



Schriftenreihe

Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft
11

KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A.

Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwässern

Ergebnisse der kostenneutralen Verlängerung des BMBF-Verbundthemas:

Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees

BMBF 02-WB 0068

Cottbus 2006

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

ISBN 3-934294-17-0

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
Postfach 10 13 44
03013 Cottbus
Tel. 0049-355-69-4302
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: 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 2006

ISBN 3-934294-17-0

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Erläuterung	Verweis
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie (Analyseverfahren)	
ACE	Acetogene Mikroorganismen	Pkt. 2.3.1
AMD	acid mine drainage, bergbauversauerte Wässer	
a_X	Aktivität von Stoff X	Pkt.2.4.2.1, Gl.(2-31)
B5/X	GW-Messstelle	
B5/X	GW-Messstelle	Pkt., Abb. 4.2, Abb. 2-1
BCF	Biokonzentrationsfaktor	Pkt.3.3
BM10X	Bezeichnung, Laborversuch	Pkt.2.4, Tab. 4-6
Br.1/2	Bezeichnung Brunnen der Versuchsanlage	Abb. 2-1, Abb. 4-13
BTU	B randenburgische T echnische U niversität Cottbus	
BULL0X	Bezeichnung, Laborversuch	Pkt.2.4, Tab. 4-6
$c_{T,X}$	Gesamt-(Total)-konzentrationen	Pkt.2.4.2.1, Gl.(2-32)
DIC	D issolved I norganic C arbon [mg/L]	
DOC	D issolved O rganic C arbon [mg/L]	
d_p	d (Zylinderpore)	Pkt.7.1, Tab. 7-1
d_w	Korndurchmesser	Pkt.7.1, Tab. 7-1
E_λ	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ [nm]	
FER	Fermentierer (Mikroorganismen)	Pkt. 2.3.1
$f_{k,X}$	Korrekturfaktor für Komplexbildung (Stoff X)	Pkt.2.4.2.1, Gl.(2-32)
freakX	Bezeichnung, Modellrechnung	Pkt.4.1
f_X	Aktivitätskoeffizient für Stoff X	Pkt.2.4.2.1, Gl.(2-32)
GFI	Grundwasserforschungsinstitut Dresden	
GW	Grundwasser	
GWL	Grundwasserleiter	
HAB	H omo a cetogene B akterien	Pkt. 2.3.1
h_f	Filterwiderstand	Pkt.7.1, Tab. 7-1
IP	Ionenprodukt	Pkt.2.4.1, Gl.(2-33)
K	Gleichgewichtskonstante	Pkt.2.4.2.1, Gl.(2-32)
KAK	Kationenaustauschkapazität	Pkt.7.1, Tab. 7-1
k_f	Durchlässigkeit	Pkt.7.1, Tab. 7-1
L	Fließweg	Pkt.7.1, Tab. 7-1
LC-OCD	(Analyseverfahren)	
$\log K_{OW}$	Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Oktanol/Wasser	Pkt.3.3
MPB	Methanproduzierende Bakterien	Pkt. 2.3.1
m_{Pr}	Probemasse	Pkt.7.3
NOM	Natural Organic Matter, natürliches organisches Material	Pkt.2.4
NP	Neutralisationspotenzial	Pkt.0, Gl.(2-1))
n_p	spez Porenvolumen	Pkt.7.1, Tab. 7-1
O_{sp}	spez.Oberfläche	Pkt.7.1, Tab. 7-1
PQ	Pufferungsquotient	Pkt.0, Gl.(2-2)
q	Beladung [mmol/kg]	Pkt.6.2.4, Gl.(6-10)ff
Re	Reynoldszahl (10°C)	Pkt.7.1, Tab. 7-1
RL111	Tagebausee	
r_X	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf X	Pkt.2.3.3 ff, Gl.(2-9) ff
Sh	Sherwood	Pkt.7.1, Tab. 7-1
SRB	Sulfatreduzierende Bakterien	Pkt. 2.3.1
v_A	Abstandsgeschwindigkeit	Pkt.7.1, Tab. 7-1

II

BMBF WB 0068

Abkürzung	Erläuterung	Verweis
v_f	Filtergeschwindigkeit	Pkt.7.1, Tab. 7-1
VWZ	Verweilzeit	Pkt. 2.3.3.7 Gl.(2-20), Pkt.7.1, Tab. 7-1
Y	Ertragskoeffizient	Pkt.2.3.3 ff, Gl. (2-11)
z	Phasenverhältnis	Pkt.7.1, Tab. 7-1
α_T	Dispersivität	Pkt.7.1, Tab. 7-1
v	Stöchiometrikoeffizient	Pkt.2.3.3 ff, Gl. (2-11)
ρ_{KK}	Korndichte	Pkt.7.1, Tab. 7-1
ρ_S	Schüttdichte	Pkt.7.1, Tab. 7-1
ξ	Laufvariable	Pkt.4.2.2, Gl.(4-2)

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen des Verfahrens	2
2.1	Verfahrensbeschreibung	2
2.2	Potenziell versauerte Kippengrundwässer	3
2.3	Biochemische Sulfatreduktion	5
2.3.1	Reaktionsmilieu (Prädominanz-, Stabilitätsdiagramme)	5
2.3.2	Reaktionsmechanismen	7
2.3.3	Reaktionstechnische Grundlagen	8
2.3.3.1	Reaktionsgleichungen für unterschiedliche Substrate (Auswahl)	8
2.3.3.2	Kinetik der mikrobiellen Sulfatreduktion	9
2.3.3.3	Temperaturabhängigkeit	10
2.3.3.4	pH-Einfluss	11
2.3.3.5	Einfluss des RedOx-Milieus	12
2.3.3.6	Reaktionsstöchiometrie und Nährstoffbedarf	13
2.3.3.7	Mittlere Umsatzraten	13
2.3.4	Erfahrungen mit verschiedenen Bioreaktoren und Substraten zur Sulfatreduktion	13
2.3.4.1	Technische Anwendungen der Sulfatreduktion	13
2.3.4.2	Natürliche und naturnahe Reaktoren zur Sulfatreduktion	15
2.3.5	Stöchiometrischer Substratbedarf für bergbauversauerte Wässer	17
2.4	Folgereaktionen im Grundwasserleiter	18
2.4.1	Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix des Grundwasserleiter-Porengels	18
2.4.2	Mineralphasengleichgewichte in Folge von Reaktionen im Porenwasser	19
2.4.2.1	Definition von phasenstabilisierten Beschaffenheitsbereichen	19
2.4.2.2	Prüfung auf Eisensulfidsättigung IP_{FeS}	21
2.4.2.3	Schwefelsättigung (Sulfur) IP_S	22
2.4.2.4	Calcitsättigung	22
2.4.2.5	Sideritsättigung	22
3	Bewertung der Genehmigungsfähigkeit von Verfahren und Betriebsstoffen	23
3.1	Anwendung geltender Rechtsvorschriften auf die Untergrundbehandlung bergbauversauerter Grundwasserströme	23
3.1.1	Wasserrahmen- und Grundwasserrichtlinie der EU	23
3.1.2	Wasserhaushaltsgesetz	24
3.1.3	Weitere Vorschriften	24
3.1.4	Anwendung auf die Grundwasserstrombehandlung	25
3.1.5	Begriffsbestimmungen und Interpretation	26
3.1.5.1	Grundbegriffe	26
3.1.5.2	Definition des guten chemischen Zustandes	26

3.1.6	Rechtlich vorgeschriebene Kriterien für die Beurteilung eines guten chemischen Zustands des Grundwassers	27
3.2	Bewertung gewässerschädigender Stoffe	28
3.2.1	Bewertung toxischer Stoffe	28
3.2.2	Bewertung sauerstoffzehrender Stoffe	28
3.2.2.1	Bestimmung	28
3.2.2.2	Bewertung des Sanierungsverfahrens	30
3.2.3	Bewertung eutrophierender Stoffe	30
3.3	Bewertung der Umweltrelevanz organischer Spurenkomponenten	30
4	Konzeption der Versuchsanlage und Durchführung	31
4.1	Standortbedingungen	31
4.1.1	Hydrogeologie	31
4.1.2	Grundwasserbeschaffenheit (<i>Rohwasser</i>)	33
4.1.2.1	Tiefenprofil der Grundwasserbeschaffenheit	33
4.1.2.2	Zeitliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit	35
4.1.2.3	Schwermetalle	37
4.2	Konzeption des Untergrundversuchsreaktors	38
4.2.1	Konstruktive Gestaltung (Infiltrations- und Förderbrunnensysteme)	38
4.2.2	Erzeugung substratangereicherter Grundwasserwolken	40
4.2.3	Räumliche Abgrenzung des Reaktionsraumes	42
4.3	Technische Ausführung	43
4.4	Betriebsstoffe	45
4.4.1	Methanol als Substrat	45
4.4.1.1	Stoffdaten	45
4.4.1.2	Verfahrenstechnische Bewertung	46
4.4.2	Phosphordünger zur Nährstoffergänzung	47
4.5	Versuchsdurchführung	48
4.5.1	Versuchsablauf	48
4.5.2	Analytik	49
4.5.3	Begleitende Laboruntersuchungen zur Erkundung der Verfahrensentwicklung	50
4.5.4	Begleitende Modellrechnungen der Reaktionen im Untergrund (Übersicht)	51
5	Ergebnisse des In-situ-Sanierungsversuches „Biochemische Sulfatreduktion“	52
5.1	Auswertung des Versuchsablaufs	52
5.1.1	Strömung und Verweilzeiten	52
5.1.1.1	Strömung der infiltrierten <i>Wasserwolken</i>	52
5.1.1.2	Fließzeiten in der Versuchsphase 2	53
5.1.1.3	Fließzeiten ab der Versuchsphase 4	54
5.1.1.4	Zusammenfassung der Fließzeiten	56
5.1.2	Grundwasserstände	57
5.2	Beschaffenheitsentwicklung	58

5.2.1	Einarbeitung während der Versuchsphasen 2 und 3	58
5.2.2	Neutralisationswirkung während der gesamten Beobachtungszeit	60
5.2.3	Sulfatreduktion während der gesamten Beobachtungszeit	63
5.2.4	Restsubstrat und Reaktionsprodukte	65
5.3	Stoffbilanzen	67
5.3.1	Zulaufbilanzen	67
5.3.2	Bilanzierung der Sanierungseffekte im Untergrund	67
5.3.2.1	Bilanzverfahren	67
5.3.2.2	Neutralisationswirkung	68
5.3.2.3	Zusammenhang von Sulfatreduktion und Neutralisation	68
5.3.2.4	Substratbilanzen	69
5.3.2.5	Nährstoffbilanzen	72
5.3.2.6	Reaktionsprodukte im Untergrundreaktor	75
5.4	Beschaffenheitsstabilisierung durch Phasengleichgewichte im Untergrund	75
5.4.1	Identifizierung von Phasengleichgewichten über statistische Auswertung der Ionenprodukte	75
5.4.2	Phasengleichgewichte während des Versuchsverlaufes	77
5.5	Bewertung des sanierten Grundwassers	82
5.5.1	Verschlechterung / Verbesserung der sanierten Grundwässer	82
5.5.2	Bewertung der Toxizität	83
5.5.3	Sauerstoffzehrungsvermögen	83
5.5.4	Nährstoffe	84
5.5.5	Reststoffproblematik	84
5.6	Kolmationserscheinungen am Infiltrationsbrunnen	85
5.6.1	Beobachtung der Brunnenkolmation und deren Ursache	85
5.6.2	Nachweis von Siebeffekten am Infiltrationsbrunnen	86
5.6.3	Nachweis der Kolmationsneigung des Umwälzwassers	89
5.6.4	Kamerabefahrung der Brunnen	91
5.6.5	Untersuchung abgelagerter Reaktionsprodukte	93
6	Laboruntersuchungen	94
6.1	Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Säulenfilterversuchen des GFI	94
6.2	Laugetitration in Gipssättigung mit Materialien des B9 (Versuche <i>BULL04</i> und <i>BM106</i>)	96
6.2.1	Zielstellung	96
6.2.2	Versuchsdurchführung	97
6.2.3	Kalibrierung des <i>Sandmodells</i>	98
6.2.4	Modell zur Huminsäuremobilisierung	99
6.2.5	Auswertung der Laborversuche	102
6.2.6	Nachweis der Huminstoffmobilisierung im Untergrundreaktor	104
7	Modellrechnungen	108
7.1	Randbedingungen der Berechnungen	108

7.2	Simulation des Versuches 2 (<i>freak3</i>)	109
7.2.1	Grundlagen	109
7.2.2	Modellierung von Reaktionspfaden im Batch-Ansatz	111
7.2.3	Transportmodellierung	112
7.3	Fließstreckenmodellierung mit Wachstumskinetik der SRB (<i>freak6</i>)	113
7.3.1	Grundlagen	113
7.3.2	Ergebnisse der Untergrundreaktorsimulationsrechnungen	113
8	Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Verfahrenskonzept	116
8.1	Ergebnisse des Versuchsbetriebes	116
8.2	Verfahrenskonzept: Untergrundreaktor	117
8.2.1	Technisch-technologische Gestaltung	117
8.2.2	Betriebsregime	118
9	Danksagung	119
10	Literaturverzeichnis	119
11	Abbildungen	126
12	Tabellen	131
	Anlage 1: Sanierungsversuche - Übersicht	1
	Anlage 2: Zeitreihenauswertung der Grundwassermessstellen	1
	Wasserstände 1	
	Elektrische Leitfähigkeiten	3
	Neutralisationspotenzial	5
	pH-Werte 6	
	Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen	1
	<i>freak1</i> 1	
	<i>freak2</i> 2	
	Rechnungen <i>freak3</i>	5
	<i>freak4</i> 8	
	Modellierung Fließstrecke	8
	Titrationsskurve von Feststoffen in der REV-Fluidzirkulationsanlage	13
	Stabilitätsdiagrammteilrechnung <i>freak5</i>	16
	<i>freak6</i> 21	
	Inputfile von GWL0.wk3 (nichtdefinierte Variantenrechnung)	21
	Inputfile von GWL1.wk3 (nichtdefinierte Variante)	26

Anlage 4: Literaturdaten zur mikrobiologischen Sulfatreduktion	1
Anlage 5: Verwendete Analysenverfahren	1

1 Einleitung

Nach Belüftung des Untergrundes durch den Braukohlebergbau laufen eine Reihe von Prozessen ab, die die Beschaffenheit des Kippengrundwassers prägen: chemische und biogeochemische Reaktionen, die zur Versauerung der Sicker- und Grundwässer und in der Folge auch der entstehenden Tagebauseen führen. Die im natürlichen Zustand im anaeroben Grundwasserleiter stabilen Eisensulfide unterliegen im Kontakt mit Sauerstoff der Verwitterung durch Oxidation.

Dieser Vorgang kann endgültig erst durch das erneute Einstauen der Grundwasserleiter gestoppt werden. Die Reaktionsprodukte lagern sich zunächst in Form saurer Minerale (saure Eisen- und Aluminiumsulfate) in der ungesättigten Bodenschicht ab.

Während der Wiederanstiegsphase des Grundwasserspiegels kommt es jedoch zum Kontakt der bereits oxidierten Verwitterungsprodukte und damit zu ihrer Mobilisierung und einem möglichen Austrag der ungewünschten Stoffe in die Vorflut, in Restseen oder Trinkwassergewinnungsanlagen. Die sich bildenden Wässer sind hauptsächlich durch hohe Eisengehalte, Sulfatgehalte und durch hohe Säurefrachten (Aciditäten) gekennzeichnet. Die gebildete Säure im anaeroben Grundwasser bei pH=4,5 bis 6 liegt in Form von sauer hydrolysierenden Kationen (Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}) vor.

Die Brandenburgische TU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau entwickelte unter der Vorhabenbezeichnung:

Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees (Kennzeichen: BMBF 02-WB 0068, Laufzeit: 01.09.2000 – 31.08.2003 mit Verlängerung bis 31.12.2003)

ein Verfahren zur Untergrundentsäuerung von Kippengrundwasser.

Die Behandlungserfolge wurden allerdings erst nach Abschluss der Verlängerung beobachtet, wodurch diese Verfahrensdokumentation als Ergänzung zum Forschungsbericht vom Dezember 2003 erforderlich wurde. Die in Pkt.5.6 dokumentierten ergänzenden Forschungsergebnisse sind für weiterführende Arbeiten von Bedeutung.

Mit dem entwickelten Verfahren soll das mit Pyritverwitterungsprodukten angereicherte potenziell saure Grundwasser zwischen seinem Ursprung in der Kippe und dem Eintreten des Schadensfalles behandelt werden (Pfadbehandlung). Dabei darf das sanierte Grundwasser in seiner Beschaffenheit nicht nachteilig verändert werden. Das potenziell saure Grundwasser wird über Sulfatreduktion durch Mikroorganismen der Bodenflora unter Fällung fester Eisensulfide saniert.

Ziel der Grundwasserstromsanierung ist

- die Entfernung der potenziell sauren Bestandteile, also hauptsächlich Eisen(II) und Herstellung eines schwach gepufferten Grundwasserstromes,
- die Reduzierung der Sulfatfracht
- unter Vermeidung nachteiliger Nebenwirkungen.

Die konkreten Wirkungsziele sind nach ökologischen und ökonomischen Aspekten in jedem Anwendungsfall gesondert festzulegen, da die Grundwasserstromsanierung in eine komplexe regionale Sanierungsmaßnahme eingebunden werden muss. Für diese Maßnahme werden konkrete Grenzwerte für Pufferung, pH-Wert und Sulfat vorgegeben.

Das Verfahren wurde im Rahmen eines BMBF-Forschungsthemas (BTU Cottbus, LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau und GFI, Dresden) zur Gefahrenabwehr am Senftenberger See entwickelt, dem in den nächsten Jahren ein Säureschub aus nördlich gelegenen Kippengebieten droht.

Zur Anwendung des Verfahrens wurden bereits folgende Projektskizzen für Sanierungsvorhaben erarbeitet, darunter

- die Anwendung auf den zukünftigen Nordzustrom zum Senftenberger See mit potenziell stark saurem Kippengrundwasser,
- die Sanierung des Kippengrundwasserzustromes aus der Kippe Sedlitz zum Tagebausee Sedlitz und die
- Sanierung des Kippengrundwasserstromes durch den Skadodamm zum Tagebausee Sedlitz

2 Theoretische Grundlagen des Verfahrens

2.1 Verfahrensbeschreibung

Das entwickelte Verfahren beruht auf der mikrobiologischen Sulfatreduktion im strömenden bergbauversauerten Grundwasser. Die Einsatzgrenzen werden durch die zu behandelnde Wasserbeschaffenheit und die Grundwasserverhältnisse bestimmt. Die Grundwassersanierung läuft in zwei Schritten ab:

1. Einmischung von Substrat und Hilfsstoffen in den Grundwasserzustrom.
2. Ablaufen der Sanierungsreaktionen im Grundwasserabstrom.

Im Abstrombereich bildet sich der Untergrundreaktor aus, in dem die sulfatreduzierenden Mikroorganismen eine erhöhte Besiedlungsdichte erreichen, die Sanierungsreaktionen ablaufen und Reaktionsprodukte abgeschieden werden. Das den Untergrundreaktor verlassende Grundwasser sollte eine verbesserte Beschaffenheit aufweisen und keine nachteiligen Wirkungen auf Vorfluter oder Grundwassernutzungen ausüben.

Mit einer Kombination von Förder- und Infiltrationsbrunnen quer zur Grundwasserströmung wurden im Versuch Methanolsubstrat und Tracer-, sowie Nährstofflösungen in diese eingemischt, die die gewünschten Sanierungsreaktionen auslösten. Der Untergrundreaktor bildete sich im Abstrom der Brunnenkombination. Dort wurde der Messpegel (B9) zur Kontrolle des Behandlungseffektes mit 6 Messstellen angeordnet. (Abb. 2-1).

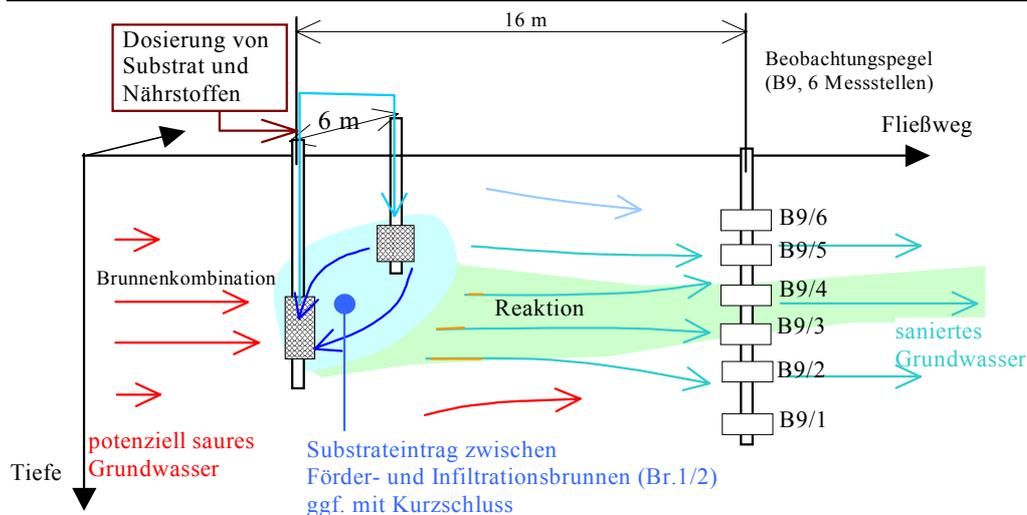


Abb. 2-1: Längsschnitt durch den Untergrundreaktor mit Messeinrichtung B9

Die Schichtenfolge und die chemischen Eigenschaften der Materialien sind mit denen des in der Nähe befindlichen B5 vergleichbar. Die Einmischung erfolgte in die relativ gut durchlässige Schicht um 20 m u.G., in der potenziell saures Grundwasser in Richtung See strömt. Der Brunnenabstand orthogonal zur Grundwasserströmung wurde auf 6 m festgelegt. Die Fließstrecke wurde auf 16 m begrenzt, damit die erzeugte Wasserwolke mit hoher Wahrscheinlichkeit auch den Messpegel B9 anströmt.

2.2 Potenziell versauerte Kippengrundwässer

Das Neutralisationspotenzial bilanziert die säurebildenden Wasserinhaltsstoffe sowie das Pufferungsvermögen des Wassers bis $\text{pH} = 7$. Bei der Übertragung auf die Lausitzer Verhältnisse sind die häufig erhöhten Konzentrationen von Eisen(II, III), Mangan(II) und Aluminium(III) über $0,1 \text{ mmol/l}$ in der Bilanzierung zu berücksichtigen (SCHÖPKE et al. 2001).

$$\text{NP} \approx K_{\text{S4,3}} - 3c_{\text{Al}^{3+}} - 2c_{\text{Fe}^{2+}} - 2c_{\text{Mn}^{2+}} \quad (2-1)$$

Das Neutralisationspotenzial *gewöhnlicher*, hydrogencarbonatgepufferter Oberflächenwässer lässt sich einfach über die Titration der Säurekapazität (DIN 38 409-H7-1-2) bestimmen oder aus der Hydrogencarbonatkonzentration berechnen. Die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen oder Mangan sowie von Aluminium in Wässern wirkt sich praktisch nicht auf die Säurekapazität bis $\text{pH} = 4,3$ aus, da diese während der Titration nicht ausfallen. Beispiele von potenziell sauren Kippengrundwässern enthält Tab. 2-1.

Die vielen bei der Genese realer Kippengrundwässer ablaufenden Pufferungsreaktionen sind meist nicht im einzelnen bekannt und entziehen sich dadurch weitgehend der Modellierung. Deshalb führte SCHÖPKE (1999) den Pufferungsquotienten PQ ein, mit dem der Pufferungsgrad ausschließlich pyritversauerter Grundwässer oder Lockergesteine angegeben werden kann, ohne im einzelnen alle daran beteiligten Prozesse kennen zu müssen.

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

Die Bestimmung der maximal möglichen Versauerung und der dabei auftretenden Pufferung von Lockergesteinen wurden in SCHÖPKE et al. (2001b) und SCHÖPKE et al. (2002) beschrieben, sowie in DGFZ/BTUC (1999) auf den Senftenberger See angewendet.

Tab. 2-1: Mittlere Beschaffenheiten von Kippengrundwässern und einem Tagebau-see (RL111 nach PREUß 2004)

Parameter		Versuchsanlage (B9/3)	Skadodamm	GW aus RL111	Sedlitz (extrem)	RL111
pH	l	4,3	5,13	4,1	4,9	2,5
Ltf	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2200	1960	2000	4200	2700
$K_{S_{4,3}}$	mmol/L	0,03	0,6	0	1,0	-11
Fe	mg/L	180	222	260	1110	131
Fe^{2+}	mg/L	180	202	240	900	4
Mn	mg/L	5	3,92	3,8	10	2,5
Al	mg/L	6	4,21	25	1,0	37
Ca	mg/L	350	286	248	457	272
Mg	mg/L	90	50	33	73	27
Na	mg/L	14	20	10,5	34	9
K	mg/L	7	9,9	3,3	15	3
SO_4	mg/L	1600	1250	1500	3750	1560
Cl	mg/L	5	24	17	22	12
Nges	mg/L	0,9	2,8		9,5	1,3
DOC	mg/L	8	11,7	10	12	4,8
DIC	mg/L	30	87,0	31	117	1,3
NP	mmol/L	-7,3	-7,2	-11,5	-31,6	-15,4
PQ	l	0,4	0,55	0,7	0,84	0,95

Die Genese von Kippengrundwässern aus ionenarmem Niederschlagswasser zeigt vereinfacht Abb. 2-2. Die Reaktionen verlaufen dabei in Pfeilrichtung.

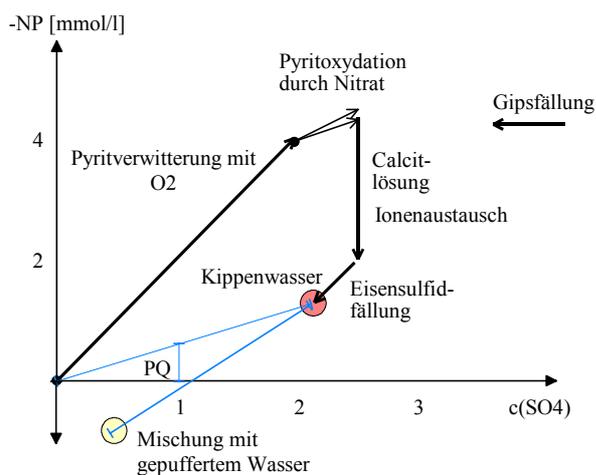


Abb. 2-2: Darstellung der das negative Neutralisationspotenzial (-NP) beeinflussenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration

Die potenzielle Säure (Acidität) liegt überwiegend als Eisen(II) vor. Aluminium und Mangan tragen nur wenig zur Acidität bei. Die anoxischen Grundwässer können mehr oder weniger hydrogencarbonatgepuffert sein.

2.3 Biochemische Sulfatreduktion

2.3.1 Reaktionsmilieu (Prädominanz-, Stabilitätsdiagramme)

Die Sulfatreduktion läuft nur im stark reduzierenden Milieu in einem bestimmten pH-Bereich ab. Die Darstellung der für das jeweilige Redox-System vorherrschenden Species in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem Redoxpotenzial (E_H , pE) bezeichnet man Stabilitäts- oder besser Prädominanzdiagramm. Mit deren Hilfe lassen sich die unter den gegebenen Bedingungen ausfallenden oder sich lösenden Phasen erkennen.

Prädominanzdiagramme sind allerdings extrem abhängig davon, welche Elemente mit welchen Konzentrationen und welchen Ionenstärken vorliegen. Üblicherweise werden die im Wasser gelösten Species dargestellt. Wird allerdings eine Konzentration oder Aktivität, die der Ersteller des Diagrammes festlegt, unterschritten, wird vielfach für solche Bereiche die ausfallende (dominierende) Mineralphase ausgewiesen. Die Linien in einem Prädominanzbereich umgrenzen den Bereich, in dem die Aktivitäten der beiden angrenzenden Species gleich sind (MERKEL & PLANER-FRIEDRICH (2002)). Für die wichtigsten Schwefelspecies zeigt Abb. 2-3 deren Dominanz in den einzelnen pH- und pE-Bereichen.

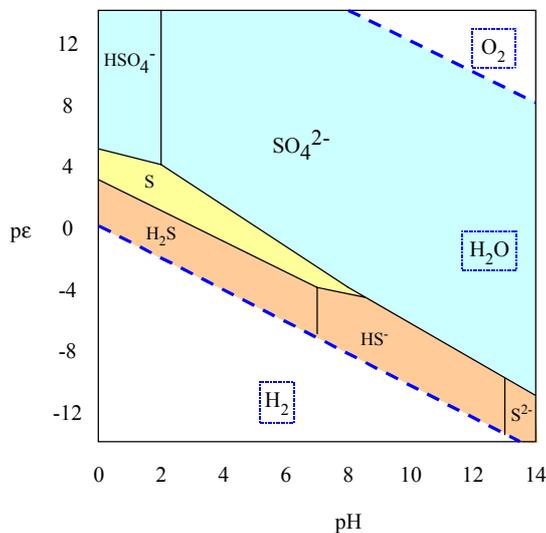


Abb. 2-3: Stabilitätsdiagramm des Schwefels nach KÜMMEL & PAPP (1988) oder Prädominanzdiagramm für $c_{\text{S,ges}} = 100 \text{ mmol/L}$ bei 25°C

Aus Abb. 2-3 lässt sich bereits ableiten, dass bei zu niedrigen pH-Werten die Sanierungsreaktionen thermodynamisch nicht ablaufen kann.

Kombiniert man das Stabilitätsdiagramm des Schwefels mit dem des Eisens, lassen sich unter Berücksichtigung des anorganischen Kohlenstoffes und Calcium eine Vielzahl von Stabilitätsbereichen von Mineralen ausweisen. Die durch pH- und/oder pE-

Veränderungen möglichen Sanierungsreaktionen lassen sich an Hand von diesen Stabilitätsdiagrammen prinzipiell darstellen. Aus Prädominanzdiagrammen, die für prozessbeteiligte Wässer berechnet worden sind, können Details mehr oder weniger gut erkannt werden.

Zur Demonstration wird das Prädominanzdiagramm für ein Grundwasser im Südanstrom des Senftenberger Sees (B9/3) entsprechend Tab. 2-1 diskutiert. Es zeigt sich, dass die Vorgänge im Untergrund sich nur schwer mit den herkömmlichen Stabilitätsdiagrammen erklären lassen.

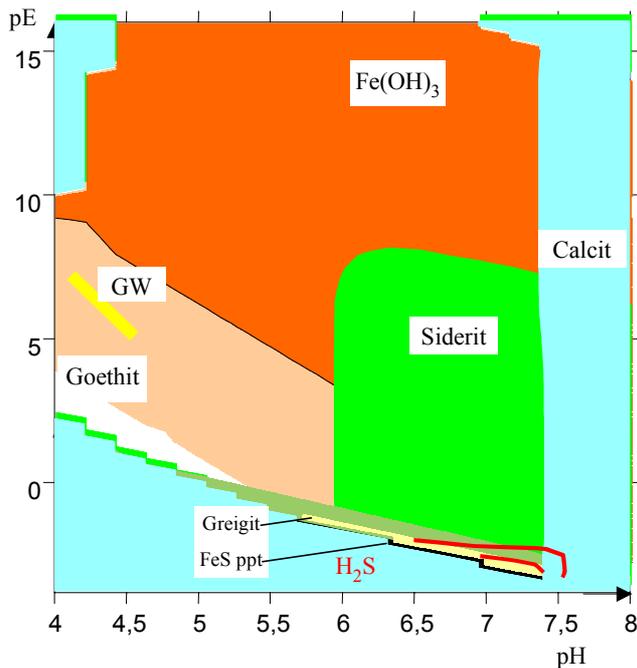


Abb. 2-4: Prädominanzdiagramm des Grundwassers an der Versuchsanlage (B9/3) nach Tab. 2-1

Im Bereich der Übersättigung von Pyrit und Greigit kommt freier Schwefelwasserstoff vor. Bei höheren Redoxpotenzialen dominieren thermodynamisch, anstelle von amorphem Eisenhydroxid, die Minerale Jarosit-ss und Schwertmannit. Von Schwertmannit ist allerdings bekannt, dass es sich sehr langsam bildet (BIGHAM et al. 1996). Es ist anzunehmen, dass die zuerst ausfallenden amorphen Eisensulfide ein breiteres Löslichkeitsspektrum aufweisen, als im Diagramm zu erkennen ist.

Die in den bergbaubeeinflussten Grundwässern gemessene niedrige Chloridkonzentration könnte mit der Bildung von variablen Eisenhydroxochloriden (*solid solutions*) erklärt werden. Das im Basisdatensatz Wateq4f genannte $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ ist davon wahrscheinlich ein Vertreter. Die Grundwässer des Südanstromes vom Senftenberger See liegen im Sättigungsbereich dieses Minerals.

Bei der Vielzahl zu berücksichtigender Minerale, sowie Komplexbildungs- und Ionenstärkeeffekten lassen sich die Prädominanzdiagramme nicht mehr übersichtlich einsetzen, da sie sich mit jedem Reaktionsschritt verändern.

2.3.2 Reaktionsmechanismen

Die bisher ausgewerteten Untersuchungen befassten sich vor allem mit der anaeroben Abwasserbehandlung mit dem Ziel der Biogasgewinnung und/oder der Sulfatentfernung. Diese technischen Nutzungen laufen meist bei Temperaturen über 30°C ab. Methanogenese und Sulfatreduktion konkurrieren häufig miteinander. Bei der Modellbildung werden mehrere Reaktionsgruppen (Bakteriengruppe in Klammern) betrachtet:

- Fermentationsprozesse (**FER**), d.h. Abbau der organischen Ausgangsstoffe bis zu den flüchtigen niedermolekularen Fettsäuren.
- Acetogenese (**ACE**), d.h. Umsetzungen flüchtiger Fettsäuren zu Acetat und teilweise Wasserstoff.
- Methanogenese (durch **MPB**, methanproduzierende Bakterien), d.h. Methanbildung.
- Sulfatreduktion (durch **SRB**, sulfatreduzierende Bakterien), d.h. Nutzung von Sulfat als Elektronenakzeptor und Bildung von Sulfidschwefel.

Eine Darstellung der verschiedenen Reaktionswege enthält Abb. 2-5.

Die Sulfatreduzierer (**SRB**) vermögen eine Vielzahl organischer Substrate (Wasserstoff, Formiat, Acetat, Pyruvat, Propionat, Butyrat und höhere Fettsäuren, Lactat, Methanol, Ethanol und höhere Alkohole, Fumarat, Succinat, Malat und auch aromatische Verbindungen) zu nutzen.

Die Methanogenese (**MPB**) geht in der Regel nur von Wasserstoff oder Acetat aus. Das Acetat hat in den Biogasreaktoren eine gewisse Schlüsselstellung.

Die Bakteriengruppen werden entsprechend ihrer Substratspezifität weiter untergliedert und diese durch einen vorangestellten Kleinbuchstaben gekennzeichnet.

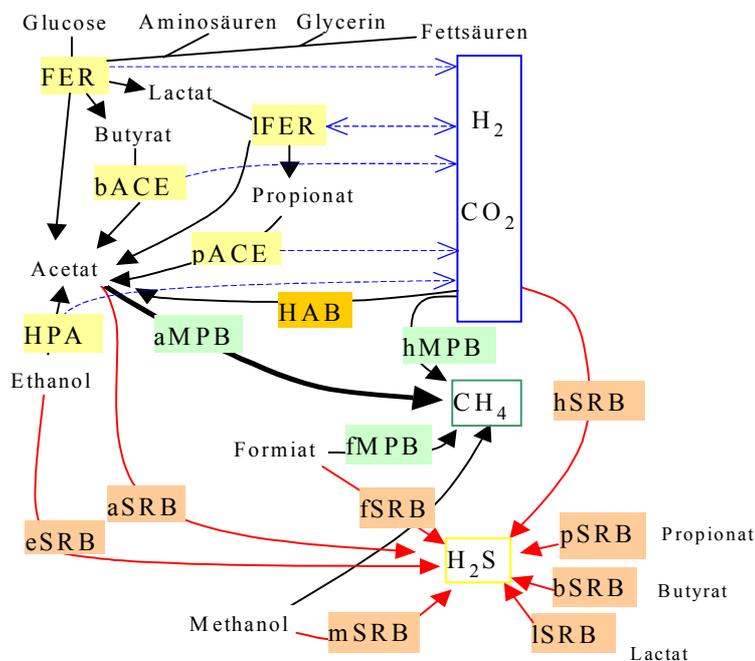


Abb. 2-5: Zusammengestellte Reaktionswege für die Methangärung und Sulfatreduktion

Das zugrunde liegende Konzept zur Modellierung von Anaerobfiltern nach LINDGREN (1983) berücksichtigt folgende Gruppen von Mikroorganismen:

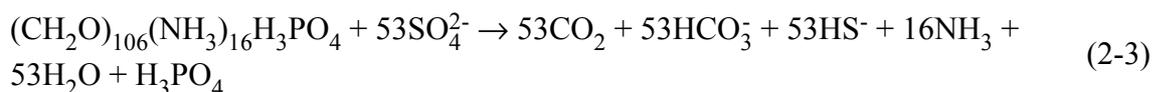
- Fermentierer (FER) von Glucose, Aminosäure und Glycerin,
- Lactat-Fermentierer (IFER),
- Beta-oxidierende Bakterien (BOB), die langkettige Fettsäuren verwenden,
- Butyrat (bACE) und Propionat (pACE) verwendende Acetogene,
- homoacetogenetische Bakterien (HAB),
- Wasserstoff (hMPB) und Acetat (aMPB) verwendende Methanogene,
- Wasserstoff (hSRB), Acetat (aSRB), Lactat (lSRB), Propionat (pSRB) und Butyrat (bSRB) verwendende Sulfatreduzierer,
- Ergänzung um Formiat und Methanol verwertende Methanogene fMPB mMPB und fSRB, mSRB nach GUPTA et al. (1994).

Die Beschreibung des anaeroben Abbaus (Fermentation) stammt aus COSTELLO et al. (1991) und COSTELLO et al. (1991a), die ihrerseits auf MOSEY (1983) aufbauen. Die Basis wurde schrittweise ergänzt (GUPTA et al. 1994). KNOBEL et al. (2002) übertrugen diese Modellbasis auf die Behandlung pyritversauerter Bergbauwässer (AMD = acid mine drainage). Deren Modell wurde als Grundlage für kinetische Aussagen übernommen und für die Verhältnisse im Untergrund wesentlich vereinfacht. Als Substrat wurden Acetat und niedere Fettsäuren betrachtet, das aus einem komplexen System (Schlamm, Melasse) durch Hydrolyse entstand. GUPTA et al. (1994) betrachteten auch methanogene Bakterien (MPB) und die Substrate Methanol und Formiat.

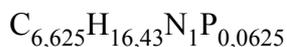
2.3.3 Reaktionstechnische Grundlagen

2.3.3.1 Reaktionsgleichungen für unterschiedliche Substrate (Auswahl)

POULTON et al. (2002) beschreiben die Sulfatreduktion mit einer vollständigen Biomasseformel.



Das entspricht einer Biomasse folgender Zusammensetzung:



Zur Nutzung einfacher Substrate, wie Wasserstoff, Methanol, Ethanol oder Lactat werden keine Fermentierer benötigt. Die Phosphoraufnahme wird dabei meist nicht angegeben.

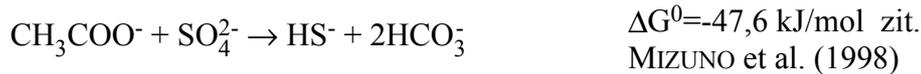
Wasserstoffsubstrat



$\Delta G^0 = -38,1 \text{ kJ/mol}$ zit. RADEKE
et al. (1990)

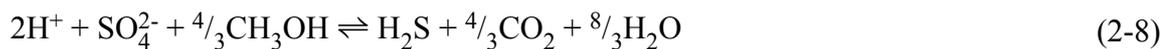


Acetatsubstrat



Für die Biomasse wird die allgemeine Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ mit $M=113\text{g/mol}$ bzw. $184\text{g O}_2/\text{mol}$ spezifischer Oxidierbarkeit formuliert.

Methanolsubstrat ohne Berücksichtigung der Biomassebildung:



Gl.(2-8) bildet die Grundlage für die Betrachtung der Reaktionen im Untergrund.

2.3.3.2 Kinetik der mikrobiellen Sulfatreduktion

Aus den in Pkt.2.3.3.1 zusammengestellten Modellansätzen wird der kinetischer Modellansatz für die Sulfatreduktion nach SCHÖPKE (2005) eingesetzt. Die Beschreibung der Reaktionskinetik beruht allgemein auf dem Monod-Ansatz.

Dabei ist ggf. zu beachten:

- Einfluss mehrerer Substrate,
- Produkt- und Substrathemmungen,
- Temperaturabhängigkeit,
- pH-Einfluss,
- Bakterienzerfall (Lyse).

Die Biomasseproduktion ist gegeben durch Gl.(2-9):

$$r_{\text{cells}} = (\mu - b) \cdot c_{\text{cells}} \quad (2-9)$$

Dabei gibt b die spezifische Zerfalls-(Absterbe)rate an. Für die Substrataufnahmeschwindigkeit (r_s) gilt:

$$r_s = -v \cdot \mu \cdot c_{\text{cells}} \quad (2-10)$$

Der Ertragskoeffizient Y entspricht häufig dem reziproken herkömmlichen Stöchiometriekoeffizienten v .

$$v = \frac{1}{Y} \quad (2-11)$$

Durch Erweiterung des Monod-Ansatzes lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Produkt parameterspezifischer Terme beschreiben.

$$\frac{\partial c_X}{\partial t} = \mu_{\max} \cdot c_X \cdot f_{\text{pH}}(\text{pH}) \cdot f_{\text{Temp}}(\text{Temp}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{nc}}(c_I) - b \cdot c_X \quad (2-12)$$

Die Wachstumsreaktion und der Zerfall sind dabei Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration. Die Substrat-, Produkt- und Inhibitorkonzentrationen bilden weitere Terme.

Der einfache Substratterm gilt meist für die Kohlenstoffquelle und das Sulfat.

$$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) = \frac{c_{\text{Su}}}{K_{\text{Su}} + c_{\text{Su}}} \quad \text{Substratterm} \quad (2-13)$$

Die nichtcompetitive Hemmung (nc) durch Substrat, Produkt oder andere Inhibitoren beschreibt Gl.(2-14):

$$f_{\text{nc}}(c_I) = \frac{K_I}{K_I + c_I} = \frac{1}{1 + \frac{c_I}{K_I}} \quad \begin{array}{l} \text{Inhibitorterm nicht competitive} \\ \text{Hemmung (nc)} \end{array} \quad (2-14)$$

Die competitive Hemmung (c) tritt meist als Substrathemmung auf. Die Wirkung des Substrates ist deshalb in den Substratterm integriert.

$$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}, c_I) = \frac{c_{\text{Su}}}{c_{\text{Su}} + K_{\text{Su}} \cdot \left(1 + \frac{c_I}{K_I}\right)} \quad \text{competitive Hemmung c} \quad (2-15)$$

Speziell die Substrathemmung kann auch nach dem Ansatz von Haldane (s. SCHÖPKE 2005) beschrieben werden.

Die Inhibition durch Schwefelwasserstoff wurde z.T. eingehend (z.B. in O'FLAHERTY et al. 1998) untersucht. Die veröffentlichten Ergebnisse lassen aber keine weitere Verallgemeinerung zu.

2.3.3.3 Temperaturabhängigkeit

OKABE et al. (1995) verwendeten die allgemeine Temperaturabhängigkeit von Reaktionen nach Arrhenius, die von der Aktivierungsenergie E_0 ausgeht:

$$\mu_{\max}(T) = \mu_{\max}^{\neq} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-16)$$

Neben der Geschwindigkeitskonstante μ_{\max} sind auch die Monod-Konstanten temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt μ_{\max} zu und K_{Sub} ab. Die Monod-Konstanten nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Die zugehörige Aktivierungsenergie unterscheidet sich bei ASPE' et al. (1997) mit $\approx 27,5$ kJ/mol nur unwesentlich von der

Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstante. Die Parameter für Sulfatreduzierer (SRB), die unterschiedliche Substrate nutzen, wurden gemittelt in Tab. 2-2 zusammengestellt.

Tab. 2-2: Mittelwerte von temperaturkorrigierten kinetischen Parametern aus der Literatur (pH > 7)

Parameter		Mittel	Standardabw.	Anzahl
μ_{\max}	d ⁻¹	2,68	4,52	30
K_{Su}	mmol/L	0,94	1,20	32
K_{SO_4}	mmol/L	0,47	0,42	29
Y	1	0,04	0,01	9

Die Streubreite ist unabhängig vom eingesetzten Substrat. Dabei weist der Ertragskoeffizient noch die geringste Variabilität auf. Die pH-Werte lagen bei fast allen Autoren zwischen 7 und 8.

Für die Umrechnung von Daten, die um Temp=35°C ermittelt worden sind, kann damit der Faktor 0,4 zur Temperaturkorrektur angesetzt werden:

$$\begin{aligned}\mu_{\max}(10^\circ\text{C}) &\approx 0,4 \cdot \mu_{\max}(35..37^\circ\text{C}) \\ K_{\text{Su}}(10^\circ\text{C}) &\approx \frac{1}{0,4} \cdot K_{\text{Su}}(35..37^\circ\text{C})\end{aligned}\quad (2-17)$$

Die Berechnung der Aktivierungsenergie aus verschiedenen Temperaturfunktionen beschreibt SCHÖPKE (2005).

2.3.3.4 pH-Einfluss

Die pH-Abhängigkeit anaerober Prozesse wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Da Schwefelwasserstoff und undissoziierte Substratsäuren stärker inhibieren als deren Anionen, wirkt der pH-Wert vielfach über deren Dissoziationsgleichgewichte. Die vorgeschlagenen pH-Terme wurden alle empirisch ermittelt und charakterisieren mehr oder weniger die Abnahme der Aktivität mit zunehmendem Abstand vom Optimalwert.

An die Daten von O'FLAHERTY et al. (1998) wurde eine quadratische Funktion mit Nullstellen an pH_o und pH_u angepasst. Für diese Punkte wird die halbe Optimumsaktivität (1,0) postuliert.

$$\begin{aligned}\text{pH}_m &= (\text{pH}_o + \text{pH}_u)/2 && \text{bzw.} \\ f_{\text{pH}}(\text{pH}_m) &= 1\end{aligned}$$

Die Funktion ergibt sich aus diesen Normierungsanforderungen.

$$f_{\text{pH}} = 0,25 \cdot 2 \left(\frac{4(\text{pH} - \text{pH}_o)(\text{pH} - \text{pH}_u) - 1}{(\text{pH}_o - \text{pH}_u)^2} \right) \quad (2-18)$$

Die pH-Abhängigkeit wurde von verschiedenen Autoren nur für pH > 6,8 bestimmt. Die Funktionen sind nicht vollständig symmetrisch, sondern verlaufen im Säuren etwas steiler. Da allerdings kein funktioneller Zusammenhang zwischen pH und Stoffwechsellaktivität beschrieben wurde, können die Literaturwerte nur mit Einschränkungen auf andere Situationen übertragen werden.

Unter Voraussetzung von bereits an die schwach sauren Milieubedingungen adaptierten Populationen wurde angenommen:

$$\text{pH}_o = 7,5$$

$$\text{pH}_u = 5,0 \quad \text{und damit}$$

$$\text{pH}_m = 6,25$$

Diese pH-Funktion zeigt Abb. 2-6 im Vergleich zu zwei anderen Möglichkeiten.

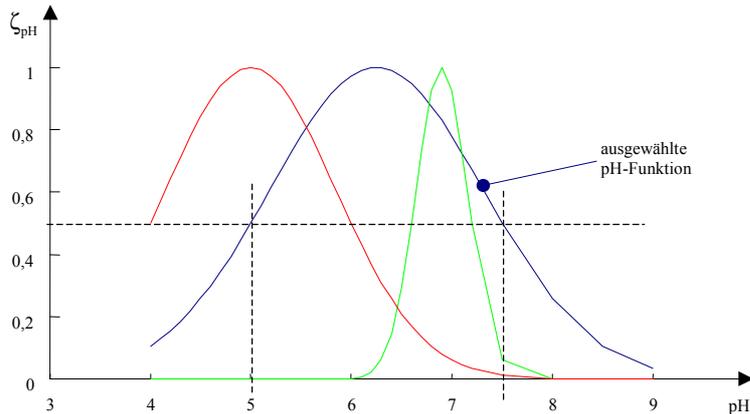


Abb. 2-6: pH-Funktionen für die Modellierung der Sulfatreduktion

Im Intervall $\text{pH} = 4,3 \dots 5,3$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 3,6 zu. Diese starke Zunahme entspricht am ehesten der in der Literatur beschriebenen starken sauren Hemmung.

2.3.3.5 Einfluss des RedOx-Milieus

Das Redoxpotenzial ist pH-abhängig. Zur Charakterisierung der Redoxbedingungen eines Habitats von Mikroorganismen schlagen KÖHLER & VÖLSGEN (1998) die Verwendung des $r\text{H}_2$ -Wertes vor.

$$r\text{H}_2 = \frac{E_h}{0,029\text{V}} + 2\text{pH} = 2\text{pe} + 2\text{pH} \quad (2-19)$$

$r\text{H}_2$ liegt in wässrigen Lösungen zwischen 0 (sauerstofffrei) und 42,6 (sauerstoffgesättigt). Biochemische Redoxprozesse laufen in bestimmten Bereichen ab.

Tab. 2-3: $r\text{H}_2$ -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998)

Prozess	Vertreter	$r\text{H}_2$ 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

Dieser Parameter wurde zur Einschätzung des Redoxmilieus eingesetzt.

2.3.3.6 Reaktionsstöchiometrie und Nährstoffbedarf

Die meisten Autoren gehen von der vereinfachten Biomasseformel aus, die kein Phosphor enthält. OKABE & CHARACKLIS (1992) ermittelten je nach Phosphorangebot unterschiedliche P-Stöchiometrien.



$v_p = 0,24$ (hohes P-Angebot) bis $0,06$ (P-Mangel).

Für das Bakterienwachstum wird das TOC:P-Verhältnis von 400:1 bis 800:1 angegeben.

$v_N = 0,39$ (hohes N-Angebot) bis $0,0037$ (N-Mangel). (s. auch Pkt.5.3.2.5)

Daraus lassen sich kaum verwertbare Angaben zum Einfluss der Nährstoffkonzentrationen auf die Kinetik zusammenstellen.

2.3.3.7 Mittlere Umsatzraten

Die sulfatreduzierenden Prozesse laufen in technischen Reaktoren oder im Grundwasserleiter nach den in Gl.(2-10) bzw. Gl.(2-12) beschriebenen Differenzialgleichungen ab. Messbar ist aber meist nur der Gesamtumsatz eines Reaktors. Daraus lässt sich nur eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Diese mittlere Umsatzrate wird dabei aus dem Differenzenquotient (Δc_{SO_4}) der Zu- und Ablaufkonzentration und der mittleren Verweilzeit (VWZ) im Reaktor berechnet.

$$r_{SO_4} = \frac{\partial c_{SO_4}}{\partial t} \approx \frac{\Delta c_{SO_4}}{VWZ} \quad (\text{Pseudo-0.Ordnung}) \quad (2-20)$$

Damit wird die Reaktion auf eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. Pseudo-0.Ordnung reduziert. Für die überschlägliche Bemessung unter Beachtung der Randbedingungen reicht die Kenntnis dieses Wertes bereits aus.

2.3.4 Erfahrungen mit verschiedenen Bioreaktoren und Substraten zur Sulfatreduktion

2.3.4.1 Technische Anwendungen der Sulfatreduktion

Die Nutzung sulfatreduzierender Prozesse, z.B. zur Abwasserbehandlung, erfolgt meist bei Temperaturen über 30°C . Dabei wurde die Sulfatreduktion mitunter nur als Konkurrenzreaktion zur Methangärung untersucht. Die recherchierten Umsatzraten entsprechend Gl.(2-20) sind unter Angabe der jeweiligen Randbedingungen in Tab. 2-4 zusammengestellt.

Tab. 2-4: Umsatzraten von Sulfatreduktionsreaktoren in technischen Anlagen und in Versuchsanlagen

Autoren	Reaktionsbedingungen	r_{SO_4}	
		$mmolL^{-1}h^{-1}$	$mol\ m^{-3}a^{-1}$
BOLLIGER et al. (2001)	Desulfobacula toluolica, Toluol, batch	0,01 – 0,02	130
EDENBORN & BRICKETT (2001)	natürliches Sediment	0,005 – 0,02	1,25
MEIER (2001)	Festbett mit Molke, Rinderdung, Sägespäne	0,002 – 0,01	60
WAYBRANT et al. (2002)	Festbett mit Holzchips, Sägespäne, kompostierter Klärschlamm, Laubkompost	0,015 – 0,05	250
COCOS et al. (2001)	batch, Holzchips, Laubkompost, Hühnermist	0,015 – 0,068	450
TSUKAMOTO & MILLER (1999)	Festbett mit Methanol	0,107	940
TSUKAMOTO & MILLER (1999)	down-flow Bodenfilter mit Methanol	0,035	300
KOLMERT & JOHNSON (2001)	Festbett mit Ethanol, Milchsäure, Glycerol	0,1 – 0,13	100
TONY JONG & PARRY (2006)	Festbettreaktor mit Lactat und AMD bis pH>4	0,023- 0,05	200- 384
NICHOLAS et al. (2005)	Kippenmaterial gefüllte Säule mit Sojaölemulsion in Kippengrundwasser	0,13	1170
MAREE & STRYDOM (1985)	Festbett, rezirkuliert mit Zucker	0,68	6000
COSTELLO et al. (1991)	Festbett, rezirkuliert mit Methanol bei 30°C	1,39	12000
YAMAGUCHI et al. (1999)	UASB-Reaktor mit Succrose + Pepton bei 35°C	1,69	15000
FOUCHER et al. (2001)	Festbett, rezirkuliert mit H ₂ + CO ₂ bei 30°C	2,08	18000
MIZUNO et al. (1998)	Chemostat mit Succrose bei 35°C	0,59 – 2,88	15000
OMIL et al. (1996)	UASB-Reaktor mit Acetat + Propionat + Butyrat bei 30°C	1,6 – 6,1	44000
VAN HOUTEN et al. (1996)	Gas-lift Reaktor mit H ₂ + CO ₂ bei 30°C	5,2 – 6,0	50000
VAN HOUTEN et al. (1994)	EGSB-Reaktor mit Ethanol, Ethylenglycol bei 33 – 55°C	5,2 – 7,8	60000
	Gas-lift Reaktor mit H ₂ + CO ₂ bei 30°C	6,08 – 13	90000
STUCKI et al. (1993)	Desulfotomaculum acetoxidans im Festbett, rezirkuliert mit Essigsäure bei 35°C	25	220000

Am häufigsten werden niedermolekulare flüchtige Fettsäuren (Acetat, Propionat und Butyrat) als Substrat beschrieben, wie z.B. von VISSER et al. (1993) in Festbettreaktoren bei 30°C. Auch eignet sich Lactat (TONY JONG & PARRY 2006) sehr gut als Substrat.

Die Behandlung von Abwässern aus Nahrungsmittelfabriken (Schnapsbrennereien, ...) und der Papierindustrie durch Vergärung zur Biogaserzeugung bei Reaktionstemperaturen um 55°C beschrieben VAN LIER et al. (1998). Von NARANJO et al. (2002) wurden sogar Siedlungsabfälle zur Sulfatreduktion eingesetzt.

VISSER et al. (1993) untersuchten den Abbau niedermolekularer flüchtiger Fettsäuren (Acetat, Propionat und Butyrat) in Festbettreaktoren bei 30°C. Bei höheren Sulfatkonzentrationen wurde zunehmend Propionat auch durch sulfatreduzierende Bakterien oxidiert.

In technischen Sulfatreduktionsanlagen werden auch gasförmige Substrate untersucht, wie ein *gas-lift reactor* von VAN HOUTEN et al. (1994) mit Synthesegas (H_2 , CO, CO_2). Allerdings wurde dabei die Sulfatreduktion bereits ab 5 % Kohlenmonoxidzusatz gehemmt. Die Optimierung des Gasaustausches beschrieben FOUCHER et al. (2001). Dabei erhielten sie Zusammenhänge zwischen den Betriebsparametern ihrer Versuchsanlage und dem Stoffübergang.

CHRISTENSEN et al. (1996) führten Versuche mit AMD (**a**cid **m**ain **d**rainage) in standzylinderanalogen Versuchsapparaturen (bench scale) unter Zusatz von Molke durch. POULTON et al. (2002) untersuchten die Fällung von Hydrogensulfiden mit Eisen(III)-hydroxid, speziell deren Reaktionskinetik.

PREUB (2004) untersuchte die Sulfatreduktion von saurem Tagebauseewasser des RL111 in Anaerobfiltern. Zur Fällung des gebildeten Sulfides musste Eisen zugeführt werden. Eisenhydroxid wurde vor dem Einsetzen der Sulfatreduktion reduktiv gelöst. Beide Reaktionen liefen auf unterschiedlichen Redoxniveaus ab, so das dafür separate Reaktionsräume eingerichtet werden mussten.

Im Ergebnis von Technikumsversuchen beschrieb PREUB (2005) die Konkurrenz zwischen Methanogenen und Desulfurikanten bei der biochemischen Entsäuerung von Bergbauwässern bei Verwendung von Methanol als C- und Energiequelle. LIBRA (2006) wies auf Möglichkeiten zur gezielten Hemmung der konkurrierenden Methanbildung hin.

Die Ergebnisse von O'FLAHERTY et al. (1998a) und GLOMBITZA (2001) ließen sich nicht verallgemeinern.

2.3.4.2 Natürliche und naturnahe Reaktoren zur Sulfatreduktion

In organischen Sedimenten von Oberflächengewässern koexistieren meist Eisenmonosulfid, Pyrit und elementarer Schwefel in verschiedenen Verhältnissen. An der Grenze zum aeroben Wasserkörper bilden sich sogenannte Redoxzonen (POSTMA & JAKOBSEN 1996) aus, in denen je nach den sich einstellenden Redox- und pH-Verhältnissen spezifische Mineralumbildungen ablaufen. Die reduktive Lösung von Eisenhydroxid, Sulfatreduktion und Fällung als Eisensulfid, wird vom Gehalt an reaktiven organischen Stoffen bestimmt.

Im Allgemeinen wird der Stoffwechsel der SRB bei pH-Werten kleiner 5,5 und größer 9,5 gehemmt. Desulfurikanten wurden aber auch in Lebensräumen nachgewiesen, deren pH-Werte unterhalb von 3 lagen. GKSS et al. (2001) und KATZUR et al. (2001) vermuten, dass SRB unter sauren Milieubedingungen in Mikrohabitaten leben können, deren lokale pH-Werte höher sind als die des umgebenden Mediums, das der pH-Messung unterzogen wurde.

PEIFFER (1996) recherchierte Daten über die Bildung von Pyrit bei der Sulfatreduktion. Eine Möglichkeit besteht in der Reaktion von amorphem Eisensulfid mit elementarem Schwefel. Dieser Prozess wird durch Anwesenheit von Pyritkristallen oder Keimen erheblich beschleunigt. Bei der Umsetzung von Eisenmonosulfid zu Pyrit ist immer ein Oxidationsschritt erforderlich. Neben Sauerstoffspuren können auch Eisenhydroxide (bevorzugt amorphe Modifikationen, weniger Goethit oder Hematit) als Oxidationsmittel dienen.

Als Kohlenstoffquelle können nach KATZUR et al. (2001) auch kohlige Beimengungen tertiärer Sedimente den Mikroben dienen. Infolge ihres oxidativen Abbaues, vor allem während der Eisenreduktion, werden die tertiären Porenwässer mit löslichen, organischen Verbindungen und mineralischen Nährstoffen (N, P) angereichert, die die Voraussetzung für den Aufbau und den Erhalt aktiver Mikrobenpopulationen sind. Die organischen Intermediate der mikrobiellen Sauerstoff-, Nitrat- und Eisenreduktion konnten sie durch aus den tertiären Sedimenten isolierten SRB-Mischkulturen verwerten lassen. Nach Einstellung eines pH-Wertes von $\geq 5,0$ bis 5,5 und Inokulation (Animpfung) mit angereicherten SRB, wiesen sie innerhalb kurzer Zeit eine Sulfatreduktion durch die Fällung von Eisenmonosulfid (FeS) und die Freisetzung von H_2S nach. Ausreichend für das Einsetzen von Sulfatreduktionsprozessen sind vermutlich bereits die durch die Eisenreduktion auf ca. 400 mV erniedrigten Redoxpotenziale. Allerdings müssen wachstumsfähige Populationen sulfatreduzierender Bakterien vorhanden sein. Anderenfalls schlagen KATZUR et al. (2001) zwecks Beschleunigung der Kippen-GWL-Sanierung die Inokulation mit SRB-Anreicherungskulturen vor. Die Umwandlung von Eisenmono- in Eisendisulfid bewirkte eine weitere Alkalitätserhöhung, wobei der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht endgültig geklärt werden konnte. Neben Eisen wurden dabei auch andere Schwermetalle, wie z. B. Arsen, sulfidisch gebunden.

BENNER et al. (1999) und WAYBRANT et al. (2002) setzten eine reaktive Wand in Verbindung mit Sulfatreduktion zur Schwermetallentfernung aus dem Grundwasserstrom einer Bergbauhalde ein. Die Anlage wurde theoretisch für 15 Jahre Betriebszeit ausgelegt. Bereits während der Vorbereitung der Anlage wurde deren Wirkung auf den Transport von Schwermetallen modelliert (WALTER 1994, WALTER 1994a). Aus begleitenden Laborsäulenversuchen konnten Mindestreaktionsgeschwindigkeiten um 500 bis 800 mmol/(m³·d) für die organische Zone abgeleitet werden. Limitierend wirkte auch die Stickstoffversorgung.

Die Umsatzraten und Randbedingungen der Sulfatreduktion aus verschiedenen Quellen sind in Tab. 2-5 zusammengestellt.

