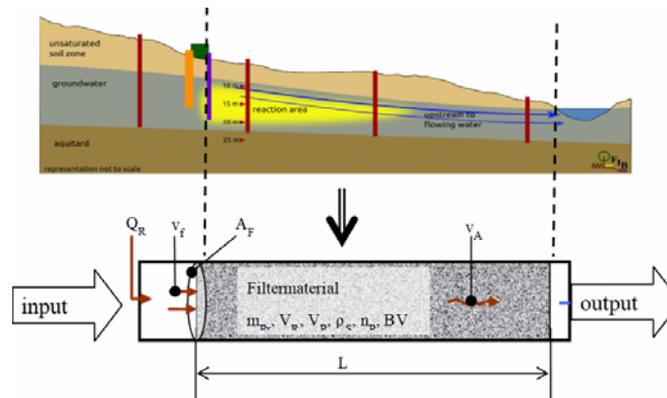


SCHÖPKE, R.; WALKO, M.; REGEL, R.; THÜRMER, K.

Bemessung der mikrobiellen Sulfatreduktion zur Behandlung von pyritverwitterungsbeeinträchtigten Grundwasserströmen - Ergebnis eines Demonstrationsversuches am Standort Ruhlmühle



Cottbus 2020

Herausgeber:  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg  
Dr.-Ing. Konrad Thürmer

ISBN 3-934294-34-0

Herausgeber: Dr.-Ing. Konrad Thürmer  
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg  
Siemens-Halske-Ring 8  
03046 Cottbus  
Tel.: 0049-355-69-4302  
Fax: 0049-355-69-3025  
e-mail: wasser@b-tu.de

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

Cottbus 2020

ISBN 3-934294-34-0

## Inhalt

1	Zusammenfassung von Ablauf und Ergebnissen .....	1
1.1	Veranlassung und Zielstellung.....	1
1.1.1	Einleitung .....	1
1.1.2	Verfahrenskonzept der Untergrundbehandlung .....	2
1.1.3	Konventionen der Arbeit .....	3
1.1.4	Anforderungen an das Behandlungsverfahren .....	4
1.2	Untersuchungsgebiet .....	6
1.2.1	Standort.....	6
1.2.2	Betriebsanlagen und Messstellen des Monitorings .....	8
1.2.3	Zu behandelnde Grundwasserbeschaffenheit .....	10
1.3	Projektverlauf .....	10
1.3.1	Betriebsablauf.....	10
1.3.2	Dokumentation des Versuchsbetriebes und der Verfahrensentwicklung.....	13
1.3.3	Zeitlich und räumliche Konzentrationverteilungen im Untergrundreaktor.....	14
1.4	Ergebnisse bezüglich der Zielstellung .....	16
1.4.1	Untergrundsulfatreduktion als Sanierungsverfahren (ok1).....	16
1.4.2	Umweltrelevanz (ok2 bis ok6).....	18
1.5	Wissenschaftliche Ergebnisse.....	19
2	Theoretische Grundlagen.....	21
2.1	Dimensionierung von Untergrundreaktoren .....	21
2.1.1	Filtrationsprozesse als Analogie zu Abläufen im Untergrundreaktor .....	21
2.1.2	Aufbau des Porensystems pleistozäner Grundwasserleiter .....	27
2.1.3	Durchlässigkeit und Druckverluste durchströmter Porensysteme .....	28
2.1.4	Filter als Reaktor .....	32
2.1.5	Betrachtung der die Kornoberfläche belegenden Phasen als eigenständige Mischphase <i>Porengel</i> .....	37
2.2	Hydrochemie bergbaubeeinflusster Wässer.....	38
2.2.1	Acidität von bergbauversauerten Wässern (AMD).....	38
2.2.2	Bildungsreaktionen von AMD in Kippengrundwasserleitern .....	40
2.2.3	Anoxische AMD im Grundwasserleiter .....	42
2.3	Mineralphasenreaktionen.....	42
2.3.1	Behandlung von Mineralphasengleichgewichten .....	42
2.3.2	Erklärungen für scheinbare Übersättigung von Eisen- und Mangancarbonaten (Siderit, Rhodochrosit) .....	47
2.3.3	Eisensulfidminerale .....	48
2.4	Oberflächenphasen .....	52
2.4.1	Kationenaustausch von Böden.....	52
2.4.2	Adsorption an oxidischen Oberflächen als Oberflächenkomplexbildung.....	53
2.4.3	Feststoffmatrix der Lockergesteinsgrundwasserleiter .....	55
2.4.4	Beziehungen zwischen Kationenbelag und Oberflächenkomplexbildung .....	56
2.5	Reaktionsmodell <i>Mikrobielle Sulfatreduktion</i> .....	57
2.5.1	Prozessgrundlagen .....	57
2.5.2	Stöchiometrien und Nährstoffbedarf .....	59
2.5.3	Sulfatreduktionskinetik.....	62
2.6	Organische Stoffe - Substrat und organischer Hintergrund .....	64
2.6.1	Summarische Beschreibung nach Umwelt- und Aufbereitungsverhalten.....	64
2.6.2	Organische Grundbelastung - Natural Organic Matter NOM.....	65

## II

2.6.3	Stoffliche Interpretation komplexer UV/VIS-Spektren .....	67
2.6.4	Huminstoffe in Natural Organic Matter (NOM) .....	68
2.6.5	Aciditäts- und Komplexbildungsmodelle für NOM .....	70
2.6.6	Komplexbildung in PHREEQC-Modellen .....	71
2.6.7	Aggregations- und Löseverhalten .....	72
2.6.8	Berechnung der Sauerstoffzehrung CSB aus Analysendaten .....	73
2.7	Modellierung .....	74
2.7.1	Anforderungen an die Modelle .....	74
2.7.2	Prozessmodellierung eines Grundwasserstromes .....	75
2.7.3	Hydrochemie in PHREEQC .....	75
3	Eigene und modifizierte Methoden .....	77
3.1	Mathematische und verfahrenstechnische Methoden .....	77
3.1.1	Algorithmus für die Anpassung an Summen nichtlinearer Modelle .....	77
3.1.2	Häufigkeitsverteilungen .....	78
3.1.3	Bilanzierung kumulativer Stofffrachten .....	80
3.1.4	Anwendung von Sprungfunktionen .....	82
3.1.5	Beschaffenheitslängsschnitte aus <i>mixed cell</i> -Modellen .....	85
3.1.6	Ermittlung von Retardationsfunktion .....	86
3.1.7	Anpassung der Sauerstoffzehrung an eine Summe von Einzelreaktionen .....	87
3.2	Hydrochemie, Prozessbeschreibung und Analytik .....	88
3.2.1	Aciditätsmessung über die Titration der Basekapazität $K_{B8,2}$ .....	88
3.2.2	Sauerstoffzehrungsversuche (BSB <sub>t</sub> , Hausmethode) .....	89
3.2.3	Modifizierter Marmorlöseversuch zur Bestimmung des Siderit- und Eisensulfidlöse/abscheidevermögens .....	91
3.3	Geologische und hydrogeologische Erkundung .....	91
3.3.1	Geologische Aufschlüsse .....	91
3.3.2	Korngrößenverteilung .....	91
3.3.3	Alternative $k_f$ -Wert Berechnung .....	92
3.3.4	Dispersivitätsschätzung aus berechneten $k_f$ -Werten .....	93
3.3.5	Orientierungsbatchversuch mit Oxidationstest für potenziell saures Lockergesteinsmaterial .....	94
3.3.6	Elektronenmikroskopische Bewertung .....	97
3.4	Monitoring .....	100
3.4.1	Messstellen .....	100
3.4.2	Grundwasserbeprobung .....	102
3.4.3	Analytik .....	103
3.4.4	Plausibilitätsprüfungen der durchgeführten Wasseranalytik .....	105
4	Standorterkundung und Versuchsanlagen .....	108
4.1	Ablauf der Informationsgewinnung von der Vorerkundung bis zum Versuchsabschluss .....	108
4.1.1	Erkundungs- und Messstellenbohrungen .....	108
4.1.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Feststoffproben .....	109
4.1.3	Chemische Zusammensetzung der Feststoffproben .....	110
4.2	Geologische Verhältnisse des Grundwasserleiters im Bereich der Versuchsanlagen ..	110
4.2.1	Standortgeologie .....	110
4.2.2	Korngrößen und Durchlässigkeiten ( $k_f$ -Werte) .....	112
4.2.3	Schätzung der longitudinalen Dispersivität aus den Kornverteilungen .....	116
4.2.4	Räumliche Verteilung der Durchlässigkeiten im Versuchsgebiet .....	117
4.2.5	Grundwasserströmungsfeld .....	119
4.3	Reaktionsraum Porensystem .....	121
4.3.1	Korngefüge .....	121

