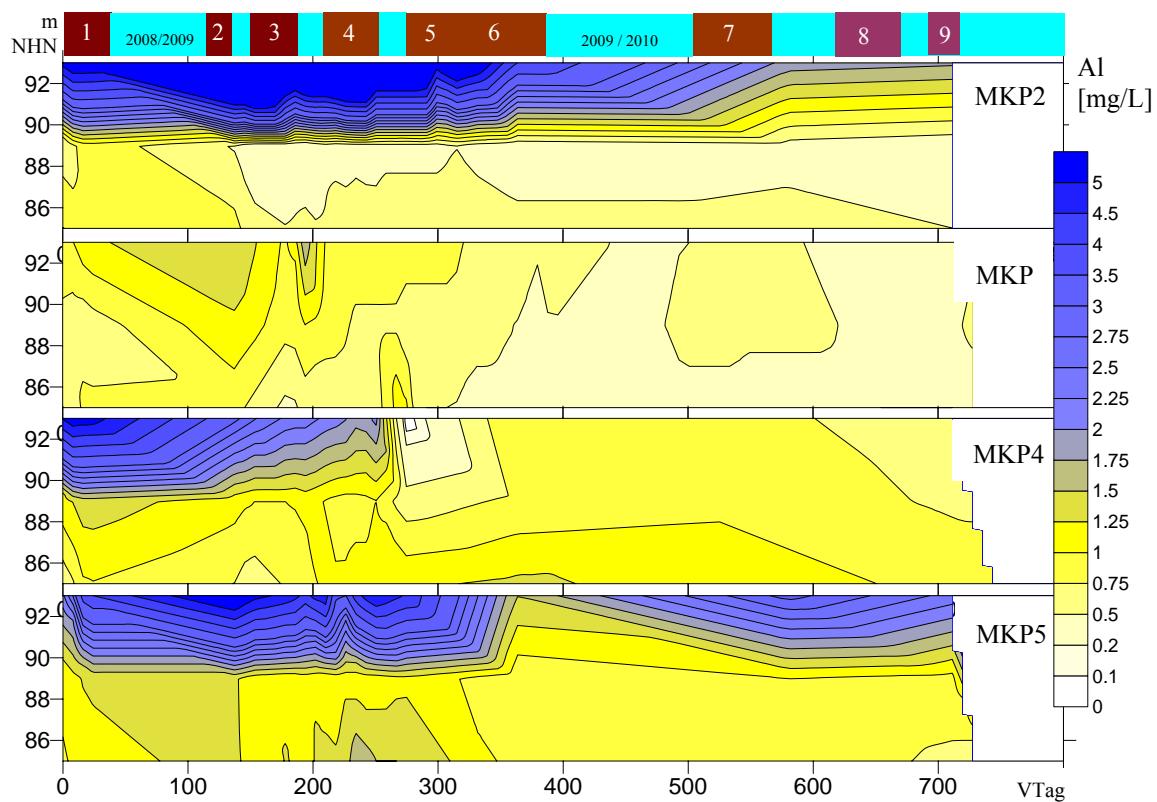


Abb. 6-19: Verläufe der Aluminiumkonzentration [mg/L] im Querprofil

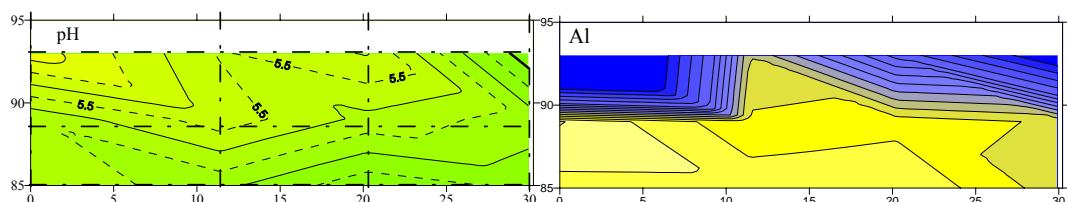


Abb. 6-20: Querprofile des pH-Wertes und der Aluminiumkonzentration vom 23.03.2009 (VTag=137d)

### 6.3.2 Neutralisationspotenzial NP

Abb. 6-21 zeigt die Verläufe des Neutralisationspotenzials im Querprofil

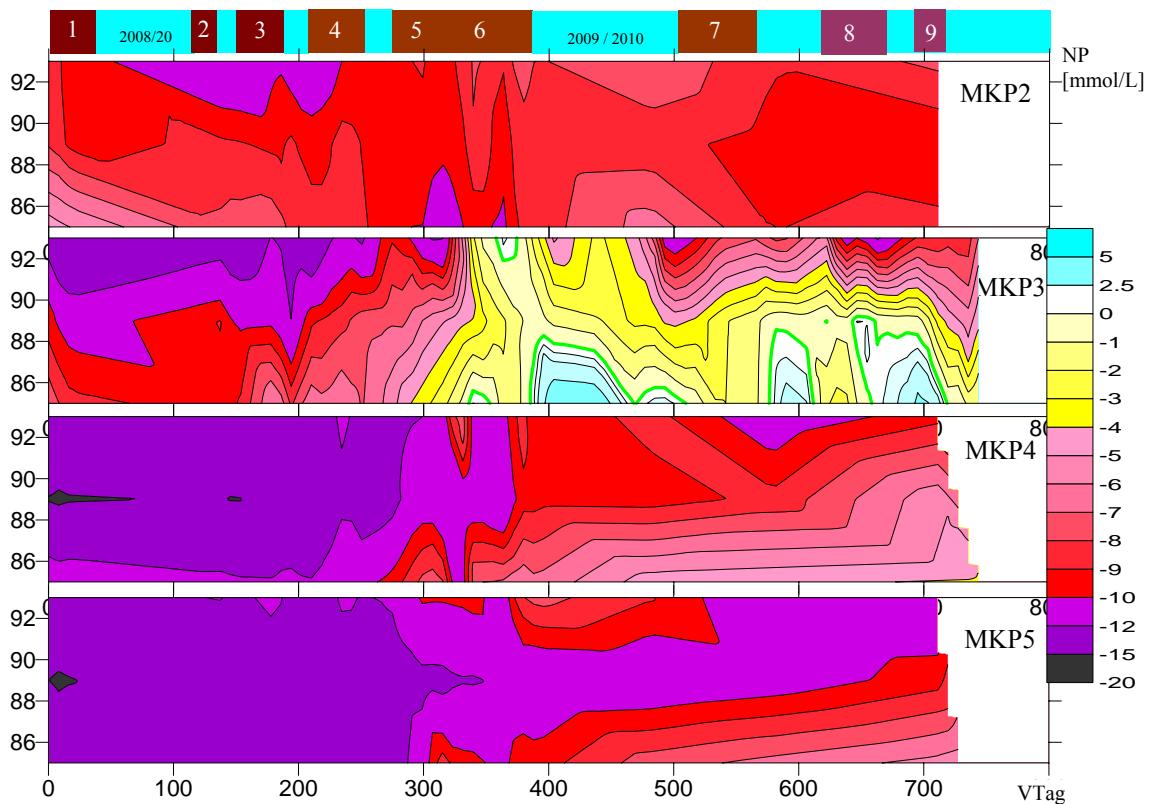


Abb. 6-21: Verläufe des Neutralisationspotenzials NP im Querprofil

Abb. 6-22 verdeutlicht, wie sich das behandelte Grundwasser in den Grenzbereich zweier unterschiedlicher Beschaffenheiten schiebt und nach über 700 d vor allem die unteren Bereiche von MKP4 und MKP5 erreicht.

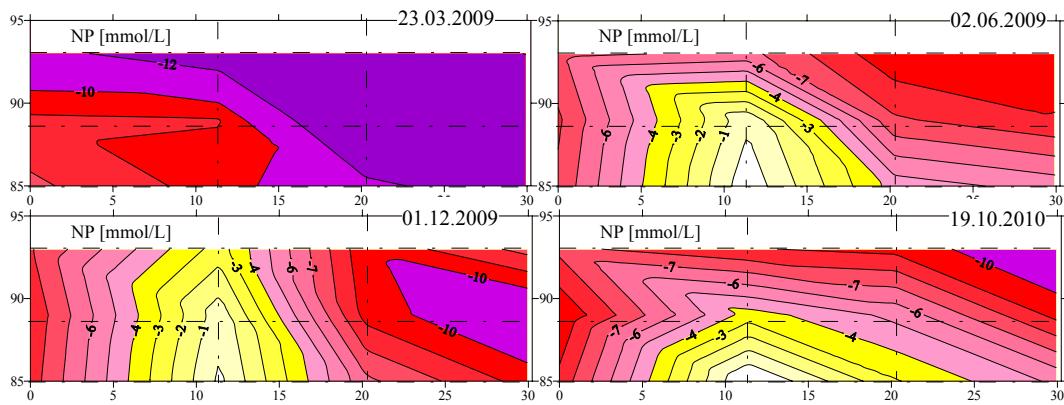


Abb. 6-22: Querprofile des Neutralisationspotenzials NP [mmol/L] vom 23.03.2009, 02.06.2009, 01.12.2009 und 19.10.2010 (VTag=137d, 208d, 390d, 739d)

Die Querprofile wurden nach den Messstellen in Abb. 3-15 konstruiert.

### 6.3.3 Organische Parameter $E_{254}$ und DOC, sowie Produkt TIC

Am MKP1 wurde im oberen Reaktionsraum durchgehend eine erhöhte UV-Absorption ( $E_{254}$ ) gemessen. Der Infiltrateinfluss scheint die Färbung von Huminstoffen an den anderen Messstellen der Querreihe zu erhöhen (Abb. 6-23).

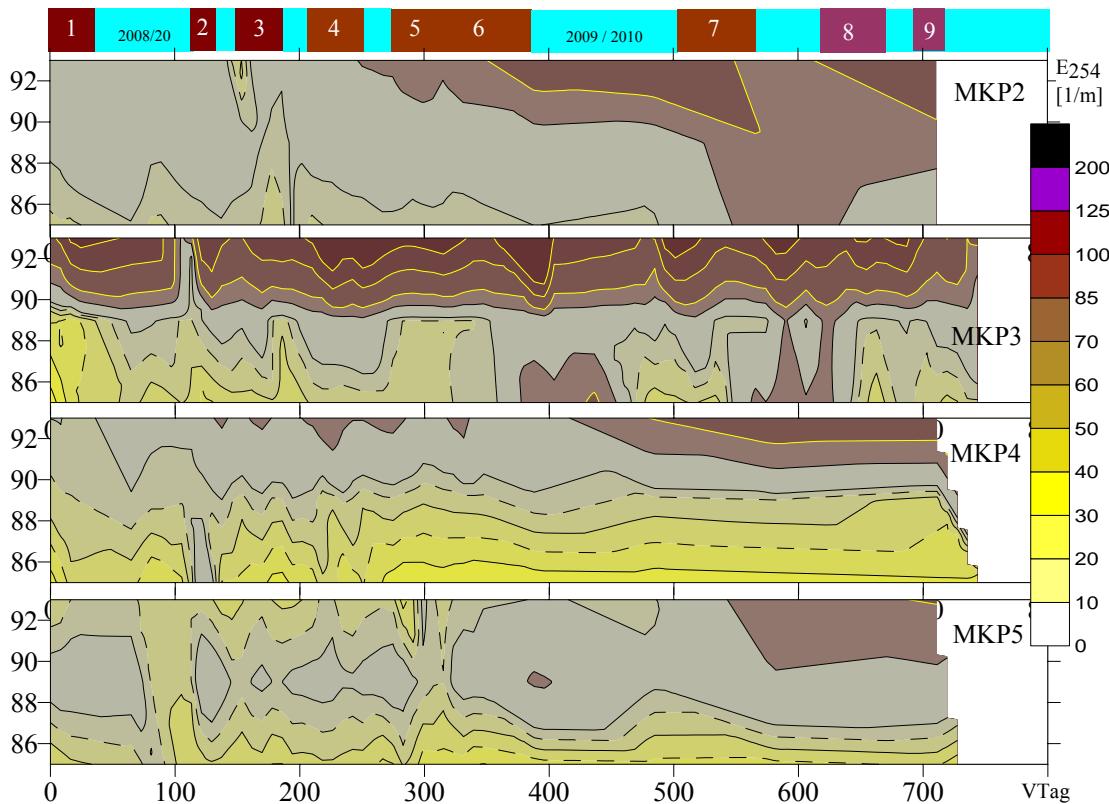


Abb. 6-23: Verläufe von  $E_{254}$  im Querprofil

Im oberen Bereich werden unter Infiltrationseinfluss wahrscheinlich Huminstoffe mobilisiert. Im Hauptstrombereich wurde generell im oberen Bereich eine höhere UV-Absorption gemessen. An den anderen Messstellen steigt diese erst bei Infiltrateinfluss.

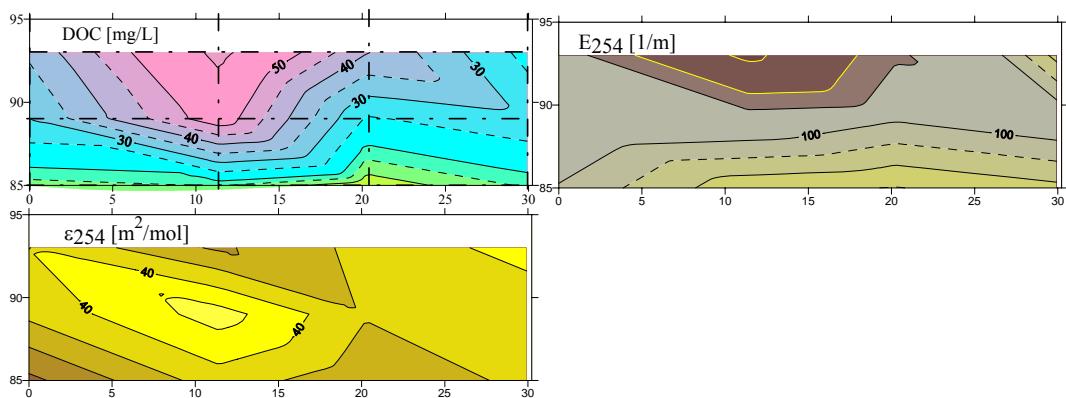


Abb. 6-24: Querprofile des DOC,  $E_{254}$  und  $\epsilon_{254}$  vom 23.03.2009 (VTag = 137 d)

Der DOC am MKP3 setzt sich aus Restsubstrat und mobilisierten Huminstoffen zusammen. Den Restsubstratanteil am MKP3-2 verdeutlicht der dort niedrige  $\epsilon_{254}$ . Die mobilisierten Huminstoffe am MKP3-1 erscheinen durch deren hohe  $\epsilon_{254}$ .

## 6.4 Zusammenfassung der Zeitverschiebungen

Für die Ermittlung der Fliesszeiten während der Einarbeitungsphase wurde die Erhöhung der DOC-Konzentration durch nicht umgesetztes Substrat als Tracer ausgewertet (ZwiB2 2008, ZwiB3 2009). Dabei wurde angenommen, dass das niedermolekulare organische Substrat keiner Retardation unterworfen ist. Die Signale des anorganischen Kohlenstoffes kamen bereits zeitlich verzögert (retardiert) an.

Als zweiter Tracer wurde die Migration des gebildeten Sulfidschwefels verfolgt. Die Fliesszeit wird aus der Zeitdifferenz nach dem ersten Auftreten des Sulfides bezüglich des Infiltrationsbeginns ermittelt.

Die kürzeste Zeitverschiebung weist wahrscheinlich auch den wenigsten Retardationseffekt auf. Deshalb wird der Nennwert für die Fliesszeit in der Nähe des Minimums der über verschiedene Parameter ermittelten Daten festgelegt.

Tab. 6-5: Zusammenstellung der Zeitverschiebungen  $\Delta t$  [d] entlang dem Hauptstrom (unsichere Daten rot)

Signal	H <sub>2</sub> S	DOC	TIC	Cl	Nennwert
MKP1-1		30	63	126 26	30
MKP3-1		45	75	189 8	45
MKP6-1				65	
MKP7-1				101	
MKP1-2	0 0	27	48	135 44	25
MKP3-2	42 66	51	63	0 77	50
MKP6-2	99 (174)			71	100
MKP7-2	288			83	
MKP1-3	3 3	21	54	141 29	20
MKP3-3	60 54	66	78	147 77	50
MKP6-3	144 (261)			128	140
MKP7-3	231			110	

Tab. 6-6: Zusammenstellung der über verschiedene Parameter indizierter Fliesszeiten bis zum Infiltrateinfluss und daraus abgeleitete Nennwerte [d]

Bez.	A1	E <sub>254</sub>	H <sub>2</sub> S	NP	Nennwert
Brunnen			330	330	330
<b>MKPx-1</b>					
MKP2-1	600	300	390	-	390
MKP3-1					
MKP4-1	280	420	300 (360)	(300) 380	300
MKP5-1	(380)	550	(290) (360)	290 380	290
<b>MKPx-2</b>					
MKP2-2	-	-	390	-	390
MKP3-2	-	-			
MKP4-2	-	-	320 360	(300) 390	320
MKP5-2	-	-	360	(360)	360
<b>MKPx-3</b>					
MKP2-3	-	-	(200) 380	-	380
MKP3-3	-	-			
MKP4-3	-	-	320 360	(300) 350	320
MKP5-3	-	-	360	290 380	290

Die Fliesszeitnennwerte sind in Abb. 10-1, zusammen mit den Modellierungsergebnissen auf dem Messstellenplan zusammengestellt. Der Vergleich der Konzentrationsverläufe mit dem optimierten

Beschaffenheitsmodell erlaubt wesentlich bessere Aussagen zu den Fliesszeiten als die aufwendigen Einzelauswertungen. Insgesamt hat nur ein schmaler Grundwasserstrom eine höhere Abstromgeschwindigkeit. Die Randbereiche (MKP2, MKP4, MKP5) werden stark verzögert erreicht. Auch der Rückfluss des Infiltratstromes zum Brunnen entspricht mit über 300 Tagen nicht den Verfahrensvorgaben.

## 6.5 Zusammenfassung des hydrochemischen Backgrounds

### 6.5.1 Definition und Bestimmung des hydrochemischen Backgrounds

Die Bewertung der Verfahrenswirkung bezieht sich sowohl auf die Zulauf- (Pkt.5.4) als auch die Anfangsbeschaffenheit im Reaktionsraum. Letztere muss nicht zwangsläufig mit der Zulaufbeschaffenheit übereinstimmen. Bis zum Eintreffen von infiltratbeeinflusstem Wasser lag an den Messstellen im Versuchsbereich diese **initiale Porenlösung** vor. Für die Ermittlung der Backgroundkonzentrationen können drei Auswertungsmethoden eingesetzt werden:

- a) Numerische Auswertung des Konzentrationsverlaufes

Bei der Numerischen Auswertung in Pkt.6.1.4 wird ein absolutes Glied  $c_0$  in Gl.(2-66) berechnet, das der Konzentration ohne Beeinflussung, d.h. dem Background entspricht.

- b) Summenkurvenauswertung nach Pkt.2.4.2 und Abb. 6-25

Aus dem den Background repräsentierenden Kurvenabschnitt wird die Konzentration nach Gl.(6-2) berechnet.

$$c_{m,i} = \frac{\Delta n_{spez,i}}{\Delta H} \quad (6-2)$$

- c) Auswertung nach Abb. 6-25 aus der zugehörigen Regressionsgeraden

$$n_{spez,i} = n_{spez,i}(H_0) + c_{m,i} \cdot (H_1 - H_0) \quad (6-3)$$

Die Backgroundkonzentration entspricht dem Anstieg der Geraden  $c_{m,i}$ . Dabei wird auch die statistische Sicherheit ermittelt.

Im Beispiel Abb. 6-25 ist die Ermittlung der Backgroundkonzentration nach Methode b und c für das (negative) Neutralisationspotenzial dargestellt.

Da die numerische Auswertung und die Auswertung der Summenkurven zur Bewertung der Konzentrationsverläufe für die meisten Messstellen durchgeführt wurden, liegen die verschiedenen ermittelten Backgroundkonzentrationen daraus bereits vor. Über den Vergleich der verschiedenen ermittelten Werte lässt sich deren Plausibilität prüfen.

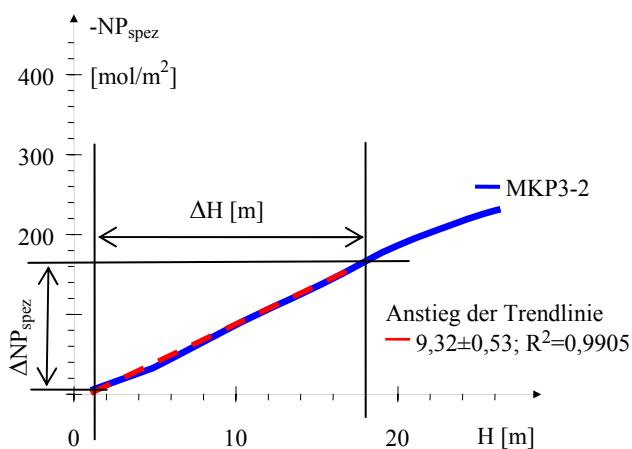


Abb. 6-25: Backgroundermittlung nach b) und c) für das kumulierte (negative) Neutralisationspotenzial am MKP3-2

### 6.5.2 Backgroundkonzentrationen

Für die Messstellen MKP1 und MKP3 wurden die Backgroundkonzentrationen aus den Messwerten vor Erreichen des ersten Infiltrates berechnet. Am Beispiel des negativen Neutralisationspotenzials am MKP3 (Abb. 6-25) lässt sich zeigen, dass während der in Tab. 6-7 angegebenen Zeiträume die Konzentration noch nicht vom Infiltrat beeinflusst worden ist. Die dem Background entsprechenden Anfangskonzentrationen von MKP1 und MKP3 sind in Tab. 6-7 zusammengestellt.

Tab. 6-7: Anfangskonzentrationen der Messstellen im Hauptstrom

Datum		MKP1-1	MKP1-2	MKP1-3	MKP3-1	MKP3-2	MKP3-3
VTag	d	-52 - 151	-2 - 151	-52 - 151	-51 - 83	-51 - 83	-51 - 83
pH	1	5,40	5,63	6,05	5,62	5,77	5,98
Ltf	µS/cm	1805	1632	1711	1784	1774	1846
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	0,73	1,02	1,66	2,01	1,06	1,60
NP	mmol/L	-13,2	-10,8	-8,3	-11,9	-9,2	-7,7
Fe	mg/L	374	311	261	387	288	252
Mn	mg/L	2,68	3,26	3,41	3,26	3,23	3,58
Al	mg/L	1,78	0,50	0,40	1,04	0,69	0,77
Ca	mg/L	172	165	209	196	209	250
Mg	mg/L	26	38	38	27	38	47
Na	mg/L	18,6	24,4	24,3	16,7	21,7	22,1
K	mg/L	14,9	7,5	7,1	13,0	7,3	6,4
SO <sub>4</sub>	mg/L	1127	1067	1065	1126	1036	1104
Cl	mg/L	31,4	34,8	34,9	29,1	33,6	31,5
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	4,01	5,79	5,40	3,88	4,91	5,13
H <sub>2</sub> S	mg/L	0,052	1,290	0,001	0,000	0,000	0,000
o-PO <sub>4</sub>	mg/L	0,080	0,022	0,000	0,028	0,018	0,000
P	mg/L	0,014	0,004	0,015	0,021	0,000	0,021
Si	mg/L	27,5	26,7	22,1	26,5	25,7	24,6
DOC	mg/L	66,6	41,3	25,5	62,1	16,6	18,7
TIC	mg/L	71,4	41,0	44,2	71,2	21,7	29,4
N <sub>ges</sub>	mg/L	5,5	5,8	5,5	4,3	4,6	4,7
E <sub>254</sub>	1/m	261	99	72	313	73	54
ε <sub>254</sub>	m <sup>2</sup> /mol	53	39	52	62	53	46

Für die später erstellten MKP6 und MKP7 lassen sich die Anfangskonzentrationen nicht ermitteln.

Tab. 6-8 und Tab. 6-9 enthalten die für den Reaktor entlang der Pegelreihe MKP1-MKP3-MKP6-MKP7 mit den verschiedenen Methoden ermittelten Backgroundkonzentrationen.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 6-8: Auswertungsspezifische Backgroundkonzentrationen [mg/L] (gute Übereinstimmungen **fett**, unsichere Daten **rot**)

Messstelle	DOC <sub>0</sub>		TIC <sub>0</sub>		-NP <sub>0</sub>			SO <sub>4,0</sub>		Fe <sub>0</sub>		
	a	c	a	a	b	c	a	c	a	b	c	
MKP1-1		66,6	51	<b>10,6</b>	<b>12,6</b>	<b>13,2</b>	<b>1141</b>	<b>1127</b>	<b>413</b>	<b>424</b>	374	
MKP3-1	39,7	62,1	44	<b>10,9</b>	<b>11,4</b>	<b>11,9</b>	<b>1192</b>	<b>1126</b>	384		387	
MKP6-1				<b>19,7</b>	8,4		1515		354	<b>253</b>		
MKP7-1				15,7	14,3		1343		494	<b>292</b>		
MKP1-2	11,1	41,3	<b>-10</b>	5,9	6,2	10,8	<b>1049</b>	<b>1067</b>	<b>330</b>	<b>346</b>	<b>311</b>	
MKP3-2	22,8	16,6	22	<b>10,2</b>	<b>9,9</b>	<b>9,2</b>	<b>1070</b>	<b>1036</b>	<b>305</b>	<b>301</b>	<b>288</b>	
MKP6-2				4,1	20,5		902		307	244		
MKP7-2				<b>18,0</b>	7,1		1194		<b>192</b>	<b>210</b>		
MKP1-3	<b>2,46</b>	25,5	<b>-9</b>	5,3	5,4	8,3	<b>1071</b>	<b>1065</b>	<b>303</b>	<b>302</b>	261	
MKP3-3	20,3	18,7	<b>9</b>	<b>6,5</b>	<b>6,6</b>	<b>7,7</b>	<b>1104</b>	<b>1104</b>	<b>238</b>	<b>252</b>	<b>252</b>	
MKP6-3				<b>24,4</b>	3,9		1211		614	218		
MKP7-3				6,2	5,8		1089		118	174		

<sup>a)</sup> Konzentrationsverlauf, <sup>b)</sup> Summenkurvenauswertung <sup>c)</sup> Auswertung nach Abb. 6-25

Wegen des späteren Beprobungsbeginns der MKP6 und MKP7 kann für sie keine Anfangskonzentration ermittelt werden. Eine Ausnahme bildete Chlorid.

Tab. 6-9: Auswertungsspezifische Backgroundkonzentrationen [mg/L] (gute Übereinstimmungen **fett**, keine Plausibilität **rot**)

Messstelle	Ca <sub>0</sub>			Mg <sub>0</sub>			Mn <sub>0</sub>			K		Cl	
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	b	c	b	c
MKP1-1	<b>171</b>	<b>173</b>	<b>172</b>	<b>28</b>	<b>28,3</b>	<b>26</b>		2,17	2,68	<b>14,3</b>	<b>14,9</b>	<b>27,4</b>	<b>31,4</b>
MKP3-1	<b>144</b>	<b>157</b>	196	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>2,30</b>	<b>2,56</b>	3,26	<b>14,7</b>	<b>13,0</b>	<b>27,6</b>	<b>29,1</b>
MKP6-1		72,1			17,1		<b>1,3</b>	<b>1,43</b>				34,4	
MKP7-1	292	90,4			19,3		<b>1,8</b>	<b>1,73</b>		<b>11,6</b>		33,9	
MKP1-2	<b>164</b>	<b>166</b>	<b>165</b>	<b>38</b>	<b>38,7</b>	<b>38</b>	<b>3,34</b>	<b>3,33</b>	<b>3,26</b>	<b>7,94</b>	<b>7,5</b>	<b>30,9</b>	<b>34,8</b>
MKP3-2	<b>211</b>	<b>185</b>	<b>209</b>	<b>34</b>	<b>33,2</b>	<b>38</b>	<b>2,74</b>	<b>2,76</b>	3,23	<b>7,73</b>	<b>7,3</b>	<b>7,99</b>	33,6
MKP6-2		99,9			27,3		2,7	1,97		<b>13,4</b>		33,8	
MKP7-2		149		<b>28,6</b>	<b>28,6</b>		3,9	1,82		<b>11,5</b>		33,7	
MKP1-3	<b>181</b>	<b>191</b>	<b>209</b>	<b>39</b>	<b>41,4</b>	<b>38</b>	<b>3,51</b>	<b>3,45</b>	<b>3,41</b>	<b>7,99</b>	<b>7,1</b>	<b>33</b>	<b>34,9</b>
MKP3-3	<b>240</b>	<b>224</b>	<b>250</b>	<b>47</b>	<b>46,2</b>	<b>47</b>	2,86	3,48	<b>3,58</b>	<b>7,33</b>	<b>6,4</b>	<b>31,2</b>	<b>31,5</b>
MKP6-3		142			34,3		2,9	5,38		<b>11,5</b>	33,5	33,5	
MKP7-3		151		<b>35</b>	<b>35</b>		1,4	2,81		7,58		33,9	

<sup>a)</sup> Konzentrationsverlauf, <sup>b)</sup> Summenkurvenauswertung <sup>c)</sup> Auswertung nach Abb. 6-25,

Für die erst sehr spät vom Infiltrat beeinflussten Messstellen sind die Backgroundkonzentrationen in Tab. 6-10 zusammengestellt.

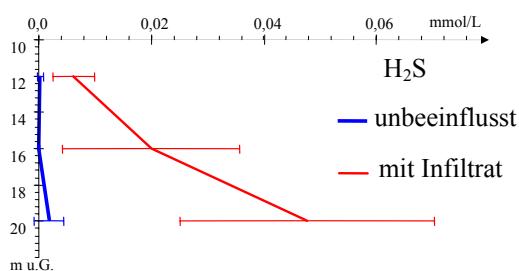
Tab. 6-10: Mittlere Analysen der abseits vom Hauptstrom gelegenen Reaktionsräume ( $x=2, 4, 5$ ) ohne und mit Infiltrateinfluss

MKPx		ohne Infiltrateinfluss			mit Infiltrateinfluss		
		-1	-2	-3	-1	-2	-3
pH	1	4,74	5,18	5,33	5,19	5,38	5,38
Ltf	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1,76	1,7	1,74	1,81	1,77	1,77
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	0,2	0,42	0,46	0,39	0,32	0,32
NP	mmol/L	11,5	12,3	11	9,7	6,8	6,8
Fe	mg/L	314	354	315	283	192	192
Mn	mg/L	3,58	3,03	3,36	2,97	3,30	3,30
Al	mg/L	4,9	0,9	0,9	0,7	0,9	0,9
Ca	mg/L	168	148	168	160	184	184
Mg	mg/L	38,2	32,4	35,3	39,8	42,2	42,2
Na	mg/L	22,5	22,3	24,6	26,0	25,8	25,8
K	mg/L	9,0	10,1	7,4	10,1	9,0	9,0
SO <sub>4</sub>	mg/L	1104	1094,4	1094,4	1084,8	1104	1104
Cl	mg/L	32	32	34	35	36	36
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	3,5	4,62	4,9	4,2	4,76	4,76
H <sub>2</sub> S	mg/L	0,010	0,003	0,061	0,640	1,526	1,526
o-PO <sub>4</sub>	mg/L	0,0248	0,0062	0,0062	0,0062	0	0
P	mg/L	0,0186	0,0124	0,0279	0,0434	0,1426	0,1426
Si	mg/L	30,5	24,1	26,6	26,9	31,4	31,4
DOC	mg/L	32	27	19	25	17	17
TIC	mg/L	37	38	19	25	24	24
N <sub>ges</sub>	mg/L	4,1	4,9	4,9	4,8	5,0	5,0
E <sub>254</sub>	1/m	112	101	78	125	77	77
$\varepsilon_{254}$	$\text{m}^2/\text{mol}$	41	45	50	59	51	51

Die Ergebnisse werden zur Beschaffenheitsmodellierung weitergenutzt.

### 6.5.3 Tiefenprofile der Beschaffenheit abseits vom Hauptstrom

Aus den Backgroundkonzentrationen der erst spät unter Infiltrateinfluss stehenden Messstellen lassen sich charakteristische Tiefenprofile konstruieren. Abb. 6-26 bestätigt, dass der Infiltrateinfluss über die Sulfid-schwefelkonzentration indiziert werden kann.

Abb. 6-26: Tiefenprofile des Sulfidschwefels ( $\pm$  Standardabweichung) der unbeeinflussten Messstellen MKP2, 4, 5 vor und nach erstem Infiltrateinfluss

Im oberen Reaktionsraum wird weniger Sulfid gebildet. Niedrige pH-Werte und erhöhte Aluminiumkonzentrationen charakterisieren diesen. Sulfat und Acidität (als negatives Neutralisationspotenzial) ändern sich im Tiefenprofil nur wenig (Abb. 6-27).

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

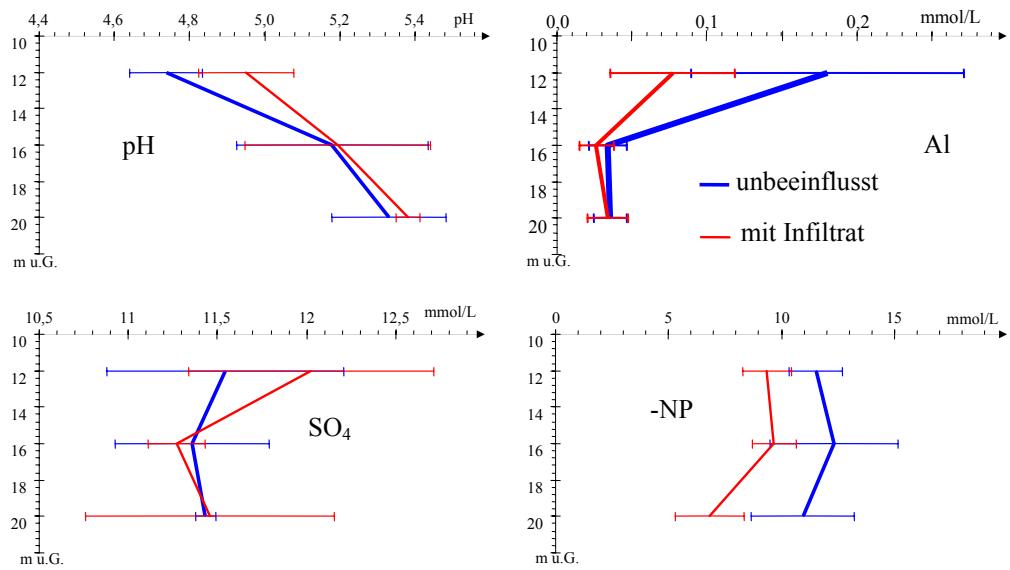


Abb. 6-27: Tiefenprofile von pH, Aluminium Sulfat und negatives Neutralisationspotenzial ( $\pm$  Standardabweichung) der unbeeinflussten Messstellen MKP2, 4, 5 vor und nach erstem Infiltrateinfluss

Der Infiltrateinfluss wirkt sich am stärksten auf die Aluminiumkonzentration aus. Die Konzentration organischer Stoffe als DOC und  $E_{254}$  sinkt mit zunehmender Tiefe.

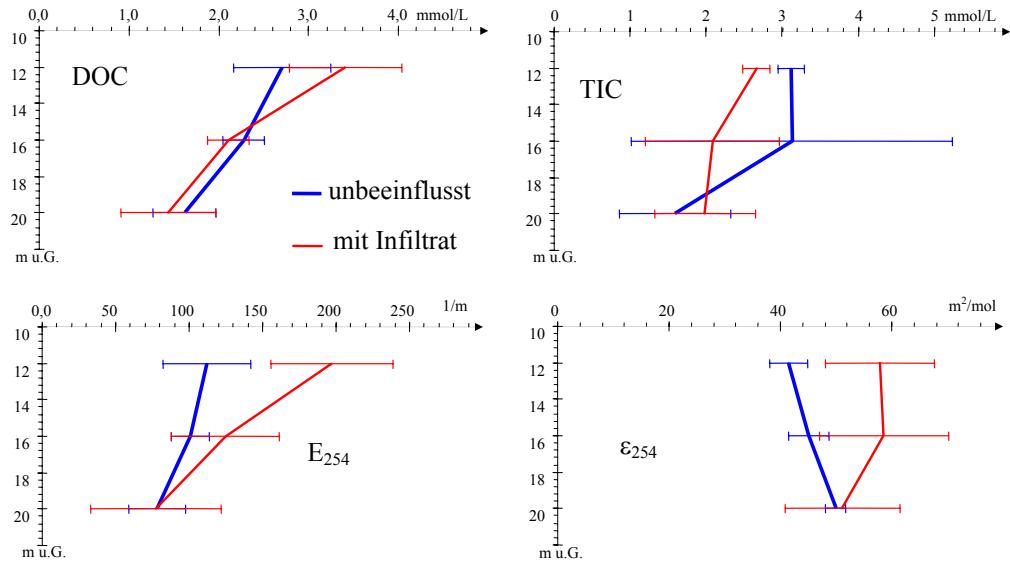


Abb. 6-28: Tiefenprofile des DOC und der UV-Absorption  $E_{254}$ , sowie  $\epsilon_{254}$

Unter Infiltrateinfluss steigen DOC und  $E_{254}$  im oberen Reaktionsraum. Dabei erhöht sich auch die Aromatizität der organischen Stoffe, was eher eine Mobilisierung von Huminstoffen als restliches Substrat als Ursache vermuten lässt (Abb. 6-28).

Abb. 6-29 zeigt die schematisierten Anfangszustände des Querprofiles (24.11.2008 nach ZwiB3 2009). In der Profilebene ist eine Beschaffenheitsverteilung zu erkennen. In Strömungsrichtung rechts (MKP5) liegt ein Wasserkörper mit höherer Acidität vor.

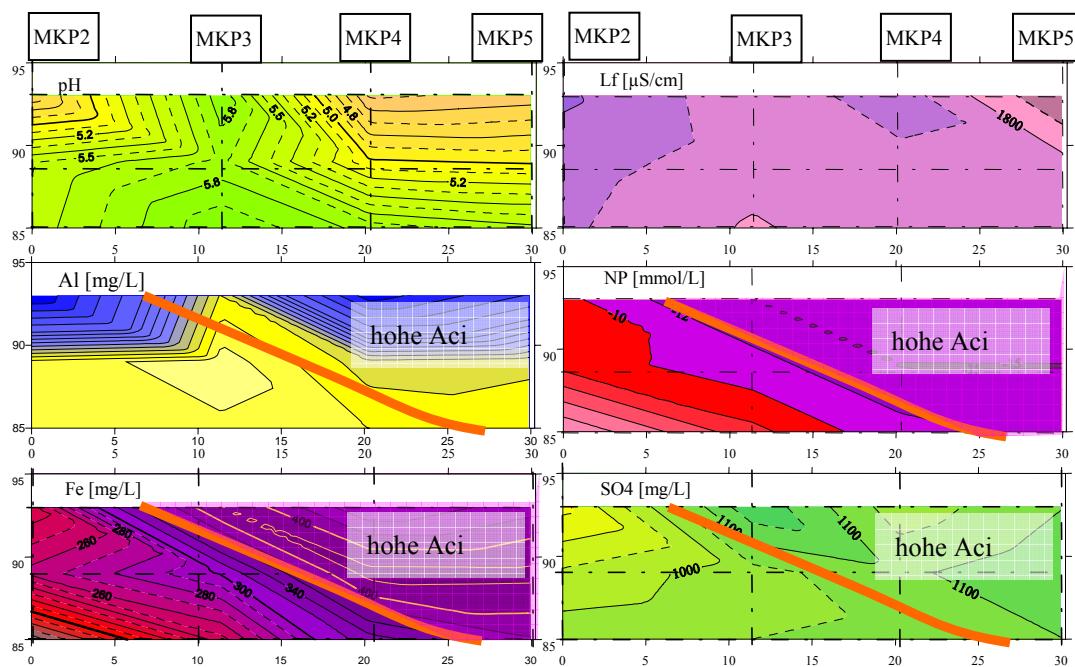


Abb. 6-29: Zusammenfassung der Beschaffenheiten in der Profilebene MKP2-MKP5 am Versuchsbeginn (24.11.2008)

Dieser fällt besonders durch höhere Eisenkonzentrationen und niedrigere Neutralisationspotenziale auf. Die pH-Werte, die Mineralisationen, als elektrische Leitfähigkeiten (Lf), die Redoxzustände ( $rH_2$ ) und auch die Sulfatkonzentrationen zeigen diese Unterschiede weniger deutlich. Der obere Bereich des MKP3 hat niedrigere Aluminiumkonzentrationen.

## 7 Hydrochemische Wirkungen des Sanierungsverfahrens

### 7.1 Stoffumsätze des Versuchsbetriebes

#### 7.1.1 Formulierung repräsentativer Szenarien

Die nicht entsprechend der Vorgaben vorgefundenen hydraulischen Randbedingungen bedingen einen vom Versuchskonzept abweichenden Betrieb der Versuchsanlagen. Dabei wurde das jeweilige Betriebsregime entsprechend der aktuellen Datenlage der Beschaffenheitsuntersuchungen festgelegt. Aus den sich daraus ableiteten Betriebsverläufen wurden nachträglich die Szenarien der Tab. 7-1 abgeleitet.

Die intermittierend eingetragenen Stoffe werden dabei auf die gesamten Szenarienzeiten aufgeteilt. Die aus dem Substrateintrag folgenden theoretischen stöchiometrischen Wirkungen enthält

Tab. 7-2.

Das Szenario 1 entspricht dem Gesamtversuch. Die stöchiometrischen Reagenziendosen zur Anhebung des Neutralisationspotenzials entsprechen den Zielvorstellungen. Die Einarbeitung mit zusätzlicher Methanolzugabe beschreibt Szenario 2. Der gesamte Einarbeitungsprozess reichte aber noch bis Pause4 (Szenario 3).

In

Tab. 7-2 ist auch die alternativ zur Eisensulfidfällung mögliche Sulfidschwefelbildung, sowie die Konzentrationserhöhung an gelöstem Kohlenstoff (DC) angegeben.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 7-1: Zusammenstellung von Zeitspannen und Reagenziedosen von Auswerteszenarien

Nr.	Phasen von bis		VTag von bis	Glyc	Mtnl	N mmol/L	P
1	Infilt1	Infilt9	0 714	2,26	0,33	0,092	0,008
2	Infilt1	Pause2	0 159	0,62	1,46	0,148	0,010
3	Infilt1	Pause4	0 271	1,50	0,86	0,212	0,014
4	Infilt1	Pause6	0 516	2,03	0,45	0,127	0,011
5	Infilt5	Infilt6	271 405	4,77	0	0,0609	0,0143
6	Infilt5	Pause6	271 516	2,61	0	0,033	0,008
7	Infilt7	Infilt9	516 714	2,89	0	0	0,000
<b>8</b>	<b>Infilt7</b>	<b>Pause8</b>	<b>516 697</b>	<b>2,77</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
9	Infilt9a	Panne	697 700	12,8	0	0	0
10	Panne	Panne	699 700	28,3	0	0	0

Tab. 7-2: Auswerteszenarien und stöchiometrische Maximalumsätze (s. Abb. 7-1)

Nr.	Phasen von bis		VTag von bis	Glyc	Mtnl	ΔFe	ΔNP	ΔH <sub>2</sub> S-S		ΔDC	
						mmol/L	mmol/L	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L
1	Infilt1	Infilt9	0 714	2,26	0,33	4,21	8,42	3,38	108	7,11	85
2	Infilt1	Pause2	0 159	0,62	1,46	2,19	4,38	1,76	56	3,33	40
3	Infilt1	Pause4	0 271	1,50	0,86	3,27	6,54	2,63	84	5,35	64
4	Infilt1	Pause6	0 516	2,03	0,45	3,89	7,78	3,12	100	6,53	78
5	Infilt5	Infilt6	271 405	4,77	0	8,36	16,73	6,71	215	14,30	172
6	Infilt5	Pause6	271 516	2,61	0	4,57	9,15	3,67	118	7,82	94
7	<b>Infilt7</b>	<b>Infilt9</b>	<b>516 714</b>	<b>2,89</b>	<b>0</b>	<b>5,06</b>	<b>10,1</b>	<b>4,06</b>	<b>130</b>	<b>8,66</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Infilt7</b>	<b>Pause8</b>	<b>516 697</b>	<b>2,77</b>	<b>0</b>	<b>4,86</b>	<b>9,7</b>	<b>3,90</b>	<b>125</b>	<b>8,31</b>	<b>100</b>
9	Infilt9a	Panne	697 700	12,8	0	22,48	45,0	18,05	578	38,44	461
10	Panne	Panne	699 700	28,3	0	49,68	99,4	39,9	1276	85,0	1020

Die längere Phase Überdosierung (Infilt5+6) charakterisieren Szenario 5, bzw. Szenario 6 mit anschließender langer Pause6. Dabei liegt der mittlere Substrateintrag wieder im Zielbereich. Deren Ergebnisse zeigen, dass die Infiltrations- und Pausenzeiten zu lang waren. Von der Bilanzierung des Szenarios 4, das Einarbeitung, Hochdosierung und lange Pause umfasst, sind wenig verwertbare Ergebnisse zu erwarten.