Tab. 2-5: Zusammenstellung von Literaturdaten zur Sulfatreduktion

Autor	Kompartiment	Umsatz / Daten
KLEEBERG (1998)	Sediment hocheutropher Seen in Korrelation mit P-Freisetzung (nicht ganzjährig)	300 mol·m ⁻² ·a ⁻¹
	langfristige Säurebindung im Sediment durch Sulfatreduktion im Hypolimnion und Benthos verschiedener Seen	0,004 bis 0,16 mol·m ⁻² ·a ⁻¹
LEUCHS (1988)	Grundwasser in der Niederrheinischen Bucht mit intensiver Landwirtschaft	22 mol·m ⁻³ ·a ⁻¹
JAKOBSEN & POSTMA (1999)	flacher Grundwasserleiter auf Jütland	0,05 bis 5 mol·m ⁻³ ·a ⁻¹
EDENBORN & BRICKETT (2001)	mikrobiologische Sulfatreduktion in Wetlands zur passiven Behandlung von sauren Bergbauwässern (AMD)	110 mol·m ⁻³ ·a ⁻¹
WAYBRANT et al. (2002)	reaktive Wand zur Schwermetallentfernung aus dem Grundwasserstrom einer Bergbauhalde	180 bis 300 mol·m ⁻³ ·a ⁻¹

Zu beachten ist dabei, dass KLEEBERG (1998) die Sulfatzehrung einer Sedimentoberfläche angibt, wohingegen alle anderen Umsatzraten auf das jeweilige Wasservolumen bezogen sind. Spitzenwerte erreicht die Reaktive Wand von WAYBRANT et al. (2002).

Aus den recherchierten Daten lassen sich näherungsweise die in Tab. 2-6 zusammengestellten Parameter für die Modellierung der Sulfatreduktion im Untergrund ableiten.

Tab. 2-6: Recherchierte Parameter für die Modellierung der mikrobiologischen Sulfatreduktion

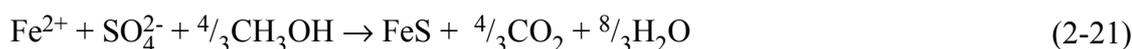
Parameter	Einheit	Wert
Temp	K	283,15
E_a	kJ/mol	23
μ_0	1/d	3
pH_0		7,5
pH_u		5
K_{Sub}	mmol/L	1
K_{SO_4}	mmol/L	0,5
Zerfall b	1/d	0,1
v_{Bio}		0,04
Y		25

Die in Tab. 2-6 enthaltenen Daten bildeten die Grundlage für die Modellierung des Sanierungseffektes in Pkt.7.3.

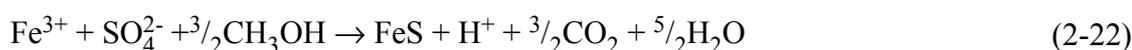
2.3.5 Stöchiometrischer Substratbedarf für bergbauversauerte Wässer

Die Säurebindung durch Sulfatreduktion ist nach SCHÖPKE (2000), SCHÖPKE & KOCH (2002) und SCHÖPKE et al. (2001a) nur unter Fällung fester Sulfide, speziell Eisensulfide, möglich und stellt im gewissen Sinne die Rückreaktion der Pyritverwitterung dar. Mit Methanol als Substrat beschreiben Gl.(2-22) bis (2-25) die Bruttoreaktionen der Sanierung.

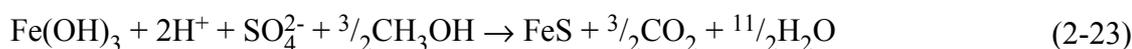
Reduktion von Sulfat und Fällung von Eisenmonosulfid mit gelöstem Eisen(II):



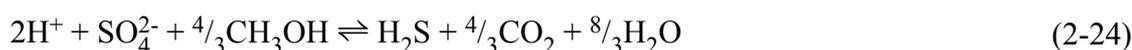
Reduktion von Eisen(III) und Sulfat zu Eisenmonosulfid:



Reduktive Lösung von Eisenhydroxid und Fällung als Eisenmonosulfid:



sowie Schwefelwasserstoffbildung



und Schwefelbildung als Nebenreaktion



Unabhängig von der Nutzung von gelöstem oder hydroxidisch gebundenem Eisen(III) ändert sich das Neutralisationspotenzial um das Doppelte des gefällten Eisensulfides, d.h. $\Delta_{\text{R}}\text{NP} = +2$. Das verfügbare Eisen begrenzt die maximale Erhöhung des Neutralisationspotenzials, wenn die Schwefelwasserstoffgasbildung vermieden werden soll.

Das im Rohwasser enthaltene Eisen begrenzt die maximale Erhöhung des Neutralisationspotenzials ΔNP_{\max} nach Gl.(2-26), wenn die Schwefelwasserstoffgasbildung vermieden werden soll.

$$\Delta NP_{\max} = 2 \cdot (c_{\text{Fe}2} + c_{\text{Fe}3}) \quad (2-26)$$

Für unterschiedliche Substrate ergeben sich Stöchiometriekoeffizienten. Über die Gleichung der Oxidation des Methanols mit Sauerstoff lässt sich der Substratbedarf auch als BSB angeben:



Über die in Tab. 2-7 angegebenen Stöchiometriekoeffizienten lässt sich der Substratbedarf nach Gl.(2-28) berechnen.

$$c_{\text{Substrat}} = v_{\text{O}_2} \cdot \Delta c_{\text{O}_2} + v_{\text{Fe}3} \cdot \Delta c_{\text{Fe}3} + v_{\text{Fe}2} \cdot \Delta c_{\text{Fe}2} \quad (2-28)$$

Tab. 2-7: Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktor für die Angabe als BSB

Substrat		Faktor in BSB	M	Stöchiometriekoeffizienten			
		mol/mol	g/mol	v(O ₂)	v(Fe(III))	v(Fe(II))	v(H ₂ S)
Kohlehydrat	{CH ₂ O}	1,00	30	1,00	2,25	2,00	
Methanol	CH ₃ OH	1,50	32	0,67	1,50	1,33	1,66
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	3,00	46	3,00	0,75	0,67	
Essigsäure	CH ₃ COOH	2,00	60	2,00	1,13	1,00	
BSB (theoretisch)	O ₂		32	1	2,25	2	

Der gleichzeitige Anstieg des Neutralisationspotenzials berechnet sich nach Gl.(2-26). Wenn die Eisenkonzentration kleiner ist als die gewünschte Erhöhung des Neutralisationspotenzials, muss Eisen zugeführt werden, z.B. durch Lösung von Eisenmineralen. Der zusätzliche Eisenbedarf wird nach Gl.(2-29) ermittelt:.

$$\Delta c_{\text{Fe}} = \frac{\Delta NP_{\text{soll}}}{2} - c_{\text{Fe}} \quad (2-29)$$

Das zugeführte Eisen (Siderit->Fe²⁺, Eisenhydroxid->Fe³⁺) ist bei der Berechnung des Substratbedarfes zu berücksichtigen.

2.4 Folgereaktionen im Grundwasserleiter

2.4.1 Wechselwirkung mit der Feststoffmatrix des Grundwasserleiter-Porengels

Abb. 2-7 zeigt den Schnitt nach SCHÖPKE (2005) durch ein gesättigtes Porensystem mit Reaktionsräumen, Phasen und Prozessen:

- Porenkanalströmung mit Stofftransport und Dispersion,
- homogene Reaktionen in der Lösung,
- heterogene Reaktionen mit stationären Phasen.

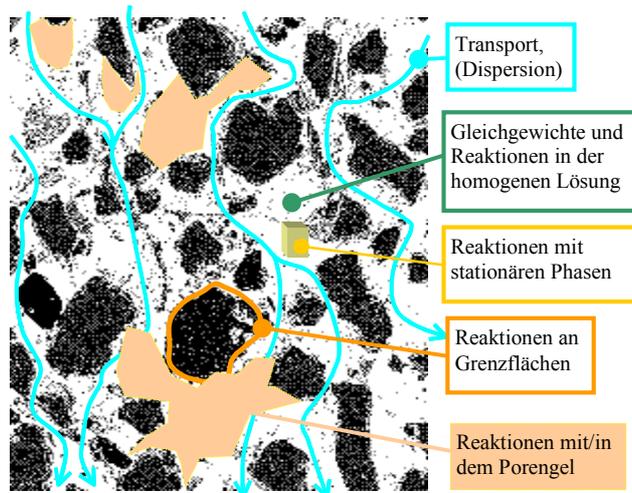


Abb. 2-7: Prozesse bei der gesättigten Strömung durch ein Porensystem

Die gerüstbildenden Feststoffe des Grundwasserleiters bilden das Porensystem mit Oberflächen, die Träger darstellen für:

- adsorbierte Phasen,
- Beläge auf der Trägeroberfläche aus:
 - o Biofilmen,
 - o Tonmineralen und organischen Stoffen (u.a. Huminstoffe),
 - o Schichten z.B. aus sekundären Mineralen (Hydroxide, Carbonate, Sulfide, u.s.w.), die im Sanierungsprozess temporär oder endgültig abgelagert werden.

Diese verschiedenen Phasen mit ihren Grenzflächen, die im engsten Porenraum über die Lösungsphase miteinander wechselwirken, werden zum *Porengel* (SCHÖPKE 2005) als eine gesonderte Phase zusammengefasst. Es ist als ein Kolloid im Gelzustand, vergleichbar mit Bodenkolloiden, zu verstehen.

2.4.2 Mineralphasengleichgewichte in Folge von Reaktionen im Porenwasser

2.4.2.1 Definition von phasenstabilisierten Beschaffenheitsbereichen

Im Verlaufe der Sanierungsreaktionen werden die anorganische Mineralphasen Eisensulfid und ggf. auch elementarer Schwefel gefällt. Vorhandene Eisenminerale, wie Siderit oder Eisenhydroxid werden dabei gelöst. Diese Mineralphasen koexistieren im Porengel mit weiteren kristallinen und amorphen Phasen sowie diversen Oberflächen. Zur einfachen Abschätzung der unter den jeweiligen Milieubedingungen stabilen Mineralphasen lassen sich aus den Ionenkonzentrationen der Lösung Parameter ableiten, die den Löslichkeitskonstanten entsprechen. Im Porengel des Grundwasserleiters weichen diese Parameter systematisch von den thermodynamischen Konstanten ab. Durch statistische Auswertung verschiedener Zustände lassen sich diese Abweichungen ermitteln und dadurch Phasenbetrachtungen im Porengel durchführen.

Für das Löslichkeitsgleichgewicht (2-30)



gilt das Löslichkeitsprodukt Gl.(2-31),

$$K = a_A \cdot a_B \quad (2-31)$$

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

Die Ionen bilden im Wasser weitere lösliche Komplexe. Es werden jedoch meist nur deren Gesamt-(Total)-konzentrationen $c_{T,X}$ messtechnisch erfasst. Die Konzentration der freien Ionenspecies ist, milieuabhängig, über einen weiteren Korrekturfaktor $f_{K,X}$ verknüpft. Damit berechnet sich die Aktivität nach Gl.(2-32).

$$a_X = f_X \cdot f_{K,X} \cdot c_{T,X} \quad (2-32)$$

Eingesetzt in Gl.(2-31) entsteht ein Ausdruck aus gemessenen Konzentrationen und milieuabhängigen Faktoren. Die Totalkonzentrationen werden zum Ionenprodukt IP zusammengefasst.

$$IP_{AB} = c_{T,A} \cdot c_{T,B} = \frac{K}{f_A \cdot f_B \cdot f_{K,A} \cdot f_{K,B}} \quad (2-33)$$

Die zusammengefassten Konstanten lassen sich für bekannte Lösungen über geochemische Modelle berechnen. Für die Verhältnisse im Porengrundwasser gilt das nur orientierend. Für die Milieubedingungen im zu behandelnden potenziell sauren Grundwasser wurden bei der Berechnung der Prädominanzdiagramme in Pkt.2.3.1 die in Tab. 2-8 zusammengestellten Konstanten ermittelt.

Tab. 2-8: Konstanten für das in 2.3.1 berechnete Kippengrundwassermilieu

	Ladungszahl	f_K	f	$\lg f_K$	$\lg f$
Gase	0		1,00		0
HCO ₃ ⁻	1	0,86	0,84	-0,064	-0,077
Ca ²⁺	2	0,67	0,49	-0,173	-0,307
Fe ²⁺	2	0,71	0,48	-0,147	-0,322
SO ₄ ²⁻	2	0,68	0,48	-0,168	-0,316

Dabei unterscheiden sich die Aktivitätskoeffizienten für jeweils gleiche Ladungszahlen untereinander nur wenig, sind aber von der Ionenstärke abhängig. Die Komplexbildung ist dagegen durch die Zusammensetzung des Wassers und den chemischen Eigenschaften der Inhaltsstoffe definiert. Im Porengrundwasser wird die Komplexbildung und der Aktivitätskoeffizient weiterhin durch Komplexbildung mit mineralischen und organischen Oberflächengruppen, elektrostatischen Effekten und Bildung von Mischphasen (solid solutions) in nicht bekannter Weise beeinflusst. Die in Tab. 2-8 zusammengestellten Konstanten werden deshalb in 1. Näherung auf die hier betrachteten Kippengrundwässer übertragen.

Aus dem in Pkt. 2.3.1 berechneten Prädominanzdiagramm für das zu sanierende Grundwasser folgt, dass mindestens folgende Phasengleichgewichte zu beachten sind:

- Eisensulfid, amorph FeS(ppt)
- Eisencarbonat (Siderit)
- Calciumcarbonat (Calcit)
- Schwefel, amorph (S⁰)

Aus dem Basisdatensatz WATEQ4f (PARKHURST & APPELO 1999) wurden die für die Berechnung der Gleichgewichtseinstellungen erforderlichen chemischen Gleichgewichte Gl.(2-34) bis Gl. (2-40) mit ihren Konstanten zusammengestellt:



Die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, d.h. die Ionenprodukte im Sättigungsgleichgewicht, werden nachfolgend für die Bedingungen im Untergrundreaktor abgeschätzt. Die in Pkt.2.4.2.2 bis 2.4.2.5 angegebenen Zahlenwerte gelten für das Gleichgewicht, getrennt in aktivitätsspezifischen und komplexspezifischen Term für das Grundwasser am Versuchsstandort.

2.4.2.2 Prüfung auf Eisensulfidsättigung IP_{FeS}

Eine Prüfung der Bedingungen für die Eisensulfidfällung ist über den Parameter IP_{FeS} möglich. Die schwerer lösliche Eisensulfidmodifikation Mackinawite mit $\lg K_{\text{Mackinawite}} = -4,648$ bestimmt bei der Sulfidfällung wahrscheinlich nicht das Phasengleichgewicht. Es werden die Gl. (2-35) und Gl.(2-38) miteinander kombiniert:

$$\lg K_{\text{ppt}} = \lg c_{\text{Fe}^{2+}} + \lg c_{\text{HS}^-} + \text{pH} = \lg c_{\text{Fe}^{2+}} + \text{pH} + \lg \left(\frac{c_{\text{Sulfid-S}}}{1 + 10^{6,994-\text{pH}}} \right) \approx -3,915 \quad (2-41)$$

und daraus folgt unter Berücksichtigung der Aktivitätskonstanten und Komplexbildungsreaktionen nach Tab. 2-8, wobei die Hydrogensulfidkonzentration durch Gl. (2-38) substituiert wird:

$$\text{IP}_{\text{FeS}} = \lg c_{\text{Fe}^{2+}} + \text{pH} + \lg \left(\frac{c_{\text{Sulfid-S}}}{1 + 10^{6,994-\text{pH}}} \right) \approx -3,9 + 0,62 \quad (2-42)$$

Der Term 0,62 ergibt sich aus den Aktivitätskoeffizienten und Komplexbildungsfaktoren nach Tab. 2-8 und Gl.(2-33).

2.4.2.3 Schwefelsättigung (Sulfur) IP_S

Zusätzlich zur Bildung von Sulfidschwefel ist auch die Bildung elementaren Schwefels zu berücksichtigen (Sulfur S^0).

Aus Gl.(2-37) folgt das Massenwirkungsgesetz Gl.(2-43).

$$\lg K = \lg \left(\frac{a_{S_2^-}}{a_{e^-}^2} \right) = \lg c_{S_2^-} + 2p\varepsilon = -15,026 \quad (2-43)$$

Daraus leitet sich für das Ionenprodukt $IP(S[\text{ulfur}])$ unter Berücksichtigung der Dissoziation des Hydrogensulfides Gl.(2-43) ab.

$$IP(S) = \lg K_2 + pH + \lg c_{HS^-} + 2p\varepsilon \quad (2-44)$$

Im zu betrachtenden pH-Bereich besteht der gemessene Sulfidschwefel hauptsächlich aus Schwefelwasserstoff und Hydrogensulfid. Die Hydrogensulfidkonzentration wird näherungsweise aus der Sulfidschwefelkonzentration berechnet. pH und $p\varepsilon$ sind Aktivitätsgrößen. Die Milieukorrektur erfolgt durch das Hydrogensulfid.

$$IP(S) = pH + \lg \left(\frac{c_{\text{Sulfid-S}}}{1 + 10^{6,994-pH}} \right) + 2p\varepsilon \approx -12,918 + 0,141 \quad (2-45)$$

Mit Gl.(2-45) lässt sich die Neigung zur Schwefelfällung überprüfen. Redoxpotenzialdifferenzen von 10 mV wirken sich dabei bereits um 0,36 auf $IP(S)$ aus. Entsprechend der Definition in Gl.(2-37) wird bei $IP(S) > -12,8$ kein Schwefel ausgefällt.

2.4.2.4 Calcitsättigung

Die Berechnung der Calcitsättigung ist der konventionellen Bestimmung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes äquivalent. Das Ionenprodukt lässt sich nach Gl.(2-36) berechnen. Unter Beachtung von Gl. (2-40) genügt zur Berechnung auch die Hydrogencarbonatkonzentration:

$$IP(\text{Calcite}) = \lg(c_{Ca}) + pH + \lg(c_{HCO_3^-}) + \lg K_{C_2} \quad (2-46)$$

oder mit Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und Komplexbildung:

$$IP(\text{Calcite}) = \lg(Ca) + pH + \lg \left(\frac{DIC}{1 + 10^{6,35-pH}} \right) - 10,39 \approx -8,48 + 0,621 \quad (2-47)$$

2.4.2.5 Sideritsättigung

Die Sideritsättigung lässt sich analog der Calcitsättigung beschreiben. Dabei ist formal nur Calcium durch Eisen auszutauschen:

$$IP(\text{Siderite}) = \lg(c_{Fe_2}) + pH + \lg(c_{HCO_3^-}) + \lg K_{C_2} \quad (2-48)$$

oder im Gleichgewicht:

$$IP(\text{Siderite}) = \lg(\text{Fe}^{2+}) + \text{pH} + \lg\left(\frac{\text{DIC}}{1 + 10^{6,35 - \text{pH}}}\right) - 10,39 \approx -10,89 + 0,621 \quad (2-49)$$

Die im jeweiligen Porenraum gültigen Gleichgewichtsbedingungen lassen sich durch statistische Auswertung von Analysenreihen, wie in Pkt.5.4 beschrieben, annähern.

3 Bewertung der Genehmigungsfähigkeit von Verfahren und Betriebsstoffen

3.1 Anwendung geltender Rechtsvorschriften auf die Untergrundbehandlung bergbauversauerter Grundwasserströme

3.1.1 Wasserrahmen- und Grundwasserrichtlinie der EU

Die europäische Gesetzgebung ist zu beachten, da sie verbindliches Völkerrecht darstellt und in die Gesetzgebung der Nationalstaaten zu übernehmen ist.

RICHTLINIE 2000/60/EG (2000): DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: RICHTLINIE ... zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie)

Bezüglich des Grundwasserschutzes wird die Wasserrahmenrichtlinie demnächst durch die gegenwärtig noch als Entwurf vorliegende Grundwasserrichtlinie ergänzt:

KOM (2003): KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: Vorschlag für eine RICHTLINIE DES ... zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung:

Das Grundwasser ist eine wertvolle natürliche Ressource, die als solche vor einer Verschmutzung geschützt werden sollte. Es ist eine Wasserqualität zu erreichen, von der keine unannehmbaren Auswirkungen und Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt ausgehen. (KOM, 2003)

Diese Grundwasserrichtlinie (Entwurf) enthält *spezifische Maßnahmen ... , um die Grundwasserverschmutzung zu verhindern und zu begrenzen. Diese Maßnahmen umfassen insbesondere:*

- (a) Kriterien für die Beurteilung des guten chemischen Zustands des Grundwassers und
- (b) Kriterien für die Ermittlung und Umkehrung signifikanter und anhaltender steigender Trends sowie für die Festlegung der Ausgangspunkte für die Trendumkehr.

Diese Richtlinie enthält ferner die Anforderung zur Verhinderung und Begrenzung indirekter Einleitungen von Schadstoffen in das Grundwasser. Die Festlegung von Qualitätsnormen, Schwellenwerten und Bewertungsmethoden ist erforderlich, um Kriterien für die Beurteilung eines guten chemischen Zustands des Grundwassers beschreiben zu können.

3.1.2 Wasserhaushaltsgesetz

Den Eingriff und die Nutzung von Wasserressourcen regelt das Wasserhaushaltsgesetz.

WHG (1996): Bundesrepublik Deutschland Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, Wasserhaushaltsgesetz (WHG)

Dieses Gesetz gilt für fließende oder stehende oberirdische Gewässer, das Meer ... , sowie das Grundwasser und regelt die Nutzung der Wasserressourcen.

Eine Benutzung der Gewässer bedarf der behördlichen Erlaubnis oder Bewilligung.

Durch Auflagen und Vorbehalte können ferner

- Maßnahmen zur Beobachtung angeordnet werden,
- verantwortliche Betriebsbeauftragte vorgeschrieben werden,
- Ausgleichsmaßnahmen für auf die Benutzung zurückzuführende Beeinträchtigung angeordnet werden.
- Angemessene Beiträge zu den Kosten von Maßnahmen auferlegt werden.

Eine Erlaubnis oder eine Bewilligung ist nicht erforderlich bei Übungen und Erprobungen für Zwecke

1. der Verteidigung einschließlich des Zivilschutzes oder
2. der Abwehr von Gefahren für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung für
 - a) das vorübergehende Entnehmen von Wasser aus einem Gewässer und das Wieder-einleiten des Wassers in ein Gewässer mittels beweglicher Anlagen sowie
 - b) das vorübergehende Einbringen von Stoffen in ein Gewässer, wenn dadurch andere nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt werden, keine nachteilige Veränderung der Eigenschaften des Wassers und keine andere Beeinträchtigung des Wasserhaushalts zu erwarten ist. Das Vorhaben ist der zuständigen Wasserbehörde vorher anzuzeigen.

Die Entscheidung trifft die unteren Wasserbehörde.

3.1.3 Weitere Vorschriften

Die direkte Einleitung von Stoffen in das Grundwasser ist zwar nicht explizit geregelt, jedoch setzen die bestehenden Rechtsnormen die Grenzen für solche Maßnahmen.

RICHTLINIE 2000/60/EG (2001): DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION: ENTSCHEIDUNG Nr.2455/2001/EG... vom 20.November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (s. Anlage 6)

Für das Einleiten von Abwasser in ein Gewässer (eigentlich Oberflächenwasser) ist eine Abgabe zu entrichten (Abwasserabgabe). Die Schadstoffeinheiten sind in RICHTLINIE 2000/60/EG (2001) und RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) geregelt. Für Milchverarbeitung, Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten, Herstellung von Erfrischungsgetränken und Getränkeabfüllung, Fischverarbeitung, Kartoffelverarbeitung, Brauereien und die Herstellung von Alkohol und alkoholischen

Getränken gelten ähnliche Rechtsnormen. Dabei werden die Parameter BSB₅, CSB, N und P als einzuleitende Schadstoffe definiert. Dafür gelten:

AbwV (2002): Bundesrepublik Deutschland: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Abwasserverordnung – AbwV *) vom 15.10.2002

AbwAG (1998): Bundesrepublik Deutschland: Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 3. November 1994 (BGBl. I Nr. 80 vom 18.11.1994, S. 3370) zuletzt geändert am 25. August 1998

Zur Bewertung der Maßnahmen auf das Schutzgut Trinkwasser ist ferner zu beachten:

TrinkwV (2000): Trinkwasserverordnung im Zusammenhang mit der EG-Trinkwasser-richtlinie .

Die Regelungen dieser Gesetze müssen bei der Vorbereitung einer Sanierungsmaßnahme beachtet werden.

3.1.4 Anwendung auf die Grundwasserstrombehandlung

Für die Anwendung des Verfahrens zur Grundwasserstrombehandlung müssen folgende Voraussetzungen zutreffen (LUCKNER et al. 2003):

1. Der betreffende Grundwasserkörper muss in seiner Beschaffenheit gegenüber dem regional typischen Zustand eine Verschlechterung im Sinne der Wasserrahmenrichtlinie aufweisen. Das heißt in diesem Fall, dass bergbaubedingt Oxidationsprozesse ausgelöst worden sind, die zur Versauerung, bzw. potenziellen Versauerung des Grundwasserkörpers geführt haben.
2. Ein Teil des Grundwasserkörpers strömt in Bereiche, in denen Schutzgüter nachteilig von diesem Wasser beeinträchtigt werden können.

Im vorliegenden Fall können zwei Gruppen von Schutzgütern gefährdet werden:

- o Oberflächengewässer
- o Trinkwasserressourcen (Beeinträchtigung der Wasseraufbereitung von Grund- oder Oberflächenwässern)

Die Einleitung von Fremdstoffen ist in einen Grundwasserstrom in jedem Falle problematisch. Wenn die Notwendigkeit dieses Eingriffes zur Gefahrenabwehr rechtlich begründet ist, ist zu gewährleisten:

- Die Grundwasserstrombehandlung muss den gewünschten Effekt bringen.
- Es dürfen keine neuen Gefährdungen auftreten.
- Der Eingriff muss im Verhältnis zum möglichen Schaden angemessen sein (ökologisch, ökonomisch, ...).

Um nicht die Abwehr von Gefahren mit verfahrenseigenen Gefährdungen und Risiken zu belasten, ist zusätzlich auch die Nutzung des behandelten Wassers für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung) und die konkrete Wirkung auf die spezifische Vorflut mit zu berücksichtigen.

3.1.5 Begriffsbestimmungen und Interpretation

3.1.5.1 Grundbegriffe

Bei der rechtlichen Bewertung der Sanierungsmaßnahme sind die gesetzlichen Begriffsbestimmungen (in RICHTLINIE 2000/60/EG 2000) zu beachten:

Grundwasser: alles unterirdische Wasser in der Sättigungszone, das in unmittelbarer Berührung mit dem Boden oder dem Untergrund steht.

Grundwasserleiter: eine unter der Oberfläche liegende Schicht oder Schichten von Felsen oder anderen geologischen Formationen mit hinreichender Porosität und Permeabilität, so dass entweder ein nennenswerter Grundwasserstrom oder die Entnahme erheblicher Grundwassermengen möglich ist.

Grundwasserkörper: ein abgegrenztes Grundwasservolumen innerhalb eines oder mehrerer Grundwasserleiter.

Für die Bewertung der Beschaffenheit wird dort definiert:

Zustand des Grundwassers: die allgemeine Bezeichnung für den Zustand eines Grundwasserkörpers auf der Grundlage des jeweils schlechteren Wertes für den mengenmäßigen und den chemischen Zustand.

guter Zustand des Grundwassers: der Zustand eines Grundwasserkörpers, der sich in einem zumindest guten mengenmäßigen und chemischen Zustand befindet.

3.1.5.2 Definition des guten chemischen Zustandes

Guter chemischer Zustand des Grundwassers: der chemische Zustand eines Grundwasserkörpers, ist nach RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) erfüllt, wenn die Parameter

- o elektrische Leitfähigkeit und die
- o Konzentrationen an Schadstoffen bestimmten Anforderungen entsprechen.
- o Die chemische Zusammensetzung des Grundwasserkörpers ist so beschaffen, dass nach anderen einschlägigen Rechtsvorschriften geltenden Qualitätsnormen nicht überschritten werden und nicht derart hoch sind, dass ... spezifizierte Umweltziele für in Verbindung stehende Oberflächengewässer nicht erreicht, die ökologische oder chemische Qualität derartiger Gewässer signifikant verringert oder die Land-ökosysteme, die unmittelbar von dem Grundwasserkörper abhängen, signifikant geschädigt werden.

In diesem Zusammenhang werden folgende Begriffe verwendet:

gefährliche Stoffe: Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die toxisch, persistent und bioakkumulierbar sind, und sonstige Stoffe oder Gruppen von Stoffen, die in ähnlichem Maße Anlass zu Besorgnis geben;

prioritäre Stoffe: Stoffe, die nach einer Risikobewertung bestimmt und in einer Anlage der RICHTLINIE 2000/60/EG (2001) (s. Anlage 6) zusammengefasst werden.

Schadstoff: jeder Stoff, der zu einer Verschmutzung führen kann.

3.1.6 **Rechtlich vorgeschriebene Kriterien für die Beurteilung eines guten chemischen Zustands des Grundwassers**

Die Grundwasserrichtlinie (KOM 2003) definiert Kriterien für die Beurteilung eines guten chemischen Zustands des Grundwassers:

1. „**Schwellenwert**“ ist eine Konzentrationsgrenze für einen Schadstoff im Grundwasser, bei dessen Überschreitung der Zustand des/der betreffenden Grundwasserkörper als schlechter chemischer Zustand einzustufen ist.... Diese Schwellenwerte können auf nationaler Ebene, auf Ebene der Einzugsgebiete oder auf Ebene von Grundwasserkörpern oder Gruppen von Grundwasserkörpern festgelegt werden.
2. „**Signifikanter und anhaltender steigender Trend**“ ist jede statistisch signifikante Zunahme der Konzentration eines Schadstoffs im Vergleich zu den Konzentrationen, die zu Beginn des Überwachungsprogramms ... gemessen wurden, wobei Qualitätsnormen und Schwellenwerte zu berücksichtigen sind.
3. „**Indirekte Einleitungen in das Grundwasser**“ sind Einleitungen von Schadstoffen in das Grundwasser nach Versickerung durch den Boden oder Unterboden.

Die derzeitige Fassung der Grundwasserrichtlinie enthält aber nur die Begrenzung von Nitrat auf 50 mg/L und von Pestiziden auf <0,0001 mg/L entsprechend der Normen für Trinkwasser (TrinkwV 2000), sowie Anforderungen an die

- Beurteilung sonstiger Schadstoffe (für Ammonium, Arsen, Cadmium, Chlorid, Blei, Quecksilber, Sulfat, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen, ... müssen noch Schwellenwerte festgelegt werden).

Das Beurteilungsverfahren befasst sich insbesondere mit folgenden Aspekten:

- o Informationen, die bei der Merkmalbeschreibung ... erfasst werden.
- o Umweltqualitätsziele und andere Normen für den Gewässerschutz auf nationaler, europäischer oder internationaler Ebene.
- o alle relevanten Informationen über Toxikologie, Ökotoxikologie, Persistenz und Bioakkumulationspotenzial des Schadstoffs oder verwandter Stoffe.
- o geschätzte Mengen und Konzentrationen der Schadstoffe, die vom Grundwasserkörper in die damit verbundenen Oberflächengewässer und/oder abhängigen terrestrischen Ökosysteme übertragen werden.
- o Bewertung, ob die Konzentrationen der Schadstoffe im Grundwasserkörper dazu führen, dass ... Umweltziele bei verbundenen Oberflächengewässern nicht erreicht werden können oder eine signifikante Verschlechterung der ökologischen oder chemischen Qualität dieser Grundwasserkörper oder signifikante Schäden in direkt vom betreffenden Grundwasserkörper abhängigen terrestrischen Ökosystemen eintreten.

Die RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) enthält bereits ein *nichterschöpfendes Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe* (s. Anlage 6):

- o Schwebstoffe, Organohalogene Verbindungen und deren Präkursoren, Organische Phosphor- und Zinnverbindungen, Zyanide, Metalle, Arsen und deren Verbindungen sowie Biozide und Pflanzenschutzmittel beinhalten die *klassischen* analytisch erfassbaren toxischen Stoffe.
- o Stoffe und Zubereitungen oder deren Abbauprodukte, deren karzinogene oder mutagene Eigenschaften bzw. steroidogene, thyreoide, reproduktive oder andere Funktionen des endokrinen Systems beeinträchtigenden Eigenschaften im oder durch das Wasser erwiesen sind.

Im Interesse des Gewässerschutzes sind auch zu beachten:

- o Stoffe mit nachhaltigem Einfluss auf die Sauerstoffbilanz (und die anhand von Parametern wie BSB, CSB usw. gemessen werden können),
- o Stoffe, die zur Eutrophierung beitragen (insbesondere Nitrate und Phosphate).

Wesentlich schwieriger erfassbar sind:

- o Persistente Kohlenwasserstoffe sowie persistente und bioakkumulierende organische toxische Stoffe.

Auf der Grundlage dieser Vorschriften werden Substrate und Hilfsmedien zur Grundwasserstrombehandlung nachfolgend beurteilt.

3.2 Bewertung gewässerschädigender Stoffe

3.2.1 Bewertung toxischer Stoffe

Die Verwendung von Substraten mit toxischen oder prioritären Stoffen (RICHTLINIE 2000/60/EG (2001)) lässt sich weitgehend vermeiden. Dennoch können Beeinträchtigungen durch Spurenstoffe im verwendeten Substrat oder als Metabolite von vornherein nicht ausgeschlossen werden. Hierzu sind gesonderte Untersuchungen notwendig, die die nachgeordneten Schutzgüter berücksichtigen.

3.2.2 Bewertung sauerstoffzehrender Stoffe

3.2.2.1 Bestimmung

Die nichttoxischen gewässerschädigenden Stoffe umfassen:

- o Zehrstoffe,
- o eutrophierende Stoffe und
- o Sulfidschwefel als wichtiges Nebenprodukt der Sanierungsreaktion.

Biologisch leicht abbaubare Stoffe können in höheren Konzentrationen in Oberflächengewässern akuten Sauerstoffmangel verursachen. Dementsprechend werden die Einleitbedingungen von Abwässern mit diesen Stoffen festgelegt. Der Biochemische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB₅) als Maß des Sauerstoffzehrungspotenzials dieser Abwässer wird in AbwAG (1998) meist auf 25 mg/L und der Chemische Sauerstoffbedarf

(CSB) wird meist auf 110 mg/L O₂ begrenzt. Die zulässige Einleitfracht ist vorflutabhängig.

Der BSB_t gilt als Maß für die Konzentration leicht abbaubarer (fäulnisfähiger) organischer Stoffe. Man bezeichnet den Sauerstoffverbrauch von Mikroorganismen, der sich unmittelbar auf die physiologische Verwertung der von außen an die Destruentenzelle herangeführten Nährstoffe bezieht, als *Substratatmung*. Der Sauerstoffbedarf für die Substratatmung ist der Konzentration an umsetzbaren Stoffen proportional.

Der BSB setzt sich aus der Summe folgender Teilreaktionen zusammen:

- Substratatmung der Bakterien bei der physiologischen Verwertung der gelösten organischen Substanz,
- Endogene, innere Atmung der Bakterien nach Abschluss der Substratatmung,
- Atmung höherer Mikroorganismen wie Bakterienfresser und
- Atmung der Nitratbakterien(Nitrifikanten).

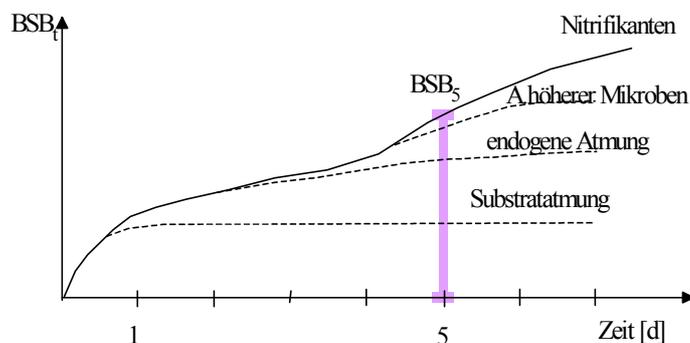


Abb. 3-1: Zehrungskurve leichtabbaubarer Stoffe

In der Abwasseranalyse ist der BSB₅ der wichtigste Verschmutzungsparameter. Die Abbaubarkeit von organischen Stoffen lässt sich in standardisierten Versuchen entsprechend Abb. 3-1 differenzieren:

- leichte aerobe biologische Abbaubarkeit von Stoffen Parameter (405) in AbwAG (1998),
- Aerobe biologische Abbaubarkeit von Stoffen Parameter (406) in AbwAG (1998),
- Aerobe biologische Abbaubarkeit in biologischen Behandlungsanlagen (Eliminierbarkeit) Parameter (407) in AbwAG (1998).

Daneben wird auch die Gesamtkonzentration organischer Stoffe als DOC bzw. TOC bestimmt. Das Verhältnis BSB/CSB charakterisiert die biochemische Abbaubarkeit des jeweiligen Stoffgemisches. Dabei beeinflussen die Randbedingungen die bestimmte biologische Abbaubarkeit, so dass bei der Übertragung auf natürliche Verhältnisse erhebliche Unsicherheiten verbleiben.

3.2.2.2 Bewertung des Sanierungsverfahrens

Im Anwendungsfall besteht die Gefahr, dass das zudosierte Substrat unvollständig abgebaut wird und in der Vorflut Sauerstoffmangel verursacht. Bei optimaler Betriebsweise besteht kein Gefährdungspotenzial. Eine erhöhte Sauerstoffzehrung im Oberflächen-gewässer durch einströmendes unvollständig saniertes Grundwasser kann durch folgende Inhaltsstoffe ausgelöst werden:

- Substratreste, Metabolite und sauerstoffzehrende, nicht sulfatreduzierend wirkende Begleitstoffe,
- Eisen(II)- und Manganionen unter Berücksichtigung des Sanierungseffektes
- Sulfidschwefel.

Die spezifische Sauerstoffzehrung lässt sich aus der Reaktionsgleichung berechnen, so dass aus einer vollständigen Analyse das Sauerstoffzehrungspotenzial (theoretischer CSB nach Tab. 3-1) ermittelt werden kann.

Tab. 3-1: Stöchiometrischer Sauerstoffverbrauch bei vollständiger Oxidation von zehrenden Grundwasserinhaltsstoffen

Stoff	Formel	Stöchiometrie	spez. CSB	
		mol O ₂ /mol Substrat	g O ₂ /mol	g O ₂ /g
Methanol	CH ₃ OH	1,5	48	1,5
Methan	CH ₄	2	64	4
Eisen(II)	Fe ²⁺	0,25	8	0,143
Mangan (II)	Mn ²⁺	0,5	16	0,290
Sulfidschwefel	H ₂ S	2	32	0,94
organische Stoffe	Experimentelle Bestimmung des Zehrungsverhaltens			

Bei der Bilanzierung der Sauerstoffzehrungspotenzials ist die Senkung der Eisen(II)konzentration mit zu berücksichtigen. Es sind deshalb unbehandeltes und saniertes Grundwasser miteinander zu vergleichen.

Der Sauerstoffbedarf von nicht in ihrer Zusammensetzung detaillierten Substraten ist durch Zehrungsversuche zu ermitteln.

3.2.3 Bewertung eutrophierender Stoffe

Nährstoffe, die auch sulfatreduzierende Bakterien benötigen, sind sehr sparsam einzusetzen. Der zusätzliche Nährstoffeintrag in stehende Gewässer ist entsprechend der Eutrophierungsgefährdung zu begrenzen. Es wird das Verschlechterungsverbot als Kriterium für den Eintrag eutrophierender Stoffe vorgeschlagen. Das sanierte Grundwasser sollte im Mittel nicht höher mit den Nährstoffen N und P belastet sein als das unsanierte Grundwasser. Ausnahmen sind limnologisch zu begründen.

3.3 Bewertung der Umweltrelevanz organischer Spurenkomponenten

Bei der umfassenden Evaluierung der Gefährlichkeit von Umweltchemikalien sind unter anderem die vier Grundsäulen der Gefahrenbewertung zu beachten:

- o Toxizität,
- o Bioakkumulation,
- o Mobilität.

Unter *Bioakkumulation* versteht man die *Fähigkeit von Organismen, Substanzen im Körper über die Konzentration hinaus anzureichern, in der diese in der Umgebung vorliegen*. Die Bioakkumulation umfasst folgende drei Teilprozesse:

- *Biokonzentration* ist die Anreicherung von Substanzen direkt aus dem umgebenden Medium (Haut, Kieme, Lunge) über Diffusions- und Verteilungsprozesse.
- Die *Biomagnifikation* (auch *Amplifikation*) ist die Akkumulation über die Nahrungskette.

Der Biokonzentrationsfaktor *BCF* ist das Verhältnis der Konzentration der Verbindung im Organismus zur Konzentration des gelösten Stoffes in der Matrix nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Die \log BCF- und $\log K_{OW}$ -Werte von Stoffen lassen sich in weiten Bereichen linear korrelieren, insbesondere wenn die Anreicherung bevorzugt im Fettgewebe erfolgt (STENZ 2001).

Die zur Einschätzung der Umweltgefährlichkeit erforderlichen Daten sind für Einzelstoffe meist bekannt. Damit wird auch deren Gefährlichkeit begründet. Die in der RICHTLINIE 2000/60/EG (2001) aufgelisteten Verbindungen passen in dieses Schema. Problematisch wird allerdings die Bewertung unbekannter Stoffgemische. Die Bewertung organischer Stoffe, auch in Zusammenhang mit Wasseraufbereitungsprozessen, ist in SCHÖPKE (2005) beschrieben.

4 Konzeption der Versuchsanlage und Durchführung

4.1 Standortbedingungen

4.1.1 Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet um den Senftenberger See liegt im Zentrum des Lausitzer Urstromtales. Der Senftenberger See ging als Restloch aus dem Tagebau Niemtsch hervor und wurde in den Jahren 1967 bis 1972 geflutet. Seitdem wird die Wasserbeschaffenheit im größeren Nordteil des Sees durch den permanenten Durchstrom von Flusswasser neutral gehalten. Dieses wird der Schwarzen Elster entnommen und zum Großteil wieder zugeführt. Die Schwarze Elster folgt einer quartären Rinne, die im Norden des Sees das Tertiär bis unter das Niveau des 2. Lausitzer Flözhorizontes ausgeräumt hat (GFI 2003).

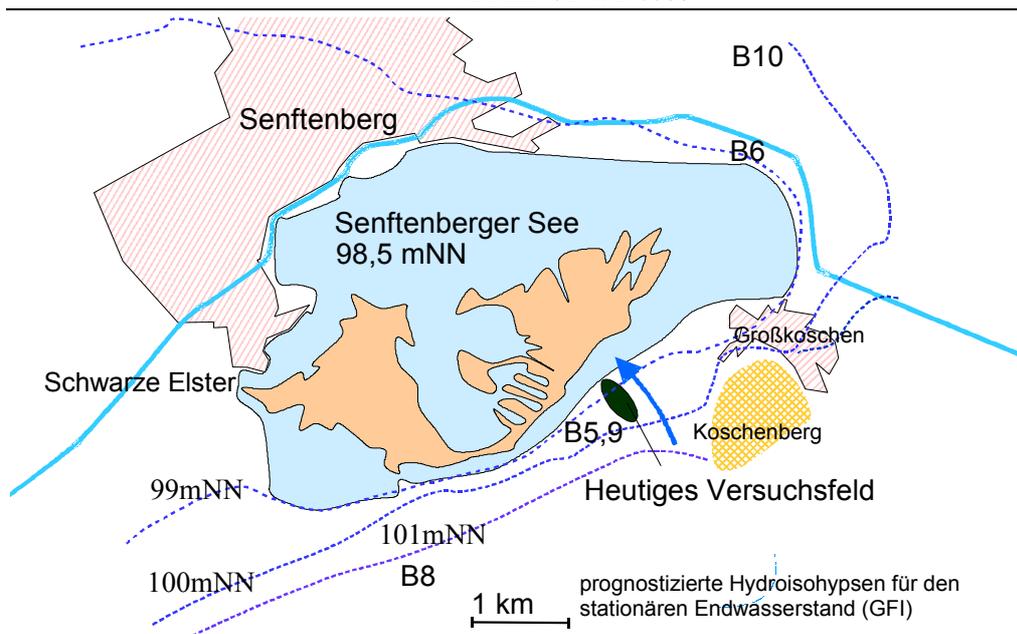


Abb. 4-1: Lageskizze des Senftenberger Sees mit der Versuchsanlage und Grundwassermessstellen

Die Versuchsanlage behandelt ein von Süden den Senftenberger See anströmendes Kippengrundwasser. Die in Abb. 4-1 eingezeichneten Grundwassermessstellen B5, B6 und B8 wurden bereits von DGFZ/BTUC (1999) errichtet.

Im Bereich des Südufers des Senftenberger Sees wurde das Flöz des BMF 2 glazigen gestaucht und zunächst nur lokal abgetragen. Die Bohrung B5 liegt in einem hydraulischen Fenster südlich des Senftenberger Sees, in der kein Kohlenflöz nachweisbar war, während die umliegenden Bohrungen größtenteils noch Kohleerbreitung aufwiesen. Mit zunehmender Entfernung vom Kohlenfeld des ehemaligen Tagebaues Niemtsch wird durch das kombinierte Wirken von glaziger Dynamik und subglazialer Schmelzwassererosion die Abtragung des Kohlenflözes immer flächenhafter, so dass sich zwischen dem Senftenberger See und der Hohenbockaer Hochfläche ein südwest-nordost streichender flözfreier Bereich herausbildete, der als Peickwitzer Rinne bezeichnet wird (BTUC 2003).

Die hydraulischen Daten am Versuchsstandort wurden aus den Erkundungsergebnissen des B9 ermittelt und für die Fließstrecke zwischen den Infiltrationsbrunnen und dem B9 als repräsentativ angenommen. Aus den k_f -Werten der einzelnen Schichten wurde die Gesamttransmissivität des Grundwasserleiters durch Integration bestimmt. Der den durchströmten Bereich charakterisierende Wert entspricht der Differenz zwischen dem gering durchlässigen unteren *Hemmer* und der Grundwasseroberfläche (≈ 7 m u. G.).

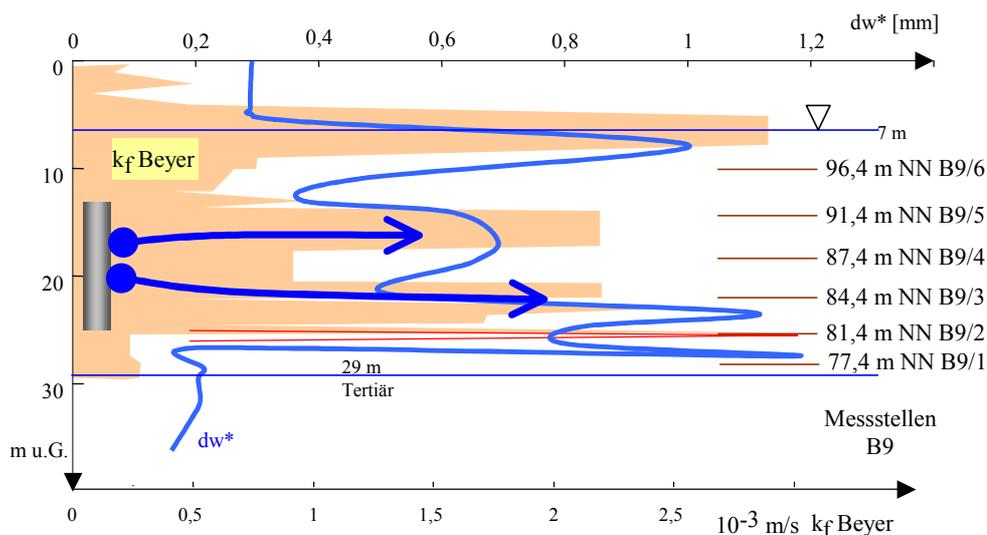


Abb. 4.2: Zusammengestellte Tiefenprofile des äquivalenten Korndurchmessers (SCHÖPKE 2005) vom B5 und B9 und des schichtungskorrelierten Tiefenprofil des k_f nach Beyer für den B9

Idealisiert betrachtet liegen drei gutdurchlässige Schichten vor. Davon wird die oberste nur teilweise durchströmt. In Abb. 4.2 sind zwei wahrscheinliche Strombahnen von infiltriertem Wasser durch Pfeile markiert.

4.1.2 Grundwasserbeschaffenheit (Rohwasser)

4.1.2.1 Tiefenprofil der Grundwasserbeschaffenheit

Am Versuchsstandort ist die Grundwasserbeschaffenheit vertikal stark gegliedert. Der unbeeinflusste Zustand lässt sich am B5 messen. Daneben charakterisieren auch die vor dem 14.07.2002 entnommenen Proben des B9 diesen Zustand (Abb. 4-3).

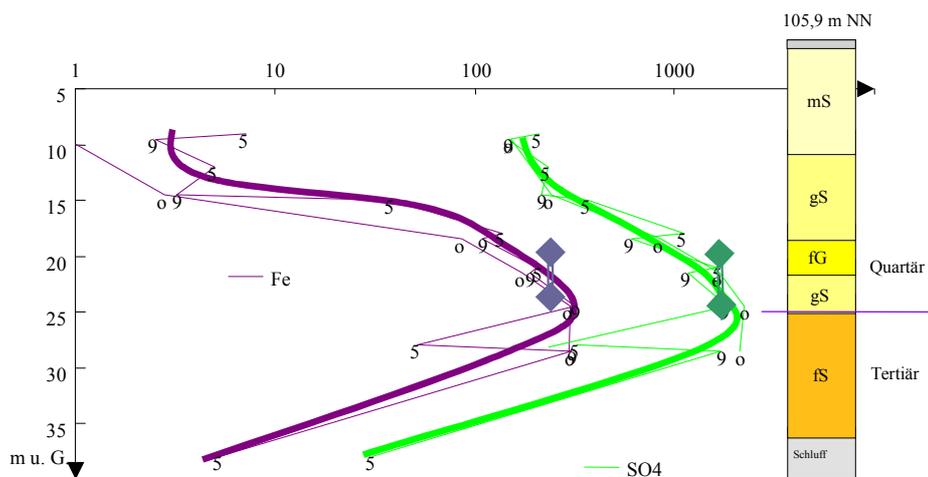


Abb. 4-3: Mittlere Tiefenprofile des Eisens und des Sulfates [mg/L] am Versuchsstandort.

In Abb. 4-3 und Abb. 4-4 bedeuten:

- vor dem Versuchsbetrieb: $B9 = 9$, $B5 = 5$,
- während des Versuchsbetriebes $B9 = 0$,
- die vertikalen Striche markieren den Durchschnittswert der noch unbeeinflussten Brunnen.

Beide Tiefenprofile sind nicht genau deckungsgleich. Deshalb wurde eine mittlere Kurve eingezeichnet. Die Mittelwerte aus der Versuchsphase weichen nur unwesentlich vom Ausgangszustand ab, weil der Behandlungseffekt sich nur langsam einstellte und deshalb nicht durch einen Mittelwert repräsentiert wird.

Die pH-Werte am B5 sind höher als am B9. Die Neutralisationspotenziale lassen sich recht gut zu einem Profil zusammenfassen (Abb. 4-4).

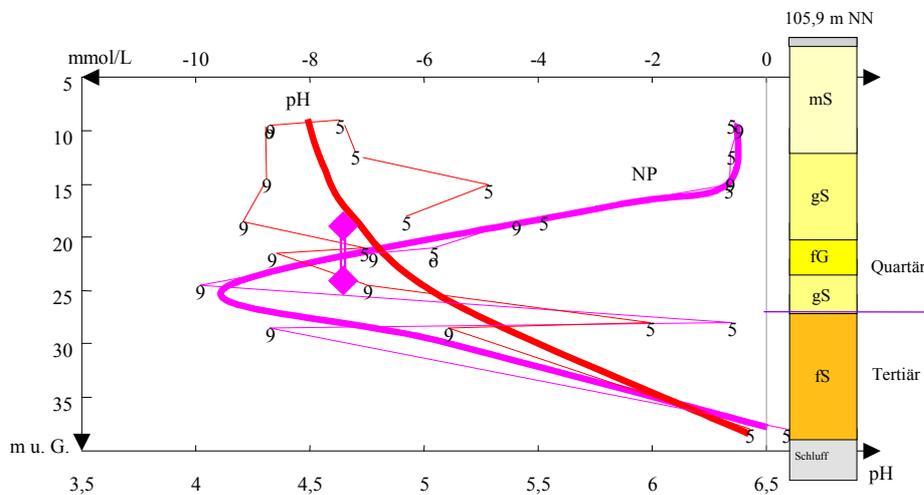


Abb. 4-4: Mittlere Tiefenprofile des pH-Wertes und des Neutralisationspotenzials am Versuchsstandort.

Aus den Mittelwerten lässt sich jedoch der langfristige Beschaffenheitstrend nicht erkennen. Zwischen 18 und 25 m u. G. beträgt der mittlere Tiefengradient des Neutralisationspotenzials $-1 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{m})$, d.h. Vertikalverschiebungen des Grundwasserkörpers können auch Beschaffenheitsänderungen vortäuschen. Es ist jedoch anzunehmen, dass dieser Gradient nicht stetig, sondern an Schichtgrenzen verläuft (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Mittlere Beschaffenheiten unbeeinflusster Grundwässer

Tiefe		Probe	pH	Ltf	Fe	Fe2	Mn	Al	SO ₄	NP	K _{S4,3}
m u.G.	m NN		1	μS/cm	mg/L						mmol/L
		Br	4,41	2246	208,2	188,6	10,12	6,2	1632	-7,71	0,03
9,0	96,9	B5/7	4,63	422	7,1	7,6	0,81	4,0	210	-0,63	0,05
9,5	96,4	B9/6	4,32	402	2,5	4,8	1,02	3,1	145	-0,47	0,00
12,0	93,9	B5/6	4,70	475	5,0	5,6	0,69	5,6	233	-0,62	0,16
14,5	91,4	B9/5	4,31	673	3,2	5,1	0,95	4,7	216	-0,64	0,01
15,0	90,9	B5/5	5,28	734	38,5	29,3	0,44	0,7	370	-0,65	0,47
18,0	87,9	B5/4	4,92	1688	137,6	104,9	3,83	1,7	1119	-3,90	0,13
18,5	87,4	B9/4	4,21	1580	108,9	114,7	2,94	1,6	613	-4,39	-0,01
21,0	84,9	B5/3	4,74	2257	203,6	150,3	7,45	4,5	1627	-5,83	0,20
21,5	84,4	B9/3	4,36	2243	189,4	173,8	6,51	4,1	1173	-6,89	0,03
24,5	81,4	B9/2	4,75	2833	315,7	257,5	13,15	4,9	1841	-9,93	0,16
28,0	77,9	B5/2	5,99	755	51,8	42,1	0,96	0,2	325	-0,59	1,00
28,5	77,4	B9/1	5,11	2668	302,7	244,2	7,04	0,4	1712	-8,71	0,31
38,0	67,9	B5/1	6,43	135	5,3	5,5	0,12	0,1	31	0,36	0,58

Bezüglich der Versauerung lassen sich die Grundwässer entsprechend Abb. 2-2 grafisch darstellen (Abb. 4-5).

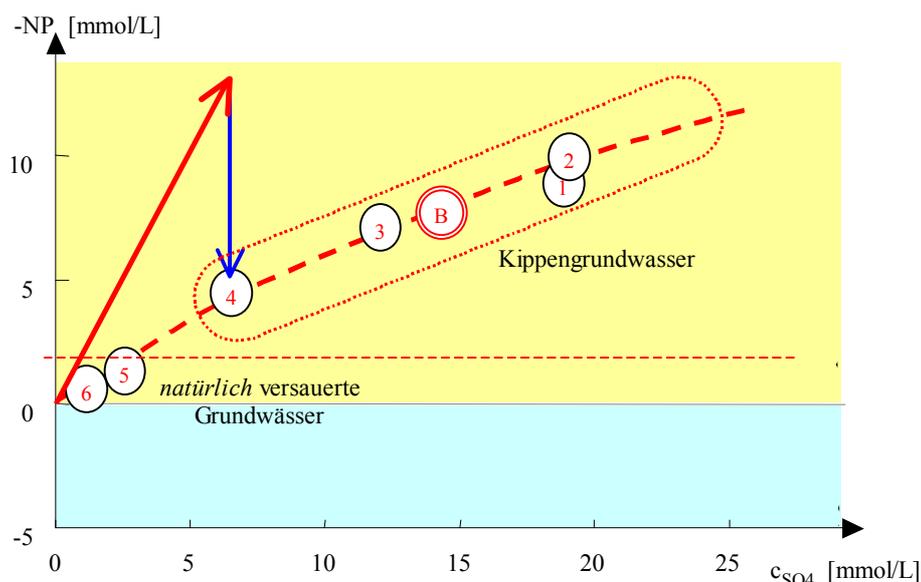


Abb. 4-5: Grundwasserbeschaffenheiten am B9/x, die unterteilt werden können in natürlich versauerte GW und Kippen-GW.

Die Genese der über Pyritverwitterung und Pufferung ist in Abb. 4-5 für die Beschaffenheit am B9/4 skizziert.

4.1.2.2 Zeitliche Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit

Das potenziell saure Wasser konzentrierte sich anfangs auf den Bereich zwischen 80 und 90 m NN und dehnte sich bis 9/2003 auf etwa 78 m NN in die Tiefe aus (Abb. 4-6). In den letzten zwei Jahren war eine Jahresperiodik zu erkennen mit der maximalen Tiefenausdehnung im Frühjahr. Bis 7/99 war das Grundwasser unterhalb von 80 m NN

noch puffernd. Der schwach saure Beschaffenheitsbereich dehnte sich sprunghaft bis in den Bereich um 72 m NN aus und verlagerte sich bis 9/03 langsam auf etwa 69 m NN. Im Frühjahr 2001 nahm das Neutralisationspotenzial im Kernbereich vorübergehend ab, was durch zwei Messungen belegt wird. Der Versauerung in der Tiefe ging 12/98 eine sprunghafte Erhöhung der Leitfähigkeit voraus. Die Zeitdifferenz wird auf das Pufferungsvermögen der Feststoffmatrix zurückgeführt. Der Kernbereich mit hoher Mineralisation deckt sich etwa mit dem des Neutralisationspotenzials.

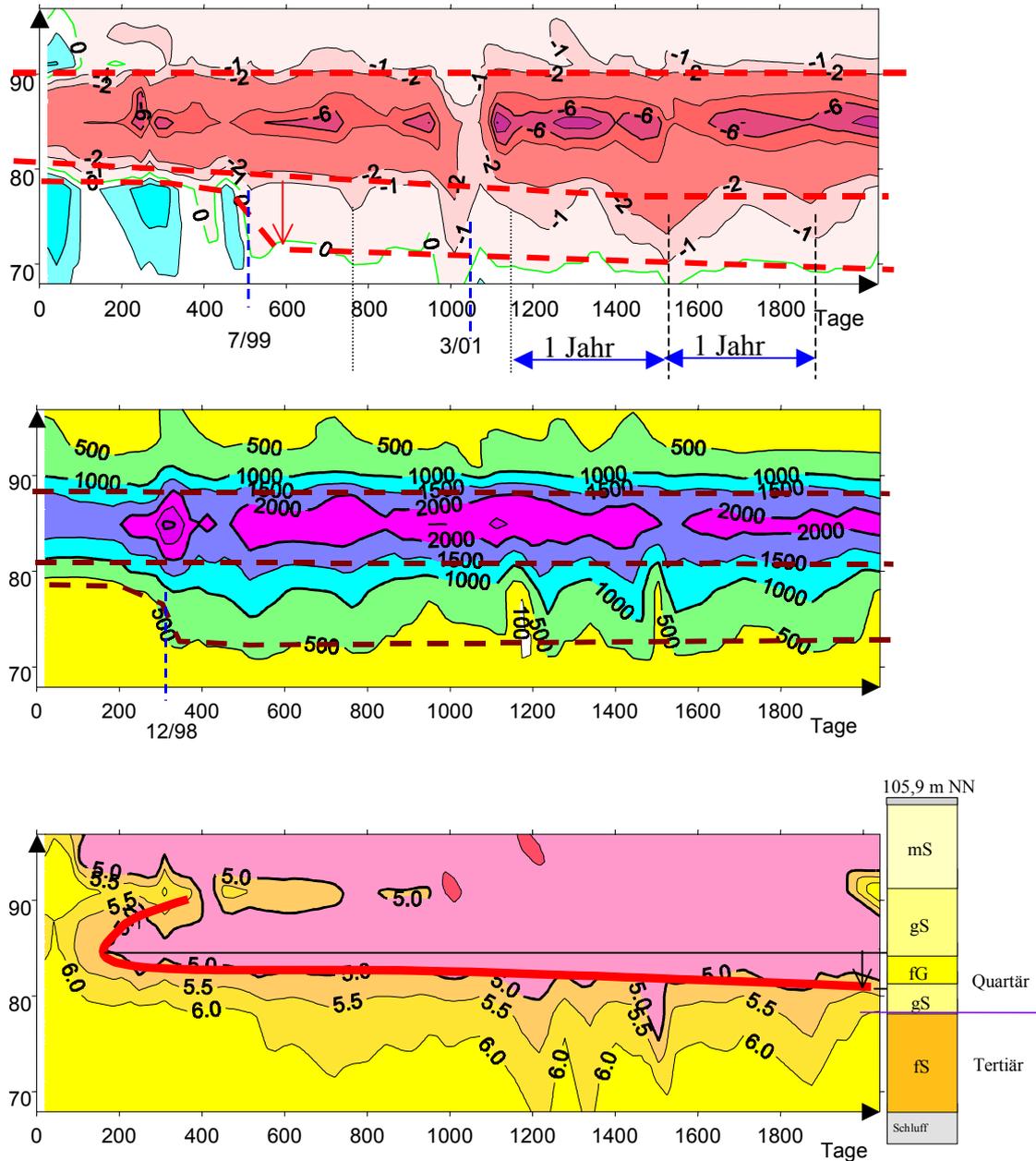


Abb. 4-6: Beschaffenheitsentwicklung am B5

Etwa mit der Zunahme der Säure- (-NP) und Salzkonzentration sank auch der pH-Wert unter $\text{pH} < 5,0$. Der pH-saure Bereich umfasst aber zusätzlich den schwach mineralisier-

ten oberen Bereich des Grundwasserstromes. Um 90 m NN treten gelegentlich noch etwas erhöhte pH-Werte auf.

Der Zustrom potenziell sauren Kippengrundwassers verstärkt sich hauptsächlich in seiner Tiefenausdehnung, d.h. der Strömungsquerschnitt nimmt langsam zu. Die Konzentration schwankt teilweise im Jahresrhythmus. Es konnte keine Konzentrationszunahme belegt werden.

4.1.2.3 Schwermetalle

Aus dem Bereich der Versuchsanlage liegen Stichproben für die Schwermetallbelastung vor. In Kippengrundwässern und sauren Tagebauseewässern werden häufig etwas erhöhte Schwermetallkonzentrationen gemessen (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Ergebnisse von Schwermetalluntersuchungen an der Versuchsanlage

Parameter		Südsee-Ufer	B9 und B5			Grenzwert TrinkwV (2000)
			Min	Mittel	Max	
Cd	mg/L	0,0000	0,0000	0,0006	0,0051	0,005
Pb	mg/L	0,0050	0,0000	0,0029	0,0090	0,040 ... 0,010
Ni	mg/L	0,0000	0,0000	0,1324	0,3100	0,020
As	mg/L	0,0000	0,0000	0,0117	0,0500	0,010
Cr	mg/L	0,0000	0,0002	0,0024	0,0182	0,050
Zn	mg/L	0,0540	0,0050	1,4070	6,3000	≈3
Cu	mg/L	0,0440	0,0060	0,0470	0,1200	2

Die erhöhten Schwermetallkonzentrationen fallen meist beim Neutralisieren mit dem ebenfalls meist sehr hohen Eisenkonzentrationen aus.