III  
Inhalt

---

4.3.2	Zusammensetzung des Porengels .....	122
4.3.3	Stoffverteilung im Korngefüge (Porengel) (Elektronenmikroskopie).....	127
4.3.4	Adsorptionseigenschaften der Feststoffmatrix .....	130
4.3.5	Zusammenfassung der Eigenschaften des Grundwasserleiters .....	132
4.4	Feststoffmatrix nach dem Sanierungsbetrieb .....	135
4.4.1	Nacherkundung des Untergrundreaktors .....	135
4.4.2	Hydraulische Durchlässigkeiten am P41 ( $k_f$ -Werte).....	137
4.4.3	Beladung des Untergrundreaktors mit Reaktionsprodukten .....	138
4.5	Technische Anlagen .....	142
4.6	Bemessung der Infiltrationsanlagen und des Betriebsregimes.....	143
4.6.1	Reagenzieneinmischung in den Grundwasserstrom .....	143
4.6.2	Dimensionierung des Untergrundreaktors .....	150
4.6.3	Reagenziodosierung .....	155
5	Ergebnisse des Versuchsbetriebes .....	156
5.1	Ablauf des Sanierungsbetriebes in der Übersicht .....	156
5.1.1	Tracerversuch .....	156
5.1.2	Infiltrationen .....	158
5.1.3	Infiltratvolumen im Grundwasserleiter.....	161
5.1.4	Dosierung von Substrat und Nährstoffen.....	162
5.2	Strömungsfeld, Abstandsgeschwindigkeiten und Fließzeiten.....	164
5.2.1	Hydraulik des Infiltrationsbetriebes Strömungsfeld .....	164
5.2.2	Verweilzeitbestimmung aus dem Tracerversuch .....	169
5.2.3	Verweilzeitbestimmung über die nach dem Sanierungsende nachströmende Grundwasserfront .....	172
5.2.4	Zusammenfassung des Transportverhaltens im Untergrundreaktor.....	175
5.3	Grundwasserbeschaffenheit .....	178
5.3.1	Mineralphasengleichgewichte in regionalen Grundwässern.....	178
5.3.2	Grundwasserzustrom der Versuchsanlage .....	185
5.3.3	Entwicklung von Acidität und Pufferung im unbehandelten Grundwasserzustrom und den Oberflächenwässern .....	187
5.3.4	Prognose der Zustrombeschaffenheitsentwicklung .....	189
5.4	Konzentrationsverläufe im Untergrundreaktor .....	192
5.4.1	Konzentrationsverlaufsmuster .....	192
5.4.2	Stoffumsätze der Zielparame-ter Eisen und Schwefel .....	197
5.4.3	Zeitliche Verläufe von Kat- und Anionen auf der Fließstrecke im Untergrundreaktor .....	205
5.4.4	Außergewöhnliche Messstellen .....	213
5.5	Organische Parameter .....	218
5.5.1	Definition von Pseudokomponenten des organischen Kohlenstoffes in Kombination mit UV/VIS-Spektren .....	218
5.5.2	Konzentrationsverläufe gelöster organischer Kohlenstoff(pseudo)komponenten .....	223
5.5.3	Konkurrierende Methanogenese .....	231
5.5.4	Sauerstoffzehrung und Restsubstrat nach der Behandlung .....	232
5.6	Bilanzen und Retardationen .....	234
5.6.1	Bilanzen und Retardationen von Acidität und Sulfat.....	234
5.6.2	Substratbilanzen.....	236
5.6.3	Bilanzen und Retardationen von adsorbierten Ionen .....	238
5.6.4	Nährstoffumsätze bzw. -verwertung .....	241
5.6.5	Einfluss der Fällprodukte auf die Porenraumbilanz.....	241
5.7	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung .....	242

5.7.1	Kosten für den weitgehend eingearbeiteten Sanierungsbetrieb zwischen Januar und Juni 2017.....	242
5.7.2	Kostensenkungspotenziale.....	243
6	Hydrochemische Modellierung.....	244
6.1	Modellierungen im Batch-Ansatz.....	244
6.1.1	Analysenplausibilitätsprüfungen.....	244
6.1.2	Modellierung des Marmorlöseversuches.....	245
6.1.3	Modellvorstellung zur Genese der Zustrombeschaffenheit.....	248
6.2	Eindimensionale Fließstreckenmodellierung.....	250
6.2.1	Aufbau und Dimensionierung.....	250
6.2.2	Stoffeinträge.....	252
6.2.3	Stromröhren.....	253
6.2.4	Randbedingungen des Betriebsregimes.....	254
6.2.5	Durchgeführte Fließstreckensimulationen.....	254
6.3	Nachkalibration über den Durchbruch unbehandelten Grundwassers nach dem Sanierungsende.....	257
6.3.1	Fließstreckenmodellierung des Grundwassernachstromes.....	257
6.3.2	Vorbereitung der Simulationen.....	258
6.3.3	Ermittlung der longitudinalen Dispersivität $\sigma_L$ und der Abstandsgeschwindigkeiten $v_A$ .....	259
6.3.4	Konfiguration der komplexbildenden Oberfläche.....	259
6.4	Optimierung des Fließstreckenmodells.....	263
6.4.1	Sanierungsreaktion mikrobielle Sulfatreduktion.....	263
6.4.2	Fällung der Reaktionsprodukte.....	266
6.4.3	Diskussion des weitgehend optimierten Fließstreckenmodells.....	269
6.5	Anwendung des Fließstreckenmodells.....	272
6.5.1	Simulation verschiedener Betriebsregime.....	272
6.5.2	Wirkung einer pH-Korrektur im Grundwasserzustrom.....	276
6.5.3	Beeinflussung der Strömungshydraulik durch Fällprodukte.....	277
6.5.4	Beeinträchtigungen durch Gasausscheidungen auf dem Fließweg (clogging).....	280
7	Bemessung der mikrobiellen Untergrundsulfatreduktion in Porengrundwasserleitern	282
7.1	Auswahl der Technologie auf der Grundlage politisch-wirtschaftlicher Zielvorgaben	282
7.1.1	Grundsatzentscheidung.....	282
7.1.2	Technologiewahl.....	283
7.1.3	Ablauf der Bemessung einer Untergrundsulfatreduktion.....	283
7.2	Hydrogeochemische Standorterkundung.....	285
7.3	Technologien der Substratzugabe.....	286
7.4	Bemessung und Betrieb des Untergrundreaktors.....	287
8	Verzeichnisse.....	290
8.1	Abkürzungen und Symbole.....	290
8.2	Literatur.....	292
8.3	Abbildungen.....	298
8.4	Tabellen.....	313
8.5	Datenverwaltung und Auswertungsprotokolle -unveröffentlicht-.....	319
8.6	Elemente der PHREEQC-Codes.....	320
8.6.1	Deklarationen.....	320

V  
Inhalt

---

8.6.2	Phasen.....	323
8.6.3	Reaktionen <i>RATES</i> .....	323
8.6.4	Modelle.....	325

---

## **Danksagung**

Dieses Pilotprojekt wurde unter der Aufsicht und Finanzierung der Lausitzer und Mitteldeutschen Bergbaugesellschaft im Rahmen der Sanierung des bergbaubeeinträchtigten Lausitzer Wasserhaushaltes durchgeführt. Unser Dank gilt auch allen am Erfolg der Maßnahme beteiligten Mitarbeitern sowie Herrn Professor Christian Wolkersdorfer für seine kritische Manuskriptdurchsicht.

# 1 Zusammenfassung von Ablauf und Ergebnissen

## 1.1 Veranlassung und Zielstellung

### 1.1.1 Einleitung

Nach dem Rückgang des Braunkohlenbergbaus im Lausitzer Revier näherten sich die Grundwasserstände langsam den vorbergbaulichen Verhältnissen an. Die hoch mit Pyritverwitterungsprodukten angereicherten bergbaubeeinflussten Grundwässer in den Kippen und den ehemaligen Absenkungstrichtern strömen nun auch in die angrenzenden Fließgewässer. Während die Tagebauseen mangels Pufferung versauern, wird in den schwach gepufferten Einzugsgebieten der Spree und Schwarzen Elster das eingetragene Eisen als braune Hydroxidtrübe ausgefällt, bekannt als *Braune Spree*. Neben diesen *ästhetischen Problemen* verschlammten die hohen Eiseneinträge zunehmend die Gewässer und beeinträchtigen dabei die natürlichen Lebensräume. Weitgehend unsichtbar bleibt das eingetragene Sulfat, das über den Grundwasserspfad die Sulfatkonzentration den Trinkwassergrenzwert von 250 mg/L in einigen angrenzenden Versorgungsgebieten zu überschreiten droht.