Ab Infilt7 (Szenario 8) wurden Infiltrations- und Pausenphasen verkürzt, wobei während der Infiltrationsphasen die Substratdosis auch für Pausen appliziert wurde. Die Mikrobiologie im Untergrundreaktor war ab Infilt7 eingearbeitet und die Einflüsse von Infilt6+7 waren weitgehend abgeströmt; beste Voraussetzungen für den Regelbetrieb.

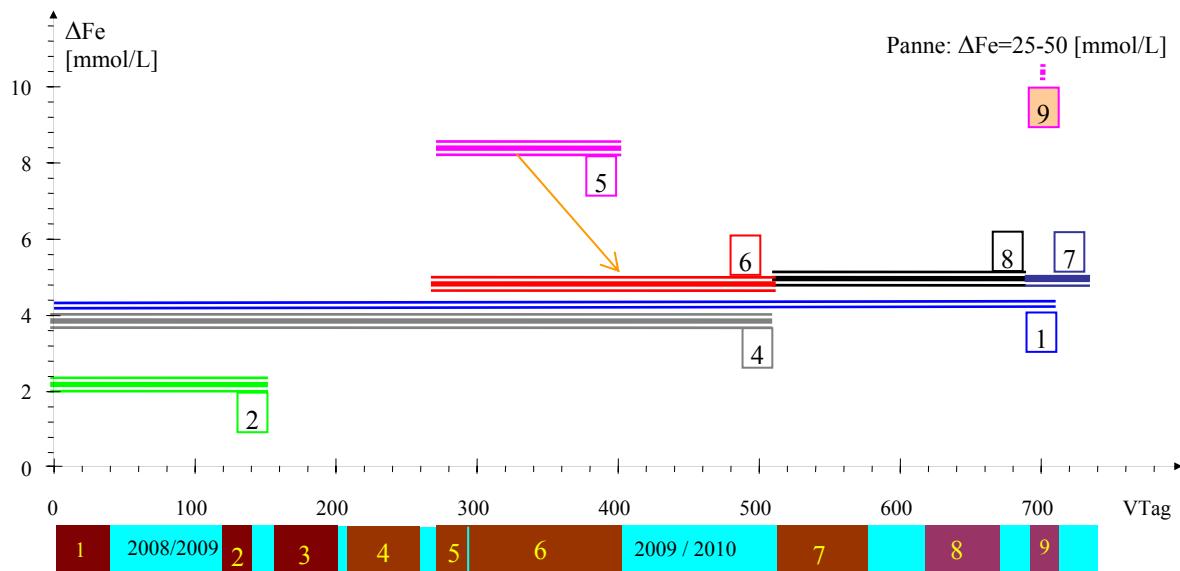


Abb. 7-1: Stöchiometrische (theoretische) Eisensulfidfällung ausgewählter Versuchsszenarien.

Szenario 7 ist auf Infilt9 erweitert. Wie

Tab. 7-2 zeigt, unterscheiden sich die Substratzugaben beider Szenarien kaum. Szenario 7 und 8 bilden den durchgeführten Regelbetrieb und werden zur Bilanzierung herangezogen. Die Dosierpanne (Szenarien 9 und 10) werden als Extrem situation ausgewertet. Die Szenarien 9 und 10 unterscheiden sich nur durch den unterschiedlichen Bezugszeitraum.

### 7.1.2 Stoffumsätze im Regelbetrieb (Szenarien 7 und 8)

Die Behandlungswirkung an den Messstellen wird aus den Differenzen der mittleren Konzentrationen, die den Szenarien 7 und 8 zuzuordnen sind, und den Brunnenkonzentrationen berechnet (Tab. 7-3 und Tab. 7-5).

Diese werden mit den Erwartungswirkungen der

Tab. 7-2 verglichen.

Tab. 7-3: Differenzen zum Brunnen im unteren Reaktionsbereich [mmol/L] im Vergleich zu

Tab. 7-2

	Tab. 7-2	MKP1-2	MKP3-2	MKP6-2	MKP7-2	MKP1-3	MKP3-3	MKP6-3	MKP7-3
VTag		550 - 720	566 - 747	621 - 739	621 - 739	550 - 725	747 - 566	649 - 739	649 - 739
DC	8,5	6,5	3,6	7,3	6,6	6,2	3,6	4,0	4,7
PQ <sup>1)</sup>	2	2,00	6,66	1,44	1,59	1,70	2,26	3,16	2,08
K <sub>S4,3</sub>		2,32	0,42	0,80	0,46	2,49	1,47	1,03	1,04
-NP	10	-8,06	-5,27	-6,78	-6,02	-7,30	-6,50	-7,21	-6,51
Fe	5	-2,90	-2,49	-3,01	-2,82	-2,42	-2,56	-3,15	-2,81
SO <sub>4</sub>	5	-4,0	-0,8	-4,7	-3,8	-4,3	-2,9	-2,3	-3,1
DOC		0,42	0,35	0,47	0,26	0,01	-0,34	-0,25	-0,31
TIC		6,11	3,28	6,80	6,31	6,18	3,97	4,26	5,06
E <sub>254</sub> <sup>2)</sup>		-8	-5	-11	-15	-9	-6	-32	-30

<sup>1)</sup> [1] <sup>2)</sup> [1/m]

Das eingetragene Substrat wird zu 50-70 % als gelöster Kohlenstoff wieder gefunden. Die DOC-Differenzen um Null deuten auf einen nahezu vollständigen Umsatz zu anorganischem Kohlenstoff. Im unteren Reaktionsbereich scheint mehr Substrat umgesetzt worden zu sein. Die Sulfidschwefelbildung

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

und Methanbildung sind im Verhältnis zur Substrat- und Sulfatbilanz vernachlässigbar klein. Die gebildete Sulfidschwefelkonzentration ist allerdings als unerwünschtes Nebenprodukt zu bewerten.

Das Verhältnis zwischen Neutralisationspotenzialerhöhung und Sulfatumsatz (PQ) liegt um 2.

Nach Mittelung der Differenzen über die Reaktionsbereiche werden die Ergebnisse noch deutlicher (Tab. 7-4).

Tab. 7-4: Mittelwerte der Umsätze von Substrat, Sulfat und Neutralisationspotenzial

Reaktionsbereich	$\Delta DC$	$\Delta NP$	$\Delta Fe$	$\Delta SO_4$	PQ	$\Delta NP/\Delta DC$	$\Delta Fe/\Delta DC$	$\Delta SO_4/\Delta DC$
x-2	6,0	6,5	-2,8	-3,3	2,0	1,09	-0,47	-0,56
x-3	4,6	6,9	-2,7	-3,1	2,2	1,48	-0,59	-0,68
Theorie					2,0 Gl.(2-3)		0,58 Gl.(2-17)	0,58

Die in Tab. 7-4 zusammengefassten Ergebnisse liegen nahe den theoretischen Erwartungen. Verdünnungs- und Mischungseffekte konnten in den Erwartungswerten der

Tab. 7-2 nicht berücksichtigt werden. Im Verhältnis zur Kohlenstofferhöhung kann von einem nahezu vollständigen Umsatz des eingetragenen Substrates ausgegangen werden.

Für den oberen Reaktionsbereich lassen sich diese Zusammenhänge nicht erkennen (Tab. 7-5).

Tab. 7-5: Differenzen zum Brunnen und der Backgroundkonzentration im oberen Reaktionsbereich [mmol/L]

	MKP1-1 VTag 587 - 747	MKP3-1 backgr 566 - 747	MKP6-1 backgr 621 - 739	MKP7-1 621 - 739		
DC	5,1	-3,1	4,6	-3,1	10,4	11,4
PQ	-0,60	3,41	-1,87	1,44	0,34	0,76
$K_{S4,3}$	0,89	0,52	0,69	-0,96	1,65	1,86
-NP	0,61	-6,21	2,47	-3,06	-1,13	-2,86
Fe	0,73	-2,58	1,53	-2,01	0,21	-0,53
$SO_4$	-1,0	-1,8	-1,3	-2,1	-3,3	-3,7
DOC	2,40	-0,86	1,89	-1,07	3,63	4,44
TIC	2,71	-2,20	2,75	-2,06	6,72	6,95
$E_{254}^{*})$	144	3	239	46	364	431

<sup>\*)</sup> [1/m]

Weder im Vergleich mit dem Brunnenwasser noch mit der Backgroundkonzentration lassen sich im oberen Reaktionsbereich auswertbare Tendenzen erkennen.

## 7.2 Aciditätsstatistik

Das strömende Kippengrundwasser wird durch Pyritverwitterungsprodukte im Kippenmaterial und durch Grundwasserneubildung in seiner Beschaffenheit beeinflusst, was sich in einem linearen Zusammenhang Gl.(2-10) zwischen Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration äußert (Abb. 7-2).

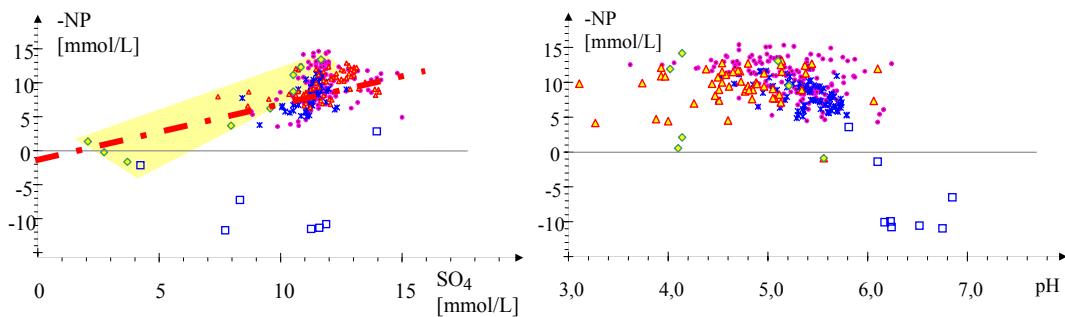


Abb. 7-2: Übersichtsdarstellung der Acidität (-NP) bezüglich der Sulfatkonzentration (links) und dem pH-Wert der Versuchsdaten.

Der regionaltypische Zusammenhang nach Gl.(2-10) und Tab. 7-6 ist in Abb. 7-2 (links) strichpunktiert eingezeichnet.

Tab. 7-6: Parameter für die linearen Regressionsgleichungen  $NP(SO_4)$  nach Gl.(2-10) am Versuchsstandort

AMD	A	B	$R^2$
Kippengrundwasser Skadodamm, Sulfatreduktionsversuche	1,17	-0,96	0,2753
ohne Brunnen	0,41	-0,92	0,2769

Die Beschaffenheit des Brunnens wurde durch den Versuchsbetrieb beeinflusst. Der Zusammenhang zwischen -NP und Sulfat ist wenig signifikant. Im Gegensatz zu SCHÖPKE et al. (2007) waren im Versuchsbetrieb die oberen, schwach belasteten Messstellen nicht von Interesse und wurden daher selten beprobt.

In ZwiB4 (2010) wurde über die Veränderung der Brunnenbeschaffenheit der Anteil von rückströmendem Infiltrat auf ca. 20 % geschätzt. Die detaillierte Neubewertung der Zustromverhältnisse zeigte aber, dass aus den geringen Differenzen zwischen NP und Sulfat kein signifikantes Mischungsverhältnis zwischen Grundwasserzustrom und Rückfluss bestimmt werden kann. Lediglich der Zeitpunkt für das Eintreffen behandelten Wassers am Brunnen (VTag = 328 d) mit dem Wechsel der Zulaufbeschaffenheit von *ohne Infiltrat* zu *mit Infiltrat* (Tab. 5-3) wurde in Pkt. 5.4.3 belegt.

Der theoretische Zusammenhang zwischen -NP und Sulfat wurde in Pkt. 7.1.2 für die Mittelwerte der Behandlungsdifferenzen wieder gefunden. Die Einzelwerte einer Messstelle in der -NP-SO<sub>4</sub>-Ebene (Abb. 7-3) ändern sich nicht entlang des Stöchiometrievektors  $PQ = 2$ , sondern beschreiben undefinierbare Schleifen. Das folgt aus den in Pkt. 6.4 für einzelne Parameter dokumentierten phasenverschobenen Konzentrationsverläufen.

In Abb. 7-3 ist der Versuchsstart jeweils durch einen Punkt und das Ende der Messungen mit einem Pfeil markiert.

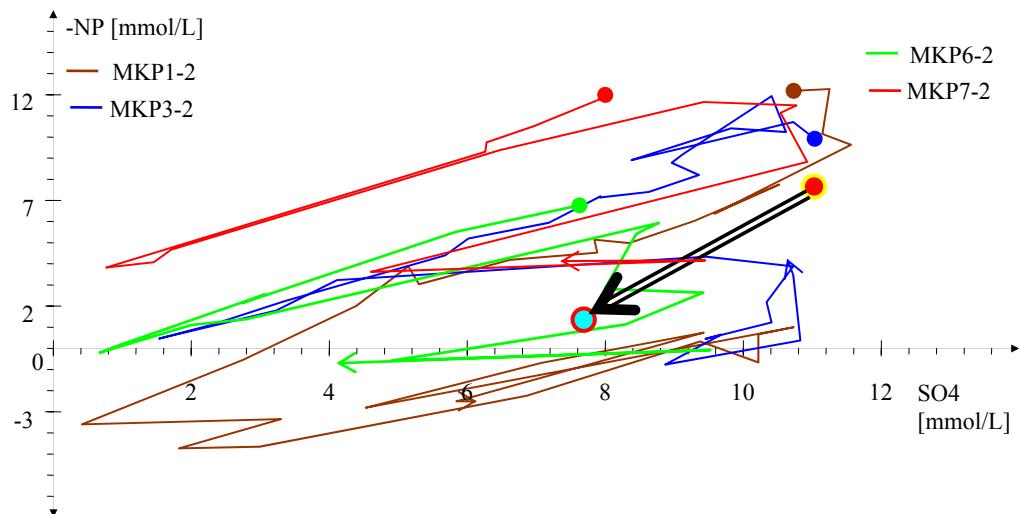


Abb. 7-3: Konzentrationsverläufe in der -NP-SO<sub>4</sub>-Ebene für MKPx-2 aus dem unteren Reaktionsbereich

Sulfat sinkt am Anfang schneller ab als die Acidität (-NP). Das entspricht der häufig beobachteten kürzeren Laufzeit des Sulfidsignals gegenüber dem Eisensignal (Abb. 6-7). Während der Überdosierung (Infilt5+6) und der Infiltrationspause (Pause6) verändern sich die Konzentrationen -NP und Sulfat asynchron.

Betrachtet man dagegen die integralen Veränderungen, z. B. über den Regelbetrieb ab Infilt7 (Pkt. 7.1.2), dann lässt sich die postulierte Stöchiometrie wieder finden. Diese ist in Abb. 7-3 als Vektor für den mittleren Reaktionsbereich des Regelbetriebes eingezeichnet. Als Vektorangriffspunkt wurden die mittleren Zulaufwerte (Brunnen mit Infiltrateinfluss nach Tab. 5-3) gewählt. Von dort aus verläuft der Reaktionsvektor nach den mittleren Differenzen entsprechend Tab. 7-4.

## 7.3 Veränderungen im organischen Stoffkomplex durch die Untergrundbehandlung

### 7.3.1 Wasserwerksrelevante Stoffe

Die Wasserwerksrelevanten Stoffe in Verbindung mit den fällbaren und aerob biologisch abbaubaren Stoffen wurden während der Nullbeprobung (Tab. 7-7), am Ende von Infilt6 (Tab. 7-8) und am Versuchsende (Infilt9, Tab. 7-9) untersucht. Bei letzterer wurden parallel dazu auch LC-OCD-Untersuchungen durchgeführt. Beim biochemischen Abbau (Pkt. 2.6.5.1) sinkt der pH-Wert soweit in den sauren Bereich ab, dass nach der chemischen Oxidation die meisten Proben neutralisiert werden mussten. Dadurch war die Messung des gesamten Sauerstoffbedarfs nicht mehr exakt möglich. Der Zeitpunkt für den Abschluss der biochemischen Sauerstoffzehrung ließ sich dagegen bestimmen.

Die Abbaudifferenz nach Pkt. 2.6.5.1 setzt sich aus den mit dem Eisen bei der Neutralisation ausgefällten und den biochemisch abgebauten organischen Stoffen zusammen. Dabei ist der gefällte Anteil höher als der biochemisch abgebauten Anteil.

$$\frac{\Delta \text{DOC}}{\Delta c_{\text{Fe}}} = \frac{\text{DOC}(\text{Abbaudifferenz})}{\Delta c_{\text{Fe}}(\text{Ausfällung})} \quad (7-1)$$

Das ermittelte  $\Delta \text{DOC}/\text{Eisen}$ -Verhältnis [mol/mol] lässt sich auch als Beladung des amorphen Eisenhydroxids mit organischen Stoffen interpretieren. Das Verhältnis nach Gl.(7-1) gibt aber nur das molare organische Kohlenstoff/Eisenverhältnis im Niederschlag an.

Die Untersuchungen zur Nullbeprobung werden der Zulaufbeschaffenheit zugeordnet.

Tab. 7-7: Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen der Nullbeprobung (Doppelbestimmungen)

Parameter	MLP2-1a	MLP2-1b	MLP2-2a	MLP2-2b
Datum	04.08.2008	04.08.2008	04.08.2008	04.08.2008
VTag	d	-94	-94	-94
DOC	mg/L	14,6	12,3	14,3
$E_{254}$	1/m	25	15	21
$\varepsilon_{254}$	$m^2/mol$	20	14	18
BSB (Fe, Mn, H <sub>2</sub> S)	mg/L O <sub>2</sub>	4,05	10,18	94,28
$\Delta DOC/\Delta Fe$	1	1,73	4,80	0,27
$\varepsilon_{254}$ (Abbaudifferenz)	$m^2/mol$	209	109	11

Die zweite Untersuchung erfolgte gegen Ende der Überdosierung während Infilt6.

Tab. 7-8: Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen Ende der Überdosierung Infilt6 (Doppelbestimmungen)

Parameter	Br (a)	(b)	MKP1-1a (b)	MKP1-2a (b)	MKP1-3a (b)
Datum	01.12.2009		15.12.2009	15.12.2009	15.12.2009
VTag	d	390	390	404	404
DOC	mg/L	12,1	11,9	36,1	35,2
$E_{254}$	1/m	30	28	154	166
$\varepsilon_{254}$	$m^2/mol$	30	29	51	57
BSB (Fe, Mn, H <sub>2</sub> S)	mg/L O <sub>2</sub>	70	70	71	73
$\Delta DOC/\Delta Fe$	1	0,21	0,22	0,76	0,80
$\varepsilon_{254}$	$m^2/mol$	251	248	96	85

Die Ergebnisse sind in Abb. 7-4 dargestellt. Die jeweiligen  $\varepsilon_{254}$  wurden dabei als Zahlenwerte eingetragen.

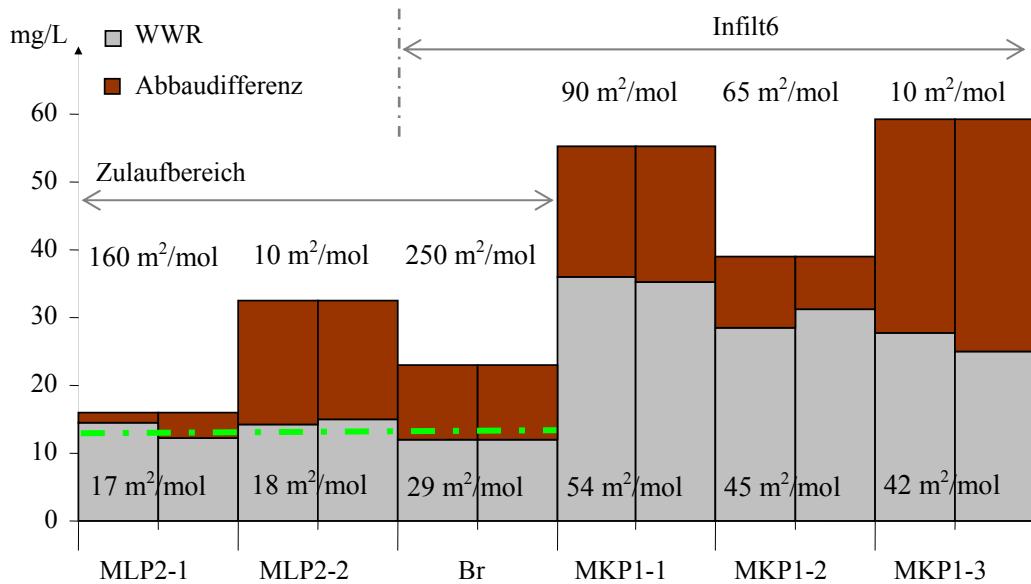


Abb. 7-4: DOC vor und nach der biochemischen Zehrung (Doppelbestimmungen)

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Die stöchiometrische Überdosierung während Infilt5 und Infilt6 hat wahrscheinlich zu der erhöhten Konzentration wasserwerksrelevanter Stoffe im Reaktionsraum gegenüber dem Zulaufbereich geführt. Die Aromatizitäten der Abbaudifferenzen lassen aber kein Restsubstrat als Ursache zu.

Die Ergebnisse am Ende des Versuchsbetriebes enthalten Tab. 7-9 und Tab. 7-10. Die Untersuchungen am MKP3 wurden gewählt, weil am Beprobungstag im unteren Reaktionsraum eine optimale Wirkung zu beobachten war und im oberen Reaktionsraum Eisen und DOC Spitzenwerte erreichten, sowie die sich kurz zuvor (VTag = 699 d) ereignete Dosierpanne noch keine Auswirkungen zeigte. Der AN2 dient als Referenz zum Zulauf.

Tab. 7-9: Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen im Ergebnis der Zehrungsversuche am Ende des Versuchsbetriebes

Parameter		AN2-2a	AN2-2b	MKP3-1a	MKP3-1b	MKP3-3a	MKP3-3b
Datum		07.10.2010		27.10.2010		27.10.2010	
VTag	d	700			720		
DOC	mg/L	9,6	10	8,2	7,2	12,2	11,6
$\epsilon_{254}$	1/m	83	94	18	15	37	38
$\epsilon_{254}$	$\text{m}^2/\text{mol}$	103	113	27	25	36	40
N	mg/L	4,7	4,6	4,3	4,3	1,9	1,7
filt	mg/L	3,8	4,3	4,2	4,2	1,8	1,8
BSB (Fe, Mn, $\text{H}_2\text{S}$ )	mg/L	40,2	40,2	34,3	34,3	3,4	3,4
$\Delta\text{DOC}/\Delta\text{Fe}$	1	0,29	0,29	0,69	0,71	1,19	1,40
$\epsilon_{254}$ (Abbaudiff.)	$\text{m}^2/\text{mol}$	32	24	102	100	120	99

Abb. 7-5 zeigt die DOC der Grundwasserproben vor und nach der Zehrung am Ende des Versuchsbetriebes. Der wasserwerksrelevante DOC liegt bei 10 bis 12 mg/L und ist bereits im Zulauf vorhanden (grüne strichpunktlierte Linie).

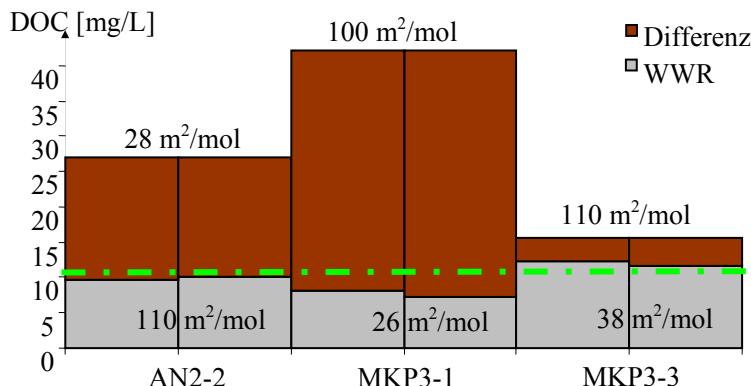


Abb. 7-5: DOC vor und nach der biochemischen Zehrung mit Angabe der  $\epsilon_{254}$  am Ende des Versuchsbetriebes (Infilt9, Doppelbestimmungen, nicht von der Dosierpanne beeinflusst)

Die anorganisch bedingte Sauerstoffzehrung sinkt von 40 mg/L im Anstrom auf 3,4 mg/L im behandelten Wasser des MKP3-3. Selbst im ungenügend wirksamen oberen Reaktionsraum liegt das Sauerstoffzehrungspotenzial noch unter dem des Anstromes.

### 7.3.2 Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes

#### 7.3.2.1 Untersuchte Proben

Die Organischen Stoffe wurden entsprechend der Forderung von Pkt.2.6.5 im Regelbetrieb des Untergrundreaktors entnommen und untersucht.

Es wurden drei Proben aus dem

- Anstrom (AN2-2)
- oberer Reaktionsraum
- mittlerer Reaktionsraum

untersucht.

Tab. 7-10: Proben zur Beurteilung der organischen Stoffe (LC-OCD und Zehrungsversuche)

Parameter	AN2-2	MKP3-1	MKP3-3
pH	1	4,66	5,54
LF	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1737	1439
Fe	$\text{mg}/\text{L}$	275	255
Sulfidschwefel	$\text{mg}/\text{L}$	0,04	0,74
DOC	$\text{mg}/\text{L}$	26,9	42,2
TIC	$\text{mg}/\text{L}$	31,2	38,2
N <sub>ges</sub>	$\text{mg}/\text{L}$	4,4	5,0
E <sub>254</sub>	$\text{m}^{-1}$	128	308
$\varepsilon_{254}$	$\text{m}^2/\text{mol}$	57	88
			55

### 7.3.2.2 Ergebnisse der Gelchromatografie

Die Proben wurden unbehandelt, mit unvermeidbarem Luftkontakt beim Abfüllen an das DOC-Labor Huber geschickt. Abb. 7-6 zeigt die Chromatogramme..

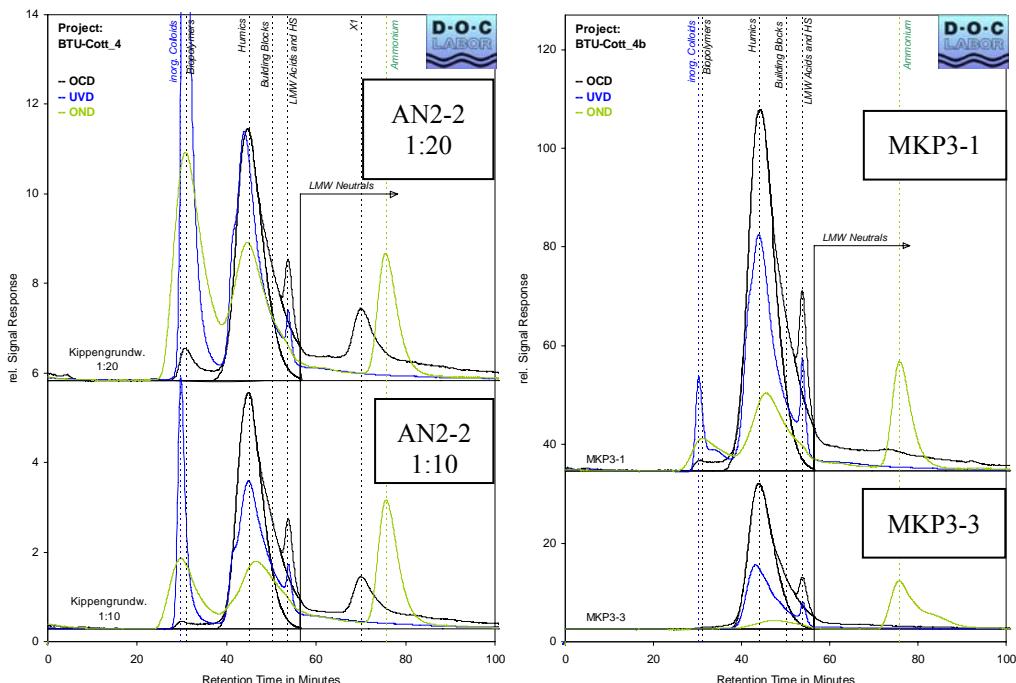


Abb. 7-6: LC-OCD Chromatogramme der drei Proben

Die Ergebnisauswertung erfolgt grafisch nach Pkt.2.6.5.2 in den Abb. 7-7 bis Abb. 7-9. Dabei wurden jeweils die Aromatizität ( $\varepsilon_{254}$ ) der

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

- Gesamtprobe als graue strichpunktlierte Linie, die der
  - wasserwerksrelevanten als grüne strichpunktlierte Linie, und die der
  - Abbaudifferenz als braune strichpunktlierte Linie
- eingezeichnet.

Die Probe AN2-2 wurde zweimal vermessen: 1:20 verdünnt, und 2h später 1:10 verdünnt. Die Ergebnisse waren nicht identisch und weisen auf dynamische Prozesse in Gegenwart von Luftsauerstoff hin.

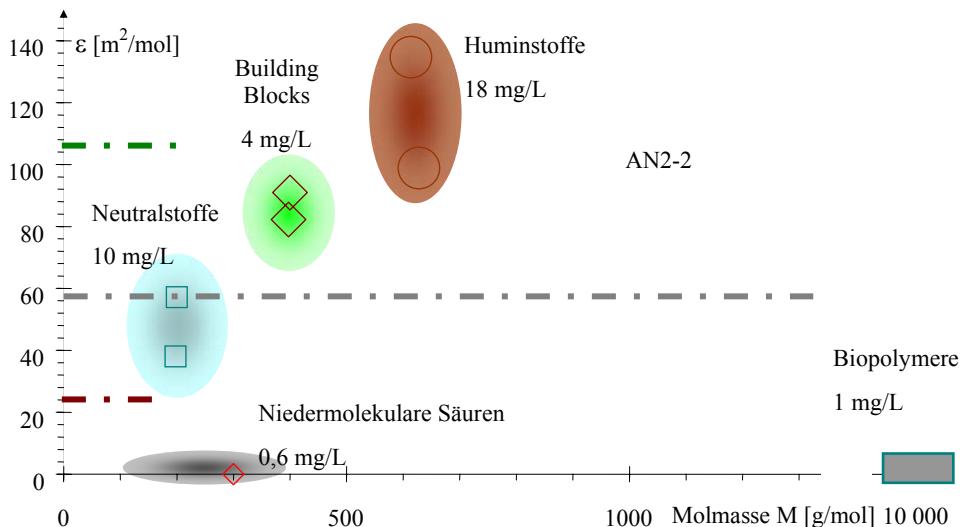


Abb. 7-7: Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Zulaufprobe AN2

Der gemessene TOC war etwa doppelt so hoch wie der der BTU. Eine Nachmessung der abgestandenen, durchoxidierten Probe stimmte mit dem ermittelten wasserwerksrelevanten DOC nach Tab. 7-9 wieder überein. Die Ergebnisse zeigen ein hochdynamisches Bild, das durch die 2 Proben nur in Form von „Schnapschüssen“ beschrieben werden kann. Der zu hohe Wert wurde wahrscheinlich durch nicht-chromatografierbaren kolloiden organischen Kohlenstoff verursacht, der sich auf dem Probentransport angereichert hat.

Den Hauptanteil an chromatografierbarem Material stellen die Huminstoffe mit ca. 20 mg/L C (wieder plausibel). Diese liegen nach Molekülgröße im Bereich pedogener Fulvinsäuren, sind aber bezüglich der Erfahrungen (Abb. 2-14) für Huminstoffe zu stark gefärbt. Als Ursache werden Eisen-Huminstoff-Assoziate (Bindungsform unklar) vermutet.

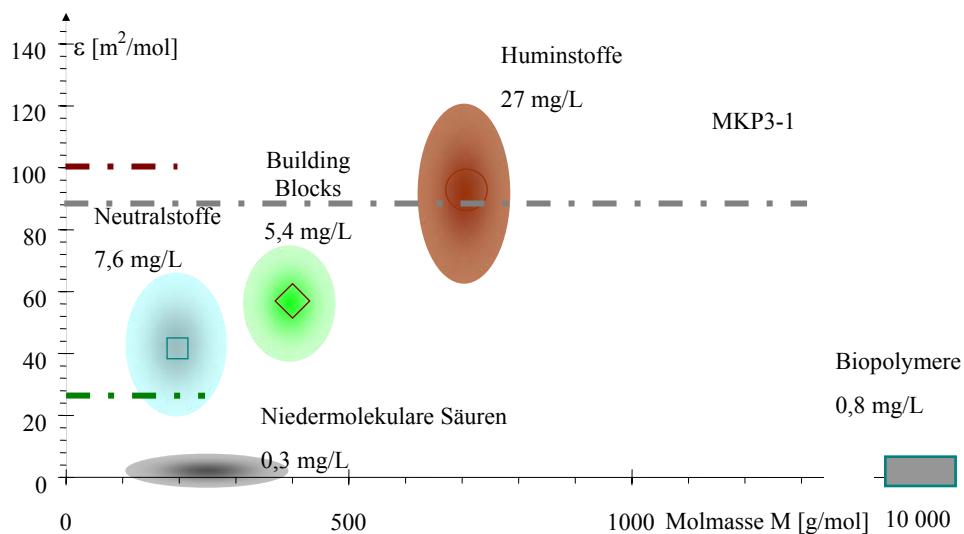


Abb. 7-8: Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Probe des oberen Reaktionsraumes MKP3-1

Infolge des mikrobiellen Abbaus durch Sulfatreduzierer ergibt sich eine deutliche Verringerung des DOC in der Probe MKP3-3.

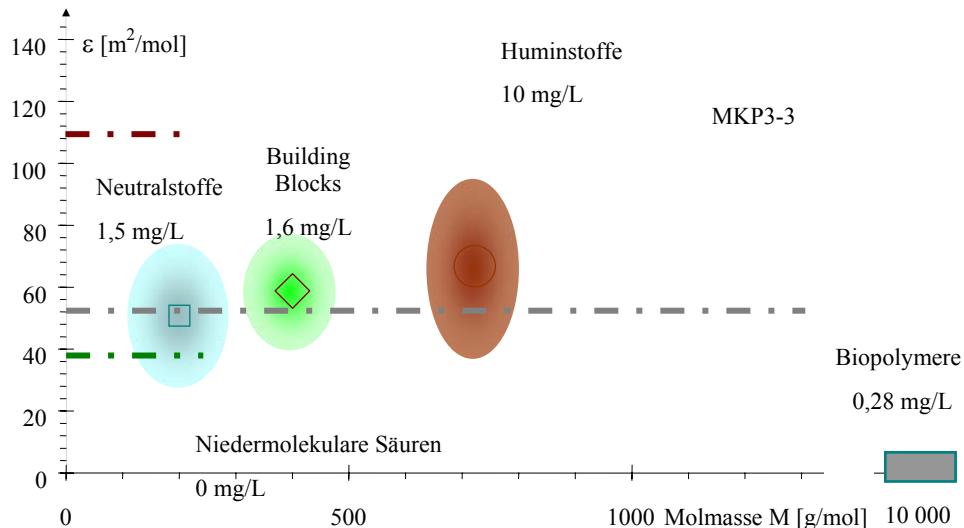


Abb. 7-9: Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Probe des unteren Reaktionsraumes MKP3-3

Alle chromatographischen Fraktionen wurden durch die Behandlung vermindert. Freie niedermolekulare Säuren (LMW Acids) wurden vollständig entfernt. Die verbliebenen Säuren können vollständig den (niedermolekularen) Huminstoffen zugeordnet werden. Die Ergebnisse bestätigen, dass ein weitergehender mikrobieller Abbau des organischen Stoffbestands kaum möglich ist.

### 7.3.2.3 Bindungsvermögen der organischen Stoffe an Eisenhydroxide

Die ungewöhnlich hohe Aromatizität der Huminstoffe bestätigt nur die in Abb. 2-14 dargestellte Wechselwirkung gelöster Huminstoffe mit denen des Porengels, die auch für das Untersuchungsgebiet nachgewiesen ist (Pkt. 4.3.2).

Abb. 7-10 Zeigt die Aromatizität der Abbaudifferenzen in Abhängigkeit von der Beladung des ausgefällten Eisenhydroxides. Dabei wird der biochemische Abbau weitgehend vernachlässigt.

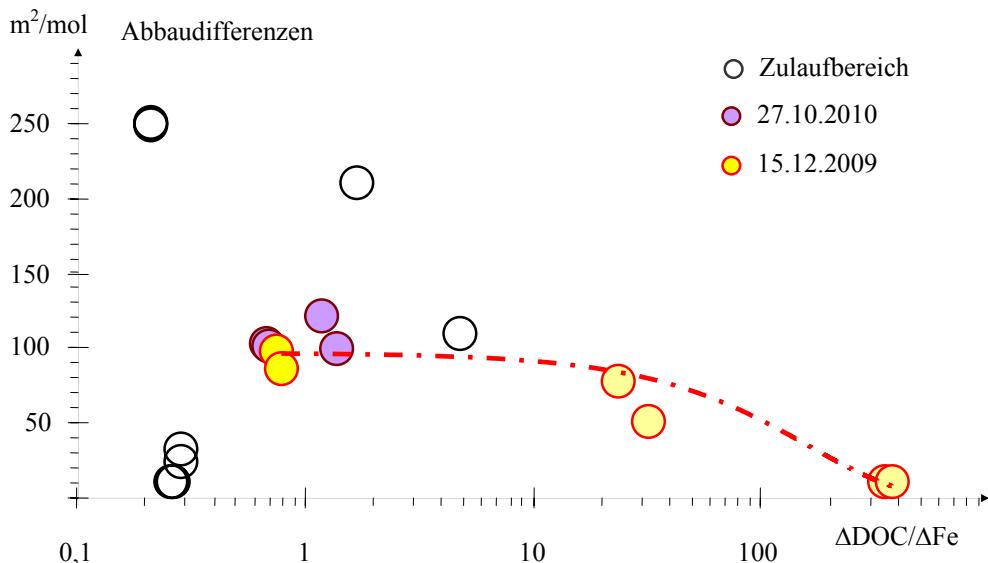


Abb. 7-10: Aromatizität der Abbaudifferenzen in Abhängigkeit vom  $\Delta\text{DOC}/\Delta\text{Fe}$ -Verhältnis mit der Trendlinie für den Reaktionsraum Gl.(7-4)

Die Proben aus dem Zulaufbereich sind sehr unterschiedlich, im Gegensatz zum Reaktionsraum. Für diese wurden drei Trendlinien Gl.(7-2) bis Gl. (7-4) zwischen dem gefällten  $\Delta\text{DOC}/\Delta\text{Eisen}$ -Verhältnis [mol/mol] und  $\varepsilon_{254}$  [ $\text{m}^2/\text{mol}$ ] bewertet.

$$\varepsilon_{254}(\text{Abbaudiff}) = 93,62 - 0,2311 \cdot \frac{\Delta\text{DOC}}{\Delta c_{\text{Fe}}} \quad R^2 = 0,8272 \quad (7-2)$$

$$\varepsilon_{254}(\text{Abbaudiff}) = 104,48 \cdot \left( \frac{\Delta\text{DOC}}{\Delta c_{\text{Fe}}} \right)^{-0,3379} \quad R^2 = 0,8457 \quad (7-3)$$

$$\varepsilon_{254}(\text{Abbaudiff}) = 93,681 \cdot \exp \left( -0,0061 \cdot \frac{\Delta\text{DOC}}{\Delta c_{\text{Fe}}} \right) \quad R^2 = 0,9666 \quad (7-4)$$

Alle drei Trendlinien belegen, dass Huminstoffe mit hoher Aromatizität bevorzugt an Eisenhydroxid adsorbiert werden. Die zunächst widersprüchlichen Aromatizitäten einzelner Ergebnisse aus den Reaktionsräumen lassen sich damit erklären.

Das maximale Bildungspotenzial von gelösten Eisen-Humin-Komplexen wird die über mittlere Molmasse von Säureäquivalenten nach Tab. 2-15 und dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) geschätzt:

$$c_{\text{HSt-COOH}} = \frac{\text{DOC}}{M_{\text{eq}}} = 0,01 \cdot \frac{\text{mmol}}{\text{mg C}} \cdot \text{DOC} \quad (7-5)$$

Die Konzentration natürlichen organischen Kohlenstoffs beträgt nach Tab. 6-7, Tab. 6-8 und Tab. 6-10 im oberen Reaktionsbereich nicht über 70 mg/L und sinkt bis in den unteren Bereich auf maximal 25 mg/L. Damit liegt die huminsäuregebundene Konzentration von Carboxylgruppen im Bereich von:

$$c_{\text{HSt-COOH}} = 0,7 \text{ mmol/L bis } 0,25 \text{ mmol/L}$$

Im gemessenen pH-Bereich kann davon weniger als die Hälfte bis pH = 4,3 mittitriert worden sein. Der  $K_{\text{S4,3}}$  wird durch die organische Grundlast kaum beeinflusst. Komplexbildend wirksam sind von diesen Carboxylgruppen wahrscheinlich weniger als 10 % (Verteilung der  $\log K$  nach Pkt.2.6.5.3). Die Konzentration komplex gebundenen Eisens ist damit maximal auf 4 mg/L beschränkt.

### 7.3.2.4 Auswertung von UV/VIS-Spektren

Die regelmäßig im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen UV/VIS-Spektren wurden nach SCHÖPKE (2007) in 5 Elementarbanden (Tab. 7-11) zerlegt.

Tab. 7-11: Beste Kombination von Elementarbanden zur Beschreibung aller UV/VIS-Spektren nach SCHÖPKE (2007)

Elementarbande	$\lambda_{\max}$ [nm]
B0	190
B1	225
B2	244
B3	278
B4	358

Abb. 7-11 zeigt vier Beispieldspektren. Dabei ist die Extinktion logarithmisch ab  $1 \text{ m}^{-1}$  als schwarze Linie aufgetragen. Das aus der Summe der angepassten farbigen Elementarbanden zusammengesetzte Spektrum ist rot eingezeichnet und verläuft meist nahe dem gemessenen Spektrum. Die Elementarbanden wurden nur für den Wellenlängenbereich bis 700 nm angepasst.

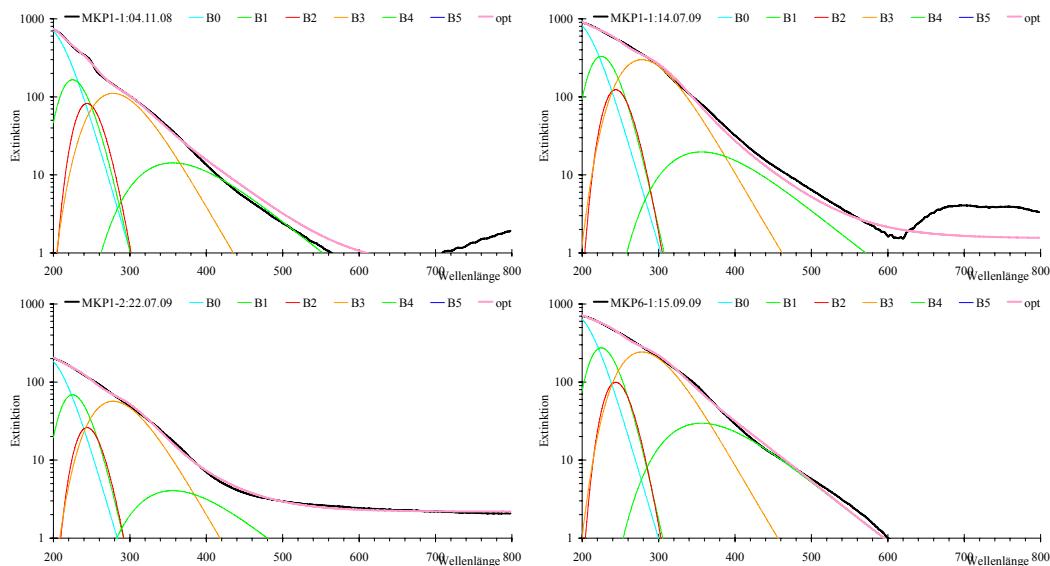


Abb. 7-11: Auswahl von UV/VIS-Spektren in halblogarithmischer Darstellung vom MKP1-1 (4.11.2008, 14.07.2009) und MKP1-2 vom 22.07.2009 sowie MKP6-1 15.09.2009

Die gelegentlich erscheinende schwache Bande im langwelligen Bereich wurde nicht beachtet. Es zeigte sich, dass bei stark gefärbten Proben die Nulllinie nicht immer erreicht wurde. Eine Restextinktion bis über  $E_{\min} = 10 \text{ m}^{-1}$  konnte verbleiben.

Folgerungen:

- Der Anteil der längerwelligen Elementarbande B4 ( $\lambda = 358$  nm) weist auf höhermolekulare Huminstoffe hin.
- Die Bandenzerlegung der Spektren brachte im Rahmen der Aufgabenstellung keine zusätzlichen Erkenntnisse.
- Absorptionsbanden von Polysulfiden nach Tab. 2-13 treten aus dem kontinuierlichen Verlauf nicht hervor.
- Bei der Wellenlänge  $\lambda = 485$  nm, dem Absorptionsmaximum des Eisen-Phenantrolin-Komplexes, wurden mitunter hohe Extinktionen gemessen. Diese können erhöhte Eisenkonzentrationen bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens vorgetäuscht haben.
- Ein quantitativer Zusammenhang, z. B. als Korrekturfaktor für die Eisen(II)bestimmung konnte nicht gefunden werden.

Eine vertiefende Auswertung ist in diesem Rahmen nicht erforderlich.