Das Grundwasser an der Versuchsanlage ist in den oberen Schichten ungewöhnlich hoch mit Zink belastet. Die beiden Tiefenprofile des B9 wurden im April und September 2003 gemessen (Abb. 4-7). Im Vergleich zum B5 ist die Zinkkonzentration im Bereich der laufenden Sanierungsreaktionen erniedrigt.

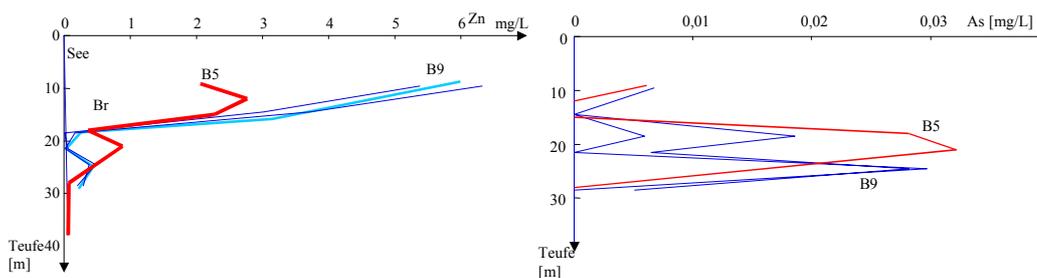


Abb. 4-7: Tiefenprofile des Zinks und des Arsens im Grundwasser des Versuchstandortes.

Ähnlich verhält es sich für Arsen. Unter Berücksichtigung der Mitfällung der Schwermetalle mit dem Eisen beim Eintritt in den Senftenberger See ergibt sich kein Gefährdungspotenzial. Das Verhalten von Schwermetallen ist in folgenden Untersuchungen mit zu berücksichtigen.

Das tiefere Grundwasser ist gespannt und steigt folglich auf. Die Wasserstandsentwicklung während der Sanierungsversuche wurde durch die trockene Witterung im

Sommer 2003 beeinträchtigt, so dass sich der langfristig beobachtete Trend zu höheren Wasserständen (*vorübergehend*) umkehrte.

4.2 Konzeption des Untergrundversuchsreaktors

4.2.1 Konstruktive Gestaltung (Infiltrations- und Förderbrunnensysteme)

Für die Initiierung der Sanierungsreaktionen wurden ausschließlich flüssige Substrate und Hilfsstoffe vorgesehen. Es wurden dazu vertikale Infiltrations- und Förderbrunnensysteme (Abb. 4-8) entwickelt. Für die Optimierung dieser Brunnenysteme führte KOCH (2003) umfangreiche Modellrechnungen durch. Das System soll für eine gute Einmischung quer zur Strömungsrichtung sorgen, damit in kurzer Zeit ein möglichst großes Volumen im Zulaufbereich des Untergrundreaktors mit Substrat beaufschlagt werden kann. Die infiltrierte Wassermenge ist gleich der geförderten, d. h. Infiltrationsbrunnen werden mit dem Grundwasser der Fördereinheit gespeist. Das Substrat soll in bestimmten Zeitintervallen in den Untergrund injiziert werden und erst im Grundwasserabstrom reagieren.

Für den Vorgang der Substrateinmischung sind der Förder- und Infiltrationsvolumenstrom, der Abstand der Brunnen, das Verteilungsverhalten und die Menge des Substrates im Untergrund (Dispersion) sowie der k_f -Wert der Bodenmatrix maßgebend.

Beim 2-Brunnen System (Abb. 4-8, links) wird ein Förderbrunnen und ein Infiltrationsbrunnen für die Substratverteilung genutzt. Das dem Förderbrunnen entnommene Grundwasser (Q_F) wird im Infiltrationsbrunnen unter Zugabe von Substrat in den Untergrund (Q_I) eingebracht.

Beim 3-Brunnen System (Abb. 4-8, rechts) wird der zentral gelagerte Brunnen als Fördereinheit verwendet. Der Förderstrom wird zu gleichen Teilen auf die links und rechts befindlichen Brunnen verteilt und infiltriert. Auch in diesem System ist nur eine Förderpumpe notwendig.

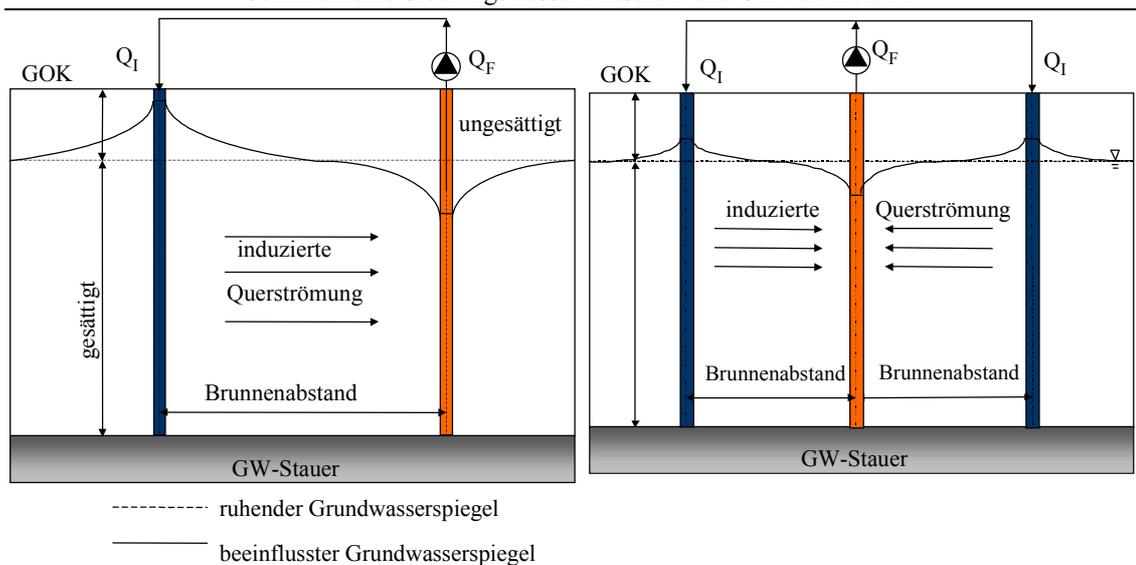


Abb. 4-8: Schematische Darstellung der 2- und 3-Brunnensysteme (nach DE 10360704 A1 2005 nicht maßstäblich)

Bei der 3-Brunnenanordnung erhöht sich, bei vergleichbaren Fördermengen und Brunnenabständen zum 2-Brunnensystem, die Distanz der Förderbrunnen. Die Sanierungslänge, die bei linearer Anordnung der Brunnen erreicht werden kann, setzt sich aus den Brunnenabständen und dem Abstand, der durch den Infiltrationsbrunnen beeinflusst wird und abseitig des Förderbrunnens liegt, zusammen (Abb. 4-9).

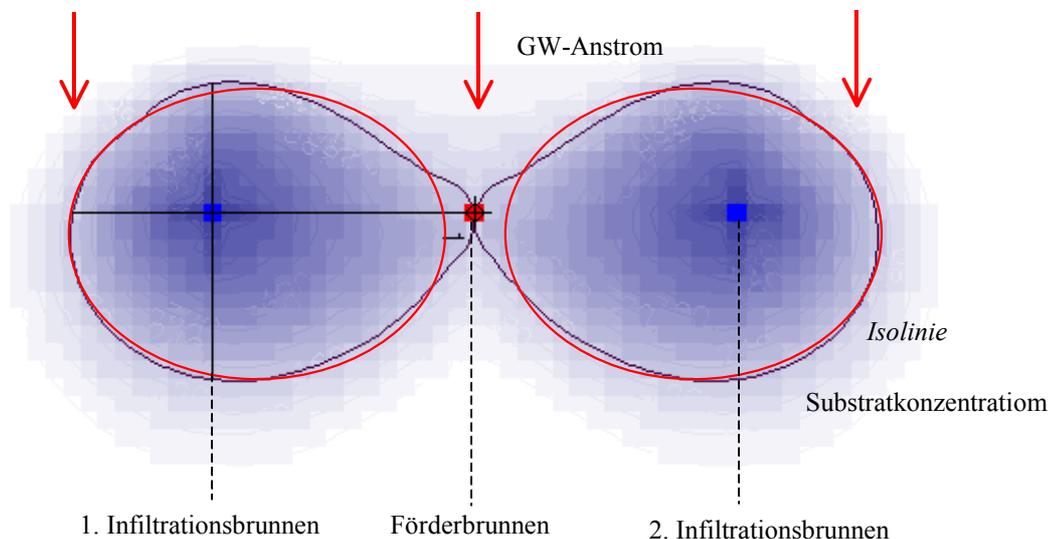


Abb. 4-9: Modellierter Konzentrationsverteilung eines Tracers als Substratkonzentrationsverteilung um ein 3-Brunnensystem (nach KOCH 2003)

Für alle simulierten Konzentrationsverteilungen, bei denen die Förderbrunnen einen größeren Einfluss auf die Quervermischung haben als die Grundwasserströmung, konnten rotationsellipsoidartige Ausbreitungen um die Infiltrationsbrunnen modelliert werden. Dabei ist zu beachten:

- Wenn der Abstand der Brunnen zu groß wird, kann keine ausreichende Quervermischung stattfinden, weil der Infiltrationsbrunnen dann außerhalb des Einflusses des Förderbrunnens liegt.
- Bei einer erhöhten Grundwasserströmungsgeschwindigkeit verformen sich die entstehenden Schnittflächen in der Draufsicht ellipsenartig in Grundwasserströmungsrichtung.

Für den Idealfall konnte KOCH (2003) über Modellrechnungen nachweisen, dass mit der Verwendung von 3-Brunnensystemen die Anzahl der Förderbrunnen niedriger ist als beim Einsatz von 2-Brunnensystemen.

4.2.2 Erzeugung substratangereicherter Grundwasserwolken

Bei der Versuchskonzeption musste das vertikale Durchlässigkeitsprofil (k_f) des Grundwasserleiters berücksichtigt werden. Im Idealfall breitet sich das infiltrierte Wasser rotationssymmetrisch um den Filterbereich aus. Bei tiefenunabhängigen Druckverhältnissen ist die Eindringtiefe dem jeweiligen k_f -Wert proportional. Das infiltratgefüllte GWL-volumen berechnet sich als Rotationskörper, das als Integral oder aus der Summe der Eindringradien berechnet werden kann.

$$V = \pi \int_{z_1}^{z_2} r^2 dz = \pi \sum_{\forall \Delta z} r^2(z) \Delta z \quad (4-1)$$

Der Eindringradius ist vom Druckgradienten (über die Tiefe konstant angenommen) der k_f -Wertverteilung und der insgesamt infiltrierten Wassermenge abhängig. Zur Berechnung wird eine rekursive Berechnung über das Gesamtvolumen durchgeführt. Dabei gilt für den jeweiligen Radius:

$$r(z) = k_f(z) \cdot \xi \quad (4-2)$$

Die Laufvariable ξ beinhaltet die nicht leicht zugänglichen Größen für die Verteilung des Wassers u.s.w. ξ ergibt sich nach Gl.(4-1) für ein vorgegebenes Volumen des Untergrundreaktors.

Um vergleichbare Aussagen zu bekommen, kam das zur Berechnung des Strömungsfeldes (var34) benutzte diskretisierte Tiefenprofil in den Grenzen des Brunnenfilters zum Einsatz. Dabei wurde für je 1,5 m ein repräsentativer k_f -Wert ermittelt. Das infiltrierte Wasservolumen wird durch Multiplikation des berechneten Volumens mit dem Porenvolumen (0,3) erhalten. Abb. 4-10 zeigt die Infiltrationsradien für drei unterschiedliche Volumen.

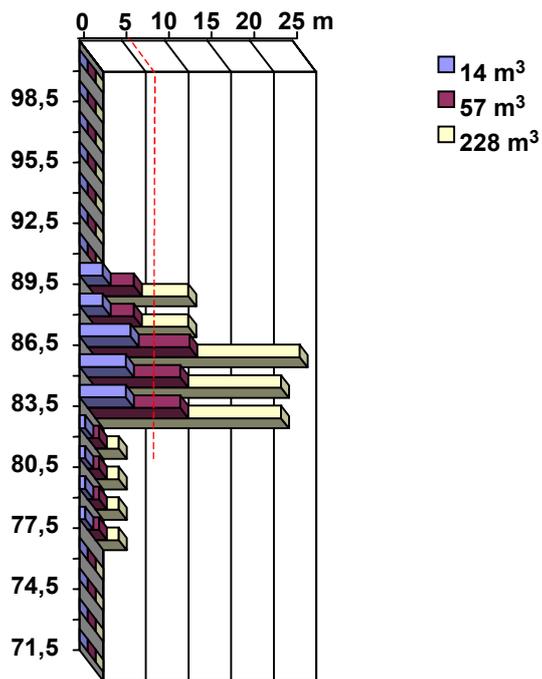


Abb. 4-10: Berechneter Eindringradius des infiltrierten Wassers für drei Infiltratvolumen.

Aus Abb. 4-10 lässt sich die Ausdehnung der im Untergrund generierten Wasserwolke in Abhängigkeit vom Infiltratvolumen abschätzen.

Zur Konzeption des Versuchsbetriebes wurden auf der Grundlage der Erkundungsergebnisse mögliche stationäre Strömungsfelder berechnet. Der Brunnenabstand betrug bei den Berechnungen zur Bemessung der Versuchsanlage 7 m und der Umwälzstrom $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Fließzeiten für 20 m (Bemessungsannahme) bis zum B9 wurden für $n_p=0,3$ geschätzt. Für die Berechnungen wurde das Längsgefälle $0,0075$ eingesetzt, das mit dem später gemessenen Wert um $0,0067$ gut übereinstimmte. Die Ergebnisse der Orientierungsrechnungen zeigt Tab. 4-3.

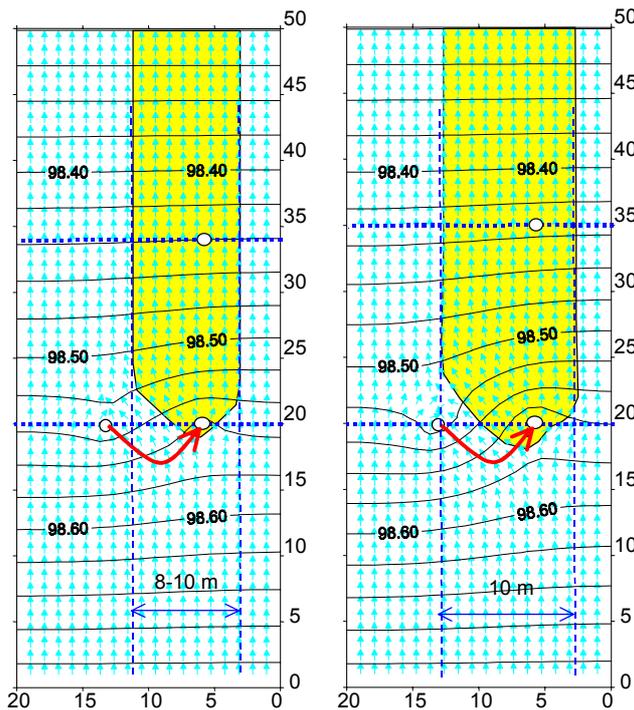


Abb. 4-11: Modellrechnungen links: $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ auf den gesamten GWL (mit Transmissivität $T=0,027 \text{ m}^2/\text{s}$) und rechts: $4,5 \text{ m}^3/\text{h}$ auf eine Schicht von 5 m mit $k_f = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$

Die Strömungsfelder beider Varianten (Abb. 4-11) unterscheiden sich nur wenig.

Tab. 4-3: Vergleich der Ergebnisse von Modellrechnungen (Rg. Strom3) zur Versuchsplanung mit denen der Ergebnisse

Parameter	gesamter GWL	durchlässige Schicht	Versuch 1	
k_f	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$		m/s
Mächtigkeit	22	5		m
T	0,027	0,015		m^2/s
d H (Inf)	0,054	0,097	0,058	m
Fließzeiten zum B9	5,0	1,9		d
max.	7,1	2,2		d
Fließzeiten B1-B2	3	0,7		d
Varianten-Nr.	30	31	32	

Die Orientierungsrechnungen waren für die Versuchsplanung ausreichend. Die darauf aufbauend errichteten Anlagen weichen in ihrer Dimensionierung nur unwesentlich von den Berechnungsannahmen ab.

4.2.3 Räumliche Abgrenzung des Reaktionsraumes

Der Kernbereich der substratangereicherten Wasserwolken fließt durch eine hypothetische Stromröhre. Diese Stromröhre breitet sich entsprechend des Brunnenabstandes und der Filterstrecken maximal etwa über 10 m Breite (Abb. 2-1) und 5 m Tiefe aus.

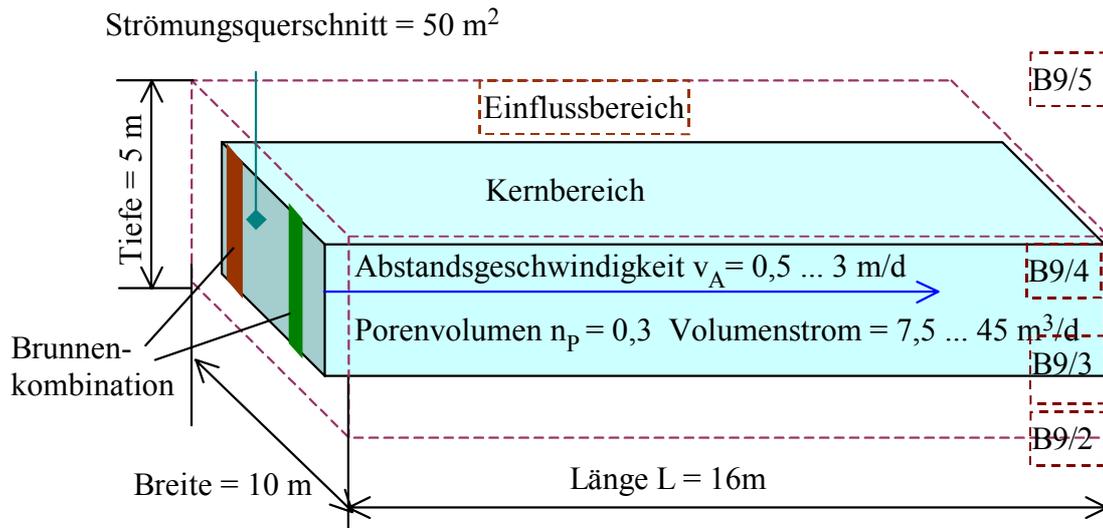


Abb. 4-12: Vereinfachte Darstellung des Untergrundreaktors mit orientierender Dimensionierung

Der betrachtete Untergrundreaktor hat damit einen Fließquerschnitt von etwa 50 m^2 und umfasst bis zum B9 ein Volumen um 800 m^3 , davon ca. 240 m^3 Porenwasser. Das Reaktorschema zeigt Abb. 4-12.

4.3 Technische Ausführung

Die Infiltrationsanlage befindet sich auf einer Freifläche ca. 300 m südlich des Südufers des Senftenberger Sees. Sie besteht aus den 2 Brunnen mit einem Durchmesser von je 5 Zoll sowie den Messeinrichtungen B5 und B9 (Abb. 4-13). Beide Brunnen wurden ohne Schlammfang eingebaut, um das hydrochemische Milieu in den Brunnen nicht durch Ablagerungen und Sedimente zu beeinträchtigen. Ein Brunnen ist mit einer Pumpe als Förderbrunnen ausgerüstet. Von diesem Brunnen wird das geförderte Wasser durch eine Schlauchleitung einer Dosieranlage zugeführt, die sich in einem Container befindet. Die Dosieranlage besteht aus zwei Behältern (Fässer) mit angeschlossener Membranpumpe, die die jeweiligen Reagenzien für die Infiltration enthalten. Nach der Dosiereinheit wurde ein Rotameter zur Durchflussmengenbestimmung installiert.



Abb. 4-13: Versuchsanlage mit Blick in Grundwasserfließrichtung (noch ohne Zaun)

Die an den Dosierstellen (Abb. 4-14) eingebauten Rückschlagventile führten zu einem erhöhten Druckverlust bei den Dosierpumpen, so dass die Pumpenkennlinien für die Einstellung der Dosiermengen nicht verwendet werden konnten. Die realen Dosierleistungen der Pumpen wurden über die infiltrierte Menge je Zeiteinheit bei verschiedenen Pumpeneinstellungen ermittelt.



Abb. 4-14: Dosieranlage für zwei Medien im Container

Der Pegel B9 befindet sich im Abstrom zu den Brunnen und dient der Untersuchung der Wirksamkeit der Infiltrationsmaßnahmen. Der Pegel B5 im Zustrom zur Infiltrationsanlage wurde bereits 1997 installiert.

In den Brunnen und in den Pegeln wurden Drucksensoren für die Messung der jeweiligen Grundwasserstände installiert. Die automatisch aufgenommenen Messwerte wurden regelmäßig ausgelesen.

Der ursprünglich vorhandene Anschluss an das Stromnetz war nicht mehr verfügbar, so dass ein Notstromaggregat eingesetzt werden musste. Der Betrieb war äußerst störanfällig. Für mehr als 8-stündigen Betrieb reichte die Tankfüllung nicht aus. Ein Zusatz-tank war nicht gestattet (Explosionsschutz). Dadurch konnte der Infiltrationsbetrieb nicht wie vorgesehen automatisiert werden.

Die Anlage war nicht frostsicher. Deshalb wurde auch nicht während der Frostperiode 2002/2003 infiltriert.

4.4 Betriebsstoffe

4.4.1 Methanol als Substrat

4.4.1.1 Stoffdaten

➤ Allgemein

Giftliste_PC, Methylalkohol, CAS-Nr. 67-56-1, Index-Nr.603-001-00-X, UN-Nr. 1230, RTECS-Nr.PC 1400000, EWG-Nr. 200-659-6

- chemische Formel: CH_3OH
- Molmasse: 32,04 g/mol (1 mg DOC = 2,67 mg Methanol)
- Dichte: 0,791 g/cm³ (20°C)
- Schmelzpunkt: - 97,8 °C
- Siedepunkt: + 64,7 °C
- Flammpunkt: 11 °C
- Mit Einschränkungen ist die Verwendung von Methanol in kosmetischen Mitteln erlaubt (KosmetikV Anl. 2, Nr. 52).
- Zugelassen als Lebensmittelzusatzstoff nach Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetz.
- Beschränkt verwendbar als Extraktionslösungsmittel gem. Extraktionslösungs-mittelverordnung.
- Im Wasser gelöstes Methanol wird von Mikroorganismen als Substrat verwertet und wirkt in den eingesetzten Verdünnungen nicht toxisch.

➤ Toxikologie

- Tödliche Dosen:
 - o LD₅₀ oral Mensch: 28 mg/kg
 - o LC₅₀ Inh. Ratte: 4000 ppm/4 h
 - o LD₅₀ oral Ratte: 628 mg/kg
 - o Wassergefährdungsklasse:1 (Nr. 145)

- Toxische Wirkungen:
 - o Hautresorption,
 - o fruchtschädigender Stoff,
 - o Nervengift bei unsachgemäßem Umgang/Anwendung des konzentrierten Produktes.
- Hinweise für den Umgang mit Methanol

Die Anlagen dürfen nur von sachkundigem Personal bedient werden und sind vor Fremdeingriff zu schützen. Durch geschlossene Lagerung und Dosierung des Methanols wird das Freisetzen giftiger Dämpfe vermieden. Die Anforderungen von Arbeitsschutz und Explosionsschutz sind in technischen Anlagen zu beachten.

Das mit einer mittleren Methanoldosis ($\approx 250 \text{ mg/L}$) versetzte Grundwasser, welches nach der Herstellung sofort in den Schluckbrunnen geleitet wird, ist schwach giftig. Zur Einnahme der letalen Dosis müsste ein 80 kg schwerer Mensch ca. 9 L dieses *vergifteten* Wassers oral aufnehmen.

4.4.1.2 Verfahrenstechnische Bewertung

Die zum Erreichen des Sanierungszieles (Erhöhung des Neutralisationspotenzials) erforderliche Substratdosis hängt vom Wasserchemismus, insbesondere dem verfügbaren Eisen ab.

Für die Behandlung des am B9/3 anliegenden Wassers mit $\Delta\text{NP} \approx 7,5 \text{ mmol/L}$ wurde die stöchiometrische Methanoldosis auf 165 mg/L berechnet. Da die optimale Dosis nicht zeitlich und räumlich konstant zugeführt werden kann, treten Situationen mit Über- und Unterdosierung auf. Dabei können auch die hydrochemischen Einsatzgrenzen nicht immer eingehalten werden. Dadurch sind im sanierten Wasser folgende Situationen möglich:

- unvollständige Substratverwertung, d.h. Methanolreste im sanierten Wasser,
- Reaktion bis in den Eisenmangelbereich, bzw. ungenügende Eisensulfidfällung, d.h. erhöhte Sulfidschwefelkonzentrationen im Wasser,
- Im reagierten Wasser sind Stoffwechselprodukte (DIC) und Metabolite gelöst.

Die Wirkung ist nachgewiesen. In den Labor- und Sanierungsversuchen wurden unterschiedlichen Situationen sanierter Wässer untersucht.

Methanol ist mit einem theoretischen spezifischen $\text{BSB}_{\text{spez}} = 1900 \text{ g O}_2/\text{L}$ hochkonzentriert und erfordert im Verhältnis zu zehrenden Abprodukten geringe Volumenströme. Der Aufwand für Transport und Lagerung ist relativ gering.

4.4.2 Phosphordünger zur Nährstoffergänzung

Die erste Phosphorzugabe erfolgte durch Natriumhexametaphosphat (Grahamsches Salz), einem Komplexbildner, der zur Härtestabilisierung, z.B. in Waschmitteln eingesetzt wird. Damit sollten Fällungen von Eisen- oder Mangansulfaten verhindert werden. Diese Chemikalie in Spuren zugegeben wird als unproblematisch betrachtet.

Für die weiteren P-Zugaben wurde eine Lösung handelsüblichen Düngers eingesetzt:

Triple-Superphosphat 45 (Zusammensetzung siehe Tab. 4-4)

der *Fa. amfert Dünger Handelsgesellschaft mbH, Ludwigshafen*

- 45% P_2O_5 neutral-ammoncitratlösliches Phosphat
- 43,5% P_2O_5 wasserlösliches Phosphat

Dosiert werden kann nur eine feststofffreie Lösung, um Verstopfungen im Infiltrationsbrunnen zu vermeiden.

Von zwei Materialproben, dem Rückstand nach dem Auflösen und dem Abdampfrückstand (AR) der Lösung wurden Elementaranalysen angefertigt. Das Silizium im Abdampfrückstand stammt aus der Probenbehandlung.

Tab. 4-4: Ergebnisse der Elementaranalyse (RFA) des P-Düngers

	Probe	Probe 1	Rückstand	Lösung (AR)	Herstellerangaben	
Ca	12,48	12,56	18,69	2,36		%
Mg	<BG	<BG	2,32	<NG		%
Fe	0,21	0,22	1,28	0,03		%
Al	0,30	0,23	1,21	1,75		%
P	21,43	21,60	13,65	1,15	34,9	%
S	<BG	0,52	<NG	<BG	0,5	%
Si	0,19	<BG	2,54	18,18		%
Cl	<BG	<BG	<BG	<NG		%
K	<BG	0,08	0,26	1,31		%
Ti	0,03	0,03	0,15	0,71		%
Mn	<BG	<BG	<BG	62		mg/kg
Cu	36	32	74	<BG	40	mg/kg
Sr	438	505	717	63		mg/kg
Ni	<BG	53	35	<BG	45	mg/kg
V		190	945	162		mg/kg
Cr	356	<NG	204	<NG	120	mg/kg
Zn	477	473	629	11639		mg/kg
As	<NG		0			mg/kg
Cd	18	8	20	<NG	25	mg/kg
Pb	<NG	<NG	<NG	<NG	3	mg/kg
U	90	121	341	<NG		mg/kg

Im Lösungsrückstand reichern sich die Spuren von Schwermetallverunreinigungen, außer Zink an. Die Dosierlösung enthält verhältnismäßig hohe Zinkkonzentrationen, die bei der vorgesehenen Dosierung unproblematisch ist. Auffallend hoch ist dagegen der Anteil an Uran im Dünger und Lösungsrückstand. Durch die Vorbehandlung gelangte jedoch kein Uran in den Grundwasserleiter.

4.5 Versuchsdurchführung

4.5.1 Versuchsablauf

Der Versuchsablauf gliedert sich in 4 aktive Versuchsphasen und einer Nachbeobachtungsphase (5). Die jeweiligen Schwerpunkte wurden operativ aus den vorliegenden Ergebnissen, sowie darauf basierenden Modellrechnungen festgelegt.

Im Einzelnen ergaben sich folgende Versuchsphasen:

1. Versuch mit ungünstiger Grundwasserströmungsrichtung,
2. Beobachtung der Wirkung einer einzelnen Infiltration,
3. Einarbeitung des Untergrundes durch wiederholte Infiltration,
4. Intermittierende Infiltrationen, Unterstützung der Reaktion durch Nährstoffzugaben,
5. Beobachtung der Grundwasserbeschaffenheiten nach Abschluss der aktiven Versuchsphase.

Nach dem Verfehlen des Messpegels beim ersten Versuch genügte das Vertauschen von Infiltrations- und Förderbrunnen, um den B9 mit der Infiltratwolke zu erreichen. Die Versuchszeit wurde dem Beginn der zweiten Versuchsphase (08.07.2002) in Tagen gezählt.

Zunächst wurde ein einzelner Dosierzyklus beobachtet. Dabei zeigte sich die Notwendigkeit der mikrobiologischen Einarbeitung. Der dafür konzipierte dritte Versuchsabschnitt wurde durch die Frostperiode unterbrochen und ab März / 2003 fortgesetzt. Die zusammengefassten Daten zum Versuchsbetrieb sind in Tab. 4-5 zusammengestellt.

Tab. 4-5: Tabellarische Versuchsübersicht (Details in Anlage 1)

Nr.	Datum, Infiltration	Infiltration	Bemerkungen
1	10.04.2002	1*230 m ³	infiltrierte Wasserwolke strömt am Messpegel B9 vorbei, Vertauschen von Infiltrations- und Förderbrunnen
	12.04.2002		
2	08.07.2002	1*130 m ³	wdh., Langzeitbeobachtung einer infiltrierten Wasserwolke
	09.07.2002		
3.1	16.09.2002	1*120 m ³	Beobachtung einer Serie von infiltrierten Wasserwolken Wegen der noch zu großen Zeitabstände erscheinen sie wie Einzelwolken.
	17.09.2002		
3.2	21.10.2002	1*83 m ³	Variation der Substratdosen 60 ... 220mg/L.
	22.10.2002		
3.3	06.11.2002	1*97 m ³	Verweilzeitbeobachtungen Nachlassen der Wirkungen => Zugabe von N und P in Spuren
	07.11.2002		
3.4	27.11.2002	1*115 m ³	Frostpause
	28.11.2002		

Nr.	Datum, Infiltration	Infiltration	Bemerkungen
4.1	24.03.2003	9*25 m ³	Intermittierende Infiltration und Beobachtung der Einarbeitung Zugabe von N
	01.04.2003		
4.2	14.04.2003	7*20 m ³	wie 4.1 ohne Nährstoffzugabe
	30.04.2003		
4.3	19.05.2003	8*40 m ³	wie 4.1 Zugabe von N und P
	27.05.2003		
4.4	10.06.2003	8*30 m ³	wie 4.1 Zugabe von N und P
	19.06.2003		
4.5	02.07.2003	18*18 m ³	wie 4.1, Zugabe von N und P, <i>Brunnenkurzschluss</i> Kolmation des Infiltrationsbrunnens
	11.08.2003		
4.6	13.08.2003	8*15 m ³	wie 4.1, ohne Substrat und Nährstoffe, Abströmen des kolmatierenden Wassers aus dem Förderbereich
	22.09.2003		
4.7	24.09.2003	12*20m ³	wie 4.1, Substrat hochdosiert Zugabe von N und P, Kolmationsversuch
	24.10.2003		
5	24.10.2003	< 1,5 m ³ je Beprobung	Nachbeobachtungen, ohne Dosierungen, Kamerabefahrung der Brunnen
	19.01.2005		

Nach der witterungsbedingten Unterbrechung wurde der Versuchsbetrieb nach der Frostperiode 2002/2003 ab 24.03.2003 mit der Versuchsphase 4 wieder aufgenommen. Entsprechend der durchgeführten Modellierungen, die an die Beobachtungen 2002 angepasst worden sind, konnte das Infiltrationsregime optimiert werden. Es wurden die Infiltrationsphasen auf periodische Zyklen von 8h/d bis 3*4h pro Woche umgestellt. Die Substratdosis wurde dem am B9/3 gemessenen überschüssigen DOC (= unverbrauchtes Substrat) angepasst. Der Versuch gliederte sich in die Versuche 4.1 bis 4.7 (Oktober 2003).

Die Nachbeprobungen wurden nach Abschluss der Projektlaufzeit bis Januar 2005 am B9 und bis 7.12.2004 am Brunnen weitergeführt.

4.5.2 Analytik

Im Versuchsbetrieb wurden folgende Messstellen beprobt:

- Umwälzwasser (Br) bei Infiltrationsbetrieb
- Messstellen B9/1 bis B9/7

Nur zur Erfassung der Kurzschlussströmung zwischen Infiltrations- und Förderbrunnen wurde das Umwälzwasser im Abstand von 4 bis 6 Stunden beprobt.

Die Beprobungen zur Messung des Sanierungseffektes erfolgten während und nach der Infiltration 3 mal wöchentlich (Mo, Mi, Fr). Nach Abklingen der Reaktion wurde nur noch 2 bis 1 mal wöchentlich beprobt.

Diese Routineuntersuchungen umfassten vor allem die Parameter zur Berechnung des Neutralisationspotenzials:

-
- Temp, pH, RedOx, vor Ort
 - $K_{S4,3}$, DOC, TIC (\approx DIC), TN im Labor
 - Fe(II), Cl, Sulfid-S, SO_4 im Labor mit Küvettestests
 - Fe, Mn, Al mittels AAS
 - PO_4 , NH_4 nach der Dosierung von Nährstoffen. Dazu mussten die eingesetzten Methoden auf die hohen Eisenkonzentrationen eingestellt werden.

Von den Grundwassermessstellen wurden nur diejenigen mit deutlichen Hinweisen auf Sanierungsreaktionen (Br, B9/2 B9/3 B9/4) regelmäßig auf Sulfidschwefel und Fe, Mn, Al (AAS) untersucht. Da die Ergebnisse der Sulfatuntersuchungen infolge des Tiefengradienten und der Zulaufschwankungen wenig Aussagen zum Reaktionsablauf brachten, wurden diese Messungen nicht regelmäßig durchgeführt.

Die vor Ort mit Phenanthrolin konservierten und photometrisch gemessenen Eisen(II)-proben ergaben gelegentlich höhere Werte als die atomabsorptionsspektrometrisch bestimmten. Das kann durch nicht bemerkte Eintrübungen mit Eisensulfid in der photometrisch bestimmten Probe hervorgerufen worden sein. In diesen Fällen wurde Eisen(II) durch Eisen-Gesamt begrenzt.

Darüber hinaus wurden mehrfach vollständige Analysenreihen (An-, Kationen) sowie Spezialuntersuchungen (s. Pkt.6) durchgeführt. B5 diente als Referenzmessstelle.

Die verwendeten Analyseverfahren sind in Anlage 5 zusammengestellt.

4.5.3 Begleitende Laboruntersuchungen zur Erkundung der Verfahrensentwicklung

Die Versuche können entsprechend ihrer Zielstellung und ihrer Ergebnisse drei Arbeitskomplexen zugeordnet werden:

- E = Arbeitskomplex Erkundung
- V = Arbeitskomplex Verfahrensentwicklung
- G = Arbeitskomplex Reststoffe und Genehmigungsfähigkeit

Eine Zusammenstellung der Versuche enthält Tab. 4-6.

Tab. 4-6: Fluidzirkulations- und Technikumsversuche

Versuch	von	bis	Beschreibung	E	V	G
BM100	16.10.2000	03.11.2000	REV-Fluidzirkulationsanlage als Testfilter mit			G
BM101	01.11.2000	19.03.2001	Schwarzlauge und Ablauf Anaerobreaktor (Methanolsubstrat) s. SCHÖPKE et al. (2002a)			G
BM102	18.07.2001	04.09.2001	Langzeitzehrungsversuch in der BSB-Apparatur als Testfilteranalogon			G
BM103	06.09.2001	24.04.2003	Technikumsfilterversuch, RL111, Methanol		V	G
BM103a	24.04.2003	29.9.203	Technikumsfilterversuch, RL111, Molke		V	G
BM104	28.09.2001	∞	Sickersäulenversuch, K=13,2...14 m u.G., N= 1,1 ... 2 m u.G.	E		
BM105	05.10.2001	10.10.2001	Kontinuierliche Elution von Materialien der Bohrung B10	E		
BULL04	19.09.2002	04.10.2002	Laugetitration in Gipssättigung mit Materialien des B9, Vorversuch	E	V	
BM106	03.02.03	26.02.2003	Laugetitration in Gipssättigung mit Materialien des B9	E	V	
	über 190 Versuchstage		Säulenfilterversuche nach GFI (2003)		V	

Die analytisch orientierten Laborversuche (Adstests, BSB) wurden in BTUC (2003) diskutiert.

4.5.4 Begleitende Modellrechnungen der Reaktionen im Untergrund (Übersicht)

Die Berechnungen wurden mit dem geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC durchgeführt. Die Modellierungsgrundlagen enthält SCHÖPKE (2005). Programmtechnische Einzelheiten sind PARKHURST & APPELO (1999) zu entnehmen.

Folgende Modellierungskomplexe wurden zur Beschreibung der Prozesse in einer Stromröhre des Untergrundreaktors bearbeitet:

freak2 (3/2001): Modellierung der Sulfatreduktion im strömenden Grundwasser

freak3 (9/2002): Simulation des 2. Sanierungsversuches mit konstanten Reaktionsraten

freak4 (1/2003): Sulfatreduktion auf der Fließstrecke mit Reaktionskinetik und Anpassung der Oberflächenacidität aus Versuchsdaten (s.Pkt.6.2)

freak6 (10/2003): Versuchssimulation, Sulfatreduktion mit Reaktionskinetik, präzisierte Oberflächenacidität in zwei Varianten

Die Modellierungsergebnisse werden in Pkt. 7 im Zusammenhang mit den Ergebnissen des Sanierungsversuches diskutiert.

5 Ergebnisse des In-situ-Sanierungsversuches „Biochemische Sulfatreduktion“

5.1 Auswertung des Versuchsablaufs

5.1.1 Strömung und Verweilzeiten

5.1.1.1 Strömung der infiltrierten *Wasserwolken*

Die aus den Wasserständen (Tab. 5-1) konstruierten Strömungsfelder (Abb. 5-1) der Versuchsanlage wurden dargestellt. Die Wasserstände der Brunnen wurden dabei zunächst jeder Tiefenschicht zugeordnet. Dadurch entsteht ab der mittleren Schicht ein widersprüchliches Strömungsfeld. Die Zuordnung der Brunnenwasserstände zur unteren Schicht war nicht mehr sinnvoll.

Tab. 5-1: Wasserstände zur Konstruktion des Strömungsfeldes nach Daten vom 22.04.2002

Pegel	HW	RW	H	R	mNN1	mNN2	mNN3
B5	5706242,161	5432853,634	42,161	53,634	99,28	99,47	100,18
Br. 1	5706248,083	5432860,175	48,083	60,175	99,25	99,25	99,25
Br. 2	5706249,098	5432867,125	49,098	67,125	99,27	99,27	99,27
B9	5706262,591	5432860,603	62,591	60,603	99,12	99,07	99,08

Daraus ergeben sich die in Abb. 5-1 dargestellten Strömungsfelder für die infiltrierten *Wasserwolken*.

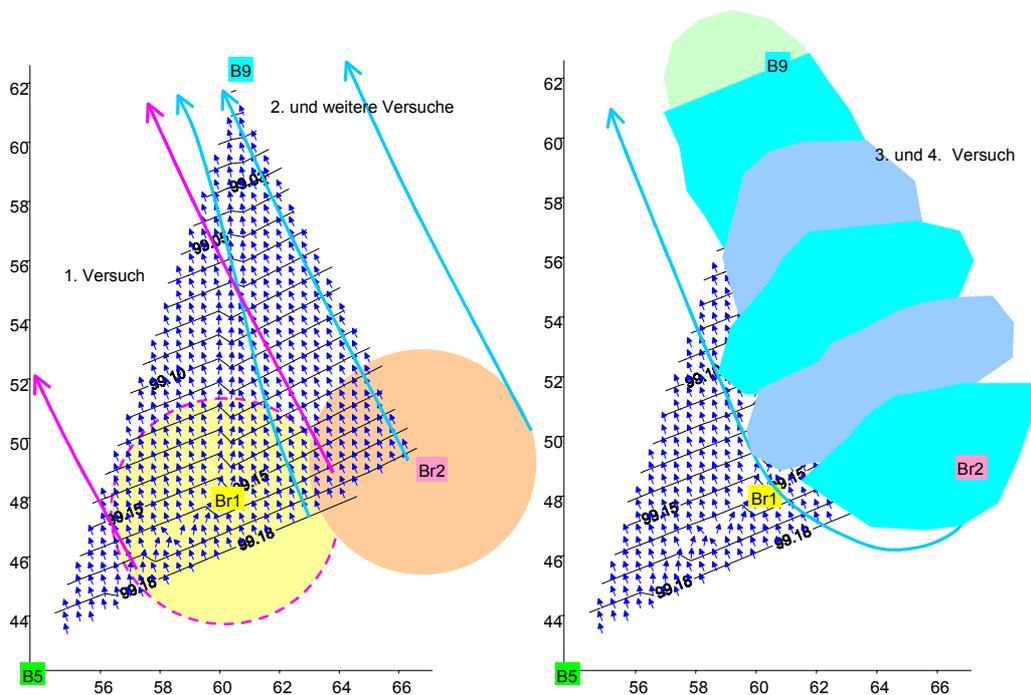


Abb. 5-1: Berechnete Strömungsfelder der Versuchsphasen 1 und 2 (links) sowie 3 und 5 (rechts) und deren erzeugte Infiltratwolken

Die Rekonstruktion der Strömungsfelder bestätigte nachträglich, dass die infiltrierten Wasserwolken in der 1. Versuchsphase am B9 vorbeiströmen mussten. Der Einbau der

Förderpumpe erfolgte aus technischen und terminlichen Gründen ohne die Detailkenntnis der Wasserstände in Tab. 5-1.

5.1.1.2 Fließzeiten in der Versuchsphase 2

Der Chloridtracer wurde in den Versuchen 1-3 als Natriumchlorid und ab Versuch 4 als Ammoniumchlorid zugegeben. Die eingezeichnete Dosierkonzentration wurde allerdings nur zeitweise eingeleitet.

Nach den Kalkulationen zur Erarbeitung des Versuchsprogramms wurde der *Kurzschluss* zwischen Förder- und Infiltrationsbrunnen ab der 17. Betriebsstunde erwartet. pH, elektrische Leitfähigkeit und Eisen(II)konzentration veränderten sich während des Umwälzbetriebes nur unwesentlich. Das Fördern von Infiltrat wird am Beispiel des Durchbruches eines Chloridtracers während der 2. Versuchsphase beschrieben (Abb. 5-2).

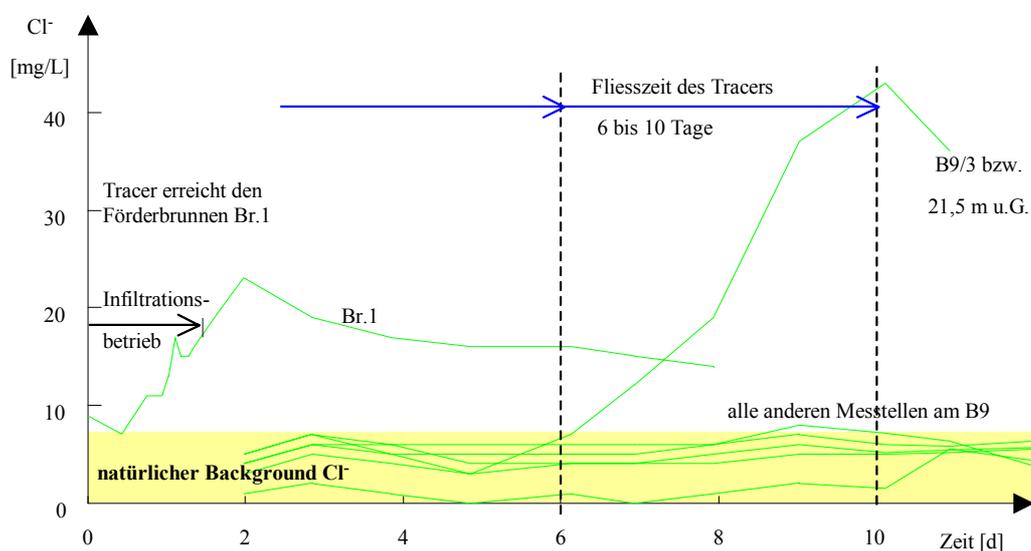


Abb. 5-2: Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messstellen der Versuchsanlage während der ersten Beobachtungstage in der Versuchsphase 2.

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 und bis etwa 200 h nach Versuchsbeginn verfolgt.

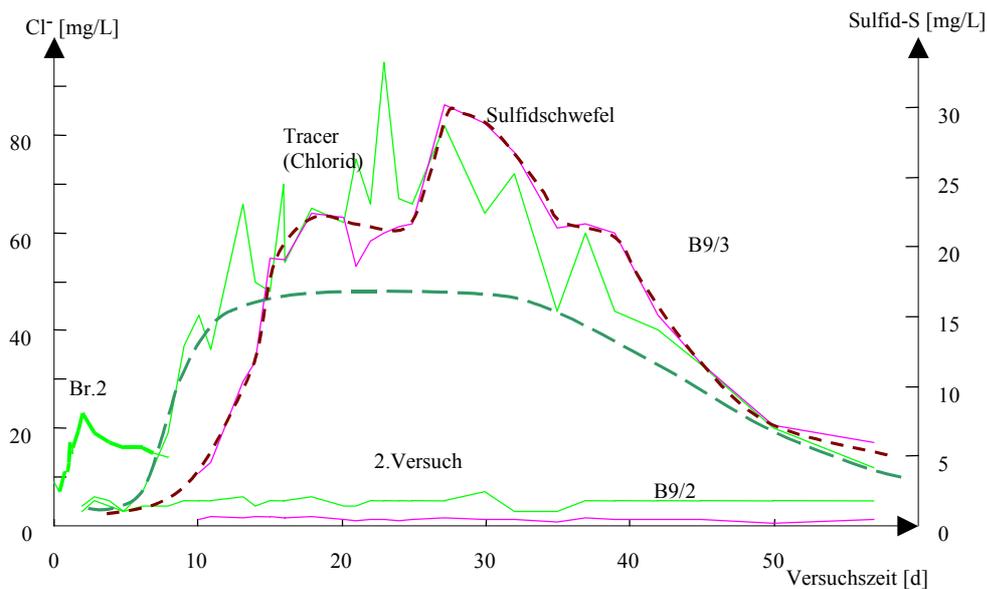


Abb. 5-3: Gemessene Chlorid- und Sulfidschwefelkonzentrationen und geglättete Durchbruchskurven.

Der zugegebene Chloridtracer konnte im Versuch 2 zunächst nur in einer Schicht B9/3 in 21,5 m u.G. nachgewiesen werden. Der erste Tracer (Chlorid) erschien nach etwa 6 bis 10 Tagen (Abb. 5-2). Der Anstieg von Sulfid, zwei Tage später, signalisierte das Einsetzen der Sulfatreduktion. Das nichtumgesetzte Substrat erschien nach 7 bis 14 Tagen (Maximum nach 10 Tagen) in der gleichen Schicht. Dabei kam es maximal zu einer Erhöhung um 20 mg/L DOC über die Backgroundkonzentration. Die späteren hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen führten zu Mehrbefunden an Chlorid, die zuerst rechnerisch korrigiert wurden und später durch entsprechende Vorbehandlung der Probe (Voroxidation mit H_2O_2) ausgeschlossen werden konnten.

5.1.1.3 Fließzeiten ab der Versuchsphase 4

Ab der Versuchsphase 4 wurde ausschließlich Ammoniumchlorid als Tracer und gleichzeitiger Nährstoff eingesetzt (Abb. 5-4).

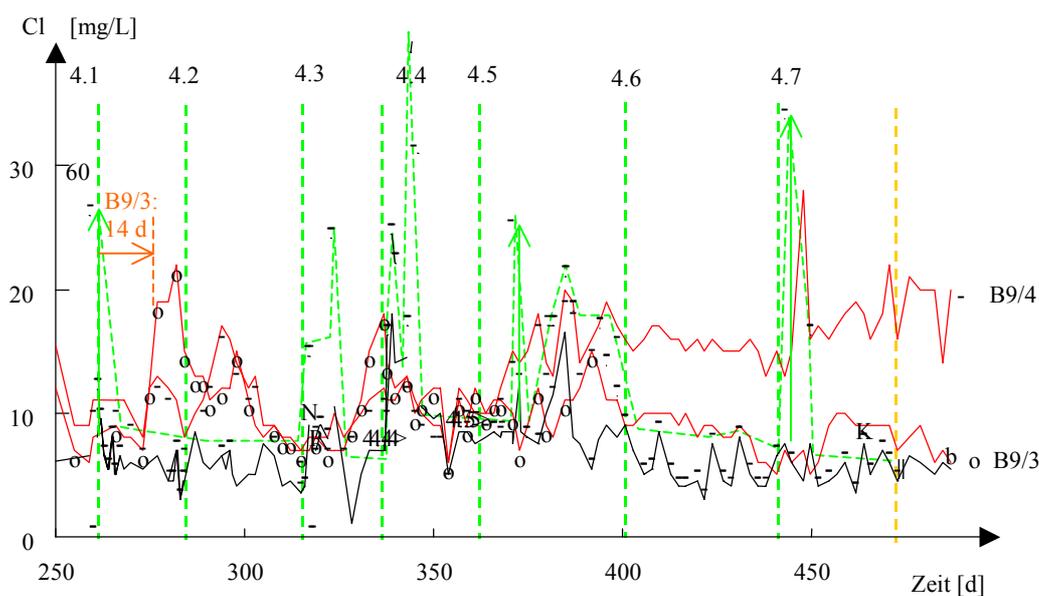


Abb. 5-4: Chloridkonzentrationen der Versuchsphase 4 im Förder- und Infiltrationsbrunnen (doppelt überhöht), sowie an den Messstellen B9/3 und B9/4

Die erste Chloriderhöhung wurde nach 11 Tagen am B9/3 und andeutungsweise am B9/4 registriert (Abb. 5-5). Die diskontinuierlichen Dosierungen ließen die Chloridkonzentrationen schwanken.

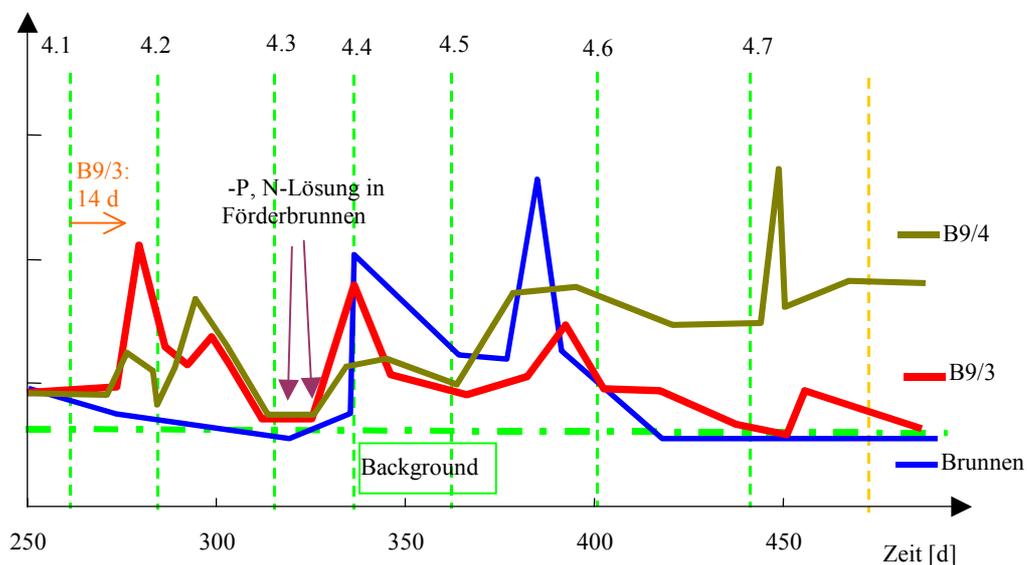


Abb. 5-5: Idealisierte Konzentrationsverläufe von Chlorid im Förderbrunnen, B9/4 und B9/3

Ab Versuch 4.4 erscheint auch Chlorid im Förderbrunnen. Beim Versuch 4.3 floss durch ein defektes Rückschlagventil Nährstofflösung (P: 315d und N: 323d) in den Förderbrunnen. Anschließend wurden sie beim Infiltrationsbetrieb wieder in die Fließstrecke dosiert. Im brunnennahen Raum des Förderbrunnens wurden dadurch Sanie-

rungsreaktionen ausgelöst. Die zwischen 340 und 400 Tagen gemessenen erhöhten Chloridkonzentration im umgewälzten Grundwasser sind dennoch als *Kurzschluss* zu interpretieren. Erst mit dem Versuch 4.6 strömte das teilreagierte Wasser zwischen den Brunnen ab.

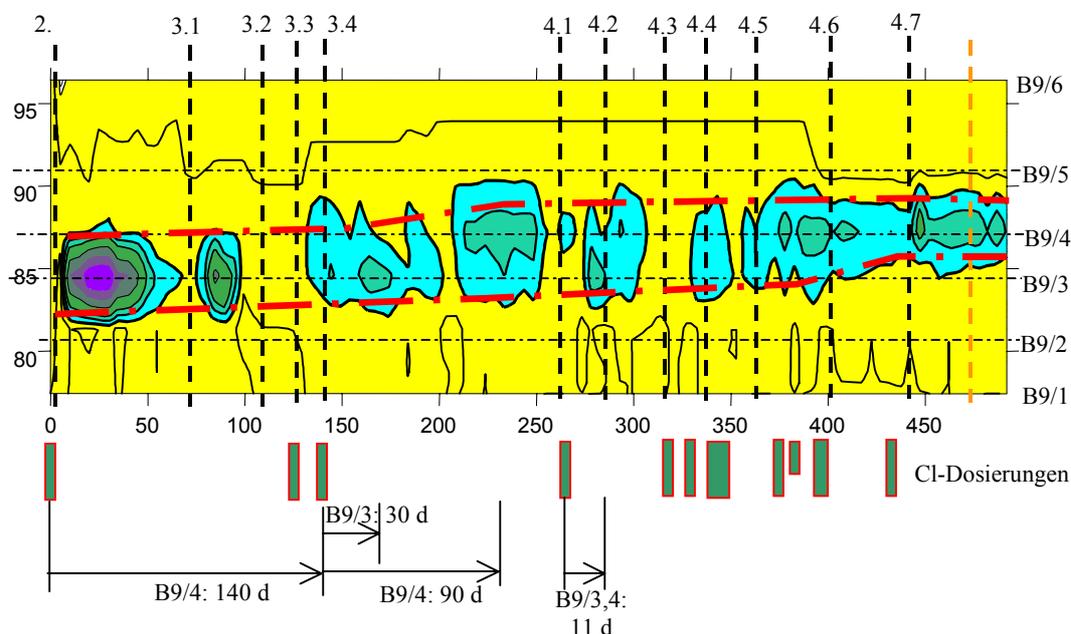


Abb. 5-6: Entwicklung der Chloridtracerkonzentration am B9. Die eindeutige Erhöhung über den Background (< 10mg/L gelb, bis 15mg/L blau, darüber grün) wurde hervorgehoben.

Wie die Isoliniendarstellung des Chlorids in Abb. 5-6 zeigt, verlagerte sich die mit Tracer angereicherte Stromröhre im Verlaufe von einem Jahr um ca. 3 m aufwärts, vom B9/3 zum B9/4. Die Strömungszeiten veränderten sich ebenfalls. Solange am B9/3 noch Infiltrat ankam, betrug die Fließzeit zwischen 11 und 30 Tagen. Das erste Signal erreicht B9/4 nach ca. 140 Tagen, um nach Verlagerung der Stromröhre etwa mit B9/3 (11 d) gleichzuziehen. Am Versuchsende scheint die Strömungszeit wieder zuzunehmen. Die häufigeren Nährstoffdosierungen (NH_4Cl) verschmelzen durch die hohe Dispersivität zu einem beinahe kontinuierlichen Signal, in dem die Einzelzugaben nicht mehr identifiziert werden können. Abb. 5-6 zeigt, dass ab August 2003 die Messstelle B9/3 nicht mehr von substratangereichertem Grundwasser angeströmt worden ist.

Bei den extrem langen Fließzeiten handelt es sich wahrscheinlich um Randbereiche der eingetragenen Wasserwolken, die auch nicht auf dem kürzesten Fließweg die jeweilige Messstelle erreichten.

5.1.1.4 Zusammenfassung der Fließzeiten

Tab. 5-2 enthält die ermittelten unterschiedliche Strömungsverhältnisse und Fließzeiten.

Tab. 5-2: Zusammenfassung der Fließzeiten. Abstandsgeschwindigkeiten sind nur für inerte Tracer angegeben.

Versuch (Rechnung)	Messstelle	Parameter	Strecke m	Fließzeit d	v_A m/d
Modell (Rg.30)	B9	Wasser	15	5,0 ... 7,1	2 ... 3
Modell (Rg.31)	B9		15	1,9 ... 2,2	7 ... 8
Modell	<i>Kurzschluss</i>		6	0,7 ..3	2 ... 9
2. und 3.1-3.3	B9/3	Cl	16	6 ... 10	1,6 ... 2,7
		DOC	16	7 ... 10 ... 14	
		Sulfid-S	16	8 ... 12	
	B9/4	Cl	16	140	0,11
	<i>Kurzschluss</i>	Cl	6	1 ... 2	3 ... 6
3.4	B9/3	Cl	16	30	0,53
	B9/4	Cl	16	90	0,18
4.1	B9/3	Cl	16	14	1,1
ab 4.2	B9/3 B9/4	Cl	16	11 ... 30	0,5 ... 1,5
Mittel	Stromröhre	Wasser			0,5 ... 3

Die kürzeren Fließzeiten der Versuchsphasen 2 und 3 können auch durch den Eintrag größerer Infiltratmengen verursacht worden sein, die auch in Richtung B9 gedrängt wurden.

Innerhalb der 500 Versuchstage strömte durch den idealisierten Reaktor nach Abb. 4-12 eine Wassermenge von etwa 3 750 bis 22 500 m³, davon wurden ca. 2 000 m³ umgewälzt. Die weitere Verteilung des Substrates erfolgte durch Dispersionsvorgänge, die durch den inhomogenen Aufbau des Grundwasserleiters und schwankende Wasserstände noch begünstigt wurden.

Für Bilanzrechnungen werden folgende repräsentativen Daten festgelegt:

- v_A = 1 m/d ($v_f=0,3$ m/d)
- Durchfluss = 15 m³/d

Damit wird eine einheitliche Betrachtungsweise eingeführt.

5.1.2 Grundwasserstände

Die Messeinrichtungen der Versuchsanlage hatten technische Probleme. Die unterste Drucksonde des B5 fiel bereits Ende 2002 aus. Im Februar 2003 wurden alle Messstellen an den Datenlogger der Brunnensonden angeschlossen. Ab Juni/2003 fielen die Wasserstände scheinbar bis unter das Seenniveau. Zuerst fiel diese Tendenz an der untersten Drucksonde des B9 auf. Die übrigen folgten langsam dieser Tendenz. Die Infiltrationseinrichtungen waren nur kurzzeitig betroffen. Die Ursache lag in der Stromversorgung des Datenloggers. Nach der Reparatur zeigten die verbliebenen Sonden des B5 und die der Infiltrationsanlage wieder plausible Werte an. Die Sonden am B9 zeigten teilweise weiterhin Wasserstände unter dem Seenniveau an und waren für hydraulische Auswertungen nicht mehr tauglich (Abb. 5-7).

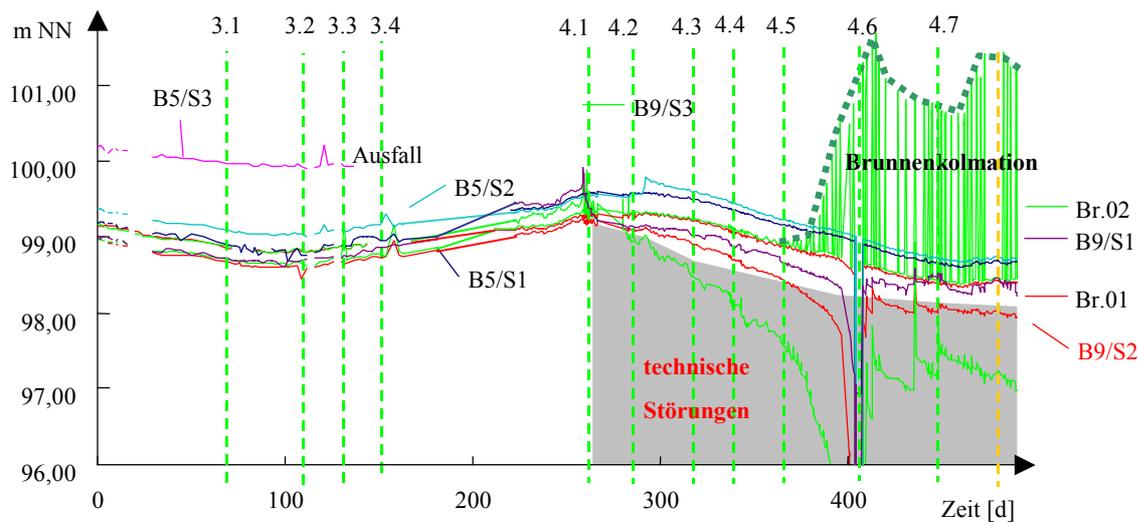


Abb. 5-7: Entwicklung der Wasserstände im Bereich der Versuchsanlage

Die von BTUC (2003) betrachteten jahresperiodischen Wasserstandsschwankungen sind auch in Abb. 5-7 zu erkennen. Die Schwankungsamplituden können nicht die veränderten beobachteten Strömungswege und Fließzeiten (s. Abb. 5-4) zum B9 erklären.