Darauf reagierte die Politik (u. a. Landesregierung Brandenburg 2017) mit der Forderung die bergbaubedingten Stoffeinträge von Eisen und Sulfat in die Spree und deren Zuflüsse in der Lausitz zu reduzieren. Unter den Maßnahmen für die Beherrschung der bergbaubedingten Belastungen in den Oberflächengewässern der Lausitz werden u. a. die Eisen- und Sulfatreduktion im Grundwasser an so genannten Hotspots als zielführend angesehen. Für den Parameter Sulfat, für das gegenwärtig kein einsatzreifes wirtschaftliches Abreinigungsverfahren bekannt ist, wird eine intensive Zusammenarbeit mit den Forschungsinstituten für die weitere Entwicklung von Maßnahmen zur Quellenbehandlung angestrebt. Die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV), die den Sanierungsbergbau betreibt, sucht deshalb nach umsetzbaren Lösungen, um die Eisen- und Sulfateinträge in Oberflächengewässer zu reduzieren. Ein Lösungsansatz ist die Behandlung des anströmenden Grundwassers durch mikrobielle Sulfatreduktion.

Am 29.04.2014 beauftragte die LMBV deshalb das Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB) in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg (BTU), dem Institut für Wasser und Boden Dresden (IWB) und der LUG Engineering GmbH mit dem Bau und Betrieb einer Pilotanlage für eine 31-monatige Grundwasserbehandlung und 30-monatige Nachbeobachtungsphase am Standort Ruhlmühle. Der Lehrstuhl Wassertechnik & Siedlungswasserbau der BTU Cottbus-Senftenberg arbeitet bereits über zwei Jahrzehnte am Einsatz der mikrobiellen Sulfatreduktion zur Sanierung bergbaubeeinflusster Grund- und Oberflächenwässer. Auf dieser Grundlage werden in diesem Bericht die Ergebnisse dieses Demonstrationsversuches dokumentiert und daraus ein Algorithmus für die Bemessung der mikrobiellen Sulfatreduktion abgeleitet. Das entwickelte Verfahren eignet sich vor allem für die Behandlung von räumlich begrenzten Grundwasserbereichen mit hohen Eisen- und Sulfatkonzentrationen (Hotspots) und ausreichender Mächtigkeit im

Anstrom von Oberflächengewässern. Es kann aber auch auf naturnah gestaltete technische Filtersysteme mit längeren Verweilzeiten angewendet werden.

### 1.1.2 Verfahrenskonzept der Untergrundbehandlung

Bei der mikrobiellen Sulfatreduktion bergbaubeeinträchtigt Wässer wird über Oxidation einer leichtabbaubaren organischen Kohlenstoffquelle, hier Glycerin, das Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduziert, der anschließend mit dem gelösten zweiwertigen Eisen als Eisensulfid ausfällt. Die Reaktion läuft in einer Filterstrecke ab, wobei die Frachten von Eisen, Acidität und Sulfat verringert werden. Die Fällprodukte verbleiben im Gegensatz zu technischen Anwendungen im Grundwasserleiter. Diese Prozesse lassen sich auf klassische Filtrationsprozesse reduzieren (Abb. 1.1-1 oben), in dem der Grundwasserstrom in einzelne Stromröhrenfilter aufgeteilt wird (Abb. 1.1-1 unten). Der Grundwasserleiter (Abb. 1.1-1 mitte) ist gegenüber einem technischen Filter extrem heterogen aufgebaut. Auch nach intensiver Vorerkundung ist eine vollständige Durchströmung des geplanten Reaktionsraumes nicht garantiert, wie die Lageskizze der Messstellen in Abb. 1.1-1 mitte darstellt. Das erfordert eine den angetroffenen geologischen Besonderheiten angepasste Betriebsführung.

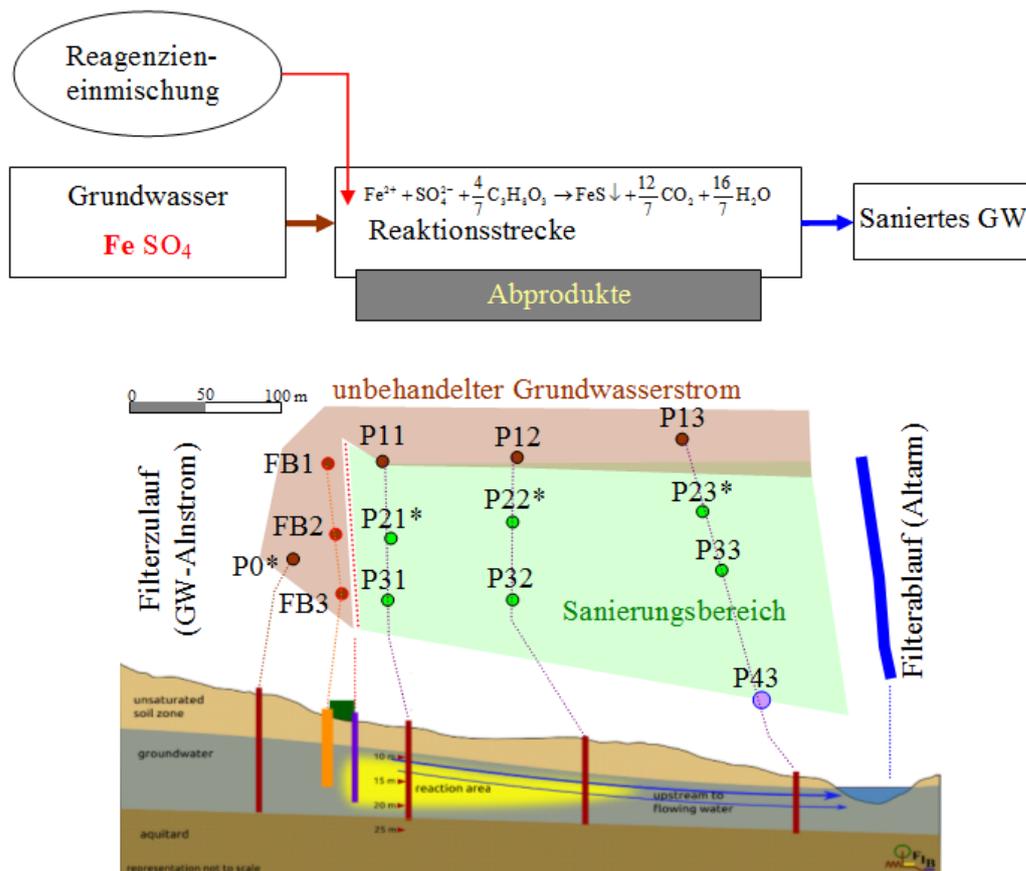


Abb. 1.1-1: Übertragung der mikrobiologischen Sulfatreduktion in einem Filter (oben) auf den Grundwasserstrom durch den Untergrundreaktor mit der Lage der Messstellen (mitte) und als geologischer Längsschnitt unten. (Details in Pkt. 1.2.2)

Der Eintrag von flüssigem Substrat erfolgt durch die Förderung von Grundwasser und Reinfiltration des mit Substrat und Hilfsstoffen angereicherten Wassers in den Grundwasserstrom. Unter Ausnutzung dispersiver Mischungsvorgänge im Abstrom wird die Substratzugabe intermittierend durchgeführt. Der Einsatz fester Substrate wurde bereits bei der Konzeption der Anlage (SCHÖPKE et al. 2012) als nicht praktikabel ausgeschlossen.

### 1.1.3 Konventionen der Arbeit

Diese technische Nutzung von mikrobiologischen Prozessen im Grundwasserleiter erfordert ein interdisziplinäres Prozessverständnis von Mikrobiologie, Wasserchemie, Wasserbehandlung, Geochemie, Hydrogeologie bis hin zur Verfahrens- und Anlagentechnik. Alle diese Fachgebiete nutzen ihre eigenen Terminologien und adäquaten Methodenkataloge. Für die Beschreibung von Untergrundverfahren wurde deshalb aus diesen Fachgebieten, eine die gesamten wissenschaftlichen Zusammenhänge beschreibende theoretische Basis zusammengestellt. Der vorliegende Bericht benutzt daher auch verfahrenstechnische Termini, die ungebräuchlich in der geologischen Praxis sind und umgekehrt.

Die räumlich-zeitliche Lage im Gebirge spielt bei der Reaktordefinition keine Rolle. Bei mehr als einer Dimension (Stromröhrenbündel) erhalten die Begriffe *unten*, *oben*, *Seite* wieder eine Bedeutung gegenüber der üblichen geologischen Betrachtungsweise.