### 7.3.2.5 Übertragung der Aromatizität auf Pseudokomponenten der Aromatizität

Aus der Definition der Aromatizität  $\varepsilon_{254}$  nach Gl. (2-141) lässt sich der DOC in zwei Pseudokomponenten mit unterschiedlich definierten Aromatizitäten aufspalten.

Zum Einen wird Glycerin als Substrat ohne UV-Absorption zugeführt. In den LC-OCD-Untersuchungen (Pkt.7.3.2.2) wurden höhermolekulare Huminstoffe mit hoher Aromatizität nachgewiesen. Daraus lassen sich zwei Pseudokomponenten, eine für Aliphaten und Substratmetabolite (Aliph) und eine für Huminstoffe (HSt) ableiten.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{254}(\text{Aliph}) &= 0 \quad \text{m}^2/\text{mol} \\ \varepsilon_{254}(\text{HSt}) &= 110 \quad \text{m}^2/\text{mol}\end{aligned}$$

Die beiden Pseudokomponenten werden nach Gl. (7-6) und Gl. (7-7) berechnet.

$$\text{DOC}(\text{HSt}) = \frac{\varepsilon_{254}(\text{Aliph}) \cdot \text{DOC}}{\varepsilon_{254}(\text{HSt}) - \varepsilon_{254}(\text{Aliph})} \quad [\text{mmol/L}] \quad (7-6)$$

$$\text{DOC}(\text{Aliph}) = \text{DOC} - \text{DOC}(\text{HSt}) \quad [\text{mmol/L}] \quad (7-7)$$

Unter dieser starken Vereinfachung lassen sich gelegentlich negative Rechenwerte für niedrige Werte von Aliph nicht ganz vermeiden. Der Versuch, über die Spektrenauswertung noch eine weitere Pseudokomponente zu berechnen ist nicht gelungen.

Abb. 7-12 zeigt, dass vor allem im oberen Reaktionsbereich von MKP1 als Folge des Substratumsatzes Huminstoffe (HSt) gebildet werden.

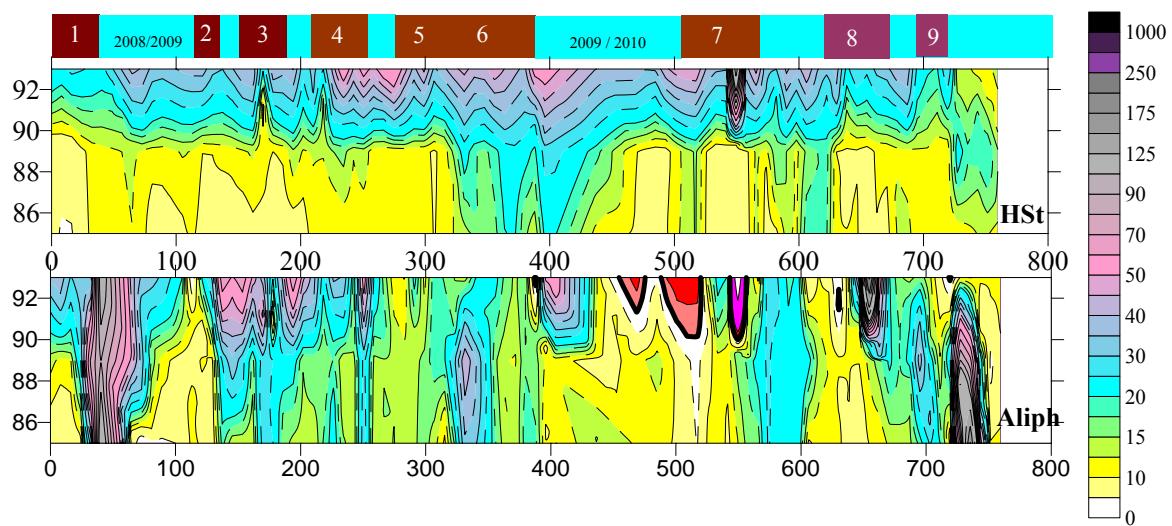


Abb. 7-12: Verläufe der DOC-Anteile [mg/L] HSt (oben) und Aliph (unten) am MKP1 (rote Flächen kennzeichnen sehr niedrige Werte mit rechnerisch  $DOC(Aliph) < 0$ )

Restsubstrat erscheint vorübergehend während der Infiltrationszyklen. In den Pausen sinkt die Konzentration von Aliph stark. Die Dosierpanne erscheint hauptsächlich als Aliph im unteren Reaktionsbereich.

Abb. 7-13 zeigt die Längsschnitte für den 26.05.2010, anknüpfend an Abb. 6-8 und Abb. 6-9.

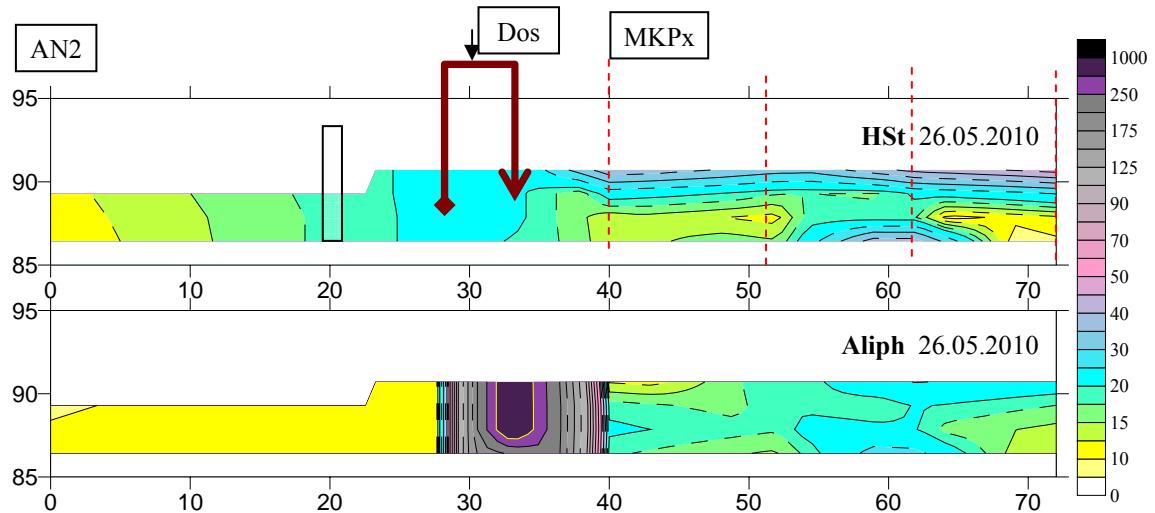


Abb. 7-13: Längsschnitt der beiden Pseudokomponenten HSt und Aliph für den 26.05.2010

Die Substratzugabe ist deutlich als Aliph zu erkennen. Der gesamte obere Bereich im Abstrom enthält erhöhte Huminstoffkonzentrationen. Die Begrenzung der mobilisierten Huminstoffe auf den oberen Reaktionsbereich im Abstrom zeigt Abb. 7-14 in Bezug auf Abb. 6-24.

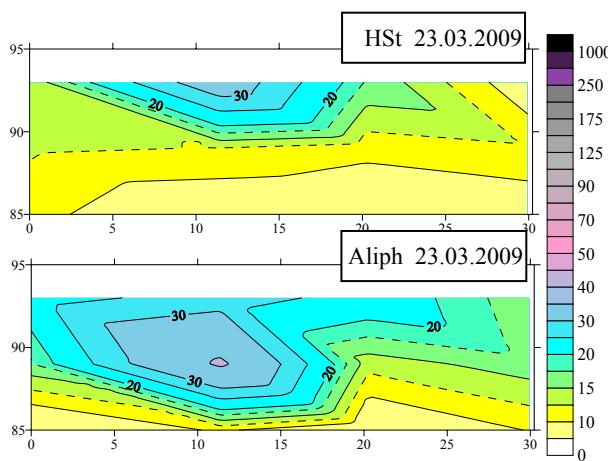


Abb. 7-14: Querprofile der Pseudokomponenten HSt und Aliph für den 23.03.2009 (Darstellung nach Abb. 3-15)

Um MKP3-2 liegt Restsubstrat das sich von der Huminwolke um MKP1-1 durch die Pseudokomponenten deutlich voneinander abgrenzen lässt.

### 7.3.3 Zusammenfassende Bewertung von organischer Grundlast und Metaboliten

Die Untersuchungen zum organischen Stoffkomplex lassen sich in nachfolgenden verfahrensrelevanten Thesen zusammenfassen:

- Das zugegebene Substrat wird vollständig umgesetzt.
- Die organische Grundlast des anströmenden Grundwasser besteht überwiegend aus Huminstoffen und ihrer niedermolekularen Vorstufen mit hoher Aromatizität.
- Im optimalen Versuchsbetrieb wird der Anteil von wasserwerksrelevantem DOC durch die Sanierungsreaktion nicht beeinflusst.
- Huminstoffe, speziell die mit hoher Aromatizität, werden reversibel an Eisen(hydroxid)phasen gebunden.
- Die Konzentration komplex gebundenen Eisens kann bei den gemessenen DOC maximal 4 mg/L betragen.
- Beim reduktiven Lösen von Eisenhydroxidphasen gelangen gebundene Huminstoffe mit hoher Aromatizität zusammen mit Eisen(II) in die Porenlösung des oberen Reaktionsraumes.
- Die erhöhte organische Belastung im oberen Reaktionsraum beschränkt sich auf den substratangereicherten Bereich und stellt eine Nebenwirkung des Verfahrens dar.
- Die LC-OCD-Untersuchungen bestätigen eine natürliche Herkunft dieser Stoffe, die im Abstrom kein erhöhtes Risiko darstellen.

Die Ergebnisse gehen in die Risikobewertung des abströmenden Wassers ein.

## 7.4 Eisensulfidfällung und gelöster Sulfidschwefel

### 7.4.1 Formulierung des $IP_{FeS}$ für die regionale Grundwasserbeschaffenheit

Entsprechend Pkt.2.7.4 ist Konzentrationsentwicklung des Reaktionsproduktes Sulfidschwefel näher zu untersuchen. Dabei steht die toxische Wirkung im Mittelpunkt, während die gemessenen Konzentrationen relativ kleine Anteile in der Schwefelbilanz bilden.

Der Einfluss von Polysulfiden nach Pkt. 2.6.3.2 wurde für die Datensätze von MKP1 und MKP3 geprüft. Für hohe Sulfidschwefelkonzentrationen berechnete sich deren Anteil auf maximal 2 %. Damit brauchen bekannte Polysulfide bei der Überprüfung der Sulfidsättigungen nicht berücksichtigt werden.

Mit den Daten der Tab. 5-4 ergibt sich für den Aktivitäts- und Komplexbildungsterm  $\lg f_{\text{corr}} = -0,42$  bis  $-0,47$ . Im Gleichgewicht bei 12°C berechnet sich für  $\text{IP}_{\text{FeS}}$  nach Gl.(2-113):

$$\text{IP}_{\text{FeS}}(\text{Phasengleichgewicht}) = -3,92 + 0,45 \approx -3,5 \quad (7-8)$$

Der Anteil des Eisendihydrogensulfidkomplexes beträgt ca. 50% (Abb. 5-20), was nach Gl.(7-11) berücksichtigt werden kann.

#### 7.4.2 Beobachtung von Eisensulfidübersättigungen

Bei den hohen gemessenen Sulfidschwefelkonzentrationen wurde meistens die Sättigung von Eisensulfiden überschritten.

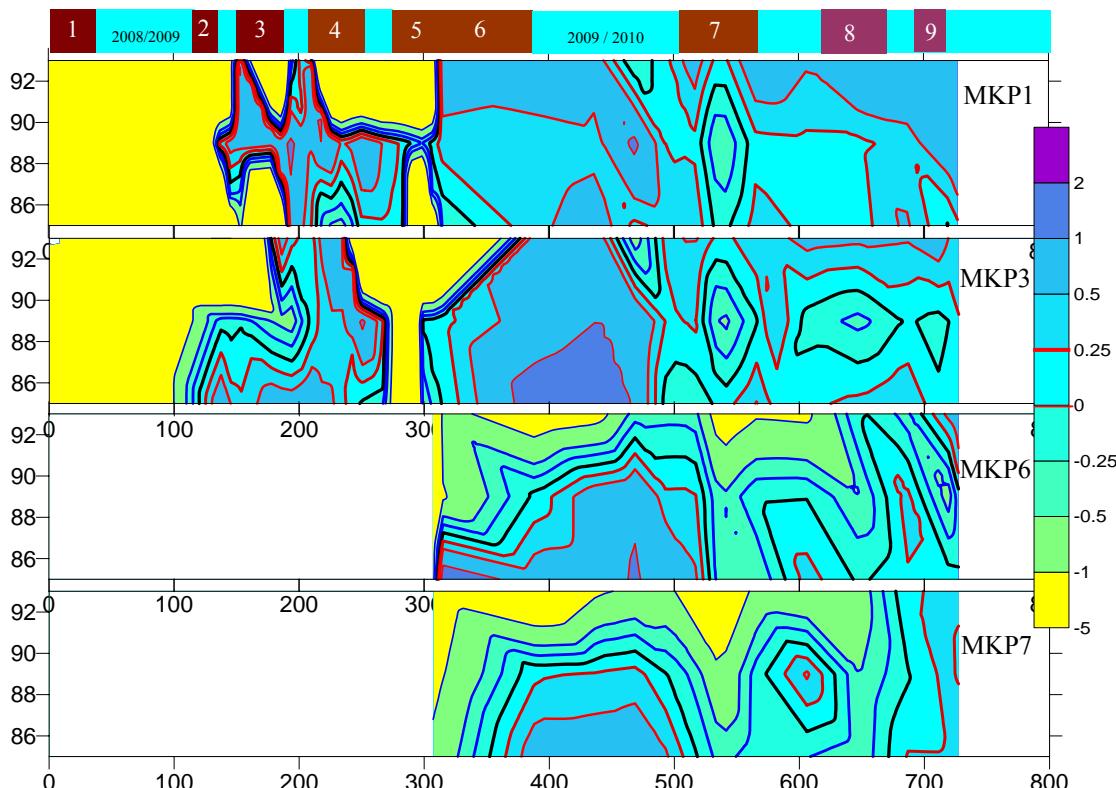


Abb. 7-15: Verläufe der Eisensulfidsättigung  $\text{SI}(\text{FeS}_{\text{ppt}})$  im Hauptstrom

Hohe Übersättigungen wurden auch im oberen Reaktionsraum mit vergleichsweise niedrigen Sulfidschwefelkonzentrationen beobachtet. Abb. 7-16 zeigt eine statistische Eisensulfidübersättigung im gesamten Datensatz bis zum 27.10.2010. Die Effekte der Dosierpanne wurden dabei nicht berücksichtigt.

Die relative Häufigkeitsverteilung (ohne Maßeinheit) und die Summenhäufigkeit [1] sind in Abhängigkeit vom  $\text{IP}_{\text{FeS}}$  [1] dargestellt.

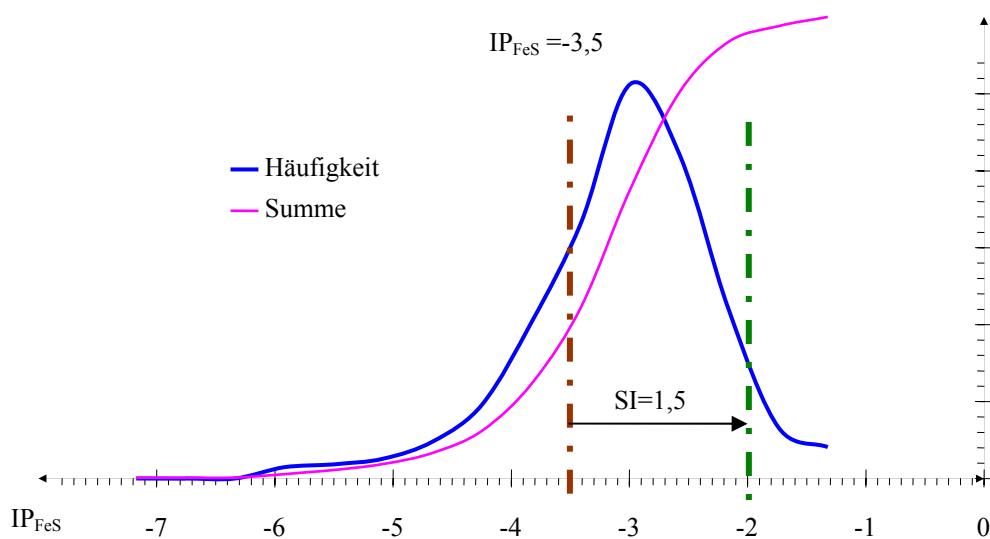


Abb. 7-16: Häufigkeitsverteilung der Daten bis zum 27.10.2010 (VTag=720)

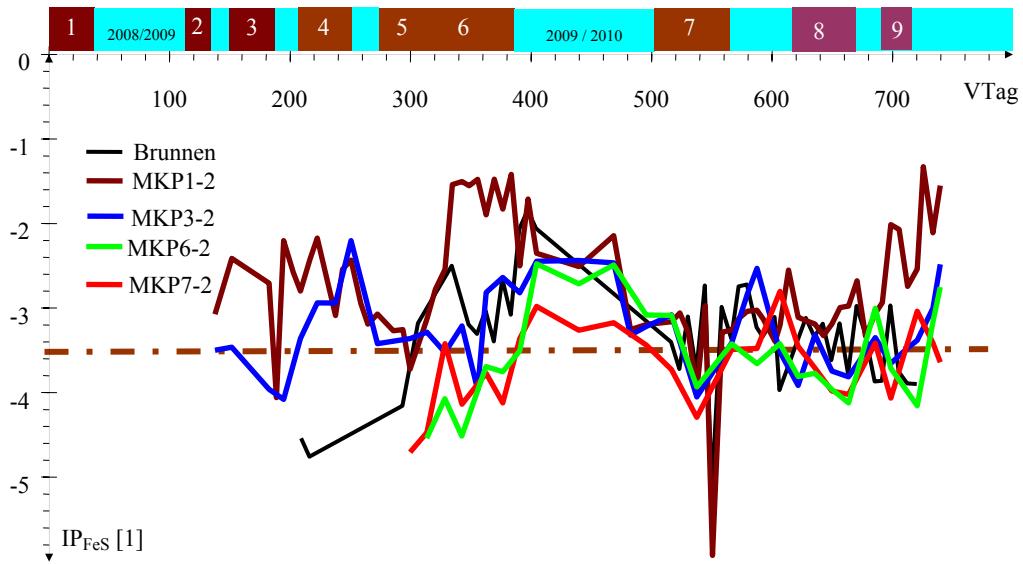
Übersättigungen kommen in naturnahen Systemen nur begrenzt vor. Die Verteilung sollte deshalb am Sättigungsgleichgewicht abbrechen. Eine *Abbruchkante* in der Häufigkeitsverteilung von Abb. 7-16 lässt sich jedoch nicht erkennen.

Die regionale thermodynamische Eisensulfidsättigung nach Gl.(7-8) mit

$$\text{o} \quad \text{IP}_{\text{FeS, Sättigung}} = -3,5$$

ist eingetragen. Die (scheinbaren) beobachteten Übersättigungen reichten bis über  $\text{SI} > 1,5$ .

Abb. 7-17 zeigt den Verlauf der gemessenen Ionenprodukte für den Brunnen und die Messstellen im mittleren Reaktionsbereich des Hauptstromes.

Abb. 7-17:  $\text{IP}_{\text{FeS}}$  im mittleren Reaktorbereich (MKPx-2)

Von Infilt7 bis Pause8 schwankte  $\text{IP}_{\text{FeS}}$  um den Sättigungswert und stieg erst während Infilt9 in die hohe Übersättigung. Die Dosierpanne ist wahrscheinlich nicht die alleinige Ursache.

In Abb. 7-18 sind Gruppen von Eisensulfidsättigungsindices in der Fe-S(2)-Ebene dargestellt. Auf der strichpunktuierten Linie liegen Eisen und Sulfid in äquimolaren Konzentrationen vor. Darüber liegt Sulfid

im Überschuss und darunter Eisen im Überschuss vor. Die im Sulfidüberschuss gemessenen hohen Übersättigungen stammen aus dem durch Überdosierung erzeugten Sulfidmaximum nach Infiltr5+6.

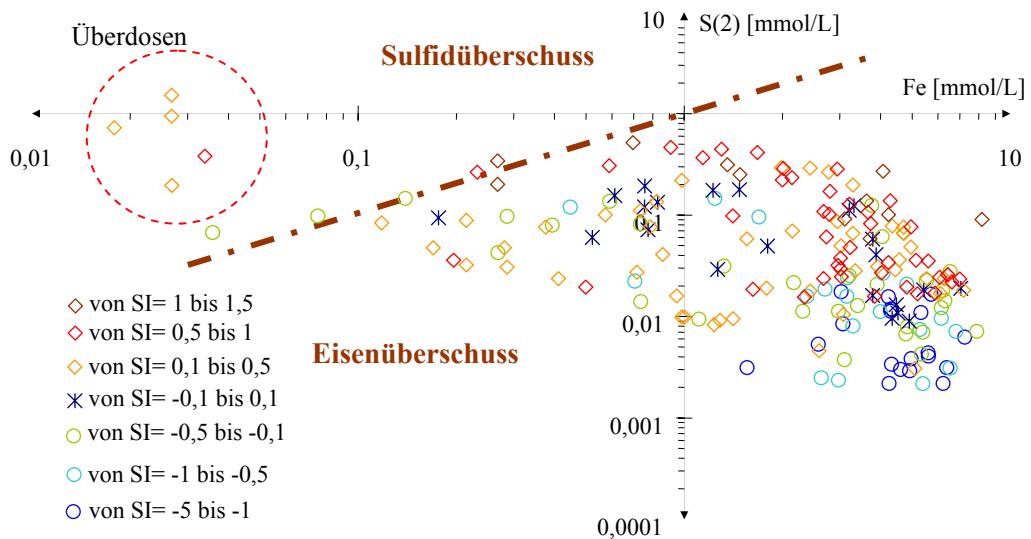


Abb. 7-18: Verteilung der Eisensulfidsättigungen in der Fe-S(2)-Ebene

Der Hauptteil der übersättigten, gesättigten und untersättigten Grundwässer liegen im Eisenüberschussbereich.

Allerdings könnte auch kolloidales Eisensulfid die Übersättigungen vortäuschen. Die geringe Eigenfärbung der Grundwässer lässt sich schwer von einer leichten Trübung durch Eisensulfidkolloide unterscheiden.

#### 7.4.3 Bewertung von Messunsicherheiten bei der Berechnung der Sulfidsättigungen

Über das totale Differenzial lassen sich die Einflüsse der Analysenfehler auf das berechnete Ionenprodukt, das der Sättigungsberechnung zugrunde liegt, einschätzen, Gl.(7-9) bis Gl.(7-11).

$$IP_{FeS} = \lg c_{Fe2} + pH + \lg c_{Sulfid-S} - \lg(1 + 10^{6,994-pH}) \approx -3,9 + 0,62 \quad (7-9)$$

$$\partial IP_{FeS} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{\partial c_{Fe2}}{c_{Fe2}} + \partial pH + \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{\partial c_{Sulfid-S}}{c_{Sulfid-S}} - \frac{1}{\ln 10} \cdot \left( \frac{-\ln 10 \cdot 10^{6,994-pH}}{(1 + 10^{6,994-pH})} \right) \partial pH \quad (7-10)$$

$$\partial SI = \partial IP_{FeS} = \frac{1}{\ln 10} \cdot \left( \frac{\partial c_{Fe2}}{c_{Fe2}} + \frac{\partial c_{Sulfid-S}}{c_{Sulfid-S}} \right) + \left( 1 - \frac{10^{6,994-pH}}{(1 + 10^{6,994-pH})} \right) \cdot \partial pH \quad (7-11)$$

Dabei gehen die relativen Fehler von Eisen und Sulfid und der absolute pH-Fehler mit ein. Setzt man in Gl.(7-11) Differenzen oder Streuungen für die Parameter ein, lässt sich ein Schwankungsbereich für den Sättigungsindex (Tab. 7-12) angeben.

Tab. 7-12: Berechnung der Abweichungen von der berechneten Eisensulfidsättigung nach Gl.(7-11)

Parameter	Analysenfehler	worst case	Modellabweichungen in Pkt.9.2.2		
pH	6,50	6,00	5,5	6,00	6,5
$\Delta pH$	$\pm 0,05$	$\pm 0,10$	-0,3	-0,30	-0,30
$\Delta Fe/Fe$	$\pm 0,10$	$\pm 0,25$	0	0	0
$\Delta S/S$	$\pm 0,10$	$\pm 0,25$	0	0	0
Abweichung $SI_{FeCO_3}$	$\pm 0,10$	$\pm 0,226$	-0,009	-0,028	0,073

Die Streubreite des Ionenproduktes in Abb. 7-16 lässt sich über Analysenfehler nicht erklären.

#### 7.4.4 Beobachtung von partikulärem Sulfidschwefel

Bei der Beprobung vom 09.11.2010 (VTag=733) traten nach der Infiltrationspanne im Oktober (Infilt9) sehr hohe Sulfidkonzentrationen am MKP1-2 und MKP1-3 auf. Bei den Probenahmen gab es Hinweise auf partikuläres Eisensulfid. Am MKP1-2 wurde bereits schwarz getrübtes Grundwasser gefördert. Die entnommene Probe des MKP1-3 dunkelte nach der Entnahme langsam nach. Die vor Ort konservierten Proben erfassten den gelösten und partikulären Anteil.

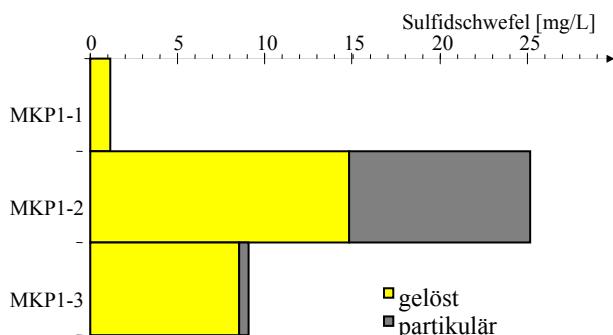


Abb. 7-19: Gelöster und partikulärer Sulfidschwefel

Bei der Filtration im Labor war mit Verlusten durch Ausgasung zu rechnen. Dennoch waren die filtrierten Proben noch eisensulfidübersättigt.

Tab. 7-13: Ionenprodukte der entnommenen und im Labor filtrierten Probe

	sofort	filtriert
MKP1-1	-2,71	
MKP1-2	-2,10	-2,33
MKP1-3	-2,75	-2,78

Die gemessenen Eisensulfidübersättigungen werden auf metastabile Zustände zurückgeführt. Diese treten aber erst bei sehr hohen Sulfidkonzentrationen auf.

#### 7.4.5 Partikel im geförderten Umwälzwasser

Bei großer Absenkung wird das Wasser im Brunnen belüftet, wonach gelöster Sulfidschwefel zu Schwefel oxidiert werden kann. Vor der Substrat- und Nährstoffzugabe wird das geförderte Brunnenwasser vor der Infiltration über einen Scheibenfilter geleitet. Dieser musste gelegentlich gereinigt werden. Der grauweiße Filterrückstand besteht aus mineralischem Material und Mikroorganismen (Abb. 7-20).

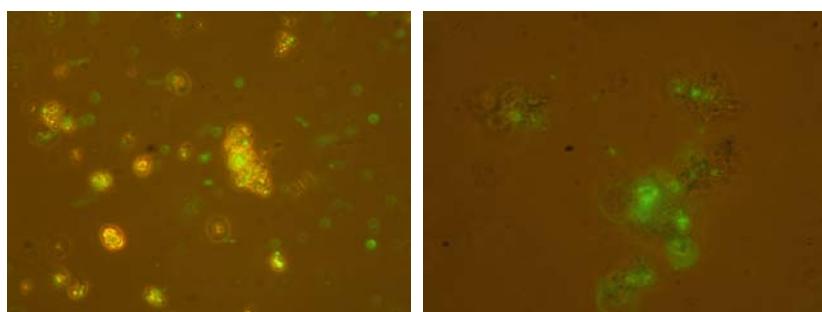


Abb. 7-20: Orientierende lichtmikroskopische Betrachtung der abfiltrierten Partikel aus dem Förderstrom (mineralische Partikel gelb, Biomasse grün)

Grün fluoreszieren in Abb. 7-20 lebende Organismen. Abb. 7-21 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des getrockneten Filterrückstands.

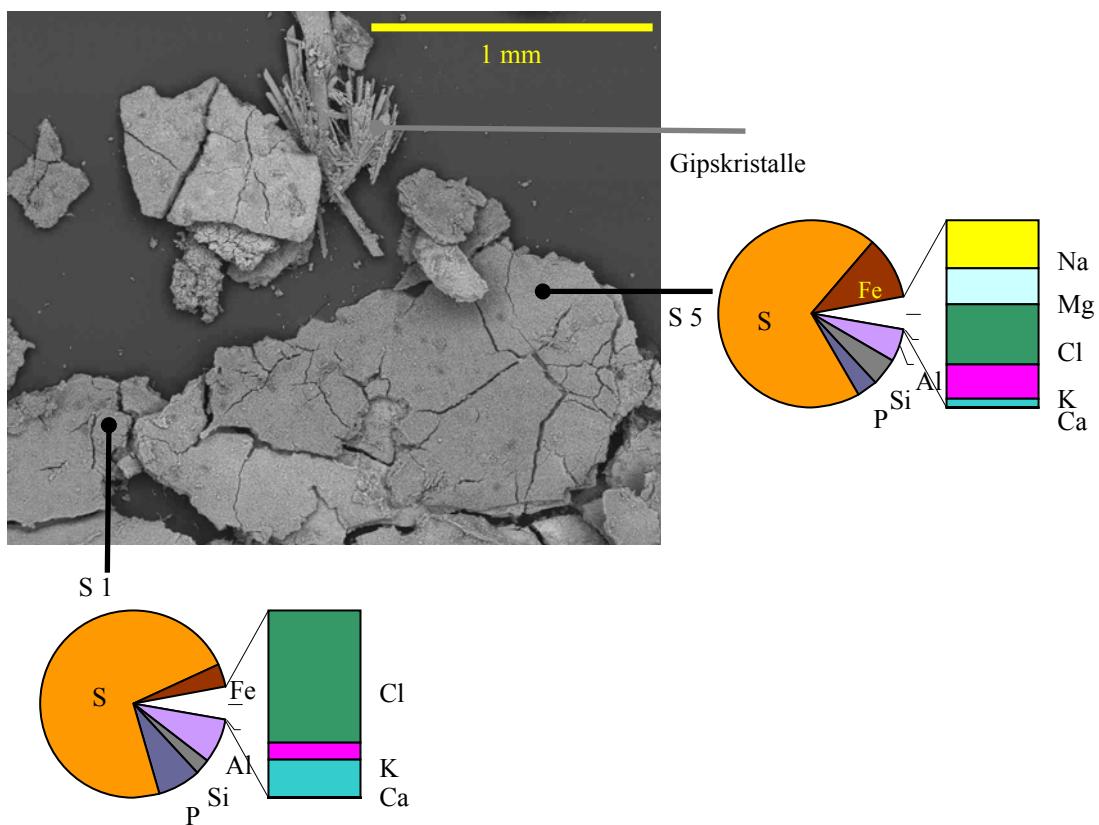


Abb. 7-21: Aus dem Förderstrom abfiltrierte Partikel mit Trockenrissen (September 2009)

Der anorganische Anteil besteht aus schwefelummantelten Tonmineralien, die Spuren der zugegebenen Stoffe K, Na, P enthalten. Die Gipskristalle in Abb. 7-21 wurden wahrscheinlich erst beim Trocknen aus der Lösung gefällt. Partikeltransport im Kippengrundwasserleiter ist nicht unbekannt (Pkt.4.3.2).

#### 7.4.6 Statistik des Auftretens hoher Sulfidschwefelkonzentrationen

Das Auftreten hoher Sulfidschwefelkonzentrationen an den Messstellen des Hauptstromes lässt sich statistisch bewerten. Tab. 7-14 enthält deren Überschreitungshäufigkeiten von Schwellwerten.

Tab. 7-14: Überschreitungshäufigkeiten der Sulfidschwefelkonzentrationen im Hauptstrom

Bez.	Anzahl	<0,01	>1	>2	>5	>10
MKP1-1	78	29,5	20,5	6,4	0,0	0,0
MKP1-2	85	7,1	69,4	50,6	25,9	20,0
MKP1-3	86	17,4	25,6	18,6	16,3	10,5
MKP3-1	45	33,3	6,7	0,0	0,0	0,0
MKP3-2	45	13,3	73,3	57,8	31,1	15,6
MKP3-3	45	8,9	42,2	31,1	11,1	6,7
MKP6-1	25	16,0	4,0	0,0	0,0	0,0
MKP6-2	25	4,0	84,0	76,0	32,0	8,0
MKP6-3	25	16,0	68,0	44,0	12,0	4,0
MKP7-1	25	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MKP7-2	25	0,0	80,0	76,0	12,0	0,0
MKP7-3	25	0,0	84,0	60,0	20,0	0,0

Für den stark betroffenen unteren Reaktionsbereich stellt Abb. 7-22 die Summenhäufigkeitskurven dar.

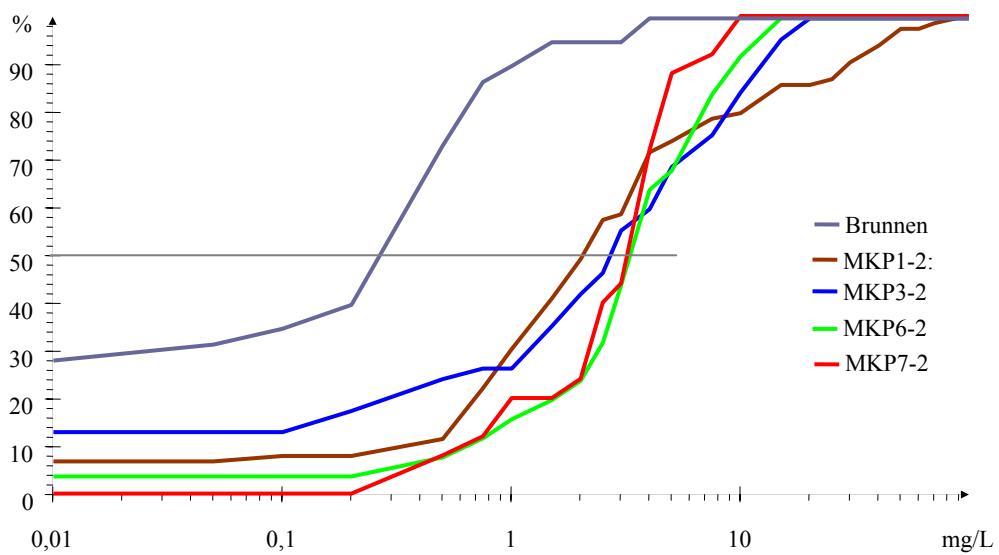


Abb. 7-22: Summenhäufigkeiten der Sulfidschwefelkonzentrationen im unteren Reaktionsbereich

Die erhöhten Sulfidschwefelkonzentrationen konzentrierten sich auf den unteren Reaktionsbereich.

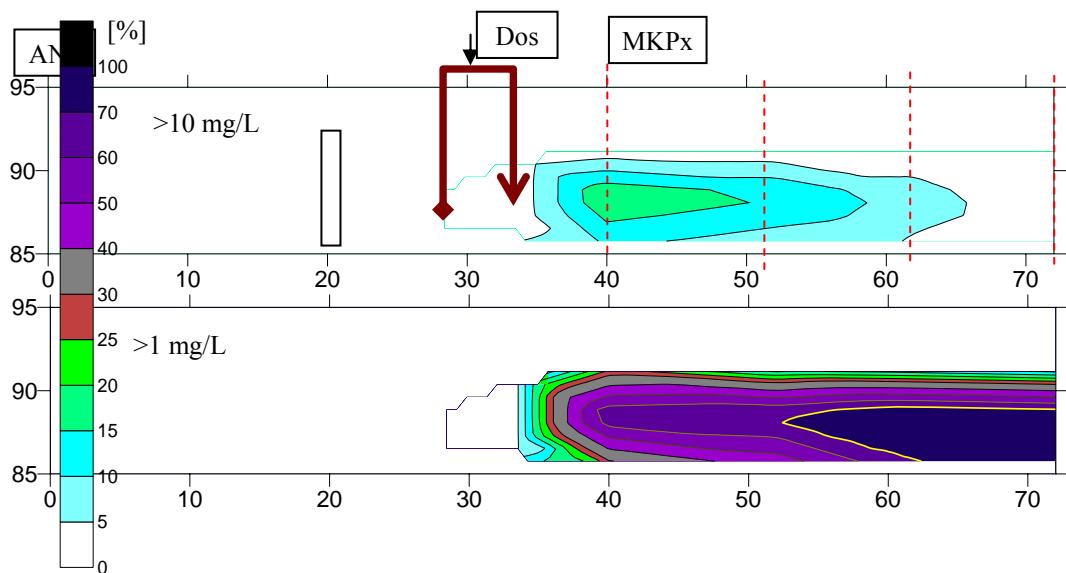


Abb. 7-23: Verteilung der Überschreitungszeiten [%] im Hauptstrom

Sulfidschwefelkonzentrationen über 10 mg/L traten hauptsächlich bis zum MKP3 auf. Nach dem MKP7 treten häufig nur noch Konzentrationen über 1 mg/L auf.

Statistische Zusammenhänge lassen sich nur schwer erkennen.

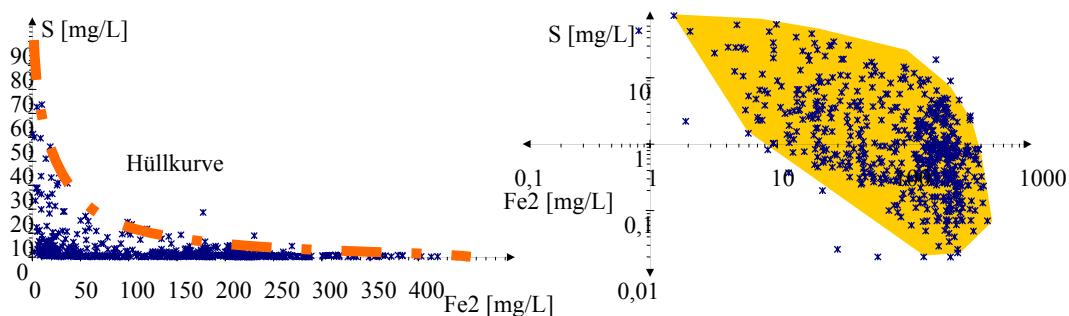


Abb. 7-24: Zusammenhang zwischen Sulfidschwefelkonzentration und Eisen(II)konzentration, links linear, rechts doppeltlogarithmisch

Abb. 7-24 zeigt, dass zwar hohe Sulfidschwefelkonzentrationen verstärkt bei niedrigen Eisenkonzentrationen auftreten, es aber praktisch unmöglich ist, für die Resteisenkonzentration einen Schwellwert anzugeben, bis zu dem tolerierbare Sulfidschwefelkonzentrationen auftreten.

## 8 Strömungsmodellierungen

### 8.1 Modellierungen mit Modflow

#### 8.1.1 Modellierungen von HOTH et al. (2010)

HOTH et al. (2010) modellierten mit Modflow die Grundwasserströmung in einem Gebiet zwischen dem Anstrompegel AN2 oberhalb der Dichtwände und der Messstelle P1.3 in abstromiger Richtung. Um den Brunnen wurde eine weitere Verfeinerung des Gitters vorgenommen, um eine möglichst genaue räumliche (und zeitliche) Abbildung der Grundwasserabsenkung um den Brunnen zu ermöglichen. Das Modell betrachtet einen maximal 22 m mächtigen Kippenkörper. Als untere Basis dient die Geschiebemergelschicht bei 83 m NN. Vertikal wurden vier Schichten, die die Filterbereiche von Messstellen, Injektionslanzen und des Brunnens abbildeten betrachtet.

Im Modell wurde ein  $k_f$ -Wert von  $8,78 \cdot 10^{-5}$  m/s genutzt. Zur Erzeugung einer  $k_f$ -Wertverteilung wurden alle Daten aus ZwiB3 (2009) in die Berechnung einbezogen.

Abb. 8-1 zeigt die Ergebnisse von zwei Modellszenarien.

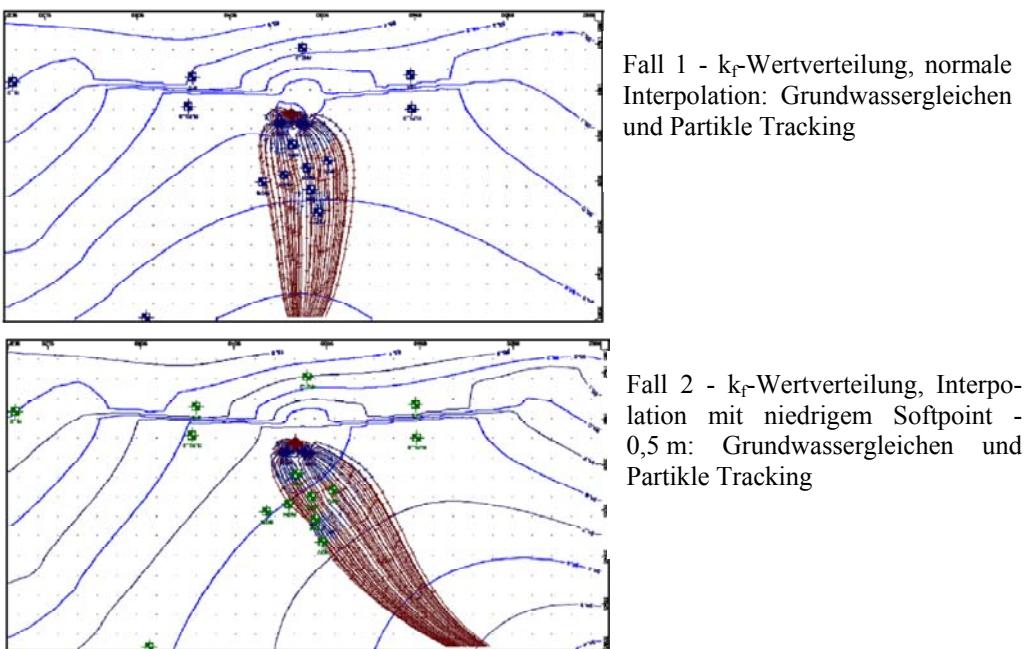


Abb. 8-1: Zwei Modellszenarien von HOTH et al. (2010)

Der Vergleich der gerechneten Modellvarianten ergab folgende Ergebnisse:

- Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Modellergebnisse von der Festpotenzial- Randbedingung. Die neu errichtete Messstelle P 3988 konnte dabei noch nicht berücksichtigt werden.
- Der zweite wichtige Faktor bei der Modellanpassung ist die Implementierung einer  $k_f$ -Wertverteilung, die im Gegensatz zum homogenen Fall einen Einfluss auf die berechneten Wasserstände hat. In diesem Fall zeigt sich auch eine Sensitivität des Modells gegenüber dem  $k_f$ -Wert der Dichtwand.
- Die Ergebnisse des Partikel-Trackings zeigen für die prinzipielle Abstromrichtung eine Abhängigkeit von der Festpotential-Randbedingung. Ein Vergleich der Partikel- Tracking-Fahne mit Konzentrationen oder eine Ableitung des Ausmaßes der Rückströmung zum Brunnen kann nicht erfolgen. Der Rückstrom zum Brunnen ist im Strömungsmodell nicht eindeutig quantifizierbar.

### 8.1.2 Modellierungen von WELTEN & WALKO (2010)

WELTEN & WALKO (2010) wählten einen Ausschnitt mit einer Breite von 300 m und einer Länge von 210 m. Die Länge ist bestimmt durch den See am unteren und einem Pegelpunkt am oberen Ende. Die Breite ist bedingt durch die Ausdehnung und Lage der reaktiven Wände. In dieser Abmessung ist eine Beeinflussung des Fliessverhaltens und der Fliessrichtung durch die Ränder (weitestgehend) ausgeschlossen. Die Zellen des Modells haben eine Größe von 5m x 5m. Im Zentrum des Modells (Gate, Brunnen und Lanzen) wurden die Zellen auf 1m x 1m verfeinert um genauere Berechnungen zu ermöglichen.

Das Modell ist vertikal in sieben Schichten eingeteilt, deren Ausdehnung von den Infiltrationstiefen der Lanzen abgeleitet ist. Diese Einteilung ist nötig um für die Analyse der Lanzen-Infiltratausbreitung Partikel in Höhe der Lanzenfilter platzieren zu können. Am mächtigsten ist als die unterste siebte Schicht die AFB-Kippe mit relativ geringen Durchlässigkeitswerten. Abb. 8-2 zeigt das Strömungsfeld eines modellierten Szenarios.