Die ab der Versuchsphase 4.5 am Infiltrationsbrunnen während der Infiltration gemessenen erhöhten Wasserstände beruhen auf einer Kolmation des Brunnenfilters und werden in Pkt.5.6 diskutiert.

Eine Durchlässigkeitsminderung der Fließstrecke ist aus den Daten nicht zu erkennen.

5.2 Beschaffenheitsentwicklung

5.2.1 Einarbeitung während der Versuchsphasen 2 und 3

Während der Versuchsphase 2 zeichnete sich ein langsamer Anstieg der Eisen(II)konzentration im anströmenden Grundwasser ab, die die Interpretation der noch geringen Behandlungseffekte beeinträchtigte. 25 Tage nach der Infiltration erreichte die Eisen(II)konzentration an der Messstelle B9/3 ein Minimum und stieg danach wieder an. Das beobachtete Minimum wurde der Sanierungsreaktion zugeschrieben. Die einzelnen Parameter ergaben zusammengefasst im Neutralisationspotenzial eine maximale Entsäuerung um 2 bis 2,5 mmol/L.

Dabei leistete der Anstieg der Säurekapazität ($K_{S4,3}$) nur einen Beitrag von etwa 0,2 bis 0,4 mmol/L an der Erhöhung des Neutralisationspotenzials. Dieses stieg auf 0,4 mmol/L an und stabilisierte sich nach dem Wiederanstieg der Eisenkonzentration auf etwa 0,3 mmol/L.

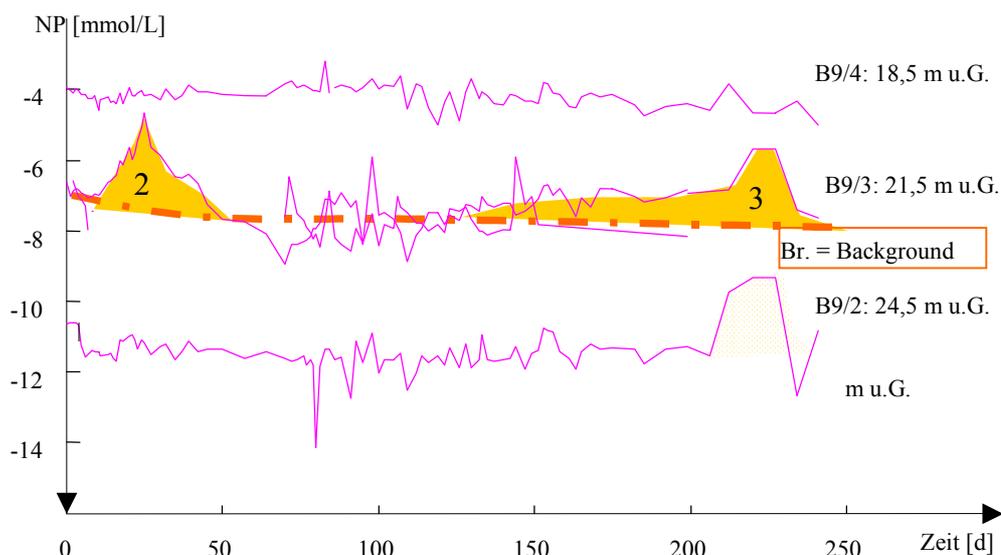


Abb. 5-8: Entwicklung des Neutralisationspotenzials während der Versuchsphasen 2 und 3 mit Kennzeichnung der Wirkung des Verfahrens

Der Nachweis von relativ geringen Wirkungen (s. Abb. 5-8) ergibt sich für die Schicht B9/3 (21,5 m u.G.) im Vergleich zur Trendlinie des Brunnens. In den benachbarten Schichten ließen sich keine Neutralisationswirkungen nachweisen.

Neben dem Nachweis von Schwefelwasserstoff (Sulfidschwefel s. Abb. 5-3) war das Einsetzen der Sanierungsreaktionen auch am Anstieg des pH-Wertes zu erkennen. Der pH-Wert in dieser Schicht stieg erst nach etwa 12 Tagen und blieb auch bis zum Beginn der 3. Versuchsphase in dieser Schicht erhöht. Das nicht umgesetzte Substrat erschien nach 7 bis 14 Tagen (Maximum nach 10 Tagen) in der gleichen Schicht B9/3. Dabei kam es maximal zu einer Erhöhung um 20 mg/L DOC über die Backgroundkonzentration. Die zudosierte Substratkonzentration wurde auf dem Fließweg bis zum B9/3 etwa halbiert. Der etwa zeitgleiche leichte Anstieg des DOC an den benachbarten Messstellen (B9/2, 24,5 m u.G. und B9/3, 18,5 m u.G.) war nicht signifikant von den Backgroundschwankungen zu unterscheiden.

Die Erhöhung des pH-Wertes erfolgte während des gesamten Versuchszeitraumes beinahe kontinuierlich, die Hydrogencarbonatkonzentration blieb auf dem erhöhten Niveau. Das negative Neutralisationspotenzial beruhte im Wesentlichen auf dem gelösten Eisen(II).

Bis zur Unterbrechung der Versuche durch die Frostperiode konnte eher eine Verschlechterung der Sanierungswirkung und der Substratausnutzung festgestellt werden. Als Ursache wurde zunehmender Nährstoffmangel im Untergrundreaktor vermutet. Die Nährstoffzugaben in (zu) geringen Mengen zeigte während der Versuchsphasen 2 und 3 keine Erfolge.

5.2.2 Neutralisationswirkung während der gesamten Beobachtungszeit

Der optimale Sanierungseffekt wurde erst nach Projektende gemessen und näherte sich innerhalb von 1,5 Jahren nach dem Versuchsstart wieder dem Anfangszustand an. An der Veränderung des Neutralisationspotenzials lässt sich der Sanierungseffekt demonstrieren. Abb. 5-9 zeigt die Isoliniendarstellung des Neutralisationspotenzials über die Beobachtungszeit. Zunächst wurden relativ bescheidene Effekte (Pkt. 5.2.1) in der schnell durchflossenen Schicht des B9/3 nachgewiesen. Erst nach Nährstoffzugaben konnten in der langsamer durchflossenen Schicht B9/4 der Übergang von potenziell saurem Wasser zu pufferndem Wasser beobachtet werden. Die Nährstoffzugabezeitpunkte sind unter dem oberen Diagramm von Abb. 5-9 dargestellt. Die Sanierungseffekte wurden als vertikale Pfeile für kurze Wirkungszeiten und als horizontaler Pfeil für dauerhaftere Neutralisationen markiert.

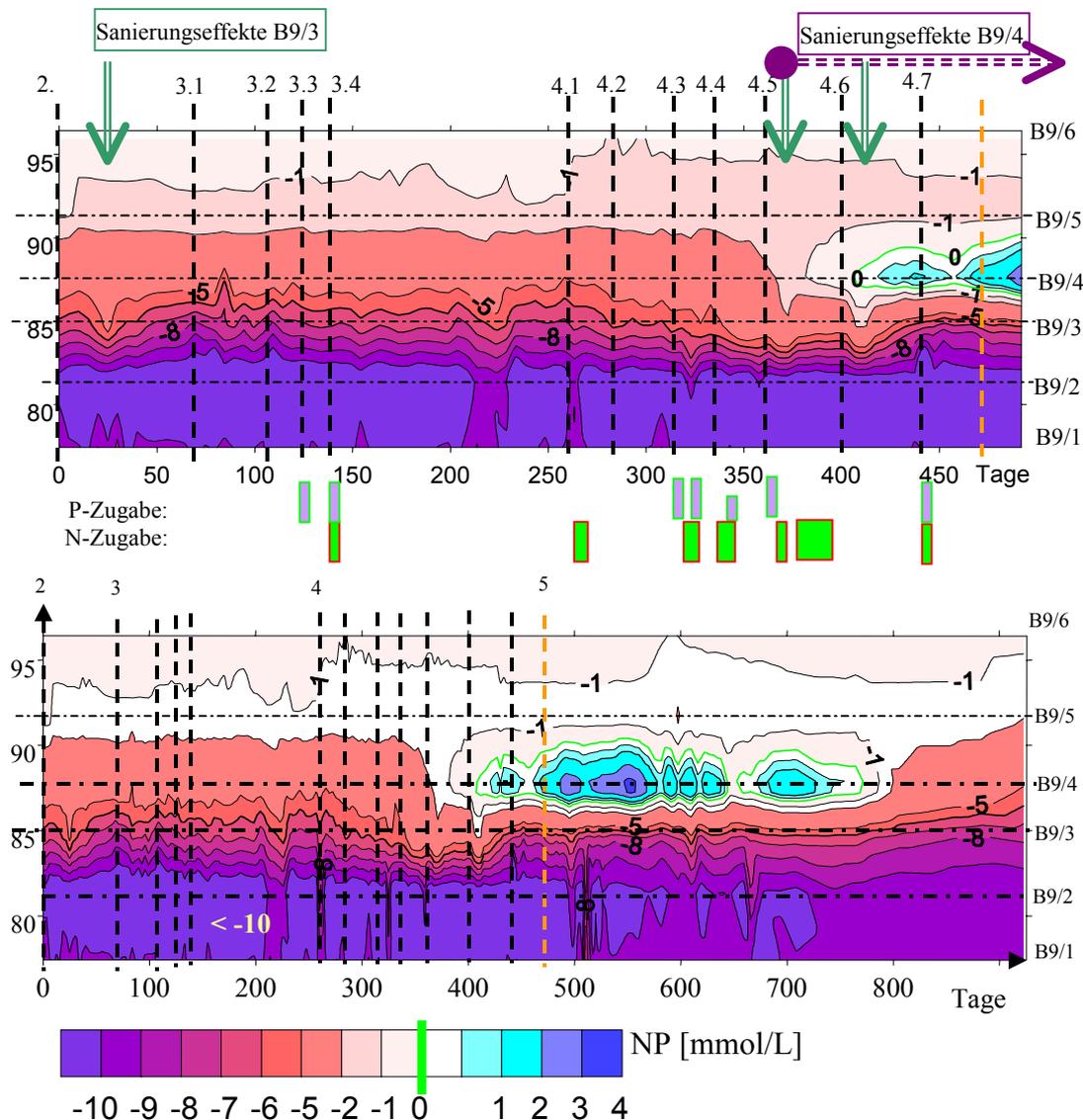


Abb. 5-9: Entwicklung des Neutralisationspotenzials am B9 während der Versuchsphasen 2 bis 4 (oben) und der Gesamtbeobachtungszeit (unten).

Die vier Messstellen (Br., B9/4, B9/3 und B9/2) sind in unterschiedlichem Maße durch die Infiltration von Substrat betroffen. Abb. 5-10 zeigt deren Neutralisationspotenziale bezüglich ihres Anfangszustandes während der gesamten Beobachtungszeit.

In der Schicht unter dem Infiltrationshorizont (B9/2) wurde nach dem Beginn des Versuches Schwefelwasserstoff ohne merkliche Veränderung der übrigen Parameter nachgewiesen. Durch die Kurzschlussströmung zwischen Infiltrations- und Förderbrunnen zeigten sich bereits Sanierungseffekte im Infiltrationswasser (Br.). Die am B9/3 bestimmte Neutralisationswirkung deckte sich zeitweise mit der des Infiltrationswassers (Br.).

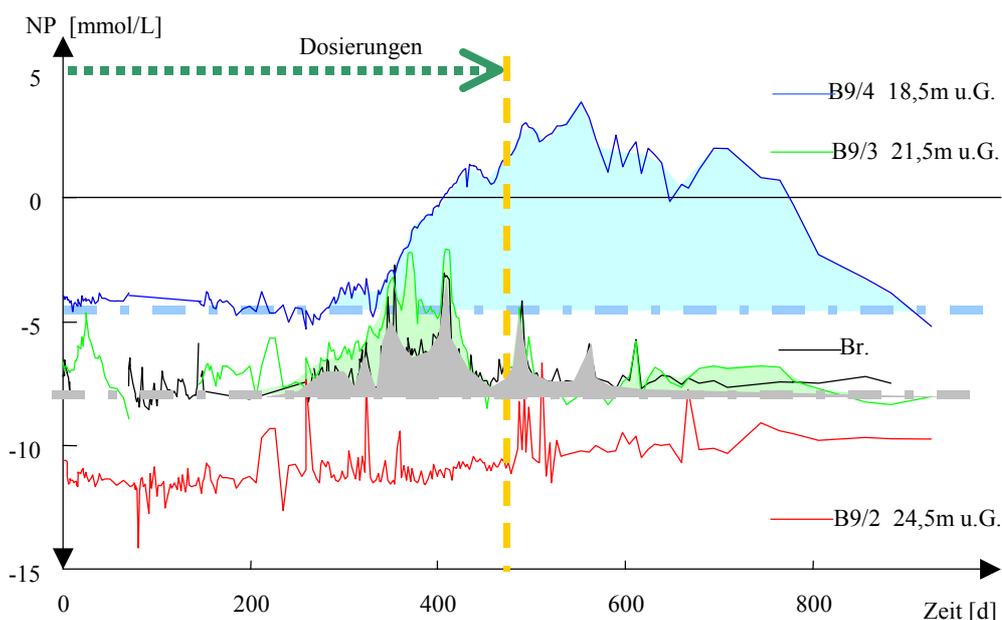


Abb. 5-10: Entwicklung des Neutralisationspotenzials an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen. Die Neutralisierungswirkungen sind farbig unterlegt.

Durch die längere Fließzeit bis zum B9/4 stand mehr Reaktionszeit zur Verfügung und der gemessene Effekt ließ sich entsprechend länger beobachten.

Tab. 5-3: Repräsentative Wasserbeschaffenheiten im Grundwasserzustrom und das behandelte Wasser an den angegebenen Versuchstagen (B9/4)

Parameter	B9/4, Versuchstage:		476-485	527-560	660-694
		Grundwasserzustrom			
pH		4,3	5,8	6,2	5,8
KS4,3	mmol/L	0,03	2,0	3,2	1,4
Fe	mg/L	180	1,0	1,6	10,0
SO4	mg/L	1600	648	772	800
Sulfid-S	mg/L	0	78	26	4
DOC	mg/L	8	13,3	12,1	9,8
NP	mmol/L	-7,3	2,0	3,2	1,0

In Folge der Sanierungsreaktion stieg auch der pH-Wert. Dessen Anstieg wurde durch die puffernde Wirkung der Feststoffmatrix verzögert (Abb. 5-11).

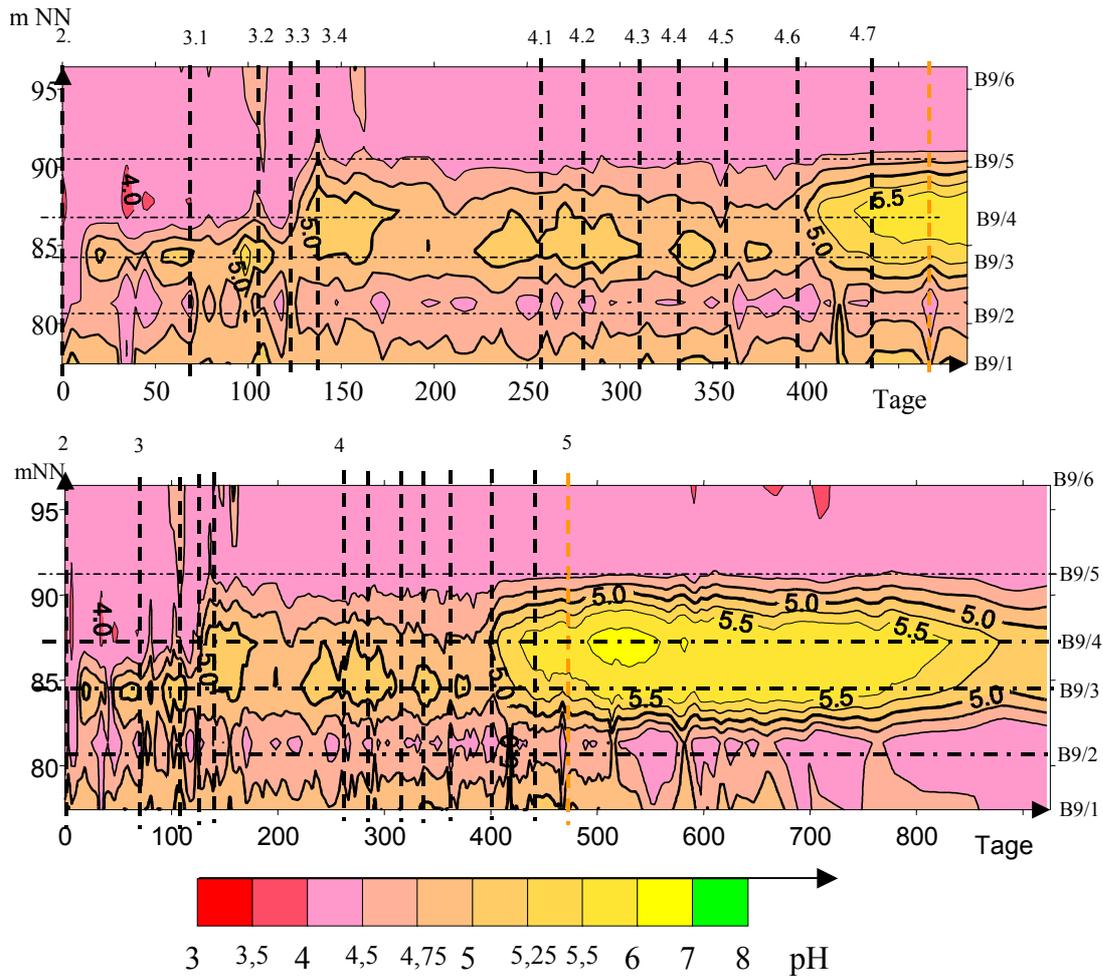


Abb. 5-11: Entwicklung des pH-Wertes am B9 während der Versuchsphasen 2 bis 4 (oben) und der Gesamtbeobachtungszeit (unten: Phasen 1 bis 5).

Obwohl am B9/3 der Neutralisationseffekt relativ kurz andauerte, näherte sich der pH-Wert wie am B9/4 erst nach 900 Versuchstagen wieder dem Ursprungswert. Der pH-Effekt zeigte insgesamt eine größere Trägheit als die Sulfatreduktion.

Die pH-Erhöhung im Grundwasser hatte eine positive Rückkopplung auf den Sanierungseffekt (Abb. 5-11). Der pH-Wert am B9/3 sank etwa genauso langsam wieder auf den Anfangswert ab wie am B9/4. Diese *Trägheit* lässt sich über die puffernde Wirkung der Feststoffmatrix erklären.

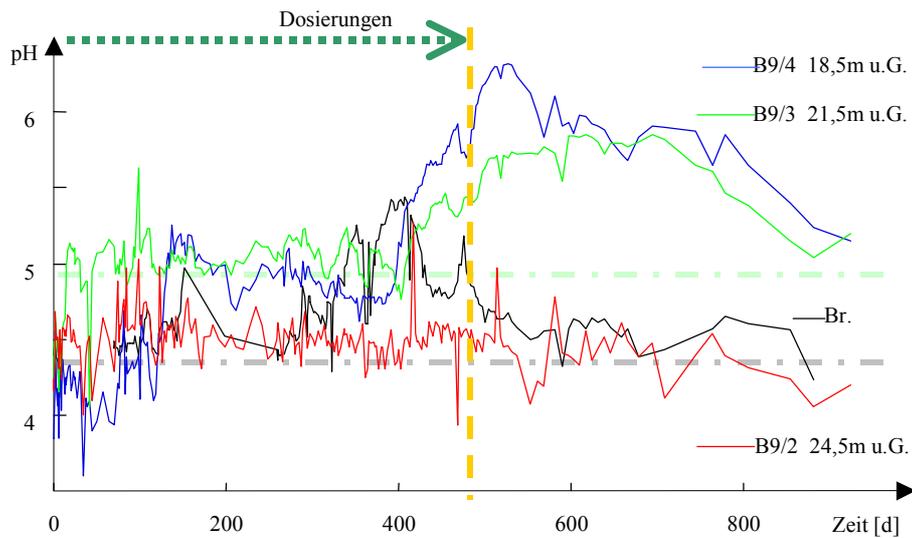


Abb. 5-12: Entwicklung des pH-Wertes an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen.

5.2.3 Sulfatreduktion während der gesamten Beobachtungszeit

Wegen der hohen Anfangssulfatkonzentration waren relativ geringe Sanierungseffekte durch Analysenfehler und Konzentrationsschwankungen nur schwer als Änderungen der Sulfatkonzentration zu erkennen. Durch die Reduktion des Sulfates und Fällung als Eisensulfid sinkt der Gesamtsalzgehalt und damit auch die elektrische Leitfähigkeit. Da Sulfat als Hauptanion die elektrische Leitfähigkeit wesentlich mitbestimmt, lässt sich die Sulfatreduktion zuverlässiger über die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit indizieren.

Mit dem Einsetzen der Sanierungsreaktion nahm die Leitfähigkeit ab (Abb. 5-13). Am B9/4 folgte auf das Absinken der Leitfähigkeit nach ca. 450 Versuchstagen ein vorübergehender Anstieg.

Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die Zulaufkonzentration der zum B9/4 führenden Stromröhre Mischwasser der Infiltration erhielt. Wegen der längeren Fließzeit erschien es zeitlich stark verzögert. Anschließend sank die Leitfähigkeit infolge der verstärkten Eisensulfidfällung.

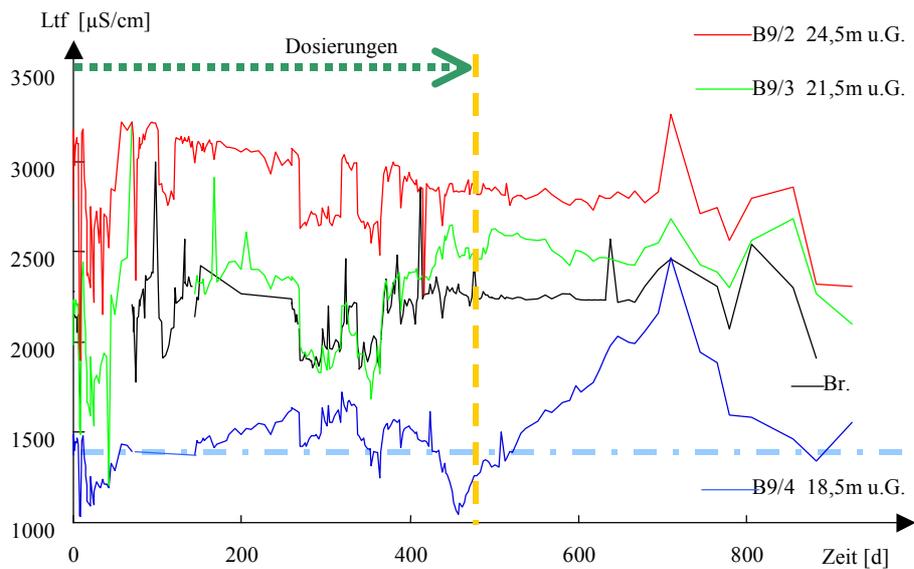


Abb. 5-13: Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen.

Am B9/3 ließ sich der Mischeffekt wegen des geringen Leitfähigkeitsunterschiedes zum geförderten Wasser nicht nachweisen. Dafür lässt sich nach Abklingen des Sanierungseffektes am B9/4 der Übergang von Infiltrat zum in dieser Schicht strömenden Grundwasser an Hand der Leitfähigkeit nicht unterscheiden.

Auch das Auftreten von Schwefelwasserstoff zeigt das Ablaufen der Sanierungsreaktion an, wie in Abb. 5-14 ersichtlich.

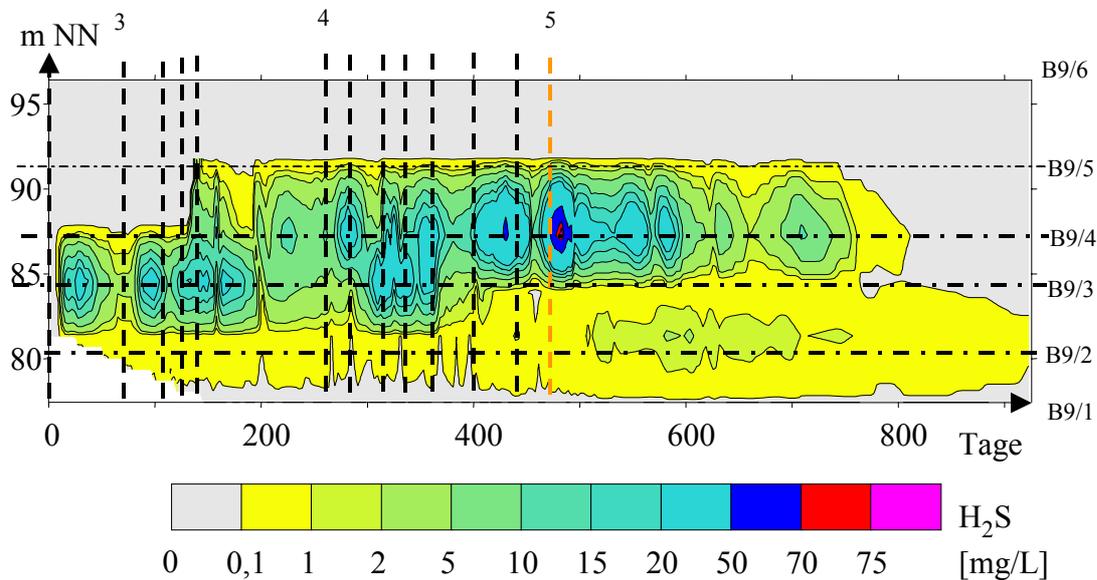


Abb. 5-14: Entwicklung der Sulfidschwefelkonzentration am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.

Im schwach sauren Grundwasser koexistiert Schwefelwasserstoff in nachweisbarer Konzentration mit gefällttem Eisensulfid. Wenn das gesamte gelöste Eisen(II) gefällt

worden ist, verbleibt Schwefelwasserstoff als Reaktionsprodukt im Grundwasser. Beide Effekte sind unerwünscht. Eisenmangelsituationen traten in der Schicht B9/4 nach 400 Versuchstagen auf (Abb. 5-15).

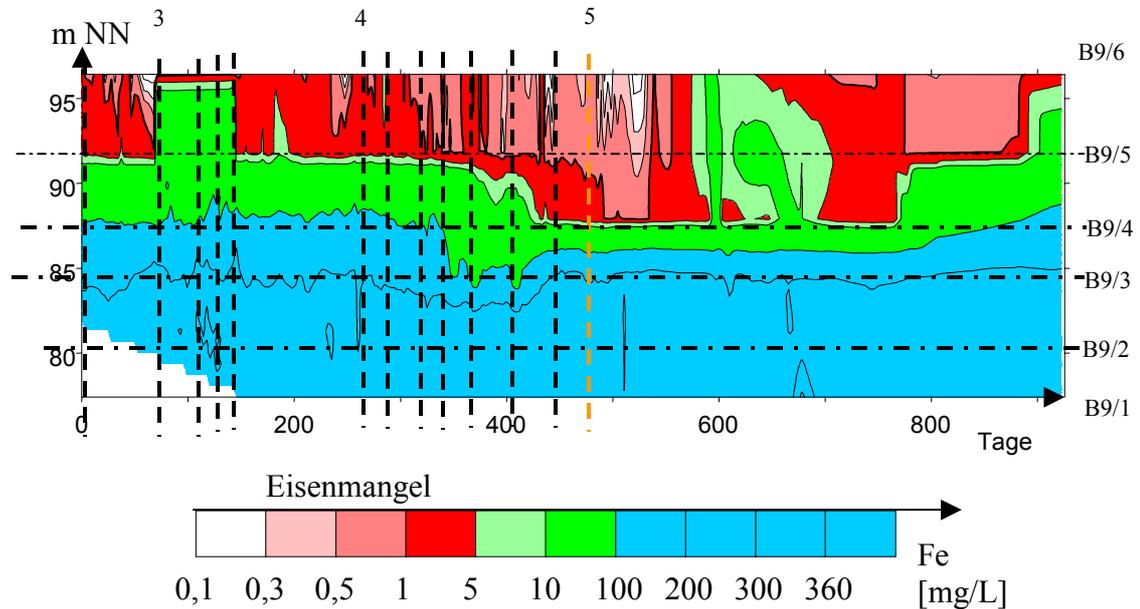


Abb. 5-15: Entwicklung der Eisenkonzentration am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit bezüglich Eisenmangelsituationen.

Die Eisenkonzentration im zuströmenden Grundwasser limitierte den Neutralisationseffekt. Die während des Versuchsbetriebes aufgetretenen zu hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen lassen sich im Sanierungsbetrieb durch Begrenzung der Substratdosierung vermeiden.

5.2.4 Restsubstrat und Reaktionsprodukte

Die Substratausnutzung war anfangs unvollständig. Nach der Infiltration in der Versuchsphase 3 wurden am B9/3 noch erhebliche nicht verwertete Methanolkonzentrationen nachgewiesen. Die Erhöhung des DOC konnte über LC-OCD-Untersuchungen auf Methanol zurückgeführt werden.

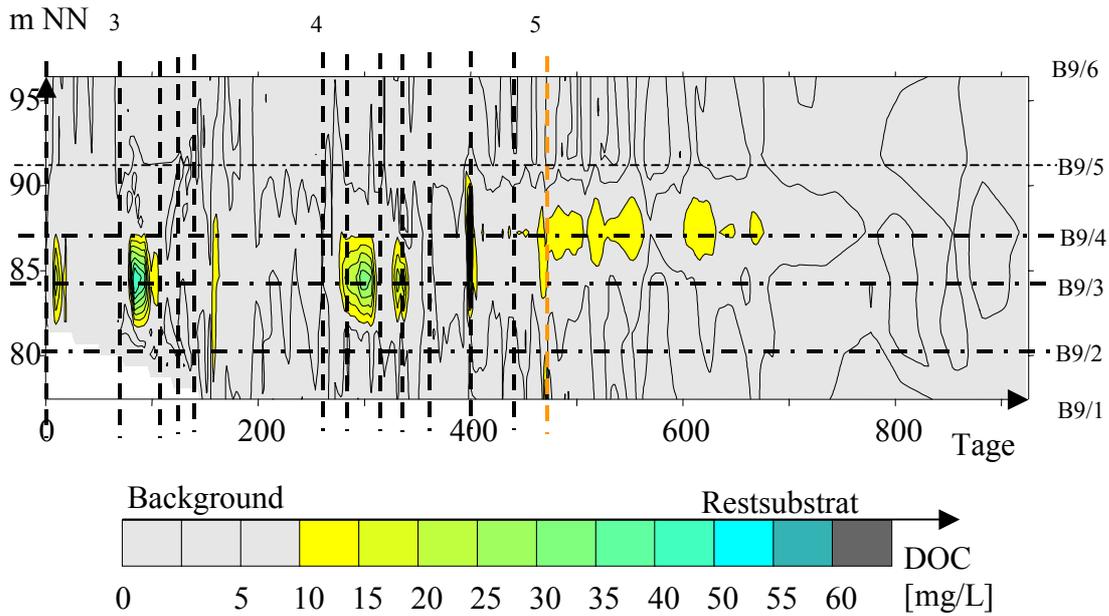


Abb. 5-16: Entwicklung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.

Die Substratverwertung verbesserte sich nach Nährstoffzugabe und längeren Fließzeiten mit der Verlagerung der Sanierungsreaktion in die Schicht von B9/4. In Abb. 5-16 ist die geringe Freisetzung UV-absorbierender organischer Stoffe (Huminstoffe) nicht eindeutig zu erkennen. Dieser Folgeeffekt wird in Pkt6.2.6 nachgewiesen und diskutiert.

In Folge des Substratumsatzes stieg die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC als Reaktionsprodukt an.

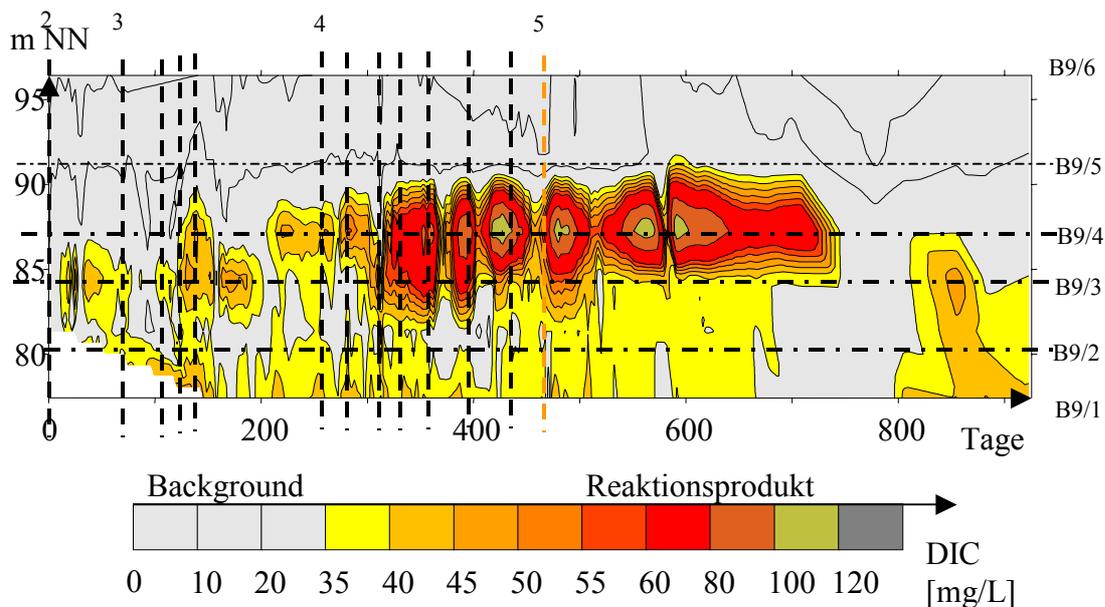


Abb. 5-17: Entwicklung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.

Der Background des DIC lag um 28 bis 30 mg/L (grauer Bereich in Abb. 5-17). Auch die Erhöhung des DIC lokalisiert die Sanierungsreaktionen.

5.3 Stoffbilanzen

5.3.1 Zulaufbilanzen

Die infiltrierten Wasser- Tracer- und Nährstoffmengen zeigt Abb. 5-18.

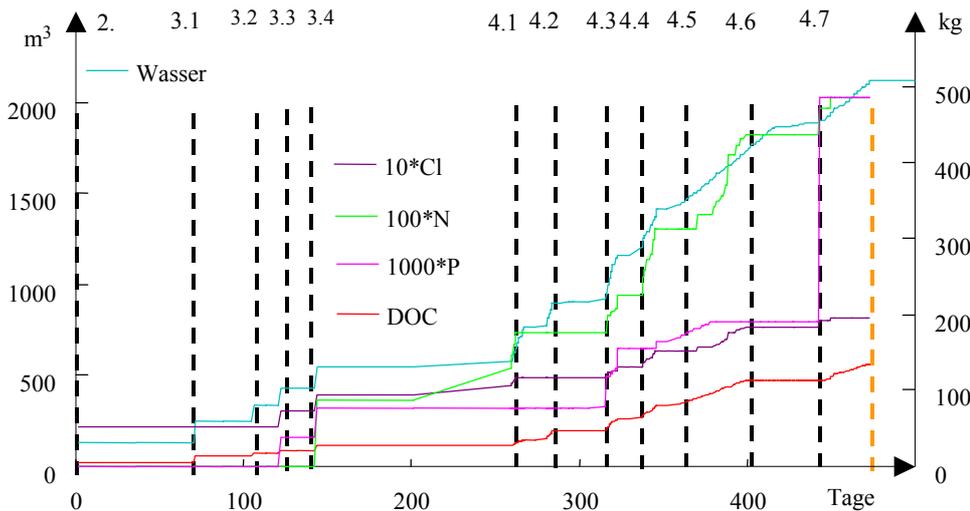


Abb. 5-18: Kumulierte Wasser- und Stoffeinträge nach dem 8.07.2002 (ab Versuchsphase 2, Details s. Anlage 1)

5.3.2 Bilanzierung der Sanierungseffekte im Untergrund

5.3.2.1 Bilanzverfahren

Die Bilanzierung ein- und ausgetragener Stoffe gestaltete sich unter den Bedingungen variierender Fließzeiten als schwierig. Deshalb wurde näherungsweise eine Integration der Konzentrationen über die Zeit vorgenommen und davon die Backgroundkonzentrationen subtrahiert.

Unter der Voraussetzung mittelfristig gleichmäßiger Grundwasserströmung sind die spezifischen (querschnittsbezogenen) Grundwasserstofffrachten zeitproportional.

$$\text{spez.Fracht} = \int_{t_0}^{t_1} (c(t) \cdot v_f) dt = v_f \cdot \int_{t_0}^{t_1} c(t) dt \quad (5-1)$$

Umgekehrt lässt sich über die für einen gegebenen Zeitraum bestimmte spezifische Fracht die zugehörige mittlere Konzentration ermitteln. Durch die Integration werden vor allem kurzperiodische Fluktuationen ausgeglichen (geglättet).

5.3.2.2 Neutralisationswirkung

Die Neutralisationswirkung lässt sich am Vergleich kumulierter Neutralisationspotenziale entsprechend Abb. 5-19 demonstrieren.

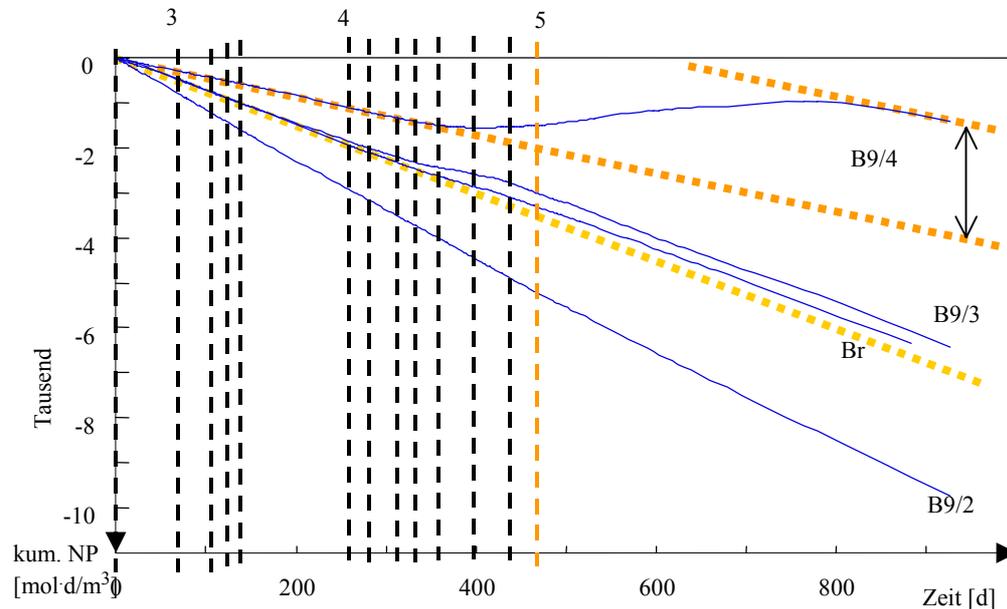


Abb. 5-19: Kumulierte Neutralisationspotenziale des Gesamtversuches

Die Wirkung am Brunnen und am B9/3 ist nur gering. Wenn man die Anfangskonzentration am B9/4 zum Vergleich heranzieht und die integrale Entsäuerung bis zum Erreichen der gleichen Konzentration misst, erhält man folgende mittlere Entsäuerungswirkung:

$$\Delta \text{NP} \approx \frac{-2500 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \text{d}}{400 \text{d}} = -6,25 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (5-2)$$

Da im Zustrom der Stromröhre zum B9/4 wahrscheinlich ein stärker saures Wasser vorlag, kann von einer höheren Entsäuerungsleistung ausgegangen werden. Am B9/2 ist keine Wirkung zu erkennen.

5.3.2.3 Zusammenhang von Sulfatreduktion und Neutralisation

Die Sulfatbilanz bzw. Leifähigkeitsbilanz zeigt den Sanierungseffekt wegen der hohen Gesamtbelastung weniger deutlich als Abb. 5-19 für das Neutralisationspotenzial. Die Sanierungseffekte können in der (-NP)-SO₄-Ebene analog Abb. 2-2 grafisch dargestellt werden. Abb. 5-20 enthält alle entsprechende Wertepaare, die während des Sanierungsversuches gemessen wurden. Die Anfangsbeschaffenheit ist für die einzelnen Messstellen in Kreisen eingetragen. Diese sind etwa entlang der Geraden PQ=0,6 aufgereiht, was bedeutet, dass etwa 70% der ursprünglich bei der Pyritoxidation entstandenen Protonen bereits auf dem Fließweg bis zum B9 abgepuffert worden sind. Im Unterschied zur Rohwasserinterpretation verschlechterte sich die Wasserbeschaffenheit ab 23 m u.G. abwärts (Trendvektor). Die meisten dargestellten Daten stammen aus der Versuchsphase 4.

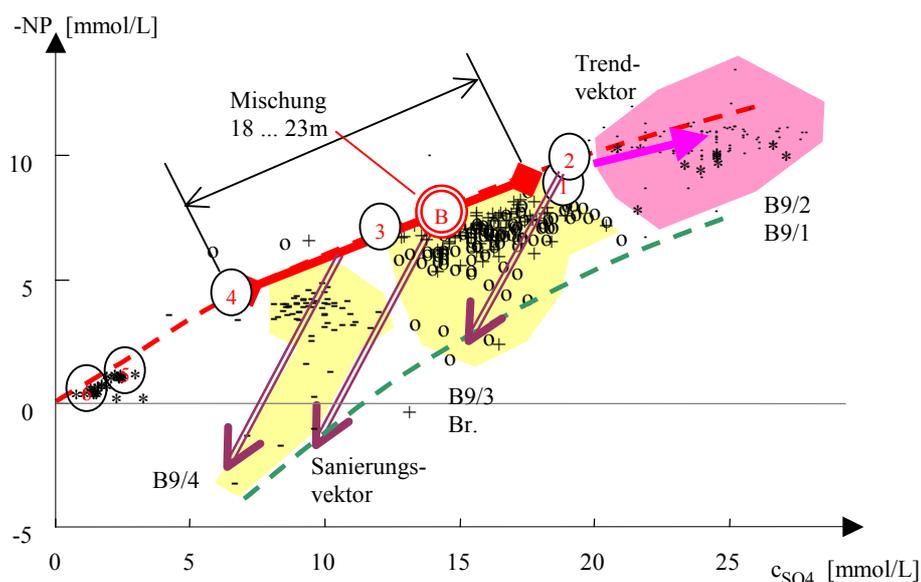


Abb. 5-20: Darstellung der Entwicklung von $-NP$ und Sulfat (Anfangszustände eingekreist, \bullet = B9/2, \circ = B9/3, $-$ = B9/4, $*$ = B9/1,5,6)

Die Sanierungsreaktion lässt sich als Umkehr der Pyritverwitterung als Sanierungsvektor darstellen, der die Reaktionsstöchiometrie berücksichtigt. Am Zulauf des Untergrundreaktors wurden durch das Umwälzen verschiedene Grundwasserschichten miteinander vermischt. Allerdings war das geförderte Brunnenwasser zeitweise bereits teilbehandelt. Auf dem Fließweg zum B9 mischte sich das infiltrierte Wasser durch Dispersionsvorgänge mit dem Wasser der umliegenden Schichten, so dass eine repräsentative Rohwasserbeschaffenheit nur mit dieser Unschärfe angegeben werden kann. Das jeweilige Zulaufwasser lag aber höchstwahrscheinlich auf der Verbindungslinie B9/4-B9/3-Br.-B9/2.

Der Sanierungsvektor endet bei der gemessenen Beschaffenheit. Durch Zurückverfolgen der Wirkungslinie des Sanierungsvektors erhält man am Schnittpunkt mit dieser Verbindungslinie grafisch das jeweilige Zulaufwasser. Damit ist der Reaktionsvektor bestimmt. Aus Abb. 5-20 lässt sich die Sulfatreduktionskomponente auf maximal 5 mmol/L angeben, d.h. 10 mmol/L Entsäuerungsleistung. Am häufigsten wurden allerdings Reaktionen um 1 bis 2 mmol/L aus Einarbeitung des Untergrundreaktors beobachtet.

Die am B9/4 gemessenen gepufferten Wasserbeschaffenheiten entsprechen einem Ausgangswasser, das etwa mit dem des B9/3 vergleichbar ist. Dieser maximale Umsatz trat bei relativ schneller Strömung des Grundwassers auf (ab Versuch 4.6). Bei einer Abstandsgeschwindigkeit von ≈ 2 m/d wurden für die Reaktion von 5 mmol/L 8 Tage benötigt, das entspricht einer Reaktionsgeschwindigkeit von $0,625 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{d}) = 230 \text{ mol}/(\text{m}^3\cdot\text{a})$ und ist vergleichbar mit den Daten von WAYBRANT et al. (2002) in Tab. 2-5.

5.3.2.4 Substratbilanzen

Abb. 5-21 zeigt die kumulierten DOC.

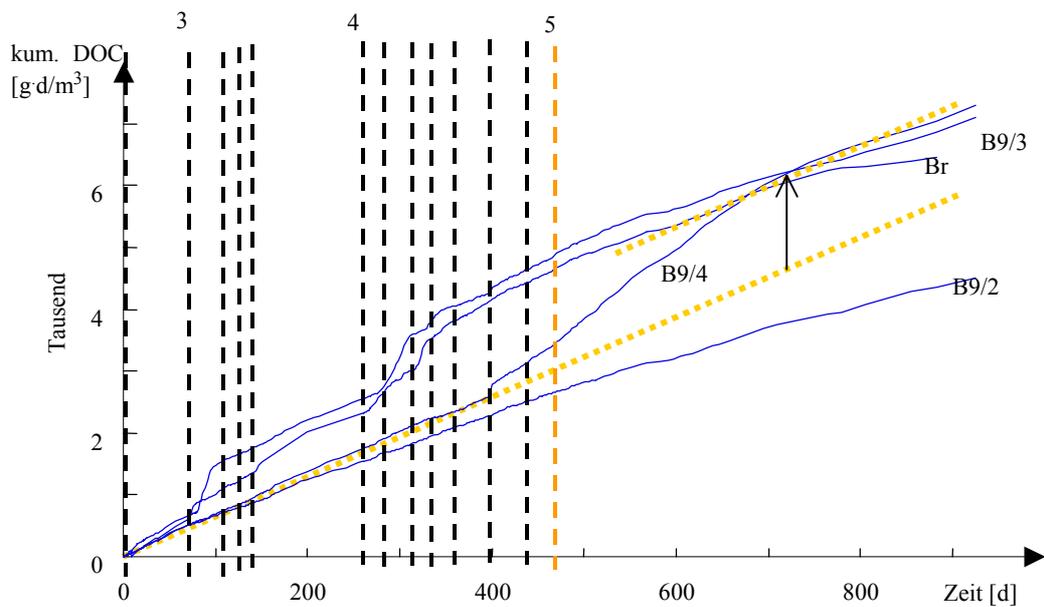


Abb. 5-21: Integrierte (kumulierte) DOC über den Gesamtversuch

An der Messstelle B9/2 steigt der kumulierte DOC linear an, d.h. die Konzentration bleibt auf dem Backgroundniveau. An B9/3 erkennt man mehrere Stufen, an denen Restsubstrat, bzw. deren Metabolite den DOC erhöhten. Am Brunnen zeigen sich nach fast jeder Dosierung kleine Stufen, die sich numerisch ausgewerten lassen. Diese Stufen liegen innerhalb der jeweiligen Versuchsphase.

Analog erhöhte sich der gelöste anorganische Kohlenstoff als Reaktionsprodukt (Abb. 5-22).

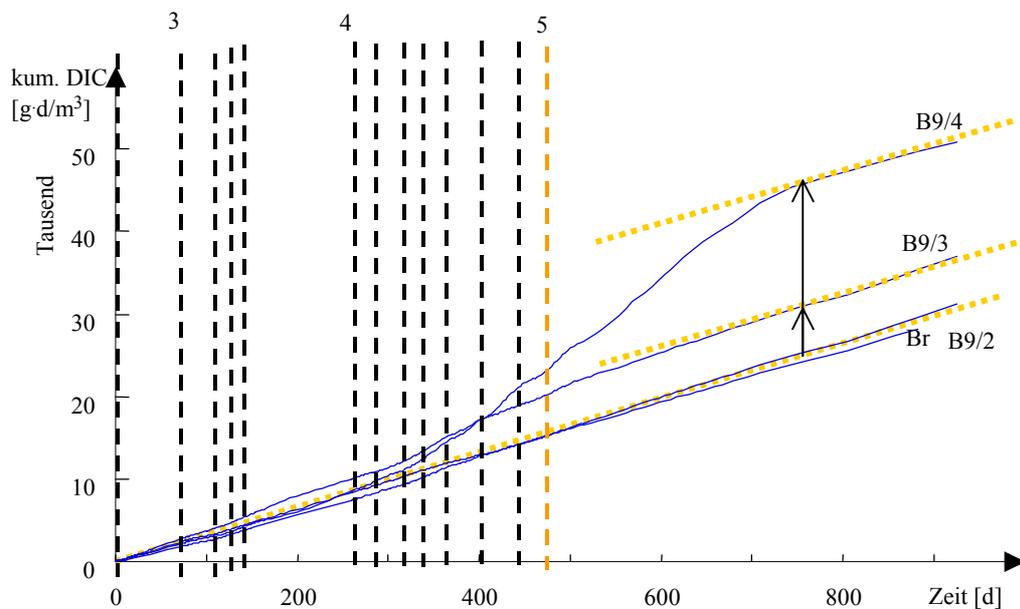


Abb. 5-22: Integrierte (kumulierte) DIC der beeinflussten Messstellen über den Gesamtversuch

Die Messstellen 9/1, 9/2, 9/5 und 9/6 zeigten keinen deutlichen Einfluss des Infiltrationsbetriebes und wurden nicht mit eingezeichnet.

Die im Grundwasser bestimmten DOC-Erhöhungen nahmen vor allem nach der Nährstoffzugabe auf der Fließstrecke zum B9 ab.

Die eingetragenen Wasserwolken vermischen sich auf dem Fließweg durch Dispersion mit dem umliegenden Grundwasser. Dadurch nimmt die Konzentration des eingetragenen Substrates zusätzlich ab. Die an den Messstellen beobachteten Konzentrationsmaxima kann man in erster Näherung dem noch unverdünnten Kernbereich einer infiltrierten Wasserwolke zuordnen. Durch den Vergleich mit der Eintragskonzentration lässt sich für die Versuchsphasen 2 und 3 der Substratabbau abschätzen (Tab. 5-4).

Tab. 5-4 Zugabekonzentration von Substrat und Maximum an den Messstellen. Die kursiven Werte sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Versuch	Methanol		DOC _{zu} mg/L	DOC _{max}			TIC _{max}		
	mg/L	mmol/L		Br.	B9/3	B9/4	Br.	B9/3	B9/4
2.	82	2,69	31	10	27,5	10	33	49	33
3.1	217	6,72	81	13	56		32	39	
3.2	113	3,54	43	8	6		41	45	
3.3	60	1,88	23	9	9		34	46	
3.4	76	2,38	29	19	8	10,5	37	47	46
4.1a	98	3,05	37	34	36		31	51	
4.1b	139	4,34	52	22			34		
4.2	221	6,9	83	23	28		49	67	
4.3	147	4,6	55	164 ¹⁾			43		
4.4	187	5,9	70	23			55		
4.5	273	8,5	102	14	34	11	51	75	98
4.6	0	0	0	11		76	43		126
4.7	249	7,8	93	11	14	15	37	53	90

¹⁾ Rückfluss von Substrat in den Förderbrunnen

Die Backgroundkonzentrationen werden wie folgt festgelegt:

$$\text{DOC} = 7 \text{ mg/L}$$

$$\text{TIC} = 30 \text{ mg/L}$$

Daraus lässt sich die Konzentration unverwerteten Substrates und die abgebaute Menge abschätzen. Bei niedrigen Abbauraten widersprechen sich beide Berechnungsmöglichkeiten am stärksten.

Tab. 5-5 Zugabekonzentration von Substrat und Maximum an den Messstellen.
Die kursiven Werte sind nicht eindeutig zuzuordnen.

Versuch	DOC _{zu}	ΔDOC		TIC _{max}			rel. Rest [%]		
	mg/L	Br.	B9/3	Br.	B9/3	B9/4	Br.	B9/3	B9/4
2.	31	28	10	3	19		96 ... 10	39... 22	
3.1	81	75	32		9		86 ... 7	89... 60	
3.2	43	42	44	11	15		74 ... 2	65 ... 0	
3.3	23	21	21	4	16		83 ... 9	30 ... 9	
3.4	29	17	29	7	17	16	76 ... 41	41 .. 0	
4.1a	37	10	7	1	21		97 ...73	42 ... 81	
4.1b	52	37		4			92 ... 29		
4.2	83	67	62	19	37		77 ... 18		
4.3	55			13					
4.4	70	54		15					
4.5	102	95	75	21	45	68	21 ... 7		
4.6	0			13		96			30
4.7	93	89	86	7	23	60	92 ... 4		

Bei unsicherer Zuordnung liefert die TIC-Erhöhung noch brauchbare Werte (Tab. 5-5).
Der Fließweg zum Förderbrunnen beträgt 6 m und der zum B9 16 m.

5.3.2.5 Nährstoffbilanzen

Stickstoff wurde gemeinsam mit dem DOC als Gesamt-N über den Versuchszeitraum bestimmt. Die Backgroundkonzentration schwankte vor allem in den oberen Grundwasserbereichen (Abb. 5-23).

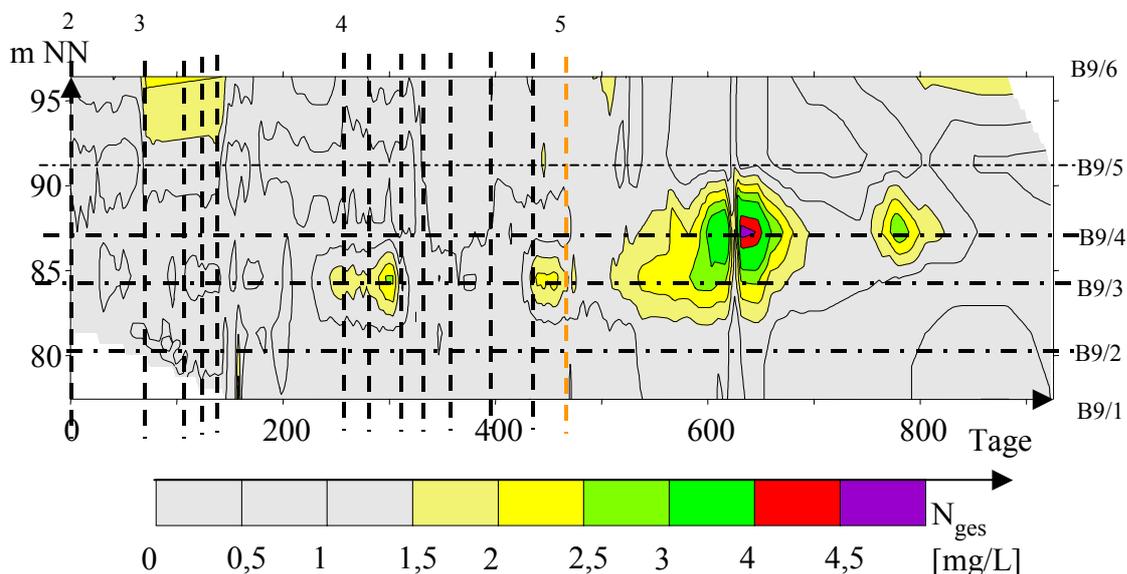


Abb. 5-23: Entwicklung der Gesamtstickstoffkonzentration (N_{ges}) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit

Während der Versuchsphasen 2 und 3 erreichte N_{ges} am B9/3 minimale Konzentrationen. Gleichzeitig konnten Sanierungseffekte nachgewiesen werden. Auch als im Be-

reich B9/4 erste Effekte auftraten, sank dort N_{ges} . Die zugegebenen Ammoniumdosen bis zu 15 mg/L (bzw. 50 mg/L in 8 m³ infolge einer Betriebsstörung) ließen sich im Konzentrationsverlauf von B9/3 und B9/4 nicht eindeutig zuordnen (Abb. 5-24).

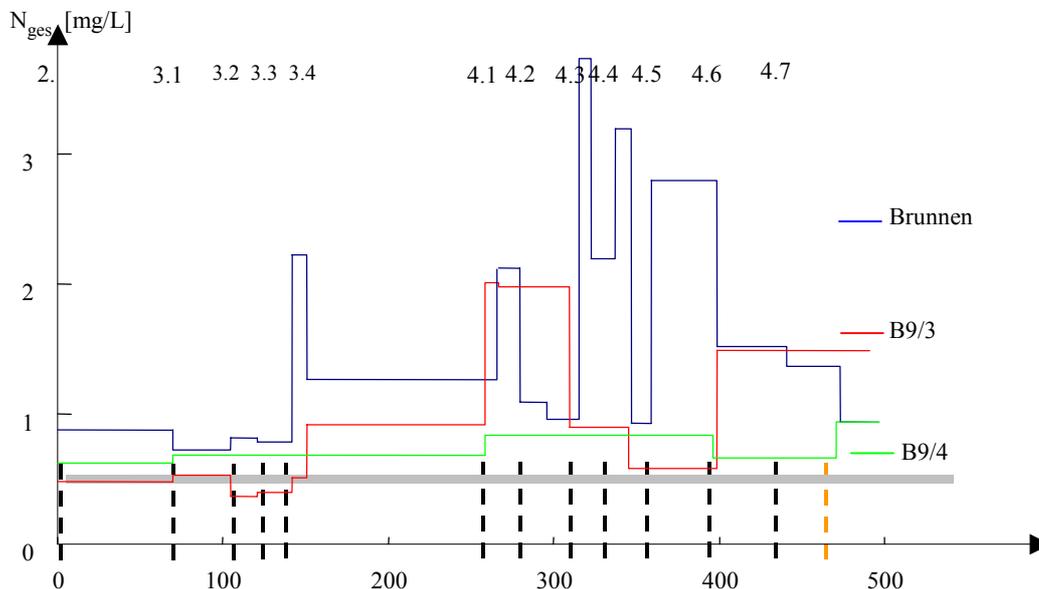


Abb. 5-24: Über Versuchsphasen gemittelte N_{ges} -Konzentrationen des Brunnen und B9/3, B9/4

Der Kurzschluss mit dem Förderbrunnen erscheint durch erhöhte Konzentrationen. Am B9 stieg die mittlere Stickstoffkonzentration nicht über 2 mg/L und lag nach den Dosierungen meist nur um 0,5 mg/L über der Backgroundlinie.

Die Nährstoffversorgung ist äußerst schwierig einzuschätzen. Die Versuchsergebnisse ergaben, dass nach der Versuchsphase die reaktorinternen Nährstoffreserven weitgehend erschöpft gewesen sein müssen, da in der Versuchsphase 3 die Leistung der Phase 2 nicht wieder erreicht und N_{ges} am B9/3 minimal wurde.

Die Stöchiometrieverhältnisse werden kumulativ betrachtet. Das C/P-Verhältnis entsprach weitgehend dem in Pkt. 2.3.3.6 angegebenen Bereich von 400 bis 800 (Tab. 5-6).

Tab. 5-6: Kumulierte Stoffeinträge, die Stöchiometrieverhältnisse bezüglich Stickstoff und das C / P -Verhältnis für die Versuche

Versuch	CH ₃ OH	DOC	Cl	N	P	Stöchiometrien v _X				C/P
	kg	kg	kg	kg	kg	v _C	v _{Cl}	v _N	v _P	
2	10	3,9	5,3	0,00	0,000					
3.1	36	13,7	5,3	0,00	0,000					
3.2	46	17,2	5,3	0,00	0,000					
3.3	52	19,4	7,3	0,00	0,038					511
3.4	72	27,1	9,5	0,87	0,076	36	4,3	1	0,039	356
4.1	98	36,8	11,8	1,77	0,076	24	2,6	1	0,019	484
4.2	126	47,3	11,8	1,77	0,078	31	2,6	1	0,020	608
4.3	169	63,4	13,0	2,26	0,155	33	2,3	1	0,031	408
4.4	217	81,5	15,2	3,12	0,169	30	1,9	1	0,024	484
4.5	301	112,8	18,4	4,37	0,190	30	1,7	1	0,020	594
4.6	301	112,8	18,4	4,37	0,190	30	1,7	1	0,020	594
4.7	358	134,2	19,6	4,87	0,486	32	1,6	1	0,045	276
Biomasse						5 6,625		1 1	0,063 0,240	

Phosphor (v_P) blieb im Mangelbereich. Entsprechend der Biomasseformel nach Pkt. 2.3.3.6 wurden bei vollständiger Stickstoffverwertung stöchiometrisch 25 Kohlenstoffatome pro Biomasseeinheit (C₅H₇O₂N) angeboten. Der theoretische Ertragsfaktor Y leitet sich aus der gebildeten Biomasse (Stickstoffverbrauch) und dem Kohlenstoffumsatz ab.

$$Y = \frac{v_C(\text{Biomasse})}{v_C(\text{dosiert})} = \frac{5}{30} = 0,17 > 0,04 \quad (5.3)$$

Bezüglich der Literaturwerte ist dieser Wert zu hoch. Im Verhältnis zum zudosierten Substrat war die Nährstoffzugabe äußerst knapp bemessen.

Da Ammonium und Phosphor wegen der hohen Eisenkonzentrationen nicht über die gesamte Versuchszeit gemessen werden konnten, werden die letzten Daten des Versuches 4.7 miteinander in Tab. 5-7 verglichen.

Tab. 5-7: Vergleich der Nährstoffkonzentrationen am B9 mit nachgewiesenem Sanierungseffekt (Br., B9/2, B9/3, B9/4)

	B5			B9		
	P	NH ₄ -N	N _{ges}	P	NH ₄ -N	N _{ges}
Min	0,0011	0,0000	0,3000	0,0110	0,0000	0,6000
Mittel	0,0277	0,0238	0,6286	0,0372	0,0844	1,0143
Max	0,0850	0,1000	1,0000	0,0975	1,0000	1,6000

Die Nährstoffkonzentrationen im Abstrom des Versuches 4.7 waren nur unwesentlich gegenüber denen der Referenzmessstelle B5 erhöht. Die gemessenen Ammoniumstickstoffkonzentrationen lagen weit unter den Gesamtstickstoffkonzentrationen. Dieses ist aber eher auf analytische Probleme bei den hohen Eisenkonzentrationen zurückzuführen, als auf andere Stickstoffkomponenten (Nitrit und Nitrat waren nicht vorhanden).