- Ortskoordinaten werden auf ein xyz-Koordinatensystem des Reaktionsraumes transformiert. Jedem Ort im Untergrundreaktor kann dadurch ein Fließweg L zugeordnet werden.

Damit verliert auch das *Datum* gegenüber der *Versuchszeit* seine Bedeutung.

- Zeitkoordinaten werden auf den Versuchsbeginn analog einer *Filterlaufzeit* bezogen. Unter Voraussetzung weitgehend stabiler Fließverhältnisse während des Versuchsbetriebes lässt sich jedem Ort im Untergrundreaktor auch eine Fließzeit ab der Dosierung zuordnen.
- Der Untergrundreaktor umfasst nur den durch die Eingriffe aktivierten Teil des Grundwasserleiters.

Die Beibehaltung der geologischen Betrachtungsweisen würde die verfahrenstechnische Interpretation der Monitoringdaten und die darauf aufbauende Übertragung auf andere Standorte erschweren. Das verwendete Bezugssystem lässt sich erforderlichenfalls rücktransformieren, wie das auch Mathematiker mit *Fourier* und *Lagrange* tun.

- Da es sich nicht um ein Forschungsvorhaben handelte, waren auch keine Ressourcen für den Erwerb und die Nutzung von Spartensoftware vorgesehen. Das konnte durch Eigenlösungen, meist auf Excel-Basis, weitgehend kompensiert werden.

Überschneidungen mit in verschiedenen Fachbereichen üblichen Anwendungen sind deshalb möglich. Da alle eingesetzten Makros und Arbeitshilfen mit Office-XP entwickelt worden waren, erfolgte auch die wissenschaftliche Bearbeitung mit diesem.

- Die Hydrogeologischen Zuarbeiten verwendeten eigene Softwarelösungen.
- In die geochemische Prozessmodellierung wurde PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO 2006) eingebunden. Die neuere PHREEQC Version 3—A (PARKHURST & APPELO 2013) wurde nicht eingesetzt.

Alle Programmzeilen und Passagen aus Datensätzen werden in

Courier New 10 pt

zitiert.

- Angegebene Redoxspannungen beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode.
- Stoffumsätze werden konsequent auf das Mol bezogen.
- Zur Unterscheidung von Lösungskonzentrationen werden die von Feststoffen generell als *Gehalt* bezeichnet.
- Zweiwertiges Eisen wird allgemein mit Fe(II) angegeben. In Analysen und Berechnungen erscheint es aber auch in der PHREEQC-Schreibweise als Fe(2).
- Die Acidität wird in der Vektordarstellung nach SCHÖPKE (1999) als negatives Neutralisationspotenzial -NP [mmol/L] der Sulfatkonzentration  $c_{\text{SO}_4}$  [mmol/L] gegenübergestellt (Pkt. 2.2). Andere in Sauerwasserbetrachtungen übliche Konventionen lassen sich darin einordnen, werden aber hier nicht diskutiert.

Ein Versuchsbericht hat auch scheinbar unwichtige Nebeneffekte zu dokumentieren, in das Gesamtergebnis einzuordnen und auftretende Widersprüche zu interpretieren. Das erfordert eine sehr detaillierte Beschreibung der Ergebnisse und deren Interpretation mit unterschiedlichen methodischen Ansätzen. Diese Abschnitte Pkt. 4 bis Pkt. 6 können deshalb ggf. übersprungen werden. Zum Nachlesen eventuell fehlender Details sind entsprechende Verweise eingearbeitet.

#### 1.1.4 Anforderungen an das Behandlungsverfahren

Ziel der Untergrundsulfatreduktion ist die Minderung des Eiseneintrages über das zuströmende Grundwasser in die Spree. Gleichzeitig mit dem Rückhalt des Eisens als Eisensulfid werden auch Sulfat und Acidität (negatives Neutralisationspotenzial) aus dem Grundwasserzustrom entfernt. Die allgemeinen Anforderungen an das Sanierungsverfahren wurden bereits von KOCH et al. (2006) über die Kriterien **ok1** bis **ok6** formuliert:

- **ok1** Nachweis der angestrebten Sanierungsreaktionen unter den jeweiligen Verfahrensparametern.

Nach erfolgter Einarbeitung hat das Verfahren den angestrebten Sanierungseffekt langfristig stabil zu erreichen. Auch die Ablagerungen von Reaktionsprodukten dürfen die Durchströmung nicht wesentlich behindern. Der Sanierungseffekt hat irreversibel zu sein, d. h. bei Unterbrechungen des Sanierungsbetriebes dürfen die abgelagerten Reaktionsprodukte nicht rückgelöst werden, sowie haben sich die Kosten im vorgesehenen Rahmen zu bewegen.

- **ok2** Keine eutrophierende Wirkung des behandelten Wassers

Für die Sulfatreduktion benötigen die Mikroorganismen neben einer Kohlenstoffquelle (z. B. Glycerin, Methanol) auch die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor, die bei Bedarf zugegeben werden müssen. Die Dosis sollte sich am Verbrauch durch die Mikroorganismen orientieren, so dass das sanierte Grundwasser im Mittel nicht höher mit den Nährstoffen belastet ist, als das anströmende unsanierte Grundwasser, d. h. es besteht ein Verschlechterungsverbot als Bewertungskriterium.

- **ok3** Keine schädliche sauerstoffzehrende Wirkung des behandelten Wassers in Oberflächengewässern

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

- o Substratreste, Metabolite und sauerstoffzehrende, nicht sulfatreduzierend wirkende Begleitstoffe,
- o Eisen(II)- und Manganionen unter Berücksichtigung des Sanierungseffektes,
- o Schwefelwasserstoff (auch toxisch wirkend).

Mit dem Eisenrückhalt werden bereits sauerstoffzehrende Stoffe entfernt. Unverbrauchtes Restsubstrat und dessen Metabolite, darunter auch Sulfidschwefel, können die sauerstoffzehrende Wirkung von Eisen und Mangan kompensieren. Als Kriterium für das Zehrungspotenzial sollte ebenfalls das Verschlechterungsverbot gelten.

- **ok4** Keine akute Toxizität des behandelten Wassers

Die eingesetzten Kohlenstoffquellen dürfen keine toxische Wirkungen verursachen. Die bestehenden hohen Anforderungen an Lebensmittel sind allerdings als Einsatzkriterien für Substrate ungeeignet. Für geeignete Abprodukte o. ä. wurden bereits von GAST et al. (2007) Prüfverfahren vorgeschlagen, die nur noch zur Einsatzreife entwickelt werden müssen.

**Sulfidschwefel** wirkt akut toxisch und entsteht als Metabolit bei der Sulfatreduktion. Die sich einstellende Restkonzentration hängt vom pH-Wert und der Eisen(II)-konzentration ab. Das heißt, dass die anzustrebende Sanierungswirkung um zu hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen zu verhindern ggf. begrenzt werden muss. Sulfidschwefel wird durch Eisenhydroxid im Gewässersediment adsorbiert, sowie chemisch und biochemisch oxidativ im Gewässerökosystem bis zum Sulfat oxidiert. Die tolerierbare Konzentration im sanierten Grundwasser kann deshalb erst im Ergebnis praktischer Erfahrungen festgelegt werden. Es sollte ein Minimum im Grundwasser angestrebt werden.

- **ok5** Begrenzung potenziell bioakkumulierbarer Stoffe

Potenziell bioakkumulierbare Stoffe können, ggf. erst über die Nahrungskette, chronisch toxisch wirken. Sie werden erst mit den zudosierten Stoffen eingetragen und auch mit dem Kriterium **ok4** erfasst. In der vorliegenden Maßnahme wurden nur Reinstchemikalien eingesetzt, die dieses Kriterium erfüllen.

- **ok6** Inertstoffe

Biologisch abbauresistente Stoffe (Inertstoffe) beeinträchtigen möglicherweise eine anschließende Trinkwassernutzung durch Wiederverkeimung oder Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. Die dazu gehörenden Huminstoffe können während des Behandlungsprozesses aus der Feststoffmatrix mobilisiert werden. Die Konzentration gelöster organischer Inertstoffe sollten im Untergrund nicht erhöht werden (Verschlechterungsverbot). Zur Bewertung werden neben dem DOC weitere, die wasserwerksrelevanten Stoffe (WWR) charakterisierenden Summenparameter eingesetzt (Pkt. 2.6).