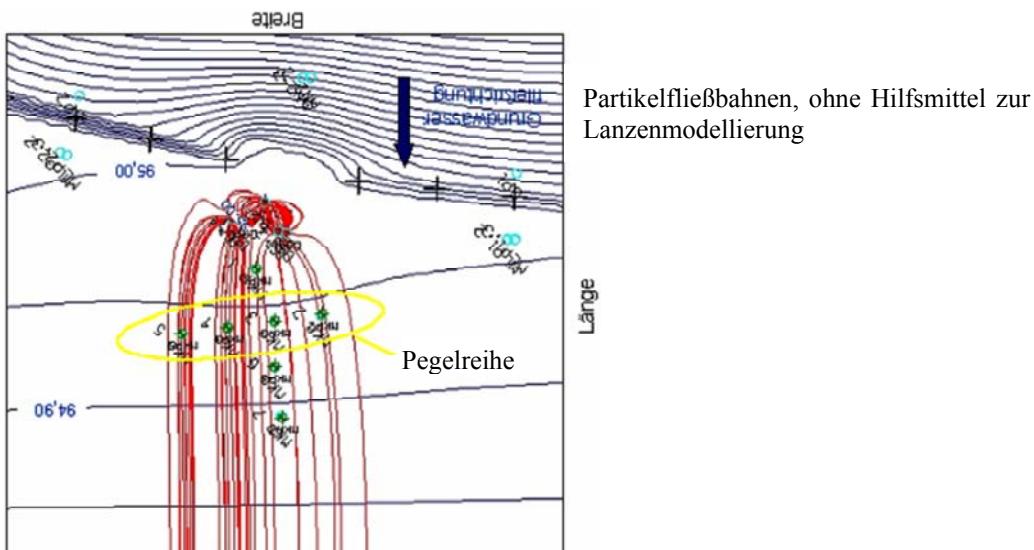


Abb. 8-2: Strömungsfeld eines modellierten Szenarios von WELTEN & WALKO (2010)

Nach Ansicht von WELTEN & WALKO (2010) stellt die Darstellung der Lanzen das größte Problem der Modellierung dar. Es funktioniert nicht, die Lanzen durch einen Infiltrationsbrunnen darzustellen (im Widerspruch zu Pkt.3.3.4 und Pkt.3.3.5). Modellierte Brunnen zeigten ein deutlich abweichendes Infiltrations- und Aufhöhungsverhalten von Infiltrationslanzen, was sich auf die Ausbreitung eines infiltrierten Stoffes auswirkt.

Großen Einfluss auf die Modellierung hat die Breite des Modells. Dadurch, dass die seitlichen Ränder automatisch undurchlässig sind und keinen Zu- oder Abfluss über diese Ränder zulassen, kommt es bei zu geringer Breite zu einem Aufstau. Insbesondere hinter den reaktiven Wänden erhält man überhöhte Wasserstände, die ein Anpassen der  $k_f$ -Werte notwendig machen. Daher konnte nicht wie anfänglich geplant ein Gebietsausschnitt unmittelbar um das Gate mit nur der halben Länge der Wände betrachtet werden (100 x 100 m). Auch eine Breite von 200 m war noch nicht ausreichend. Das Modellgebiet musste auf 300 x 210 m vergrößert werden, wodurch erstens der Tagebausee Skado als Randbedingung mit einbezogen und zweitens der Einfluss der undurchlässigen Seitenränder als nicht mehr relevant angesehen werden konnte.

## 8.2 Vereinfachte Modellierung mit EXCEL

### 8.2.1 Modellansatz

Das für die Versuchsplanung (Pkt. 3.2) eingesetzte einfache zweidimensionale Strömungsmodell wurde in ZwiB2 (2008) weiter entwickelt und mit ZwiB4 (2010) auf das relativ stabile Strömungsfeld während der Versuchphasen Infilt5 bis Infilt8 (Abb. 5-4) angewandt. Dabei flossen auch die bis dahin vorliegenden Beschaffenheitsuntersuchungen mit ein.

Der modellierte Bereich erfasst den Grundwasserleiter zwischen der halben Wand 1 (GP1, MLP1) und der halben Wand 2 (GP2, MLP2). Die Wasserstände des Anstrompegels und der Messstellen an den beiden Wänden definieren die Zuflusssituation (Abb. 8-3). Das Strömungsfeld wurde entlang der Wand (quer zur Stromrichtung) in  $\Delta y=1$  m und in Fließrichtung mit  $\Delta x=1$  m diskretisiert. Die Abmessungen betragen damit 100 m x 100 m (Abb. 8-3).

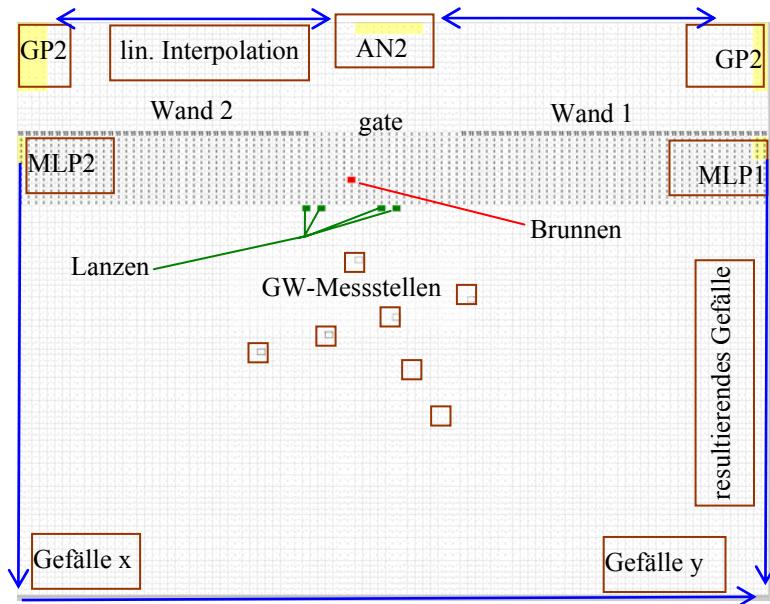


Abb. 8-3: Diskretisierter Strömungsbereich mit Grundwasserstandsbedingungen

Im Abstrombereich liegen für den näheren Bereich der Versuchsanlage aktuell keine repräsentativen Grundwasserstände vor. Der Tagebausee Sedlitz und die Messstelle P1.3 liegen zu weit entfernt oder zu weit abseits vom gewählten kleinräumigen Modellbereich. Aus der Modellierung von BILEK (2006 und Pkt.3.2) lassen sich jedoch Gefälle in Längs- und Querrichtung ableiten, so dass hieraus abstromige Wasserstände als Gefälle x (0,005) und Gefälle y (0,007) konstruiert werden können (Abb. 8-3).

### 8.2.2 Modellkalibrierung

Unter Voraussetzung homogener Durchlässigkeit des Grundwasserleiters erhält man Strömungsfelder, die den Modellierungen von Abb. 3-2, Abb. 3-5, Abb. 8-1 oben und Abb. 8-2 stark ähneln. Je nach Vorgabe der Abstromgefälle in x- und y-Richtung erfasst das Infiltrat die Messstellen der MKP2 und/oder MKP5. Etwa die Hälfte des umgewälzten Grundwassers fließt zum Brunnen zurück.

Da diese Modellierungsergebnisse den Beobachtungsergebnissen widersprachen musste eine heterogene Verteilung der  $k_f$ -Werte als Ursache angenommen werden. Die Ergebnisse zahlreicher Anpassungsrechnungen sind in der Vorzugsvariante GW82 (Abb. 8-4) zusammengestellt.

- Für den Kippenkörper wurde im Ergebnis der Anpassungsrechnungen eine generelle hydraulische Durchlässigkeit von  $k_{fl} = 6,0 \cdot 10^{-5}$  m/s ermittelt.
- Zwischen den x-Koordinaten MKP4 und MKP5 wurde, anknüpfend an die in Abb. 4-5 dokumentierten hohen Feinkornanteile, ein geringdurchlässiger Bereich definiert. Aus der Anpassung ergibt sich der Faktor 0,1 bezogen auf die generelle Durchlässigkeit  $k_{fl}$ . An den Rändern geht der  $k_f$ -Wert linear in den Gebietswert  $k_{fl}$  über. Mangels detaillierter Daten wird der geringdurchlässige Bereich zunächst als geometrischer Streifen in y-Richtung definiert.
- Aus den Grundwasseranalysen ist zu vermuten, dass in der Strombahn MKP1 - MKP3 - MKP6 - MKP7 ein hydraulisch stärker durchlässiger Bereich existiert. Die Anpassungsrechnungen ergaben eine Durchlässigkeit von  $5 \cdot k_{fl}$ , die etwas höher ist als die Siebanalysen ausweisen.
- Der Wand-Zwischenraum im Bereich des Brunnens ist durch die Rüttelverdichtung um den Faktor 0,2 in seiner Durchlässigkeit reduziert. Die Infiltrationslanzen liegen innerhalb dieses Bereichs. Der Wasserstand am MKP1 lässt sich nur durch diese  $k_f$ -Verteilung nachvollziehen.

- e) Der Brunnen ist U-förmig durch undurchlässiges Material eingefasst. Dadurch fördert er überwiegend anströmendes Grundwasser und der Infiltratrückfluss wird den Beobachtungen entsprechend verzögert.

Die Verhältnisse im Untergrund sind wahrscheinlich sehr heterogen, wie z.B. die Unterschiede zwischen MKP2 und SB2 innerhalb weniger Meter Abstand zeigen.

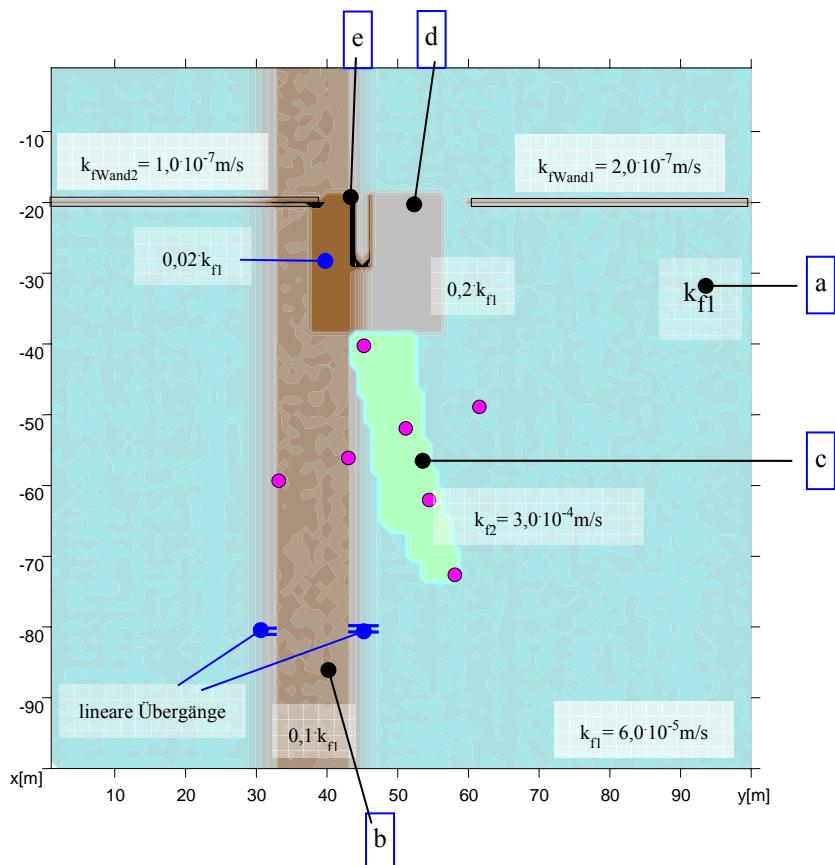


Abb. 8-4:  $k_f$  - Verteilung des optimierten Strömungsfeldes von GW82

Die hydraulischen Randbedingungen bilden die Wasserstände der Altpiegel (AN2, GP1, GP2, MLP1, MLP2). An den Wänden wird das anströmende Grundwasser aufgestaut, wobei diese umströmt werden. Von den beiden äußeren Enden der Wände strömt aufgestautes Grundwasser in Richtung Wandzwischenraum. Bedingt durch die reduzierte Durchlässigkeit im Wandzwischenraum und den damit reduzierten Volumenstrom, wird der dort hindurchgehende Grundwasserstrom durch die beiden seitlich um die Wände herum fließenden Grundwasserströme komprimiert. Damit wird die von WELTEN & WALKO (2010) angemerkte zu geringe Ausdehnung des Modellgebietes durch die Annahme der Randbedingungen beachtet. Alle Modellszenarien wurden für die gleichen Randwasserstände, die gleichmäßig stiegen, berechnet. Für die Ausbildung des Strömungsfeldes entscheidend waren die Differenzen zwischen den Randbedingungen und Messstellen (Tab. 8-1). Alle Wassertandsdifferenzen wurden auf MKP1 bezogen. Der Grundwasserstand war an allen Messstellen zwischen Oktober 2009 und Juni 2010 um 0,32 m, bzw. 1,28 mm/d angestiegen. Die Änderungen im Differenzwasserstandsfeld liegen abstromig im Bereich des Messfehlers ( $\pm 1$  cm). Damit repräsentiert das modellierte Strömungsfeld (Abb. 8-5) von ZwiB3 (2009) einen großen Teil des Versuchszeitraumes.

### 8.2.3 Ergebnisse

In Tab. 8-1 werden die zur Modellierung im ZwiB3 (2009) eingesetzten Referenzwasserstände mit denen am Ende von Infilt7 verglichen. Der von HOTH et al. (2010) vorgeschlagene und errichtete *softpoint* konnte dabei noch nicht berücksichtigt werden.

Tab. 8-1: Referenzwassersstände und Modellabweichungen  $\Delta h$ , sowie Fliesszeiten von GW82 in ZwiB3 (2009)

Messstelle	Daten				Szenario GW82		Monitoring	
	07.10.2009		Diff	11.06.2010		Diff		
	Wasserstände	m		Wasserstände	m			
AN2	95,43	0,47		95,78	0,52			nach
GP1	95,23	0,27		95,55	0,28			Tab. 6-5
GP2	95,49	0,53		95,81	0,55			bzw.
MLP1	95,08	0,12		95,37	0,11			Abb. 10-1
MLP2	95,10	0,14		95,43	0,17			
<u>MKP1</u>	<u>94,96</u>	<u>0,00</u>		<u>95,27</u>	<u>0,00</u>	0,003	20,3	25
MKP2	94,92	-0,04		95,25	-0,02	0,023	90,5	350
MKP3	94,92	-0,04		95,23	-0,04	-0,013	47,2	50
MKP4	94,93	-0,03		95,24	-0,02	-0,019	1025	310
MKP5	94,91	-0,05		95,22	-0,05	0,016	1676	320
MKP6	94,86	-0,10		95,18	-0,08	-0,014	66,4	120
MKP7	94,84	-0,12		95,14	-0,13	-0,025	82,3	>100

MKP4 und MKP5 liegen im Strömungsfeld des Infiltrates, werden aber mit großer Verzögerung erreicht. Die Fliesszeiten zum MKP1 und MKP3 liegen im Bereich der über das Monitoring in Pkt. 6.4 ermittelten Werte.

Der Hauptstrom des Infiltrates bewegt sich entlang des gut durchlässigen Bereiches. Dabei streift der Rand des simulierten Strömungsfeldes nur knapp MKP7. MKP2 wird in manchen ähnlichen Szenarien nicht von Infiltrat erreicht.

Die in Tab. 8-1 verglichenen Fliesszeiten aus dem Modellszenario GW82 und den Monitorergebnissen liegen in den Randbereichen z. T. noch weit auseinander. Der an den Messstellen MKP2, MKP4 und MKP5 nicht eingetretene Infiltratzustrom lässt sich damit auf standorteigene Faktoren zurückführen. Mit der schrittweisen Rücknahme der postulierten geologischen Standortbedingungen verbreitern sich die modellierten Strömungsfelder und gehen in die Form der in Pkt. 8.1 diskutierten über (ZwiB4 2010).

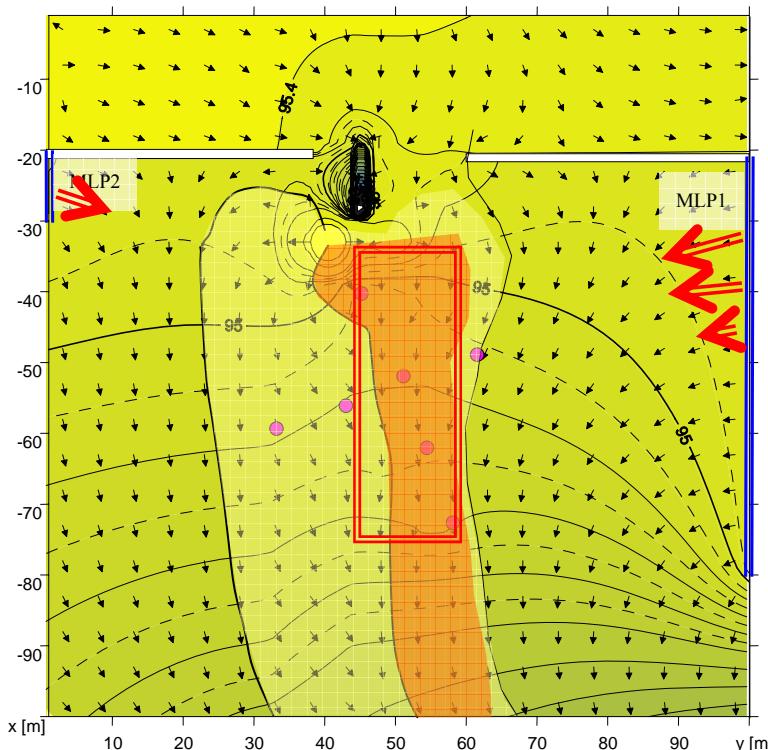


Abb. 8-5: Optimiertes Strömungsfeld vom Herbst 2009 (beste Übereinstimmung mit Wasserstandsdaten) mit der Stromröhre des Beschaffenheitsmodells von Pkt.8

### 8.3 Folgerungen aus der Strömungsmodellierung

Der modellierte Infiltratstrom erreicht bei homogener  $k_f$ -Verteilung etwa die doppelte Breite des Lanzenabstandes, bzw. bis über 30 m und würde mindestens 3 von 4 Messstellen der Querreihe erreichen.

Das für den Versuchsbetrieb ermittelte Strömungsfeld mit

- o einer Breite des sanierungsrelevanten Infiltratstromes unter 20 m (Pegelabstand Querreihe = 10 m),
- o einem stark verzögerten Infiltratstromes in Randbereichen (d. h. nicht sanierungsrelevant),
- o einem stark verzögertem Rückstrom des Infiltrates zum Brunnen

ist nicht auf andere Standorte übertragbar, sondern auf Besonderheiten des gewählten Versuchsstandortes zurückzuführen.

Das beobachtete Strömungsfeld bildet damit keine Planungsgrundlage für neue Anwendungen.

Zur Vorbereitung neuer Anlagen sind auf der Grundlage der Vorerkundungen Modellrechnungen nach Pkt. 8.1 durchzuführen. Geologische Besonderheiten lassen sich nicht ausschließen. Da aber bei einer breiteren Anwendung mehrere Förder- und Infiltrationseinrichtungen installiert werden gleichen sich diese Heterogenitäten mit zunehmender Anlagengröße aus.

### 8.4 Dimensionen des Reaktors im Versuchsbetrieb

Wie Pkt. 8.2 zeigte, ist eine widerspruchsfreie Beschreibung der Strömungsverhältnisse im Versuchsgebiet nicht gelungen. Auf der Grundlage der verschiedenen Modellierungen lassen sich zahlreiche Szenarien für die Beschreibung des Reaktionsraumes konstruieren. Da der in ZwiB3 (2009)

### Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

vorgestellte Modellansatz (GW82) die bisher beste Annäherung an die Versuchsergebnisse bis Infilt7 darstellt, wird dieser zur Ergebnisdarstellung wieder verwendet.

In das Strömungsfeld von Abb. 8-5 wird eine Stromröhre, durch die der Hauptteil des behandelten Grundwassers strömt, gelegt. Alle Strombahnen, die erst nach mehr als einem Jahr die Messstellen der Querreihe erreichten, werden als nichtsanierungsrelevant betrachtet.

Bei einem mittleren Grundwasserstand von 95 m NHN und einer unteren Begrenzung des Grundwasserleiters von 83 m HNH beträgt der Fließquerschnitt der eingeengten Hauptstromröhre (Breite ca. 15 m) ca. 190 m<sup>2</sup>.

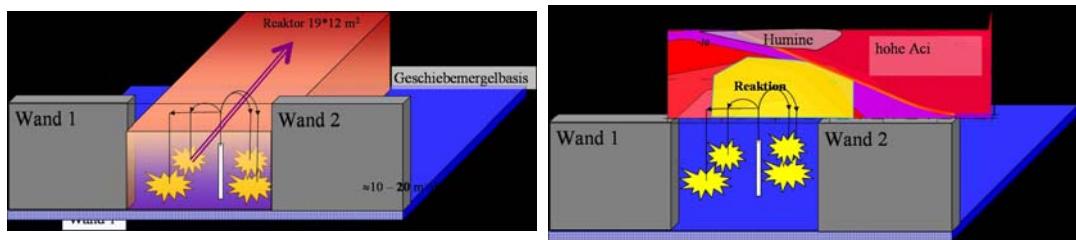


Abb. 8-6: Blick auf den Reaktionsraum in Richtung des Fließweges des Grundwassers (links) und mit dargestellter Infiltration und Reaktionsraum (rechts)

Entsprechend der konstanten Wasserstandsdifferenzen über Infiltrations- und Pausenperioden ist von einem weitgehend konstanten Durchfluss während des gesamten Versuchsbetriebes auszugehen.

Tab. 8-2: Reaktorparameter des Strömungsfeldes nach ZwiB3 (2009)

Parameter	Wert
Schüttichte	1,8 kg/L
hydraulisch wirksames Porenvolumen	0,2
$O_{sp}$ Körnung	800 dm <sup>2</sup> /kg
Phasenverhältnis z	6 kg/L
$v_f$	0,07 m/d
$v_A$	$4,05 \cdot 10^{-6}$ m/s
	0,35 m/d
Strömungsquerschnitt	190 m <sup>2</sup>
Durchfluss	13,3 m <sup>3</sup> /d

Auf die eingeschränkte Übertragbarkeit des Reaktionsraumes im Versuchsbetrieb wurde bereits in Pkt. 8.3 hingewiesen.

## 9 Beschaffenheitsmodellierung

### 9.1 Modellansatz

#### 9.1.1 Anwendung

Alle Erkundungs- und Monitoringergebnisse wurden in einem Beschaffenheitsmodell zusammengefasst. Dadurch lassen sich auch gegenläufige Wirkungen von Prozessen, Randbedingungen und Betriebsgrößen gegeneinander aufrechnen, was in der bisherigen Einzelauswertung nicht möglich war. Durch Anpassung der Modellparameter an die Monitoringergebnisse wird ein Tool erhalten, mit dem sich auch Änderungen im Betriebsregime und/oder der Standortbedingungen prognostizieren lassen.

Schwerpunkt bildet die Anpassung und Modellierung des unteren Reaktionsraumes (Abb. 5-5). Der obere Reaktionsraum wurde nur zur Erklärung der dort gemessenen Besonderheiten in Pkt.9.3 orientierend modelliert.

Die Simulationsrechnungen wurden durchnummieriert, davon:

- o bis S1\*\* Anpassungen während des Versuchsbetriebes
- o ab S200: Abschlussanpassungen an den gesamten Versuchsverlauf,
- o ab S300 Modellszenarien zur Verfahrensermittlung, unterer Reaktionsbereich
- o ab S400 Modellszenarien für die Beschreibung des oberen Reaktionsbereiches.

Die Modellkonstanten wurden während der Erkundungsarbeiten (ZwiB2 2008, ZwiB3 2009, ZwiB4 2010) vorbemessen und über Simulationsrechnungen an den Versuchsverlauf angepasst. Ein Zwischenstand wurde in SCHÖPKE (2010) dokumentiert.

### 9.1.2 Modellzelle

Das als *public domain* bekannte geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 2006) ermöglicht Berechnungen chemischer Gleichgewichte, wie Komplexbildung, Lösung, Fällung, Gasaustausch, Redoxreaktionen und Ionenaustausch. Das Zweischichtmodell für die Sorption definierter Oberflächenkomplexe an Oberflächen beschreibt die Prozesse am Porengel besser als der Ionenaustausch. Die im umfangreichen Basisdatensatz *Wateq4f.dat* zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit lassen sich bei Bedarf beliebig erweitern.

Temperatur

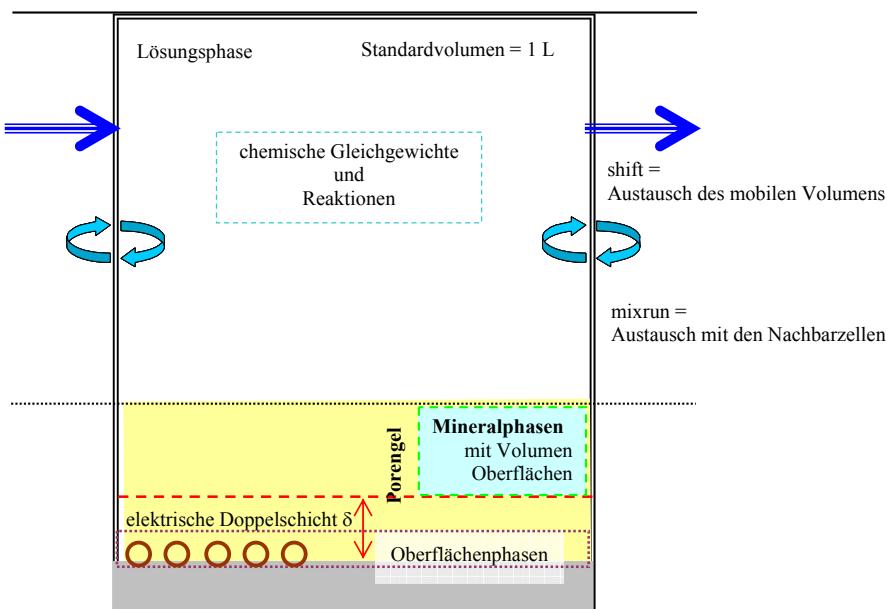


Abb. 9-1: Erweitertes Volumenelement (mixed cell) mit zu berücksichtigenden Phasen und Wechselwirkungen

Auf Gasphasen sowie Toträume kann im gesättigten Grundwasserhauptstrom verzichtet werden. Die entlang einer Stromröhre ablaufenden Reaktionen, einschließlich Kinetik und der Transport werden durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*, Pkt. 2.4.5) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion simuliert. Jede Zelle enthält alle relevanten Gleichgewichtsreaktionen, sowohl in der Lösung und mit Mineralphasen als auch an Oberflächen, die im Porengel zusammengefasst sind. PhreeqC bezieht alle Vorgänge auf ein Standardzellvolumen von 1 Liter bezogen auf die mobile Phase. Tab. 9-1 enthält die für die Fließstrecke charakteristischen Parameter.

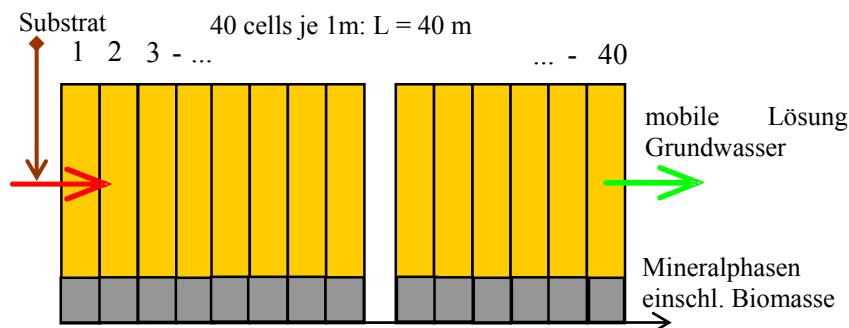
Tab. 9-1: Reaktorparameter für die Beschaffenheitsmodellierung

Reaktorparameter	Symbol	ab S207	
Schüttdichte	$\rho_S$	1,8	kg/L
Porenvolumen	$n_p$	0,3	
Gerüstoberfläche (Scherfläche)	$O_{spG}$	800	dm <sup>2</sup> /kg
Phasenverhältnis 1/z		6	kg/L
Filtergeschwindigkeit $v_f$		0,105	m/d
Abstandsgeschwindigkeit	$v_A$	0,35 $4,05 \cdot 10^{-6}$	m/d m/s
Länge	L	40	m
Zellenlänge	$\Delta y$	1	m
VWZ(Zelle)		246857	s
Sorptionsoberfläche		4500	m <sup>2</sup> /L
Kationenaustauschkapazität	KAK	75	mmol/L

Abweichend vom Strömungsmodell wird unter Berücksichtigung des diffusiv gekoppelten Porenraumes der Feinpartikelaggregate ein Porenvolumen  $n_p = 0,3$  eingesetzt. Die Adsorptionsoberfläche, die nicht identisch mit der Scherfläche der Porenkanalströmung ist, wurde nach den BET-Oberflächen der Feststoffmatrix in Tab. 4-1 gewählt.

### 9.1.3 Fließstrecke

Es wird ein Untergrundreaktor von 40 m Fließstrecke mit 40 mixed cells entsprechend Abb. 9-2 definiert. Die Abstandsgeschwindigkeit wird übereinstimmend mit dem optimierten Strömungsmodell nach Tab. 9-1 gewählt. Damit ergeben sich Zeitschritte von 2,86 d (Verweilzeit in einer Zelle).

Abb. 9-2: Untergrundreaktor als Grundwasserfließstrecke aus 40 *mixed cells*

Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf der definierten Reaktionen wird die mobile Phase in die nächste Zelle geschoben u. s. w.. Für den Untergrund wurde eine Dispersivität nach Gl.(2-60) in Pkt.2.4.3  $\alpha_L = 1$  m angenommen, das entspricht mixrun=4 bei den Simulationen mit PhreeqC2.

### 9.1.4 Wasserbeschaffenheiten für den unteren Reaktionsraum

Die initiale Porenlösungsbeschaffenheit wurde aus Tab. 6-10

- MKPx-2, ohne Infiltrateinfluss

gewählt.

Alle im Hauptstrom gelegenen Messstellen waren auch am Anfang bereits durch die Brunnenbohrung beeinflusst. Deshalb die Beschaffenheit

- *abseits vom Hauptstrom*, Schicht -2 in Tab. 6-10

für die Porenlösung des unteren Reaktionsraumes gewählt.

Die Zulaufbeschaffenheit wurde in zwei Stufen aus Tab. 5-3

- Brunnen ohne Infiltrateinfluss bis Infilt5,
- Brunnen mit Infiltrateinfluss ab Infilt6

eingesetzt. Die Brunnenbeschaffenheit veränderte sich durch Infiltratrückfluss ab VTag = 300 d.

### 9.1.5 Berechnung Durchlässigkeitsminderung durch Mineralfällungen

Nach Gl.(2-100) berechnet sich für  $n_{PG0} = 33\%$  mit  $UT = 3\%$  in 1. Näherung (ohne Berücksichtigung zusätzlicher Scherflächen) die Durchlässigkeit zu  $k_f0 = 2,92 \cdot 10^{-4}$  m/s. Diese ist im Verhältnis zum optimierten Strömungsmodell zu hoch. Deshalb wird davon ausgehend die Durchlässigkeitsminderung  $k_f(\varphi)/k_f0$  nach Gl.(2-100) in Abhängigkeit von der Porenraumfüllung mit Reaktionsprodukten  $\varphi$  betrachtet.

Deren erste Näherung berücksichtigt eine reine Porenraumminderung bei unveränderter Scherfläche des Korngerüsts. Daraus folgt die  $k_f$ -Wertminderung in Abb. 9-3. Das entspräche annähernd einer Belagsbildung.

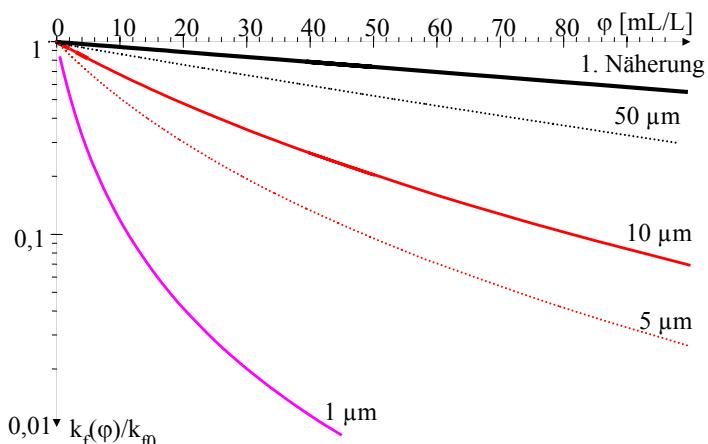


Abb. 9-3:  $k_f$ -Wertminderung durch Porenraumbelegung  $\varphi$  mit Fällprodukten, einschließlich Biomasse mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern

Die Fällprodukte werden aber auch zusätzliche Scherflächen in den Porenräumen bilden. Die elektronenmikroskopisch erfassten Schwermineralpartikel (Abb. 4-6) hatten Korndurchmesser um 2  $\mu\text{m}$ . Für Mikroorganismen werden äquivalente Kugeldurchmesser um 4  $\mu\text{m}$  geschätzt. Abb. 9-3 zeigt auch die Durchlässigkeitsminderungen für äquivalente Kugeldurchmesser der eingelagerten Partikel. Wenn man aber von ähnlicher Aggregatbildung wie für den Feinkornanteil ausgeht, was plausibel erscheint, genügt zunächst die erste Näherung von Gl. (2-100) zur Einschätzung der Durchlässigkeitsminderung.

## 9.2 Modellkalibrierung für den unteren Reaktionsraum

### 9.2.1 Reaktionssystem

Die Szenarienrechnungen wurden mit den Konzentrationsverläufen des MKP1-2 und MKP1-3 (Zelle 9) verglichen. Der biochemische Substratumsatz erfolgt nach Gl.(2-24) und Gl.(2-26). Die Biomasseformel Gl.(2-27) wurde gerundet verwendet:

- $\text{Biomass}_1(\text{NH}_3)_{0,16}(\text{H}_3\text{PO}_4)_0$

Da sich die Phosphatkonzentrationen im Grundwasser an der Nachweisgrenze bewegten, wurde in der Abschlussanpassung auf Phosphat in der Biomasse verzichtet. Die kinetischen Konstanten sind in Tab. 9-2 zusammengefasst.

Tab. 9-2: Konstanten der biochemischen Reaktionen

Kinetik	bis S206	<b>Optimum S230</b>	
T	285,15	285,15	K
$E_a(10^\circ\text{C})$	23	23	kJ/mol
pH <sub>u/o</sub>	4,0 / 6,5	4,0 / 6,5	
$\mu_0$	6	6	1/d
$K_{\text{sub}}$	1	1	mmol/L
$K_{\text{SO}_4}$	0,5	0,1	mmol/L
$K_{\text{Amm}}$	0,1	0	mmol/L
$K_p$	0,00001	0,00001	mmol/L
$K_{\text{IH}_2\text{S}}$	1	1000	mmol/L
Zerfall b	0,05	0,05	1/d

Der pH-Einfluss konnte nicht nachjustiert werden. Gegenüber Anpassungen bis 12/2009 ließ sich der inhibierende Einfluss von Sulfidschwefel nicht mehr nachvollziehen. Auch Ammonium und Phosphor konnten als Einflussparameter vernachlässigt werden ( $K_{\text{IH}_2\text{S}} \gg 10 \text{ mmol/L}$ ).

Die Monodkonstante des Sulfates wurde ohne nachteiligen Einfluss auf die Konzentrationsverläufe auf 0,1 mmol/L gesenkt. Auch der Einfluss der Monodkonstante  $K_{\text{sub}}$  für Substrat war gering, wurde aber beibehalten.

Die niedrigen Chloridschwankungen über die Ammoniumchloriddosierung hatten sich als Tracer herausgestellt. Abb. 9-4 zeigt für die Bedingung Zelle=9 gute Übereinstimmung zwischen Modell und MKP1-2,3.

Den Haupteinfluss auf die Konzentrationsverläufe scheinen  $\mu_0$  für das Wachstum und b für die Bakterienlyse zu haben. Diese wurden für den Verlauf bis ZwiB4 (2010) angepasst.

Die Verläufe der modellierten Substratkonzentration und des gemessenen DOC zeigen in Abb. 9-4 parallelen. Die Verläufe von MKP2 und MKP3 sind nicht unterschiedlich markiert. Der Peak am Anfang beschreibt die noch ungenügende Einarbeitung. Die gemessenen DOC-Peaks werden mit zunehmender Einarbeitung immer kleiner. Die Dosierpanne war nicht modellierbar.

Der gemessene DOC besteht aus dem organischen Background und ggf. Restsubstrat. Somit ist nur aus einer vorübergehenden DOC-Erhöhung auf zusätzliches Restsubstrat zu schließen. Eine quantitative Angabe lässt sich aus der DOC-Erhöhung nicht ableiten. Parallel zum Substratumsatz steigt auch der TIC (Abb. 9-5) als Reaktionsprodukt.

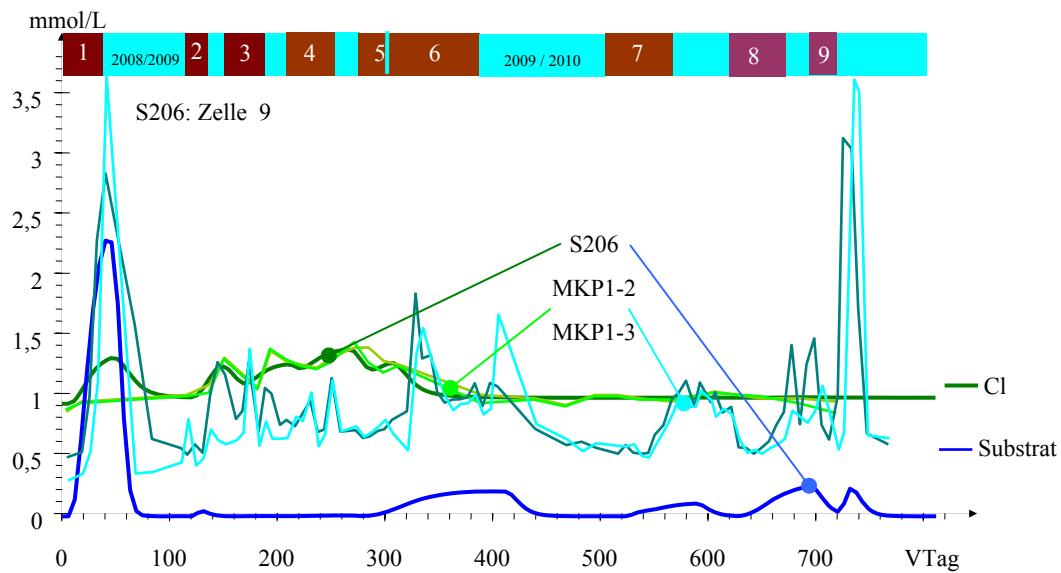


Abb. 9-4: Vergleich der modellierten und am MKP1 gemessenen Konzentrationsverläufe von Chlorid und Substrat (DOC/3) (S206)

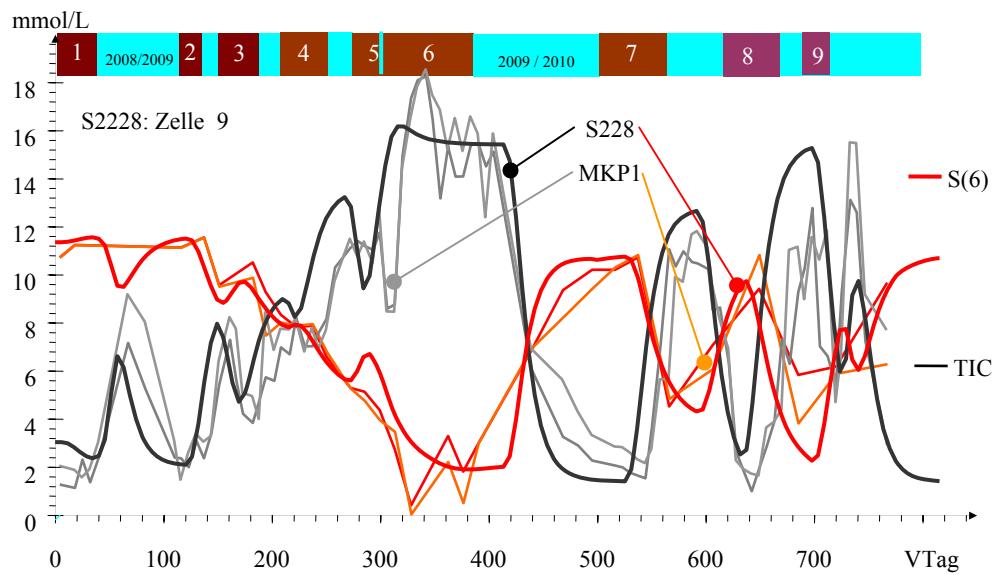


Abb. 9-5: Anpassung S228 für Sulfat und TIC am MKP1

Der Sulfatverlauf folgt während Infilt5+6, wahrscheinlich wegen sorptiver Wechselwirkungen, nicht ganz dem Modell.

Abb. 9-6 zeigt die Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfatreduktion (dk\_Bio) und der Bakterienlyse (dk\_Lyse) an drei Wegstrecken für Modellrechnung S230. Dabei fällt auf, dass das Bakterienwachstum und damit der Sulfatumsatz als aktive Zone den Grundwasserleiter durchwandert.

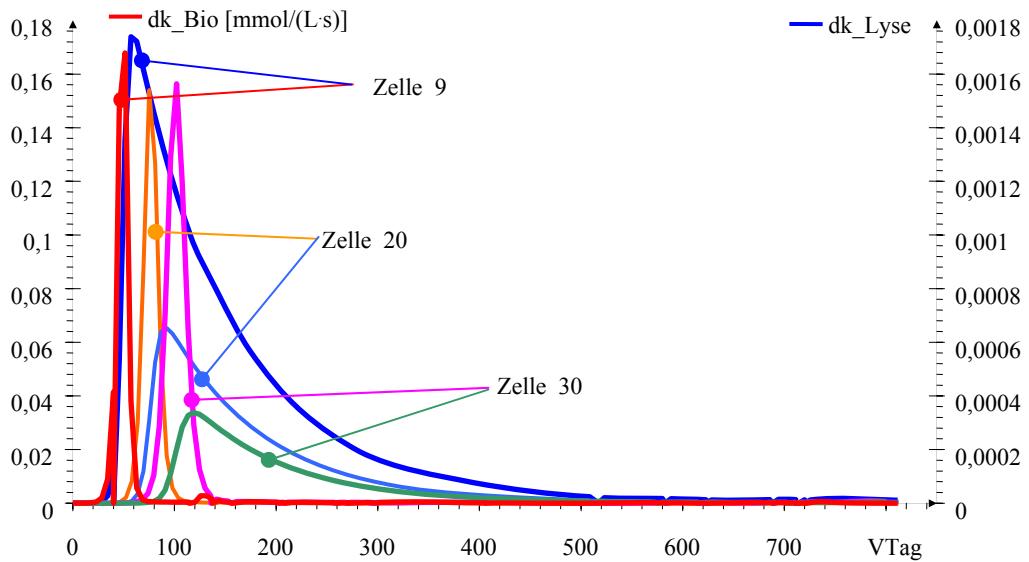


Abb. 9-6: Modellierte Reaktionsgeschwindigkeiten (S230)

Damit konzentriert sich auch die Abscheidung der festen Reaktionsprodukte auf relativ schmale Fliessstreckenzenen.

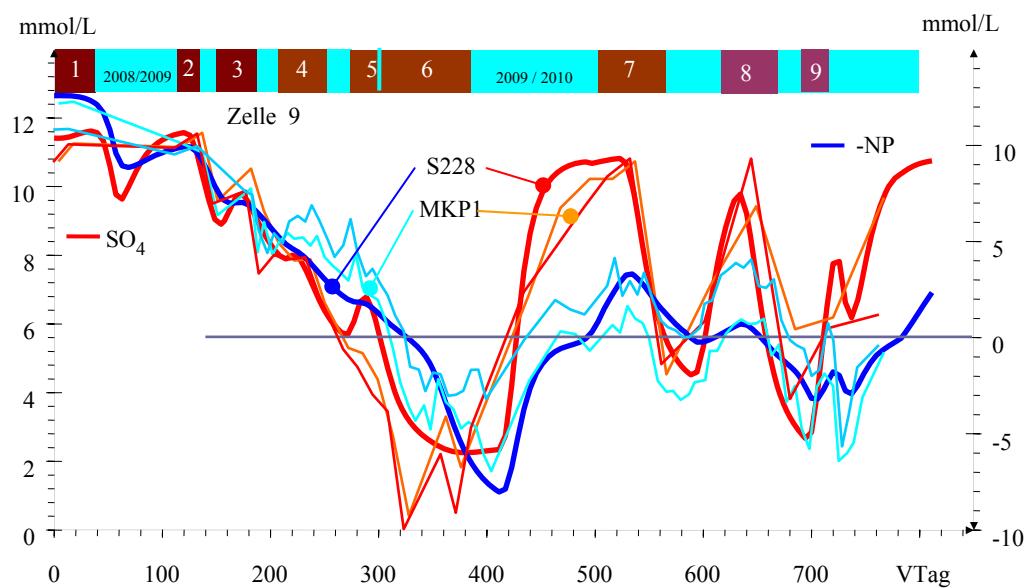


Abb. 9-7: Sulfat- und -NP-Verläufe am MKP1 (S230)

Die angestrebte Wirkung bezüglich Sulfat und dem negativen Neutralisationspotenzial ließen sich gut nachvollziehen (Abb. 9-7).