5.3.2.6 Reaktionsprodukte im Untergrundreaktor

Die Reaktionsprodukte Eisensulfid, Eisendisulfid und Schwefel werden im Porengerüst abgelagert. Temporär kann Siderit und Biomasse abgelagert werden. Entsprechend Abb. 4-12 beträgt das Porenvolumen etwa 240 m³. Nach Gl.(2-21) entsteht Eisensulfid als Hauptreaktionsprodukt. Kristallines Eisensulfid (Pyrrhotin) hat eine Dichte von $\rho = 4,6 \text{ g/cm}^3$. Nach Gl.(5-4) berechnet sich das umsatzspezifische Kristallvolumen.

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{M}{\rho} = \frac{88 \text{ g}}{\text{mol}} \frac{\text{cm}^3}{4,65 \text{ g}} \approx 19 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \quad (5-4)$$

Nach Abb. 5-20 betrug der maximale Sanierungseffekt 5 mmol/L. Das entspricht 0,095 cm³/L Kristallvolumenabscheidung. Der Porenraum reichte bei gleichmäßiger Füllung und dem festgelegten Effekt theoretisch für 2,5 Mio m³ Wasser oder einem Grundwasserstrom von 50 km Länge.

Entscheidend für die Betriebsdauer der Anlage ist jedoch die räumliche Verteilung der Reaktion und damit die Ablagerungsdichte im Grundwasserleiter. Die Kolmation des brunnennahen Raumes ist zu vermeiden. Die Fassung von teilreagiertem Wasser im Förderbrunnen weist auf längere Reaktionswege hin. Das anströmende Grundwasser benötigt erst eine längere Reaktionszeit bis zum Erreichen der Sättigungsgrenze des Eisensulfides. Die beobachteten Kolmationserscheinungen sind auf Partikelbildung während des Umwälzens zurückzuführen und lassen sich technisch vermeiden. Während des gesamten Versuches gab es keine Hinweise auf eine Minderung der Durchlässigkeit der Fließstrecke.

5.4 Beschaffenheitsstabilisierung durch Phasengleichgewichte im Untergrund

5.4.1 Identifizierung von Phasengleichgewichten über statistische Auswertung der Ionenprodukte

Die aus den Analysendaten berechneten Ionenprodukte für die Löslichkeitsgleichgewichte von Siderit, Eisensulfid und elementarem Schwefel wurden die Häufigkeitsverteilungen in Abb. 5-25 konstruiert.

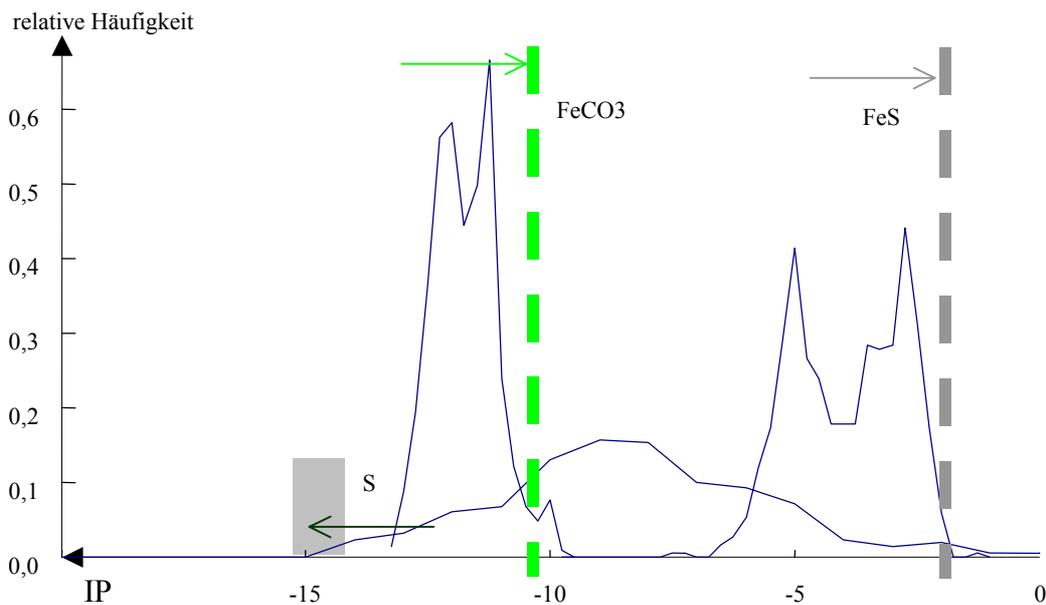


Abb. 5-25: Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte (IP) von Siderit, Eisensulfid und elementarem Schwefel im Grundwasser der Versuchsanlage

Die Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte des Siderits (IP_{FeCO_3}) und des Eisensulfides (IP_{FeS}) weisen zwei Maxima auf. Ein Maximum ergibt sich aus der allgemeinen Verteilung der Wasserbeschaffenheit fernab vom Löslichkeitsgleichgewicht. Das zweite liegt am Löslichkeitsgleichgewicht. Der Abbruch der Häufigkeitsverteilung an der Sättigung zeigt, dass übersättigte Zustände nicht möglich sind. Dabei wird die Form der *Abbruchkante* von der Analysenunschärfe und den im Untergrund wechselnden Milieuverhältnissen bestimmt. Das gemessene Redoxpotenzial charakterisiert als Summenparameter nicht automatisch die Gleichgewichtslage IP_S des Redoxpaares S(-2)/S(6). Dadurch entsteht die breite Verteilung ohne *Abbruchkante*.

Die Häufigkeitsverteilung des Eisensulfides (IP_{FeS}) bricht an der Sättigungsgrenze für Eisensulfid um $IP_{FeS} \approx -2,3$ ab. Die Löslichkeit des Eisensulfides ist im untersuchten Porensystem höher als thermodynamisch berechnet ($IP_{FeS, Gl} \approx -3,3$).

Für Eisencarbonat, *Siderit*, gilt bei Sättigung $IP_{FeCO_3} \approx -10,1$. Dieser Wert liegt nahe an dem abgeschätzten Wert von -10,3.

Tab. 5-8: Vergleich unterschiedlich ermittelter Kriterien für phasenstabilisierte Zustände

Kriterium	Theorie	milieukorr.	Versuche, statistisch	Rg. 2.2 (Pkt.7)
IP(FeS)	-3,9	-3,3	-2,3	-3,3
IP(Siderite)	-10,9	-10,3	-10,1	-10,1
IP(Calcite)	-8,5	-7,9		-7,8
IP(Sulfur)	-12,9	-12,8		

Die Kriterien aus Tab. 5-7 wurden für die Modellrechnungen (s.Pkt.7.3) z.T. weiterverwendet.

Unter Eisenmangel oder bei zu niedrigen pH-Werten wird Eisensulfid bei relativ hohen Sulfidkonzentrationen gefällt. In Koexistenz mit Eisencarbonat (Siderit) wird ein optimaler Ablauf erreicht (Abb. 5-26).

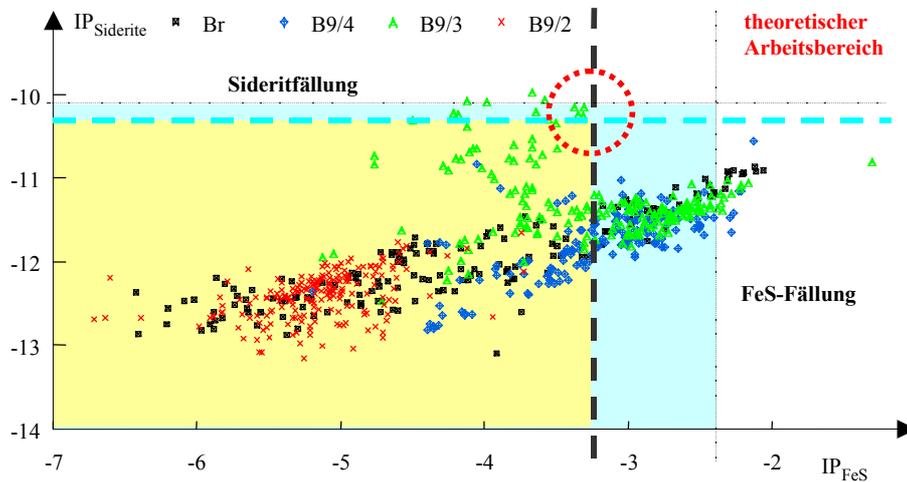


Abb. 5-26: Darstellung der in den Sanierungsversuchen bestimmten IP_{FeS} und $IP_{Siderite}$ in einer Ebene

Die statistische Auswertung der Daten vom Sanierungsversuch bis Mitte November/03 zeigt, dass Sulfid abgeschieden worden ist, aber später auch am B9/3 Siderit gefällt worden sein muss. Der gewünschte Arbeitsbereich wurde nicht dauerhaft eingestellt.

5.4.2 Phasengleichgewichte während des Versuchsverlaufes

Abb. 5-27 zeigt den Verlauf der Eisensulfidsättigung während des gesamten Versuchsbetriebes.

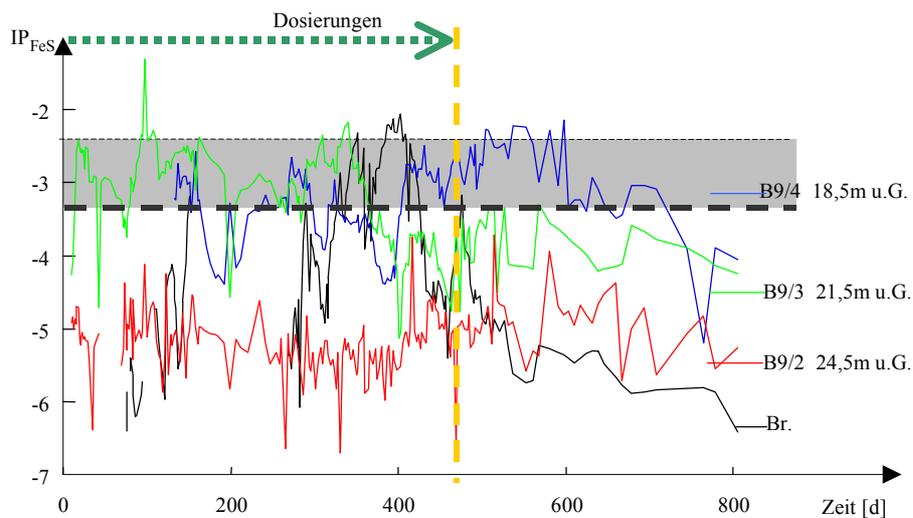


Abb. 5-27: Entwicklung des die Eisensulfidsättigung charakterisierenden Parameters IP_{FeS} an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen

Die Sulfidfällung setzte zuerst in der Schicht B9/3 ein. Erst am Ende der Phase 3 wurden in der Schicht B9/4 eisensulfidfallende Bedingungen erreicht. Der in Abb. 5-28 grau markierte Bereich liegt innerhalb der theoretischen Übersättigung.

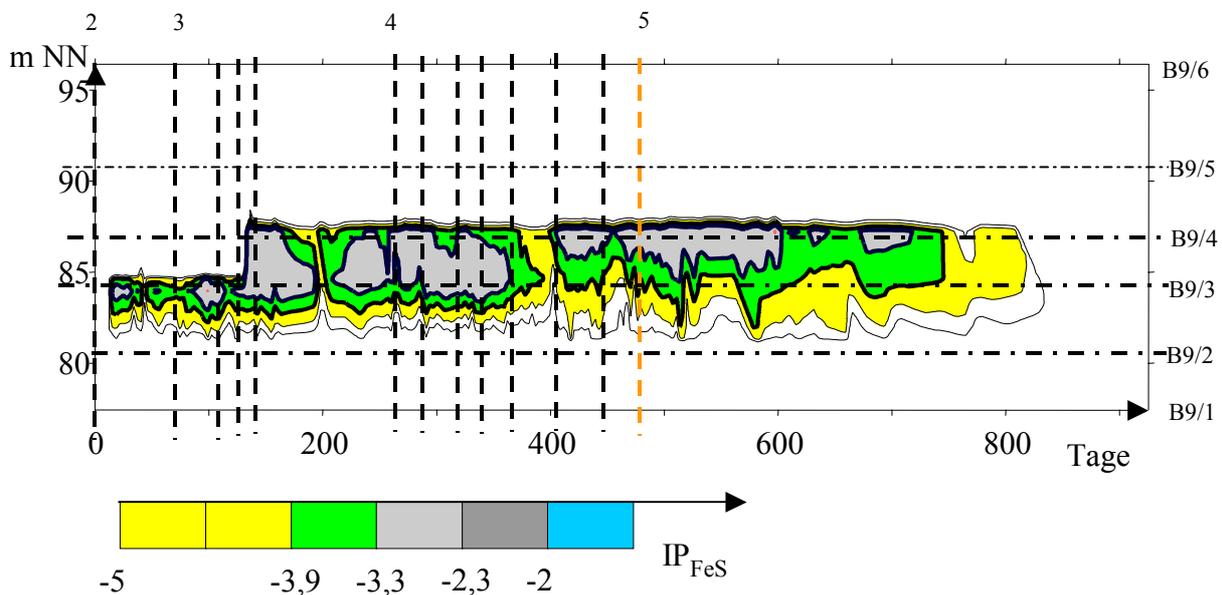


Abb. 5-28: Verlauf der Eisensulfidsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.

Alle weiteren Messstellen waren stark sulfiduntersättigt. Durch den Kurzschluss mit Infiltrat erreicht auch das umgewälzte Wasser (Brunnen) mehrfach die Eisensulfidsättigung, die die in Pkt.5.6 beschriebenen Kolmationserscheinungen auslöste.

Niedrige Sulfidschwefelkonzentrationen bei maximaler Entsäuerungsleistung wurden bei gleichzeitiger Sättigung des Wassers mit Eisensulfid und Siderit erwartet. Abb. 5-26 zeigt sideritgesättigte Wässer am B9/3 nachdem die Eisensulfidfällung nicht mehr ablief.

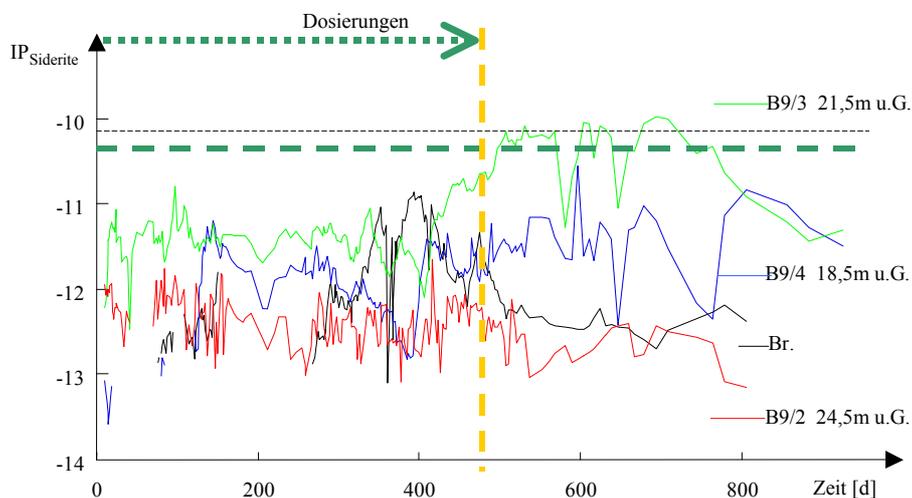


Abb. 5-29: Entwicklung des die Eisencarbonat(Siderit)sättigung charakterisierenden Parameters IP_{FeCO_3} an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen

Die Sättigung mit Siderit wird nach Pkt. 5.4 überschritten ab $IP_{Siderite} = -10,3 \dots -10,1$. Während der Beobachtungsphase 5 erreicht das Grundwasser am B9/3 den Sättigungsbereich des Siderites. Wahrscheinlich fiel in dieser Schicht Siderit aus. Durch die Veränderung des Strömungsfeldes wird der B9/3 von tieferem potenziell saurem und eisen(II)haltigem Wasser angeströmt. Während in diesem Bereich noch die Sanierungsreaktion ablief, wurden auch Protonen verbraucht. Die erhoffte pH-Erhöhung blieb aus, weil diese Protonen von der Feststoffmatrix nachgeliefert worden sind. Deren Pufferkapazität verhinderte höchstwahrscheinlich das Erreichen der Sideritsättigung am B9.

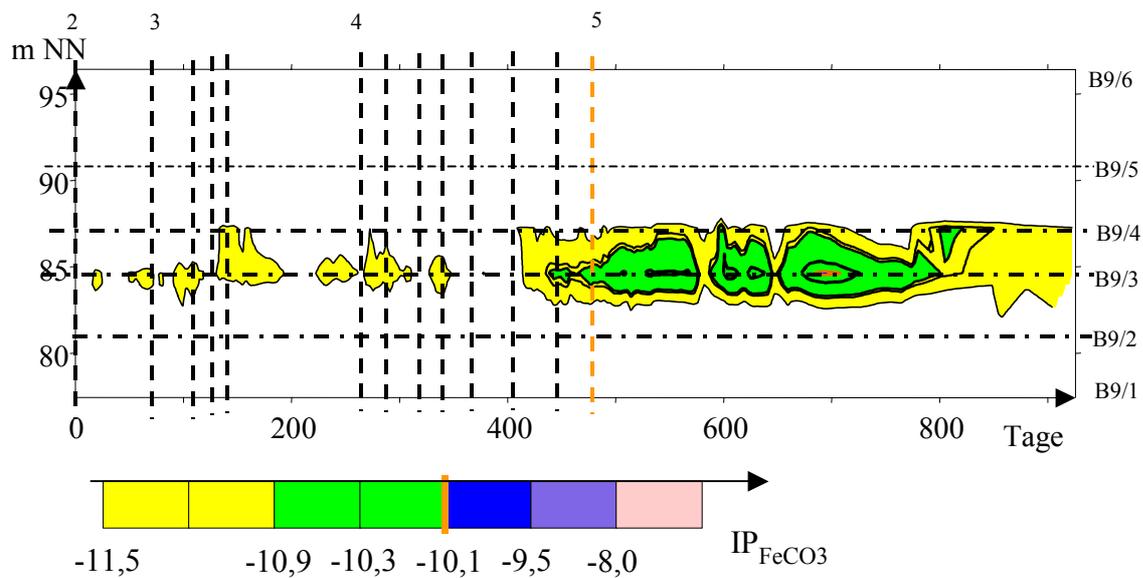


Abb. 5-30: Verlauf der Sideritsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.

Der pH-Wert stieg während der gesamten Versuchszeit am B9/3 und B9/4 langsam an (s. Abb. 5-12). Für das aus tieferen Schichten, das die leicht alkalisierten Schichten durchströmende, schwach gepufferte Grundwasser genügte bereits eine kleine pH-Erhö-
 hung, um bei der hohen Eisenkonzentration in den sideritfallenden Bereich zu gelangen. Damit wird in dieser Schicht ein Eisenvorrat abgelagert. Bei Fortsetzung der Substrat-
 dosierung ist deshalb denkbar, dass am B9/3 der postulierte Arbeitspunkt erreicht wird.

Mit dem Indikatorparameter IP_S ließ sich Schwefelbildung nach Gl.(2-25) im Unter-
 grund nicht nachweisen.

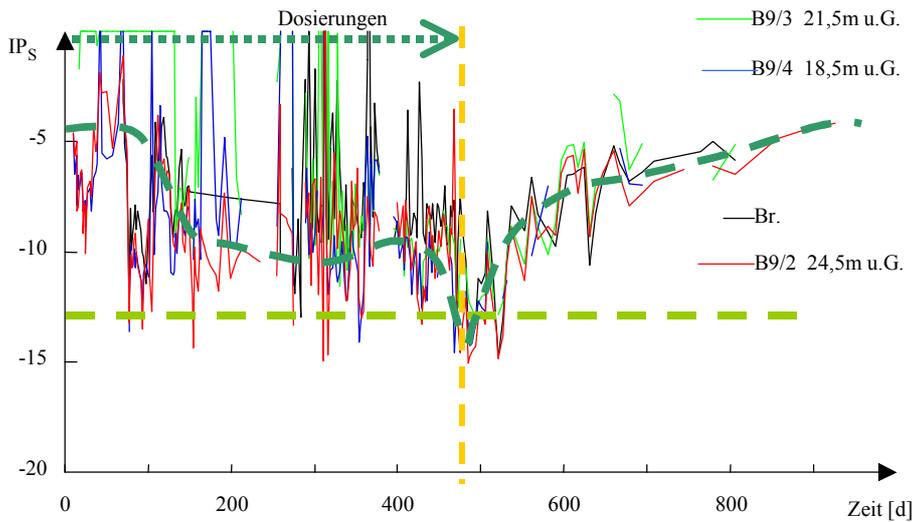


Abb. 5-31: Entwicklung des die Fällung von elementarem Schwefel charakterisierenden Parameters IP_S an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen

Die Bedingungen zur Fällung elementaren Schwefels waren nur gelegentlich eingestellt (Abb. 5-32).

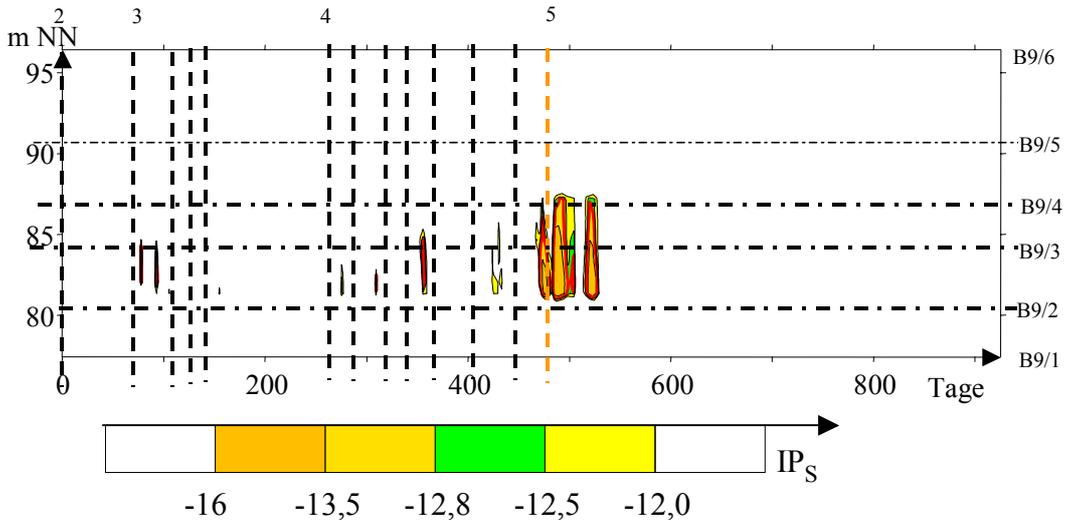


Abb. 5-32: Verlauf der Schwefelsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.

Die Bildung elementaren Schwefels im Untergrundreaktor kann nicht ganz ausgeschlossen werden.

5.5 Bewertung des sanierten Grundwassers

5.5.1 Verschlechterung / Verbesserung der sanierten Grundwässer

Zur Bewertung einer Verbesserung oder Verschlechterung der behandelten Grundwasserbeschaffenheit werden die repräsentativen Analysen des unbehandelten Grundwassers (Referenz aus Tab. 4-1) mit denen behandelter Wässer in (Tab. 5-9) verglichen.

Die Schlussfolgerung Verschlechterung/Verbesserung wird im Vergleich Nullzustandsreferenz - Sanierungsoptimum vorgenommen. Dabei gilt als Verbesserung:

- die Erhöhung von NP, pH
- die Senkung von SO₄, Fe, Mn, Al, Nährstoffen, DOC, Sulfidschwefel, toxischen Stoffen

Verschlechterungen müssen differenziert bewertet werden.

Tab. 5-9: Vergleich Nullzustand- Sanierungsoptimum am B9/4

Probe	m NN	Referenzen			sanierte GW			Bewertung
		B5	B9/4	Br	B9/4			
		87,9	87,4		87,4			+ Verbesserung
Versuchstage	d				476-485	527-561	659-694	- Verschlechterung
								= keine Wirkung
Lif	μS/cm	1688	1580	2246	1280	1530	2050	= Referenzwahl
pH	l	4,92	4,21	4,41	5,8	6,2	5,8	+
NP	mmol/L	-3,9	-4,4	-7,7	2,0	3,2	1,0	+ gepuffert
Fe	mg/L	137,6	108,9	208,2	1,0	1,6	10,0	+
Mn	mg/L	3,83	2,94	10,12	4,1	8,3		(+) unbedeutend
Al	mg/L	1,7	1,6	6,2	0,1	0,4		+ Referenzwahl
SO ₄	mg/L	1119	613	1632	648	772		+ Referenzwahl
CSB _{-anorg}	mg/L O ₂	16,1	17,2	29,9	75	26	7	+ bei optimalem Betrieb
DOC	mg/L C	4,7	5,1	8,9	13,3	12,1	9,8	= s.Pkt.5.5.5
NH ₄	mg/L N	0,40			0,4	0,1	0,5	=
Nges	mg/L N	0,27	0,76	0,78	1,1	1,5	2,4	- s.Pkt5.5.4
PO ₄ -P	mg/L P	0,001			0,073			-
H ₂ S	mg/L	<0,01			78	26	4	- s.Pkt.5.5.2

Die gewählten Referenzbeschaffenheiten umfassen die Spannbreite der Zulaufbeschaffenheiten während des Versuchsbetriebes. Die behandelten Grundwasserbeschaffenheiten repräsentieren zwei Situationen im Eisenmangel mit erhöhter Sulfidschwefelproduktion und eine mit relativ geringer Schwefelwasserstoffkonzentration. Von dieser liegen nicht alle Parameter vor.

Das Sanierungsziel wurde erreicht. Es entstand ein gepuffertes Grundwasser. Sulfat und elektrische Leitfähigkeit werden gesenkt. Wegen der nicht genau definierten Zulaufkonzentration als Referenz kann auch eine scheinbare Erhöhung festgestellt werden. Die einzelnen Beschaffenheitsverschlechterungen werden nachfolgend einzeln diskutiert.

5.5.2 Bewertung der Toxizität

Als unerwünschtes Reaktionsprodukt wurde Sulfidschwefel gebildet. Schwefelwasserstoff H_2S (CAS-Nr. 7783-06-4, Index-Nr.016-001-00-4, UN-Nr.1053, RTECS-Nr.MX 1225000, EWG-Nr.231-977-3 Wassergefährdungsklasse:2 (Nr. 283)) ist besonders als Gas gefährlich. (LCL0 Inh. Mensch: 600 ppm/30 min durch innere Erstickung, MAK:10 mL/m³; 15 mg/m³). Der mit dem sanierten Grundwasser in das Gewässer eingetragene Sulfidschwefel darf nicht in die Atmosphäre gelangen, was auch höchst unwahrscheinlich ist.

Der im Grundwasser gelöste Sulfidschwefel wird beim Eintritt in das aerobe Gewässer schnell abgebaut oder an Eisenhydroxidsedimenten adsorbiert. Die Leistungsfähigkeit ist allerdings zu gewährleisten. Das bedeutet:

- o Durch die Prozessführung ist eine möglichst niedrige Sulfidschwefelbelastung einzustellen.
- o Die Abbaugeschwindigkeit an der Grundwassereintrittsstelle in das Gewässer muss größer als die Zufuhr sein.
- o Die Sauerstoffversorgung der biologisch aktiven Sedimentoberfläche muss gewährleistet werden. Dabei sind die übrigen zehrenden Stoffe mit zu berücksichtigen.

Die Bilanzierung sollte auf den Strömungsquerschnitt bezogen werden.

Der Sulfidschwefeleintrag wird in Tab. 5-10 für 4 mg/L und 78 mg/L (B9/4) im Strömungsquerschnitt mit einer Filtergeschwindigkeit von 0,3 m/d kalkuliert.

Tab. 5-10: Sulfidschwefeleinträge in das Sediment

Situation	Konzentration	Gewässereintrag	
	mg/L	g/(m ² ·d)	mmol/(m ² ·d)
nahe optimaler Prozessführung	4	1,2	38
Eisenmangel	78	23,4	730

Die Oxidation von Schwefelwasserstoff läuft wesentlich schneller ab als die Reduktion. In Tab. 2-5 wurden Sulfatreduktionsraten bis zu 800 mmol/(m²·d) recherchiert. Damit dürfte der Abbau bei Gewährleistung des notwendigen Sauerstoffbedarfes möglich sein. Die unter Eisenmangel eingestellten Grundwasserbeschaffenheiten können nicht toleriert werden.

Weitere toxische Stoffe wurden nicht identifiziert oder eingebracht. Die Wirkung gebildeter Metabolite wird im Rahmen der Reststoffbetrachtung (Pkt.5.5.5) vorgenommen.

5.5.3 Sauerstoffzehrungsvermögen

Es werden die sauerstoffzehrenden Eigenschaften der organischen (Reststoffe) und der anorganischen Stoffe gesondert verglichen. Die Zehrung der anorganischen Stoffe lässt sich nach Tab. 3-1 berechnen. Sulfidschwefel kompensiert das durch die Eisen(II)-fällung geminderte Zehrungsvermögen und erhöhte unter Eisenmangel das Zehrungsvermögen (Verschlechterung). Substratreste wurden in der das sanierte Grundwasser führenden Schicht B9/4 nur vereinzelt in Spuren nachgewiesen.

Die Bewertung des Zehrungsvermögens wird nach folgenden Kriterien vorgenommen:

- + Die Vorflut ist in der Lage, Fracht zusätzlicher Zehrstoffe abzubauen.
- Die zusätzliche Fracht von zehrenden Stoffen überfordert das Abbauvermögen der Vorflut.

Eine nachgewiesene Verbesserung des Zehrungsvermögens reicht für eine Zustimmung aus.

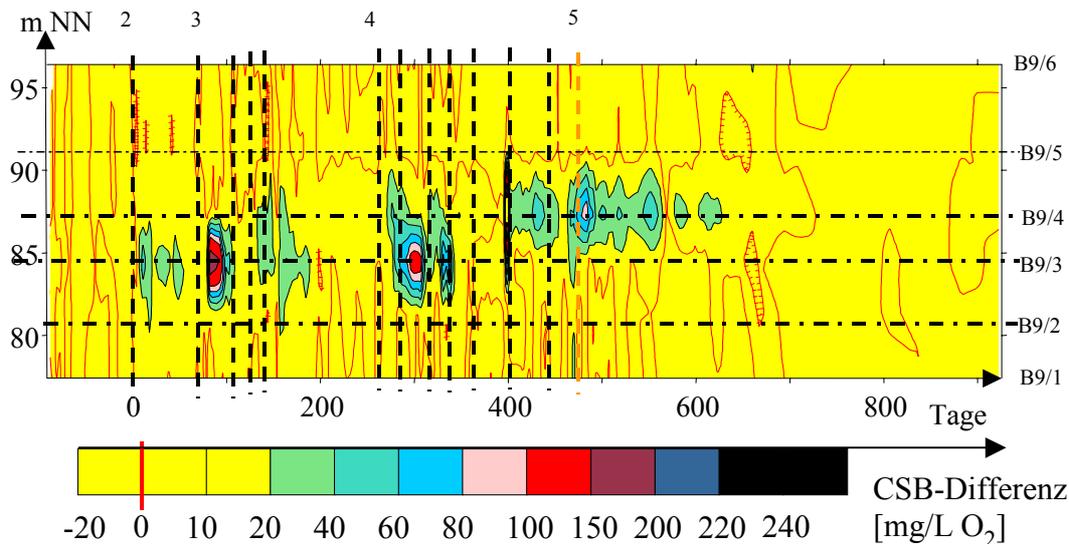


Abb. 5-33: Erhöhung des Zehrungsvermögens im abströmenden Grundwasser (B9)

Abb. 5-33 zeigt, dass während des Sanierungsversuches nur kurzfristige Erhöhungen des Zehrungsvermögens während der Einarbeitung (B9/3) und bei Eisenmangel aufgetreten sind. Diese Situationen lassen sich durch entsprechende Prozessführung vermeiden.

5.5.4 Nährstoffe

Eine zusätzliche Eutrophierungsgefährdung besteht nur, wenn sich die Nährstoffkonzentrationen (N, P) im sanierten Wasser erhöhen. Im Versuchsbetrieb erschien nach Nährstoffgaben meist eine verhältnismäßig geringe Erhöhung von N oder P. Die Reaktionen wurden am Nährstoffmangelbereich durchgeführt, so dass zwischen den Dosierungen die Backgroundkonzentration (spez. N) gesenkt worden ist. Der Nährstoffeintrag in das Gewässer ist über die Prozessführung zu minimieren.

5.5.5 Reststoffproblematik

Zu den Reststoffen im weiteren Sinne gehören:

- unverbrauchtes Substrat und zehrende Metabolite (Pkt.5.5.3),
- Nähr- und eutrophierende Stoffe (Pkt.5.5.4),
- toxische Metabolite (für Sulfidschwefel und bekannte Stoffe s.Pkt.5.5.2).

Die angegebenen Einzelsubstanzen lassen sich entsprechend Pkt. 3.1 und 3.2 bewerten. Im engeren Sinne werden darunter organische Metabolite und Spurenstoffe verstanden, die komplex nach 3.3 bzw. SCHÖPKE (2005) bewertet werden sollten. Die Ergebnisse der Summenbestimmungen enthält Tab. 5-11.

Tab. 5-11: Ergebnisse der LC-OCD-Untersuchungen von behandelten Wässern, sowie deren Referenzwässer

Bezeichng	TOC	HOC+ POC	CDOC	CH ₂ O		Huminstoffe			Building Blocks	Neutralstoffe		Säuren	anorg. Koll.
				5	I			2	4, 4A, 4B		3	6	
				M>20000	c	ε ₂₅₄	M	M<350		Methanol		SAK	
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	m ² /g	g/mol	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	m ⁻¹	
See 16.07.03	5013	1173	3839	264	1255	1,85	504	929	1386		5	0,14	
alk.Eluat	17837	2003	15834	23	12382	8,42	849	2206	1223		0	1,52	
B9/3 29.09.02	68900	2800		397	4200			(4200)		61400	(4200)		
B9/3 18.06.03	10286	1771	8515	493	2023	4,28	536	1311	4501	(<500)	188	2,61	
GWred1 18.06.03	23029	6842	16187	4455	5894	2,28	672	3204	2633	(<200)	0	3,29	
GWred2	14406	4133	10273	2278	3423	2,83	680	2338	2128	(<200)	105	1,22	
9/4 belüftet 9/03	8951	846	8105	728	3681	5,68	728	2168	1435		94	0,48	
9/4 AT247 9/03	7895	888	7007	854	2903	5,08	695	1601	1630		20	0,87	
See RL111	2058	308	1751	48	n.n.	--	n.n.	405	465+647*		186	0,33	
Säule I	18727	784	17944	868	811	3,29	630	1031	9546	2120	3568	0,85	
Ablauf ges.	7232	4	7228	1102	3970	4,74	1032	1099	1017	40	n.n.	4,42	

*) unbekannt

Eine erste Bewertung wurde in BTUC (2003) mit dem Ergebnis, dass keine Gefährdung durch die Untergrundbehandlung besteht, vorgenommen.

Die LC-OCD-Untersuchungen ergaben, dass bei optimaler Prozessführung die organische Belastung hauptsächlich den Huminstoffen zugeordnet werden kann. Intensivere Auswertungen (Pkt.6.2.6) zeigten sogar, dass in geringem Umfang Huminstoffe aus dem Grundwasserleiter mobilisiert wurden.

Bei den Sanierungsreaktionen wird der Spurenanteil potenziell bioakkumulierbarer UV-detektierbarer Stoffe leicht erhöht. Dabei handelt es sich, wie bei den ebenfalls freigesetzten Spuren von Polysacchariden, um Produkte mikrobiologischer Aktivität. Gegenwärtig fehlt noch eine sichere Bewertungsgrundlage. Die in SCHÖPKE (2005) zusammengestellten Ergebnisse reichen dazu noch nicht aus. Im Zusammenhang mit der Nutzung alternativer Substrate besteht hier weiterer Forschungsbedarf.

5.6 Kolmationserscheinungen am Infiltrationsbrunnen

5.6.1 Beobachtung der Brunnenkolmation und deren Ursache

Die Infiltration von Grundwasser führte nach über 360 Versuchstagen zu Kolmationserscheinungen am Infiltrationsbrunnen. Diese begannen, nachdem das geförderte Grund-

wasser über längere Zeit stark mit Sulfidschwefel (Kurzschluss mit Infiltrat) belastet war (Abb. 5-34).

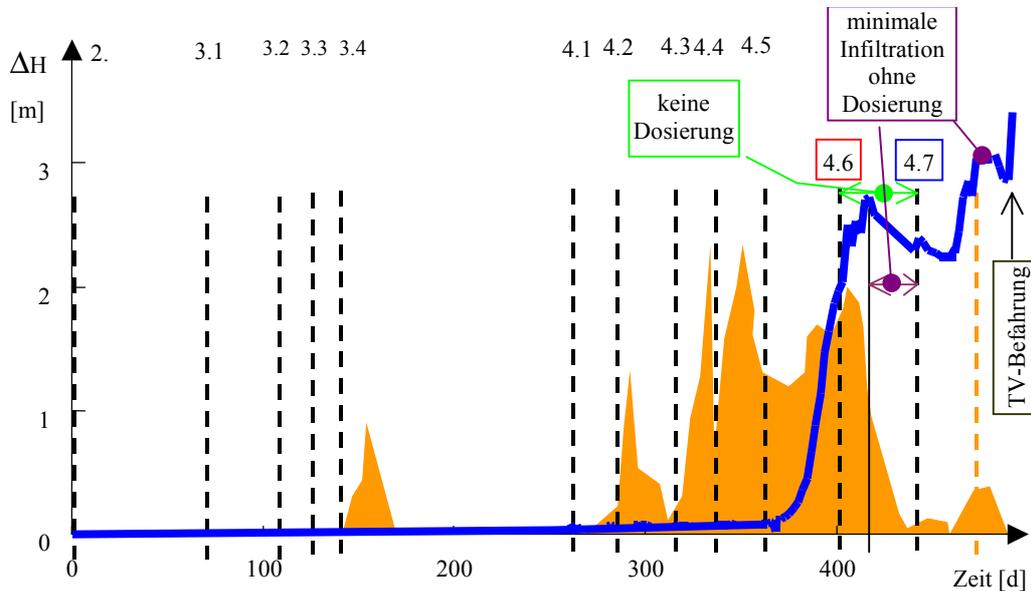


Abb. 5-34: Verlauf der maximalen Wasserstandsdifferenz zwischen Infiltrations- und Förderbrunnen. Im Hintergrund ist die Sulfidschwefelkonzentration des umgewälzten Grundwassers dargestellt.

In der Versuchsphase 4.6 wurde die Substrat- und Nährstoffdosierung vorübergehend eingestellt. Solange noch erhöhte Sulfidschwefelkonzentrationen gemessen wurden, nahm der Druckverlust im Brunnenfilter zu. Anschließend wurde über 25 Tage nur zur Beprobung und Druckverlustmessung (jeweils $1,5 \text{ m}^3$) infiltriert. Dabei nahm die Kolmation wieder ab. Dieser Trend setzte sich auch in der Phase 4.7 mit Dosierung von Substrat und Nährstoffen bis zum Erscheinen erhöhter Sulfidschwefelkonzentrationen fort. Bei der Kamerabefahrung wurden Ablagerungen aufgewirbelt, die zu einer weiteren Kolmation führten. Während der Nachbeprobungen lösten sich die Ablagerungen nicht mehr auf, da die Brunnen nur kurzzeitig zu Beprobungen betrieben wurden und dadurch zu wenig durchströmt waren. Eine Regenerierung des Infiltrationsbrunnens wurde nach dem Projektende nicht durchgeführt.

Die Kolmation des Infiltrationsbrunnens steht damit im Zusammenhang mit der Infiltration teilreagierten, eisensulfidhaltigen Wassers.

5.6.2 Nachweis von Siebeffekten am Infiltrationsbrunnen

In dem Infiltrationsbrunnen wurde in den Versuchsabschnitten 4.4 bis 4.6 eine zunehmende Kolmation (s. Abb. 5-34), d.h. ein Anstieg des Wasserstandes im Infiltrationsbrunnen während des Umwälzbetriebes, beobachtet, die nach Abströmen der eisensulfidabscheidenden Wolke am Förderbrunnen wieder langsam zurückging. Das postulierte Wasserstandsprofil zwischen Förder- und Infiltrationsbrunnen zeigt Abb. 5-35.

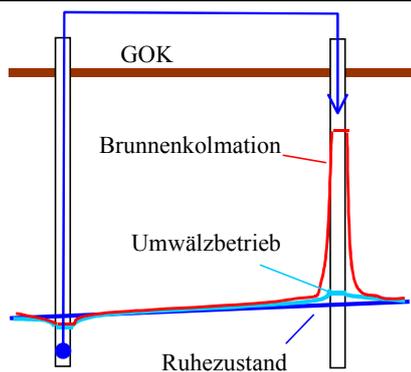


Abb. 5-35: Schema der Wasserstandsverläufe im Ruhezustand und im Umwälzbetrieb mit und ohne Brunnenkolmation

Die Siebeffekte laufen an der Innenseite des Brunnenfilters ab und müssen auf deren Fläche bezogen werden.

Brunnendaten:

- Brunnen 5 Zoll mit 5m Filterbereich (19 bis 24 m u.G.)
- Brunnenquerschnitt 1,2272 dm²
- Innere Filterfläche 196,35 dm² ohne Berücksichtigung der Schlitze
- Flächenverhältnis 160

Die Infiltration erfolgte mit ≈ 5 m³/h Volumenstrom, so dass sich folgende Parameter einstellen:

- Rohrströmung ≈ 407 m/h,
- mittlere Filtergeschwindigkeit an der inneren Filteroberfläche 25,5 m/h und im Bereich der Filterschlitz höher.

Für die hohe Eintrittsgeschwindigkeit war die gemessene Absenkung von 2-3 cm relativ niedrig. Die Erhöhung des Druckverlustes wird dem Eintrittsbereich in den Brunnenfilter zugeschrieben. In diesen wenigen Zentimetern kann die Rotationssymmetrie des Strömungsfeldes weitgehend vernachlässigt werden.

Die Strömungsverhältnisse am Brunnenfilterrand liegen bereits im Übergang zur turbulenten Strömung. Dennoch lässt sich die Filterkolmation noch mit dem theoretischen Ansatz für laminare Strömungsverhältnisse beschreiben.

In den vorangegangenen Versuchsphasen war der Druckverlust während der Infiltration konstant niedrig. Bei einer Messgenauigkeit von ± 1 cm war aus der Druckdifferenz vor und während der Infiltration (2-3 cm) kein sicherer Übergangswiderstand mehr berechenbar.

Die Kolmationsparameter ließen sich unter stationären Bedingungen nach SCHÖPKE (2005) berechnen. Nach Erreichen einer Wasserspiegelerhöhung von > 2 m im Infiltrationsbrunnen konnte auch die Angleichung an den umliegenden Wasserstand zur Berechnung der Kolmationsparameter angewendet werden. Die Auswertung der stationären

ren Wasserstandsdifferenzen zeigt Abb. 5-36, den Wasserstandsverlauf während ausgewählter Pumpphasen Abb. 5-37.

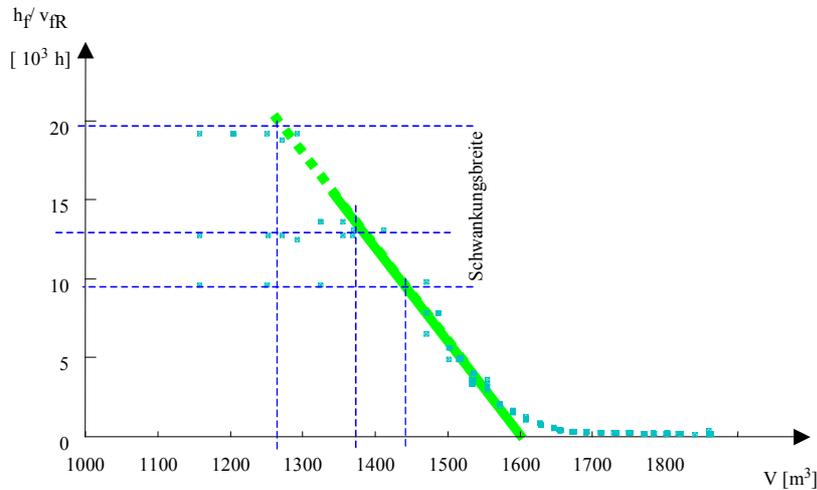


Abb. 5-36: Bestimmung des Kolmationspunktes der Invasionsphase aus den hydraulischen Daten während der Versuchsphasen 4.4 bis 4.6 wie in SCHÖPKE (2005) beschrieben.

Wahrscheinlich setzten die Sieb-/ Filtrationsprozesse erst nach einer Infiltrationsmenge von 1370 m^3 ($1270 \dots 1440 \text{ m}^3$) ein. Ab diesem Infiltrationsvolumen beginnt der lineare Abschnitt. Der Kolmationspunkt folgt bei $V_{\text{inf}}=1600 \text{ m}^3$, d.h. 230 m^3 ($160 \dots 330 \text{ m}^3$).

$$H_K = 117 \text{ m (80 ... 170m) bezogen auf die Innenfläche des Brunnenfilters.}$$

Während einer Infiltrationsphase stieg der Druckverlust nach Erreichen des *Kurzschlusses* und Einstellung eisensulfidabscheidender Bedingungen im Umwälzwasser langsam an. In Abb. 5-37 können auch zwei kurzzeitige Ausfälle des Notstromaggregates erkannt werden.

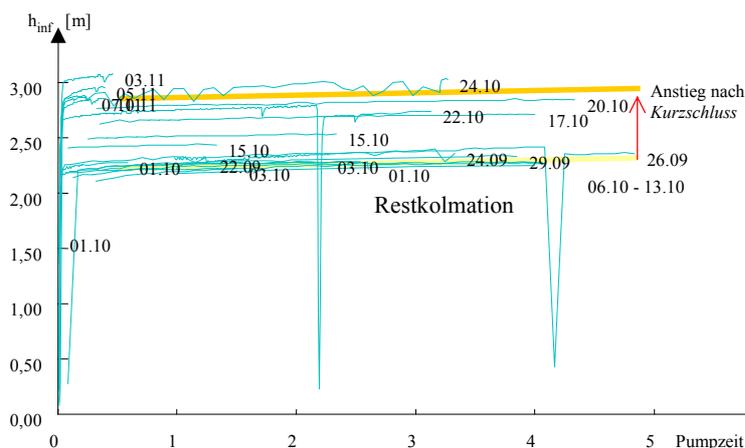


Abb. 5-37: Wasserstandserhöhung im Infiltrationsbrunnen kurz vor und während der Pumpphasen des Versuchs 4.7

Die Kolmation begann mit dem Erreichen eisensulfidübersättigter Bedingungen im infiltrierten Wasser (Abb. 5-34 und Abb. 5-28). Während im Versuch 4.6 das eisensulfidübersättigte Wasser abströmen gelassen wurde, nahm der Druckverlust beim Infiltrieren wieder langsam ab (Abb. 5-38).

Mit dem Beginn des Kurzschlusses beim Versuch 4.7 und dem Anstieg von Sulfid- und Schwefel im umgewälzten Grundwasser stieg der Infiltrationswiderstand erneut an, um danach wieder abzusinken.

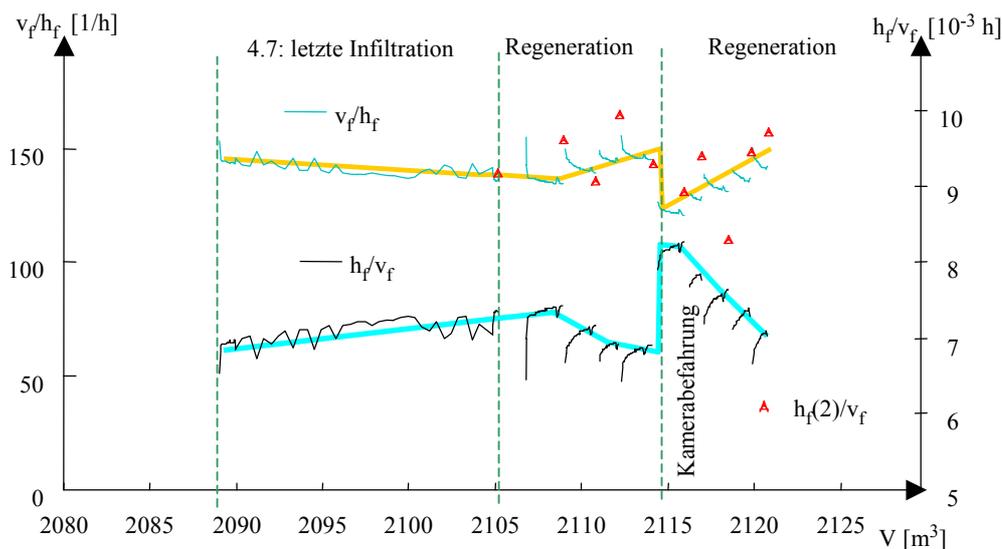


Abb. 5-38: Beobachtung des Rückgangs der Kolmation nach Beendigung des Versuchs 4.7

Bei der Kamerabefahrung (s. Pkt.5.6.4) wurden Ablagerungen im Brunnen abgelöst, die zu einer erneuten Kolmation führten.

Nach dem Abstellen der Pumpe stellte sich der ursprüngliche Wasserstand im Brunnen innerhalb weniger Minuten wieder ein. Bei einer Tastzeit von 0,5 Minuten ließen sich 3 bis 5 Messpunkte zur hydraulischen Auswertung nutzen. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus dem stationären Betrieb (Abb. 5-38) recht gut überein. Die schnelle Wiederherstellung des Grundwasserstandes deutet auf eine Verstopfung des Brunnenfilters hin und weniger auf eine Kolmation des brunnennahen Bereiches mit Reaktionsprodukten.

5.6.3 Nachweis der Kolmationsneigung des Umwälzwassers

Zum Nachweis der Kolmationsneigung wurde ein Kolmationsversuch mit der Filtertestapparatur nach SCHÖPKE (2005) am 24.10.2003 mit kolmatierendem Brunnenwasser durchgeführt.

Es wurde eine Filterschicht aus Glaskugeln eingesetzt:

$$L = 18 \text{ mm},$$

$$d_w = 0,5 \text{ mm (0,4-0,6mm)}.$$

Für $n_p = 0,35$ berechnete sich $v_f/h_f \approx 236 \text{ h}^{-1}$, was den Messwerten sehr nahe kam.

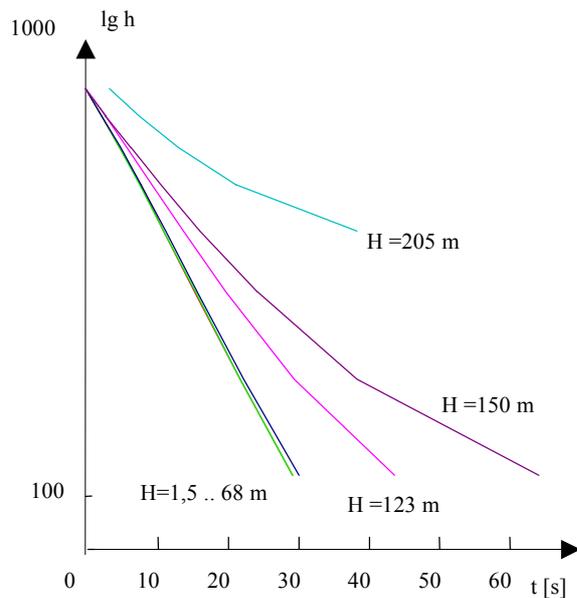


Abb. 5-39: Messergebnisse: Absinken der Wasserspiegellhöhe im Rohr in Abhängigkeit von der durchgeflossenen Wassersäule.

Die aus den Absenkungsverläufen berechneten v_f/h_f ergaben die gewünschte Funktion (Abb. 5-40). Der Kolmationspunkt konnte durch Extrapolation der eingezeichneten Geraden geschätzt werden.

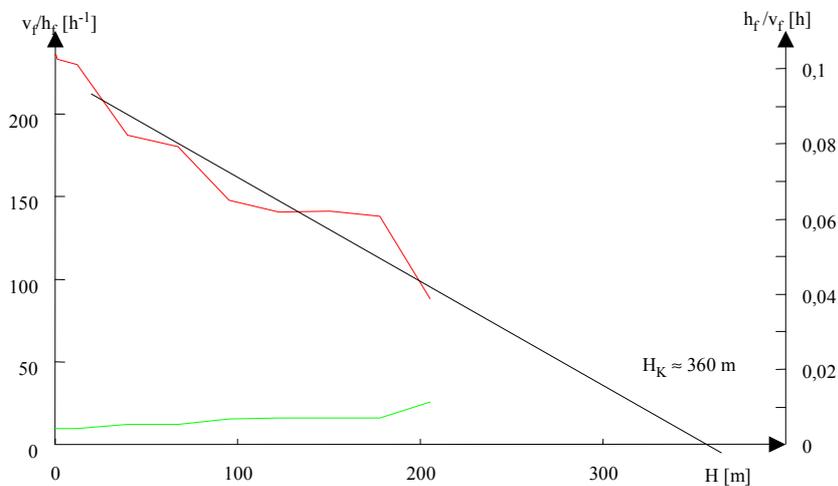


Abb. 5-40: Versuchsauswertung nach SCHÖPKE (2005)

Dieser Versuch dauerte über 3 Stunden und musste vor Erreichen des Kolmationspunktes abgebrochen werden. Der glaskugelgefüllte Filter war für weitere Untersuchungen zur Beschaffenheit des abfiltrierten Materials zu wenig belastet. Der Versuch zeigte, dass das sulfidhaltige umgewälzte Grundwasser tatsächlich kolmatierend wirkt.

Die Infiltrationstechnologie sollte durch eine Filterstufe im Infiltrationsbetrieb ergänzt werden. Bei einer vergleichbaren Sandkörnung und $v_f \approx 10 \text{ m/h}$ könnte dieser Filter über mindesten 1 Tag betrieben werden. Bei entsprechender Prozesssteuerung könnte sogar

die Sulfidfällung überwiegend im Filter vorgenommen werden, wodurch auch der Untergrundreaktor von Reaktionsprodukten entlastet würde.

5.6.4 Kamerabefahrung der Brunnen

Am 11.11.03 fand eine Kamerabefahrung der zum Infiltrationssystem gehörenden Brunnen statt. Die Befahrung ist als Video dokumentiert. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse in Abb. 5-41 zusammengestellt.

Förderbrunnen



Wasserspiegel mit dichter Eisenhydroxidschicht

An der Wasseroberfläche des Förderbrunnens wird Eisen(II) oxidiert, was zur langsamen Verschlämzung führt.

Infiltrationsbrunnen



Wasserspiegel gering bedeckt 7,7 m u.G.



Kolmatisierte Schlitzes 18,8 m u.G. (\approx B9/4)

Förderbrunnen

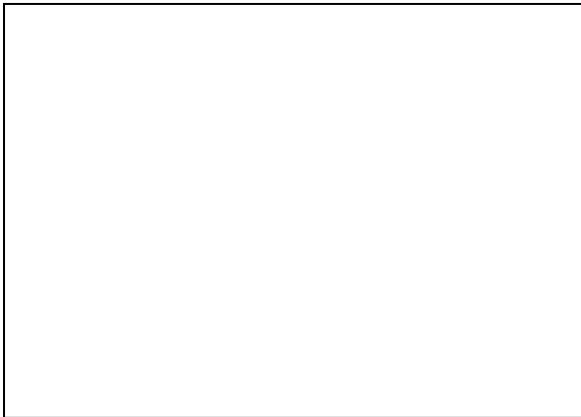


freie Filterschlitz 20,5 m u.G.

Infiltrationsbrunnen



freie Filterschlitz 20,4 m u.G.



kolmatisierte Schlitz 23,5 m u.G. ($\approx B9/2$)



Sediment von 22,8 m u.G.



Sediment von 23,8 m u.G.

Abb. 5-41: Ergebnisse der Kamerabefahrung von Förder- und Infiltrationsbrunnen

In den Brunnen wurden durch Verwirbelung bei der Pumpen- bzw. Schlauchentnahme und Befahrung Ablagerungen von der Wand abgelöst, die im Scheinwerferlicht als weiße Flocken erscheinen.

Im Förderbrunnen scheint an der Wasseroberfläche Eisen(II) oxidiert und gefällt zu werden. Während des Infiltrationsbetriebes gelangen diese Partikel in den Infiltrations-

brunnen. Im Infiltrationsbrunnen werden Oxidationsprozesse des Eisens an der Wasseroberfläche wahrscheinlich durch das dosierte zehrende Methanol gehemmt.

Die an der Innenwand kolmatierten Bereiche bestätigen die Vermutung des Absiebens ausgefallener Stoffe. Die weißen Bereiche können von Biomasse oder Schwefel gebildet worden sein. Die beobachtete Reversibilität des Übergangswiderstandes weist auf temporäre Produkte hin.

Jeglicher Eintrag von Sauerstoff in das Infiltrationssystem muss technisch verhindert werden. Gegenwärtig kann Sauerstoff über die Wasseroberfläche eindiffundieren. Zusätzlich wird bei der Wiederinbetriebnahme des Systems nach dessen Belüftung (Frostsicherung) ebenfalls Luft eingetragen.

5.6.5 Untersuchung abgelagerter Reaktionsprodukte

Während der beobachteten Brunnenkolmation wurden auch in den oberirdischen Anlagen Stoffe abgeschieden. An der Wandung des Rotameters lagerte sich ein weißer Belag ab. Aus den Infiltrationsanlagen konnte schwarzer Schlamm (überwiegend Eisensulfid) entnommen werden. Der weiße Belag wurde elektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 5-42).

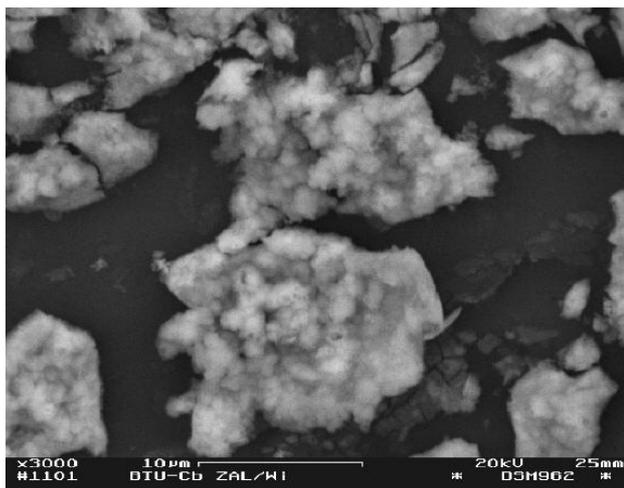


Abb. 5-42: Belag auf dem Glas des Rotameters (ca. $38 \times 18 \mu\text{m}^2$)

Das elektronenmikroskopische Bild weist auf feinkörnige oder kolloide Partikel ohne Spezifik hin. Deren Elementarzusammensetzung wurde durch zwei Mikrostrahluntersuchungen aufgeklärt (Tab. 5-12).

Tab. 5-12: Elementarzusammensetzung des weißen Belags auf der Glasoberfläche

Element	Probe 1			Probe 2		
	M-%	Atom -%	Ox	M-%	Atom -%	Ox
Al	29,24	38,4	3	8,83	22,3	3
Si	1,86	2,4	4	0,46	1,1	4
P	7,51	8,6	5	1,91	4,2	5
S	29,82	33,0	-1,07	7,48	15,9	-1,3
Fe	5,83	3,7	2	1,77	2,2	2
Zn	25,74	14,0	2	7,93	8,2	2
O _{ber.}		41,9			46,2	

Die automatische Ergänzung der Ionenbilanz durch Sauerstoff wurde manuell wiederholt, wobei die Oxidationszahl des Schwefels soweit verändert wurde, bis Eisen und Zink sulfidisch und Al, Si und P oxidisch gebunden waren.

Der Belag enthält Hydroxid, Phosphat und Silikat des Aluminiums und Sulfide von Eisen und Zink. Dabei kann der Schwefel als Disulfid oder als Mischung von Sulfid und elementarem Schwefel vorliegen. Dafür sprechen die korrigierten Oxidationszahlen des Schwefels (Ox-Zahl=-1 => FeS₂ oder FeS/S⁰ äquimolar).

Wahrscheinlich wurde auf der Glasoberfläche bevorzugt Zinksulfid abgelagert, so dass dieses sich dort anreichert. Die erhöhte Zinkkonzentration im Grundwasser ist in Tab. 4-2 dokumentiert. Phosphat ist mit den Nährstoffzugaben in das System gelangt.

6 Laboruntersuchungen

6.1 Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Säulenfilterversuchen des GFI

Das GFI-Dresden (GFI 2003) führte einen Säulenversuch zur Untergrundbehandlung mit Material des Grundwasserleiters (Bohrung des B9) und mit Grundwasser des Brunnens durch. Nachfolgend werden die Ergebnisse von 190 Versuchstagen mit der für den Sanierungsversuch angewandten Methodik bewertet. Die Versuche wurden mit einer relativ einheitlichen Rohwasserbeschaffenheit aus dem Förderbrunnen (Br.) durchgeführt (Abb. 6-1).

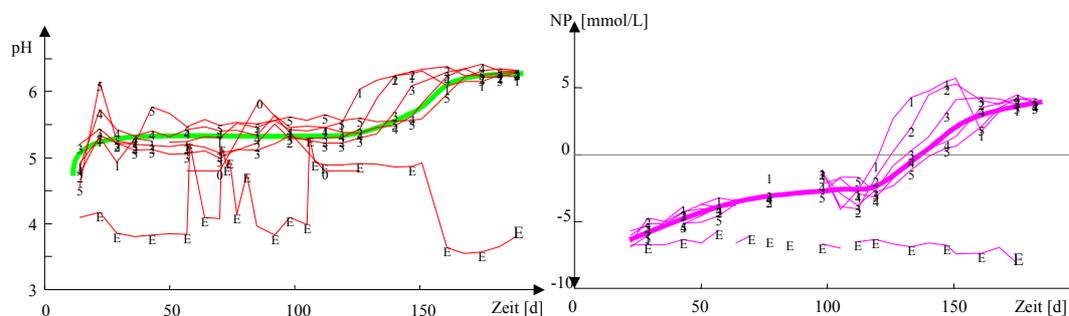


Abb. 6-1: Verlauf von pH und NP während der Versuchszeit. (mit E=Einlauf und 1-5 Probestellen entlang des Fließweges)

Während der Versuchszeit wurden auch auf der Fließstrecke Proben entnommen. Es zeigte sich, dass sich Reaktionszonen durch den Reaktor schoben. Insgesamt wurde ein besserer Sanierungseffekt als am Versuchsstandort gemessen.