## **1.2 Untersuchungsgebiet**

### **1.2.1 Standort**

Das Versuchsgebiet befindet sich in der Lausitz südöstlich der Ortschaft Neustadt/Gemeinde Spreetal und damit im FFH-Schutzgebiet (Abb. 1.2-1) an der linken Spreeseite nahe des Wehres Ruhlmühle. Die Spreeaue ist in der betrachteten Region als Einschnitt im Gelände deutlich erkennbar und fällt steil zur Spreeaue ab. Ein Nebenarm der Spree, der so genannte *Altarm* (Messstellen AA\*), verläuft in etwa 100 m Abstand nahezu parallel zur Spree (Messstellen Spree\*) und fasst das durch das Untersuchungsgebiet fließende Grundwasser. Der Wasserspiegel der Spree liegt im Mittel etwa 2 m tiefer gegenüber dem angrenzenden Gelände. Je nach Wasserführung in der Spree fließt oberhalb Spreewasser über ein Streichwehr in den ansonsten von Grundwasser gespeisten Altarm. Nach etwa 1100 m vereinigt sich der Altarm wieder mit der Hauptspre. Die Pilotanlage ist auf gewachsenem Boden im Grundwasseranstrom zum Altarm errichtet worden.

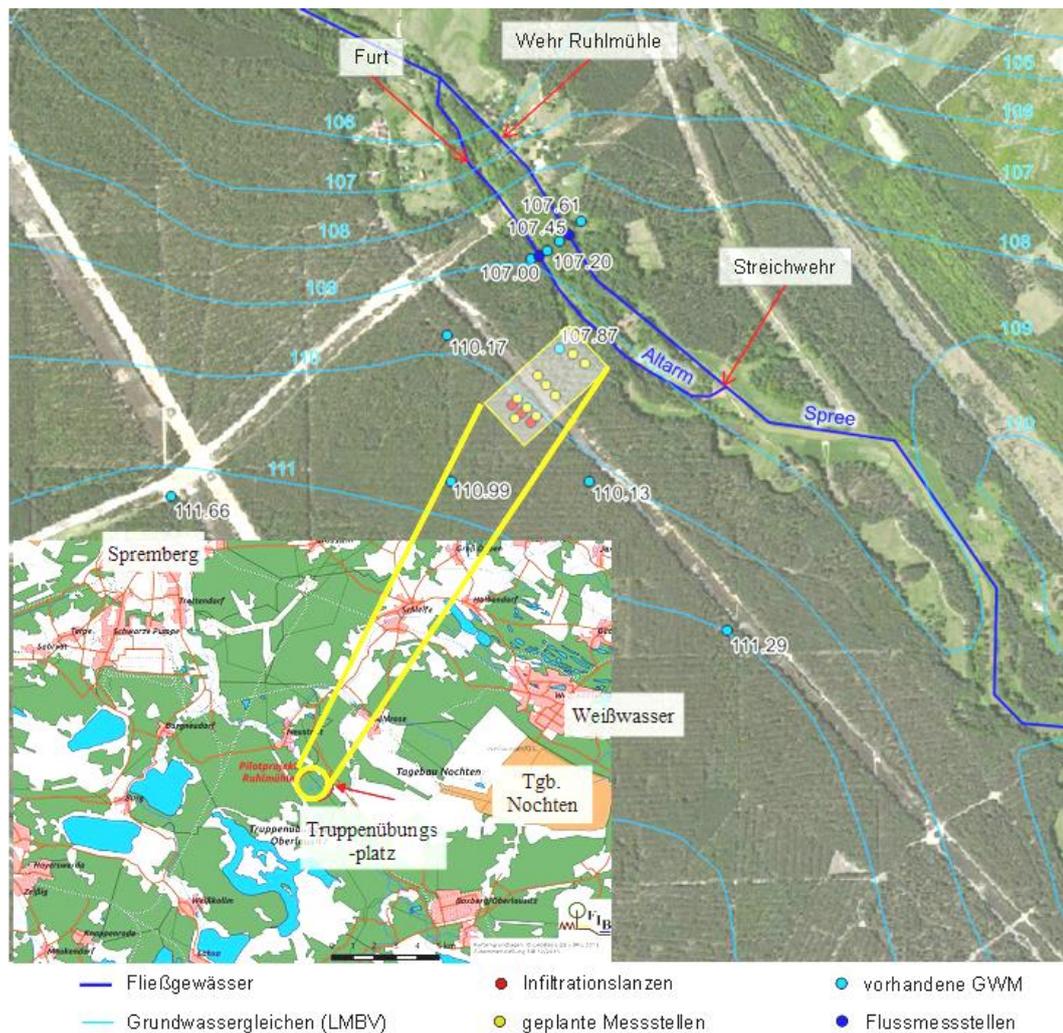


Abb. 1.2-1: Lage des Versuchsgebietes (aus WALKO et al. (2015) zusammengestellt).

Das anströmende Grundwasser enthält die während der mehrjährigen Grundwasserabsenkung im (ehemaligen) Absenkungstrichter gebildeten Pyritverwitterungsprodukte. Auf Grund der hohen Eisen-, Sulfat- und Aciditätseinträge in die Spree bzw. deren vorgelagertem Altarm ist das Gebiet um Ruhlmühle als Hotspot für Eiseneinträge ausgewiesen. (WALKO et al. (2013)). Die Spree ist vor dem Zufluss des Altarmes nur wenig durch ausgefälltes Eisenhydroxid getrübt. Auf der kurzen Fließstrecke des Altarmes werden mit dem Grundwasser des *Hotspots* große Mengen an Eisen und Sulfat eingetragen, die nach Vereinigung mit der Spree die erhebliche Eisenhydroxidtrübung in (Abb. 1.2-2 rechts) verursachen. Spree und Altarm weisen im betrachteten Abschnitt deutliche Ablagerungen von Eisenhydroxid an Gewässerboden und Ufer auf.



Abb. 1.2-2: Altarm im Bereich der (Messstelle AA2, F1.301 (links) und mit Eisenhydroxid-ablagerungen an der Furt zum Wehr Ruhlmühle (Messstelle AA2, F1.302 rechts).

### 1.2.2 Betriebsanlagen und Messstellen des Monitorings

Die Einrichtung des Messstellennetzes wurde mit der Detaillierung des vorgesehenen Untergrundreaktors verbunden (Tab. 1.2-1). Die Messstellen erhielten ihre Bezeichnungen aus der Planung, die sich am dafür definierten Koordinatensystem orientieren. Die LMBV führte nachträglich ihre Messstellennomenklatur (ID) ein, die für eine verfahrenstechnische Betrachtung ungeeignet ist.

Die Messstellen sind in den drei *Längsprofilen* entlang der Strömungsrichtung angeordnet. Quer dazu bilden sie drei *Transsekte* mit jeweils etwa gleicher Fließstrecke ab der Infiltrationslanzenreihe. Die Messstellen des zweiten Längsprofils sind als Dreifachmessstellen eingerichtet. Die Messstellenbezeichnung setzt sich in Anlehnung an das Koordinatensystem folgendermaßen zusammen:

$$P_{x,y,zz} = P \text{ [Nr. Längsprofil] [Nr. Transsekte] [Nr. Tiefenstufe]}$$

Für die Tiefenstufe ist definiert:

- 1 Oberpegel,
- 2 Mittelpegel und
- 3 Unterpegel.

Durch den Ersatz der jeweiligen Bezeichnung durch "\*" lassen sich ganze Messstellengruppen zusammenfassen:

Längsprofile: P1\*, P0\* + P2\*\*, P3\*

Transsekten: P\*1, P\*2\*, P\*3

Da die Anstrommessstelle P0 keiner Transsekte zugeordnet werden kann, folgt auf die Bezeichnung gleich die Tiefenstufe.

Tab. 1.2-1: Messstellen und Orientierung des Reaktors im Versuchsgebiet. Die roten Pfeile markieren jeweils perspektivisch die Grundwasserfließrichtung und die Reihe der Infiltrationslanzen ist links als gepunktete rote Linie dargestellt. Davor liegen die drei Förderbrunnen (FB1, FB2, FB3) und die Anstrommessstelle P0.