### 9.2.2 Anpassung des Porengels (S226, S230)

Die im Porengel zusammengefassten Gleichgewichtskonstanten wurden in folgenden Schritten an die Messwerte angepasst:

- Nachjustierung der Oberflächenkonfiguration
- Nachjustierung der Kationen(+2)sorptionskonstanten
- Nachjustieren von Mineralsättigungen

Die Oberflächenkonfiguration wurde entsprechend Pkt.4.3.3 überarbeitet. Die Sorptionskonstanten für Ca, Mg, Mn, Fe und neu: Al erfolgte in den festen Verhältnissen. Für die einwertigen Kationen Na, K und NH<sub>4</sub> wurde auf die Voroptimierung (ZwiB4 2010) zurückgegriffen, da sich die Erkundungsergebnisse nicht übertragen ließen.

Mit der Erhöhung der Oberflächenaciditätskonstanten (Tab. 9-3) steigt auch der Anteil der Anionensorption zu Lasten der Kationen.

Tab. 9-3: Sorptionskonstanten der Voroptimierung (bis S120) und Ergebnis der Endanpassung (S230)

Oberflächenkomplex nach Pkt. 2.6.4.3	log K	
	bis S120	<b>S230</b>
Sand_wOH2+	4,5	5,50
Sand_wO-	-7,2	-8,20
Sand_wOHCa+2	4,5	7,50
Sand_wOHFe+2	5,04	7,54
Sand_wOHSO4-2	-0,76	-3,76
Sand_wOHMg+2	4,5	7,25
Sand_wONa	-4,27	-5,27
Sand_wOK	-3,22	-4,02
Sand_wOAmMh	-3,19	-3,99
Sand_wOH2Cl	0,54	0,54
Sand_wOH2H2PO4	1,81	1,61
Sand_wOH2HCO3	0,86	0,86
Sand_wOH2HSO4	1,00	1,00
Sand_wOHMn+2	<b>5,50</b>	7,30
Sand_wOMn+	-3,00	-3,00
Sand_wOH3S	1,50	#
Sand_wOHAl+3	#	9,50

Auf die Adsorption von Sulfidschwefel konnte verzichtet werden. Aluminium wurde zwar neu aufgenommen aber wegen dessen geringer Bedeutung nicht weiter angepasst. Abb. 9-8 zeigt die Oberflächenbelegung [mmol/L] bezüglich der Wasserphase am VTag = 600 d.

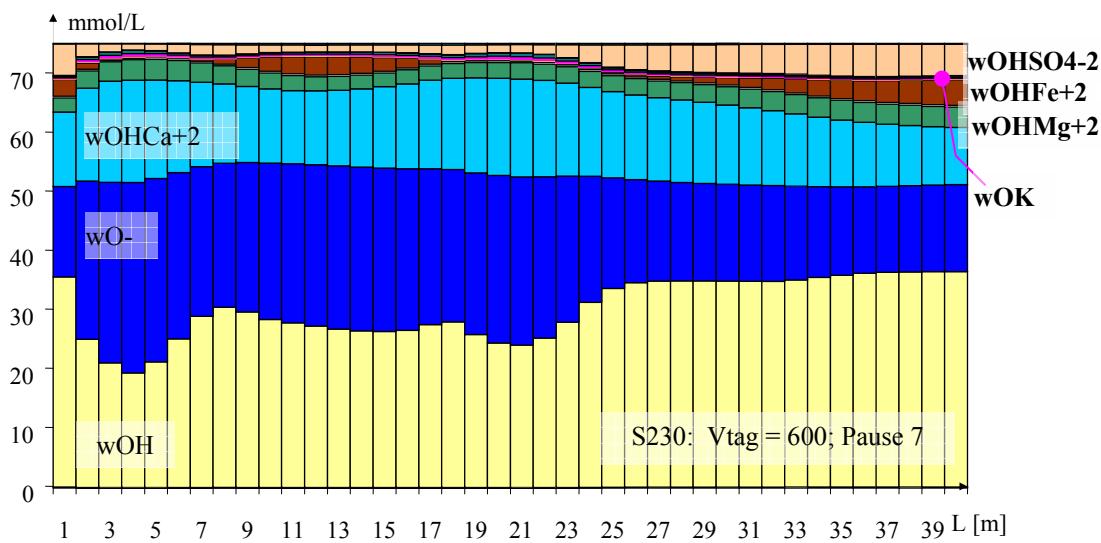


Abb. 9-8: Zusammensetzung der Sorptionsoberfläche entlang der Fliessstrecke am VTag = 600 d am Beginn der Pause7

Es ist zu erkennen, dass sich die Zusammensetzung der Oberflächenbeladung entsprechend der Betriebsführung ändert. Die Versuchsphasen lassen sich rückwärts in Längsrichtung der Fliessstrecke verfolgen. Zwischen L = 7-20m ist noch die Pause6 zu erkennen, während der Eisen(II) (braun) gegen Calcium (hellblau) und Magnesium (grün) ausgetauscht wurde. Bei L > 25 m erscheint noch Infilt5+6 mit der Eisenverarmung in der Lösung und zunehmender Kationensorption. Die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung korrespondieren mit den Lösungskonzentrationen, die wie in Abb. 6-12 dargestellt im Infiltrations- Pausen-Takt schwingen. Die Eisenkonzentrationen und die der übrigen Kationen verlaufen dabei stark phasenverschoben.

Die gemessenen pH-Werte ließen sich nur durch die Veränderung der Oberflächenacidität annähern. In Abb. 9-9 ist auch der Verlauf vom oberen Reaktionsraum MKP1-1 mit dargestellt.

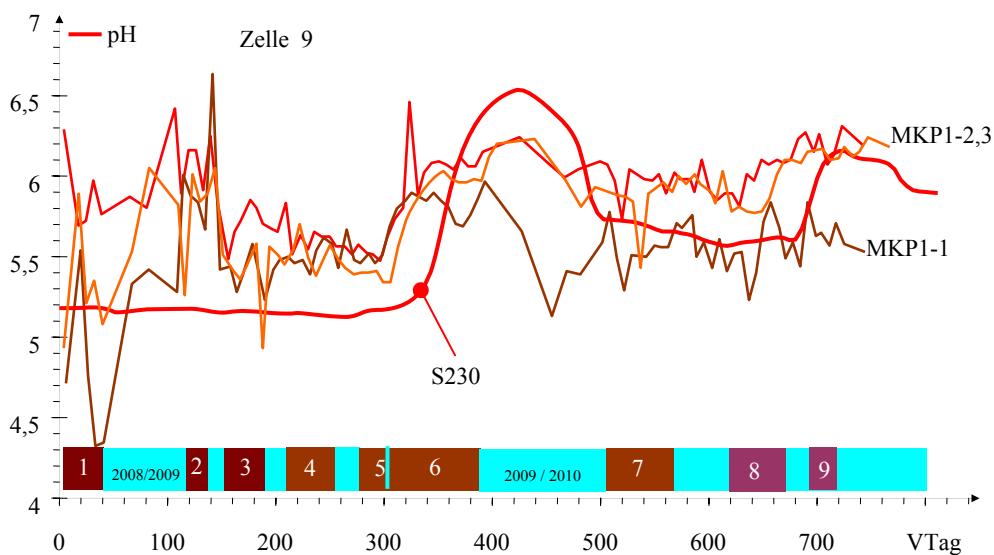


Abb. 9-9: Vergleich der pH-Verläufe (S230) mit MKP1-(1,2,3)

Die pH-Differenz der Modellierung zu den Messwerten beträgt  $\approx 0,3$ .

Abb. 9-10 zeigt die modellierten Verläufe von Eisen, Calcium und Chlorid. Zum Vergleich sind wieder die am MKP1-2 und MKP1-3 gemessenen Daten als dünne Linien eingezeichnet.

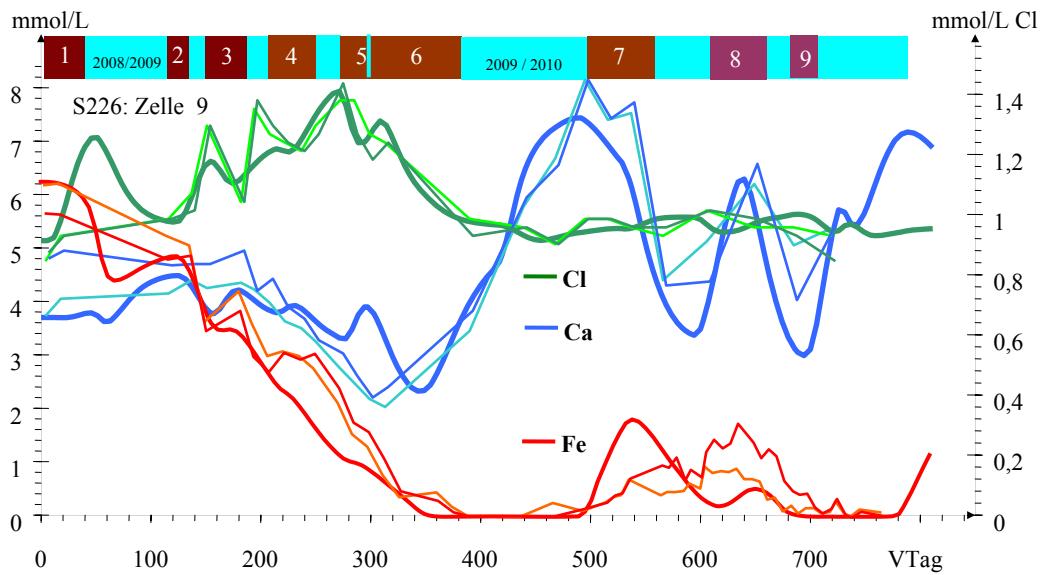


Abb. 9-10: Verläufe von Eisen und Calcium im Vergleich zum Chlorid

Die konkurrierende Sorption von Calcium und Eisen ist an deren zeitverzögerten Verläufen zu erkennen. Die durch Eisensulfidfällung frei gewordenen Sorptionsplätze werden zunächst durch Calcium besetzt, was während Infilt5+6 zur Abnahme der Calciumkonzentration führte. Während des Nachströmens unbehandelten Grundwassers in Pause6 verdrängte Eisen das Calcium wieder, wodurch das für konkurrierende Adsorption typische Calciummaximum vor Beginn von Infilt7 auftrat.

Das dadurch verlängerte Eisenminimum war für die lange Nachwirkung des Sanierungseffektes während Pause6 verantwortlich.

Analoge Effekte zeigen Magnesium, Kalium und Ammonium (Abb. 9-11). Die Natriumverläufe waren dagegen unspezifisch.

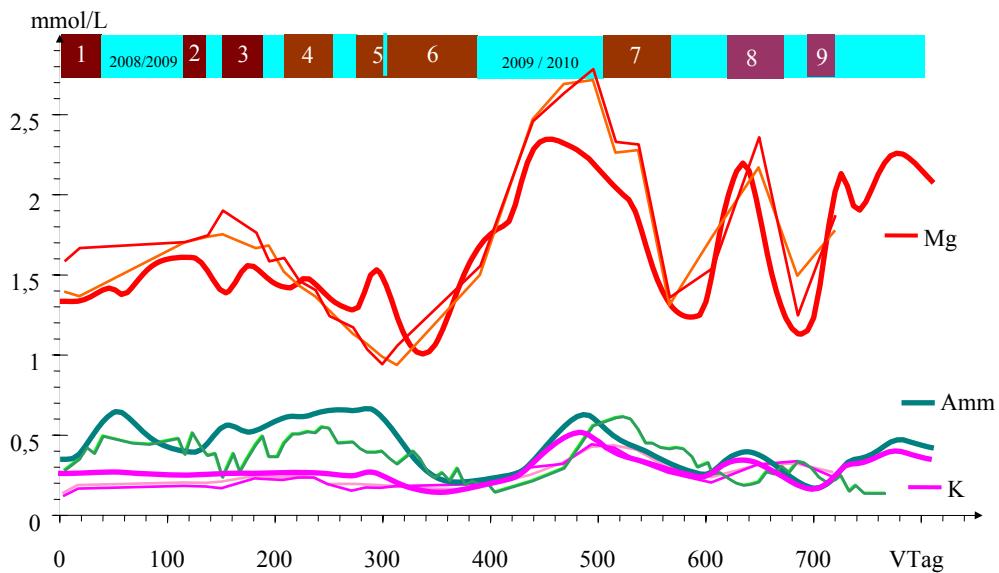


Abb. 9-11: Verläufe von Magnesium, Kalium und Ammoniumstickstoff

Die Mineralsättigungen mussten als vorgegebene Sättigungsindices SI ebenfalls den Konzentrationsverläufen angepasst werden. Der Sättigungsindex für amorphes Eisenhydroxid ist mit

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

SI = -5 auf die Löslichkeit von Goethite eingestellt. Die Fällung der Eisensulfidphasen Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Greigit ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) konnte bereits in den ersten Voranpassungen ausgeschlossen werden.

Tab. 9-4: Sättigungsindices der Mineralphasen Voranpassung (S020) und Endanpassung (S226)

Mineralphasen	SI	
	S020	S226
Fe(OH) <sub>3</sub> (a)	-5	-5,00
Calcite	0	0,00
Siderite	0	0,00
FeS(ppt)	0	0,00
Sulfur	0	<b>-0,50</b>
Rhodochrosite	#	<b>-0,40</b>
Biomasse	0	0,00
Al(OH) <sub>3</sub> (a)	0	0,00

Der Manganverlauf ließ sich durch konkurrierende Sorption allein nicht beschreiben. Mit der Zulassung der Rhodochrositefällung konnte über den Sättigungskoeffizienten (SI=-0,4) ein ähnlich hoher Manganpeak, wie beobachtet erzeugt werden.

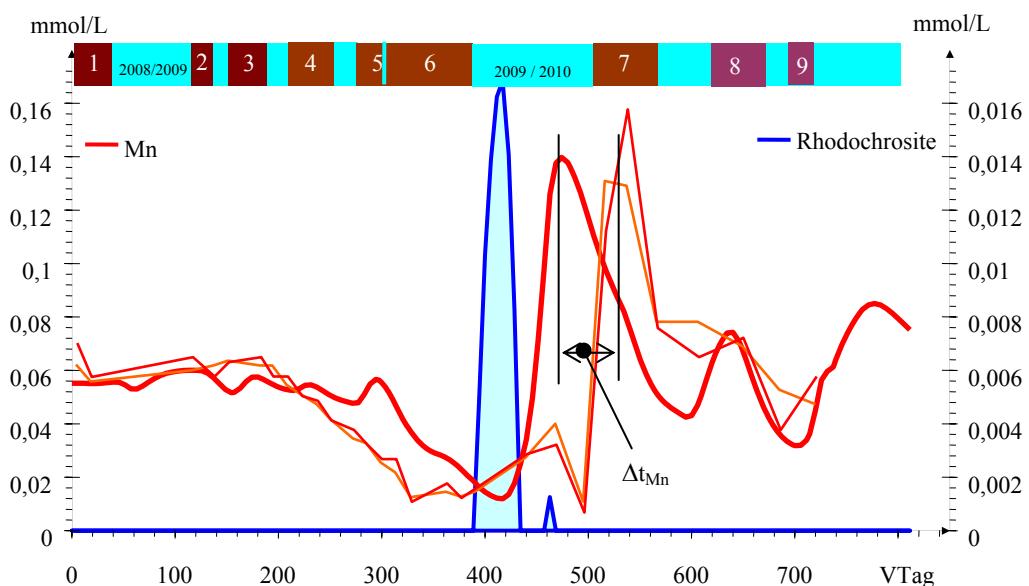


Abb. 9-12: Verläufe von Mangan und Mangancarbonat (Rhodochrosite)

Hinter der zeitlichen Verschiebung  $\Delta t_{\text{Mn}}$  zwischen Modell und Messungen liegen wahrscheinlich komplexere hydrochemische Zusammenhänge, die noch nicht im Modell berücksichtigt werden konnten.

Die berechnete Sulfidschwefelkonzentration war mit den Sättigungsindices der Voranpassung (S020) etwa doppelt so hoch wie die Messwerte. Durch reversible Schwefelfällung über  $\log K(\text{Sulfur}) = -0,5$  konnten die Berechnungen an die Messwerte angepasst werden.

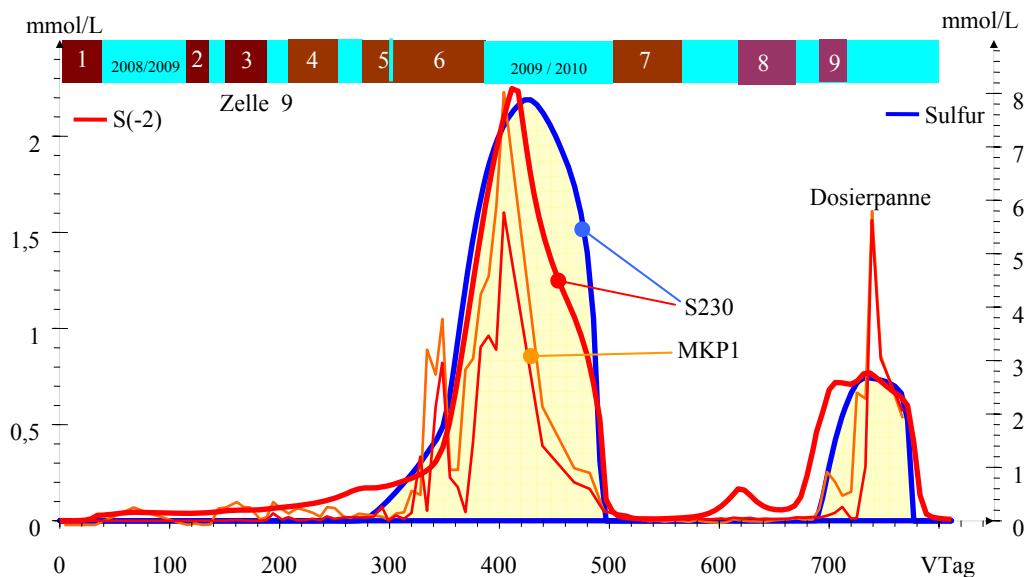


Abb. 9-13: Sulfid (S(-2)) und gefällter Schwefel (Sulfur)

Ohne Schwefelmineralablagerungen entsteht auch ein Konzentrationsdefizit in der gelösten Gesamt-schwefelkonzentration, was messtechnisch nicht aufgefallen ist. Abb. 7-21 zeigt analoge Schwefelfällungen im Brunnen. Hier liegt wahrscheinlich auch eine mögliche Lösung für das Problem der hohen Sulfidschwefelkonzentrationen.

### 9.2.3 Einfluss der Porenraumverblockung durch Reaktionsprodukte auf die hydraulische Durchlässigkeit

Abb. 9-14 zeigt den Längsschnitt der modellierten Mineralfällungen im Porenraum nach 600 Versuchstagen. Die meisten Ausfällungen erfolgen im ersten Meter der Fließstrecke.

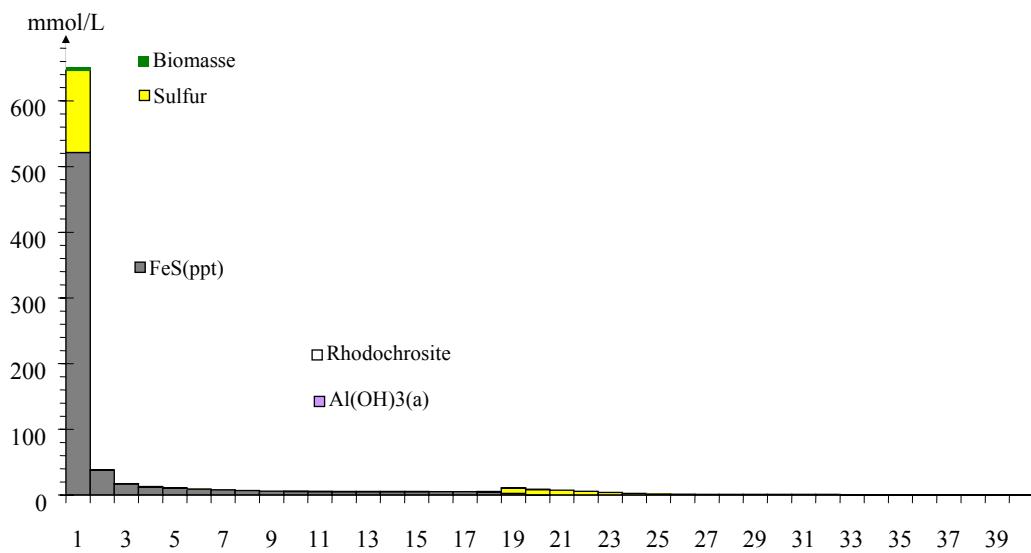


Abb. 9-14: Zusammensetzung der Mineralphasen entlang der Fliessstrecke am VTag=600d am Beginn der Pause7 (S230)

Amorphes Eisensulfid bildet neben Schwefel den Hauptanteil der ausgefallenen Minerale. Biomasse und andere Mineralfällungen sind von untergeordneter Bedeutung.

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Tab. 9-5: Vergleich modellierter Mineralausfällungen mit Erkundungsdaten von SB1 und SB2

Fliessweg		FeS	S	$\Delta$ NP	$\Delta$ NP	S	
m	Modell	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/kg	mmol/kg	%
1	Lanzen	630	163,7	-1587	-265	132	0,423
5	um	12,4	3,16	-31	-5,2	2,6	0,008
6	SB1	10,6	3,42	-28	-4,7	2,3	0,007
7	oder	9,35	3,33	-25	-4,2	2,1	0,007
8	SB2	8,35	2,91	-23	-3,8	1,9	0,006
9	MKP1	7,64	2,24	-20	-3,3	1,6	0,005
10		7,31	1,46	-18	-2,9	1,5	0,005
<b>Reaktionsraum</b> <sup>2)</sup>				um 0	4		
SB1				-5 bis -7	<6	um 0,02	
SB2				(-16) <sup>1)</sup>	<6	um 0,02	

<sup>1)</sup> nur bei 15,5m, <sup>2)</sup> nach Pkt.3.5.7

Der in Tab. 9-5 eingetragene Spitzenvwert vom SB2 kann nicht eindeutig auf den Versuchsbetrieb zurückgeführt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Kippenheterogenität.

Über die Molvolumen Tab. 2-10 lassen sich nach Gl.(2-97) die blockierten Porenraumanteile schätzen (Abb. 9-15).

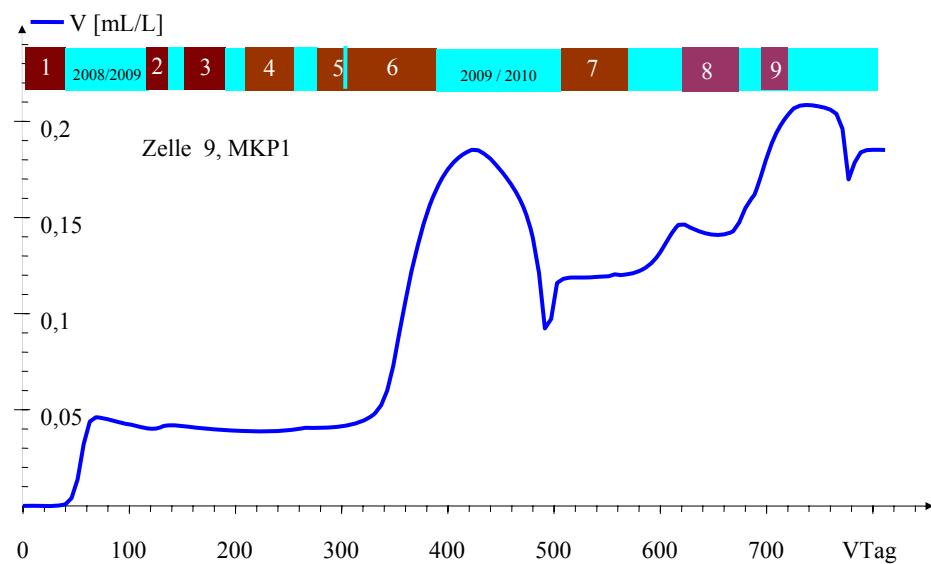


Abb. 9-15: Anteil der Mineralvolumen V [mL/L] am Porenvolumen (S230), MKP1

Bedingt durch die reversiblen Mineralfällungen Sulfur, Biomasse, ... kann das ausgefallene Mineralvolumen vorübergehend auch abnehmen.

Die Reaktionsprodukte blockieren vor allem in den ersten Metern der Fliessstrecke den Porenraum. Das Modell gibt bis Infiltr9 für den ersten Meter 17 mL/L, d.h.  $\varphi < 2\%$  an. Die damit verbundene Durchlässigkeitsminderung wird in Pkt.9.4.5 diskutiert.

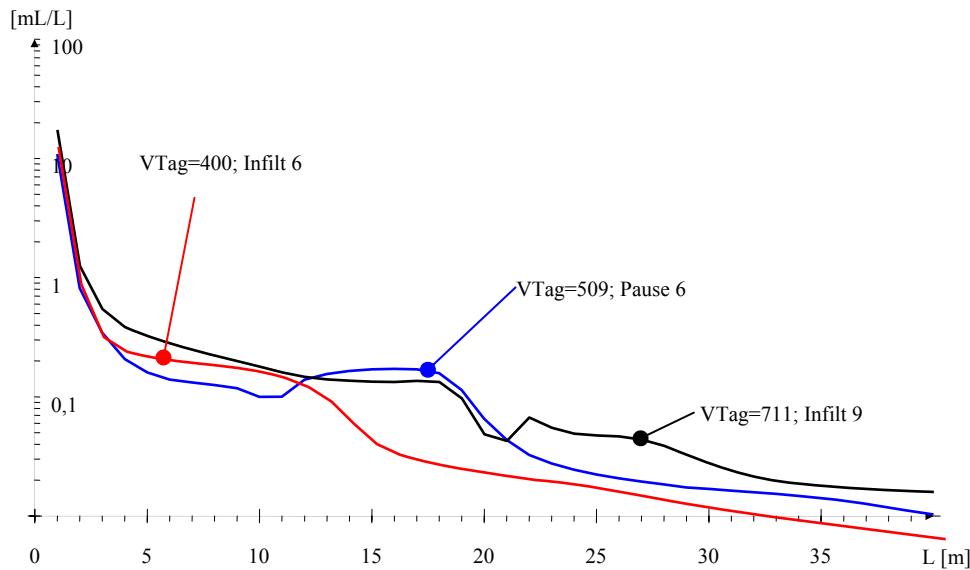


Abb. 9-16: drei Längsschnitte (S226) der Porenraumblockierung in halblogarithmischer Darstellung

#### 9.2.4 Vergleich der optimierten Modellvariante mit den Konzentrationsverläufen der gesamten Fliessstrecke

Die Konzentrationsverläufe von Chlorid und dem TIC veranschaulicht Abb. 9-17. Dabei sind die gemessenen Verläufe der unteren Reaktionsschicht (MKPx-2,3) dünn dargestellt und der des oberen (MKPx-1) gepunktet.

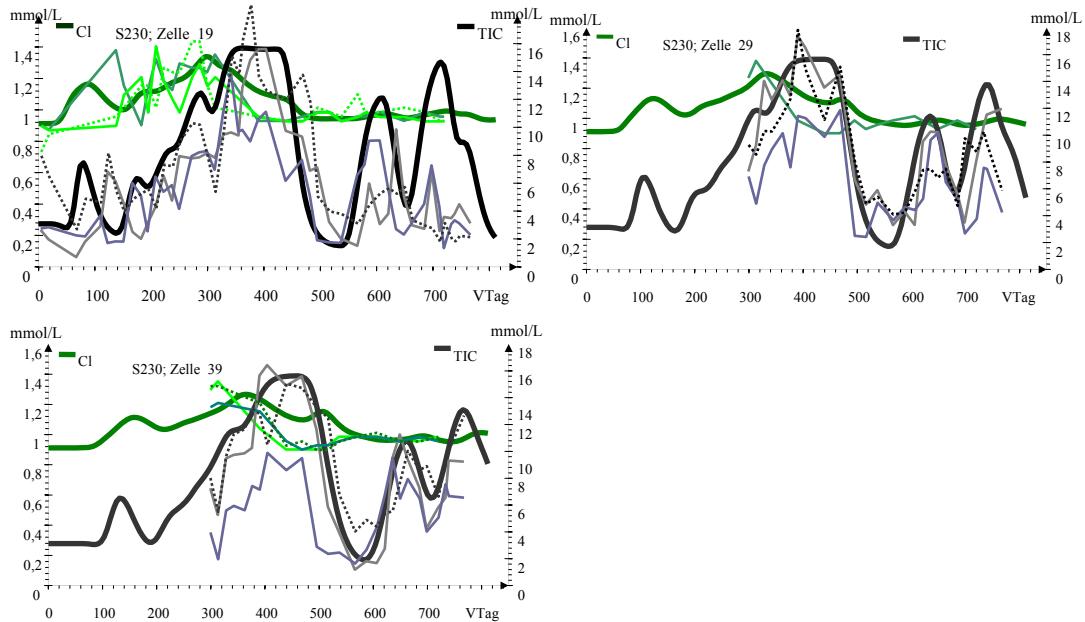


Abb. 9-17: Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Chlorid (jeweils links) und dem anorganischen Kohlenstoff (TIC, jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Chlorid (grün) lässt sich nur bis MKP6 (Zelle 29) als Tracer betrachten. Das modellierte Reaktionsprodukt TIC verläuft etwa phasengleich zu den Messwerten. Die gemessenen DIC liegen im unteren Reaktionsbereich z. T. unter den Modelldaten, was Verdünnungseffekte vermuten lässt.

In Abb. 9-18 sind die Sulfidschwefel- und die Sulfatkonzentration gegenübergestellt.

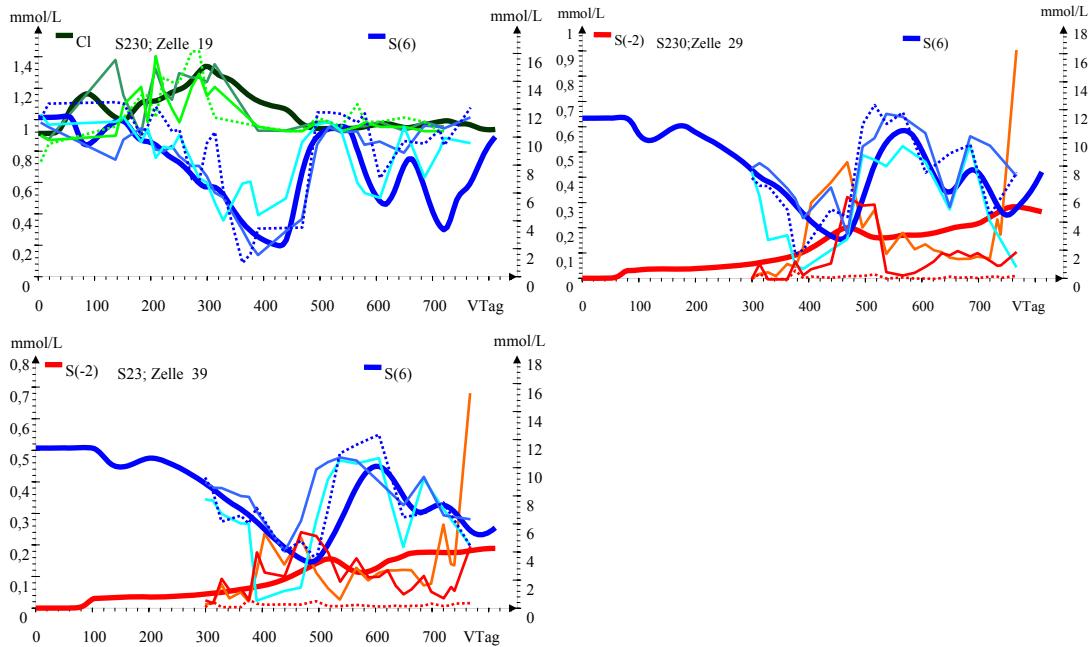


Abb. 9-18: Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Chlorid (jeweils links) und Sulfat (S(6), jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)

Die Sulfatkonzentrationen lassen sich VTag < 700 d noch nachvollziehen, was bei den Sulfidkonzentrationen nur bis MKP3 andeutungsweise gelang. Ab VTag > 400 lagen die gemessenen Sulfatkonzentrationen meist über den modellierten, was zu den TIC-Verläufen passt.

Den Vergleich zwischen Eisen und Sulfat zeigt Abb. 9-19. Die im oberen Reaktionsbereich gemessenen Eisenkonzentrationen liegen z. T. erheblich über den Modellverläufen, was die gesonderte Betrachtung des oberen Reaktionsraumes rechtfertigt.

Die nach VTag > 400 d (für MKP3 links oben unterlegt) beobachteten Eisenpeaks treten im Modell erst verzögert und stark gedämpft auf. Diese Anomalien zeigen sich auch mit stärkerer Versauerung in Abb. 6-8 und erhöhtem DOC in Abb. 6-9 im unteren Bereich des MKP6. Die Fließstreckeneigenschaften bis zum MKP1 scheinen sich auf dem anschließenden Abschnitt nicht genauso fortzusetzen. Die abweichenden Eisenverläufe spiegeln sich im Neutralisationspotenzial wider.

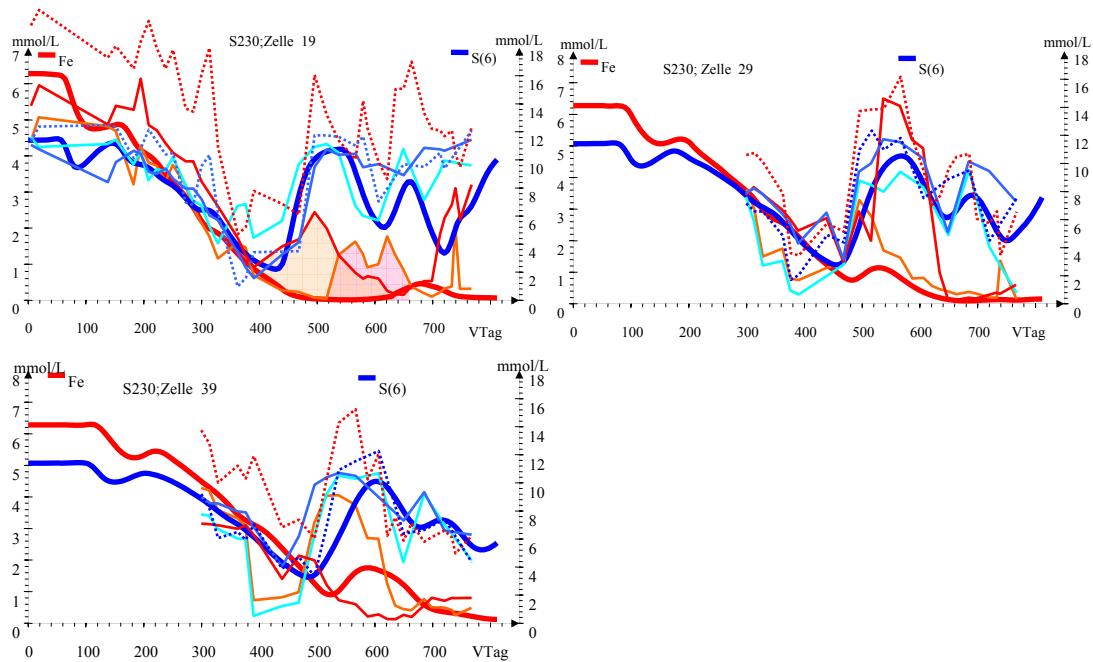


Abb. 9-19: Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Eisen (Fe jeweils links) und Sulfat (S(6), jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)

### 9.2.5 Fällungsprodukte

Die Plausibilität der Modellierung lässt sich auch über die Verteilung der Fällprodukte im Grundwasserleiter überprüfen. Den Erkundungsbohrungen SB1 und SB2 kann man einen Fliessweg zwischen 5 m und 8 m zuordnen. In Tab. 9-6 werden die modellierten Fällprodukte mit den Ergebnissen beider Erkundungsbohrungen verglichen. Zusätzlich werden die Modellierungsergebnisse für den ersten Fliessmeter (Lanzen) und den MKP1 aufgeführt.

Tab. 9-6: Berechnete (S230) und gemessene Porenraumbelegung (Pkt.4.3) mit säurebildenden Stoffen

Fliessweg	FeS	S	$\Delta NP_{OxTest}$	$NP_{OxTest}$	Gesamt-S	
m	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/kg	mmol/kg	%
1 Lanzen	630	163,7	-1587	-265	132	0,423
5 um SB1 oder SB2	12,4	3,16	-31	-5,2	2,6	0,008
	10,6	3,42	-28	-4,7	2,3	0,007
	9,35	3,33	-25	-4,2	2,1	0,007
	8,35	2,91	-23	-3,8	1,9	0,006
9 MKP1	7,64	2,24	-20	-3,3	1,6	0,005
10	7,31	1,46	-18	-2,9	1,5	0,005
Reaktionsraum				um 0	4	
SB1				-5 bis -7	<6	um 0,02
SB2				(-16) <sup>1)</sup>	<6	um 0,02

<sup>1)</sup> nur bei 15,5m

Das Versauerungspotenzial des Oxidationstests  $\Delta NP_{OxTest}$  wird aus den Modellierungsergebnissen berechnet. Im Bereich der Erkundungsbohrungen liegt der gefällte Gesamtgeschwefel noch unter der Bestimmungsgrenze. Die mittels Oxidationstest erfassten säurebildenden Stoffe sind mit den modellierten

vergleichbar. Lediglich im Nahbereich um die Lanzen sind deutlich erhöhte Gesamtschwefelgehalte und Gehalte an säurebildenden Stoffen zu erwarten.

### 9.3 Orientierende Modellierung des oberen Reaktionsraum zur Erklärung der abweichenden Beschaffenheitsentwicklung

#### 9.3.1 Problembeschreibung

Der obere Reaktionsbereich weicht in seinen Konzentrationsverläufen vom unteren ab. Die Sanierungswirkung liegt unter der des mittleren und unteren Reaktionsraumes und beeinträchtigt (Pkt.7.1.2) damit die Gesamtwirkung des Verfahrens. Deshalb waren die dafür verantwortlichen Prozesse aufzuklären und entsprechend zu bewerten.

Wasserlösliche säurebildende Stoffe an der Lockergesteinsmatrix des oberen Reaktionsraumes wurden in den Stichproben (Pkt. 4.3) nicht gefunden. Das schließt vereinzelte Bereiche mit noch vorhandenen Pyritverwitterungsprodukten nicht aus. Die erhöhten Konzentrationen von Aluminium bis zum Eintreffen des Infiltrateinflusses legen das nahe. Die im Zustrom unterhalb der Grundwasserneubildung gelegenen Messstellen (z. B. AN2-1 in Tab. 5-3) repräsentieren nicht die Beschaffenheit des oberen Reaktionsraumes. Die in Tab. 6-7, Tab. 6-8 und Tab. 6-9 zusammengestellten Background- oder Anfangskonzentrationen belegen eine erhöhte Versauerung, verbunden mit erhöhten Konzentrationen von Eisen, Sulfat, Kalium und Aluminium, sowie organischer Stoffe (DOC).

Am MKP1-1 setzte die Sanierungsreaktion verzögert ein und zeigte während der längeren Pause eine kürzer anhaltende Wirkung (Abb. 6-2 und Abb. 6-7), bei relativ geringer Sulfidschwefelbildung. Auch der obere Reaktionsbereich wurde ausreichend mit Substrat (DOC) versorgt. Die Eintragstechnologie (vertikale Lanzenreichweite) scheint die Abweichungen nicht zu verursachen.

Die Beschaffenheitslängsschnitte zwischen Infilt6 und Infilt7 (Pkt.6.1.1.4, Abb. 6-9) und die Auswertung in Pkt.7.3 belegen, dass der Infiltrationsbetrieb im oberen Reaktionsbereich Huminstoffe mobilisiert.

Im oberen Hauptstrombereich wurde generell eine höhere UV-Absorption gemessen. An den anderen Messstellen des Querprofils stieg diese erst nach Infiltrateinfluss (Abb. 6-24). Auch die Tiefenprofile (Abb. 6-28) belegen die deutliche Erhöhung von  $E_{254}$ , DOC und der Aromatizität mit beginnendem Infiltrateinfluss.

#### 9.3.2 Modellierungsvarianten

Ausgehend von der optimalen Modellvariante werden die Randbedingungen für den oberen Reaktionsraum verändert. Tab. 9-7 enthält die Modellrechnungen. Die Veränderungen der Zulauf- und Porenlösung allein brachte noch keine bessere Anpassung der Modellergebnisse an die gemessenen Daten (S400-S406).

Tab. 9-7: Modellrechnungen zum oberen Reaktionsraum

Variante	SI <sub>FeOH</sub>	FeOH mmol/L	SI <sub>Siderit</sub>	Generation aus Sulfred08.xls
<b>S230</b>	-5		0	optimale Anpassung für mittleren und unteren Reaktionsbereich
S400	-6,5	0,1	0	Zulauf Tab. 5-3, Br. ohne Infiltrat bis Infilt5, dann Br. mit Infiltrat
S401	0	0,1	0	
S402	-6,5	1	0	
<i>S403</i>	<i>-6,5</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>oberes Porenwasser als Zulauf am Anfang</i>
S404	-6,5	1	0	
S405	0	0	0	Porensg. und Zulauf: oberes Porenwasser: Tab. 6-7 MKP1-1
S406	0	1	0	
<b>S407</b>	0	5	0	
<b>S408</b>	-5	5	0,2	" und 75% Substratdosierung

In den Konzentrationsverläufen des Querprofils in Pkt.6.3.3 zeigt sich, dass die erhöhte organische Belastung des oberen Reaktionsraums (Abb. 6-2) erst nach Erscheinen des Infiltrateinflusses auftritt, was im Hauptstrom nicht erkannt werden konnte. Nach Pkt.7.3 liegen Huminstoffe wahrscheinlich an Eisenhydroxid gebunden in der Gesteinsmatrix vor. Im oberen Bereich steigt in einigen Fällen nach der Substratzugabe die Eisenkonzentration, was auf eine reduktive Eisenhydroxidlösung hinweist. Dementsprechend wurde in den Modellrechnungen eine Eisenhydroxidphase vorgesehen. Die Eisenhydroxidlösung über eine veränderte Sättigung über den gesamten Reaktionsraum auszudehnen gelang nicht.

Die Eisenkonzentration erreichte aber nur die Größe der beobachteten Daten, wenn die Sideritlöslichkeit, entsprechend Pkt.6.3.3 (Abb. 5-21) auf  $SI_{Siderite} = 0,2$  (S408, Abb. 9-20) erhöht wurde. Überschüssiges reduziertes Eisen(II) wird dann temporär als Siderit ausgefällt, wobei sich das Neutralisationspotenzial nach Gl.(2-7) nicht ändert.

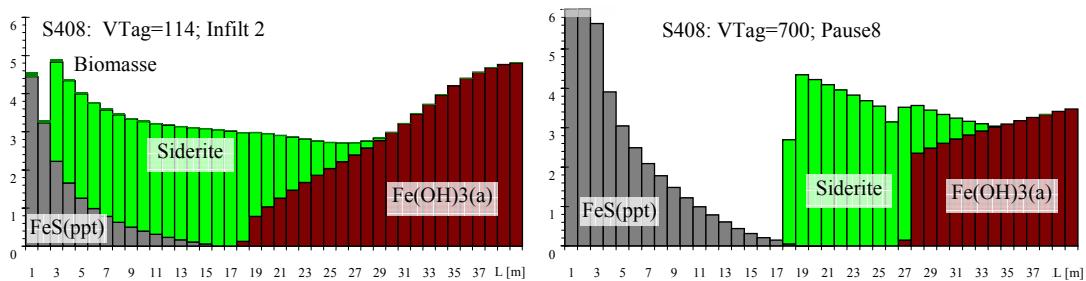


Abb. 9-20: Modellierte Mineralphasen in zwei Längsschnitten durch den oberen Reaktionsraum

Eine weitere bessere Übereinstimmung brachte die Reduzierung der Substratdosis auf 75 %.

### 9.3.3 Ergebnisse von Szenarienrechnungen

Das entwickelte Modell ist nicht in der Lage, die nicht im chemischen Gleichgewicht ablaufende reduktive Eisenlösung zu beschreiben. Eine optimale Anpassung wurde deshalb nicht gesucht. Zur Bestätigung der im oberen Reaktionsraum vermuteten Prozesse und deren Auswirkung auf das Sanierungsverfahren genügt die mit S408 erreichte Annäherung an die Konzentrationsverläufe des MKP1-1. Diese werden in Abb. 9-21 bis Abb. 9-24 erläutert. Die Sulfatkonzentrationen lassen sich bis VTag = 400 d durch S230 annähern. Im weiteren Verlauf bildet S408 die bessere Näherung.