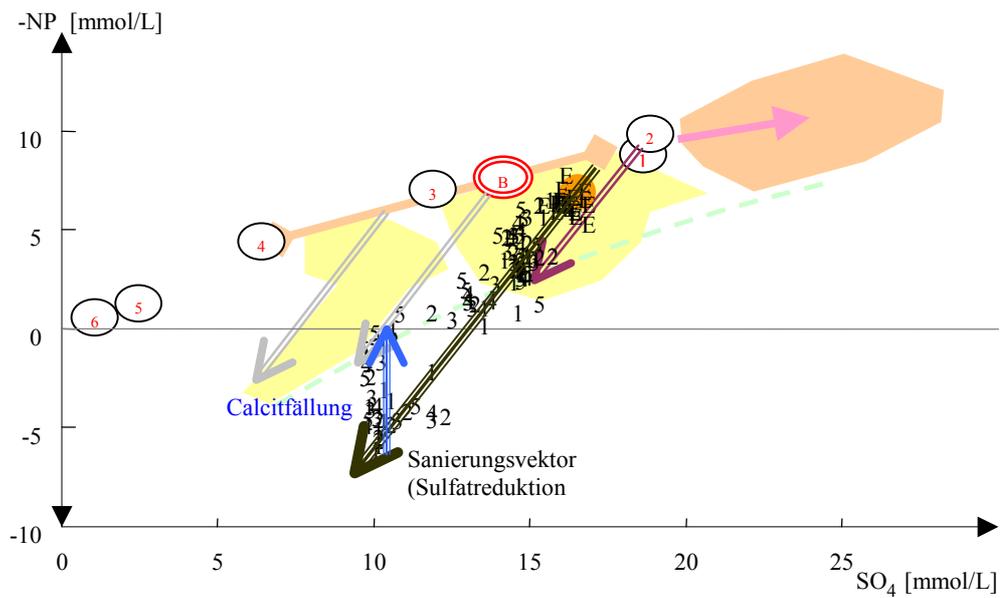


Abb. 6-2: Ergebnisse der Laborversuche des GFI vor dem Hintergrund der Sanierungsversuche (Vgl. Abb. 5-20)

Dabei ist zu berücksichtigen, dass einige verwendete Zulaufwässer bereits teilreagiert waren und auch meist über der Grundwassertemperatur (10°C) gearbeitet wurde.

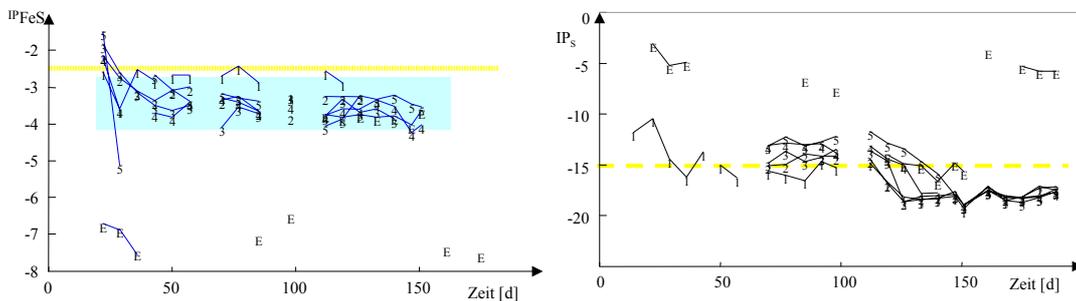


Abb. 6-3: Verlauf von IP_{FeS} und IP_S

Im Vergleich zu Tab. 5-8 wurde die Eisensulfidsättigung nur am Beginn des Versuches erreicht. Dagegen waren die Messungen des Redoxpotenzials unter den gegebenen Laborbedingungen zuverlässiger. Es ist ein Sprung von IP_S in den Schwefelbildungsbereich zu erkennen (Abb. 6-4).

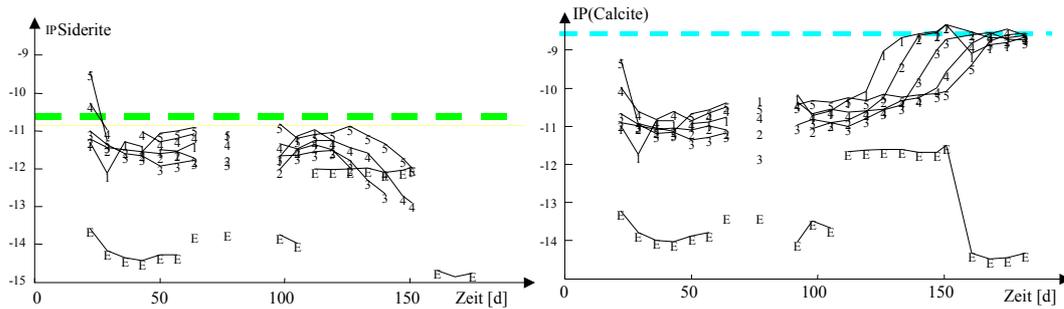


Abb. 6-4: Verlauf von IP_{Siderite} und IP_{Calcite}

Die Fällung von Siderit ist nicht auszuschließen. Dagegen muss es nach Abb. 6-4 sogar zu Calcitfällungen im Versuchsfilter gekommen sein.

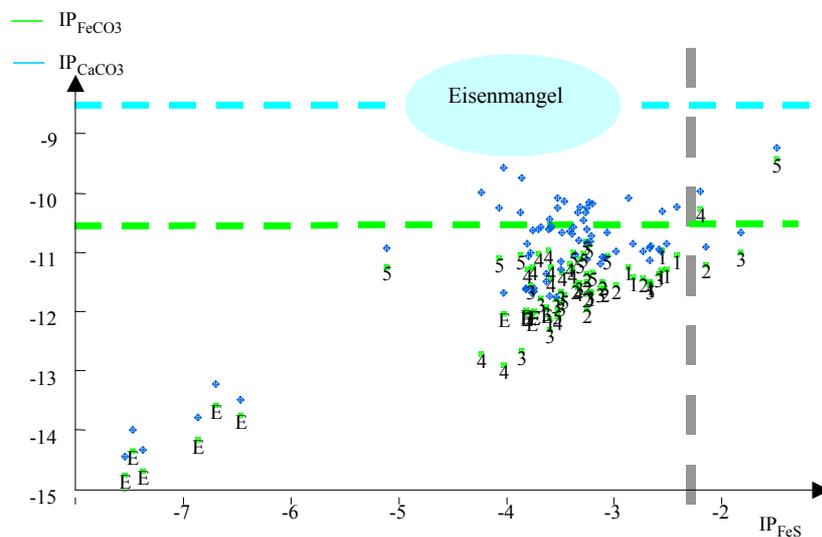


Abb. 6-5: Zusammenhänge zwischen Eisensulfidsättigung mit Siderit- und Calcit-sättigung

Der theoretische Arbeitsbereich (Abb. 6-5) im Eisensulfid und Sideritgleichgewicht wurde wahrscheinlich nicht ganz erreicht. Wie in den Sanierungsversuchen läuft die Reaktion unter Eisenmangel ab. Dadurch stiegen die Sulfidschwefelkonzentrationen auch im Bereich der Calcitfällung noch an.

Die Laborversuche des GFI stimmen mit Labor- und Sanierungsversuchen der BTU und den Modellierungsergebnissen gut überein.

6.2 Laugetitration in Gips-sättigung mit Materialien des B9 (Versuche *BULL04* und *BM106*)

6.2.1 Zielstellung

Mit diesen Versuchen wurden Proben aus dem B9 (22-23m u.G.) bei Gips-sättigung mit Natronlauge titriert.

Durch Auswertung eines Abschnittes der erhaltenen Titrationskurve wurde das *Sandmodell* nach DGFZ/BTUC (1999) für den Einsatz in der Prozessmodellierung kalibriert. Die bei ansteigendem pH-Wert mobilisierten gelösten organischen Stoffe (DOC) waren zu charakterisieren.

Die Versuche zur Mobilisierung von Huminstoffen mit deren theoretischen Grundlagen und deren Auswertung sind in SCHÖPKE (2005) beschrieben. Im Verhältnis zur Erhöhung des DOC durch Restsubstrat ist die am Versuchsstandort gemessene DOC-Mobilisierung infolge sanierungsbedingter pH-Erhöpfung gering.

6.2.2 Versuchsdurchführung

Zur Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengel wurde eine Versuchsmethode an der REV-Fluidzirkulationsanlage entwickelt. Dabei wird die Einstellung des Phasengleichgewichts diskontinuierlich im Kreislauf mit einem Vorlagebehälter, der eine verdünnte Lauge enthält, vorgenommen. Um Feststoffmobilisierung zu vermeiden, werden in den Elutionslösungen die Ionenkonzentration des Grundwassers annähernd eingestellt. In den durchgeführten Versuchen mit bergbaubeeinflussten Materialien wurden definierte gipsgesättigte Wässer eingesetzt.

Vor der Verwendung erfolgte die Einstellung des gewünschten Zustandes durch Zugabe von deionisiertem Wasser und/oder Natronlauge.

Die Einmischung erfolgt diskontinuierlich nach dem Algorithmus in (Abb. 6-6):

1. Probe im Kreislaufbetrieb.
2. Elutionsmittel wird im Teilaustausch (4% nach SCHÖPKE 1999) im Außenkreislauf eingemischt.
3. Nach Annäherung des Phasengleichgewichtes (pH, Ltf, RedOx) wird das Elutionsmittel voll im Außenkreislauf ($\alpha=100\%$) mit der Probe behandelt.
4. Die Anlage wird in den *Innenkreislaufbetrieb* umgestellt und das Elutionsmittel gegen neues ausgetauscht. Ablauf bei 1. beginnen.

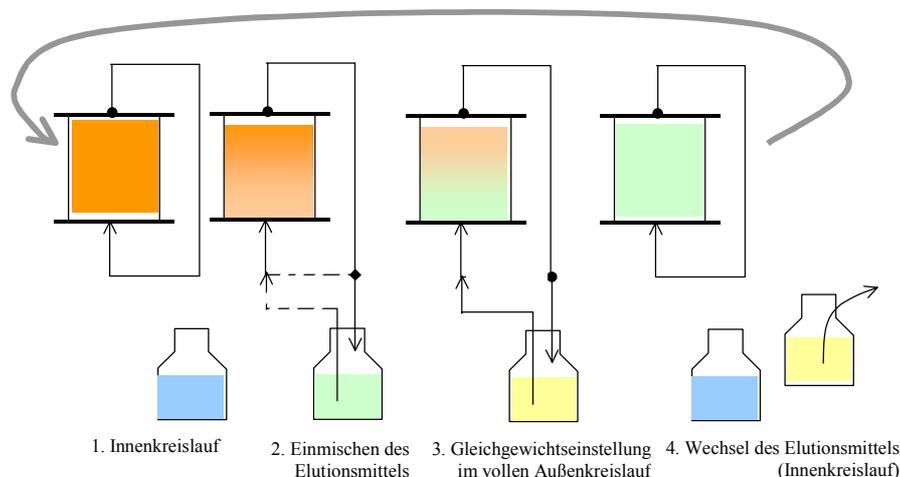


Abb. 6-6: Ablaufalgorithmus für einen Elutionsschritt

Diese Verfahrensweise stellte sich als beste methodische Lösung heraus. Eingesetzt wurden Proben aus dem Untergrundreaktor der Versuchsanlage am Senftenberger See.

Wie bereits in SCHÖPKE (1999) beschrieben, konnte auch nach langer Einstellungszeit im Kreislauf keine zeitlich stabile Lösungsbeschaffenheit erhalten werden. Die gekennzeichneten Probewechsel stellen damit nur Kompromisse dar, die relativ gleichgewichtsnah Zustände charakterisieren.

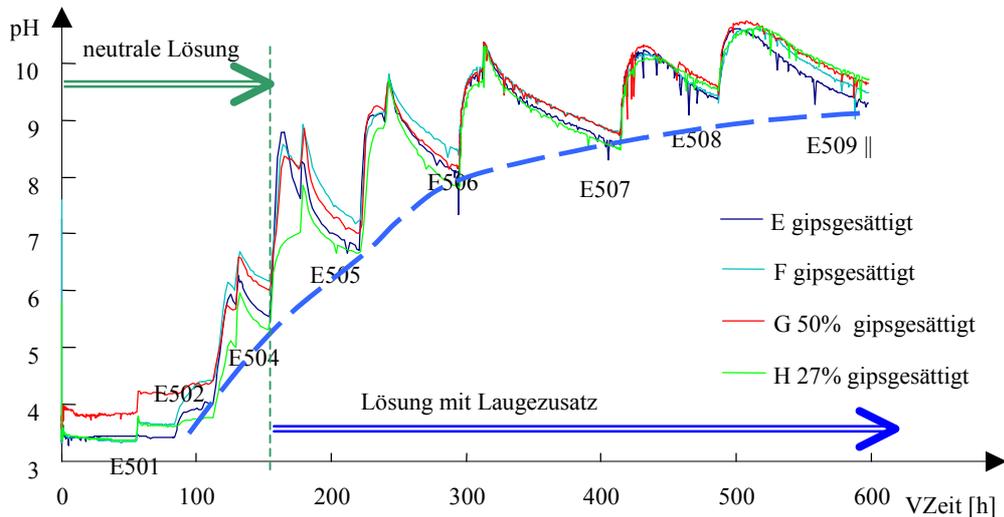


Abb. 6-7: Elutions-/Titrationsversuch in der REV-Fluidzirkulationsanlage mit Material aus dem Grundwasserleiter der Untergrundversuchsanlage am Senftenberger See. Die Beschriftungen kennzeichnen die Probenahmen.

Vor allem ab $\text{pH} > 8,5$ wurden erhöhte Huminstoffkonzentrationen ausgetragen. Da in diesem Bereich sich die Gleichgewichte immer langsamer einstellten, konnte die Löslichkeit ab $\text{pH} > 8,5$ nicht mehr ermittelt werden. Im Ergebnis war die angestrebte Gleichgewichtseinstellung kritisch zu prüfen.

6.2.3 Kalibrierung des Sandmodells

Die Ergebnisse wurden mit Phreeqc nachgerechnet und dabei das Modell für die Oberflächensorption im relevanten pH-Bereich optimiert (Abb. 6-8).

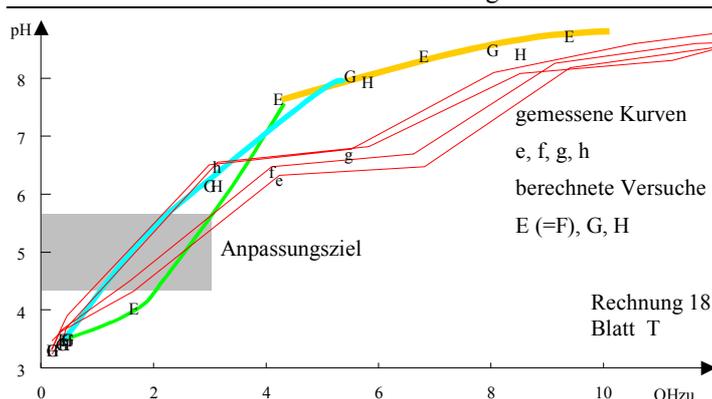


Abb. 6-8: Modellrechnungen zum Versuch BM106 im Vergleich zu den Versuchsergebnissen

In dem für dieses Problem interessierenden Bereich lagen nur wenige Punkte. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Calciumsulfatkonzentration und dem Verlauf der Titrationskurve ließ sich halbquantitativ herstellen. Für die Modellierung der Sanierungsprozesse im Untergrund war diese Genauigkeit ausreichend.

Die Acidität der Quarzoberfläche wurde nicht verändert.

```
SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4,00
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7,20
```

Die Stabilitätskonstanten der Oberflächenkomplexe (Ca, Fe(II), SO₄) wurden soweit verändert, bis der Einfluss der Calciumsulfatkonzentration erkennbar wurde.

```
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7,00
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7,00
```

Die Affinität beider zweiwertiger Kationen wurde gleichgesetzt.

```
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5,00
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wHOSO4-2
log_k -2,00
```

Der Abstand zwischen den log_k beider Oberflächenkomplexe des Sulfats wurde ebenfalls nicht verändert. KAK=18 mmol/kg.

Für die Darstellung der gesamten Titrationskurve sind zusätzliche Mineralien, z.B. Huminstoffe, oder auch weitere Oberflächenkomplexe zu definieren.

6.2.4 Modell zur Huminsäuremobilisierung

Allgemein ist nach ZIECHMANN (1980) 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 (HS-H) als Festphase vor und deren Anionen (HS⁻) sind gelöst.



Zweifellos beeinflussen auch Nebenreaktionen mit Kationen (z.B. Ca²⁺) die Löslichkeit der Huminstoffe. Leider können deren Effekte bisher nur qualitativ beschrieben werden.

Vor der Formulierung des Löslichkeitsproduktes ist ein Bezug zwischen der Konzentration der Huminstoffe, z.B. als DOC, und der Konzentration der zu betrachtenden Säurefunktionen, den Säureäquivalenten c_{HS} , über Gl.(6-2) herzustellen.

$$DOC = M_C \cdot v_C \cdot c_{HS} \quad (6-2)$$

mit

$$M_C = \text{Molmasse des Kohlenstoffes (12000 mg/mol)}$$

$$v_C = \text{Anzahl der Kohlenstoffatome je säurebildender Einheit}$$

$$c_{HS} = \text{Konzentration der Säureäquivalente}$$

Für das Löslichkeitsgleichgewicht lässt sich formulieren.

$$\log(DOC) - \log(M_C \cdot v_C) - pH = \log K_L = -pK_L \quad (6-3)$$

$$pK_L = pH - \log\left(\frac{DOC}{M_C}\right) + \log(v_C) = pK_L^*(DOC) + \log(v_C) \quad (6-4)$$

Die scheinbare Löslichkeitskonstante pK_L^* wird direkt aus den Messwerten berechnet und unterscheidet sich durch den Stöchiometriefaktor von der auf die Säurefunktionen bezogenen Konstante. Analog lässt sich für E_λ (meist $\lambda=254\text{nm}$) als Summenparameter für die gelösten Huminstoffe formulieren:

$$pK_L = pH - \log(E_\lambda) + \log(\epsilon_\lambda) = pK_L^*(E_\lambda) + \log(\epsilon_\lambda) \quad (6-5)$$

Dabei steht ϵ_λ für den molaren Extinktionskoeffizienten der jeweiligen säurebildenden Einheit. Da die Konstanten v_C und ϵ_λ nicht bekannt sind, werden zunächst

scheinbare Löslichkeitsprodukte $pK_L^*(X)$,

$$(\text{mit } X = DOC, E_\lambda, \dots)$$

eingesetzt.

Durch Gleichsetzen von Gl.(6-4) mit (6-5) wird der spezifische Extinktionskoeffizient bezüglich dem organischen Kohlenstoffs erhalten.

$$\log\left(\frac{\epsilon_\lambda}{v_C}\right) = pK_L^*(DOC) - pK_L^*(E_\lambda) = \frac{E_\lambda}{DOC} \quad (6-6)$$

Da als Standardkonzentrationsmaßeinheit für thermodynamische Berechnungen das mol/L definiert ist, muss ϵ_{254} die Maßeinheit entsprechend umgerechnet werden. Die direkte Berechnung aus den Messwerten des DOC und E_λ ist vorzuziehen.

$$\left[\frac{\text{m}^{-1}}{\text{mol/L}} \right] = \left[\frac{\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^3}{10^3 \text{ mol}} \right] = \left[10^{-3} \frac{\text{m}^2}{\text{mol}} \right] \quad (6-7)$$

Die Angabe erfolgt allgemein in m^2/mol .

Aus Versuchsergebnissen mit selektiver Elution lassen sich entsprechende Verteilungsfunktionen des $\text{pK}_L^*(\text{pH})$ ermitteln.

Die betrachteten Lösungsvorgänge laufen hysteres zur Kondensation ab. Die erhaltenen schwach alkalischen Eluate können angesäuert werden, ohne dass wieder feste Produkte ausfallen. Aus diesen Lösungen lassen sich Titrationskurven problemlos bestimmen. Um die Modellierung von Huminstofflösungsprozessen mit den Säure-Base-Prozessen kompatibel zu gestalten, wurde ein zusätzliches Gleichgewicht zwischen der kondensierten Phase und einer in Spuren gelösten undissoziierten Huminsäure eingeführt.



Die gelöste undissoziierte Huminsäure liegt in einer pH-unabhängigen Spurenkonzentration vor.

Im Porengel liegen Huminstoffe unterschiedlicher Löslichkeit vor. Die jeweilige Gleichgewichtskonzentration kann sich nur solange einstellen, wie noch ungelöste Festphasen der jeweiligen Pseudokomponente vorhanden sind. Ein stetiger Modellansatz über feste Lösungen, mit dem die simultane Lösung verschiedener Pseudokomponenten aus dem Porengel berechnet werden kann, bewährte sich nicht.

Deshalb wurde ein unstetiger Ansatz für die selektive Lösung mehrerer Pseudokomponenten formuliert. Dabei gilt für jede Pseudokomponente:

V_{el} = Elutionsvolumen

m_{pr} = Probemasse

z = $V_{\text{el}}/m_{\text{pr}}$ Phasenverhältnis des Elutionsschrittes

q = *Beladung* [mmol/kg] des Materials mit der löslichen Festphasenkomponente

c = Konzentration der gelösten Festphase (DOC)

Die Bilanzierung jedes Elutionsschrittes erfolgt über die Beladung. Der Substanzverlust berechnet sich über Gl.(6-10) und Gl.(6-11) unter Beachtung, dass die Beladung keine negativen Werte annehmen kann.

$$q_1 = q_0 - z \cdot c_s \geq 0 \quad (6-10)$$

$$q_1 = \max \begin{pmatrix} q_0 - z \cdot c_s \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6-11)$$

Technisch wird diese Unstetigkeit über die Funktion Maximum $\max()$ gelöst. Die Lösungskonzentration berechnet sich rekursiv aus der gelösten Menge und dem Eluatvolumen.

$$c_1 = \frac{(q_0 - q_1)}{z} \quad (6-12)$$

Die Konzentration im Eluat ergibt sich aus der Summe aller postulierten Pseudokomponenten. Jede Pseudokomponente ist durch deren Anfangsbeladung und pK_S vollständig beschrieben. Wenn diese Parameter für ein System von Pseudokomponenten vorgegeben sind, lässt sich jeder beliebige Elutionsverlauf daraus berechnen. Durch Anpassung dieser Parameter für jede Pseudokomponente können die berechnete, mit einer im Versuch ermittelten, Elutionskurve zur Deckung gebracht werden. Damit ist das Mobilierungsverhalten der Huminstoffe beschrieben.

6.2.5 Auswertung der Laborversuche

Die Versuchsergebnisse wurden an die Modelle angepasst. Verschiedene Versuche mit dem gleichen Material wurden derart zusammen ausgewertet, dass Pseudokomponenten mit gleich großen Beladungen aber ggf. unterschiedlichen pK -Werten erhalten wurden.

Die Anpassungsergebnisse sind in Tab. 6-1 zusammengestellt.

Tab. 6-1: Anpassungsergebnisse an Grundwasserleiter der Versuchsanlage am Senftenberger See

Bez	Versuch:	BULL04	BM106		
		B9: G, H	E, F	G	H
c_{Ca}	mmol/L		14	8	4,2
c_{SO4}	mmol/L		11	5,5	3,1
q_1	mmol/kg	0,5	0,65		
pK_{S1}	1	7,53	7,83	7,68	7,53
q_2	mmol/kg	0,6	0,95		
pK_{S2}	1	9,83	10,83	10,98	10,78
q_3	mmol/kg	5	1,95		
pK_{S3}	1	13,63	12,33	12,28	12,03
q_4	mmol/kg	0	2		
pK_{S4}	1	14,88	14,88	13,68	13,28
abs.F	mmol/kg	0,1	0,3		
rel. F	%	0,100	0,148		

Die aus den Anpassungsergebnissen konstruierte Stoffverteilung zeigt Abb. 6-9.

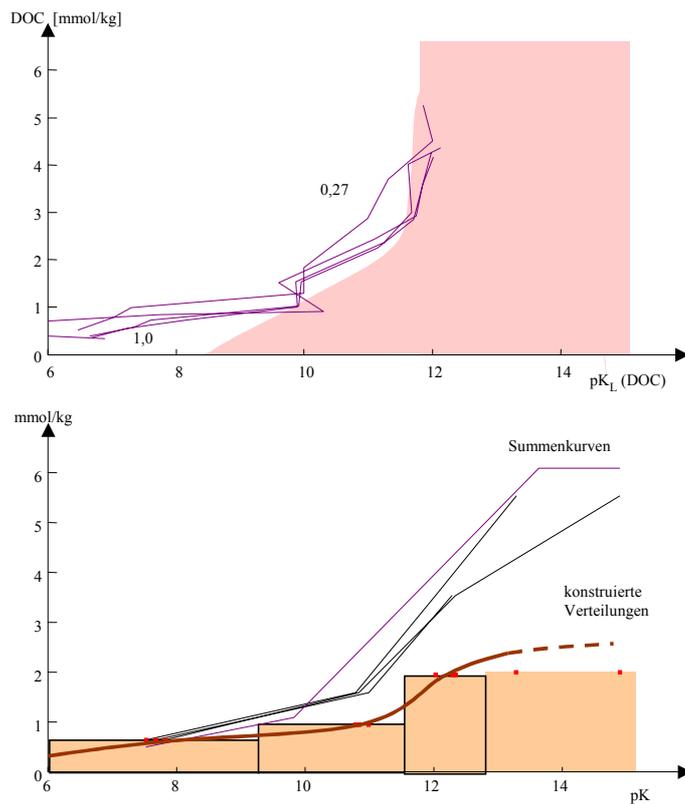


Abb. 6-9: Konstruktion der Verteilungsfunktionen BM106

Die UV-Spektren wurden nach SCHÖPKE (2005) in Elementarbanden zerlegt. Die kurzwellige und die langwellige Elementarbande konnten nicht genügend sicher ermittelt werden. Die mobilisierten Huminstoffe wurden im Wesentlichen nur durch eine Elementarbande beschrieben (Abb. 6-10).

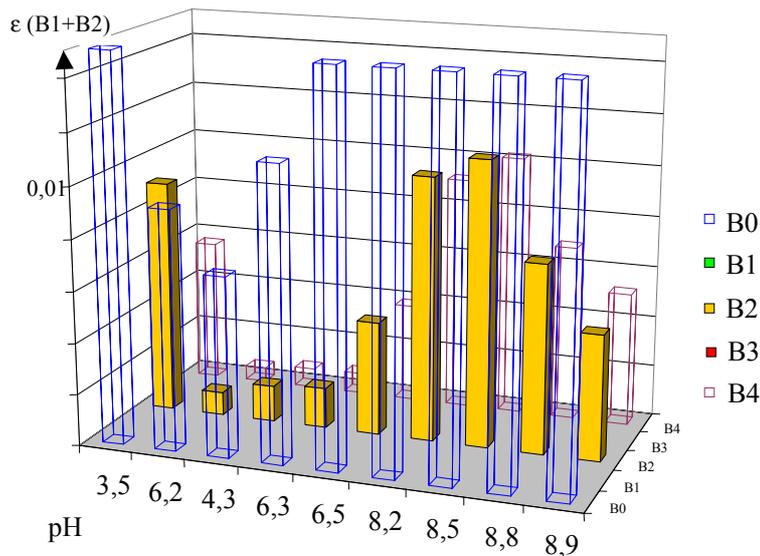


Abb. 6-10: Elementarbandenzerlegung der UV-Spektren der Eluate des Versuches BM106_E in Abhängigkeit vom pH-Wert.

6.2.6 Nachweis der Huminstoffmobilisierung im Untergrundreaktor

Die nach der Sanierungsreaktion im Untergrund nachgewiesenen erhöhten DOC werden zurückgeführt auf:

1. unverbrauchtes überschüssiges Substrat,
2. Stoffwechselmetabolite oder aus dem Porengel mobilisierte Stoffe.

Die Auswertung von DOC und UV-Spektren ermöglichte eine Abgrenzung zwischen Substratresten und Huminstoffen.

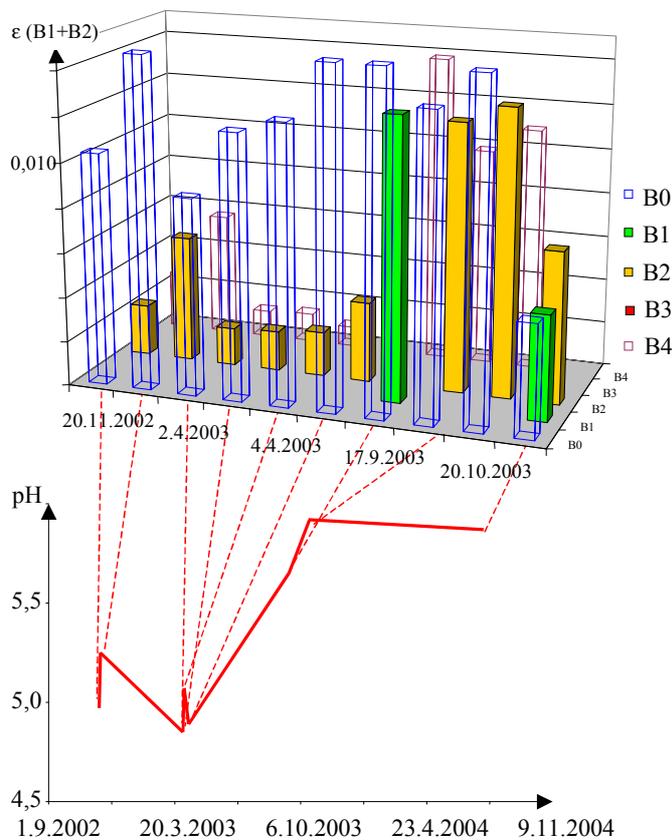


Abb. 6-11: Verlauf von pH-Wert und Elementarbanden in den UV-Spektren am B9/4

Die integralen spezifischen Extinktionskoeffizienten von Grundwasserproben, die nicht UV-absorbierende organische Stoffe (darunter Substratreste) enthalten, sind besonders niedrig, weil diese nur den gemessenen DOC erhöhen. Über den Vergleich der integralen spezifischen Extinktionskoeffizienten des Grundwassers (Abb. 6-12) und der Laborversuche lassen sich restsubstratbelastete Proben erkennen.

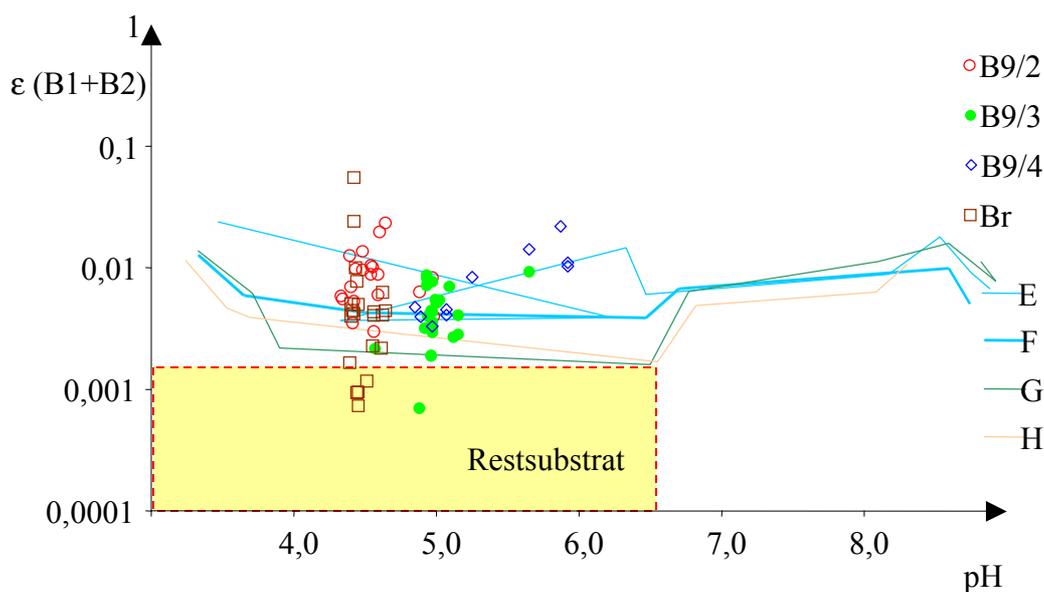


Abb. 6-12: Zusammenstellung der $\epsilon(B2+B3)$ der Grundwässer am B9, Förderbrunnen (B) und der Feststoffeluat (E .. H). Die durch Restsubstrat verfälschten Werte wurden farbig markiert.

Das mit dem LC-OCD-Verfahren untersuchte alkalische Eluat entspricht einem *Braunkohlen-Extrakt*, 83% des TOC sind Huminstoffe und Building Blocks (=Huminstoff-Bausteine), weitere 11 % sind vermutlich schwerlösliche Humine (als HOC), gesamt also 95% Huminstoff.

Im Chromatogramm gehen die Huminstoffe in die building blocks über. Die Amphiphilen (*polare Neutralstoffe*) sind davon deutlich abgegrenzt. Diese Untersuchungen lassen sich grafisch mit den Ergebnissen der Grundwasseruntersuchungen (Abb. 6-13) kombinieren. Die Huminstoffe und Building Blocks bilden zwei sich überlappende Verteilungen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um einen Stoffkomplex mit einer zweigipfeligen Molmassenverteilung. Die niedermolekularen Säuren sind dagegen stark abgegrenzt und bilden einen separaten Stoffkomplex.

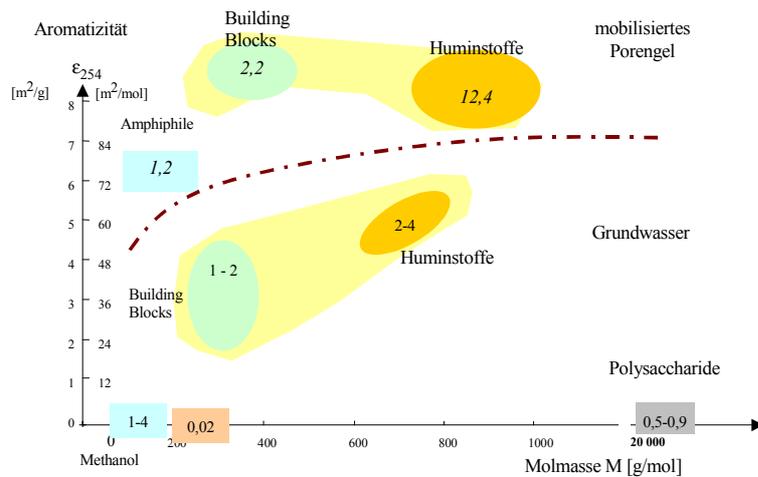


Abb. 6-13: Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen des behandelten Grundwassers mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengeles (Angabe der DOC in mg/L)

Beide Proben stammen aus unterschiedlichen pH-Bereichen. Das Porengele wurde erst im Alkalischen mobilisiert. Die alkalisch mobilisierbaren Huminstoffe sind größer und haben eine höhere spezifische Extinktion (Aromatizität). Die aus den Versuchen ermittelten Pseudokomponenten korrelieren nicht mit Molmassenbereichen der LC-OCD Untersuchung, sondern scheinen sich in molmasseverteilte Pseudokomponenten zerlegen zu lassen.

Auf der Grundlage der Laborversuche (BM106) und der Grundwasserbeprobungen während des Sanierungsversuches am Senftenberger See wird folgende Arbeitshypothese formuliert:

- Im ungestörten Grundwassersystem besteht ein Gleichgewicht zwischen dem mobilen Grundwasser und den Huminstoffen im Porengele. Das Grundwasser *ist* mit diesen *Huminstoffen gesättigt*.
- Das Sättigungsgleichgewicht ist pH-abhängig. Einer pH-Erhöhung folgt eine adäquate Mobilisierung von Huminstoffen aus dem Porengele.

Die pH-abhängige Sättigungskonzentration lässt sich nach Pkt.6.2.4 berechnen. Im schwach sauren Grundwassermilieu spielt nur die am leichtesten lösliche Huminsäure eine Rolle. Abb. 6-14 zeigt die sich nach den Laborversuchen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Salzkonzentration berechnete Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs DOC. Mit eingezeichnet sind einige Daten von Grundwasserbeprobungen. Zum Vergleich konnten am B9 nur im Gleichgewicht stehende Grundwässer vor dem Versuchsbetrieb herangezogen werden.

B9: 12.04.2002 (rot), 15.04.2002 (schwarz)

B5: 08.04.2002 (blau), 17.03.2004 (grün)

Die im Laborversuch untersuchte Probe des Grundwasserleiters repräsentiert weitgehend den Grundwasserleiter an den Probenahmestellen B9/3, B9/4 und B5/3, B5/4.

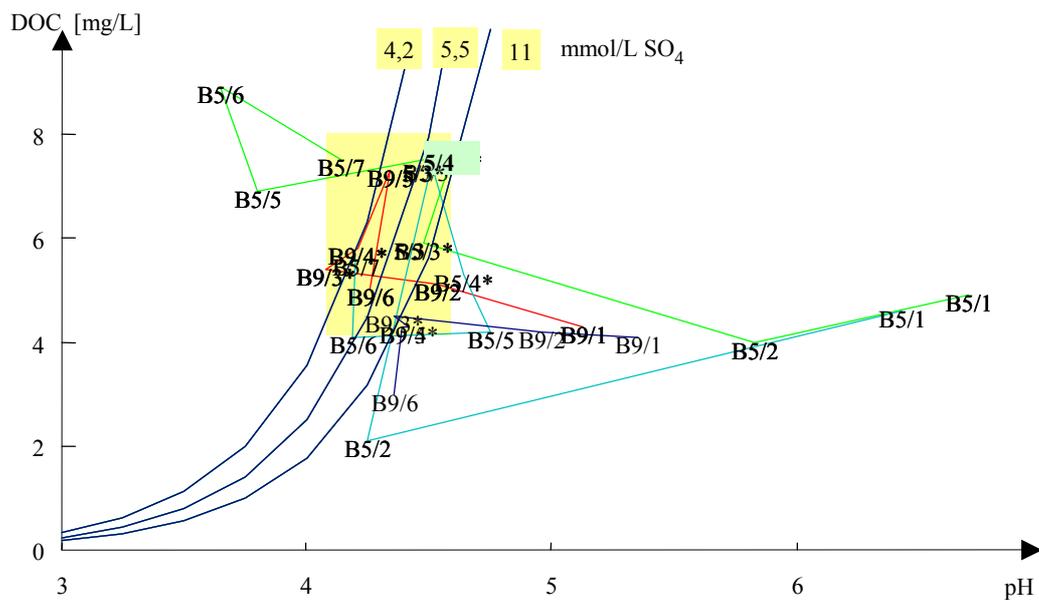


Abb. 6-14: Berechneter organischer Kohlenstoff (DOC) im Grundwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Salzkonzentration (als Sulfat). Der in Abb. 6-15 vergrößerte Bereich ist gelb hervorgehoben.

Abb. 6-14 zeigt, dass die nicht in der untersuchten Schicht entnommenen Wasserproben einen anderen Zusammenhang zwischen DOC und pH-Wert zeigen. Abb. 6-15 zeigt einen Ausschnitt, in dem die für den untersuchten Feststoff repräsentativen Grundwasserproben gezeigt wurden.

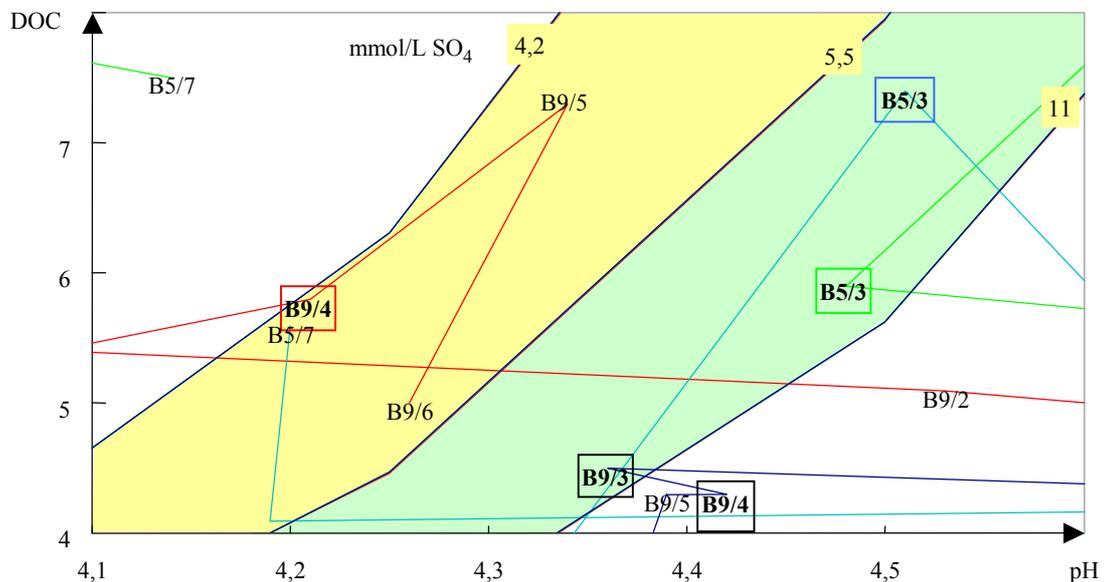


Abb. 6-15: Ausschnitt mit dem betreffenden pH-DOC Bereich

Die repräsentativen Proben lassen sich im berechneten Bereich wiederfinden. Die Mobilisierung von Huminstoffen durch pH-Erhöpfung infolge der Sulfatreduktion ist damit

nachgewiesen. Im Grundwasserleiter der Versuchsanlage ist die sanierungsbedingte Erhöhung des DOC relativ gering. Dieser Effekt ist an anderen Standorten zu überprüfen.

7 Modellrechnungen

7.1 Randbedingungen der Berechnungen

Die geometrischen und hydraulischen Daten des Modellgrundwasserleiters sind entsprechend der Erkundungs- und Betriebsergebnisse in Tab. 7-1, und die für die Transportmodellierung in Tab. 7-2 zusammengestellt.

Tab. 7-1: Parameter des sulfatreduzierenden Grundwasserleiters

Parameter			Freak2.2	Freak3	Freak6 GW0	Freak6 GW1
Fließweg	L	m	10	16,00	16,00	16,00
Dispersivität	α_T	m	0,83			
Schüttdichte	ρ_S	kg/dm ³		1,40	1,20	1,40
Korndichte	ρ_{KK}			2,15	2,15	2,15
spez. Porenvolumen	n_p	l	0,8	0,35	0,3	0,35
Korndurchmesser	d_w	mm		0,9	0,9	0,9
spez. Oberfläche	O_{sp}	dm ² /kg		344	300	344
d (Zylinderpore)	d_p	mm		0,123	0,123	
Phasenverhältnis	z	kg/L		4,0	4,0	4,0
Filtergeschwindigkeit	v_f	m/h	0,083	0,051	0,0133	0,0156
Abstandsgeschwindigkeit	v_A	m/h	0,10	0,146	0,044	0,044
Verweilzeit	VWZ	d		4,581	15	15
Filterwiderstand	h_f	m		0,073		0,02
Durchlässigkeit	k	m/s		3,1.10-03		3,1.10-03
Reynoldszahl (10°C)	Re	l		0,0488		
Sherwood (Preuß, 1999)	Sh	l		2,2		

Das Porensystem der sulfatreduzierenden Schicht wurde nach den Siebanalysen und den Modellrechnungen zur Grundwasserströmung definiert. Unter den zusammengestellten Bedingungen entspricht der berechnete Filterwiderstand h_f sogar der beobachteten Absenkung.

Tab. 7-2: Maschinenparameter der Transportmodellierung

Parameter		Freak2.2	Freak3	Freak6	
				GW0	GW1
ncell	1	20	20	8	16
l	m	0,5	1	2	1
dis	m	0,83	0,1 2 10	1	0,5
mixrun		5	1 7 31	2	2
Vorlauf	1		5	1	4
Dosierung	1		5	32	320
Durchlauf	1		90	8	80
=> Ablauf:					
Start	d			0	0
Vorlauf bis	d			1,88	3,75
Dosierung bis	d			31,88	304
Durchlauf bis	d			76,9	379

Die Parameter für die Quarzsandoberfläche stammen aus DGFZ/BTUC (1999). Die mit der Rechnung freak4 aus Laborversuchen angepassten Daten wurden bei der Berechnung freak6 verwendet.

Das Porenwasser und das zulaufende Wasser waren von identischer Beschaffenheit. Dabei wurde, im Gegensatz zu den realen Analysen, auf Aluminium und Mangan verzichtet. Da die gemessenen Sulfatkonzentrationen stark schwankten, wurde die Ionenbilanz durch Sulfat ausgeglichen. Das RedOx-Milieu wurde durch Eisen festgelegt, wobei die Eisen(III)konzentration sich über die Löslichkeit von Eisenhydroxid mit $SI = -5$ ergab.

Die Sulfatreduktion wurde durch Zugabe von Methan und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis von Methanol oder eines beliebig anderen Substrates simuliert. Zusätzlich wurde ein hypothetischer Stoff A (Sta) als Reaktionstracer definiert, der sich ansonsten völlig inert verhielt.

7.2 Simulation des Versuches 2 (*freak3*)

7.2.1 Grundlagen

Für die Verhältnisse bei beginnender Sanierungsreaktion wurde die Analyse B9/3 aus den untersuchten Proben entsprechend Tab. 7-3 zusammengestellt. Das RedOxmilieu wurde bei diesen Rechnungen durch die Konzentrationen von Sulfid und Sulfat bestimmt. Die Inputfiles enthält Anlage 3.

Tab. 7-3: Porenwasseranalysendefinitionen

Größe	Porenwasser	Option	teilreduziert: B9/3	Option
temp	°C	10,00		10,00
pH	1	4,30		5,00
pe	1	7,00		7,00
redox			Fe(2)/Fe(3)	S(-2)/S(6)
Na	mg/L	14		14
K	mg/L	7		7
Ca	mg/L	350		350
Mg	mg/L	90		90
Fe(3)	mg/L	0,0001	Fe(OH)3(a) -5,00	0,0001 Fe(OH)3(a) -5,00
Fe(2)	mg/L	180		120
Mn	mg/L	0,00		0,00
Al	mg/L	0,00		0,00
Cl	mg/L	5		5
S(6)	mg/L	1200	charge (1500)	1200 charge (1400)
C	mg/L	30,00	as C	50,00 as C
S(-2)	mg/L			22 as S
Nn	mg/L	0,0001	Nn2(g) -0,097	0,0001 Nn2(g) -0,097
Sta	mg/L	0,0000		0,0000

Als in Folgereaktionen ausfallende Mineralien mussten berücksichtigt werden: Eisensulfide, Schwefel, Siderit, Calcit. Pyritbildung war kinetisch weitgehend gehemmt und wurde nicht berücksichtigt.

Im Untergrundreaktor können Misch- und amorphe Phasen entstehen, deren Löslichkeitsprodukte von denen im Basisdatensatz abweichen. Diese Abweichungen wurden an Hand teilweise sulfatreduzierten Wassers eingeschätzt (Tab. 7-4).

Tab. 7-4: Mineralsättigungen des am B9/3 untersuchten teilreagierten Wassers.

Phase	SI	log K_T	log K_T	Bemerkung
Anhydrite	-0.47	-4.34	CaSO ₄	
Calcite	-3.45	-8.41	CaCO ₃	
CH ₄ (g)	-7.26	-46.17	CH ₄	
CO ₂ (g)	-1.13	-18.22	CO ₂	
Fe(OH) _{2,7} Cl _{0,3}	-1.89	10.36	Fe(OH) _{2,7} Cl _{0,3}	
Fe(OH) ₃ (a)	-7.14	18.29	Fe(OH) ₃	
FeS(ppt)	0.46	-39.93	FeS	Standard für GWL
Goethite	-1.81	12.96	FeOOH	
Greigite	6.05	-162.32	Fe ₃ S ₄	übersättigt
Gypsum	-0.21	-4.59	CaSO ₄ :2H ₂ O	

Phase	SI	log K_T	log K_T	Bemerkung
H ₂ (g)	-8.52	0.00	H ₂	
H ₂ S(g)	-2.36	-44.00	H ₂ S	
Hematite	-1.68	23.98	Fe ₂ O ₃	
<u>Mackinawite</u>	<u>1.19</u>	-40.67	FeS	übersättigt
Magnetite	-3.30	32.49	Fe ₃ O ₄	
Melanterite	-2.99	-2.41	FeSO ₄ ·7H ₂ O	
Nn ₂ (g)	-0.10	-3.21	Nn ₂	
O ₂ (g)	-71.39	88.43	O ₂	
Pyrite	13.63	-90.96	FeS ₂	kinetisch gehemmt
Siderite	-1.66	-10.79	FeCO ₃	
Sulfur	0.12	-37.96	S	Standard für GWL

FeS(ppt) und Mackinawite sind beides Eisenmonosulfidmodifikationen unterschiedlicher Löslichkeit. Pyrit müsste wegen dessen hoher Übersättigung spontan ausfallen. Deshalb scheint die Pyritbildung kinetisch gehemmt zu sein und erst langsam aus den festen Reaktionsprodukten FeS und S gebildet werden. Greigit wird wahrscheinlich ebenfalls nicht gebildet. Die gekennzeichneten Sättigungsindizes wurden als Gleichgewichtsbedingungen für den GWL eingesetzt. Mit den Werten des Basisdatensatzes ist kein messbarer Sulfidschwefel im kalkulierten Wasser existent.

Das leicht reduzierte Wasser verhält sich aggressiv gegenüber Eisen(III)hydroxiden. Damit dürfte auf dem Fließweg kein Eisen(III)hydroxid mehr vorhanden sein.

7.2.2 Modellierung von Reaktionspfaden im Batch-Ansatz

Die Reaktion in der Porenlösung und deren Wechselwirkung mit der reaktiven Oberfläche wurde im Batch-Ansatz nachgerechnet, um den Einfluss der Kationenaustauschkapazität (KAK) und die Möglichkeit von Schwefelfällungen einzuschätzen. Dabei wurde der elektrische Term (PARKHURST & APPELO 1999) unter Standardvorgaben zugelassen.

Die Ergebnisse werden in Abhängigkeit auch von der Kationenaustauschkapazität (KAK) bezüglich der Lösungskonzentration betrachtet in Abb. 7-1. Die für die KAK angegebenen Werte sind für einen Substratumsatz von je 10 mmol/L eingetragen. Mit steigender KAK erhöht sich der verfügbare Eisen(II)vorrat des Systems.

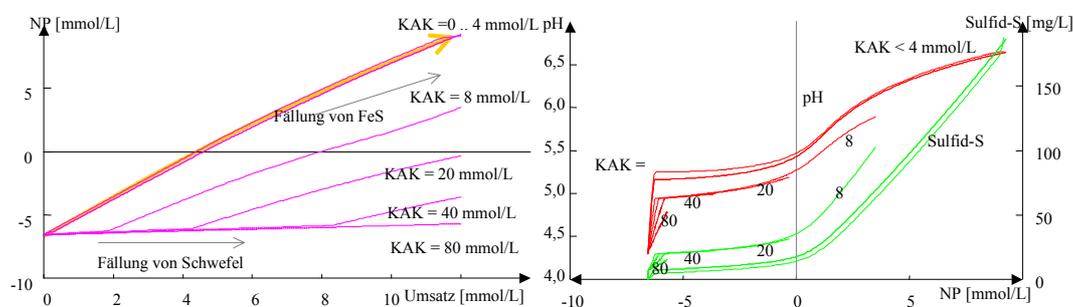


Abb. 7-1: Veränderung des Neutralisationspotenzials in Abhängigkeit vom Umsatz bei verschiedenen KAK (links) und Zusammenhang zwischen Neutralisationspotenzial und pH-Wert sowie Sulfidschwefel (rechts).

Schwefel wird bevorzugt bei niedrigen pH-Werten gebildet. Eine hohe KAK puffert den zunächst niedrigen pH-Wert ab. Bei niedrigeren KAK steigt der pH-Wert bereits bei kleinen Substratdosen in den Bereich der bevorzugten Sulfidfällung. In den Modellrechnungen beginnt die Neutralisation unter Sulfidfällung erst bei $\text{pH} > 4,9$.

7.2.3 Transportmodellierung

Für die Transportkalkulation wurde der Fließweg in 20 Zellen je 1 m eingeteilt. Dadurch ist die Zelle 16 für die Messstelle B9/3 repräsentativ. Entsprechend der Orientierungsrechnungen wurde $\text{KAK}=1 \text{ mmol/kg}$ (4 mmol/L) eingesetzt.

Der Sanierungsversuch wurde in folgenden Schritten simuliert:

- Durchfluss der Porenlösung ohne Reaktion 5 step
- Durchfluss mit Reaktion 5 step
 - o Reaktion in Zellen 1- 5
 - o keine Reaktion in Zellen 6 - 20
- Durchfluss, ohne Reaktion 90 step

Die Dispersivitäten beeinflussten das Ergebnis erheblich, wobei die realen Verhältnisse mit $n(\text{MIX})= 1-7$ d.h. $\alpha_T= 0,1 \dots 2 \text{ m}$ am ehesten vergleichbar waren. Die aus den Modellrechnungen ermittelte Dispersivität bestätigt die Orientierung $\alpha_T \approx 0,1-20 \text{ m}=2,0 \text{ m}$.

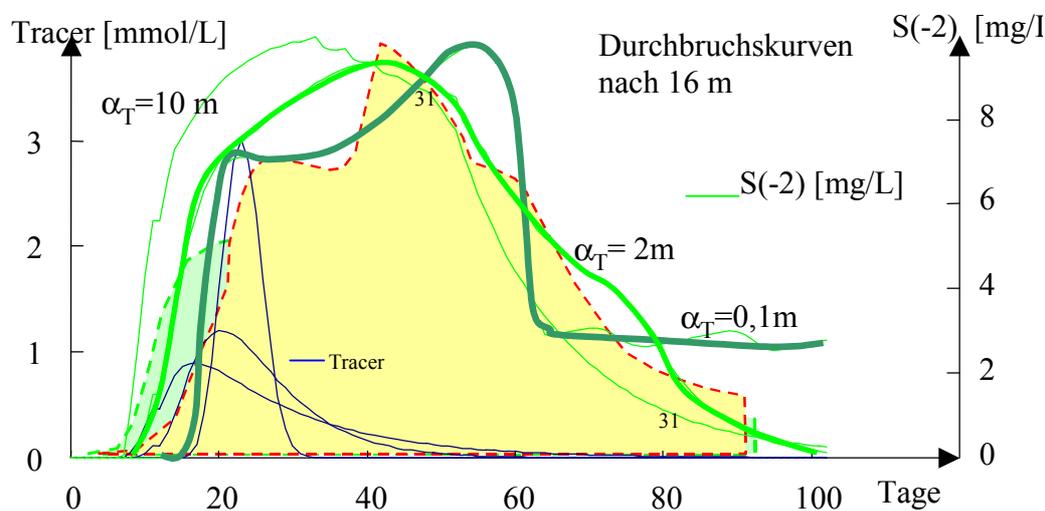


Abb. 7-2: Vergleich verschiedener berechneter Durchbruchkurven von Sulfid-schwefel und dem Tracer mit den Messwerten

Während in der Berechnung Tracer- und Sulfidpeak unterschiedlich lange andauern, verliefen sie im Versuch beinahe synchron. Der in Abb. 7-2 dargestellte etwa zweigipfelige Verlauf der Sulfidschwefelkonzentration entspricht sowohl den Beobachtungen als auch einigen Simulationsrechnungen.

Die Profilauswertungen zeigten, dass in der Reaktionszone (Zellen 1-5) Eisensulfid, und auf der sich anschließenden Nachreaktionsstrecke, Schwefel ausfiel.

Das Mineral $\text{Fe}(\text{OH})_{2,7}\text{Cl}_{0,3}$ war im anströmenden Grundwasser leicht übersättigt. Wenn dieses Mineralgleichgewicht im GWL zugelassen wurde, widersprach der modellierte Verlauf des Neutralisationspotenzials dem Versuchsergebnis. Damit konnte ein bedeutendes Vorkommen dieser Mineralbildung im Untergrundreaktor ausgeschlossen werden.

7.3 Fließstreckenmodellierung mit Wachstumskinetik der SRB (freak6)

7.3.1 Grundlagen

Die Rechnung *freak6*-GWL0 baute auf *freak3* auf und war auf eine Fließzeit von 15 d von der Infiltration bis zum B9 ausgerichtet. Es waren die in *freak3* optimierten Fällungsbedingungen unter Einsatz der kinetischen Reaktionsbeschreibung von *freak4* und der optimierten Oberflächenparameter für das Sandmodell (Pkt.6.2) zu überprüfen. Die Standardbedingungen für die Fällungsgleichgewichte von Schwefel und Eisensulfid wurden *freak3* entnommen.

Bei den Orientierungsrechnungen mit kurzen Laufzeiten spielte das Biomassewachstum noch keine Rolle. Die Anfangsbiomasse entsprach einem kinetischer Proportionalitätsfaktor.

Bei niedrigen Anfangs-pH begann die Sanierungsreaktion mit der Ausfällung von Schwefel.

Aus dem Vergleich der statistisch ausgewerteten Versuchsdaten und den in die Modellrechnungen eingesetzten Werten ergibt sich ein repräsentativer Sättigungsindex für die Sulfidfällung unter Grundwasserverhältnissen von $\text{SI}(\text{FeS})=+1,0$. Die Bedingungen für die Schwefelfällung lassen sich nicht direkt vergleichen, weil die berechnete Elektronenaffinität p_e nur annähernd dem gemessenen summarischen Redoxpotenzial entspricht. Die rechnerisch ermittelte Standardreaktionsenthalpie der Sulfatreduktion ist jeweils für die definierten Situationen konstant von Null verschieden, aber nicht auf die Versuchsergebnisse übertragbar.

7.3.2 Ergebnisse der Untergrundreaktorsimulationsrechnungen

Mit den optimierten Parametern wurde die Langzeitwirkung einer Substratdosierung simuliert. Innerhalb der modellierten Zeiträume wirkte sich bereits das Biomassewachstum soweit aus, dass es zur vollständigen Substratverwertung kam. Dadurch ließen sich alle Stufen zwischen Mangel und Überangebot von Substrat mit einer Rechnung simulieren (Abb. 7-3).

Die Sulfatreduktion setzte erst langsam ein und anfangs verblieb ein Substratrest im Ablauf. Bis zum Erreichen des vollständigen Substratumsatzes werden die sich dabei einstellenden verschiedenen Zustände nacheinander eingestellt.

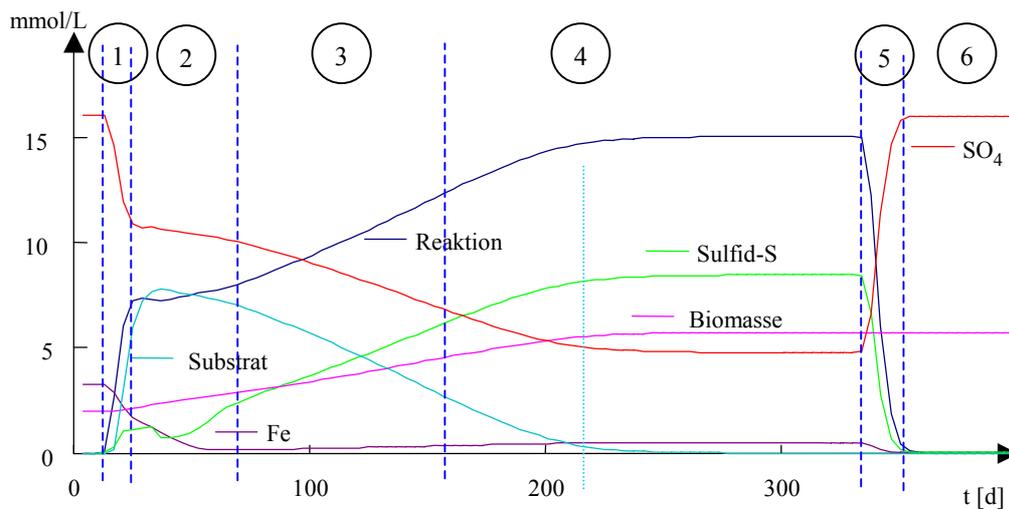


Abb. 7-3: Modellerte Durchbruchkurven für eine Fließstrecke von 16 m unter den definierten Randbedingungen.

Ab Phase 4 erscheinen die Vorgänge, die bei Unterbrechung der Substratzufuhr ablaufen.

Die Grundwasserbeschaffenheit wird während des Sanierungsprozesses durch jeweils verschiedene Gleichgewichte mit Mineralphasen stabilisiert. Unter den vorgegebenen Randbedingungen ergeben sich folgende Stabilitätsbereiche:

- 1 Reaktionsstart mit Schwefelwasserstoffbildung und Sulfidschwefel erreicht ein erstes Maximum.
- 2 Amorphes Eisensulfid wird primär gebildet und liegt neben Sulfidschwefel in allen weiteren Bereichen vor. Sulfidschwefel erreicht ein lokales Minimum.
- 3 Reversible Fällung von elementarem Schwefel im schwach sauren Milieu.
 - o Vorliegen von Eisensulfid als Gleichgewichtsphase. Dabei steigen NP und pH.
 - o Erreichen des Arbeitsbereiches bei gleichzeitiger Sideritfällung
- 4 Arbeitsbereich bei hoher Pufferung bei gleichzeitiger Calcitfällung.
- 5 Rücklösung von gefällten Siderit. Dadurch noch Pufferung.
- 6 Erschöpfung der *gespeicherten* Pufferkapazität und Näherung an die Zulaufwasserbeschaffenheit.

Ab Berechnungen mit 9 *mixed cells* lassen sich einzelne Reaktionszonen auflösen. Diese erscheinen in der $(-NP)-SO_4$ -Ebene als Vektoren mit eigener Stöchiometrie (Abb. 7-4).