P0**	ID	L m	P1*	ID	L m	P2**	ID	L m	P3*	ID	L m	P4*	ID	L m
EB1	-	-	P11	6440	20	P211	6441	25,5	P31	6444	32	P41	-	30
EB2	6387	-	P12	6445	94	P212	6442	25,5	P32	6449	93	P43	6593	216
P01	6437	-	P13	6388	187	P213	6443	25,5	P33	6453	205			
P02	6438	-				P221	6446	90						
P03	6439	-				P222	6447	90	Spree1	-	-			
FB1	-	-				P223	6448	90	Spree2	-	-			
FB2	-	-				P231	6450	196	AA1	F1.301	≈300			
FB3	-	-				P232	6451	196	AA2	F1.302	≈300			
						P233	6452	196						

Zusammen mit dem Anstrommessstelle P0\* lassen sich Beschaffenheits-Tiefen-Profile auf Basis von 15 Punkten nur entlang von P2\*\* (4 Messstellen in jeweils 3 Tiefen + Infiltration über 2 Tiefen) konstruieren. Die Flächenausdehnungen der Konzentrationen im Untergrundreaktor können mit den wenigen Messstellen nicht zweidimensional kartografiert werden. Jedem Längsprofil werden Infiltrationslanzen zugeordnet, woraus sich die Fließwege L (Tab. 1.2-1) zu den einzelnen Messstellen errechnen. Der vom substratangereicherten reinfiltrierte Grundwasser durchströmte Grundwasserleiter wird als *Hauptstrom* bezeichnet und bildet den *Untergrundreaktor* (Abb. 1.1-1). Die Zuordnung der einzelnen Messstellen erfolgt in Pkt. 3.4.1 auf Grundlage der Erkundung.

Während des Versuchsbetriebes wurde die Messstelle P43 in der dritten Transsekte nachträglich zur genaueren Eingrenzung des Untergrundreaktors eingerichtet. Die als Messstelle gelistete P41 (LB2017 bis 27,5 m u. G.) bezeichnet eine Kernbohrung am Ende des Sanierungsbetriebes neben P31 auf der ersten Transsekte. Der rot angegebene Fließweg L (Tab. 1.2-1) wurde geschätzt.

Für die verfahrenstechnische Auswertung wurden Datumsangaben auf die Laufzeit des Versuches transformiert:

- Die *Versuchszeit* VTag beginnt mit der Nullbeprobung ab dem 13.10.14 12:00 und endet mit der letzten Nachbeprobung am 20.11.2019.

Für die verfahrenstechnische Auswertung relevant sind die Tage ab der ersten Infiltration, also dem Tracerversuch.

- Diese werden als *TTag* ab dem 20.11.14 12:00 gezählt.

Alle Datumsangaben werden darauf umgerechnet. Mit der letzten Infiltration, dem

- *Sanierungsende*, endete die aktive Versuchsphase des *Sanierungsbetriebes*.

Die Bemessung der Anlage und des Betriebsregimes wird in Pkt. 4.6 detailliert beschrieben.

### 1.2.3 Zu behandelnde Grundwasserbeschaffenheit

Das zu behandelnde Grundwasser ist mit mehr als 10 mmol/L Sulfat hoch mit Pyritverwitterungsprodukten angereichert. Die Acidität mit  $NP \approx -18$  mmol/L wird hauptsächlich durch  $\approx 9$  mmol/L gelöstes Eisen(II) gebildet. Mit pH um 4,3 ist das Wasser nicht mehr hydrogencarbonatgepuffert. Im Verlauf von der Vorerkundung 2012 über die Nullmessung bis zum Abschluss des Monitorings 2019 nahm die Belastung mit Pyritverwitterungsprodukten ab (Tab. 1.2-2). Die während der Vorerkundung untersuchten Erkundungsbrunnen EB1, EB2 und EB3 bildeten die Grundlage für die Bemessung der Pilotanlage.

Tab. 1.2-2: Mittlere Grundwasserbeschaffenheiten der Vorerkundung (Bemessungsanalyse), der Nullmessung am Beginn des Versuchsbetriebes und nach der Wiederherstellung nahezu unbeeinflusster Grundwasserhältniss am Abschluss (s. Tab. 5.3-5).

Parameter	Einheit	Bemessung	Nullmessung	Abschluss
Temp	°C	11	11	11
pH	l	4,23	4,02 ± 0,11	4,45 ± 0,32
LF	µS/cm	2123	1919 ± 220	1295 ± 136
NP	mmol/L	-18,2	-18,0 ± 2,3	-10,6 ± 1,0
Fe	mg/L	500	437 ± 62	291 ± 27
SO <sub>4</sub>	mg/L	1450	1240 ± 177	812 ± 83
NH <sub>4</sub> -N	as N	3,0	2,6 ± 0,7	2,5 ± 0,6
PO <sub>4</sub>	mg/L	0,15	0,59 ± 0,32	0,47 ± 0,36

± Standardabweichung

Die Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheiten während des Versuchsbetriebes werden in Pkt. 5.3.2 und Pkt. 5.3.3 ausführlich dokumentiert und in Pkt. 6.1.3 wird die Genese des Grundwasserzustroms über Modellvorstellungen diskutiert.

## 1.3 Projektverlauf

### 1.3.1 Betriebsablauf

Die Behandlungsanlage ging im Dezember 2014 in Betrieb (s. Pkt. 5.1) und behandelte 31 Monate (Sanierungsbetrieb) das eisen- und sulfatreiche Grundwasser auf einer Breite von 100 m. Anschließend wurde die Wiedereinstellung der natürlichen Beschaffenheit

bis Ende 2019 beobachtet. Während des Sanierungsbetriebes wurde etwa ein Drittel des anströmenden Grundwassers aus zwei (FB1, FB3) Brunnen gefördert, mit Substrat und Nährstoffen (Dosierung s. Pkt. 4.6.3) angereichert und über 30 Infiltrationslanzen im Fließquerschnitt wieder verteilt. Die Lanzen L1 - L30 mit je 2 m Filterstrecke wurden in drei Horizontalebene zwischen 97-107 NHN angeordnet (Abb. 1.3-1).

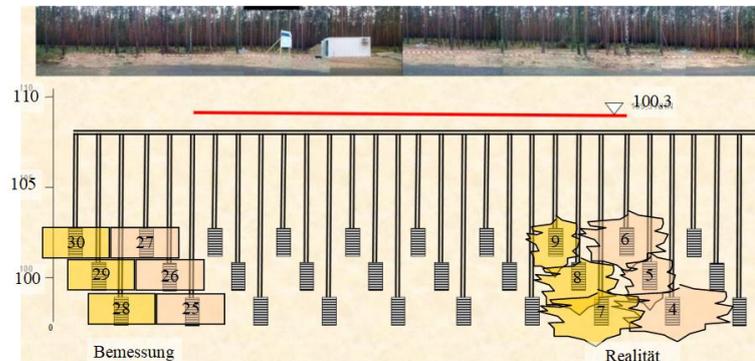


Abb. 1.3-1: Lanzenanordnung im Querschnitt gegen die Grundwasserströmung und oberirdischem Panorama. Die *Infiltratfiguren* sind für L4 bis L9 realitätsnah und L25 bis L30 nach der Bemessung in Pkt. 4.6.1 skizziert.

Die Infiltratvolumina von je 70 m<sup>3</sup> pro Lanze wurden so festgelegt, dass das Infiltrat mit großer Wahrscheinlichkeit den gesamten Fließquerschnitt ausfüllt und sich im Abstrom dispersiv mit dem nachströmenden Grundwasser verteilt. Daraus ergab sich das angestrebte Volumenverhältnis von einem Teil Infiltrat auf zwei Teile Grundwasser, bzw. Infiltrat/Abstromverhältnis = 1:3. Diesem Verhältnis wurden die Dosiermengen angepasst (s. auch Abb. 5.1-4). Während die Infiltrationsphase mit 10 m<sup>3</sup>/h Infiltrationsvolumenstrom bereits nach 9 Tagen abgeschlossen war, benötigte anschließend das nachströmende doppelte Grundwasservolumen dafür etwa 24 Tage (Abb. 1.3-2).

Von Dezember 2014 bis Anfang Juli 2017 lief die Pilotanlage im Automatikbetrieb. In diesem Zeitraum wurden in 42 Infiltrationsphasen insgesamt 87500 m<sup>3</sup> Grundwasser gehoben und reinfiltriert. Dem geförderten Grundwasser wurden 38 m<sup>3</sup> Glycerin sowie 10 m<sup>3</sup> Phosphat/Ammonium-Nährstofflösung zudosiert. Die insgesamt infiltrierten 8,3 kg Phosphor hielten die Phosphatkonzentrationen im Abstrom auf dem Niveau des zuströmenden Grundwassers. Ab Ende August 2016 wurde durch Ammoniumchloridzugabe die stark abgenommene Ammoniumkonzentration im Sanierungsbereich ausgeglichen. Die verabreichte Stickstoffmenge summierte sich zu 24,4 kg.