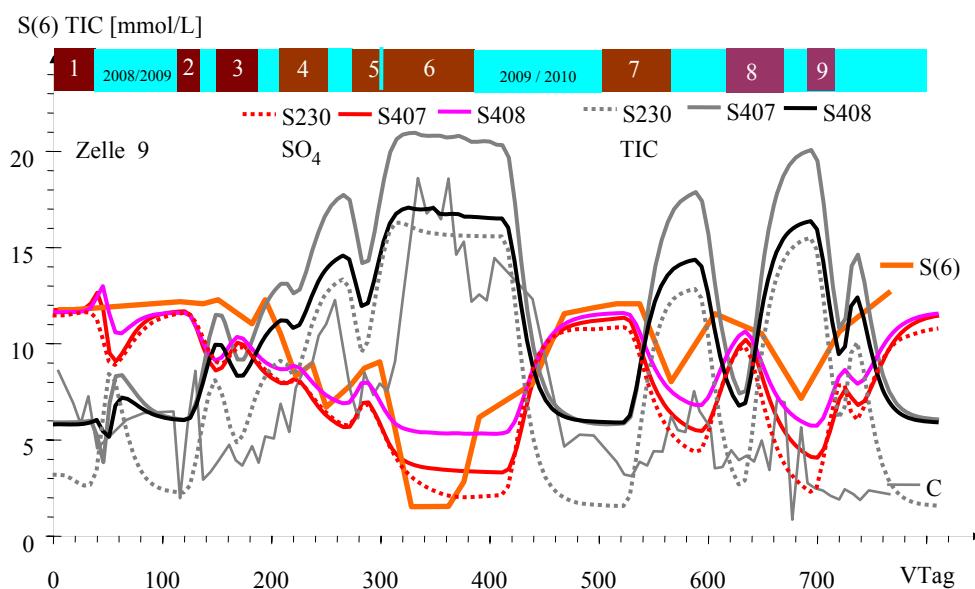


Abb. 9-21: Sulfat und TIC von Modellszenarien im Vergleich mit MKP1-1

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Es scheint ab Infiltr7 weniger Substrat angekommen zu sein. Der anorganische Kohlenstoff, als Reaktionsprodukt, wird in S408 durch temporäre Sideritfällung begrenzt (Abb. 9-22).

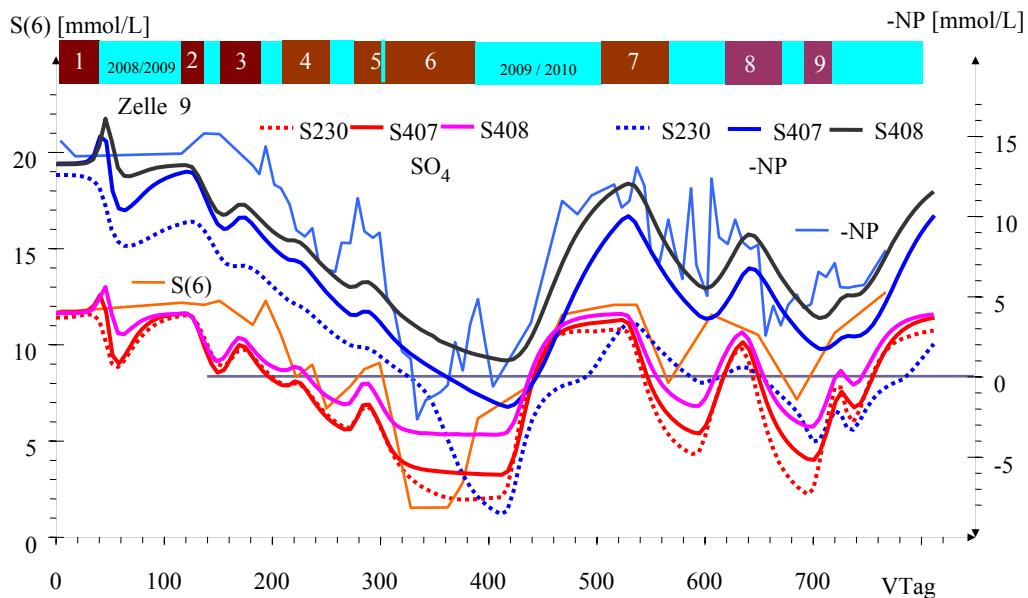


Abb. 9-22: Sulfat und -NP im Vergleich mit MKP1-1

Der Verlauf des Neutralisationspotenzials wird durch S408 recht gut wiedergegeben. Auch der Verlauf der Calciumkonzentration (Abb. 9-23) lässt sich nachvollziehen.

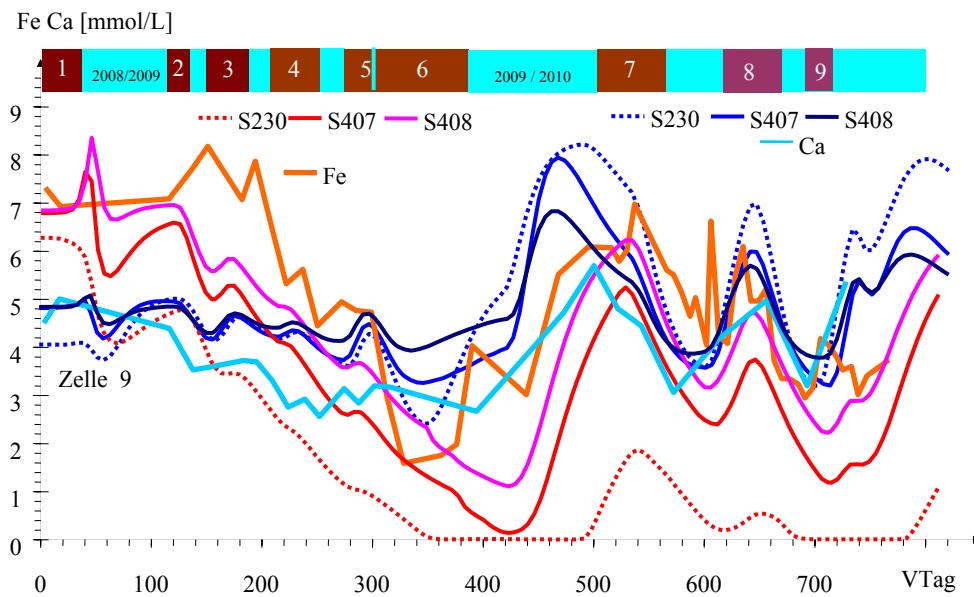


Abb. 9-23: Eisen und Calcium im Vergleich mit MKP1-1

Die Eisenkonzentration lässt sich nur durch reduktive Eisenhydroxidlösung und leichter Sideritübersättigung an die Messwerte annähern.

Die niedrige Sulfidschwefelkonzentration im oberen Reaktionsraum geben die Modellrechnungen recht gut wieder. Unter den definierten Bedingungen bleibt die Sulfidschwefelkonzentration (S407 und S408 in Abb. 6-19) weit unter 0,1 mmol/L und bestätigt die gemessenen Werte am MKP1-1 (min = 0,7 mg/L, max = 4,8 mg/L).

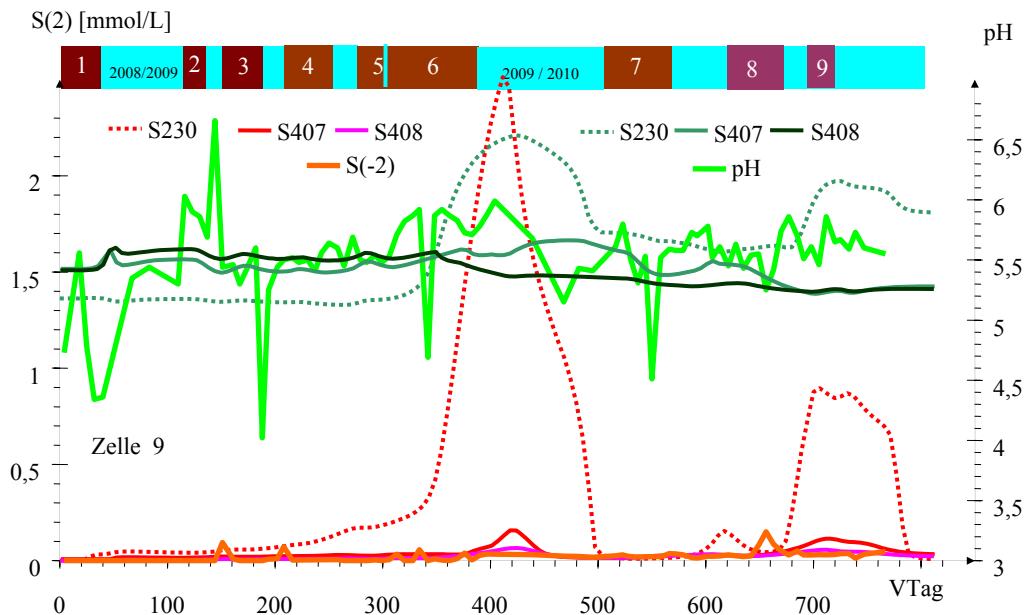


Abb. 9-24: Sulfidschwefel (S(2)) und pH-Wert im Vergleich mit MKP1-1

Die für S408 berechnete Spitzenkonzentration des Sulfidschwefels beträgt 2 mg/L bei einem Mittelwert von 0,09 mg/L.

In den Modellrechnungen wurde das Restsubstrat vollständig umgesetzt. Die Konzentrationsverläufe von Mangan, Ammonium, Chlorid werden weniger gut beschrieben. Auch die für Aluminium postulierten Modellkonstanten bilden noch nicht die Verhältnisse im Kippengrundwasserleiter ab.

## 9.4 Berechnung von Sanierungsszenarien für den unteren Reaktionsraum

### 9.4.1 Definition von Szenarien

Mit den Versuchen konnten auf Grund der begrenzten Projektlaufzeit nicht alle interessierenden Betriebsszenarien überprüft werden. Eine optimale Fahrweise wurde nur annähernd erreicht. Über Szenarienrechnungen mit dem optimierten Fließstreckenmodell (S230) werden nachfolgend Versuchsverläufe auf eine optimale Betriebsweise gesucht überprüft. Damit erübrigen sich weitere langwierige Versuche.

Für den Betriebsaufwand von Bedeutung sind:

- Länge von Infiltrations- und Pausenphasen (Pumpenergieaufwand)
- Optimierung des Substrateintrages
- Vermeidung von erhöhten Sulfidschwefelkonzentrationen im abströmenden sanierten Grundwasser

Es wird davon ausgegangen, dass das beobachtete Grundwasserströmungsfeld standortbedingt untypisch für andere Kippen ist. Abb. 9-25 zeigt das alternativ eingesetzte Strömungsszenario, das der Modellierung nach Abb. 8-1 entlehnt wurde.

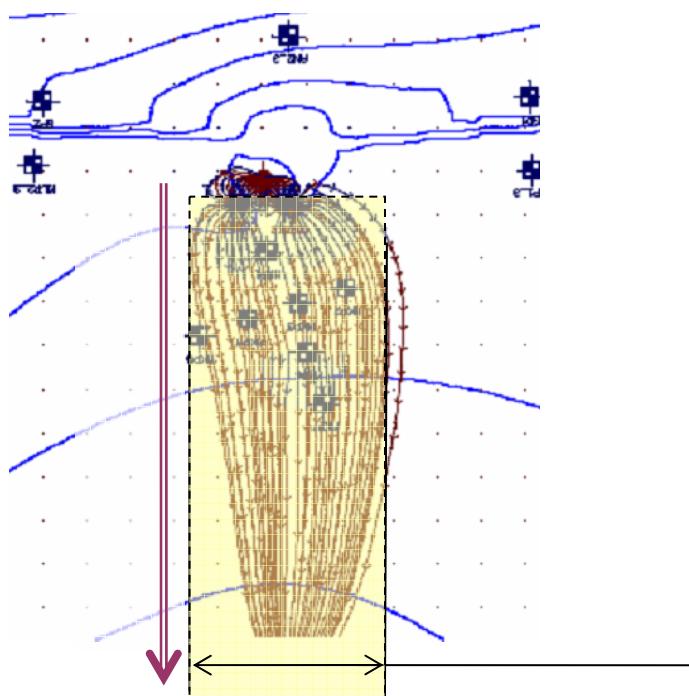


Abb. 9-25: Modellszenario: Idealisierter Versuchsbetrieb

Ausgehend vom durchgeföhrten Versuchsbetrieb werden regelmäßige Infiltrationsintervalle und -pausen geprüft.

Die Einarbeitung erfolgt während des ersten Infiltrationszyklus mit halber stöchiometrischer Substratdosis. Damit wird das Abfließen unverbrauchten Substrates reduziert. Dazu genügte bereits ein Infiltrations- Pausenzyklus am Sanierungsbeginn. Die Einarbeitung wurde in den Szenarien deshalb nicht weiter variiert.

In den definierten Szenarien wird auch der Kurzschluss bereits nach VTag = 240 d berücksichtigt. Ab diesem Zeitpunkt wird die Zulaufbeschaffenheit (Brunnen nach Tab. 5-3) von *ohne Infiltrat* auf *mit Infiltrat* umgestellt.

Die stöchiometrische Dosis (Tab. 9-9), berechnet sich aus der Eisen(II)konzentration nach Gl.(2-21) mit dem zugehörigen Stöchiometriekoeffizienten für Glycerin (0,57) aus Tab. 2-5. Die damit angestrebte Erhöhung des Neutralisationspotenzials beschreibt Gl.(2-22).

Tab. 9-8: Stöchiometrischer Substrateinsatz für die Bedingungen der Modellszenarien (Eisen)

Parameter		Einarbeitung	ohne Infiltrat	mit Infiltrat
Eisen	mg/L	280	280	200
	mmol/L	2,5	5	3,57
Glycerin	mmol/L	1,42	2,83	2,02
	g/m <sup>3</sup>	131	260	186
ΔNP	mmol/L		10	7,1

Die stöchiometrische Dosis bezieht sich auf den gesamten Infiltratstrom. Bei intermittierendem Betrieb wird deshalb die dafür erforderliche Substratmenge auf die Infiltrationsphasen aufgeteilt, d. h. überstöchiometrisch zugegeben. Der Ausgleich erfolgt auf der Fließstrecke durch longitudinale Dispersion und adsorptionsbedingte unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeiten der Wasserinhaltsstoffe. Mit dem Rückfluss von behandeltem Wasser zum Brunnen verändert sich auch die Zulaufbeschaffenheit. Ohne entsprechende Anpassung der Substratdosis käme es zur Überdosierung.

Die Modellszenarien mit unterschiedlichen Infiltrations- und Pausenzeiten sind in Abb. 9-26 und Tab. 9-9 zusammengestellt.

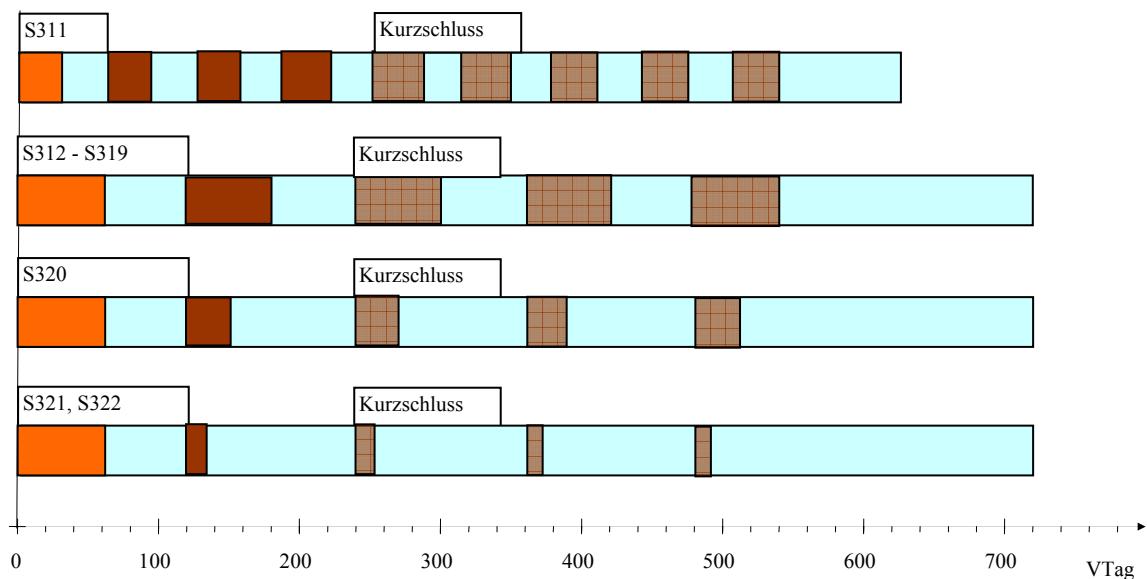


Abb. 9-26: Infiltrations- und Pausenintervalle der modellierten Versuchsszenarien.

Aus dem jeweiligen Zeitverhältnis aus Infiltration und Pause ergibt sich der Intervallfaktor für die Dosierkonzentration. Daneben wurde auch die Wirkung von unter- und überstöchiometrischer Dosierung (S313-S319) betrachtet.

Tab. 9-9: Modellszenarien zur Betriebsoptimierung

Szenario	Infilt d	Pause d	$\alpha_L$ m	stöch.	Intervall- faktor	Bemerkung
S311	30	30	1,3	1	2	
S312	60	60	1,3	1	2	
S313	60	60	1,3	1,5	2	
S314	60	60	1,3	0,5	2	
S315	60	60	2,3	1,5	2	
S316	60	60	0,3	1,5	2	
S317	60	60	2,3	1,5	2	2 mmol/L O <sub>2</sub> in Pausen
S318	60	60	0,3	1	2	
S319	60	60	2	1	2	
S320	30	90	1,3	1	4	
S321	10	110	1,3	1	12	Substrat = 34 mmol/L
S322	10	110	5,3	1	12	> Dosierpanne nach Tab. 3-8

Die Dispersivität  $\alpha_L$  nach Gl.(2-60) beschreibt die Heterogenität des Fliessverhaltens im Grundwasserleiter. Bei der Anpassung der Versuchsergebnisse hat sich  $\alpha_L = 1$  m (gleich der Zellenlänge) bewährt. Durch die Diskretisierung im Modell ergibt sich ein davon leicht abweichender Wert (Tab. 9-9). Der Einfluss unterschiedlicher hydraulischer Heterogenitäten wurde durch Variation von  $\alpha_L$  ermittelt.

#### 9.4.2 Vergleich unterschiedlicher Infiltrations- und Pausenzeiten

Unter stöchiometrischer Dosierung läuft bei 30 d Intervallen die Reaktion nahezu gleichmäßig ab. Die Einarbeitung erstreckt sich über 300 d. In der optimalen Reaktionsphase entsteht ein schwach saures bis neutrales Wasser. Nach Einstellen des Dosierbetriebes nähern sich Neutralisationspotenzial und Sulfat den Ausgangswerten. Der pH-Wert steigt beim Abklingen der Reaktion sogar weiter leicht an.

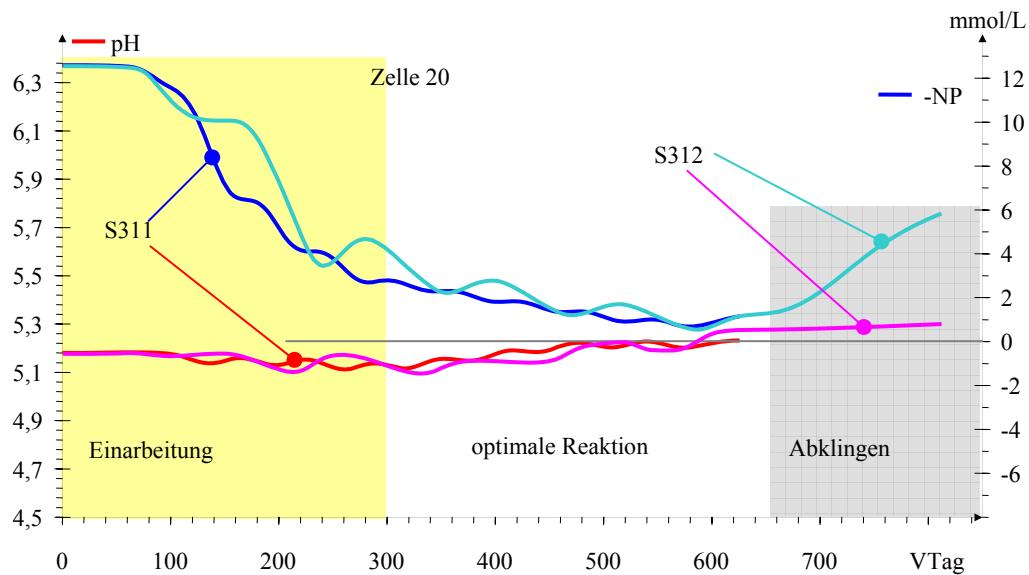


Abb. 9-27: Auswirkung unterschiedlicher Betriebsintervalle bei stöchiometrischer Dosierung auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

Wegen der stöchiometrischen Substratzugabe hält sich die Sulfidschwefelbildung in Grenzen.

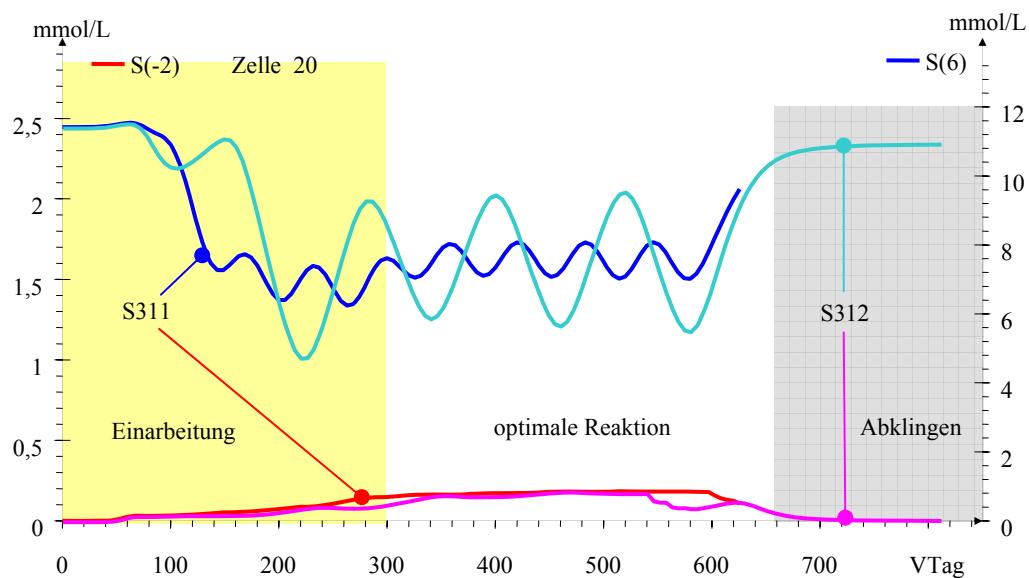


Abb. 9-28: Auswirkung unterschiedlicher Betriebsintervalle bei stöchiometrischer Dosierung auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

Für die Bewertung der intermittierenden Dosierung eignet sich ein Intervall von jeweils 30 d wegen der schnellen Vergleichmäßigung nicht. Es werden deshalb nachfolgend 60 d Intervalle, bzw. 120 d Infiltrations-Pausen-Zyklen betrachtet. Basiszenario bildet dabei S312.

Das betrachtete Grundszenario wurde für eine Infiltrations-Pausen-Periode von 120 d betrachtet. Zur Reduzierung des Pumpaufwandes wird nachfolgend geklärt, wie weit sich bei gleicher Periodenlänge die Infiltrationszeiten verkürzen lassen. Dabei ist innerhalb der Infiltrationsphasen das Substrat für die gesamte Periode einzutragen, was hohen partiellen überstöchiometrischen Zugaben entspricht. Das

Infiltrations-Gesamtperioden-Verhältnis wurde nach Tab. 9-9 von 1/2 auf 1/12 reduziert. Das Szenario mit den kürzesten Infiltrationszeiten wurde mit der sehr hohen Dispersivität  $\alpha_T = 5,3$  m durchgerechnet (S322) und näherte sich in der optimalen Reaktionsphase noch nicht dem periodisch-stationären Zustand wie die übrigen Szenarien.

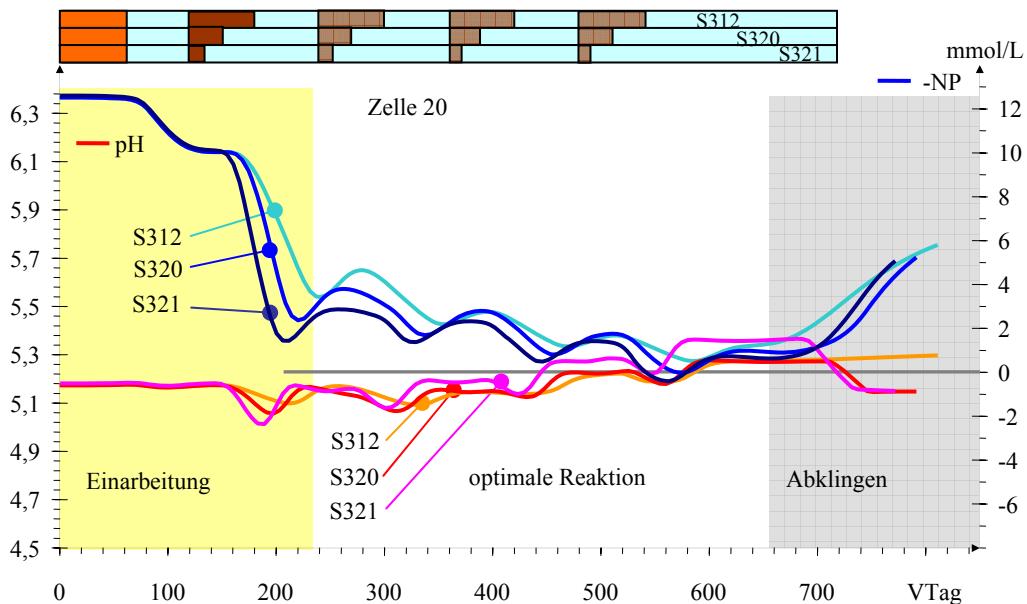


Abb. 9-29: Vergleich unterschiedlicher Betriebsweisen auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

Die Verkürzung der Infiltrationszeiten bis auf 1/12 der Gesamtperiode scheint theoretisch ohne wesentliche Beschaffenheitseinbußen bezüglich Neutralisationswirkung und Sulfidschwefel möglich zu sein. Die zugegebene Substratkonzentration überschreitet die geschätzte Konzentrationsspitze während der Dosierpanne. Die in diesem Konzentrationsbereich wahrscheinliche Substrathemmung berücksichtigt das Modell nicht.

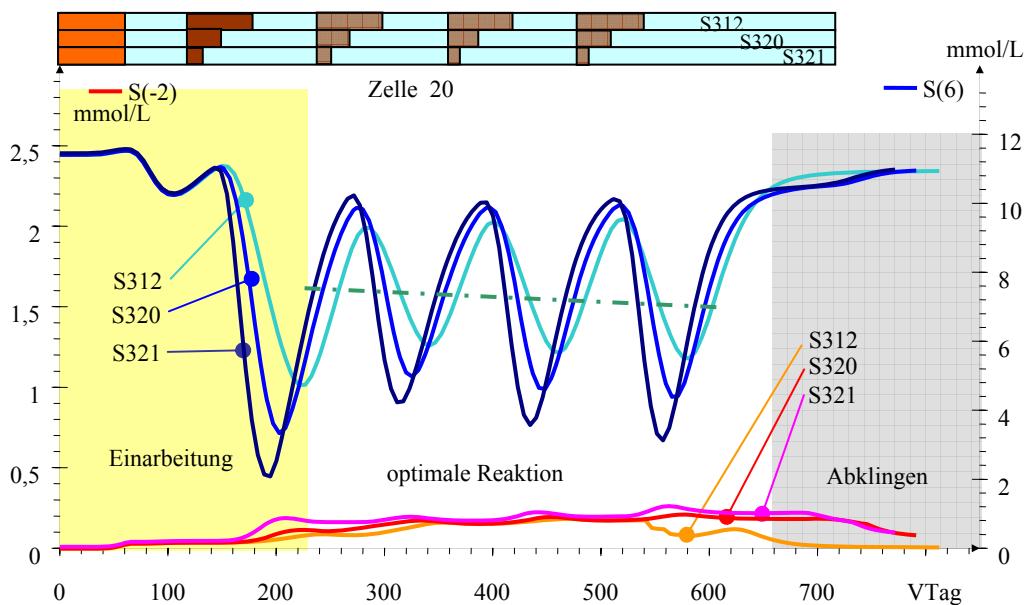


Abb. 9-30: Vergleich unterschiedlicher Betriebsweisen auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

#### 9.4.3 Dosierstöchiometrie

Es folgt der Vergleich von unter- und überstöchiometrischer mit stöchiometrischer Substratzugabe.

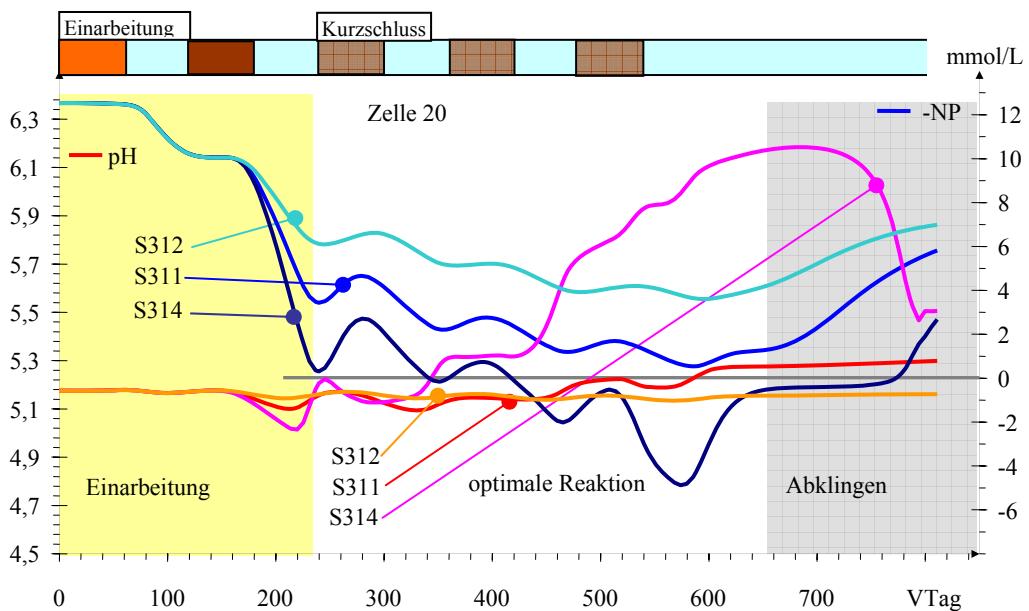


Abb. 9-31: Vergleich unterschiedlicher Substratdosen auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

Stark erhöhte Sulfidschwefelkonzentrationen werden nur bei überstöchiometrischer Dosierung gebildet.

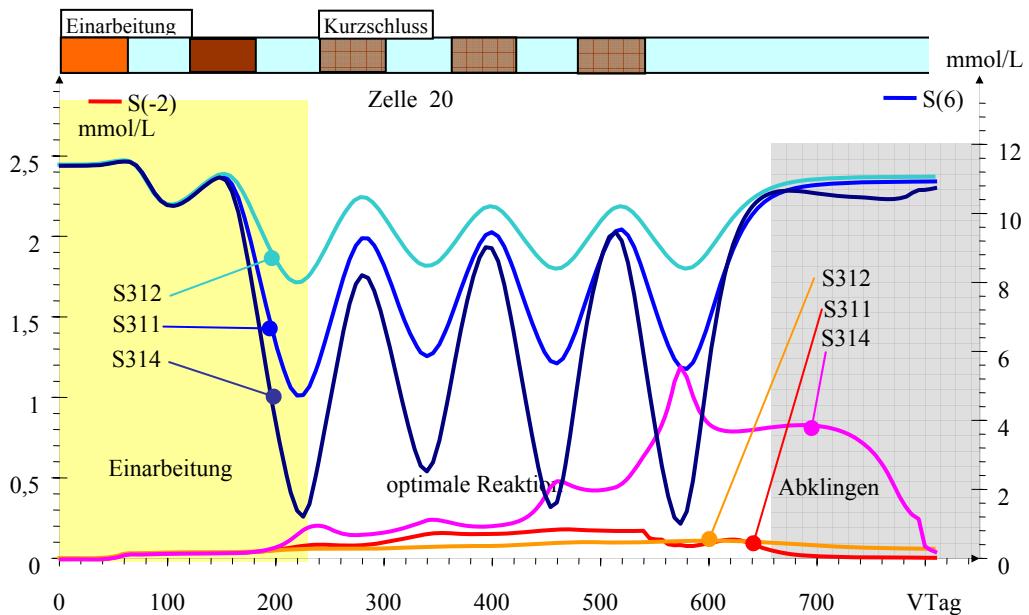


Abb. 9-32: Vergleich unterschiedlicher Substratdosen auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)

Die stöchiometrische Dosis, verteilt auf Infiltration und Pause, bildet die Obergrenze für die Substratzugabe. Damit sind auch die maximal erreichbare Sulfatreduktion und das Neutralisationspotenzial determiniert. Unter optimalen Betriebsbedingungen lässt sich im Abstrom bezüglich des Neutralisationspotenzials ein schwach saures bis neutrales Kippengrundwasser einstellen. Niedrigere Sulfatkonzentrationen und gut gepufferte Wässer entstehen nur mit gleichzeitig hohen Sulfidschwefelkonzentrationen.

#### 9.4.4 Einfluss der Fliessstreckenheterogenität (Dispersivität)

Der Einfluss der Dispersivität erscheint am deutlichsten unter Extremverhältnissen. Deshalb werden die Szenarien mit 1,5-fach stöchiometrischer Dosis dazu herangezogen, und zwar:

S316 mit  $\alpha_L = 0,3\text{m}$

S313 mit  $\alpha_L = 1,3\text{m}$

S315 mit  $\alpha_L = 2,3\text{m}$

Abb. 9-33 zeigt die pH- und -NP-Verläufe und Abb. 9-34 die von Sulfid- und Sulfatschwefel. Die Dispersivität von 0,3 m ist für Grundwasserleiter unrealistisch. Es treten extrem hohe Konzentrationschwankungen auf. Der Sulfidschwefelverlauf für  $\alpha_L = 0,3$  in Abb. 9-34 wurde um den Faktor 2,5 verkleinert dargestellt. Extreme Sulfidpeaks sind während der Einarbeitung zu erwarten. Zeitlich verzögert folgt darauf ein pH-Peak. Mit zunehmender Dispersivität (realitätsnahe Werte) nivellieren sich die Konzentrationsschwankungen von Sulfidschwefel und Neutralisationspotenzial, während Sulfat und TIC (nicht dargestellt) weiter mit dem Infiltrationsregime schwanken.

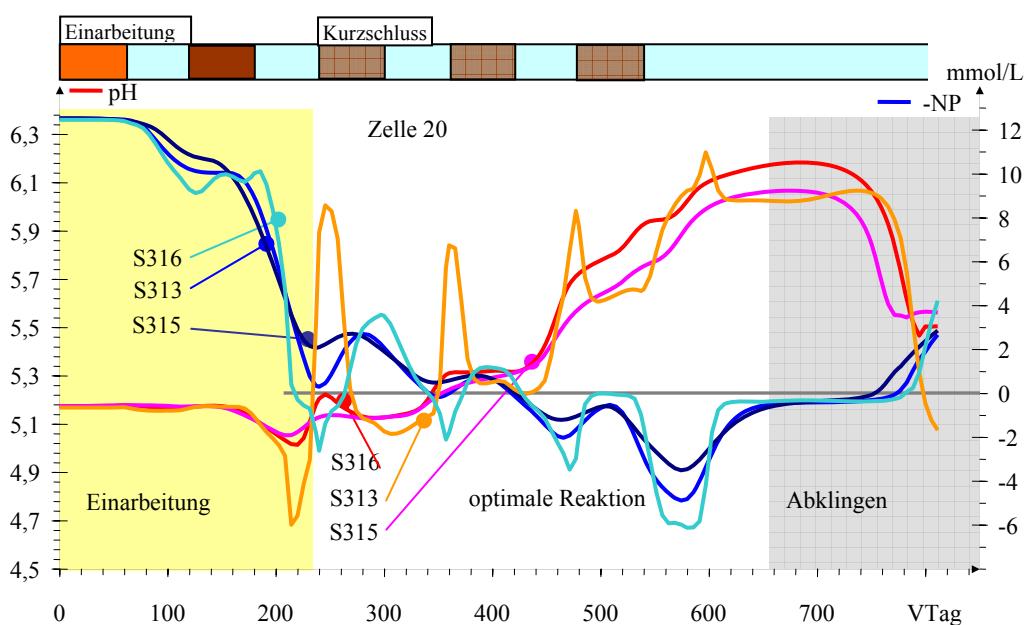


Abb. 9-33: Vergleich unterschiedlicher Dispersivitäten auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis

Während der optimalen Reaktionsphase steigen die Sulfidschwefelkonzentrationen tendenziell an.

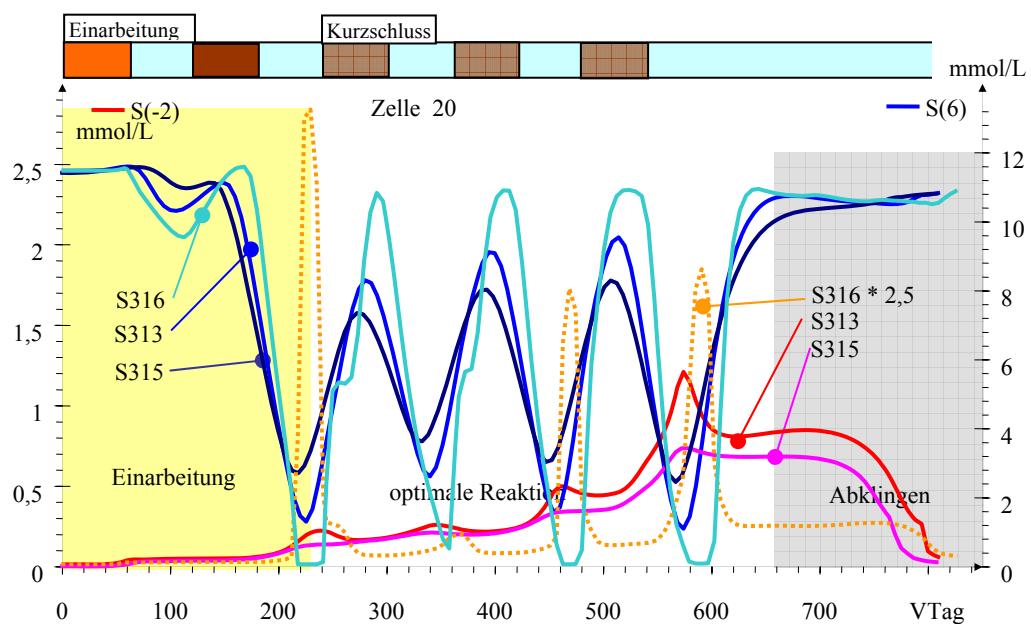


Abb. 9-34: Vergleich unterschiedlicher Dispersivitäten auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis

Die zeitlich gemittelten Sulfatkonzentrationen während der optimalen Reaktionsphase sind etwa gleich und steigen in der Abklingphase wieder auf das ursprüngliche Niveau. Die Sulfidschwefelkonzentrationen bleiben auch nach der letzten Infiltration noch länger auf hohem Niveau, bevor sie zurückgehen.

#### 9.4.5 Formulierung von Bedingungen für die Minimierung der Sulfidschwefelbildung unter Berücksichtigung der Versuchsdaten

Die aus den Simulationsrechnungen ermittelten Vorzugsvarianten sind am ehesten mit dem Versuchsszenario 8 in Pkt.7.1,

Tab. 7-2 zu vergleichen, die die Versuchssphasen Infilt7 bis Pause8 vereinen (VTag = 516-697 d). Die Substratdosen in

Tab. 7-2 berücksichtigen bereits den Infiltrationsfaktor von 0,65. Für die Zulaufkonzentration *mit Infiltrat* nach Tab. 5-3 berechnet sich eine optimale Glycerindosis von 2,02 mmol/L (Tab. 9-8). Damit lassen sich  $\Delta\text{Fe} = 283 \text{ mg/L}$  Eisen fällen gegenüber  $\Delta\text{Fe} = 216 \text{ mg/L}$  im Zulaufstrom. Damit liegt die applizierte Glycerinmenge über der stöchiometrischen Dosis.

Die Problematik der Sulfidschwefelbildung wurde in Pkt.7.3 an Hand der Versuchsergebnisse ausgewertet. Die hydrochemischen Zusammenhänge sind auch im angepassten Fliessstreckenmodell implementiert.

Abb. 9-35 demonstriert den Zusammenhang zwischen Eisenkonzentration und Sulfidschwefelbildung.

Die Längsschnitte bestätigen die Beobachtung aus dem Versuchsbetrieb, dass Sulfidschwefel hauptsächlich unter Eisenmangel gebildet wird. Aber auch bei hohen Eisenkonzentrationen verbleibt eine Restkonzentration von ca. 0,2 mmol/L (6 mg/L). Diese Aussage ist auf alle betrachteten Szenarien übertragbar.

Nach den Isolinien in Abb. 6-13 und der Sulfidanpassung nach Abb. 6-15 sind die Sulfidschwefelkonzentrationen am MKP1 mit  $\text{S} < 2 \text{ mg/L}$  noch relativ moderat, erreichen aber am MKP3 Spitzenwerte.

Am MKP1 noch vorliegendes überschüssiges Substrat bildet erst auf der Fliessstrecke zum MKP3 (Isolinien Abb. 6-2 und DOC-Anpassung) den Sulfidschwefel.

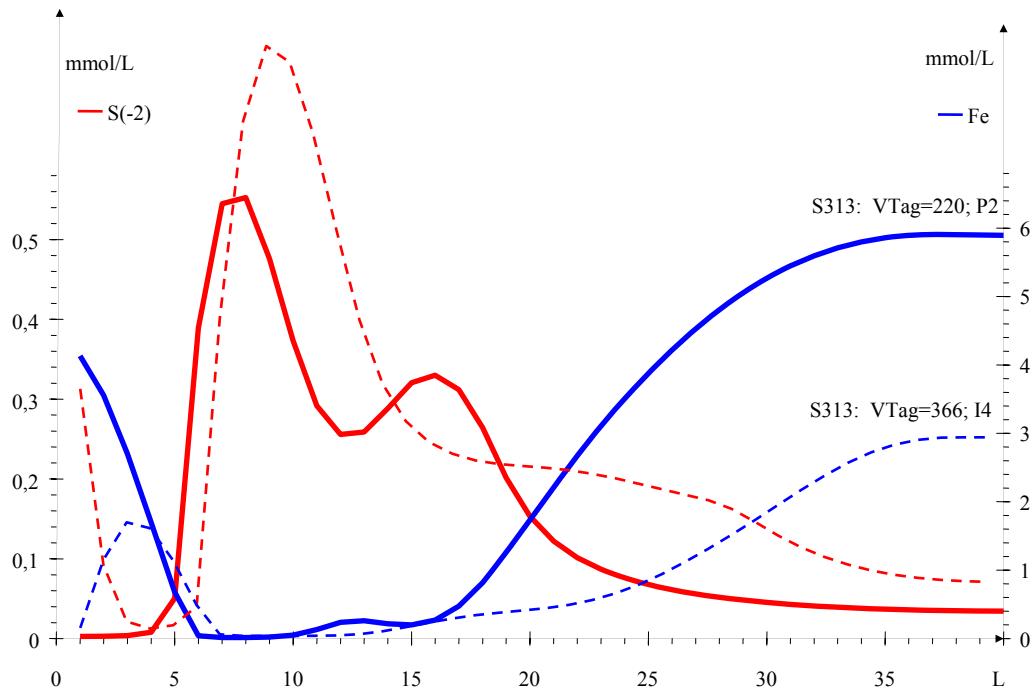


Abb. 9-35: Längsschnitte des Sulfidschwefels und der Eisenkonzentration für eine 1,5 fach-stöchiometrische Substratzugabe an zwei Versuchstagen

Abb. 9-36 zeigt den Zusammenhang zwischen der Sulfidschwefelkonzentration und dem anorganischen Kohlenstoff (TIC). Beim stöchiometrischen Umsatz entstehen 6 mmol/L (60 mg/L) anorganischer Kohlenstoff, d. h. im mittleren Reaktionsbereich steigt dann der TIC auf 90-100 mg/L (Background + 60 mg/L). Die meisten Sulfidwerte liegen unter 2 mg/L (0,06 mmol/L). Zwischen hohen Sulfidschwefelkonzentrationen und Substratumsatz (hoher TIC) lässt sich ein qualitativer Zusammenhang erkennen. Durch die unterschiedlichen Migrationsgeschwindigkeiten von Sulfidschwefel, Eisen, anorganischem Kohlenstoff und den übrigen Parametern werden die kausalen Zusammenhänge auf der Fliessstrecke zunehmend verwischt. Das gilt sogar für die Modellierungsergebnisse in Abb. 9-35. Die Spitzewerte, vor allem am MKP3, müssen höheren Substratumsätzen zugerechnet werden. Der obere Reaktionsraum braucht nicht berücksichtigt zu werden.