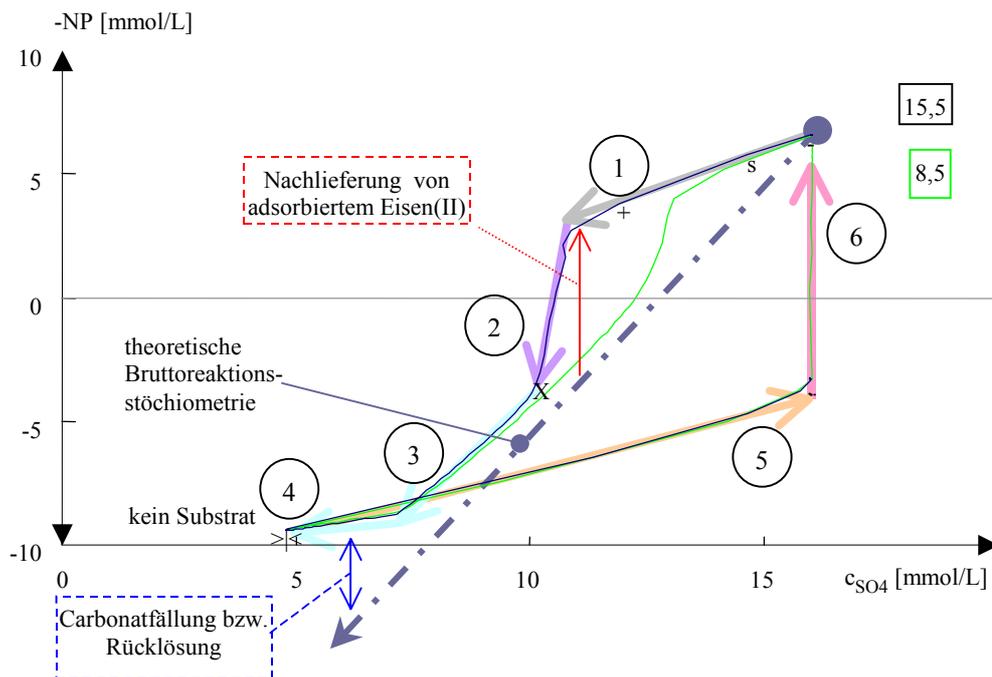


Abb. 7-4: Reaktionspfade für 9 und 16 Zellen (entspricht 8 m und 15,5m Fließweg). Die Reaktionsvektoren sind wie im Text nummeriert..

Die Reaktionsvektoren 1 und 2 ergeben zusammen wieder die postulierte Stöchiometrie, die Vektor 3 fortsetzt. In der Anfangsphase der Reaktion wird adsorbiertes Eisen gegen Calcium ausgetauscht. Der Reaktionsvektor der Sanierungsreaktionen wird durch diese Säurenachlieferung überlagert und abgeflacht. Dabei wird praktisch kein Sulfat in die Lösung abgegeben.

Der Vektor 4 wird gebildet durch Überlagerung von Sulfatreduktion und gleichzeitiger Carbonatfällung, nachgewiesen in den Versuchen des GFI (Pkt.6.1). Nach Einstellung der Substratreduktion wird kein Sulfat mehr reduziert. Das Sulfat des Zulaufwassers steigt auf den Ursprungswert an. Dabei erhöhen die vorher ausgefällten Carbonate (Pufferkapazität) das Neutralisationspotenzial. Im Ergebnis erscheint der Vektor 5. Nach Erschöpfung der Pufferkapazität steigt auch das Neutralisationspotenzial auf den Zulaufwert (Vektor 6).

Die Durchbruchkurven des pH-Wertes werden in Abb. 7-5 für verschiedene Fließwege (0,5m, 3,5m, 8,5m, 15,5m), die jeweils der 1., 4., 9. und 16. Zelle entsprechen, dargestellt.

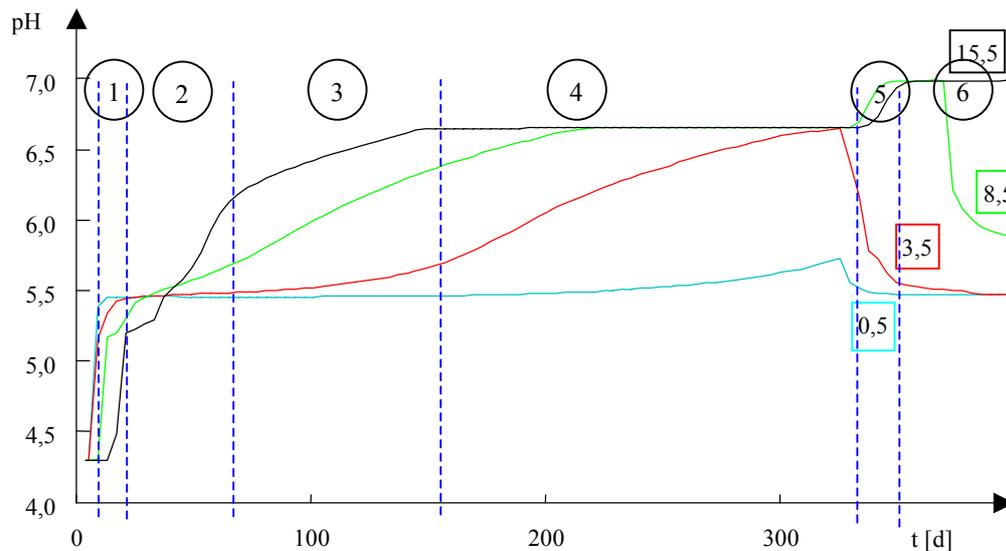


Abb. 7-5: pH-Entwicklungen für unterschiedliche Fließwege (Bereichseinteilung für 15,5m Fließweg)

Die pH-Werte werden von den bereits diskutierten Mineralgleichgewichten stabilisiert. Die Modellierung des Untergrundreaktors ermöglichte tiefere Einblicke in die Hydrochemie des Untergrundreaktors unter idealisierten Bedingungen. Die berechneten Konzentrationsverläufe entsprechen den Beobachtungen. Eine Nachmodellierung des gesamten Versuchsbetriebes ist nicht möglich, weil der dieser sich nicht weiter vereinfachen lässt.

8 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse und Verfahrenskonzept

8.1 Ergebnisse des Versuchsbetriebes

Die an einem geologisch (heterogen) und hydrochemisch (niedriger pH-Wert) ungünstigen Standort durchgeführten Versuche zur Sanierung potenziell sauren Grundwassers bestätigten das Verfahrenskonzept. Die durch Substratzugabe induzierte Sulfatreduktion und Fällung des Eisens als Sulfid konnte aus dem Technikumsmaßstab auf einen Untergrundreaktor mit einer Querschnittsfläche von ca. 50 m² übertragen werden.

- Bei niedrigeren pH-Werten waren längere Einarbeitungszeiten bis zum Erreichen der Eisensulfidfällung erforderlich.
- Es wird eine Mindestfließzeit von einem halben Jahr bis zum Zufluss des sanierten Wasser in eine Vorflut vorgeschlagen. Der Sanierungseffekt im Versuchsbetrieb konnte deshalb erst nach Ablauf des BMBF-Forschungsvorhabens wirksam werden.
- Die Wirkung des Sanierungsverfahrens ist durch die Menge verfügbaren Eisens begrenzt. Da Eisen(II) Hauptkomponente des Säurebildungspotenzials ist, kann das anströmende Grundwasser entsäuert werden. Dadurch blieb am Standort die maximale Entsäuerungsleistung des Verfahrens auf 6 - 8 mmol/L beschränkt (s. Pkt. 5.3.2.2).

- Eine darüber hinaus gehende Sulfatreduktion erhöht die Sulfidschwefelkonzentration unzulässig hoch und ist nicht mehr genehmigungsfähig.
- Der Nährstoffpool des Grundwasserleiters reichte nicht aus und es musste P und N zusätzlich dosiert werden. Die zugegebenen Mengen wurden zum großen Teil gebunden und belasteten den Abstrom nur geringfügig. Eine Optimierung ist notwendig.
- Bei der Heterogenität des Grundwasserleiters und der Grundwasserströme kann nicht immer die optimale Substratdosis zugegeben werden. Heterogene makrodispersive Verhältnisse fördern aber die Verteilung eingebrachter Substrate, so dass nicht der gesamte Grundwasseranstrom umgewälzt werden muss.
- Für Einleitung von Substraten und Hilfsstoffen wurden Kriterien zur Genehmigung erarbeitet (s.Pkt.4) und an den Ergebnissen des Sanierungsversuches demonstriert (Pkt.5.4).

Das Verfahren ist erfolgreich getestet worden. Für die Eintragstechnologie von Substrat und Hilfsstoffen wurde als Patent DE 10360704 A1 (2005) erteilt.

8.2 **Verfahrenskonzept: Untergrundreaktor**

8.2.1 **Technisch-technologische Gestaltung**

Im Ergebnis der durchgeführten Versuche wird ein Verfahren zur Untergrundbehandlung von potenziell sauren Grundwässern durch Sulfatreduktion vorgeschlagen.

Die Einsatzgrenzen ergeben sich aus dem Wasserchemismus und werden entsprechend der Beschaffenheitsauswertung analog Pkt.2.3.4 festgelegt. Dabei beschränkt sich das Verfahren auf die Fällung des gelösten Eisen(II) als Sulfid, da bei weitergehender Sulfatreduktion zu hohe Sulfidschwefelkonzentrationen in Lösung bleiben. Für die Neutralisation des überwiegend durch Eisen(II) bedingten Säurepotenzials reicht diese Wirkung aus.

Im Ergebnis der hydrogeologische Erkundung muss ein geeigneter Grundwasserleiter ausgewählt werden, in dem der Untergrundreaktor entsprechend Abb. 2-1 bzw. Abb. 4-12 angelegt werden kann. Dabei müssen die Abmessungen entsprechend Pkt.2 und 4.2 vorbestimmt werden. Die Fließstrecke bis zu einer Vorflut sollte eine Verweilzeit von etwa einem halben Jahr garantieren. Die Sanierungswirkung kann durch saure Eigenschaften des Grundwasserleiters beeinträchtigt werden.

Die stöchiometrische Substratdosis berechnet sich nach Pkt.2.3.4. Der erforderliche Überschuss und das Infiltrationsregime sind im Betrieb zu ermitteln. Nährstoffe sind unter Beachtung von Pkt.5.5.4 zuzugeben.

Auf der Grundlage der gemessenen Wasserbeschaffenheit und der chemischen Eigenschaften der Feststoffmatrix lassen sich Reaktionspfade nach Pkt.2.4 überschlägig berechnen. Dabei ist zu klären, wie der Arbeitspunkt (Siderit- und Eisensulfidgleichgewicht) auf der Fließstrecke erreicht werden kann.

Die Infiltration von Substraten und Hilfsstoffen ist genehmigungspflichtig. Eine Handlungsempfehlungen zur Bestimmung der Genehmigungsfähigkeit gibt Pkt.3. Pkt.5.4 de-

monstriert deren Anwendung für den Versuchsbetrieb. Ein entsprechendes Monitoringprogramm ist dabei festzulegen.

8.2.2 Betriebsregime

Zum Einbringen des Substrates wird das in Pkt. 4.1 beschriebene System nach DE 10360704 A1 (2005) vorgeschlagen (Abb. 8-1).

Die Brunnen sind segmentiert und erfassen jeweils nur kurze Teufenbereiche. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit bei der Infiltration erhöht, damit die Verweilzeit im brunnennahen Raum niedrig ist und dort noch keine Produkte abgeschieden werden können.

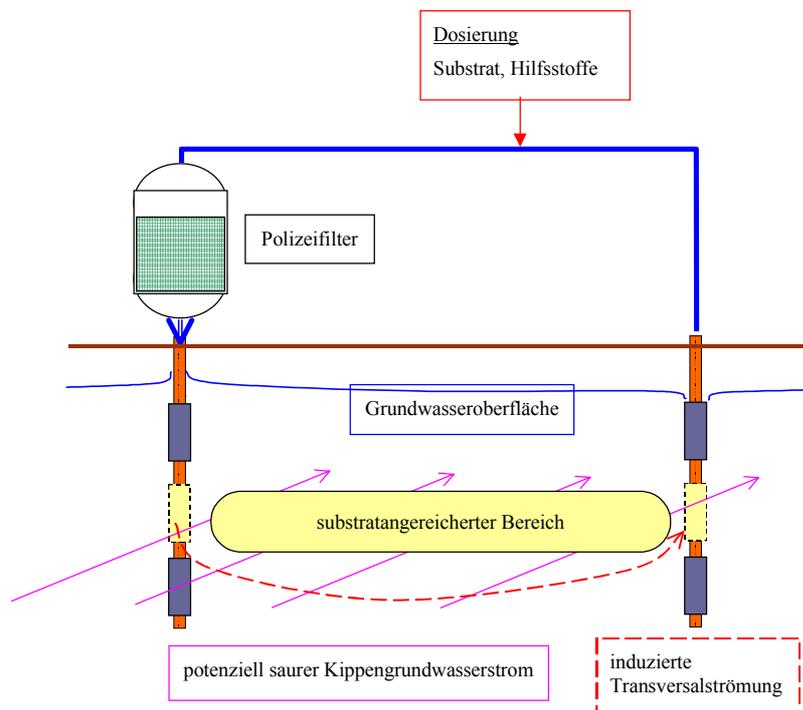


Abb. 8-1: Infiltrationsanlage quer zur Grundwasserströmung

Vor allem bei der Nutzung alternativer Substrate können Folgereaktionen nach der Dosierung zur Fällung von Feststoffen führen (s. Pkt.5.6). Diese werden im Polizeifilter (Filtersand) abgeschieden, bevor sie den Infiltrationsbrunnen verstopfen können.

- Die Dosierung wird allgemein bis zum auftretenden Kurzschluss durchgeführt.
- Wenn eisensulfidgesättigtes Wasser gefördert wird (IP_{FeS}), kann über die Substratdosierung/Filtration bereits Eisensulfid oberirdisch abgeschieden werden. In diesem Fall wird der Kurzschluss als Vorreaktor eingesetzt, mit dem Nachteil erhöhter Wasserbewegung.

Bei Erreichen des Kurzschlusses wird der Infiltrationsbetrieb in einer anderen Schicht fortgesetzt.

Die quer zur Grundwasserströmung abfließenden substratangereicherten Wasserwolken reagieren auf dem weiteren Fließweg.

Longitudinale und transversale Dispersionsvorgänge sorgen für die Verteilung des eingetragenen Substrates in die angrenzenden Wasserschichten.

Die Dosierungen sind dem Einarbeitungsgrad des Untergrundreaktors anzupassen, d.h. es wird zunächst weniger als die stöchiometrische Dosis zugegeben.

Aus den Betriebserfahrungen lassen sich Prozessmodelle analog Pkt.7.3 anpassen, mit denen sich Szenarien verschiedener Betriebsführungen vergleichen lassen.

9 Danksagung

Das vorliegende Projekt wurde im Auftrag des BMBF und der LMBV durchgeführt. Wir danken für die Finanzierung. Wir danken auch unserem Projektpartner, dem GFI Dresden für die gute Zusammenarbeit einschließlich dem Austausch der gewonnenen Daten.

10 Literaturverzeichnis

- AbwAG (1998) AbwAG (1998): Bundesrepublik Deutschland: Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz - AbwAG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 3. November 1994 (BGBl. I Nr. 80 vom 18.11.1994, S. 3370) zuletzt geändert am 25. August 1998; (BGBl. I Nr. 57 vom 28.08.1998, S. 2455)
- AbwV (2002) AbwV (2002): Bundesrepublik Deutschland: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Abwasserverordnung – AbwV) vom 15.10.2002 Stand 15.10.2002 (BGBl. I S. 4048 ber. S. 4550 / FNA 753-1-5)
- AMW (1981) AMW (1981): Autorenkollektiv Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung (AMW) Bd1; Jena
- APPELO & POSTMA (1993) APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD/1993
- ASPE´ et al. (1997) ASPE´, E.; MARTI, M., C.; ROECKEL, M. (1997): Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculum; Water Research Volume 31, No.9, pp. 2147-2160
- BELLER et al. (1993) BELLER, H.R.; GRBIC-GALIC, D.; REINHARD, M. (1993): Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process Applied and Environmental Microbiology (1992) Vol. 58, No. 3; pp. 786-793
- BENNER et al. (1999) BENNER, S.G.; BLOWES, D.W.; GOULD, W.D.; HERBERT, R.B. JR; PTACEK, C.J. (1999): Geochemistry of permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage; Environmental Science & Technology, Vol. 33 No. 16, 1999, pp. 2793-2799
- BIGHAM et al. (1996) BIGHAM, J.M.; SCHWERMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L.; WOLF, M. (1996): Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters; Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.60, No 12, pp. 2111-2121,1996
- BOLLIGER et al. (2001) BOLLIGER CH., SCHROTH M.H., BERNASCONI S.M., KLEIKEMPER J., ZEYER J. (2001): Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria; Geochim. Cosmochim. Acta 65(19), 3289-3298.
- BTU/GFI (2002) BTU/ GFI (2002): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; TP1 und TP2 - Zwischenberichte zum Meilenstein; BTU Cottbus LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau und Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden (GFI); unveröffentlicht
- BTUC (2000) BTUC (2000): Innovationskolleg; Ökologisches Entwicklungspotenzial der Bergbaufolgelandschaften im Lausitzer Braunkohlerevier -Abschlussbericht-; B.G. Teubner Stuttgart Leipzig Wiesbaden

- BTUC (2003) BTUC (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; Abschlussbericht TP2; Brandenburgische TU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau am 17.12.2003 -unveröffentlicht-
- BTUC (2002) LS Wassertechnik und LS Abwassertechnik (2002): Behandlungsmöglichkeiten für Schwelabwasser der KUG GmbH- Forst; Gutachten LS; Wasser/Abwassertechnik der BTU Cottbus - unveröffentlicht, vertraulich-
- BYRNE & LUO (2000) BYRNE, R.H.; LUO, Y.-R. (2000): Direct observations of nonintegral hydrous ferric oxide solubility products: $k^*_{s0}=[\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]-2.86$; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 64, Issue 11, (June 2000), Pages 1873-1877
- CHRISTENSEN et al. (1996) CHRISTENSEN, B.; LAAKE, M.; LIEN, T. (1996): Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment; *Wat. Res.* Vol. 30 No 7 pp 1617-1624 1996
- COCOS et al. (2001) COCOS, I., A.; ZAGURY, G., J.; CLÉMENT, B., C.; SAMSON, R. (2001): Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment; *Water Research* Volume 36, Issue 1 (January 2002), Pages 167-177
- COSTELLO et al. (1991) COSTELLO, D.J.; GREENFIELD, P.F.; LEE, P.J. (1991): Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - I: model derivation; *Wat. Res.* Vol 25, No. 7, pp. 847-858
- COSTELLO et al. (1991a) COSTELLO, D.J.; GREENFIELD, P.F.; LEE, P.J. (1991): Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - II: model verification; *Wat. Res.* Vol 25, No. 7, pp. 859-871
- DE 10360704 A1 (2005) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; KOCH, C.; ASENBAUM, H.-J. (2005): Anordnung und Verfahren zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom; Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 00010360704A1, 19.05.2005
- de SMUL et al. (1999) de SMUL A., GOETHALS L., VERSTRAETE W. (1999): Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded-granular-sludge-blanket reactors for sulphate reduction; *Process Biochem.* 34, 407-416.
- DGFZ/BTUC (1999) DGFZ/BTUC (1999): Experimentell gestützte Grundwasserbeschaffenheitsprognose zur Untersuchung des Gefährdungspotenzials von Innenkippen in Tagebauseen; BMBF- Forschungsbericht 10.10.1999 Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 5, 2000
- DRURY (1999) DRURY, W.J. (1999): Treatment of acid mine drainage with anaerobic solid-substrate reactors; *Water; Environment Research*, Vol. 71, No. 6
- EDENBORN & BRICKETT (2001) EDENBORN, H., M.; BRICKETT, L.A. (2001): Bacteria in gel probes: comparison of the activity of immobilized sulfate-reducing bacteria with in situ sulfate reduction in a wetland sediment; *Journal of Microbiological Methods* 46 (2001) 51-62
- FOUCHER et al. (2001) FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; IGNATIADIS, I.; MORIN, D. (2001): Treatment by sulfate-reducing bacteria of chassy acid-mine drainage and metals recovery Chemical; *Engineering Science*, Vol. 56 (2001) 1639-1645
- FRIESE et al. (2002) FRIESE, K., HERZSPRUNG, P.; WITTER, B. (2002): Photochemical Degradation of Organic Carbon in Acidic Mining Lakes; *Acta hydrochimica et hydrobiologica* Volume 30, Issue 2-3, 2002
- GENSCHOW et al. (1996) GENSCHOW, E.; HEGEMANN, W.; MASCHKE, C. (1996): Biological sulfate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment; *Wat. Res.* Vol. 30 No 9 pp 2072-2078
- GFI (2003) Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden (2003): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; Untersuchung und Bewertung der durch die Flutung der Restseen im Norden von Senftenberg bewirkten Gefährdung von Schutzgütern; Abschlussbericht TP1; Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden (GFI) 01.12.2003
- GIMBEL & MÄLZER (1988) GIMBEL, R.; MÄLZER, H.-J. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Oberflächenwässern; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12. April 1988 in Karlsruhe; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn

- GIMBEL & SONTHEIMER (1987) GIMBEL, R.; SONTHEIMER, H. (1987): Erprobung und Weiterentwicklung eines Testfilters zur frühzeitigen Erkennung von unerwünschten Qualitätsbeeinträchtigungen bei Uferfiltratwasserwerken; BMFT-Schlussbericht 02 WT 86290, Karlsruhe 1987
- 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
- GKSS et al. (2001) GKSS (2001): Abschlussbericht Strategiefondsprojekt Systemintegrierte Umweltbiotechnologie (1998-2001); UfZ, GKSS, GBF, FZ Jülich
- GLOMBITZA (2001) GLOMBITZA, F. (2001): Treatment of acidic lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction; Waste Management 21 (2001) 197-203
- GUPTA et al. (1994) GUPTA, A.; FLORA, GUPTA, M.; SAYLES; SUIDAN (1994): Methanogenesis and sulfat reductions in Chemostats-I. Kinetic studies and experiments, II. Model developement and...; Wat.Res. Vol.28, No4, pp781-803
- HAGEN (1993) HAGEN, J (1993): Chemische Reaktionstechnik; Eine Einführung mit Übungen; Weinheim 1993
- HENZE & HARREMOES (1983) HENZE, M.; HARREMOES, P. (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review; Wat.Sci.Tech.Vol.15,Copenhagen pp.1-102; In HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Press Oxford New York ...
- HENZE (1983) HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Press Oxford New York ...
- HENZE (1983a) HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Press Oxford New York ...
- HOBBY & GIMBEL (1988) HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1988): Bisherige Ergebnisse von Testfilteruntersuchungen an Abwässern aus Kommunen und der Zellstoffindustrie; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn
- HUBER (2003) HUBER, S. (2003): LC- OCD: Method and Applications; v. 8 (1/ 2003); DOC- LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; www.doc-labor.de
- JAKOBSEN & POSTMA (1999) JAKOBSEN, R.; POSTMA, D. (1999): Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Rømø, Denmark; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issue 1 (January 1999), Pages 153-165
- KATZUR et al. (2001) KATZUR, J.; LIEBNER, F.; LIEBNER, C.; WELZEL, H.-P.; HETTRICH, K. (2001): Untersuchung zum Stoffumsatz und zur Beschaffenheit der Kippengrundwässer in Braunkohlbergbaugebieten und Möglichkeiten zu deren Beeinflussung; - Abschlussbericht - Forschungszentrum für Bergbaufolgelandschaften e.V.; unveröffentlicht
- KLEEBERG (1998) KLEEBERG, A. (1998): The quantification of sulfate reduction in sulfate-rich freshwater lakes - A means for predicting the eutrophication process of acidic mining lakes?; Water, Air, and Soil Pollution 108: 365-374, 1998
- KNOBEL et al. (2002) KNOBEL, A., N.; LEWIS, A., E. (2002): A mathematical model of a high sulphate wastewater anaerobic treatment system; Water Research Volume 36, Issue 1 (January 2002), Pages 257-265
- KOCH et al. (2002) KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; MANGOLD, S.; STRIEMANN, A.(2002): Erarbeitung einer Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften und Leistungsfähigkeit von natürlichen Böden für die Behandlung schwach belasteter Abwässer; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.6/ 2002; ISBN 3-934294-06-5
- KOCH (2003) KOCH, C. (2003): Sanierung von Kippengrundwasser durch Neutralisation und Sulfatreduktion mittels in-situ-Reaktionswänden am Beispiel des Tagebausees Nordrandschlauch (Restseenkette Spreetal-Bluno); Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.8/ 2003; ISBN 3-934294-09-X
- KÖHLER & VÖLGEN (1998) KÖHLER, M.; VÖLGEN, F.(1998): Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...

-
- KOLMERT & JOHNSON (2001) KOLMERT Å., JOHNSON D.B. (2001): Remediation of acidic waste waters using immobilised, acidophilic sulfate-reducing bacteria; *J Chem Technol Biotechnol* 76, 836-843.
- KOM (2003) KOM (2003): KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN: Vorschlag für eine RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung; Brüssel
- KÜMMEL & PAPP (1988) KÜMMEL,R.; PAPP, S.(1988): Umweltchemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie
- KUS & WIESMANN (1995) KUS, F.; WIESMANN, U. (1995): Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures; *Wat.Res.Vol.29, No6*, pp.1437-1443
- LATSCHA & KLEIN (1993) LATSCHA, H .P.; KLEIN, H. A. (1993): Organische Chemie; Chemie - Basiswissen II; 3.Aufl. Springer Lehrbuch, Berlin Heidelberg ...
- LENS et al. (1998) LENS, P. N. L.; VISSER, L. A.; JANSSEN, A. J. H.; HULSHOFF POL, L. W.; LETTINGA (1998): Biotechnological treatment of sulfate-rich Wastewaters; *Critical Reviews in Science and Technology*, 28(1): 41-88
- LEUCHS (1988) LEUCHS, W. (1988): Vorkommen, Abfolge und Auswirkungen anoxischer Redoxreaktionen in einem pleistozänen Porengrundwasserleiter; Landesamt für Wasser Abfall NRW, Düsseldorf
- LIBRA (2006) LIBRA, J. (2006): Steuerung von Konkurrenzbeziehungen bei der mikrobiellen Sulfatreduktion; Zuarbeit zum BMBF-Projekt Sulfatreduktion BTUC/GFI 3/2006 - unveröffentlicht-
- LINDGREN (1983) LINDGREN, M. (1983): Mathematical modelling of the anaerobic filter process *Wat.Sci.Tech.Vol.15*, Copenhagen pp.197-207. In HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Press Oxford New York ...
- LÖFFLER (1969) LÖFFLER, H. (1969): Zur Technologie und Bemessung offener Infiltrationsanlagen für Grundwasseranreicherung; Dissertation TU Dresden 1969
- LOKSHINA et al. (2001) LOKSHINA, L. Y.; VAVILIN, V. A.; KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A.; HOLLIGER, C.; NOZHEVNIKOVA, A. N. (2001): Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis; *Water Research Volume 35, Issue 12*, Pages 2923-2934
- LUCKNER et al. (2003) LUCKNER, L.; WERNER, F.; GOCKEL, G.; VOGT, A. (2003): Restlochflutung - Maßnahmen zur Steuerung der Wasserbeschaffenheit in den Bergbaufolgeseen der Lausitz; DGFZ e.V. für LMBV Berlin/Dresden
- MÄLZER et al. (1992) MÄLZER, H.-J.; GERLACH, M.; GIMBEL, R. (1992): Entwicklung von Testfiltern zur Simulation von Stoßbelastungen bei der Uferfiltration; *Vom Wasser*, 78, 343-353 (1992
- MAREE & STRYDOM (1985) MAREE, J. .P., STRYDOM, W. F. (1985): Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor; *Wat. Res.* 19(9), 1101-1106.
- MEIER (2001) MEIER, J. (2001): Untersuchungen zum mikrobiellen Schwefelkreislauf in sauren Tagebau-Restseen der Niederlausitz (Brandenburg); UFZ-Bericht Nr. 21/2001.
- MERKEL & PLANER-FRIEDRICH (2002) MERKEL, B. .J.; PLANER-FRIEDRICH, B. (2002): Grundwasserchemie; Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme; Springer Berlin Heidelberg
- MIZUNO et al. (1998) MIZUNO, O.; LI, Y., Y.; NOIKE, T. (1998): The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion; *Water Research Volume 32, No.5*, pp. 1626-1634
- MOSEY (1983) MOSEY, E. F. (1983): Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose *Water Science and Technology*, Vol. 15 No. 10, 1983 pp. 209-232; In HENZE, M. (Hrsg.) (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors; Pergamon Press Oxford New York ...

- NAGPAL et al. (2000) NAGPAL, S.; CHUICHULCHERM, S.; LIVINGSTON, A.; PEEVA, L. (2000) : Ethanol utilisation by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 70, No. 5, december 5, 2000; S.533-543
- NARANJO et al. (2002) NARANJO, N. M.; MEIMA, J.; HAARSTRICK, A.; HEMPEL, D.C. (2002): Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Kinetik anaerober Prozesse in Siedlungsabfällen; *gwf-Wasser/Abwasser* 143 (2002) Nr. 2, 143-137
- NICHOLAS et al. (2005) NICHOLAS, L. LINDOW, N. L.; BORDEN, R.C. (2005): Anaerobic Bioremediation of Acid Mine Drainage using Emulsified Soybean Oil; *Mine Water and the Environment* 24, Number 4, Pages: 199 - 208
- O'FLAHERTY et al. (1998) O'FLAHERTY, MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLLERAN, E. (1998): Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of range of methanogenic syntrophic and sulphate-reducing bacteria Process; *Biochemistry* 33, No. 5, pp. 555-569
- O'FLAHERTY et al. (1998a) O'FLAHERTY, V.; LENS, P.; LEAHY, B.; COLLERAN, E. (1998): Long-term competition between sulphate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater; *Water Research* Volume 32, No.3, pp. 815-825
- OKABE & CHARACKLIS (1992) OKABE, S.; CHARACKLIS, W. G. (1992): Effects of temperature and phosphorous concentration on microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans*; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 39, pp 1031-1042 (1992)
- OKABE et al. (1992) OKABE, S.; NIELSEN, P. H.; CHARACKLIS, W. G. (1992): Factors affecting microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in continuous culture: Limiting nutrients and sulfide concentration; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 40, pp 725-734 (1992)
- OKABE et al. (1995) OKABE; NIELSEN; JONES; CHARACKLIS (1995): Sulfide product inhibition of *desulfovibrio desulfuricans* in batch and continuous cultures; *Wat.Res.Vol.29, No.2*, pp 571-578
- OMIL et al. (1996) OMIL F., LENS P., HULSHOFF POL L., LETTINGA G. (1996): Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor; *Process Biochem.* 31(7), 699-710.
- PARKHURST & APPELO (1999) PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC; (Version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations; U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p
- PEIFFER (1996) PEIFFER, S. (1996): Umweltgeochemische Bedeutung der Bildung und Oxidation von Pyrit in Gewässersedimenten; *BITÖK Bayreuther Forum Ökologie* Bd. 47/96
- POSTMA & JAKOBSEN (1996) POSTMA, D.; JAKOBSEN, R. (1996): Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 60, Issue 17 (September 1996), Pages 3169-3175
- 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
- PREUB (1999) PREUB, V. (1999): Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippsand – Grundwasser; *Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Heft 3 1999*; ISBN 3-934294-02-2
- PREUB (2004) PREUB, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen; *Dissertation BTU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd. 9*
- PREUB (2005) PREUB, V. (2005): Konkurrenz zwischen Methanogenen und Desulfurikanten bei der biochemischen Entsäuerung von Bergbauwässern bei Verwendung von Methanol als C- und Energiequelle; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Hasche (Hrsg.) für bergbau-beeinflusste Wässer; *TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 56. Hüttenmännischer Tag*
- RADEKE et al. (1990) RADEKE, K.-H.; NOACK, M.; JUNG, R.; THEMME, G.; ALTMANN, H.; BÜNNIG, R. (1990): Adsorption von Dichlormethan an Aktivkohlen und Adsorberharzen; *Chem. Techn.* 42. (1990) Nr. 1, S.23-27

-
- RAUSCH et al. (2002) RAUSCH, R.; SCHÄFER, W.; WAGNER, C. (2002): Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser; Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart 2002
- RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) : DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION (2000): RICHTLINIE 2000/60/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften; 23. Oktober
- RICHTLINIE 2000/60/EG (2001) RICHTLINIE 2000/60/EG (2001): DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION (2001): ENTSCHEIDUNG Nr.2455/2001/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20.November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 15.12.2001
- ROHR (2005) ROHR, T. (2005): Untersuchung von Substraten zur Sulfatreduktion auf ihre Eignung und Genehmigungsfähigkeit; Diplomarbeit Matrikelnummer: 9703450, BTU Cottbus LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau 4/2005 -unveröffentlicht-
- 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; ISBN 3-934294-01-4
- SCHÖPKE (2000) SCHÖPKE, R. (2000): Entwicklung neuer hydrochemischer Untersuchungs- und Auswertungsmethoden im Umfeld der Braunkohlebergbausanierung; Tagungsbeitrag UFZ-Workshop 23.-25.02.2000 in Magdeburg; UFZ-Bericht Nr.6/2000; ISSN 0948-9452
- SCHÖPKE et al. (2001) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; OUERFELLI, I.; STRIEMANN, A.; PREUB, V.; REGEL, R. (2001): Anwendung des Neutralisationspotenzials bei der Bilanzierung von Säure- Base-Reaktionen im Umfeld des Braunkohlebergbaues; Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 1/2001
- SCHÖPKE et al. (2001a) SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; KOCH, R. (2001): Anwendung sulfatreduzierender Prozesse zur Behandlung versauerter Kippengrundwässer des Lausitzer Bergbaureviers; "Fachtagung Nachsorgender Grundwasserschutz -Prospektion und Grenzen-"; Proceedings des DGFZ e.V. Heft 21
- SCHÖPKE et al. (2001b) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; REGEL, R.; STRIEMANN, A. (2001): Tiefen- und Zeitabhängigkeit des Säurepotenzials bergbaubeeinflusster Grundwässer im Anstrom von Tagebauen; Forum der Forschung 12:149-152, 2001; BTU Cottbus Eigenverlag, ISSN 0947-6989
- SCHÖPKE & KOCH (2002) SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2002): Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren der geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees; In: Deneke, R.; Nixdorf, B.(Hrsg): Gewässerreport(Nr.7) Tagungsband; Aktuelle Reihe 3/2002 der BTU Cottbus Fak. Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik ISSN 1434-6834
- SCHÖPKE (2005) SCHÖPKE, R.(2005): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Habilitationsschrift, eingereichte Fassung; Veröffentlichung in Vorbereitung
- SCHÖPKE et al. (2002) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; STRIEMANN, A.; PREUB, V.; REGEL, R. (2002): Experimentelle Bestimmung des maximalen Säurebildungs- bzw. Pufferungspotenzials von sulfidhaltigen Lockergesteinen; Grundwasser 7 (2002) 2, S.96-100
- SCHÖPKE et al. (2002a) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; PREUB, V.; STRIEMANN, A. (2002): Anwendung von Testfiltern nach Sontheimer zur Auswahl von Substraten für eine anaerobe Wasserbehandlung; gwf-Wasser/Abwasser 143 Nr.7-8, 586-591
- SIEBER (2001) SIEBER, H. (2001): Erarbeitung eines Lösungsvorschlages für den Aufbau einer biologischen Kultur zur Behandlung von Abwässern einer Schwelanlage; Diplomarbeit BTU Cottbus, LS Aufbereitungstechnik; unveröffentlicht
- SONTHEIMER (1988) SONTHEIMER, H. (1988): Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern; In: Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe; Kolloquium des DVGW-Fachausschusses am 12.April 1988 in Karlsruhe; DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn

- SONTHEIMER et al. (1989) SONTHEIMER, H.; HOBBY, R.; GIMBEL, R. (1989): Charakterisierung biologisch gereinigter Abwässer von Kommunen und der Zellstoffindustrie aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; Abschlussbericht über das Forschungsprogramm 02-WT8657; BMFT und ARGE-Rhein 1986-1988, Mühlheim/Ruhr
- STENZ (2001) STENZ, G. (2001): Entwicklung eines Summenparameters für potenziell bioakkumulierbare Stoffe (PBS) im Abwasser; Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- STUCKI et al. (1993) STUCKI, G.; HANSELMANN, K. W.; HÜRZELER, R. A. (1993): Biological Sulfuric Acid Transformation: Reactor Design and Process Optimization; *Biotechnol. Bioeng.* 41, 303-315.
- STUMM & MORGAN (1996) STUMM, W.; MORGAN, J.J. (1996): *Aquatic chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*; third edition John Wiley, New York
- TONY JONG & PARRY (2006) TONY JONG, T.; PARRY, D. L. (2006): Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor; *Water Research* Volume 40, Issue 13, Pages 2561-2571
- TrinkwV (2000) TrinkwV (2000): Bundesministerium für Gesundheit im Einvernehmen mit allen anderen; Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2000); Bundesregierung, Bundestag, Bundesrat
- TSUKAMOTO & MILLER (1999) TSUKAMOTO, T. K.; MILLER, G. C. (1999): Methanol as a carbon source for microbial treatment of acid mine drainage; *Wat. Res.* 33(6), 1365-1370.
- VAN HOUTEN et al. (1994) VAN HOUTEN, R. T.; LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W. (1994): Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 44, 586-594
- VAN HOUTEN et al. (1996) VAN HOUTEN, R. T.; VAN DER SPOEL, H.; VAN AELST, A. C.; POL, L. W. H.; LETTINGA, G. (1996): Biological sulfate reduction using synthesis gas as energy and carbon source; *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 50, 136-144
- VISSER et al. (1993) VISSER, A.; BEEKSMA, I.; VAN DER ZEE, F.; STAMS, A. J. M.; LETTINGA, G. (1993): Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulphate concentrations; *Applied Microbiology* 17 (1993) 40:549-556
- VAN LIER et al. (1998) VAN LIER, J. B.; BOERSMA, F.; DEBETS, M. M. W. H.; LETTINGA, G. (1998): High rate thermophilic anaerobic wastewater treatment in compartmentalized upflow reactors; *Wat.Sci.Tech.* Vol.38, No.8-9 pp.291-298
- Völker & Sontheimer (1988) Völker, E.; Sontheimer, H. (1988): Charakterisierung und Beurteilung von Kläranlagenabläufen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung; *gwf Wasser Abwasser* 192(1988) H.3
- WALTER (1994) WALTER; FRIND; BLOWES; PTACEK; MOLSON (1994): Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater -1.Model development evaluation-; *water resources research*, vol.30, No.11
- WALTER (1994a) WALTER; FRIND; BLOWES; PTACEK; MOLSON (1994): Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater - 2.Metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailing discharge; *water resources research*, vol.30, No.11
- WAYBRANT et al. (2002) WAYBRANT, K.R.; PTACEK, C.J.; BLOWES, D.W. (2002): Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments; *Environmental Science & Technology*, Vol. 36 No. 6, 2002, pp. 1349-1356
- WHG (1996) WHG (1996): Bundesrepublik Deutschland: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, Wasserhaushaltsgesetz (WHG); 12. November 1996
- WINGRICH (2002) WINGRICH, H. (2002): Bemessung und Betrieb von Anlagen zur Grundwasseraufbereitung; *Dresdner Berichte* 20; Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft der TU Dresden
- YAMAGUCHI et al. (1999) YAMAGUCHI, T.; HARADA, H.; HISANO, T.; YAMAZAKI, S.; TSENG, I. (1999): Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate; *Wat. Res.* 33(14), 3182-3190.
- ZIECHMANN (1980) ZIECHMANN, W. (1980): *Die Huminstoffe*; Verlag Chemie Weinheim

11 Abbildungen

Abb. 2-1:	Längsschnitt durch den Untergrundreaktor mit Messeinrichtung B9	3
Abb. 2-2:	Darstellung der das negative Neutralisationspotenzial (-NP) beeinflussenden Reaktionen in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration	4
Abb. 2-3:	Stabilitätsdiagramm des Schwefels nach KÜMMEL & PAPP (1988) oder Prädominanzdiagramm für $c_{S,ges} = 100 \text{ mmol/L}$ bei 25°C	5
Abb. 2-4:	Prädominanzdiagramm des Grundwassers an der Versuchsanlage (B9/3) nach Tab. 2-1	6
Abb. 2-5:	Zusammengestellte Reaktionswege für die Methangärung und Sulfatreduktion	7
Abb. 2-6:	pH-Funktionen für die Modellierung der Sulfatreduktion	12
Abb. 2-7:	Prozesse bei der gesättigten Strömung durch ein Porensystem	19
Abb. 3-1:	Zehrungskurve leichtabbaubarer Stoffe	29
Abb. 4-1:	Lageskizze des Senftenberger Sees mit der Versuchsanlage und Grundwassermessstellen	32
Abb. 4.2:	Zusammengestellte Tiefenprofile des äquivalenten Korndurchmessers (SCHÖPKE 2005) vom B5 und B9 und des schichtungskorrelierten Tiefenprofil des k_f nach Beyer für den B9	33
Abb. 4-3:	Mittlere Tiefenprofile des Eisens und des Sulfates [mg/L] am Versuchsstandort.	33
Abb. 4-4:	Mittlere Tiefenprofile des pH-Wertes und des Neutralisationspotenzials am Versuchsstandort.	34
Abb. 4-5:	Grundwasserbeschaffenheiten am B9/x, die unterteilt werden können in natürlich versauerte GW und Kippen-GW.	35
Abb. 4-6:	Beschaffenheitsentwicklung am B5	36
Abb. 4-7:	Tiefenprofile des Zinks und des Arsens im Grundwasser des Versuchsstandortes.	37
Abb. 4-8:	Schematische Darstellung der 2- und 3-Brunnensysteme (nach DE 10360704 A1 2005 nicht maßstäblich)	39

Abb. 4-9:	Modellierte Konzentrationsverteilung eines Tracers als Substratkonzentrationsverteilung um ein 3-Brunensystem (nach KOCH 2003)	39
Abb. 4-10:	Berechneter Eindringradius des infiltrierten Wassers für drei Infiltratvolumen.	41
Abb. 4-11:	Modellrechnungen links: 4,5 m ³ /h auf den gesamten GWL (mit Transmissivität $T=0,027\text{m}^2/\text{s}$) und rechts: 4,5 m ³ /h auf eine Schicht von 5 m mit $k_f = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	42
Abb. 4-12:	Vereinfachte Darstellung des Untergrundreaktors mit orientierender Dimensionierung	43
Abb. 4-13:	Versuchsanlage mit Blick in Grundwasserfließrichtung (noch ohne Zaun)	44
Abb. 4-14:	Dosieranlage für zwei Medien im Container	44
Abb. 5-1:	Berechnete Strömungsfelder der Versuchsphasen 1 und 2 (links) sowie 3 und 5 (rechts) und deren erzeugte Infiltratwolken	52
Abb. 5-2:	Verlauf der Chloridkonzentrationen an den Messstellen der Versuchsanlage während der ersten Beobachtungstage in der Versuchsphase 2.	53
Abb. 5-3:	Gemessene Chlorid- und Sulfidschwefelkonzentrationen und geglättete Durchbruchkurven.	54
Abb. 5-4:	Chloridkonzentrationen der Versuchsphase 4 im Förder- und Infiltrationsbrunnen (doppelt überhöht), sowie an den Messstellen B9/3 und B9/4	55
Abb. 5-5:	Idealisierte Konzentrationsverläufe von Chlorid im Förderbrunnen, B9/4 und B9/3	55
Abb. 5-6:	Entwicklung der Chloridtracerkonzentration am B9. Die eindeutige Erhöhung über den Background (< 10mg/L gelb, bis 15mg/L blau, darüber grün) wurde hervorgehoben.	56
Abb. 5-7:	Entwicklung der Wasserstände im Bereich der Versuchsanlage	58
Abb. 5-8:	Entwicklung des Neutralisationspotenzials während der Versuchsphasen 2 und 3 mit Kennzeichnung der Wirkung des Verfahrens	59
Abb. 5-9:	Entwicklung des Neutralisationspotenzials am B9 während der Versuchsphasen 2 bis 4 (oben) und der Gesamtbeobachtungszeit (unten).	60

Abb. 5-10:	Entwicklung des Neutralisationspotenzials an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen. Die Neutralisierungswirkungen sind farbig unterlegt.	61
Abb. 5-11:	Entwicklung des pH-Wertes am B9 während der Versuchsphasen 2 bis 4 (oben) und der Gesamtbeobachtungszeit (unten: Phasen 1 bis 5).	62
Abb. 5-12:	Entwicklung des pH-Wertes an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen.	63
Abb. 5-13:	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen.	64
Abb. 5-14:	Entwicklung der Sulfidschwefelkonzentration am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.	64
Abb. 5-15:	Entwicklung der Eisenkonzentration am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit bezüglich Eisenmangelsituationen.	65
Abb. 5-16:	Entwicklung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.	66
Abb. 5-17:	Entwicklung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit.	66
Abb. 5-18:	Kumulierte Wasser- und Stoffeinträge nach dem 8.07.2002 (ab Versuchsphase 2, Details s. Anlage 1)	67
Abb. 5-19:	Kumulierte Neutralisationspotenziale des Gesamtversuches	68
Abb. 5-20:	Darstellung der Entwicklung von $-NP$ und Sulfat (Anfangszustände eingekreist, \bullet = B9/2, \circ = B9/3, $-$ = B9/4, $*$ = B9/1,5,6)	69
Abb. 5-21:	Integrierte (kumulierte) DOC über den Gesamtversuch	70
Abb. 5-22:	Integrierte (kumulierte) DIC der beeinflussten Messstellen über den Gesamtversuch	70
Abb. 5-23:	Entwicklung der Gesamtstickstoffkonzentration (N_{ges}) am B9 während der Gesamtbeobachtungszeit	72
Abb. 5-24:	Über Versuchsphasen gemittelte N_{ges} -Konzentrationen des Brunnens und B9/3, B9/4	73
Abb. 5-25:	Häufigkeitsverteilungen der Ionenprodukte (IP) von Siderit, Eisensulfid und elementarem Schwefel im Grundwasser der Versuchsanlage	76

Abb. 5-26:	Darstellung der in den Sanierungsversuchen bestimmten IP_{FeS} und $IP_{Siderite}$ in einer Ebene	77
Abb. 5-27:	Entwicklung des die Eisensulfidsättigung charakterisierenden Parameters IP_{FeS} an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen	78
Abb. 5-28:	Verlauf der Eisensulfidsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.	78
Abb. 5-29:	Entwicklung des die Eisencarbonat(Siderit)sättigung charakterisierenden Parameters IP_{FeCO_3} an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen	79
Abb. 5-30:	Verlauf der Sideritsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.	80
Abb. 5-31:	Entwicklung des die Fällung von elementarem Schwefel charakterisierenden Parameters IP_S an den vier von der Sanierungsreaktion beeinflussten Messstellen	81
Abb. 5-32:	Verlauf der Schwefelsättigung im Untergrundreaktor während des Versuchsbetriebes.	81
Abb. 5-33:	Erhöhung des Zehrungsvermögens im abströmenden Grundwasser (B9)	84
Abb. 5-34:	Verlauf der maximalen Wasserstandsdifferenz zwischen Infiltrations- und Förderbrunnen. Im Hintergrund ist die Sulfidschwefelkonzentration des umgewälzten Grundwassers dargestellt.	86
Abb. 5-35:	Schema der Wasserstandsverläufe im Ruhezustand und im Umwälzbetrieb mit und ohne Brunnenkolmation	87
Abb. 5-36:	Bestimmung des Kolmationspunktes der Invasionsphase aus den hydraulischen Daten während der Versuchsphasen 4.4 bis 4.6 wie in SCHÖPKE (2005) beschrieben.	88
Abb. 5-37:	Wasserstandserhöhung im Infiltrationsbrunnen kurz vor und während der Pumpphasen des Versuchs 4.7	88
Abb. 5-38:	Beobachtung des Rückgangs der Kolmation nach Beendigung des Versuchs 4.7	89
Abb. 5-39:	Messergebnisse: Absinken der Wasserspiegelhöhe im Rohr in Abhängigkeit von der durchgeflossenen Wassersäule.	90
Abb. 5-40:	Versuchsauswertung nach SCHÖPKE (2005)	90

Abb. 5-41:	Ergebnisse der Kamerabefahrung von Förder- und Infiltrationsbrunnen	92
Abb. 5-42:	Belag auf dem Glas des Rotameters (ca. 38x18 μm^2)	93
Abb. 6-1:	Verlauf von pH und NP während der Versuchszeit. (mit E=Einlauf und 1-5 Probestellen entlang des Fließweges)	94
Abb. 6-2:	Ergebnisse der Laborversuche des GFI vor dem Hintergrund der Sanierungsversuche (Vgl. Abb. 5-20)	95
Abb. 6-3:	Verlauf von IP_{FeS} und IP_{S}	95
Abb. 6-4:	Verlauf von $\text{IP}_{\text{Siderite}}$ und $\text{IP}_{\text{Calcite}}$	96
Abb. 6-5:	Zusammenhänge zwischen Eisensulfidsättigung mit Siderit- und Calcitsättigung	96
Abb. 6-6:	Ablaufalgorithmus für einen Elutionsschritt	97
Abb. 6-7:	Elutions-/Titrationsversuch in der REV-Fluidzirkulationsanlage mit Material aus dem Grundwasserleiter der Untergrundversuchsanlage am Senftenberger See. Die Beschriftungen kennzeichnen die Probenahmen.	98
Abb. 6-8:	Modellrechnungen zum Versuch BM106 im Vergleich zu den Versuchsergebnissen	99
Abb. 6-9:	Konstruktion der Verteilungsfunktionen BM106	103
Abb. 6-10:	Elementarbandenzerlegung der UV-Spektren der Eluate des Versuches BM106_E in Abhängigkeit vom pH-Wert.	103
Abb. 6-11:	Verlauf von pH-Wert und Elementarbanden in den UV-Spektren am B9/4	104
Abb. 6-12:	Zusammenstellung der $\epsilon(\text{B2+B3})$ der Grundwässer am B9, Förderbrunnen (B) und der Feststoffeluate (E .. H). Die durch Restsubstrat verfälschten Werte wurden farbig markiert.	105
Abb. 6-13:	Vergleich der LC-OCD-Untersuchungen des behandelten Grundwassers mit der alkalisch löslichen Fraktion des korrespondierenden Porengels (Angabe der DOC in mg/L)	106
Abb. 6-14:	Berechneter organischer Kohlenstoff (DOC) im Grundwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Salzkonzentration (als Sulfat). Der in Abb. 6-15 vergrößerte Bereich ist gelb hervorgehoben.	107
Abb. 6-15:	Ausschnitt mit dem betreffenden pH-DOC Bereich	107

Abb. 7-1:	Veränderung des Neutralisationspotenzials in Abhängigkeit vom Umsatz bei verschiedenen KAK (links) und Zusammenhang zwischen Neutralisationspotenzial und pH-Wert sowie Sulfidschwefel (rechts).	111
Abb. 7-2:	Vergleich verschiedener berechneter Durchbruchskurven von Sulfidschwefel und dem Tracer mit den Messwerten	112
Abb. 7-3:	Modellierte Durchbruchskurven für eine Fließstrecke von 16 m unter den definierten Randbedingungen.	114
Abb. 7-4:	Reaktionspfade für 9 und 16 Zellen (entspricht 8 m und 15,5m Fließweg). Die Reaktionsvektoren sind wie im Text nummeriert..	115
Abb. 7-5:	pH-Entwicklungen für unterschiedliche Fließwege (Bereichseinteilung für 15,5m Fließweg)	116
Abb. 8-1:	Infiltrationsanlage quer zur Grundwasserströmung	118

12 Tabellen

Tab. 2-1:	Mittlere Beschaffenheiten von Kippengrundwässern und einem Tagebausee (RL111 nach PREUB 2004)	4
Tab. 2-2:	Mittelwerte von temperaturkorrigierten kinetischen Parametern aus der Literatur (pH > 7)	11
Tab. 2-3:	rH ₂ -Bereiche anaerober Prozesse nach KÖHLER & VÖLSGEN (1998)	12
Tab. 2-4:	Umsatzraten von Sulfatreduktionsreaktoren in technischen Anlagen und in Versuchsanlagen	14
Tab. 2-5:	Zusammenstellung von Literaturdaten zur Sulfatreduktion	16
Tab. 2-6:	Recherchierte Parameter für die Modellierung der mikrobiologischen Sulfatreduktion	17
Tab. 2-7:	Stöchiometriekoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktor für die Angabe als BSB	18
Tab. 2-8:	Konstanten für das in 2.3.1 berechnete Kippengrundwassermilieu	20
Tab. 3-1:	Stöchiometrischer Sauerstoffverbrauch bei vollständiger Oxidation von zehrenden Grundwasserinhaltsstoffen	30
Tab. 4-1:	Mittlere Beschaffenheiten unbeeinflusster Grundwässer	35
Tab. 4-2:	Ergebnisse von Schwermetalluntersuchungen an der Versuchsanlage	37

Tab. 4-3:	Vergleich der Ergebnisse von Modellrechnungen (Rg. Strom3) zur Versuchsplanung mit denen der Ergebnisse	42
Tab. 4-4:	Ergebnisse der Elementaranalyse (RFA) des P-Düngers	47
Tab. 4-5:	Tabellarische Versuchsübersicht (Details in Anlage 1)	48
Tab. 4-6:	Fluidzirkulations- und Technikumsversuche	51
Tab. 5-1:	Wasserstände zur Konstruktion des Strömungsfeldes nach Daten vom 22.04.2002	52
Tab. 5-2:	Zusammenfassung der Fließzeiten. Abstandsgeschwindigkeiten sind nur für inerte Tracer angegeben.	57
Tab. 5-3:	Repräsentative Wasserbeschaffenheiten im Grundwasserzustrom und das behandelte Wasser an den angegebenen Versuchstagen (B9/4)	61
Tab. 5-4:	Zugabekonzentration von Substrat und Maximum an den Messstellen. Die kursiven Werte sind nicht eindeutig zuzuordnen.	71
Tab. 5-5:	Zugabekonzentration von Substrat und Maximum an den Messstellen. Die kursiven Werte sind nicht eindeutig zuzuordnen.	72
Tab. 5-6:	Kumulierte Stoffeinträge, die Stöchiometrieverhältnisse bezüglich Stickstoff und das C/P -Verhältnis für die Versuche	74
Tab. 5-7:	Vergleich der Nährstoffkonzentrationen am B9 mit nachgewiesenem Sanierungseffekt (Br., B9/2, B9/3, B9/4)	74
Tab. 5-8:	Vergleich unterschiedlich ermittelter Kriterien für phasenstabilisierte Zustände	76
Tab. 5-9:	Vergleich Nullzustand- Sanierungsoptimum am B9/4	82
Tab. 5-10:	Sulfidschwefeleinträge in das Sediment	83
Tab. 5-11:	Ergebnisse der LC-OCD-Untersuchungen von behandelten Wässern, sowie deren Referenzwässer	85
Tab. 5-12:	Elementarzusammensetzung des weißen Belags auf der Glasoberfläche	93
Tab. 6-1:	Anpassungsergebnisse an Grundwasserleiter der Versuchsanlage am Senftenberger See	102
Tab. 7-1:	Parameter des sulfatreduzierenden Grundwasserleiters	108
Tab. 7-2:	Maschinenparameter der Transportmodellierung	109
Tab. 7-3:	Porenwasseranalysendefinitionen	110

Tab. 7-4: Mineralsättigungen des am B9/3 untersuchten teilreagierten Wassers. 110

Anlage 1: Sanierungsversuche - Übersicht

Dauer	Datum	Q	Nr.	Vinf	V Tracer	Vsubst	CH ₃ OH	DOC	Cl	N	P	t
h, d		m ³ /h					mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
3,325	24.09.2003	5	4.7a	17,094	13,000 29,000		0	0,00	52,47	21,29	17,30	442,9
	24.09.2003											443,1
3,850	29.09.2003	5	b	20,264	0,000	6,000	231	86,61				447,9
	29.09.2003											448,1
3,925	01.10.2003	5	c	19,623	5,000	15,000	5961	223,59	17,58	7,13	0,00	449,9
	01.10.2003											450,1
3,998	03.10.2003	5	d	19,991	0,000	8,000	312	117,05				452,0
	03.10.2003											452,1
4,000	06.10.2003	5	e	20,000	0,000	8,000	312	117,00				455,0
	06.10.2003											455,1
5,380	10.10.2003	5	f	20,488	0,000	7,000	267	99,94				458,9
	10.10.2003											459,1
4,991	13.10.2003	5	g	20,000	0,000	7,000	273	102,38				461,9
	13.10.2003											462,1
4,583	15.10.2003	5	h	18,726	0,000	7,000	292	109,34				463,8
5,098	17.10.2003	5	i	20,000	0,000	4,000	156	58,50				465,8
	17.10.2003											466,1
3,938	20.10.2003	5	j	20,024	0,000	5,000	195	73,04				468,9
	20.10.2003											469,1
3,135	22.10.2003	5	k	16,208	0,000	3,000	144	54,14				471,0
	22.10.2003											471,1
3,275	24.10.2003	5	l	16,375	0,000	3,000	143	53,59				472,9
	24.10.2003											473,1

Bilanzierte Substratkonzentrationen

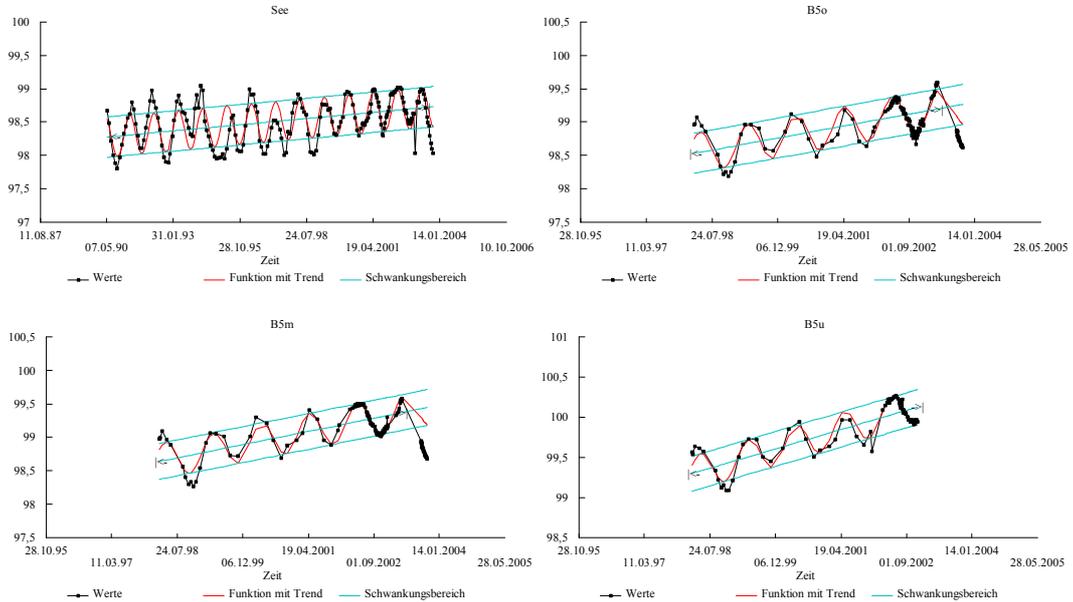
Versuch	VZeit	DOC		TIC		C-ges	Nges		NP
		Mittel	max	Mittel	max		Mittel	max	
		mg/L		mg/L			mg/L		
2	70	9,8	18,3		32,7		0,9	0,7	-7,5
3.1	105	13,2	60,3	54,6	32,1	67,8	0,7	1,2	-7,2
3.2	121	7,7	14,6	53,1	41,3	60,8	0,8	1,1	-8,2
3.3	142	9,2	12,6	57,0	33,8	66,2	0,8	1,1	-7,8
3.4	151	18,7	21,8	34,2	36,5	52,9	2,2	2,7	-7,2
	259	7,1	4,8	31,0	30,7	38,1	1,3	2,7	-3,7
4.1	267	10,4	33,8	29,8	34,1	40,3			
	280	17,3	22,1	33,7	39,6	51,0	2,1	2,7	-6,0
4.2	296	14,5	22,9	35,7	48,8	50,2	1,1	1,8	-7,9
	315	9,5	34,4	30,4	35,7	39,9	1,0	5,1	-6,6
4.3	323	29,9	164,4	36,1	43,4	66,1	3,7	21,1	-8,7
	337	21,7		38,3		59,9	2,2	1,5	-5,4
4.4	347	11,1	23,1	48,5	55,4	59,6	3,2	8,1	-8,1
	359	10,4		51,4	56,5	61,8	0,9	1,0	-4,9
4.5	399	8,4	14,1	38,8	51,0	47,2	2,8	8,6	-6,0
4.6	441	7,3	10,9	35,6	43,2	43,0	1,5	4,6	-5,7
4.7	473	7,6	10,5	28,7	36,5	36,3	1,4	2,3	-7,5
nach	497	7,1		36,5		43,6	0,9	1,9	-6,9

BMBF 02-WB 0068

Versuch	VZeit	DOC		TIC		C-ges	Nges		NP
		Mittel	max	Mittel	max		Mittel	max	
	d	mg/L		mg/L		mg/L	mg/L		mmol/L
B9/3									
2	70	9,5	27,5	38,0	48,9	47,5	0,5	0,7	-6,9
3.1	105	24,7	55,5	33,6	39,1	58,4	0,5	0,6	-7,6
3.2	121	6,4	6,3	38,4	44,5	44,8	0,4	0,5	-7,9
3.3	142	6,5	9,0	44,5	45,6	51,0	0,4	0,4	-7,4
3.4	151	6,5	7,6	43,3	46,9	49,8	0,5	0,6	-7,4
	259	6,7	10,1	39,0	50,5	45,7	0,9	1,9	-7,0
4.1	267	6,2		39,8		46,0	2,0	1,9	-7,9
	310	22,2	35,5	35,0	57,3	57,1	2,0	2,8	-6,3
4.2	345	12,2	28,2	55,9	67,1	68,1	0,9	1,7	-5,5
4.5	399	6,1	34,0	61,0	75,1	67,1	0,6	1,4	-3,9
nach	491	8,2	14,4	44,6	53,6	52,8	1,5	2,3	-6,4
B9/4									
2	70	7,2	10,0	29,6	33,4	36,8	0,6	0,9	-4,1
3	259	6,6	10,5	33,7	45,7	40,3	0,7	1,0	-4,3
4.5	396	6,1	10,9	60,4	97,9	66,5	0,8	1,4	-3,2
4.6	441	13,1	75,8	92,7	125,6	105,8	0,7	0,8	0,6
4.7	471	10,4	14,0	64,2	90,0	74,6	0,7	0,9	1,0
nach	497	10,6	15,1	88,5	119,0	99,1	0,9	1,3	2,2

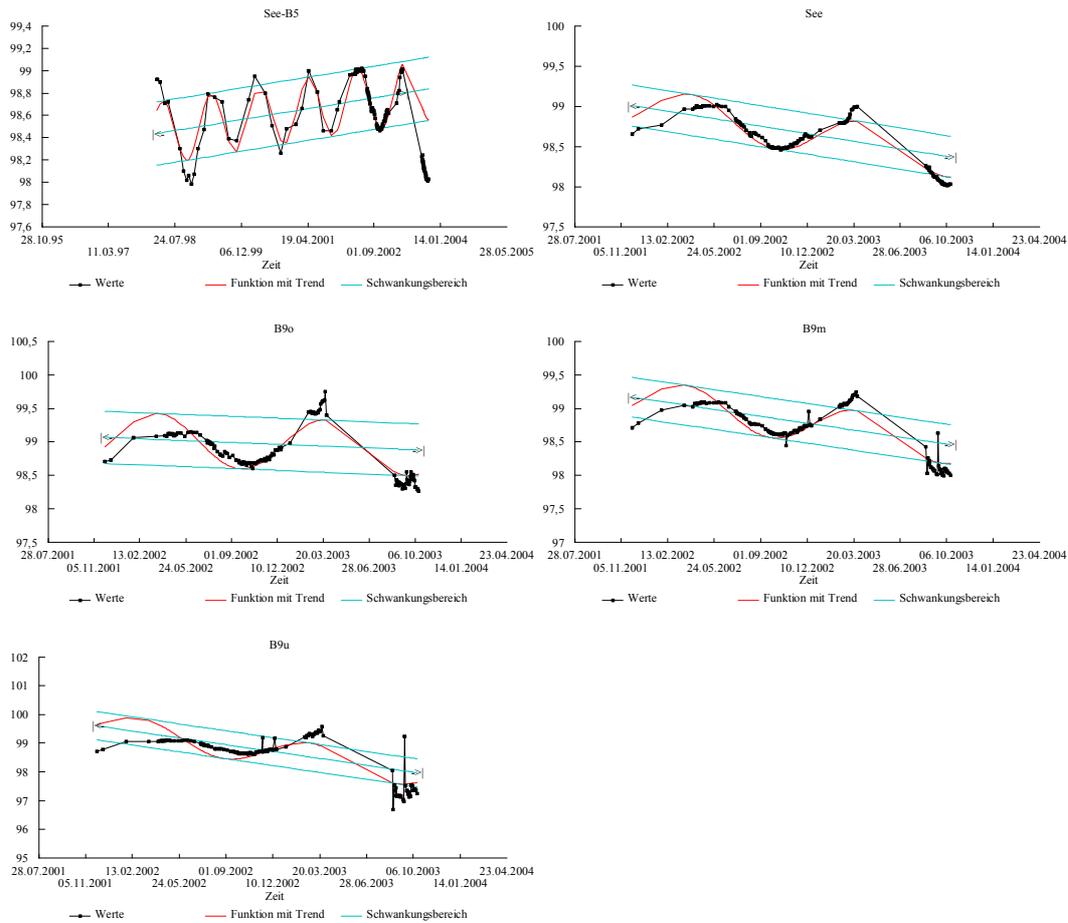
Anlage 2: Zeitreihenauswertung der Grundwassermessstellen

Wasserstände



Wasserstandsentwicklung am B5 mit der zugehörigen Seewasserspiegelentwicklung

Der Seewasserspiegel stieg bis um Frühjahr 2003 kontinuierlich an. Im Sommer 2003 wurde der See witterungsbedingt stärker als üblich abgesenkt. Dieser Einfluss ist auch an den Grundwassermessstellen zu erkennen.