Der Rahmenablauf wird in folgende Abschnitte geteilt (Tab. 1.3-1, Auswertung Pkt. 5.4 bis Pkt. 5.6):

- T Tracerversuch ab TTag = 0 (Pkt. 5.1.1)
- S Start mit geringer Substratzugabe ab TTag = 16

Da die bereits vorhandenen sulfatreduzierenden Mikroorganismen erst zu prozesswirksamen Mengen vermehrt werden mussten, wurde die unterstöchiometrische Substratdosis mit einer einmaligen P-Zugabe kombiniert.

- E1 1. Substraterhöhung ab TTag = 220

Nach erster Sulfidbildung aber ohne Eisenabnahme wurde die Substratdosis erhöht.

- o kontinuierliche P-Zugabe ab TTag = 327

Nachdem die P-Konzentration im Untergrundreaktor abgesunken war, wurde vorbeugend eine Ergänzungsdosierung auf Zustromniveau eingerichtet.

- E2 2. Substraterhöhung ab TTag = 350

Moderate Erhöhung der Substratdosis knapp unterhalb der stöchiometrischen Dosis.

- M Reduzierung der Substratdosis ab TTag = 653

Sehr hohe DOC und Sulfidschwefelkonzentrationen an P\*1\* veranlassten die Reduktion der Substratdosis um einer späteren Kontamination des Altarmes mit Zehrstoffen vorzubeugen. Auf die geringere Substratdosis folgte an einigen Messstellen das Zwischenmaximum "M" von Eisen, Sulfat, und weiteren Parametern.

- E3 3. Substraterhöhung ab TTag = 780

Nachdem die nachlassende Wirkung (M) erkannt worden war wurde die Substratdosis wieder erhöht.

- o N (A) Ammoniumchloriddosierung ab TTag = 677

Zur Vorbeugung eines sich abzeichnenden Stickstoffmangels im Untergrundreaktor wurde Ammoniumchlorid bis zum Betriebsschluss zugegeben.

- SS Betriebsabschluss ab TTag= 949 für P2\*\*, bzw. TTag= 925 für P3\*

Nach Einstellung des Infiltrationsbetriebes und folglich der Substrat- und Nährstoffzugabe kam auch die Sulfatreduktion zum Erliegen und unbehandeltes Grundwasser strömte nach. Dabei stellt Sulfat einen konservativen Tracer dar. Vor allem Kationen wechselwirken mit der Feststoffmatrix, wodurch deren Konzentrationsangleichung auf das Zustromniveau zeitlich verzögert zum Sulfat und häufig über ein Zwischenmaximum erfolgte. Die letzte Infiltration verlief nur bis zur Mitte der Lanzenreihe, so dass für P2\*\* und P3\* die o. g. unterschiedlichen Abschlusszeiten verwendet werden müssen. Die ursprünglich vorgesehene Einteilung in Einarbeitungs- und Regelbetrieb wurde durch einen auf den Verlauf der Sanierungswirkung abgestimmten Ablauf ersetzt (Tab. 1.3-1).

Der Behandlungsbetrieb wurde über die 15 Grundwassermessstellen beobachtet und entsprechend dem abgestimmten Monitoringprogramm bis Ende 2019 im Abschluss- bzw. Nachsorgemonitoring bis zur weitgehenden Wiedereinstellung unbeeinflusster Untergrundverhältnisse überwacht. Die Pilotanlage lief weitestgehend störungsfrei. An der Dosiereinheit waren regelmäßige Wartungsarbeiten erforderlich. Bereits während des Versuchsbetriebes wurden das Fließstreckenmodell schrittweise erweitert und an die laufenden Monitoringergebnisse angepasst (Tab. 6.2-1).

Tab. 1.3-1: Sanierungsversuch in der Übersicht mit den Bezeichnungen Versuchsabschnitte (Bez., Details in Tab. 5.1-1).

TTag	Bez	Substratdosierung	Nährstoffe	Bemerkungen
0	T	Tracer	20.11.2014	SF <sub>6</sub> -Zugabe an L13 bis L18
16	S	Start	06.12.2014	niedrige Einfahrdosis
50			P- Zugabe	einmalig wg. ausreichender Konzentration
220	E1	1.Erhöhung		<i>Regelbetrieb</i>
327			P-kontinuierlich	Konzentrationsabnahme (Mangel) im Abstrom
350	E2	2.Erhöhung		
653	M	Reduzierung		ungenügende Substratverwertung bis P31
677	N		N-kontinuierlich	wg. Stickstoffmangel im Abstrom
780	E3	3.Erhöhung		Abschlussbetrieb
949	SS	Stop P2**	26.06.2017	letzte Substratdosierungen
925		Stop P3*	02.06.2017	
1826		11.11.2019	20.11.2019	

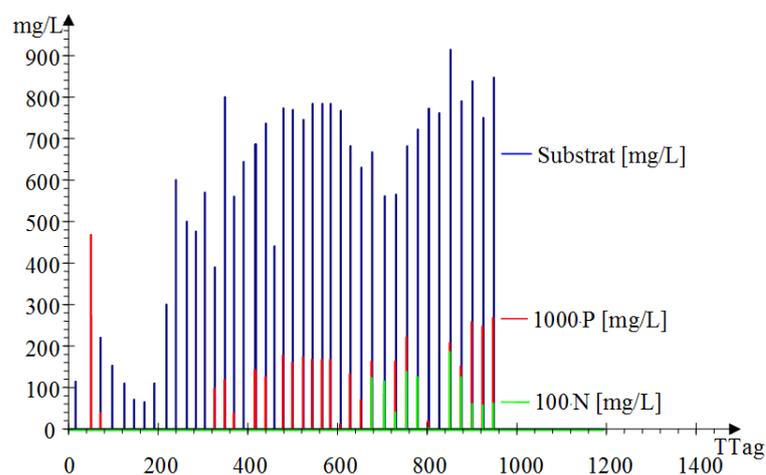


Abb. 1.3-2: Dosierung von Substrat (Glycerin), Phosphor und Ammoniumstickstoff während des Sanierungsbetriebes.

### 1.3.2 Dokumentation des Versuchsbetriebes und der Verfahrensentwicklung

Die Grundlagen zum Verfahren wurden in Versuchs- und Pilotanlagen (KOCH et al. 2006, PREUB (2004), SCHÖPKE (2007), SCHÖPKE et al. 2011) entwickelt und bei der Planung und Durchführung der Maßnahme angewendet. Dort vorgestellte theoretische Grundlagen sind in diesem Bericht aktualisiert in Pkt. 2 und neu entwickelte in Pkt. 3 zusammengestellt.

Während der Bearbeitung der Maßnahme wurden Zwischenergebnisse und Zuarbeiten in Berichten dokumentiert (Tab. 1.3-2), die im Abschlussbericht (WALCO et al. 2018) für den Auftraggeber (LMBV) zusammengefasst und verteidigt worden sind.

Tab. 1.3-2: Dokumentationen und Berichte des Pilotbetriebes (Z Zwischenbericht)

Inhalt	Quelle	
Ergebnisse der Standorterkundung/ Entwurfs- und Genehmigungsplanung	WALKO et al. (2013)	
Anlagenbau, theoretische Grundlagen, Tracertest, Ergebnisse der Einfahrphase und Sanierungsfortschritte	1. Z	WALKO et al. (2015)
	2. Z	WALKO et al. (2016)
	3. Z	WALKO et al. (2017)
1. Teilbericht: Erstellung des geohydraulischen Modells	Uhlmann & Pezenka (2014)	
2. Teilbericht: Dreidimensionales geohydraulisches Modell	Uhlmann & Pezenka (2014a)	
3. Teilbericht: Aktualisierung des dreidimensionalen geohydraulischen Modells	Uhlmann & Pezenka (2015)	
4. Teilbericht: Aktualisierung des dreidimensionalen geohydraulischen Modells	UHLMANN & PEZENKA (2016)	
Standpunkt zur scheinbaren Diskrepanz der Grundwasserfließrichtung nach den Ergebnissen des geohydraulischen Modells und nach den Befunden des Tracertests und des Versuchsbetriebs	UHLMANN & PEZENKA (2016a)	
Zusammenfassung des Versuchsbetriebes, Abschlussbericht Verteidigungsprotokoll Ergebnisse des Nachsorgemonitorings	WALKO et al. (2018)	
	MAZUR (2019)	
	WALKO et al. (2019)	

Dieser Bericht fasst darüber hinaus die wissenschaftlich relevanten Ergebnisse, einschließlich der daraus folgenden Bemessungsgrundlagen für eine Untergrundsulfat-reduktion, die nicht beauftragt waren, zusammen. Auf die vorangegangenen Berichte und Dokumentationen wird nachfolgend nicht mehr verwiesen.