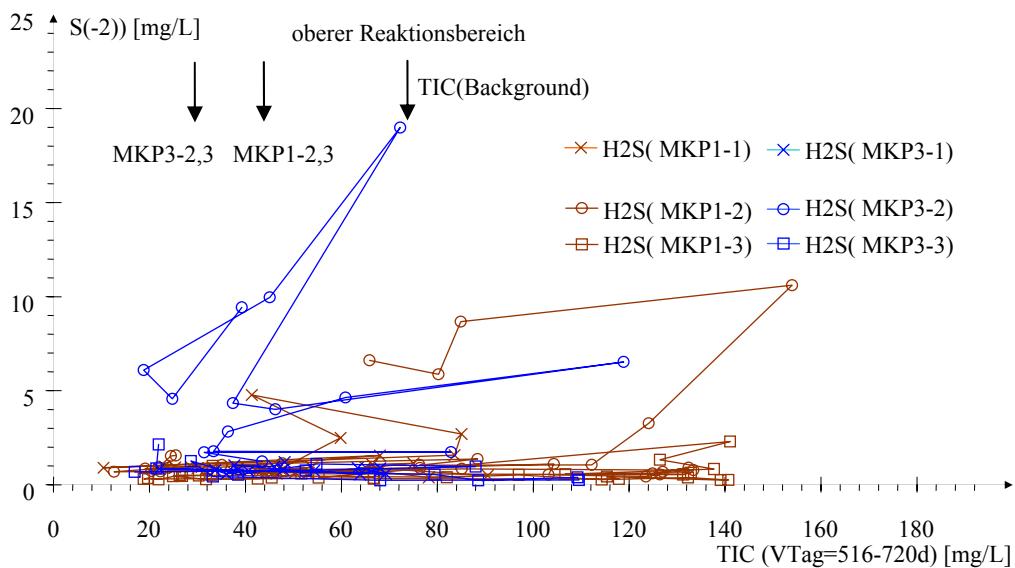


Abb. 9-36: Konzentrationen von Sulfidschwefel und TIC am MKP1 und MKP3

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Abb. 9-37 zeigt den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Sulfidschwefel und Eisen(II). An einzelnen Messstellen des unteren Reaktionsbereiches lässt sich eine gegenläufige Tendenz erkennen. Diese Abhängigkeit ist durch die Beschränkung des Datenbereiches auf Infilt7 bis Pause deutlicher als in Abb. 7-24.

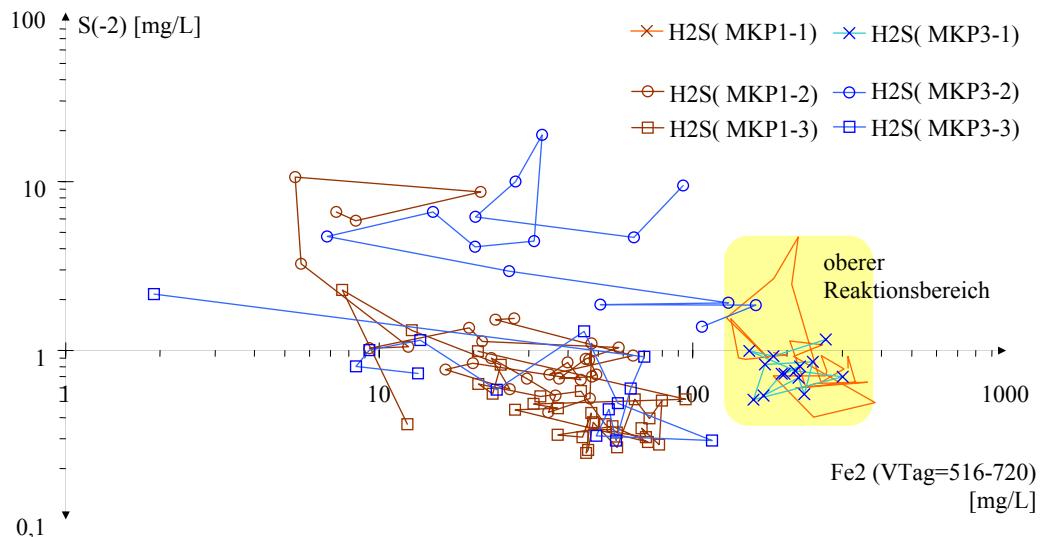


Abb. 9-37: Konzentrationen von Sulfidschwefel und Eisen(II) am MKP1 und MKP3

Die Tendenzen lassen sich über Trendlinien nach Gl.(9-1) beschreiben.

$$c(\text{Sulfid-S}) = A \cdot \left( \frac{c_{\text{Fe}}}{1 \text{mg/L}} \right)^B \quad (9-1)$$

Umgekehrt lassen sich daraus Schwellwerte für die Eisenkonzentration  $Fe_{\text{krit}}$  abschätzen, unter der die Sulfidkonzentration einen vorgegebenen Wert überschreitet. Der doppellogarithmische Ansatz spiegelt den theoretischen Zusammenhang Löslichkeitsproduktes nach Gl.(2-109) wider. Nach liegt die kritische Eisenkonzentration Tab. 9-10 um 30 mg/L.

Tab. 9-10: Kritische Eisenkonzentrationen nach Gl.(9-1), nichtplausible Angaben sind geschwärzt

	A mg/L	B 1	$R^2$	Fe <sub>krit</sub> mg/L			
				1	2	5	10
Sulfid-S							
MKP1-1	61,11	-0,7703	0,185	208	85	26	10
MKP3-1	0,23	0,2262	0,038	674	14428	828817	17753021
MKP1-2	18,25	-0,8506	0,498	30	13	5	2,0
MKP3-2	17,05	-0,3706	0,201	2105	324	27	4,2
MKP1-3	3,79	-0,5738	0,499	10	3	0,6	0,18
MKP3-3	2,48	-0,3896	0,538	10	1,8	0,2	0,03

Unter stöchiometrischer Substratdosierung stieg der gemessene Sulfidschwefel selten über 2 mg/L. Im angepassten Modell stiegen sie unter diesen Bedingungen nicht über 6 mg/L. Die Resteisenkonzentration sollte auf der Fließstrecke nicht unter 30 mg/L sinken, da darunter mit massiver Sulfidschwefelbildung zu rechnen ist.

#### 9.4.6 Einfluss von Sauerstoffeintrag bei der Infiltration

Beim Umwälzbetrieb kann Sauerstoff in das Infiltrat gelangen. Dadurch erhöht sich während der Infiltration nur der Substratbedarf entsprechend Gl.(2-21). Welchen Einfluss Sauerstoffeintrag in den Untergrund bewirkt, wurde deshalb in S317 für überstöchiometrische Substratdosierung im Vergleich zu S315 betrachtet. Dabei erfolgte der Sauerstoffeintrag nur in den Infiltrationspausen der Szenariorechnung.

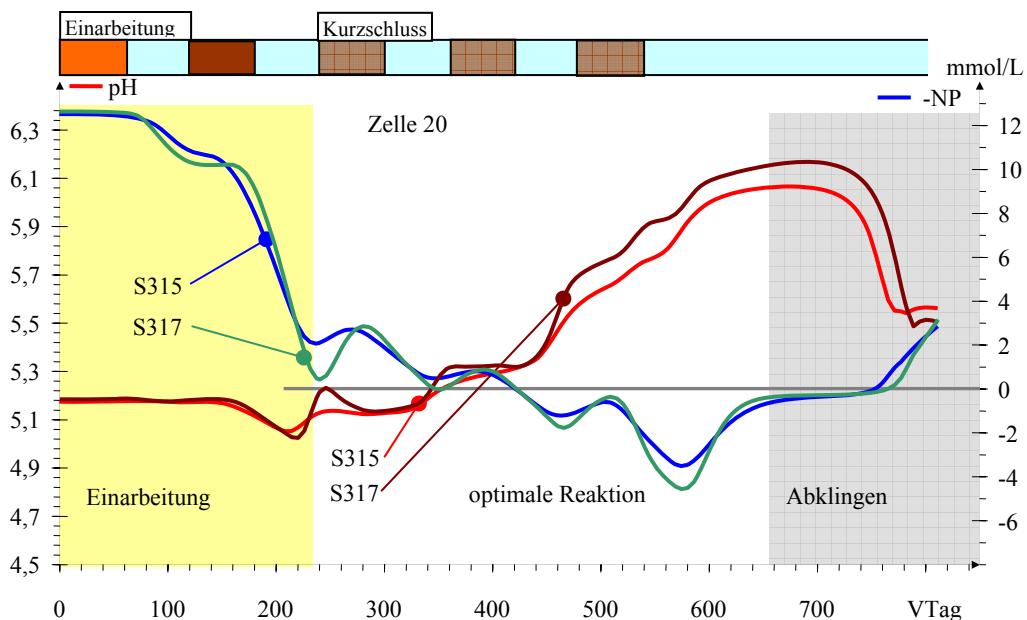


Abb. 9-38: Einfluss von Sauerstoff auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis

Die Unterschiede zwischen den Szenarien ohne und mit Sauerstoffeintrag sind relativ gering. Durch zugegebenen Sauerstoff wird mehr temporärer Schwefel gebildet, woraus die geringen Unterschiede resultieren.

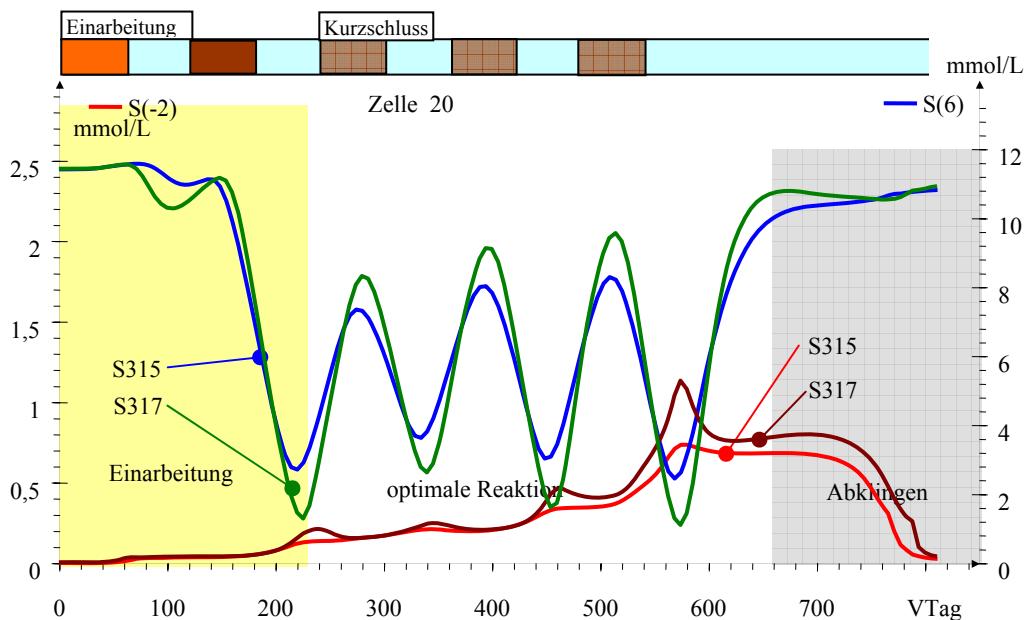


Abb. 9-39: Einfluss von Sauerstoff auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis

Allerdings sind die Reaktionen des als temporär angesehenen Schwefels nicht bekannt. Die vorliegenden Szenarien weisen auf noch ungeklärte Folgereaktionen, die ggf. zur Effektivitätssteigerung durch die in Pkt.2.6.3 beschriebenen Reaktionen beitragen können.

#### 9.4.7 Fällprodukte auf der Fliessstrecke und hydraulische Durchlässigkeitsminderung ( $k_f$ -Wert)

Alle Szenarien mit stöchiometrischer Dosierung liegen im optimalen Bereich. Es verbleibt die Frage nach der Verteilung der Produktabscheidung. Abb. 9-40 zeigt die Porenraumbelegung entlang der Fliessstrecke nach jeweils ca. 500 Tagen. Bei der Betrachtung der abgeschiedenen Feststoffe fällt auf, dass bei langen Infiltrations-Pausen-Zyklen (S312) sich jeweils eine Zone mit Eisensulfid und weiter stromab mit Schwefel bildet. Bei kürzeren Infiltrationszeiten überlappen beide Zonen.

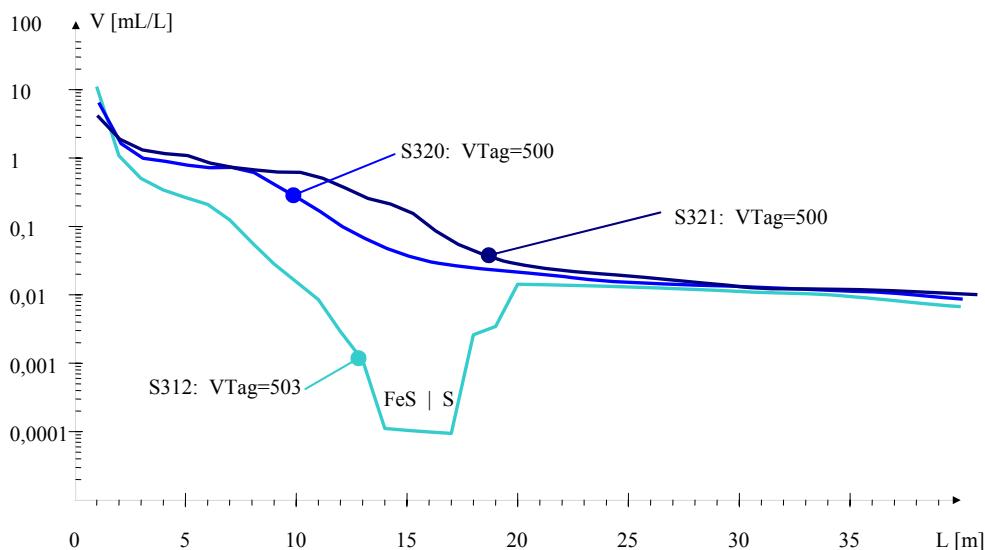


Abb. 9-40: Längsschnitte der Porenvolumenbelegung (halblogarithmisch) durch Fällungsprodukte nach jeweils ca. 500 d

Kurze Infiltrationszyklen führen zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Reaktionsprodukte auf der Fliessstrecke.

Tab. 9-11: Porenvolumenbelegung [mL/L] mit Reaktionsprodukten der ersten Zelle in den Modellszenarien mit stöchiometrischer Dosierung und  $\alpha_T=1,3\text{m}$

Szenario	Infilt d	Pause d	Intervall-faktor	250 d	500 d	540 d
S312	60	60	2	5,3	11	13
<b>S320</b>	<b>30</b>	<b>90</b>	<b>4</b>	<b>3,3</b>	<b>6,4</b>	<b>7,4</b>
S321	10	110	12	2,3	4,44	4,5
bis Infilt9, Pkt.9.2.3, VTag=700		variabel			17	

Nach Gl.(2-100), bzw. Abb. 9-3 wird auch auf dem ersten Meter Fliessweg der  $k_f$ -Wert kaum beeinflusst, wenn man nur die Porenraumminderung berücksichtigt. Nach mehreren Betriebsjahren ist allerdings mit einer merklichen Durchlässigkeitsminderung im lanza nahen Raum zu rechnen.

Hier sind Regenerierungsverfahren zu konzipieren:

- Hochdruckspülung mit Verflüssigung des lanzennahen Raumes, wobei die Fällungsprodukte in Schichten oberhalb der Filterstrecke verfrachtet werden.
- Versetzen der Lanzen um wenige Meter.

Diese Maßnahmen sind technisch durchführbar. Die optimale Lösung ist bei Erfordernis durch die Brunnenbohrfirma zu ermitteln.

## 9.5 Übertragung der Modellierungsergebnisse auf die Fliesszeiten

### 9.5.1 Vergleich der modellierten Fliesszeiten mit den Versuchsergebnissen

Durch Vergleich der Messwerte mit den Modellrechnungen lässt sich für jeden Parameter und jede Messstelle eine Fliessstrecke (Zelle) für die optimale Anpassung visuell ermitteln. Dabei ergibt sich gelegentlich ein Bereich mit akzeptabler Ähnlichkeit der Kurvenverläufe.

Unter Voraussetzung der für das Modell postulierten Fliessbedingungen lässt sich für jeden Parameter auch eine individuelle Retardation nach Gl.(9-2) angeben, die sich aus Gl.(2-54) ableitet. Unter Durchbruch wird der Modellfliessweg  $H$  verstanden, bei dem der modellierte und gemessene Konzentrationsverlauf am besten übereinstimmen.

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} = \frac{\text{Fliessweg(optimale Übereinstimmung)}}{\text{Fliessweg(Modell)}} \quad (9-2)$$

Bei vollständiger Übereinstimmung ist  $R_F = 1$ . Die gemessenen Konzentrationsverläufe lassen sich mit zunehmenden Fliessweg immer ungenauer an die Modellverläufe anpassen, weshalb die in Tab. 9-12 und Tab. 9-13 dunkel unterlegten Ergebnisse weniger sicher sind.

Tab. 9-12:  $R_F$ -Werte für die Messstellen des Hauptstromes ("\*"=keine Angabe möglich)

Bez	SO <sub>4</sub>		NP		Cl	TIC		Fe		Sulfid		Ca		Mg	
	von	bis	von	bis		von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis
MKP1-1	0,78	*	0,78	*	1,11	1,67	*	0,56	1,78	*	*	1,11	*	0,89	*
MKP1-2	0,78	1,33	0,78	1,33	1,00	1,78	*	1,00	1,44	1,00	*	0,78	1,22	0,89	1,22
MKP1-3	0,67	1,44	0,67	1,11	1,00	1,56	*	1,33	1,67	1,00	*	0,44	1,33	0,44	1,44
MKP3-1	1,21	*	*	*	0,11	1,16	1,42	*	*	*	*	1,16	*	0,95	*
MKP3-2	1,11	*	1,16	*	0,68	1,47	1,89	1,32	*	1,11	*	0,79	1,21	0,84	1,16
MKP3-3	0,68	*	0,68	*	0,58	0,95	*	0,63	0,84	0,47	*	0,58	*	0,58	*
MKP6-1	0,83	*	0,97	*	0,62	0,62	1,03	0,90	*	*	*	0,55	*	0,66	*
MKP6-2	0,79	0,93	0,69	*	0,55	1,07	*	0,93	*	0,93	*	0,79	*	0,72	0,93
MKP6-3	0,93	1,07	0,93	*	0,69	0,83	0,97	1,21	*	1,10	*	0,86	*	0,69	*
MKP7-1	0,90	0,95	1,00	*	0,46	1,03	*	0,95	*	*	*	0,69	*	0,92	*
MKP7-2	0,77	0,82	0,59	0,85	0,44	0,92	*	0,77	*	*	*	0,59	*	0,82	*
MKP7-3	0,56	0,87	0,62	0,72	0,41	0,59	*	0,62	0,74	0,79	*	0,56	*	0,56	*
Mittel-gesamt	0,92		0,86		0,64	1,18		1,04		0,92		0,85		0,86	
± Stabw	0,23		0,22		0,29	0,40		0,38		0,22		0,29		0,26	
Mittel MKP1, 3	1,00		0,93		0,75	1,49		1,17		0,89		0,96		0,94	
± Stabw	0,31		0,27		0,38	0,30		0,44		0,29		0,32		0,3	

Insgesamt scheinen die in Pkt. 8.4 aus dem Strömungsmodell in Tab. 8-2 zusammengefassten Modellparameter die realen Verhältnisse recht gut zu repräsentieren ( $R_F$  um 1).

Die  $R_F$ -Werte der Kationen im niedrigen Konzentrationsbereich, Kalium, Mangan und Ammonium, streuen sehr stark.

Tab. 9-13:  $R_F$ -Werte für die Messstellen des Hauptstromes

Bez	Zelle	K	Mn	NH4
MKP1-1	9	*	*	*
MKP1-2	9	1,22	1,78	1,67
MKP1-3	9	1,11	1,89	1,89
MKP3-1	19	1,00	*	1,37
MKP3-2	19	*	2,11	*
MKP3-3	19	0,47	1,05	0,16
MKP6-1	29	0,55	*	0,48
MKP6-2	29	0,97	*	0,38
MKP6-3	29	0,62	*	0,93
MKP7-1	39	0,46	*	0,62
MKP7-2	39	0,41	*	0,59
MKP7-3	39	0,72	*	1,10
Mittel-gesamt		1,03		1,01
	$\pm$ Stabw	0,56		0,63
Mittel-MKP1, 3		1,33		1,34
	$\pm$ Stabw	0,55		0,73
				0,53

Die mittleren  $R_F$ -Werte für die untersuchten Parameter sind in Abb. 9-41 grafisch dargestellt.

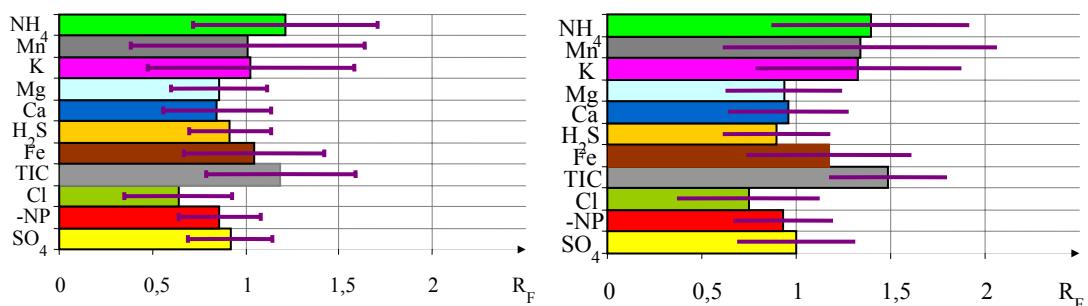


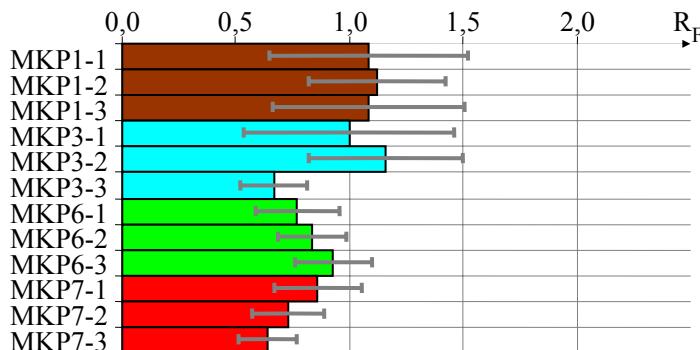
Abb. 9-41: Mittlere  $R_F$ -Werte der einzelnen Parameter zwischen Modell und Messung für alle Messstellen im Hauptstrom (links) und MKP1 und MKP3 (rechts)

Die sorptiv bedingten unterschiedlichen Laufzeiten der Kationen spiegeln sich in ihren  $R_F$ -Werten wider. Dabei wird Eisen durch die Sanierungsreaktionen beeinflusst, wodurch sich dessen  $R_F$ -Wert nicht mit denen von Calcium u. s. w. vergleichen lässt.

Die  $R_F$ -Werte ordnen sich in folgender Reihenfolge:  $(\text{NH}_4) > \text{Mn} \approx \text{K} \approx \text{Ca} \approx \text{Mg}$

### 9.5.2 Konstruktion eines Fließbildes

Die Differenzen zwischen den Messstellen zeigt Abb. 9-42 bei der die unterschiedlichen  $R_F$ -Werte aller Parameter für jede Messstelle gemittelt wurden. Dadurch charakterisieren diese die Fließzeitunterschiede. Daraus folgen auch die großen Standardabweichungen, die für den Vergleich der Messstellen untereinander unerheblich sind.

Abb. 9-42: Über die Messstellen gemittelte R<sub>F</sub>-Werte aller Parameter

Die z. T. niedrigen R<sub>F</sub> der MKP6 und MKP7 lassen eine schnellere Strömung mit kürzeren Fließzeiten als postuliert vermuten. Auch scheinen vertikal unterschiedliche Strömungsverhältnisse vorzukommen. Es ist wahrscheinlich, dass sich die Infiltrate der einzelnen Lanzentypen nicht, wie bisher vereinfachend angenommen, zu einem weitgehend homogenen Infiltratstrom vereinigen, sondern vier, sich randlich überlappende Stromröhren bilden. Deren Verlauf könnte auf die zeitlichen Änderungen der hydraulischen Randbedingungen empfindlich durch Verlagerung reagieren.

Die Modellierung erfolgte auf der Annahme einer homogenen Abstandsgeschwindigkeit von  $v_A = 0,35 \text{ m/d}$ . Den Unterschied zur realen Fließzeit charakterisiert der mittlere R<sub>F</sub>-Wert einer Messstelle. Darin sind aber noch die biochemischen Effekte enthalten. Diese werden ausgeblendet, indem die R<sub>F</sub>-Verhältnisse auf eine Messstelle bezogen werden. Ausgehend von Gl.(2-55) berechnet sich die wahrscheinliche Fließzeit VWZ für jede Messstelle nach Gl.(9-3).

$$VWZ_X = \frac{R_{FX}}{R_{FBz}} \cdot t_{Norm,X} \quad (9-3)$$

Diese wahrscheinlichen Fließzeiten sind in Tab. 9-14 zusammen mit den Fließzeiten unter konstanter Abstandsgeschwindigkeit  $t_{Norm}$  und den aus den Konzentrationsverläufen abgeleiteten Nennwerten für die Fließzeiten der Tab. 6-5 zusammengestellt.

Tab. 9-14: Vergleich von Fließzeitschätzungen für die Messstellen im Hauptstrom

Messstelle X=	R <sub>F</sub> 1	±	cell 1	t <sub>Norm</sub> d	Nennwert Tab. 6-5	VWZ d
MKP1-1	1,08	0,44	9	25,7	30	25
MKP1-2	1,12	0,30	9	25,7	25	26
MKP1-3	1,09	0,42	9	25,7	20	25
MKP3-1	1,00	0,46	19	54,3	45	48
MKP3-2	1,16	0,34	19	54,3	50	56
MKP3-3	0,67	0,15	19	54,3	50	32
MKP6-1	0,77	0,18	29	82,9	***	57
MKP6-2	0,83	0,15	29	82,9	100	62
MKP6-3	0,93	0,17	29	82,9	140	69
MKP7-1	0,86	0,19	39	111	***	86
MKP7-2	0,73	0,16	39	111	***	73
MKP7-3	0,64	0,13	39	111	***	64

In Abb. 10-1 sind die Nennwerte (links) und die wahrscheinlichen Fließzeiten VWZ (rechts) in den Messstellenplan eingezeichnet. Die drei Probenahmehorizonte sind dabei untereinander dargestellt. Für den MKP1 und MKP3 stimmen beide Werte recht gut überein. Die Fließzeitunterschiede zwischen MKP6 und MKP7 entsprechen nicht ihrem räumlichen Abstand.

## 10 Zusammenfassung der Ergebnisse

### 10.1 Versuchsbetrieb

Für die gleichmäßige Einmischung des Substrates in einen Grundwasserstrom wurde über Infiltrationslanzen und einen Förderbrunnen ein Quergefälle zur Grundwasserströmungsrichtung erzeugt und darin das Substrat Glycerin in den Umwälzstrom eingemischt. Die stöchiometrische Substratdosis berechnete sich aus der Eisen(II)konzentration. Während des Einfahrbetriebes wurde die Hälfte der erforderlichen Glycerinmenge durch Methanol ersetzt. Die für das Bakterienwachstum erforderlichen Nährstoffe Stickstoff und Phosphor wurden anfangs als Ammoniumchlorid und Triplephosphat in Spuren zugegeben. Die Nährstoffzugabe konnte im Verlauf des weiteren Betriebes eingestellt werden.

Die mikrobielle Sanierungsreaktion im sich entwickelnden Untergrundreaktor wurde im Abstrom der Infiltrationsanlagen über sieben, in drei Entnahmehorizonten ausgebauten, Multilevelpegel vom November 2008 bis Dezember 2010 verfolgt. Für die Auswertung des Datenmaterials wurden hydraulische und hydrochemische Modelle (PhreeqC) eingesetzt.

Bereits am Anfang zeigte sich, dass sich die vorgesehenen Betriebsparameter nicht einstellen ließen. Als Grund wurde eine gegenüber den Erkundungsergebnissen abweichende Hydrogeologie im kleinskaligen Bereich der Versuchsanlage ermittelt. Mit einem den neuen Verhältnissen angepassten Betriebsregime konnte der sulfatreduzierende Untergrundreaktor eingerichtet werden. Der behandelte Grundwasserstrom betrug daher nur  $13 \text{ m}^3/\text{d}$  auf einer Breite von maximal 20 m anstelle der vorgesehenen  $48 \text{ m}^3/\text{d}$  auf einer Breite über 30 m. Mit dem geminderten Anlagendurchfluss reduzierte sich proportional der Gesamtverbrauch an Substrat und Hilfsstoffen. Das Verfahren zeigte dabei seine Flexibilität.

### 10.2 Wirkung des Verfahrens

Das eingetragene Substrat wurde zu 50-70 % als anorganischer Kohlenstoff (TIC) wieder gefunden, wobei im unteren Reaktionsbereich mehr Substrat umgesetzt wurde. Unter Berücksichtigung der Verdünnung des eingetragenen Substrates kann dort von einem nahezu vollständigen Umsatz ausgegangen werden (Pkt.7.1.2). Es erfolgte keine Erhöhung organischer Stoffe durch die Sanierungsreaktion bei relativ hoher natürlicher organischer Grundlast mit einem wasserwerksrelevanten DOC  $\approx 10 \text{ mg/L}$ .

Das mittlere Verhältnis zwischen Neutralisationspotenzialerhöhung und Sulfatumsatz (PQ) nach Gl.(2-3) liegt um 2, dem stöchiometrischen Wert (Tab. 7-4). Durch die unterschiedlichen Migrationsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen ist dieser Zusammenhang bei Betrachtung einzelner Beprobungstage nicht zu erkennen.

Ergebnisse:

- Mittlerer Sulfatumsatz 3,2 mmol/L, d. h. 310 mg/L Sulfatreduktion bei 1100 mg/L im Zulauf
- Eisenfällung um 2,7 mmol/L (150 mg/L). Unter 30 mg/L sollte die Eisenkonzentration im abströmenden Grundwasser nicht sinken.
- Neutralisation  $\Delta\text{NP}$  über  $+6,5 \text{ mmol/L}$  auch bei höherer Resteisenkonzentration durch stärkere Hydrogencarbonatpufferung
- Für das abströmende Grundwasser im mittleren und unteren Reaktionsbereich gilt etwa  $\text{NP} \approx 0 \pm 1 \text{ mmol/L}$ .

Im bis zu 4 m mächtigen oberen Reaktionsbereich wurde eine deutlich geringere Neutralisationsleistung trotz vollständigem Substratumsatz bestimmt. Vermutlich spielt dabei die Grundwasserneubildung und die Reduktion von Eisenhydroxid im Aufstiegsbereich eine Rolle. Ein Indiz bildet dabei die Mobilisierung von Huminstoffen. Die Gründe ließen sich im Versuchsbetrieb nicht vollständig klären. Es wird aber eingeschätzt, dass sich die Wirkung im oberen Reaktionsbereich langfristig durch geeignete Korrekturen der Prozessführung verbessern lassen. Da im oberen Reaktionsbereich kaum Sulfidschwefel gebildet wurde, wird der Übergang von Schwefelwasserstoff in die Bodenluft dadurch verhindert.

### 10.3 Strömungsverhältnisse und Fliesszeiten im Versuchsbetrieb

Im Ergebnis der Strömungs- und Beschaffenheitsmodellierung auf der Grundlage der Monitoringergebnisse ergibt sich ein Fliessbild des behandelten Grundwassers im Undergroundreaktor mit den in Abb. 10-1 zusammengestellten Fliesszeiten.

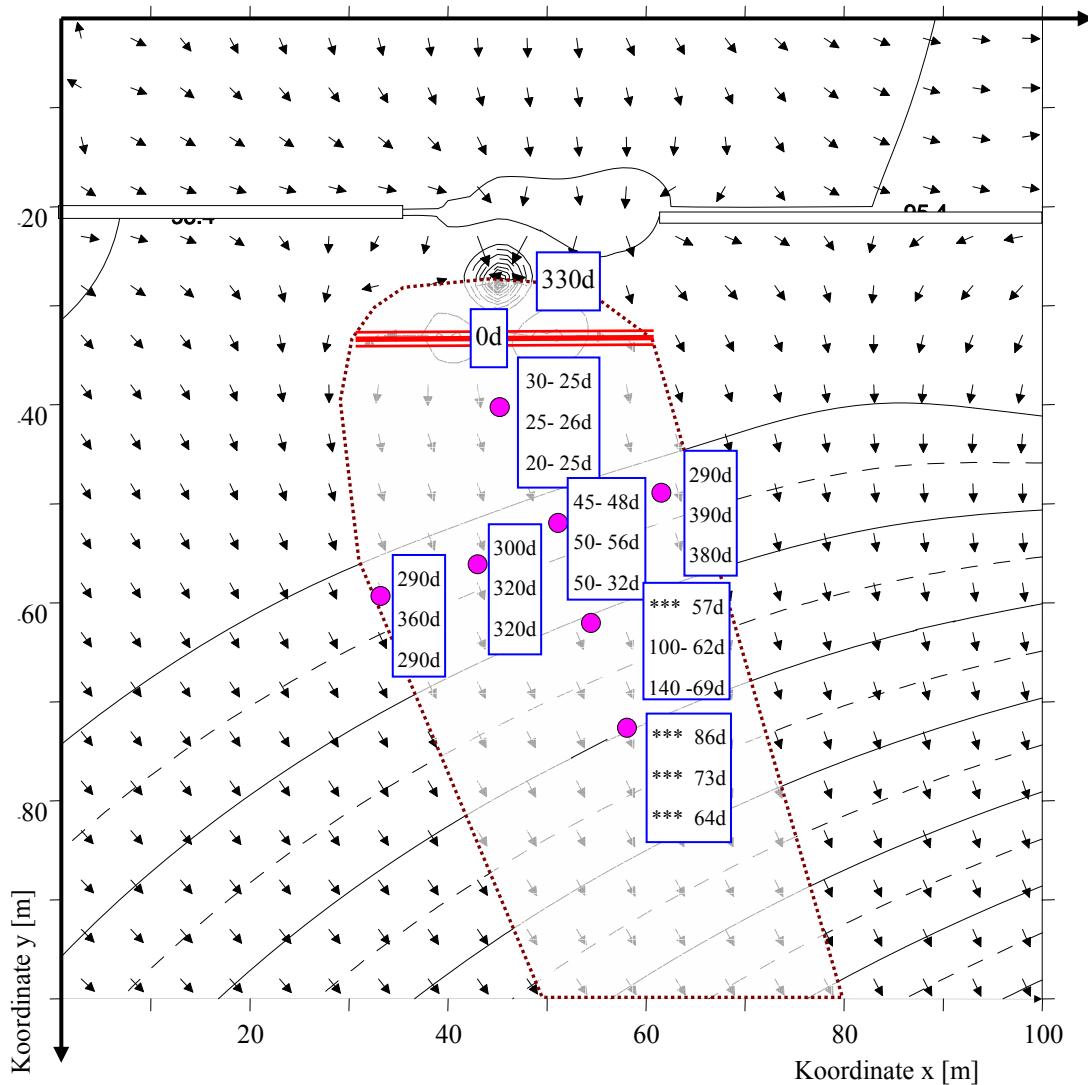


Abb. 10-1: Zusammenstellung der Nennwerte für Fliesszeiten nach Tab. 6-5 und Tab. 6-6 und der wahrscheinlichen Fliesszeiten nach Tab. 9-14 auf dem Messstellenplan

MKP6 und MKP7 werden wahrscheinlich von einer anderen Infiltrationslanze angeströmt als MKP1 und MKP3. Das erklärt auch die lange Aufenthaltszeit potenziell sauren Wassers am MKP6 nach Pause6, wie Abb. 6-8 und Abb. 6-9 zeigen.

Gemittelt ergibt sich die Stromröhre sanierten Wassers. Bei näherer Betrachtung der Konzentrationsverläufe fallen aber die in Tab. 9-12 und Tab. 9-13 dokumentierten Widersprüche zwischen den Messstellen auf. Dadurch ergeben auch die in Pkt.5 und Pkt.6.4 aus den Daten ermittelten Fliesszeiten und Retardationen kein konsistentes Bild.

Für eine heterogene Struktur der Infiltratstromröhre spricht auch die Auswirkung der Infiltrationspanne nur auf den unteren Reaktionsbereich (Pkt.6.1.2) von MKP1 und MKP3. Die intensive Auswertung der Konzentrationsverläufe ermöglichte aber erst die Kalibration des Beschaffenheitsmodells.

## 10.4 Vergleich der hydraulischen Parameter der Versuchsanlage mit den Vorgaben

Die auf der Grundlage der geologischen Kenntnisse der Projektplanung nach Pkt.3.3 bemessene Versuchsanlage konnte nicht nach den Vorgaben (Pkt.3.4.1) betrieben werden. Die vorgefundenen kleinskaligen geologischen Verhältnisse erforderten ein den neuen Verhältnissen angepasstes Betriebsregime.

Tab. 10-1: Vergleich der hydraulischen Vorgaben mit den im Versuchsbetrieb erreichten

Parameter	Einheit	Vorgabe	Ergebnis
Durchlässigkeit GWL $k_f$	m/s	$10^{-4}$	$10^{-5}$
Behandlungsstrom	$m^3/d$	48	13
Umwälzstrom	$m^3/h$	5	1,5
Umwälzmenge je Zyklus	$m^3$	500	600-1000
Kurzschluss	d	4-14	330
Infiltrationsphase	d	14	30-60
Infiltrationspause	d	Erfordernis	30-60
Behandlungsbreite	m	30-40	$\leq 20$
Querschnitt	$m^2$	>300	190

Obwohl die für den Versuch vorgegebenen Randbedingungen nicht vorgefunden wurden, konnte der Sanierungsversuch durch Anpassung des Betriebsregime erfolgreich durchgeführt werden. Damit liegen auch genügend Erfahrungen vor, das Verfahren flexibel einzusetzen.

## 10.5 Risikobewertung des abströmenden sanierten Wassers

Für die Betrachtung von Sanierungsvarianten ist das angepasste Beschaffenheitsmodell einsetzbar. Dabei ist zu beachten, dass mit zunehmender Fließstrecke die Korrelation zu realen Messwerten verloren geht.

Die Bewertung des abströmenden sanierten Grundwassers erfolgt nach den in Pkt.2.7 zusammengestellten Kriterien. Die eingesetzten Substrate wurden bereits in Voruntersuchungen als geeignet (Tab. 3-2) befunden und deren Wirksamkeit wurde durch den Versuchsbetrieb nachgewiesen. Das überwiegend durch das gelöste Eisen(II) verursachte Sauerstoffzehrungsverhalten wird durch die Fixierung als Eisen-sulfid stark gemindert. Zehrende Stoffe gelangen bei ordnungsgemäßem Betrieb als Substratrest oder zehrende Metabolite nicht in das abströmende Grundwasser. Die aus Huminstoffen gebildete organische Grundlast wird dabei ebenfalls nicht negativ verändert. Der Anteil wasserwerksrelevanten organischen Kohlenstoffs bleibt etwa gleich hoch.

Allerdings wird auch bei ordnungsgemäßer Betriebsführung toxischer und sauerstoffzehrender Sulfid-schwefel als Metabolit bis zu 5 mg/L gebildet. Die zusätzliche sauerstoffzehrende Wirkung wird durch die Eisensulfidfällung bereits überkompensiert. Die erhöhten Sulfid-schwefelkonzentrationen traten nicht im oberen Reaktionsbereich auf und können deshalb auch bei dem hohen Grundwasserflurabstand weder Wurzelschädigungen noch Bodenluftintoxikationen hervorrufen.

Der bis zum Gewässersediment verbliebene Sulfid-schwefel wird entsprechend Pkt.2.6.3.3 im Sediment des Sedlitzer Sees abgebaut.

- Solange dort noch saure Verhältnisse vorliegen erfolgt dieses über die Eisen(III)-katalysierte Oxidation zu Sulfat.
- Unter pH-neutralen Verhältnissen dominieren die von eutrophen Gewässern bekannten biochemischen Oxidationswege. In natürlichen Gewässersedimenten liegen gelegentlich die Sulfid-schwefelkonzentrationen weit über 5 mg/L, so dass diese Konzentrationen im zuströmenden Grundwasser keine Gefährdung des Freiwassers verursachen.
- Darüber hinaus bestehen die Sedimente der Tagebauseen überwiegend aus Eisenhydroxiden, die eine zusätzliche absorptive Sicherheit (Adsorption und Eisensulfidbildung) bilden.
- Sobald sich der Sedlitzer See nach der Neutralisation zu ein eutrophen Gewässer entwickelt hat und in seinem Gewässersediment autochthon Sulfid-schwefel gebildet wird, ist die Sanierung des anströmenden Grundwassers nicht mehr erforderlich, d. h. es wird kein Sulfid-schwefel über das Grundwasser mehr eingetragen.

Die Neubewertung des abströmenden Grundwassers ist in Tab. 10-2 zusammengefasst.

Tab. 10-2: Zusammenstellung der Prüfergebnisse für das abströmende sanierte Wasser

Nr.	Kriterium	Bemerkung
ok1	Substratvorauswahl	keine Gefährdung, Lebensmittelzusatzstoff E 422, s. Tab. 3-2
ok2	Wirkungskontrolle	nachgewiesen in Pkt.7.1.2
ok3	eutrophierende Stoffe N, P	bei sparsamer N-, P- Zugabe nahezu vollständiger Verbrauch, s. Pkt.6.1.1.5
ok4	Toxizität	H <sub>2</sub> S-Bildung durch Substratdosis nach Pkt.9.4.5 ist bis 5 mg/L nicht vermeidbar und können nach Pkt.2.6.3.3 im Abstrom toleriert werden
ok5	Zehrungspotenzial	Senkung des Zehrungspotenzials durch die Behandlung nach Pkt.7.3.1 (keine Verschlechterung)
ok6	wasserwerksrelevante Stoffe	nach Pkt.7.3 huminsäureähnliche refraktäre Stoffe bei vollständigem Substratumsatz, unbedenklich

Die Kriterien für die Genehmigung des Verfahrens werden damit eingehalten.

Das Untersuchte Verfahren wurde zur Behandlung potenziell saurer Kippengrundwässer erfolgreich eingesetzt. Es zeigte sich auch, dass dieses durch eine flexible Betriebsweise auch in unvorhergesehenen geologischen Situationen anwendbar ist.

## 10.6 Gesamteinschätzung

Mit dem Versuchsbetrieb wurde die Eignung des Verfahrens erfolgreich getestet, obwohl ungünstige Standortbedingungen vorgefunden wurden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann das Verfahren an weitere Standorte angewendet werden, wobei von den Erwartungen abweichend vorgefundene Standortbedingungen durch ein angepasstes Betriebsregime flexibel ausgeglichen werden können. Die Kosten des Versuchsbetriebes lassen sich nicht auf das Verfahren hochrechnen. Kostenrechnungen müssen für jeden Anwendungsfall separat durchgeführt werden.