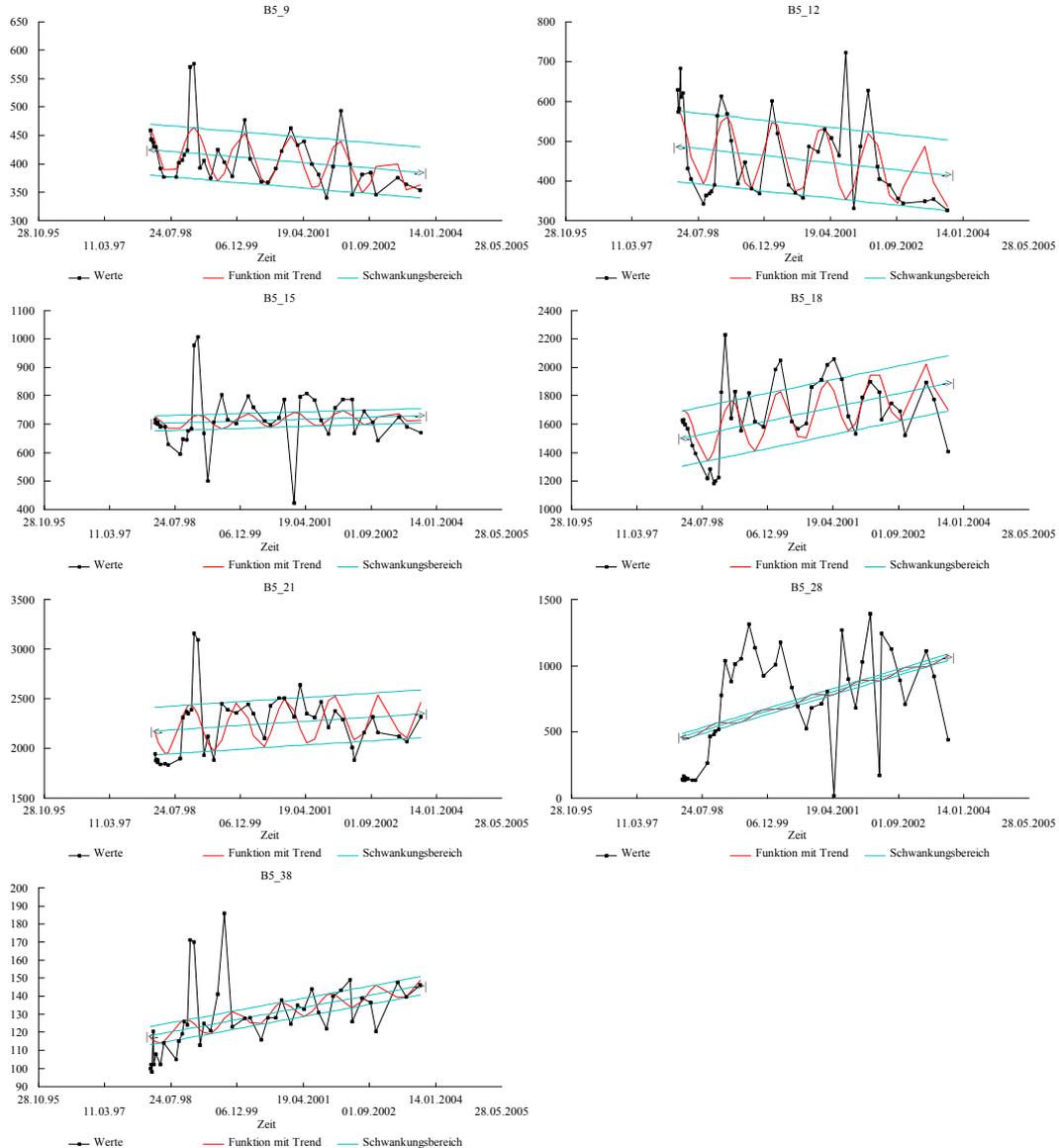


Wasserstandsentwicklung am B9 mit der zugehörigen Seewasserspiegelentwicklung

Für den B9 liegt nur eine kurze Datenreihe vor. Die starke Seewasserspiegelabsenkung wurde vom Rechenalgorithmus als Trendumkehr interpretiert.

Elektrische Leitfähigkeiten

Die Datensätze der elektrischen Leitfähigkeit vom 12.12.2001 wurden als *Ausreißer* eliminiert.

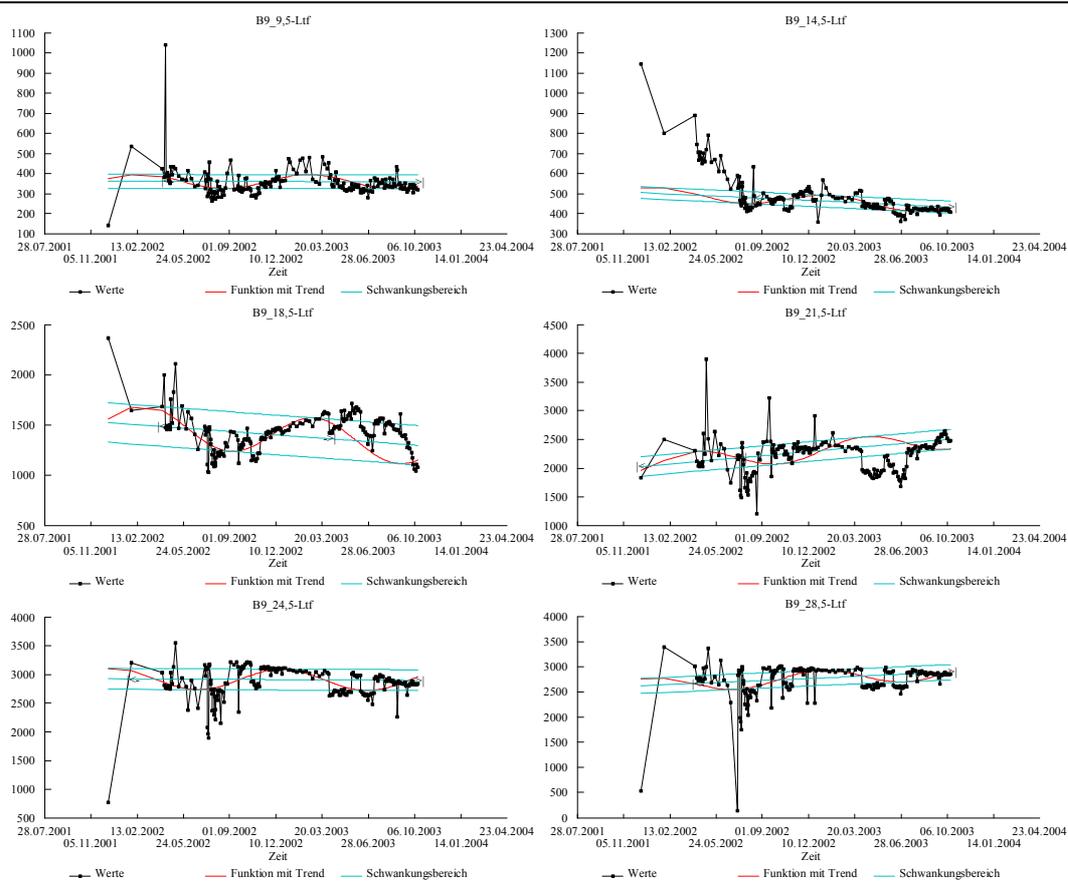


Auswertung B5

Deutliche Jahresperiodik ist in Tiefen von 9, 12, 18, 21m zu beobachten. Deren Leitfähigkeitsmaxima (9, 12, 18m) traten im Herbst (Oktober/November) auf. Bei 21m wurde dieses im Januar beobachtet. Die Amplitude beträgt 20...30% der mittleren Ltf. Dementsprechend ist B5/15m nicht auswertbar.

Die Ltf nimmt von 9-12m tendenziell ab und steigt um 18m. Dieser Anstieg ist ohne strenge Periodik auch bis 38m zu erkennen.

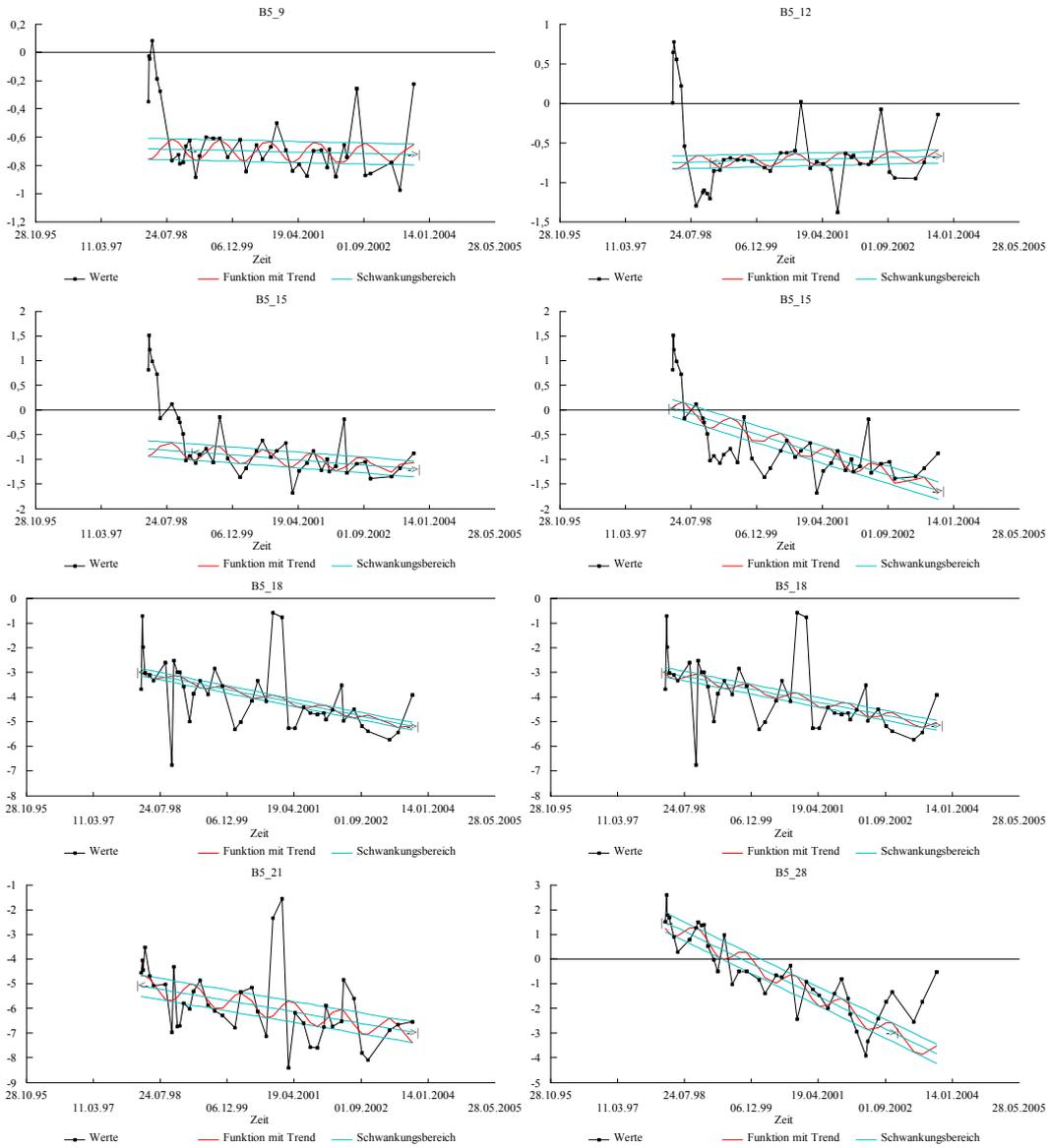
Die Verhältnisse ab Sommer 2003 deuten eine Trendumkehr an.



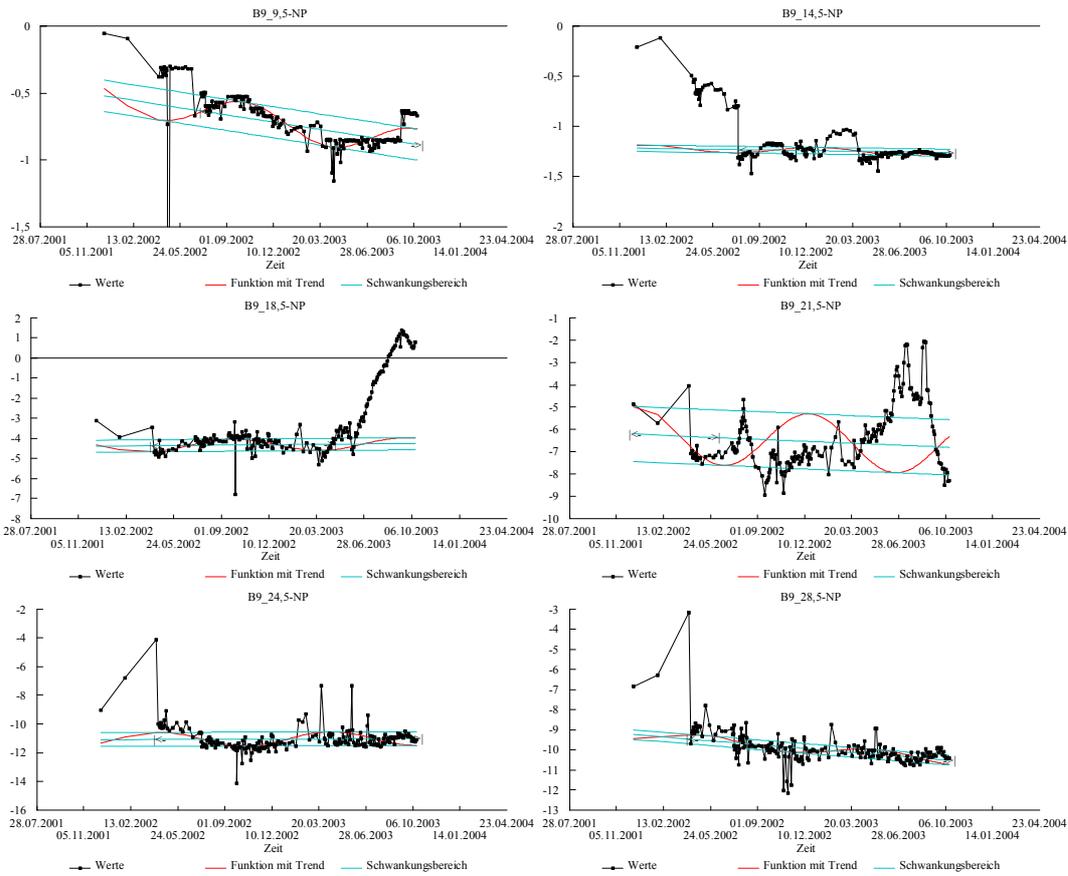
Auswertung B9

Am B9/14,5m nahm die Leitfähigkeit bis 8/02 ab um danach etwa konstant zu bleiben. Diese mineralisierte Wasserwolke war vor 2/02 auch noch am B9/18,5m zu beobachten. Die Beeinflussung durch den Sanierungsversuch wurde bei den Berechnungen ausgeblendet.

Neutralisationspotenzial

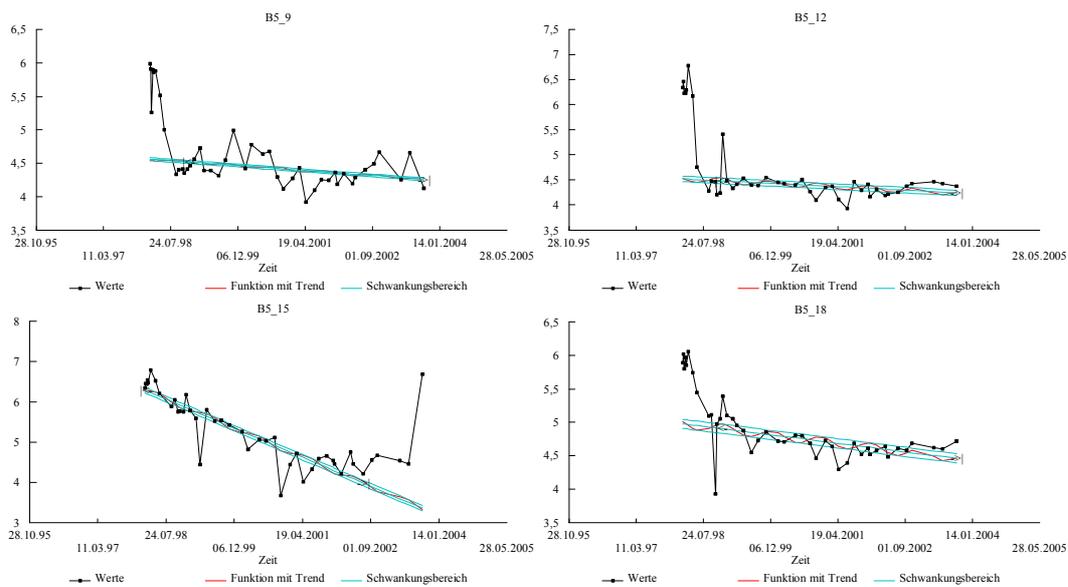


Auswertung B5

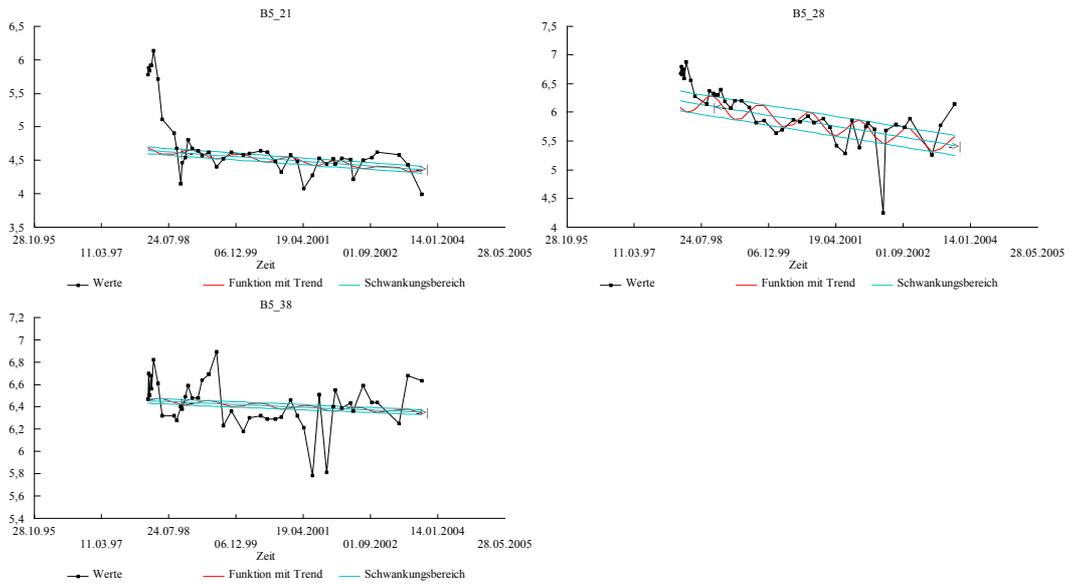


Auswertung B9

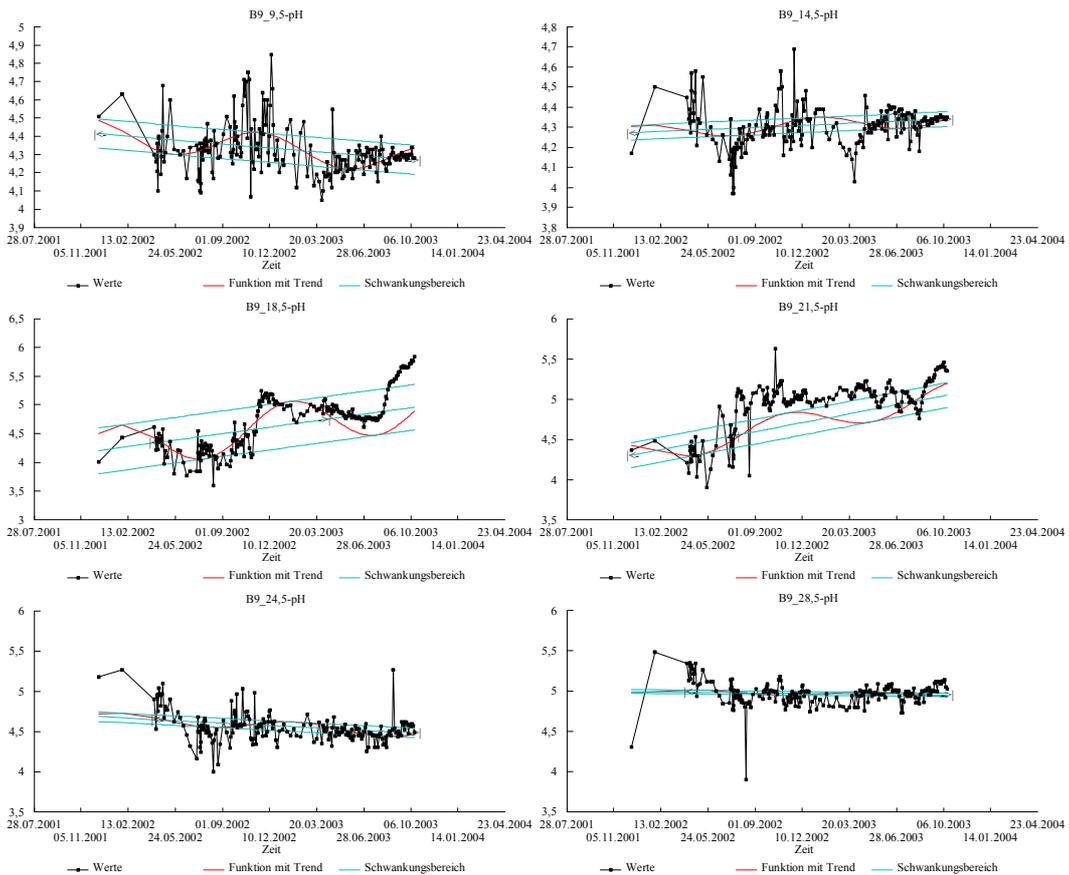
pH-Werte



Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen



Auswertung B5



Auswertung B9

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

freak1

Erste Rechenversuche zur Sulfatreduktion

```

TITLE
Sulfatreduktion
SOLUTION 1
    temp      12.00
    pH        5.13
    pe        10
#    redox    O(-2)/O(0)
redox    Fe(3)/Fe(2)
units mg/l
Fe(3)    0.000010 Fe(OH)3(a)  0
Fe(2)    721.28
Mn       0.00
Al       0.00
Ca       506.80
S        2395.20
C        233.76
Cl       1      charge
O(0)    0.00
SAVE SOLUTION 1
KNOBS
    -i 1000
#    -t 1e-10
PRINT
#    -species false
#    -sa false
SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetable #####
    -file xin.prm
    -total C Fe Fe(2) O(0) S(6) S(-2)
    -molalities HCO3- CO2 H2S Ca+2 HSO4- H+
    -si CO2(g)
    -eq Siderite FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Calcite
EQUILIBRIUM_PHASES 1
Fe(OH)3(a)    0.0    0.0
#Al(OH)3(a)   0.0    0.0
SAVE SOLUTION 1
END

TITLE
Sulfatreduktion
USE SOLUTION 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
Fe(OH)3(a)    -3.00  0.040000
#Al(OH)3(a)   0.0    0.0
Calcite       0.0    0.0
Siderite      1.00  0.0000
FeS(ppt)     0.0    0.0
REACTION 1
    CH4      1.0
    O        1.0
0.0400      moles      in 100 steps
END

```

freak2

Modellierung der Sulfatreduktion im strömenden Grundwasser3/2001

TITLE

Saulen_Reduktion_Sorption

Definitionen

SOLUTION_MASTER_SPECIES

```

Nn      Nn2      0.0      28.0134 14.0067
Una     Una     0      1 1
Unb     Unb     0      1 1
Unc     Unc     0      1 1
Sta     Sta     0 1 1
Stb     Stb     0 1 1

```

SOLUTION_SPECIES

#Nn2 secondary master species

Nn2 = Nn2

log_K 0.0

Una = Una

log_k 0

Unb = Unb

log_k 0

Unc = Unc

log_k 0

Sta = Sta

log_k 0

Stb = Stb

log_k 0

SURFACE_MASTER_SPECIES

Oc_h Oc_h

Oc_w Oc_w

Sand_w Sand_wOH

SURFACE_SPECIES

Oc_h = Oc_h

log_k 0.0

Oc_w = Oc_w

log_k 0.0

Ads_Una

Oc_h + Una = Oc_hUna

log_k 5.00

Oc_w + Una = Oc_wUna

log_k 3.00

Ads_Unb

Oc_h + Unb = Oc_hUnb

log_k 3.40

Oc_w + Unb = Oc_wUnb

log_k 1.40

Ads_Unc

Oc_h + Unc = Oc_hUnc

log_k 2.10

Oc_w + Unc = Oc_wUnc

log_k 0.10

Ads_Sta

Oc_h + Sta = Oc_hSta

log_k 4.00

Oc_w + Sta = Oc_wSta

log_k 2.00

Ads_Stb

Oc_h + Stb = Oc_hStb

log_k 2.00

Oc_w + Stb = Oc_wStb

log_k -10.00

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7 #log_k -5.85
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5 #7.78 mit Protonierung
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wHSO4-2
log_k -2

PHASES
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal

##### Definitionen #####
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 5.13
pe 5.26
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 2.00
K 0.00
Ca 505.900000 Gypsum 0.00
Mg 0.00
Fe(3) 0.000001 Fe(OH)3(a) 0.00
Fe(2) 7.2000 Siderite 0.00
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 2.00
S(6) 2400.00
C 234.43 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Una 0.000000
Unb 0.000000
Unc 0.000000

SAVE SOLUTION 0
KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
PRINT
-species false
# -sa false
SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
# -h false # Schit fuer Version 2.2
-file xin.prm
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) C(-4)
-molalities CO2 H+ HSO4- Sta ;
-gases CO2(g) H2S(g)
-eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Calcite #Gypsum
# -si CO2(g) H2S(g)
# -molalities Oc_h Oc_hSta Oc_hStb Oc_w Oc_wSta Oc_wStb Sta;
#Stb Una Unb Unc
#Oc_hUnb Unb Oc_wUnb Oc_hUnc Unc Oc_wUnc Oc_hSta Sta Oc_wSta
END

```

TITLE

Porensystemberechnung
 SOLUTION 1-20 Porenlsg.
 temp 10.00
 pH 5.13
 pe 5.26
 redox Fe(2)/Fe(3)
 units mg/l
 Na 1.00
 K 0.00
 Ca 505.900000
 Mg 0.00
 Fe(3) 0.000010 Fe(OH)3(a) 0.00
 Fe(2) 0.100000 Siderite 0.00
 Mn 0.00
 Al 0.00
 Cl 2.00
 S(6) 2400.00
 C 234.43 as C
 O(0) 0.00
 Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
 Sta 0.000000
 Stb 0.000000
 Una 0.000000
 Unb 0.000000
 Unc 0.000000

EQUILIBRIUM_PHASES 1-20

Fe(OH)3(a) 0.00 0.020000
 Siderite 0.00 0.020000
 Calcite 0.00 0.000000
 Gypsum 0.00 0.000000
 FeS(ppt) 0.00 0.000000
 SAVE SOLUTION 1-20

GAS_PHASE 1-20

-pressure 1.000
 -volume 0.000
 -temperature 10.00
 CH4(g) 0.00
 CO2(g) 0.00
 H2S(g) 0.00
 Nn2(g) 0.00
 END

TITLE

Oberfl.gleichgewicht
 USE SOLUTION 1-20
 SURFACE 1-20 # Definition Oberflaeche #
 -equil solution 1
 #Oc_h 0.000000 50.00 3500
 #Oc_w 0.000000
 Sand_wOH 0.035000 50.00 3500
 -no_edl
 SAVE SURFACE 1-20
 USE SURFACE none
 USE SURFACE 1-20
 END #####

Schimpf von 2.2 beseitigt

TITLE

Durchfluss
 USE SOLUTION 0
 #USE SURFACE 1-20

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```
#USE SOLUTION 1-20
TRANSPORT
  -cells 20
  -shifts 100
  -time_step 34560.00
-1 20*1.000
  -dis 20*0.67
-se 1
-print 5
REACTION 1-1
  CH4 1.0
  O 1.0
  Sta 1.0
0.00062500 moles
END
```

Rechnungen *freak3*

Simulation des 2. Sanierungsversuches 9/2002 mit konstanten Reaktionsraten auf begrenztem Fließweg.

Es werden die Inputfiles xin.in und xin1.in zweimal generiert und durchgerechnet, weil mit der Lotus 1-2-3 software (1992) nur begrenzte Ausgabetafeln eingelesen werden können.

```
TITLE
Saulen Reduktion Sorption
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn Nn2 0.0 28.0134 14.0067
Una Una 0 1 1
Sta Sta 0 1 1

SOLUTION_SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k 0.0

Sta = Sta
log_k 0

SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7 #log_k -5.85
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5 #7.78 mit Protonierung
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2
log_k -2

PHASES
```

```
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k      -3.260
delta_h    -1.358 kcal
```

```
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
```

```
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
```

```
SAVE SOLUTION 0
```

```
KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
```

```
PRINT
-species false
-sa false
```

```
SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file xin.prm # oder xin1.prm
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) C(-4)
-molalities CO2 H+ HSO4- Sta
-molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wHSO4-2
-eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
# Parameterliste Umschalten:
# -total Mn #Al
# -molalities HCO3-
# -eq Pyrite Calcite Gypsum
# -si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
# Gypsum Calcite
```

```
END
```

```
TITLE
Porensystemberechnung
SOLUTION 1-20 Porenlsq.
```

```
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
```

```
units mg/l
```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000

EQUILIBRIUM_PHASES 1-20
Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
Siderite 0.00 0.000000
Calcite 0.00 0.000000
Sulfur 0.12 0.000000
FeS(ppt) 0.46 0.000000
#Pyrite 13.00 0.000000
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-20
SAVE SOLUTION 1-20

GAS_PHASE 1-20
-pressure 1.000
-volume 0.000
-temperature 10.00
CH4(g) 0.00
CO2(g) 0.00
H2S(g) 0.00
Nn2(g) 0.00
END

TITLE
Oberfl.gleichgewicht
USE SOLUTION 1-20
SURFACE 1-20 # Definition Oberflaeche #

#Oc_h 0.000000 0.003400 4000
#Oc_w 0.000000
Sand_wOH 0.004000 0.003400 4000
-equil solution 1
# -no edl
SAVE SURFACE 1-20
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-20
END #####

TITLE
Durchfluss ohne Reaktion
USE SOLUTION 0
USE SURFACE 1-20
USE SOLUTION 1-20
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-20
TRANSPORT
-cells 20
-shifts 5
-time_step 27000.00

-1 20*1.000

```

```
-dis 20*0.10
-se 1
-print 5
END
```

```
TITLE
Durchfluss mit Reaktion
TRANSPORT
-cells 20
-shifts 5
-time_step 27000.00
-l 20*1.000
-dis 20*0.10
```

```
REACTION 1-5
  CH4 1.0
  O 1.0
  Sta 1.0
0.00040000 moles
```

```
REACTION 6-20
  CH4 1.0
  O 1.0
  Sta 1.0
0.0000 moles
END
```

```
TITLE
Durchfluss ohne Reaktion
TRANSPORT
-cells 20
-shifts 90
-time_step 27000.00
-l 20*1.000
-dis 20*0.10
```

```
REACTION 1-20
  CH4 1.0
  O 1.0
  Sta 1.0
0.0000 moles
END
```

Die Inputfiles werden von GW1.wk3 generiert und nach Einlesen der selected_output-files xin.prn und xin1.prn die Ergebnisse ausgewertet.

freak4

Modellierung Fließstrecke

Sulfatreduktion auf der Fließstrecke mit Reaktionskinetik1/2003.

```
TITLE
Saulen_Reduktion_Sorption
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn      Nn2      0.0      28.0134 14.0067
Sta      Sta      0 1 1
Stb      Stb      0 1 1
Biomass Biomass 0 1 1
Substrat Substrat 0 1 1
```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

SOLUTION SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k 0.0
Sta = Sta
log_k 0
Stb = Stb
log_k 0

Substrat = Substrat
log_k 0
Biomass = Biomass
log_k 0
SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH
SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7 #log_k -5.85
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5 #7.78 mit Protonierung
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wHSO4-2
log_k -2

PHASES
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal

Biomasse
Biomass = Biomass
log_k -15
Bio

##### Definitionen #####
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 0.00

```

```

SAVE SOLUTION 0
KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16

PRINT
-species false
-sa false

RATES
Bio
-start
  1 rem      Sulfatreduktion
  2 rem      parm(1) = ?   parm(2) = ?
10 pH1 = -1 * LA("H+")
20 kt = 4 * (pH1 - 5.00 ) * (pH1 - 7.50 ) / 6.250
30 my = 0.25 * 2 ^ (kt - 1)
110 my = my * ACT("SO4-2") * ACT("Substrat")
120 my = my / (ACT("SO4-2") + 0.000500)
130 my = my / (ACT("Substrat") + 0.001000)
150 my = my * equi("Biomasse")
160 my = my * 0.00003472
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####

-file      xin.prn
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) C(-4)
-molalities CO2 H+ HSO4- Sta
-molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wOHSO4-2
-eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
# -total Substrat #Cl Mn Al
# -molalities HCO3-
# -eq Pyrite Calcite Biomasse
# -si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
# Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3
# -kinetic_reactants Bio
END # 1. Block mit Definitionen

TITLE
Porensystemberechnung
SOLUTION 1-16 Porenlsq.
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000

```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

Stb 0.000000
Substrat 0.000000

EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
Siderite 0.00 0.000000
Calcite 0.00 0.000000
Sulfur 0.12 0.000000
FeS(ppt) 0.46 0.000000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
  Biomasse 0.00 0.001000
  #Greigite 0.00 0.000000

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
SAVE SOLUTION 1-16

GAS_PHASE 1-16
  -pressure 1.000
  -volume 0.000
  -temperature 10.00
CH4(g) 0.00
CO2(g) 0.00
H2S(g) 0.00
Nn2(g) 0.00
END

TITLE
Oberfl.gleichgewicht
USE SOLUTION 1-16
SURFACE 1-16 # Definition Oberflaeche #

#Oc_h 0.000000 0.003400 4000
#Oc_w 0.000000
Sand_wOH 0.000400 0.003400 4000
  -equil solution 1
# -no_edl
SAVE SURFACE 1-16
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-16
END

##### Vorbereitung bis hier #####
TITLE
1.Durchfluss ohne Reaktion
USE SOLUTION 0
USE SURFACE 1-16
USE SOLUTION 1-16
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
TRANSPORT
  -cells 16
  -shifts 1
  -time_step 18000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50

  -se 1
  -print 5
END

TITLE
2.Durchfluss mit Dosierung
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00

```

```
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 5.00
```

TRANSPORT

```
-cells 16
-shifts 32
-time_step 54000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50
```

Kinetics 1-16

```
Bio #masse
-fomula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04
-tol 1e-8
# -m0 0.001000
# -m 0.001000
#-steps 54000.00
END
```

TITLE

```
3.Durchfluss Nachreaktion
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 0.00
```

TRANSPORT

```
-cells 16
-shifts 100
-time_step 54000.00
```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

-l 16*1.000
-dis 16*0.50

Kinetics 1-16
Bio #masse
-formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04
-tol 1e-8
# -m0 0.001000
# -m 0.001000
#-steps 54000.00

END # von alles

```

Titrationkurve von Feststoffen in der REV-Fluidzirkulationsanlage

Anpassung von Titrationsen in der REV-... KAK und Huminstofflösung

```

TITLE
Titration
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn      Nn2          0.0      28.0134 14.0067
Sta      Sta      0 1 1
Stb      Stb      0 1 1
Biomass  Biomass 0 1 1
Substrat Substrat 0 1 1
Rom_a    Rom_a-   0 12.0  12.0
Rom_b    Rom_b-   0 12.0  12.0

SOLUTION_SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k 0.0
Sta = Sta
log_k 0
Stb = Stb
log_k 0
Substrat = Substrat
log_k 0
Biomass = Biomass
log_k 0
Rom_a- = Rom_a-
log_k 0
Rom_b- = Rom_b-
log_k 0

SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH
SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5      # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2     # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7 #log_k -5.85
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5      #7.78 mit Protonierung
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wHSO4-2

```

```

log_k -2

PHASES
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal

Biomasse
Biomass = Biomass
log_k -15

Huma
Rom_aH = Rom_a- + H+
log_k -9.00

Humb
Rom_bH = Rom_b- + H+
log_k -10.00
Bio

##### Definitionen #####
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 7.00
pe 7.00
#redox O(-2)/O(0)
units mg/l
Na 0.00 charge
K 0.00
Ca 1.000000
Mg 0.00
Fe(3) 0.000000
Fe(2) 0.0010
Mn 0.00
Al 0.00
Cl
S(6) 0.01 charge
C 0.01 as C
#O(0) 10.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Rom_b 0.000000
Rom_a 0.00

EQUILIBRIUM_PHASES 0
Fe(OH)3(a) -1.00 0.000000
#Siderite 0.00 0.000000
#Calcite 0.00 0.000000
Gypsum 0.00 0.100000
Pyrite 0.00 0.000000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
# Huma 0.00 0.000000
# Humb 0.00 0.000000

GAS_PHASE 0
-pressure 1.000
-volume 100.000
-temperature 10.00
O2(g) 0.20
#CO2(g) -3.50
#H2S(g) 0.00
#Nn2(g) 0.00

SAVE SOLUTION 0

```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 0
SAVE GAS_PHASE 0
KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
PRINT
-species false
-sa false

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file xin.prn
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) Rom_b
-molalities CO2 H+ HSO4- Sta
-molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wOHSO4-2
-eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
# -total Rom_a #Cl Mn Al
# -molalities HCO3-
# -eq Pyrite Calcite Gypsum
# -si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
# Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3
# -solid_solutions Huma Humb
END # 1. Block mit Definitionen

TITLE
Porensystemberechnung
SOLUTION 1
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -1.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
#O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Rom_b 0.000000
Rom_a 0.000000

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Fe(OH)3(a) -1.00 0.000000
#Siderite 0.00 0.000000
#Calcite 0.00 0.000000
Gypsum 0.00 0.000000
Pyrite 0.00 0.002000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
# Huma 0.00 0.000800
# Humb 0.00 0.008000

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1
SAVE SOLUTION 1
END

TITLE

```

```

Oberflächendefinition
USE SOLUTION 1
SURFACE 1
Sand_wOH 0.000400 0.003400 4000
-equil solution 1
# -no_edl
SAVE SURFACE 1
USE SURFACE none
USE SURFACE 1
END

```

```
##### Vorbereitung bis hier #####
```

```

TITLE
Titration
USE SOLUTION 0
USE SURFACE 1
USE GAS_PHASE 0

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Fe(OH)3(a) -1.00 0.000000
#Siderite 0.00 0.000000
#Calcite 0.00 0.000000
Gypsum 0.00 0.100000
Pyrite 0.00 0.002000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
# Huma 0.00 0.000800
# Humb 0.00 0.008000

```

```

SOLID_SOLUTIONS 1
Humus
-comp1 Huma 0.020000
-comp2 Humb 0.020000

```

```

REACTION
Na+ 1.0
OH- 1.0
Sta 1.0
0.060000 moles in 100 steps
end

```

Stabilitätsdiagrammteilrechnung *freak5*

Stabilitätsdiagramme vom GW der Versuchsanlage 1/2003.

```

TITLE
Stabilitätsdiagramme
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn Nn2 0.0 28.0134 14.0067
SOLUTION_SPECIES
#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_K 0.0
SURFACE_MASTER_SPECIES
Sand_w Sand_wOH
SURFACE_SPECIES
Sand_wOH = Sand_wOH
log_k 0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k 4.5 # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k -7.2 # = -pKa2,int

```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k 7 #log_k -5.85
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k 7
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k 5 #7.78 mit Protonierung
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2
log_k -2

PHASES
Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k -3.260
delta_h -1.358 kcal
Schwertmann
Fe8O8(OH)4.8(SO4)1.6 + 20.8H+ = 8Fe+3 + 1.6SO4-2 + 12.8H2O
log_k 18.5
Fe(OH)2(a)
Fe(OH)2 = Fe+2 + 2OH-
log_k -14.7

##### Definitionen #####
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe -3.00
#redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
PRINT
-species false
-sa false
MIX 1
1 1.0

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file xin.prm
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) C(-4)
-molalities CO2 H+ HSO4-
-si FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur Calcite Gypsum;
Fe3(OH)8 Fe(OH)2.7Cl.3 Goethite Greigite H2S(g) H2(g)
# -si CO2(g) Mackinawite Maghemite Magnetite Pyrite Sulfur
# Alunite Al(OH)3(a) Basaluminite Birnessite ;
# Calcite CH4(g) Gibbsite Jurbanite Schwertmann Fe(OH)2(a);
# Hematite JarositeH Jarosite-K Jarosite-Na Jarosite(ss)
# #
#
END # 1. Block mit Definitionen

Title
nachfolgend
SOLUTION 1 GrundWasser

```

temp 10.00
pH 8.00
pe -3.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

MIX 1

1 1.0

END nachfolgend

Title

nachfolgend

SOLUTION 1 GrundWasser

temp 10.00

pH 8.00

pe -1.00

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe 180.0000

Mn 5.00

Al 6.00

Cl 25.00

S(6) 1545.60

C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

MIX 1

1 1.0

END nachfolgend

Title

nachfolgend

SOLUTION 1 GrundWasser

temp 10.00

pH 8.00

pe 1.00

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe 180.0000

Mn 5.00

Al 6.00

Cl 25.00

S(6) 1545.60

C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

MIX 1

1 1.0

END nachfolgend

Title

nachfolgend

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe 3.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
```

```
MIX 1
1 1.0
END nachfolgend
Title
nachfolgend
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe 5.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
```

```
MIX 1
1 1.0
END nachfolgend
Title
nachfolgend
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe 7.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00

Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
```

```
MIX 1
1 1.0
```

END nachfolgend

Title

nachfolgend

SOLUTION 1 GrundWasser

temp 10.00

pH 8.00

pe 9.00

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe 180.0000

Mn 5.00

Al 6.00

Cl 25.00

S(6) 1545.60

C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

MIX 1

1 1.0

END nachfolgend

Title

nachfolgend

SOLUTION 1 GrundWasser

temp 10.00

pH 8.00

pe 11.00

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe 180.0000

Mn 5.00

Al 6.00

Cl 25.00

S(6) 1545.60

C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

MIX 1

1 1.0

END nachfolgend

Title

nachfolgend

SOLUTION 1 GrundWasser

temp 10.00

pH 8.00

pe 13.00

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe 180.0000

Mn 5.00

Al 6.00

Cl 25.00

S(6) 1545.60

C 45.00 as C

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

MIX 1
  1 1.0
END nachfolgend
Title
nachfolgend
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe 15.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00

Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

```

```

MIX 1
  1 1.0
END nachfolgend
Title
nachfolgend
SOLUTION 1 GrundWasser
temp 10.00
pH 8.00
pe 17.00
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe 180.0000
Mn 5.00
Al 6.00
Cl 25.00
S(6) 1545.60
C 45.00 as C
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

```

```

MIX 1
  1 1.0
END nachfolgend

```

freak6**Inputfile von GWL0.wk3 (nichtdefinierte Variantenrechnung)**

Sulfatreduktion mit Reaktionskinetik (Versuchssimulationen) mit präziserter Oberflächenacidität. 9/10/2003

```

TITLE
Versuchssimulation GWL vom dd.mm.2003 hh:mm
##### Definitionen #####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Nn      Nn2              0.0      28.0134 14.0067

```

```

Sta      Sta   0 1 1
Stb      Stb   0 1 1
Biomass  Biomass 0 1 1

Substrat Substrat 0 1 1

```

SOLUTION_SPECIES

```

#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2
log_k  0.0
Sta = Sta
log_k  0
Stb = Stb
log_k  0

```

```

Substrat = Substrat
log_k  0
Biomass = Biomass
log_k  0

```

SURFACE_MASTER_SPECIES

```

Sand_w Sand_wOH

```

SURFACE_SPECIES

```

Sand_wOH = Sand_wOH
log_k  0.0
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
log_k  4.5      # = pKa1,int
Sand_wOH = Sand_wO- + H+
log_k  -7.2     # = -pKa2,int
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
log_k  16.00
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
log_k  16.00
Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
log_k  7.0
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2
log_k  0.0

```

PHASES

```

Nn2(g)
Nn2 = Nn2
log_k          -3.260
delta_h -1.358 kcal

```

Biomasse

```

Biomass = Biomass
log_k          -15

```

Bio

```

##### Definitionen #####

```

SOLUTION 0 Zulauf

```

temp  10.00
pH    4.70
pe    7.00
redox  Fe(2)/Fe(3)

```

units mg/l

```

Na  14.00
K   7.00
Ca  350.000000

```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 0.00

SAVE SOLUTION 0

KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16

PRINT
-species false
-sa false

RATES
Bio
-start
1 rem Sulfatreduktion
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
10 pH1 = -1 * LA("H+")
20 kt = 4 * (pH1 - 5.00) * (pH1 - 7.50) / 6.250
30 my = 0.25 * 2 ^ (kt - 1)

110 my = my * ACT("SO4-2") * ACT("Substrat")
120 my = my / (ACT("SO4-2") + 0.000500)
130 my = my / (ACT("Substrat") + 0.001000)

rem 140 my = my - 0.000100
150 my = my * equi("Biomasse")
rem 151 my = my - equi("Biomasse") * 0.000100
160 my = my * 0.00003472

198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####

-file xin.prn
-total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) C(-4)
-molalities CO2 H+ HSO4- Sta
-molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wOHSO4-2
-eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum

# -total Substrat #Cl Mn Al
# -molalities HCO3-
# -eq Pyrite Calcite Biomasse
# -si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
# Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3

```

```
# -kinetic reactants Bio
END # 1. Block mit Definitionen
```

```
TITLE
Porensystemberechnung
```

```
SOLUTION 1-8 Porenlsq.
```

```
temp 10.00
pH 4.70
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
```

```
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 0.000000
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1-8
Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
Siderite 0.00 0.000000
Calcite 0.00 0.000000
Sulfur 0.10 0.000000
FeS(ppt) 0.90 0.000000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
Biomasse 0.00 0.001500
#Greigite 0.00 0.000000
```

```
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-8
SAVE SOLUTION 1-8
```

```
GAS_PHASE 1-8
-pressure 1.000
-volume 0.000
-temperature 10.00
CH4(g) 0.00
CO2(g) 0.00
H2S(g) 0.00
Nn2(g) 0.00
END
```

```
TITLE
Oberfl.gleichgewicht
USE SOLUTION 1-8
SURFACE 1-8 # Definition Oberflaeche #
```

```
#Oc_h 0.000000 0.003000 4000
#Oc_w 0.000000
Sand_wOH 0.064000 0.003000 4000
```

```
-equil solution 1
# -no_edl
```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

SAVE SURFACE 1-8
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-8
END
##### Vorbereitung bis hier #####

TITLE
1.Durchfluss ohne Reaktion
USE SOLUTION 0
USE SURFACE 1-8
USE SOLUTION 1-8
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-8
TRANSPORT
  -cells 8
  -shifts 1
  -time_step 54000.00

  -l 8*2.000
  -dis 8*1.00

  -se 1
# -print 5
END

TITLE
2.Durchfluss mit Dosierung
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.70
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.000000
Substrat 10.00

TRANSPORT
  -cells 8
  -shifts 32
  -time_step 162000.00

  -l 8*2.000
  -dis 8*1.00

Kinetics 1-8
Bio #masse
  -formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04
  -tol 1e-8
# -m0 0.001500
# -m 0.001500
#-steps 162000.00

```

 END

TITLE

3.Durchfluss Nachreaktion

SOLUTION 0 Zulauf

temp 10.00

pH 4.70

pe 7.00

redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l

Na 14.00

K 7.00

Ca 350.000000

Mg 90.00

Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00

Fe(2) 180.0000

Mn 0.00

Al 0.00

Cl 5.00

S(6) 1200.00 charge

C 30.00 as C

O(0) 0.00

Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097

Sta 0.000000

Stb 0.000000

Substrat 0.00

TRANSPORT

-cells 8

-shifts 8

-time_step 162000.00

-l 8*2.000

-dis 8*1.00

Kinetics 1-8

Bio #masse

-formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04

-tol 1e-8

-m0 0.001500

-m 0.001500

#-steps 162000.00

END # von alles

Inputfile von GWL1.wk3 (nichtdefinierte Variante)

TITLE

Versuchssimulation GWL1 vom dd.mm.2003 hh:mm

Definitionen

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Nn Nn2 0.0 28.0134 14.0067

Sta Sta 0 1 1

Stb Stb 0 1 1

Biomass Biomass 0 1 1

Substrat Substrat 0 1 1

SOLUTION_SPECIES

#Nn2 secondary master species

Nn2 = Nn2

log_K 0.0

Sta = Sta

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

log_k 0
Stb = Stb
log_k 0

Substrat = Substrat
log_k 0
Biomass = Biomass
log_k 0

SURFACE_MASTER_SPECIES
    Sand_w Sand_wOH

SURFACE_SPECIES
    Sand_wOH = Sand_wOH
    log_k 0.0
    Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+
    log_k 4.5      # = pKa1,int
    Sand_wOH = Sand_wO- + H+
    log_k -7.2    # = -pKa2,int
    Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2
    log_k 16.00
    Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2
    log_k 16.00
    Sand_wOH + SO4-2 + H+ = Sand_wSO4- + H2O
    log_k 7.0
    Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wHSO4-2
    log_k 0.0

PHASES
    Nn2(g)
    Nn2 = Nn2
    log_k -3.260
    delta_h -1.358 kcal

Biomasse
    Biomass = Biomass
    log_k -15
Bio
#Lyse
##### Definitionen #####

SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.00

```

```

SAVE SOLUTION 0
KNOBS
# -i 1000
# -t 1e-16
PRINT
-species false
-sa false

RATES
Bio
-start
  1 rem   Sulfatreduktion
  2 rem   parm(1) = ?   parm(2) = ?
10 pH1 = -1 * LA("H+")
20 kt = 4 * (pH1 - 5.00 ) * (pH1 - 7.50 ) / 6.250
30 my = 0.25 * 2 ^ (kt - 1)

  110 my = my * ACT("SO4-2") * ACT("Substrat") * ACT("Stb")
  120 my = my / (ACT("SO4-2") + 0.000500)
  130 my = my / (ACT("Substrat") + 0.001000)
  131 my = my / (ACT("Stb") + 0.000000)
rem 140 my = my - 0.00000116
  150 my = my * equi("Biomasse")
rem 151 my = my - equi("Biomasse") * 0.00000116
  160 my = my * 0.00003472
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

Lyse
-start
  1 rem   Biomassezerfall
  2 rem   parm(1) = ?   parm(2) = ?
100 x = - 0.00000116 * equi("Biomasse")
198 moles = x
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetable #####
-file   xinl.prn
# -total Ca Fe Fe(2) S(6) S(-2) C(4) Stb
# -molalities CO2 H+ HSO4- Sta
# -molalities Sand_wOH2+ Sand_wOH ;
# Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wSO4- Sand_wHSO4-2
# -eq FeS(ppt) Fe(OH)3(a) Siderite Sulfur #Calcite Gypsum
#
-total Substrat #Cl Mn Al
-molalities HCO3-
-eq Pyrite Calcite Biomasse
-si CO2(g) H2S(g) Mackinawite Pyrite Greigite Sulfur ;
  Gypsum Calcite Fe(OH)2.7Cl.3
# -kinetic_reactants Bio
END # 1. Block mit Definitionen

TITLE
Porensystemberechnung
SOLUTION 1-16 Porenlsq.
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00

```

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```

K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.000000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.000000
EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
Fe(OH)3(a) -5.00 0.000000
Siderite 0.00 0.000000
Calcite 0.00 0.000000
Sulfur 0.10 0.000000
FeS(ppt) 1.00 0.000000
#Fe(OH)2.7Cl.3 0.00 0.000000
Biomasse 0.00 0.002000
#Greigite 0.00 0.000000

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
SAVE SOLUTION 1-16

GAS_PHASE 1-16
-pressure 1.000
-volume 0.000
-temperature 10.00
CH4(g) 0.00
CO2(g) 0.00
H2S(g) 0.00
Nn2(g) 0.00
END

TITLE
Oberfl.gleichgewicht
# USE SOLUTION 1-16
SURFACE 1-16 # Definition Oberflaeche #
Sand_wOH 0.064000 0.003440 4000

-equil solution 1
SAVE SURFACE 1-16
USE SURFACE none
USE SURFACE 1-16
END
##### Vorbereitung bis hier #####

TITLE
1.Durchfluss ohne Reaktion
USE SOLUTION 0
#USE SURFACE 1-16
#USE SOLUTION 1-16
#USE EQUILIBRIUM_PHASES 1-16
TRANSPORT
-cells 16
-shifts 4
-time_step 27000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50
-punch_f 4
-print 5

```

END

TITLE

2.Durchfluss mit Dosierung
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)
units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 15.00

TRANSPORT

-cells 16
-shifts 160
-time_step 81000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50

Kinetics 1-16

Bio #masse
-formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
-tol 1e-8
-m0 0.002000
-m 0.002000

Lyse

-formula Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
-tol 1e-8
-steps 27000 in 20

END

TITLE

3.Durchfluss Nachreaktion
SOLUTION 0 Zulauf
temp 10.00
pH 4.30
pe 7.00
redox Fe(2)/Fe(3)

units mg/l
Na 14.00
K 7.00
Ca 350.000000
Mg 90.00
Fe(3) 0.000100 Fe(OH)3(a) -5.00
Fe(2) 180.0000
Mn 0.00
Al 0.00
Cl 5.00
S(6) 1200.00 charge

Anlage 3: Inputfiles der geochemischen Simulationen

```
C 30.00 as C
O(0) 0.00
Nn 0.0001 Nn2(g) -0.097
Sta 0.000000
Stb 0.100000
Substrat 0.00
SAVE SOLUTION 0

TRANSPORT
-cells 16
-shifts 80
-time_step 81000.00
-l 16*1.000
-dis 16*0.50
Kinetics 1-16
Bio #masse
-formula CH4 1.0 O 1.0 Sta 1.0 Substrat -1.0 Biomass 0.04 Stb 0.00
-tol 1e-8
# -m0 0.002000
# -m 0.002000
-steps 27000 in 20
END # von alles
```


Anlage 4: Literaturdaten zur mikrobiologischen Sulfatreduktion

Aus Platzgründen sind die Zitate durch folgende Kürzel angegeben:

Kürzel	Zitat
R0388	GUPTA et al. (1994)
R0545	OKABE et al. (1995)
R0590	KUS & WIESMANN (1995)
R1777	LOKSHINA et al. (2001)
R1961	O'FLAHERTY et al. (1998)
R1965	ASPE' et al. (1997)
R2079	MOSEY (1983)
R2080	NAGPAL et al. (2000)
R2101	HENZE & HARREMOES (1983)
R2103	OKABE et al. (1992)
R2104	OKABE & CHARACKLIS
R2123	COSTELLO et al. (1991)
R2081	COSTELLO et al. (1991a)
R2129	LENS et al. (1998)

Beschreibung	Bakt	Substrat	Zitat	Temp	pH	μ_{\max}	Y	K_{Su}	K_{SO_4}	I	Ki(Su)	I	Ki(H ₂ S)	I	Ki(Ac)	Ki(N)	K(P)	b
				°C		d ⁻¹	l	mmol/L		Sub	mmol/L	Prod	mmol/L	Prod				d ⁻¹
Acetogene	ACE	Dextrose	R2101	37	>7	30,00	0,298	0,119										6,1
Acetogene	ACE	Glucose	R2101	35	>7	2,00	0,258	1,030										
	_von	Mix	R2101	35	>7		0,26	0,779										0,08
	bis	Mix	R2101	38	>7	1,33	0,93	190										0,87
Acetogenese	ACE-b	But	R2123 R2081	35		1,95	0,057	0,083				c	30					0,03
Acetogenese	ACE-b	But	R2079	35		4,59	0,153	0,038										
Acetogenese	ACE-p	Prop	R2123 R2081	35		0,80	0,038	0,530				nc	3					0,01
Acetogenese	ACE-p	Prop	R2079	35		4,98	0,076	0,500										
Acetogenese aus Propionat	ACE-p	Prop	R0590	35	>4,7	0,11	0,042	0,110		H1	267			nc	254			
Fermentation zu Ac	FER	Gluc	R2123	35		197,00	spez.	0,128				nc	10					0,02

Anlage 5: Verwendete Analysenverfahren

Auf Grund des notwendigen Arbeitsaufwandes und der Aussagekraft der Analysenergebnisse lassen sich Analysenverfahren in vier Gruppen einteilen:

- 1. Referenzverfahren**, die als DIN-Verfahren, DEV- Verfahren, sonstige nationale (z.B. VDI) bzw. internationale Richtlinien – und Normenwerke (z.B. ASTM, ISO) oder Anlageverfahren zu rechtlichen Regelungen beschrieben sind.
- 2. Laborvergleichsverfahren:** quantitative Analysenverfahren, die im Labor eingesetzt werden und deren Gleichwertigkeit mit dem Referenzverfahren überprüft wurde.
- 3. Feldmethoden:** Analysenverfahren, die auch außerhalb des Labors eingesetzt werden können und mit Hilfe von objektiven Messmethoden in Abhängigkeit von Probenvorbehandlung und Qualitätssicherungsmaßnahmen halbquantitative bis quantitative Ergebnisse liefern.
- 4. Orientierungstest:** sind Test mit einer subjektiven Beurteilung, die einen bestimmten Stoff qualitativ nachweisen und eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Konzentration von Wasserinhaltsstoffen erlauben.

Probenahme stehendes Gewässer	DIN 38 402 Teil 12	
Probenahme aus Grundwasserleitern	DIN 38 402 Teil 13	
Bestimmung der Trübung	DIN EN 27 027	„Merk“
Bestimmung des pH-Wertes	DIN 38 404 Teil 5	
Bestimmung der Redox- Spannung	DIN 38 404 Teil 6	
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	DIN EN 27 888	
Bestimmung der gelösten Anionen gering gelasteter Wässer (Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat)	DIN EN ISO 10304-1	Ionenchromatographie
Bestimmung der gelösten Anionen im Abwasser (Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat und Sulfat)	DIN 38 405 Teil 20	Ionenchromatographie
Chlorid	Laborvergleichsverfahren	„Merk“ Küvettentest
Bestimmung von Phosphorverbindungen	DIN 38 405 Teil 11	Spektralphotometer
gelöstes Sulfid	Laborvergleichsverfahren	„Merk“ Küvettentest
Eisen(II) –Ionen, gelöst	DIN 38 406 Teil 1	Spektralphotometer
Bestimmung von Mangan	Laborvergleichsverfahren	„Merk“ Küvettentest
Bestimmung von Ammonium- Stickstoffs	Laborvergleichsverfahren	„Merk“ Küvettentest
Bestimmung der gelösten Al	DIN 38406-25	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
Bestimmung der gelösten Mn, Fe _{ges.}	DIN 38 406 Teil 22	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
Bestimmung von TR und GR	DIN 38 409 Teil1	
Bestimmung von abfiltrierbare Stoffe und des GR	DIN 38 409 Teil 2	
Bestimmung des TC, TIC	DIN 38 409 Teil 3	Infrarot- Spektrometrie
Bestimmung Säure- und Basekapazität	DIN 38 409 Teil 7	Titrierautomat
Bestimmung der absetzbaren Stoffe	DIN 38 409 Teil 9	
CSB	Laborvergleichsverfahren	„Merk“ Küvettentest
Bestimmung des BSB	DIN 38 409 Teil 51	