## 11 Literaturverzeichnis

- ALISON et al. (2003) ALISON M. CUPPLES, A. M.; ALFRED M. SPORMANN, A. M.; MCCARTY, P. L. (2003): Growth of a Dehalococcoides-Like Microorganism on Vinyl Chloride and cis-Dichloroethene as Electron Acceptors as Determined by Competitive PCR; Applied and environmental microbiology, Feb. 2003, p. 953-959
- AMW (1986) Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung (AMW) Bd1; Jena 1982
- APPELO & POSTMA (1993) APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A: A: BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD
- BIELEK (2006) BIELEK, F. (2006): Projekt: Skadodamm -Modelltechnische Begleitung; Dokument: Kalibrierung und aktualisierte hydraulische Berechnungen; Bearbeitungsstand: Feb. 2006, GFI Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden, 1.02.2006 - unveröffentlicht-
- BIELEK (2004) BIELEK, F. (2004): Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten; Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel; DGFZ Proceedings Heft 26
- BUSCH et al. (1993) BUSCH, K.F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3. neubearbeitete Auflage; Gebr. Bornträger Berlin Stuttgart
- COOPER & JACOB (1946) Cooper, H.H. & Jacob, C.E. (1946): A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well-field history. – Trans. Am. Geoph. Union, 27: 526-534.
- DAVID (1998) DAVID, I. (1998): Grundwasserhydraulik; Strömungs- und Transportvorgänge; Braunschweig; Wiesbaden Vieweg
- DE102004017709 (2005) WILS, W. (2005): Verfahren und Anlage zur lokalen und temporären Grundwasserabsenkung mittels neuartiger Filterlanzen; Deutsches Patent und Markenamt, DE102004017709A1; Offenlegungsschrift
- DE2005035150 (2005) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; KOCH, C.; ASENBAUM, H.-J. (2005): [DE] Anordnung und Verfahren zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom; Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 002005035150A1, 21.04.2005
- DGFZ/BTUC (2000) DGFZ/BTUC (2000): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotentials von Innenkippen in Tagebausseen; BMBF- Forschungsbericht 10.10.1999 Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 5
- DIDIER et al. (2010) DIDIER ALAZARD, D.; JOSEPH, M.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; CAYOL, J.-L.; OLLIVIER, B. (2010): Desulfosporosinus acidiphilus sp. nov.: a moderately acidophilic sulfate-reducing bacterium isolated from acid mining drainage sediments; Extremophiles 14:305-312; Published online: 1 April 2010 Springer
- EVANGELOU (1995) EVANGELOU, V.P. (1995): Pyrite oxidation and its control; CRC Press Boca Raton New York London Tokio
- FIB/BTUC (2007) FIB/BTUC (2007): Pilotvorhaben Z169.001.006: Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung; Vor- und Genehmigungsplanung; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. und BTU Cottbus, Lehrstuhl Wasser-technik und Siedlungswasserbau; Antrag für die LMBV
- GAST (2005) GAST, D. M. (Sept. 2005): Prozesse zur Kippenwässerneutralisation - Erarbeitung von Beiträgen zur Sanierung von schwefelsauren Kippengrundwasserleitern durch Stimulierung mikrobiell katalysierter Reduktionsprozesse - Ansätze zur technologischen Umsetzung; Abschlussbericht, Forschungsinstitut für Bergbaufolgeland e.V., Grundwassersanierung, Finsterwalde.
- GAST (2007) GAST, M. (2007): DSi-Probespülungen am Standort Skadodamm; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. im Auftrag LMBV mbH, Sanierungsbereich Brandenburg -unveröffentlicht-
- GAST et al. (2007) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2007): Nachweis der Genehmigungsfähigkeit des Substrates Glycerin für die Grundwasserbehandlung durch Laborversuche (Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung Z 169.001.00); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. und LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau, BTUC -unveröffentlicht-

- GAST et al. (2011) GAST, M.; WALKO, M.; SCHÖPKE, R. (2011): Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung; Endbericht; FIB Finsterwalde für LMBV -unveröffentlicht-
- Genehm (2008) Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe (2008): Wasserrechtliche Erlaubnis für das Einbringen von Stoffen in das Grundwasser ... am Standort Skadodamm; Bescheid für die LMBV vom 24.06.2008 -unveröffentlicht-
- GIGGENBACH (1972) GIGGENBACH, W. (1972): Optical Spectra and Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solution at 20; Inorganic Chemistry, VoZ. 11, No. 6, pp 1201-1207
- GIMBEL et al. (1996) GIMBEL, R.; GERLACH, M.; NAHRSTEDT, M.; ROHN, A. (1996): Bewertung der Gewässergüte von Saale und Havel hinsichtlich der Trinkwassernutzung; Teilprojekt 9: Uferfiltration; Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 02 WT9265/7; Duisburg 1996
- HAGEN (1993) HAGEN, J (1993): Chemische Reaktionstechnik; Eine Einführung mit Übungen; Weinheim
- HÖLTING (1996) HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie; 5. Auflage Stuttgart: Enke
- HOTH et al. (2010) HOTH, N.; SIMON, DI A.; STORCH, DG A. (2010): Externe Begutachtung der Verfahrenserprobung der Düseninjektion von organischem Substrat zur in-situ Grundwassersanierung mit einer Pilotanlage am Standort Skadodamm durch FIB e.V. Finsterwalde/ BTU Cottbus; Berichtszeitraum: 01/2010 -11/2010; TU Bergakademie Freiberg Inst. f. Bohrtechnik und Fluidbergbau für LMBV (45041206); TU BAF: 03110273 -unveröffentlicht-
- KAMYSHNY et al. (2004) KAMYSHNY, A., GOIFMAN, A., GUN, J., RIZKOV, D., LEV, O. (2004): Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25°C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria; Environ. Sci. Technol. 38 (24), 6633-6644
- KAUBISCH (1986) KAUBISCH, M. (1986). Zur indirekten Ermittlung hydrogeologischer Kennwerte von Kippenkomplexen, dargestellt am Beispiel des Braunkohlebergbaus. Dissertation, Bergakademie Freiberg/Sachsen.
- KOCH (2008) KOCH, R. (2008): Darstellung und Bewertung des Einsatzes von Sanierungsverfahren zur Verbesserung der Wasserqualität der Tagebauseen sowie des bergbaubeeinflussten Grundwassers der Euroregion und Lebusa Land; Machbarkeitsstudie; Abschlussbericht, Gemeinschaftsinitiative INTERREG IIIA 01.08.2005 - 31.07.2007 -unveröffentlicht-
- KOCH et al. (2006) KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11
- KÖHLER & VÖLSGEN (1998) KÖHLER, M.; VÖLSGEN, F. (1998): Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...
- LUCKNER et al. (2003) LUCKNER, L.; WERNER, F.; GOCKEL, G.; VOGT, A. (2003): Restlochflutung - Maßnahmen zur Steuerung der Wasserbeschaffenheit in den Bergaufgelseen der Lausitz; DGFZ e.V. für LMBV Berlin/Dresden
- PARBS & GAST (2007) PARBS, A.; GAST, M. (2007): Pumpversuch am Skadodamm; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. im Auftrag LMBV mbH, Sanierungsbereich Brandenburg -unveröffentlicht-
- PARKHURST & APPELO (2006) PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2) - A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS; Water-Resources Investigations Report 99-4259
- POULTON et al. (2002) POULTON, S., W.; KROM, M., D.; VAN RIJN, J.; RAISWELL, R. (2002): The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems; Water Research, Vol. 36 (4) (2002) pp. 825-834

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

- 
- PREUß (2004) PREUß, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebauresteseen; Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungswasserbau; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 9
- PREUß et al. (2006) PREUß, V.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2006): Laboruntersuchungen zur Stabilität von Eisensulfidschlamm; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag
- RAMAMOORTHY et al. (2006): RAMAMOORTHY, S.; SASS, H.; LANGNER, H.; SCHUMANN, P.; KROPPENSTEDT, R. M.; SPRING, S.; OVERMANN, J.; ROSENZWEIG, F. (2006): Desulfosporosinus lacus sp. nov., a sulfatereducing bacterium isolated from pristine freshwater lake sediments; International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 56, 2729-2736
- RAUSCH et al. (2002) RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser; Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart 2002
- RITCHIE et al. (2003) RITCHIE, J., D.; PERDUE, E. M. (2003): Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter; Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67 (1) pp. 85-96; 2003
- SALZBRENNER & PREUß (2007) SALZBRENNER, V.; PREUß, V. (2007): Herstellung und Verwendung von Eisenhydroxidpellets aus Schlamm von Grubenwasserreinigungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.16; ISBN 3-934294-23-5
- SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL (1992): Lehrbuch der Bodenkunde; Stuttgart
- SCHÖPKE (1999) SCHÖPKE, R. (1999): Erarbeitung einer Methodik zur Beschreibung hydrochemischer Prozesse in Kippengrundwasserleitern; Dissertation BTU Cottbus LS Wassertechnik, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 2
- SCHÖPKE (2004) SCHÖPKE, R. (2004): Vergleich verschiedener Modellierungen von komplexen Säure-Base-Systemen; In: Wittmann, J.; Wieland, R. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Müncheberg; Berichte aus der Umweltinformatik; Shaker Verlag Aachen
- SCHÖPKE (2007) SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt
- SCHÖPKE (2007a) SCHÖPKE, R. (2007): Einfacher Anpassungsalgorithmus - Vielfältige Anwendungen; In Wittmann, J.; Wohlgemuth, V. (Hrsg.) Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Berlin; Berichte aus der Umweltinformatik; Shaker Verlag Aachen; ISBN 1616-0886
- SCHÖPKE (2008) SCHÖPKE, R. (2008): Maßstabsübertragung hydrochemischer Prozesse in durchströmten porösen Medien von der Mikroskala bis zum Umweltkompartiment in WITTMANN, J.; BADER, H.-J.; SCHEIDECKER, R.: Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Dübendorf (Zürich); Aachen
- SCHÖPKE (2008a) SCHÖPKE, R. (2008): Nutzung der Ergebnisse von labor- und kleintechnischen Versuchen zur Vorbereitung und Durchführung von in-situ Sanierungsmaßnahmen; In: MERKEL, B. SCHAEBEN, H.; HASCHE-BERGER, A. (Hrsg.): Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; Proceedingband zum 59. BHT, Wissenschaftliche Mitteilungen 37, Freiberg
- SCHÖPKE (2009) SCHÖPKE, R. (2009): Neuer Ansatz zur Modellierung der autokatalytischen Enteisenungfiltration (PhreeqC) In: WITTMANN, J.; FLECHSIG, M. (2009): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Potsdam; ASIM Mitteilung AMB 121; Shaker Verlag, Aachen
- SCHÖPKE (2010) SCHÖPKE, R. (2010): Hydrogeochemische Modellierung einer Untergrundssulfat-reduktion am Skadodamm; Bochumer Geowissenschaftliche Arbeiten, Heft 16
- SCHÖPKE (2011) SCHÖPKE, R. (2011): Anwendung partikulärer Lösungsansätze zur Beschreibung von Filterprozessen; In WITTMANN, J.; WOHLGEMUTH, V. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Berlin 2011; Shaker Verlag, Aachen

- 
- SCHÖPKE et al. (2001) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; OUERELLI, I.; STRIEMANN, A.; PREUß, V.; REGEL, R. (2001): Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure-Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaus; Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 1/2001
- SCHÖPKE et al. (2007) SCHÖPKE, R., KOCH, R., MANGOLD, S., REGEL, R., STRIEMANN, A. (2007). Herstellung passiver reaktiver Wände (PRW) aus Braunkohlenfilterasche mittels Rütteldruckverfahren im Skadodamm. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 15 (ISBN 3-934294-21-9).
- SCHÖPKE, & PIETSCH (1999) SCHÖPKE, R.; PIETSCH, W. (1999): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Zwischenbericht Teilprojekt 10); In: HÜTTL, R.; KLEM,D.; WEBER,E. (Hrsg.)( 1999): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Walter de Gruyter Berlin New York
- SCHRÖDER (2004) SCHRÖDER, H.(2004): Saisonale Redoxfronten im Kopplungsbereich zwischen Schwefel- Eisen- und Mangankreislauf im System Seewasser-Sediment-Grundwasser des Willersinnweiher; INAUGURAL - DISSERTATION der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- STACKEBRANDT (2003) STACKEBRANDT, E.; SCHUMANN, P.; SCHÜLER, E; HIPPE, H.(2003): Reclassification of Desulfotomaculum auripigmentum as Desulfosporosinus auripigmenti corrig., comb. nov.; International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology 53, 1439-1443
- STUMM & MORGAN (1996) STUMM, W.; MORGAN, J.J.(1996): Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters; third edition John Wiley, New York
- SZYMczak et al. (2009) SZYMczak, P.; WASSILIEW, M.; BEHNKE, A. (2009): Bedienhinweise zum Programm für die Auswertung von Korngrößenanalysen im Fachinformationssystem Hydrogeologie: Programm UK32; Version 1.1; G.E.O.S. Freiberg und HGC Hydro-Geo-Consult GmbH, Freiberg für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
- TIPPING & HURLEY (1992) TIPPING, E.; HURLEY, M.A. (1992): A unifying model of cation binding by humic substances; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, Pages 3627-3641
- TIPPING (1998) TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances; *Aquatic Geochemistry* 4: 3-48
- TIPPING et al. (1991) TIPPING, E.; WOOF, C.; HURLEY, M.A. (1991): Humic substances in acid waters; modelling aluminium binding contribution to ionic charge balance, and control of pH; *Water Research* Volume 25, Issue 18, Pages 425-435
- VAUCK & MÜLLER (2000) VAUCK, R. A.; MÜLLER, H. A. (2000): Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart
- WALKO & REGEL (2008) WALKO, M.; REGEL, R. (2008): Pumpversuch Skado 2; Versuchsprotokoll, FIB Finsterwalde, BTU Cottbus -unveröffentlicht-
- WELTEN & WALKO (2010) WELTEN, V.; WALKO, M. (2010): Bericht zur Strömungs- und Stofftransportmodellierung; Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung; FIB -unveröffentlicht-
- ZwiB0 (2008) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R.; WALKO, M.; KOCH, R. (2008): Pilotverfahren Düseninjektion zur in-situ Grundwassersanierung -Zwischenbericht 11/08; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften Finsterwalde e.V.; LS Wasser-technik & Siedlungswasserbau der BTUC für LMBV -unveröffentlicht-
- ZwiB2 (2008) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; WALKO, M. (2009): Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung - 2. Zwischenbericht 2009-; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. für LMBV, Vergabe-nummer: Z816900101 v. 04.06.2008 -unveröffentlicht-
- ZwiB3 (2009) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; WALKO, M. (2009): Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung - 3. Zwischenbericht 2009- vom 18.11.2009; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. für LMBV -unveröffentlicht-
- ZwiB4 (2010) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; WALKO, M. (2010): Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung; 4. Zwischenbericht; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. für LMBV -unveröffentlicht-

## 12 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Prinzipielle Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmen Ausgangswasser (Niederschlag) durch Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren (nach SCHÖPKE & PIETSCH 1999)	2
Abb. 2-2:	Darstellung der AMD bezüglich der Pufferung (links), dem Aciditäts-pH-Verhältnisses (rechts). Messreihen sind durch Linien verbunden)	4
Abb. 2-3:	Technischer Filter und in-situ-Reaktor (Passive Reaktive Wand) mit nachfolgendem diffusen Untergrundreaktor in der Abstromfahne	7
Abb. 2-4:	Phasenkontrastaufnahmen nichtsporenbildenden <i>Desulfosporosinus auripigmenti</i> (links, STACKEBRANDT 2003) und der einer sporenbildenden Zelllinie SJ4T von <i>Desulfosporosinus acidiphilus</i> (rechts, DIDIER et al. 2010), sowie pH-Abhängigkeit der Wachstumsrate (unten)	11
Abb. 2-5:	Vergleich der Grundwasserfließstrecke mit einer Filterstromröhre	14
Abb. 2-6:	Integrale Stoffdurchgänge $n_{\text{spez},i}$ nach Gl.(2-41) in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H bei der Mobilisierung von Stoffen (oben) und bei Durchbruch eines konservativen Tracers (unten)	16
Abb. 2-7:	Rührstufenmodell aus mixed cells	20
Abb. 2-8:	Durchströmte ideale Kugelschüttung und äquivalentes Rohrbündel	21
Abb. 2-9:	Durchströmung einer Kugelschüttung mit Mineralneubildungen und -auflösungen	24
Abb. 2-10:	Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser im Grundwasserleiter mit Sulfatreduktion	27
Abb. 2-11:	Oxidation reduzierter Schwefelspezies nach STUMM & MORGAN (1996)	31
Abb. 2-12:	Interpretation eines LC-OCD -Chromatogrammes	35
Abb. 2-13:	Orientierende Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse verschiedener Stoffbereiche aus dem LC-OCD-Chromatogramm	36
Abb. 2-14:	Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen eines behandelten Grundwassers mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels (Zahlenangaben: DOC [mg/L])	38
Abb. 3-1:	Lageplan der Pilotanlage auf dem Skadodamm.	40
Abb. 3-2:	Grundwasserströmungsfeld an den Passiven Reaktiven Wänden des Skadodamms nach BIELEK (2006)	42
Abb. 3-3:	Schema der Beschaffenheit des zu behandelnden Kippengrundwassers und dessen Beeinflussung durch Sanierungs- und Nebenreaktionen	43
Abb. 3-4:	Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messstellen der Versuchsanlage während der ersten Beobachtungstage am (KOCH et al. 2006).	43
Abb. 3-5:	Stationäre Strömungsfelder bei einem Umwälzstrom < 10 % des Gatedurchflusses und einem höheren Umwälzstrom	44

Abb. 3-6:	Injektionsdüsen nach Wils (Demonstrationsmaterial Fa. Wils)	45
Abb. 3-7:	Infiltrationsdüse im Querschnitt mit zylindrischer Infiltratausbreitung im Nahbereich (links) und kugelförmige Infiltratausbreitung im Grundwasserleiter (rechts)	45
Abb. 3-8:	Abhängigkeit der Reynoldszahl vom Abstand $r$ von der Düsenfilterstrecke, für zylindrisches und kugelförmiges (gestrichelt) Ausbreitungsverhalten (gestrichelt), bei verschiedenen Infiltratströmen	46
Abb. 3-9:	Schema der Reagenzienzugabe	47
Abb. 3-10:	Grundwasserumwälzung und Substratdosierung, links Ansicht der Anlagen im Container, rechts Schema	47
Abb. 3-11:	Anlagen zur Reagenzienzugabe und Infiltration	48
Abb. 3-12:	Versuchsgebiet (Koordinatensystem) mit Kennzeichnung der beiden Profile Längsschnitt (grün) und Querreihe (blau)	49
Abb. 3-13:	Blick in Grundwasserströmungsrichtung vom AN2 aus (links) und auf die Querreihe vom MKP2 aus (rechts)	49
Abb. 3-14:	Übertragung des Reaktorlängsschnittes auf die Isoliniendarstellung der Parameterverteilung im Reaktor	50
Abb. 3-15:	Blick in Richtung der Grundwasserströmung und die darunter liegenden Messstellen MKP2 bis MKP5 der Querreihe	51
Abb. 3-16:	Zusammenfassung der zugegebenen Stoffe in Abhängigkeit vom umgewälzten Grundwasser	55
Abb. 4-1:	Kurvenschar der Sieblinien der Messstellen im Hauptstrom	56
Abb. 4-2:	Tiefenverteilungen des wirksamen Korndurchmessers $d_w$	56
Abb. 4-3:	Verteilung des wirksamen Korndurchmessers $d_w$ [mm] im Längsprofil	57
Abb. 4-4:	Verteilung des Feinkornanteils UT63 [%] im Längsprofil	57
Abb. 4-5:	Verteilung des Feinkornanteils UT63 [%] im Querprofil (vgl. Abb. 3-12) ohne Berücksichtigung der Messwerte von SB2	57
Abb. 4-6:	Anschliff von Material aus dem Hauptstrom (SB2_17,5m)	59
Abb. 4-7:	Mineralzusammensetzung der Feinkonfraktion UT63 von SB2_17,5m	59
Abb. 4-8:	Markierung von Aggregaten im Anschliff von SB2_17,5m	60
Abb. 4-9:	Korngefüge des <i>Klumpens</i> im Kippensand	61
Abb. 4-10:	Anschliff vom Geschiebemergel (SB1_19,5m)	61
Abb. 4-11:	Mineralzusammensetzungen der Feinkonfraktion aus dem Geschiebemergel	62
Abb. 4-12:	Teilchengrößenstatistik der abgeschlämmten Feinkornfraktion aus SB2_17,5 m mit Größenvergleich zu <i>Desulfosporosinus</i>	62

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Abb. 4-13:	Vergleich verschiedener $k_f$ -Wertberechnungen mit der Methode f	63
Abb. 4-14:	Wasserstandsentwicklung beim Pumpversuch am Brunnen für mit verschiedenen Pumpstufen	64
Abb. 4-15:	Tiefenverteilungen der pH-Werte vor und nach der Oxidation (links), sowie die zugehörigen elektrischen Leitfähigkeiten (rechts)	66
Abb. 4-16:	Querprofil des pH-Wert im Orientierungsbatchversuch (Übergang zum Geschiebemergel doppelt gestrichelt markiert)	66
Abb. 4-17:	Tiefenprofile des Schwefelgehaltes in den Messstellen und Erkundungsbohrungen (SB1, SB2)	67
Abb. 4-18:	Verteilung des Schwefelgehaltes im Längsprofil unter Berücksichtigung von SB1 (nach Versuchsende) [mmol/kg].	67
Abb. 4-19:	Tiefenprofile der Feststoff-Neutralisationspotenziale (NP, Reaktionsraum gelb unterlegt)	68
Abb. 4-20:	Tiefenprofile des Kohlenstoffgehaltes vom Feststoff (Reaktionsraum gelb unterlegt)	69
Abb. 4-21:	Summenkurven der Huminstoffverteilungen mit dem angepassten Pseudokomponentensystem und mobilisierte Trübstoffe aus Kippensand (SCHÖPKE et al. 2007)	69
Abb. 4-22:	Zusammensetzung der adsorbierten Kationen (links) und deren relativen Anteile an der $KAK_{eff}$ in Abhängigkeit von der Tiefe	70
Abb. 5-1:	Förderstrom Q; Ausschnitt vom 29.6. - 11.7.2009 mit Mittelung von je 10 Messwerten (ca. 18 Minuten, Standardabweichungen grau unterlegt).	73
Abb. 5-2:	Kennlinie für den Ausschnitt vom 29.06. bis 11.07.2009	74
Abb. 5-3:	Wasserstandsentwicklung während des Untersuchungszeitraumes	75
Abb. 5-4:	Entwicklung der Wasserstandsdifferenzen zum MKP1 im Versuchsgebiet	75
Abb. 5-5:	Längsschnitt durch den Reaktionsraum entlang des Fliessweges des Grundwassers	76
Abb. 5-6:	Messstellen im Anstrom der Versuchsanlage	77
Abb. 5-7:	pH-Verläufe im Zulaufbereich während der Versuchszeit	78
Abb. 5-8:	Verläufe des Neutralisationspotenzials NP im Zulaufbereich während der Versuchszeit	78
Abb. 5-9:	Verläufe der Gesamteisenkonzentrationen im Zulaufbereich während der Versuchszeit	79
Abb. 5-10:	Verläufe des Sulfatkonzentration im Zulaufbereich während der Versuchszeit	79
Abb. 5-11:	Verläufe des Aluminium (links) und Kaliumkonzentration (rechts) im Zulaufbereich während der Versuchszeit	80

---

Abb. 5-12:	Verläufe des gelösten organischen Kohlenstoffs DOC im Zulaufbereich während der Versuchszeit	80
Abb. 5-13:	Verläufe des anorganischen Kohlenstoffs TIC im Zulaufbereich während der Versuchszeit	81
Abb. 5-14:	Spezifische Stoffdurchgänge des Neutralisationspotenzials [mol/m <sup>2</sup> ] im Anstrom unter Annahme von $v_A = 0,35$ m/d	82
Abb. 5-15:	Spezifische Stoffdurchgänge der Sulfidschwefelkonzentration [mol/m <sup>2</sup> ] am Brunnen unter Voraussetzung von $v_f = 0,0695$ m/d	82
Abb. 5-16:	Spezies des gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC (MKP3-1 vom 27.10.2010)	84
Abb. 5-17:	Calciumspezies (MKP3-1 vom 27.10.2010)	84
Abb. 5-18:	Spezies des gelösten Eisen(II) (MKP3-1 vom 27.10.2010)	85
Abb. 5-19:	Sulfatspezies (MKP3-1 vom 27.10.2010)	85
Abb. 5-20:	Sulfidspezies für MKP3-1 vom 27.10.2010 (VTag=720, pH=5,51)	85
Abb. 5-21:	Häufigkeitsauswertungen als Summenkurven (oben) und Dichtefunktionen (unten, nicht maßstäblich)	87
Abb. 6-1:	Beschaffenheitsverläufe von pH und rH <sub>2</sub> [1] am MKP1	88
Abb. 6-2:	Beschaffenheitsverläufe von DOC, TIC [mg/L] und NP [mmol/L] am MKP1	89
Abb. 6-3:	Beschaffenheitsverläufe von Sulfat (oben) und Sulfidschwefel (unten) am MKP1	89
Abb. 6-4:	Beschaffenheitsverläufe von Eisen, Calcium und Mangan [mg/L] am MKP1	90
Abb. 6-5:	Beschaffenheitsverläufe der Nährstoffe Gesamtstickstoff und Phosphor [mg/L] am MKP1	91
Abb. 6-6:	Längsschnitte der Sulfatkonzentration [mg/L] (VTag = 390 d oben, bzw. 733 d unten)	92
Abb. 6-7:	Längsschnitte des Neutralisationspotenzials NP [mmol/L] (VTag = 390 d oben, bzw. 733 d unten)	92
Abb. 6-8:	Längsschnitte vom 26.05.2010 gegen Ende von Infilt7 (VTag = 566 d)	93
Abb. 6-9:	Längsschnitte organischer Parameter und TIC vom 26.05.2010 gegen Ende von Infilt7 (VTag=566d)	94
Abb. 6-10:	Methanverteilung [mg/L] im Längsschnitt vom 16.03.2010 (VTag = 495d)	94
Abb. 6-11:	Sulfat am MKP1-2 und MKP3-2	96
Abb. 6-12:	Konzentrationsverläufe der Calciumkonzentration am MKP1-2	97
Abb. 6-13:	Verläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen im Hauptstrom	98
Abb. 6-14:	Verläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen an der Querreihe	99

## Sanierungsversuchen zur Untergrundssulfatreduktion

Abb. 6-15:	Konzentrationsverläufe des Sulfidschwefels am MKP1 und MKP3	100
Abb. 6-16:	Konzentrationsverläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen am MKP6 und MKP7	100
Abb. 6-17:	Konzentrationsverläufe der Sulfidschwefelkonzentrationen am MKP4 und am MKP5	101
Abb. 6-18:	Verläufe der pH-Werte im Querprofil	102
Abb. 6-19:	Verläufe der Aluminiumkonzentration [mg/L] im Querprofil	103
Abb. 6-20:	Querprofile des pH-Wertes und der Aluminiumkonzentration vom 23.03.2009 (VTag=137d)	103
Abb. 6-21:	Verläufe des Neutralisationspotenzials NP im Querprofil	104
Abb. 6-22:	Querprofile des Neutralisationspotenzials NP [mmol/L] vom 23.03.2009, 02.06.2009, 01.12.2009 und 19.10.2010 (VTag=137d, 208d, 390d, 739d)	104
Abb. 6-23:	Verläufe von $E_{254}$ im Querprofil	105
Abb. 6-24:	Querprofile des DOC, $E_{254}$ und $\varepsilon_{254}$ vom 23.03.2009 (VTag = 137 d)	105
Abb. 6-25:	Backgroundermittlung nach b) und c) für das kumulierte (negative) Neutralisationspotenzial am MKP3-2	107
Abb. 6-26:	Tiefenprofile des Sulfidschwefels ( $\pm$ Standardabweichung) der unbeeinflussten Messstellen MKP2, 4, 5 vor und nach erstem Infiltrateinfluss	110
Abb. 6-27:	Tiefenprofile von pH, Aluminium Sulfat und negatives Neutralisationspotenzial ( $\pm$ Standardabweichung) der unbeeinflussten Messstellen MKP2, 4, 5 vor und nach erstem Infiltrateinfluss	111
Abb. 6-28:	Tiefenprofile des DOC und der UV-Absorption $E_{254}$ , sowie $\varepsilon_{254}$	111
Abb. 6-29:	Zusammenfassung der Beschaffenheiten in der Profilebene MKP2-MKP5 am Versuchsbeginn (24.11.2008)	112
Abb. 7-1:	Stöchiometrische (theoretische) Eisensulfidfällung ausgewählter Versuchsszenarien	114
Abb. 7-2:	Übersichtsdarstellung der Acidität (-NP) bezüglich der Sulfatkonzentration (links) und dem pH-Wert der Versuchsdaten.	116
Abb. 7-3:	Konzentrationsverläufe in der -NP-SO <sub>4</sub> -Ebene für MKPx-2 aus dem unteren Reaktionsbereich	117
Abb. 7-4:	DOC vor und nach der biochemischen Zehrung (Doppelbestimmungen)	118
Abb. 7-5:	DOC vor und nach der biochemischen Zehrung mit Angabe der $\varepsilon_{254}$ am Ende des Versuchsbetriebes (Infilt9, Doppelbestimmungen, nicht von der Dosierpanne beeinflusst)	119
Abb. 7-6:	LC-OCD Chromatogramme der drei Proben	120
Abb. 7-7:	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Zulaufprobe AN2	121

Abb. 7-8:	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Probe des oberen Reaktionsraumes MKP3-1	122
Abb. 7-9:	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes der Probe des unteren Reaktionsraumes MKP3-3	122
Abb. 7-10:	Aromatizität der Abbaudifferenzen in Abhängigkeit vom $\Delta\text{DOC}/\text{Fe}$ -Verhältnis mit der Trendlinie für den Reaktionsraum Gl.(7-4)	123
Abb. 7-11:	Auswahl von UV/VIS-Spektren in halblogarithmischer Darstellung vom MKP1-1 (4.11.2008, 14.07.2009) und MKP1-2 vom 22.07.2009 sowie MKP6-1 15.09.2009	124
Abb. 7-12:	Verläufe der DOC-Anteile [mg/L] HSt (oben) und Aliph (unten) am MKP1(rote Flächen kennzeichnen sehr niedrige Werte mit rechnerisch $\text{DOC}(\text{Aliph}) < 0$ )	126
Abb. 7-13:	Längsschnitt der beiden Pseudokomponenten HSt und Aliph für den 26.05.2010	126
Abb. 7-14:	Querprofile der Pseudokomponenten HSt und Aliph für den 23.03.2009 (Darstellung nach Abb. 3-15)	127
Abb. 7-15:	Verläufe der Eisensulfidsättigung $\text{SI}(\text{FeS}_{\text{ppt}})$ im Hauptstrom	128
Abb. 7-16:	Häufigkeitsverteilung der Daten bis zum 27.10.2010 ( $\text{VTag}=720$ )	129
Abb. 7-17:	$\text{IP}_{\text{FeS}}$ im mittleren Reaktorbereich (MKPx-2)	129
Abb. 7-18:	Verteilung der Eisensulfidsättigungen in der Fe-S(2)-Ebene	130
Abb. 7-19:	Gelöster und partikulärer Sulfidschwefel	131
Abb. 7-20:	Orientierende lichtmikroskopische Betrachtung der abfiltrierten Partikel aus dem Förderstrom (mineralische Partikel gelb, Biomasse grün)	131
Abb. 7-21:	Aus dem Förderstrom abfiltrierte Partikel mit Trockenrissen (September 2009)	132
Abb. 7-22:	Summenhäufigkeiten der Sulfidschwefelkonzentrationen im unteren Reaktionsbereich	133
Abb. 7-23:	Verteilung der Überschreitungszeiten [%] im Hauptstrom	133
Abb. 7-24:	Zusammenhang zwischen Sulfidschwefelkonzentration und Eisen(II)konzentration, links linear, rechts doppeltlogarithmisch	134
Abb. 8-1:	Zwei Modellszenarien von HOTH et al. (2010)	135
Abb. 8-2:	Strömungsfeld eines modellierten Szenarios von WELTEN & WALKO (2010)	136
Abb. 8-3:	Diskretisierter Strömungsbereich mit Grundwasserstandsbedingungen	137
Abb. 8-4:	$k_f$ - Verteilung des optimierten Strömungsfeldes von GW82	138
Abb. 8-5:	Optimiertes Strömungsfeld vom Herbst 2009 (beste Übereinstimmung mit Wasserstandsdaten) mit der Stromröhre des Beschaffenheitsmodells von Pkt.8	140
Abb. 8-6:	Blick auf den Reaktionsraum in Richtung des Fließweges des Grundwassers (links) und mit dargestellter Infiltration und Reaktionsraum (rechts)	141

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Abb. 9-1:	Erweitertes Volumenelement (mixed cell) mit zu berücksichtigenden Phasen und Wechselwirkungen	142
Abb. 9-2:	Untergrundreaktor als Grundwasserfließstrecke aus 40 <i>mixed cells</i>	143
Abb. 9-3:	$k_f$ -Wertminderung durch Porenraumbelegung $\varphi$ mit Fällprodukten, einschließlich Biomasse mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern	144
Abb. 9-4:	Vergleich der modellierten und am MKP1 gemessenen Konzentrationsverläufe von Chlorid und Substrat (DOC/3) (S206)	146
Abb. 9-5:	Anpassung S228 für Sulfat und TIC am MKP1	146
Abb. 9-6:	Modellierte Reaktionsgeschwindigkeiten (S230)	147
Abb. 9-7:	Sulfat- und -NP-Verläufe am MKP1 (S230)	147
Abb. 9-8:	Zusammensetzung der Sorptionsoberfläche entlang der Fliessstrecke am VTag = 600 d am Beginn der Pause7	149
Abb. 9-9:	Vergleich der pH-Verläufe (S230) mit MKP1-(1,2,3)	149
Abb. 9-10:	Verläufe von Eisen und Calcium im Vergleich zum Chlorid	150
Abb. 9-11:	Verläufe von Magnesium, Kalium und Ammoniumstickstoff	150
Abb. 9-12:	Verläufe von Mangan und Mangancarbonat (Rhodochrosite)	151
Abb. 9-13:	Sulfid (S(-2)) und gefällter Schwefel (Sulfur)	152
Abb. 9-14:	Zusammensetzung der Mineralphasen entlang der Fliessstrecke am VTag=600d am Beginn der Pause7 (S230)	152
Abb. 9-15:	Anteil der Mineralvolumen V [mL/L] am Porenvolumen (S230), MKP1	153
Abb. 9-16:	drei Längsschnitte (S226) der Porenraumblockierung in halblogarithmischer Darstellung	154
Abb. 9-17:	Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Chlorid (jeweils links) und dem anorganischen Kohlenstoff (TIC, jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)	154
Abb. 9-18:	Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Chlorid (jeweils links) und Sulfat (S(6), jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)	155
Abb. 9-19:	Vergleiche der Konzentrationsverläufe vom Eisen (Fe jeweils links) und Sulfat (S(6), jeweils rechts) an den Messstellen MKP3 (Zelle 19), MKP6 (Zelle 29) und MKP7 (Zelle 39)	156
Abb. 9-20:	Modellierte Mineralphasen in zwei Längsschnitten durch den oberen Reaktionsraum	158
Abb. 9-21:	Sulfat und TIC von Modellszenarien im Vergleich mit MKP1-1	158
Abb. 9-22:	Sulfat und -NP im Vergleich mit MKP1-1	159

Abb. 9-23:	Eisen und Calcium im Vergleich mit MKP1-1	159
Abb. 9-24:	Sulfidschwefel (S(2)) und pH-Wert im Vergleich mit MKP1-1	160
Abb. 9-25:	Modellszenario: Idealisierter Versuchsbetrieb	161
Abb. 9-26:	Infiltrations- und Pausenintervalle der modellierten Versuchsszenarien.	162
Abb. 9-27:	Auswirkung unterschiedlicher Betriebsintervalle bei stöchiometrischer Dosierung auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	163
Abb. 9-28:	Auswirkung unterschiedlicher Betriebsintervalle bei stöchiometrischer Dosierung auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	163
Abb. 9-29:	Vergleich unterschiedlicher Betriebsweisen auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	164
Abb. 9-30:	Vergleich unterschiedlicher Betriebsweisen auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	164
Abb. 9-31:	Vergleich unterschiedlicher Substratdosen auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	165
Abb. 9-32:	Vergleich unterschiedlicher Substratdosen auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20)	165
Abb. 9-33:	Vergleich unterschiedlicher Dispersivitäten auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis	166
Abb. 9-34:	Vergleich unterschiedlicher Dispersivitäten auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis	167
Abb. 9-35:	Längsschnitte des Sulfidschwefels und der Eisenkonzentration für eine 1,5 fach-stöchiometrische Substratzugabe an zwei Versuchstagen	168
Abb. 9-36:	Konzentrationen von Sulfidschwefel und TIC am MKP1 und MKP3	168
Abb. 9-37:	Konzentrationen von Sulfidschwefel und Eisen(II) am MKP1 und MKP3	169
Abb. 9-38:	Einfluss von Sauerstoff auf pH-Wert und negatives Neutralisationspotenzial nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis	170
Abb. 9-39:	Einfluss von Sauerstoff auf Sulfat- und Sulfidschwefelkonzentrationen nach einem Fliessweg von 20 m (Zelle 20) und überstöchiometrischer Substratdosis	170
Abb. 9-40:	Längsschnitte der Porenvolumenbelegung (halbilogarithmisch) durch Fällungsprodukte nach jeweils ca. 500 d	171
Abb. 9-41:	Mittlere $R_F$ -Werte der einzelnen Parameter zwischen Modell und Messung für alle Messstellen im Hauptstrom (links) und MKP1 und MKP3 (rechts)	173
Abb. 9-42:	Über die Messstellen gemittelte $R_F$ -Werte aller Parameter	174

Abb. 10-1:	Zusammenstellung der Nennwerte für Fliesszeiten nach Tab. 6-5 und Tab. 6-6 und der wahrscheinlichen Fliesszeiten nach Tab. 9-14 auf dem Messstellenplan	176
------------	---	-----

## 13 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Zusammenstellung wichtiger Reaktionsgleichungen der Pyritverwitterung und von Folgereaktionen mit den jeweiligen $\Delta_R$ NP [mol/mol]	3
Tab. 2-2:	Parameter für die linearen Regressionsgleichungen NP(SO <sub>4</sub> ) an den ausgewählten Standorten des Lausitzer Braunkohlereviers	4
Tab. 2-3:	Klassifizierung von Behandlungsverfahren von AMD	6
Tab. 2-4:	Eintragstechnologien von Substrat in den Grundwasserstrom	8
Tab. 2-5:	Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III) sowie Umrechnungsfaktor für die Angabe als BSB	10
Tab. 2-6:	rH <sub>2</sub> -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998)	12
Tab. 2-7:	Grundgrößen des durchströmten Reaktionsraumes (Stromröhre)	15
Tab. 2-8:	Parameter des durchströmten Reaktionsraumes unter Berücksichtigung der Gesteinsmatrix	15
Tab. 2-9:	Kenngrößen einer idealen Kugelschüttung mit Partikeleinlagerungen	25
Tab. 2-10:	Molvolumen von Mineralen im Poresystem	26
Tab. 2-11:	Konstanten nach Tab.6 in KAMYSHNY et al. (2004) und daraus berechnete Gleichgewichtskonstanten pK für n=1...8	30
Tab. 2-12:	Ergänzende Definitionen von Hydrogenpolysulfiden bis n = 6	30
Tab. 2-13:	Absorptionsbanden von Polysulfiden	30
Tab. 2-14:	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes	35
Tab. 2-15:	Säure- und Komplexbildungskonstanten von Huminstoffen	37
Tab. 3-1:	Eigenschaften von Pharma-Glycerin.	48
Tab. 3-2:	Zusammenstellung der Prüfergebnisse von FIB/BTUC (2007) für die eingesetzten Substrate und Hilfsstoffe	48
Tab. 3-3:	Datenpunkte zur Isoliniendarstellung von Parametern entlang des Reaktorlängsschnittes	50
Tab. 3-4:	Datenpunkte zur Isoliniendarstellung von Parametern entlang der Querprofile	51
Tab. 3-5:	Indikatorparameter	52

Tab. 3-6:	Analysenverfahren der Wasseranalytik	52
Tab. 3-7:	Feststoffuntersuchungsmethoden	53
Tab. 3-8:	Versuchsablauf mit Infiltrationszyklen und -pausen	54
Tab. 4-1:	Mineralzusammensetzung der Feinkornfraktion	58
Tab. 4-2:	Vergleich der Pumpversuche mit Berechnungen aus den Kornverteilungskurven	65
Tab. 4-3:	Vergleichswerte für die Feststoffneutralisationspotenziale nach chemischer Oxidation mit Wasserstoffperoxid (DGFZ/BTUC 2000)	68
Tab. 4-4:	Mittlere Stoffgehalte an dem Feststoff des Reaktionsraumes (Kationen aus Königswasseraufschluss)	68
Tab. 4-5:	Kationenaustauschkapazitäten $KAK_{eff}$ und austauschbare Ionen [mmol/kg] (Geschiebemergel grau unterlegt)	70
Tab. 4-6:	Zuordnung von Lösungskonzentrationen [mg/L] zu den Ergebnissen der Kationenaustauschbestimmungen	71
Tab. 4-7:	Berechnete $\Delta \log K_{X/Ca}$ [1]	71
Tab. 4-8:	Mittelwerte und Standardabweichungen (Stabw) der Grundwässer (nach SCHÖPKE et al. 2007)	72
Tab. 5-1:	Parameter der Gl.(5-1) für ausgewählte Versuchsabschnitte	74
Tab. 5-2:	Parameter der Gleichungen für den Brunnen in Abb. 5-14	82
Tab. 5-3:	Mittlere Beschaffenheiten aus dem Zulaufbereich mit dem Brunnen ohne und mit Infiltrateinfluss	83
Tab. 5-4:	Komplexbildungskonstanten entsprechend Gl.(2-107) und repräsentative Aktivitätskoeffizienten für den Datensatz bis 27.10.2010	86
Tab. 6-1:	Ankunft verschiedener Signale der Dosierpanne am MKP1	91
Tab. 6-2:	Methankonzentrationen am 28.09.2010, VTag = 691 d	95
Tab. 6-3:	Eintrittszeiten (VTag) der nach Überdosierung aufgetretenen Sulfiddoppelpeaks P1 und P2 und Zeitdifferenzen zum Eintreten an MKP1-2	101
Tab. 6-4:	Eintrittszeiten von Sulfidpeaks an Messstellen der Querreihe	101
Tab. 6-5:	Zusammenstellung der Zeitverschiebungen $\Delta t$ [d] entlang dem Hauptstrom (unsichere Daten rot)	106
Tab. 6-6:	Zusammenstellung der über verschiedene Parameter indizierter Fließzeiten bis zum Infiltrateinfluss und daraus abgeleitete Nennwerte [d]	106
Tab. 6-7:	Anfangskonzentrationen der Messstellen im Hauptstrom	108
Tab. 6-8:	Auswertungsspezifische Backgroundkonzentrationen [mg/L] (gute Übereinstimmungen <b>fett</b> , unsichere Daten rot)	109

## Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion

Tab. 6-9:	Auswertungsspezifische Backgroundkonzentrationen [mg/L] (gute Übereinstimmungen <b>fett</b> , keine Plausibilität rot)	109
Tab. 6-10:	Mittlere Analysen der abseits vom Hauptstrom gelegenen Reaktionsräume (x= 2, 4, 5) ohne und mit Infiltrateinfluss	110
Tab. 7-1:	Zusammenstellung von Zeitspannen und Reagenziendosen von Auswerteszenarien	113
Tab. 7-2:	Auswerteszenarien und stöchiometrische Maximalumsätze (s. Abb. 7-1)	113
Tab. 7-3:	Differenzen zum Brunnen im unteren Reaktionsbereich [mmol/L] im Vergleich zu Tab. 7-2	114
Tab. 7-4:	Mittelwerte der Umsätze von Substrat, Sulfat und Neutralisationspotenzial	115
Tab. 7-5:	Differenzen zum Brunnen und der Backgroundkonzentration im oberen Reaktionsbereich [mmol/L]	115
Tab. 7-6:	Parameter für die linearen Regressionsgleichungen NP(SO <sub>4</sub> ) nach Gl.(2-10) am Versuchsstandort	116
Tab. 7-7:	Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen der Nullbeprobung (Doppelbestimmungen)	118
Tab. 7-8:	Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen Ende der Überdosierung Infilt6 (Doppelbestimmungen)	118
Tab. 7-9:	Wasserwerksrelevante Stoffe und Abbaudifferenzen im Ergebnis der Zehrungsversuche am Ende des Versuchsbetriebes	119
Tab. 7-10:	Proben zur Beurteilung der organischen Stoffe (LC-OCD und Zehrungsversuche)	120
Tab. 7-11:	Beste Kombination von Elementarbanden zur Beschreibung aller UV/VIS-Spektren nach SCHÖPKE (2007)	124
Tab. 7-12:	Berechnung der Abweichungen von der berechneten Eisensulfidsättigung nach Gl.(7-11)	130
Tab. 7-13:	Ionenprodukte der entnommenen und im Labor filtrierten Probe	131
Tab. 7-14:	Überschreitungshäufigkeiten der Sulfidschwefelkonzentrationen im Hauptstrom	132
Tab. 8-1:	Referenzwassestände und Modellabweichungen $\Delta h$ , sowie Fliesszeiten von GW82 in ZwiB3 (2009)	139
Tab. 8-2:	Reaktorparameter des Strömungsfeldes nach ZwiB3 (2009)	141
Tab. 9-1:	Reaktorparameter für die Beschaffenheitsmodellierung	143
Tab. 9-2:	Konstanten der biochemischen Reaktionen	145
Tab. 9-3:	Sorptionskonstanten der Voroptimierung (bis S120) und Ergebnis der Endanpassung (S230)	148
Tab. 9-4:	Sättigungsindices der Mineralphasen Voranpassung (S020) und Endanpassung (S226)	151

Tab. 9-5:	Vergleich modellierter Mineralausfällungen mit Erkundungsdaten von SB1 und SB2	153
Tab. 9-6:	Berechnete (S230) und gemessene Porenraumbelegung (Pkt.4.3) mit säurebildenden Stoffen	156
Tab. 9-7:	Modellrechnungen zum oberen Reaktionsraum	157
Tab. 9-8:	Stöchiometrischer Substrateinsatz für die Bedingungen der Modellszenarien (Eisen)	161
Tab. 9-9:	Modellszenarien zur Betriebsoptimierung	162
Tab. 9-10:	Kritische Eisenkonzentrationen nach Gl.(9-1), nichtplausible Angaben sind geschwärzt	169
Tab. 9-11:	Porenvolumenbelegung [mL/L] mit Reaktionsprodukten der ersten Zelle in den Modellszenarien mit stöchiometrischer Dosierung und $\alpha_T=1,3m$	171
Tab. 9-12:	$R_F$ -Werte für die Messstellen des Hauptstromes ("*"-keine Angabe möglich)	172
Tab. 9-13:	$R_F$ -Werte für die Messstellen des Hauptstromes	173
Tab. 9-14:	Vergleich von Fließzeitschätzungen für die Messstellen im Hauptstrom	174
Tab. 10-1:	Vergleich der hydraulischen Vorgaben mit den im Versuchsbetrieb erreichten	177
Tab. 10-2:	Zusammenstellung der Prüfergebnisse für das abströmende sanierte Wasser	178