### 1.3.3 Zeitlich und räumliche Konzentrationverteilungen im Untergrundreaktor

Nach der Zugabe von Substrat und Nährstoffen zeigte die dadurch ausgelösten Beschaffenheitsveränderungen an allen erfassten Messstellen ähnliche charakteristische Verläufe. Diese werden nach ihrer Glättung (Pkt. 3.1.4.3) und im Vergleich mit den zugegebenen Substratdosen (Tab. 1.3-1) besonders deutlich und werden am Beispiel der Messstelle P213 nach 25,5 m Fließweg demonstriert. Mit den Konzentrationsverläufen von **Sulfat**, **Eisen(2)** und **Sulfid** lässt sich die Entwicklung der Sulfatreduktion und Eisensulfidfällung, zusammen *Sanierungsreaktionen*, verfolgen. Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) enthält unverbrauchtes Substrat und der Verlauf der **Calcium**konzentration weist auf Kationenaustauschprozesse an der Feststoffmatrix des Grundwasserleiters hin.

Der Versuch begann mit dem Tracerversuch (TTag 0), bei dem auf Grund nicht vollständig geklärter Ursachen der Tracer SF<sub>6</sub> mehrfach zugeführt wurde (Pkt. 5.1.1) und das **violett** eingezeichnete interpretierte Mehrfachsignal (T) verursachte.

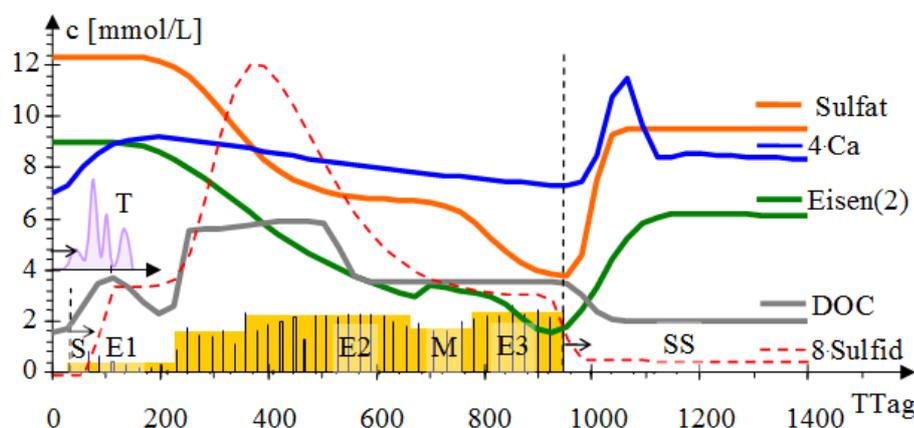


Abb. 1.3-3: Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe, einschließlich dem Tracer T, während der Sanierungsversuches nach 25,5 m Fließweg durch den Grundwasserleiter. Die Substratzugaben sind analog Abb. 1.3-2 als Balken nichtmaßstäblich markiert und mit den Versuchsabschnitten (Tab. 1.3-1) beschriftet.

Während der Anfangsphase (S) mit niedriger Substratdosis stieg die Konzentration gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) durch noch nicht umgesetztes Substrat an. Die durch das Wachstum der Bakterienpopulation einsetzenden Sanierungsreaktionen bewirkten die Abnahmen der Konzentrationen von Sulfat und Eisen(II), während der Metabolit Sulfidschwefel anstieg. Nach der letzten Substratzugabe (SS) am Ende des Sanierungsbetriebes stiegen die Sulfat- und verzögert die Eisenkonzentration wieder auf ihr unbehandeltes Niveau an, das allerdings unter dem des Versuchsbeginns lag. Der Sulfatanstieg ließ sich als Tracer auswerten, womit die Fließzeitangaben des Tracer-versuches präzisiert werden konnten (Pkt. 5.2.3).

Adsorptionseffekte an der Feststoffmatrix sorgten für den verzögerten Anstieg der Eisenkonzentration und die davon abweichenden Verläufe anderer Kationenkonzentrationen. Der anfängliche Konzentrationsanstieg von Calcium und das vorübergehende Maximum während des Wiederanstieges der Eisenkonzentration sind für Sorptions-effekte charakteristisch. Die Zusammenhänge zwischen dem Betriebsregime und den einzelnen Konzentrationsverläufen werden in Pkt. 5.6 diskutiert.

Die räumliche Beschaffenheitsverteilung im Untergrundreaktor wird über neun Messstellen, davon vier dreifach ausgebaut, dokumentiert. Davon erfassen die drei Messstellen des Profils P3\* tiefengemittelte Werte. Deshalb lässt sich nur für das Längsprofil P2\*\* die Beschaffenheit auf Basis von 15 Stützstellen tiefenorientiert darstellen, wenn der Anstrom P0\* und die Infiltration durch drei Stützstellen berücksichtigt wird. Leider verzerrt geologisch bedingte Grundwasserneubildungseinfluss die Interpretation (Pkt. 4.2.4.1, 5.4.4.1). Stellvertretend für die durch die Sanierungsreaktion geminderte Mineralisation werden die Längsprofile der elektrischen Leitfähigkeiten an folgenden Versuchstagen dokumentiert (Abb. 1.3-4):

15.10.2014	Nullbeprobung	TTag	-37
18.04.2017	maximale Wirkung vor dem Sanierungsende	TTag	880
21.05.2019	Nachbeprobung mit unbehandeltem Grundwasser	TTag	1643

Der Längenmaßstab beginnt vor dem Zustrompegel ( $L_{P0^*} = 15$  m), reicht bis zur Messstelle P23\* und unterscheidet sich damit vom Fließweg des behandelten Wassers.

Der um die Messstellen P211 und P212 herum strömende *Hauptstrom* ist durch den **grünen** Pfeil für TTag -37 gekennzeichnet. Der Hauptstrom im Untergrundreaktor wird zusätzlich durch den aufsteigenden Liegendstauer entlang des Fließweges eingengt. Zusätzlich mischt sich in das schneller fließende behandelte Wasser unbehandeltes Grundwasser ein, wie für TTag 880 durch die **roten** Pfeile angedeutet.

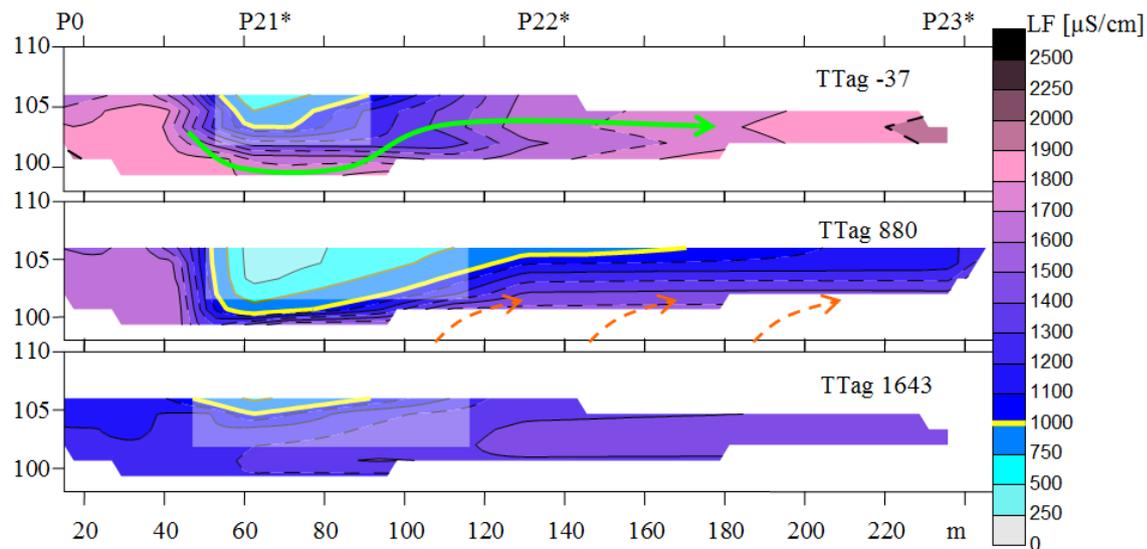


Abb. 1.3-4: Längsprofile P2\*\* der elektrischen Leitfähigkeit zu drei charakteristischen Zeitpunkten. Die konstruierte Beschaffenheitsanomalie ist gelb umrandet.

Die elektrische Leitfähigkeit im Zustrom nahm während des Versuchsbetriebes ab. Die Sanierungsreaktion senkte diese und das sanierte Wasser wurde nach dem Ende der Substratinfiltation vom unbehandeltem Grundwasser verdrängt. Die unterschiedliche Ausdehnung der *Blase* geringermineralisierten Wassers zwischen den Messstellen P211 und P212 ist der Interpolation weniger Messwerte geschuldet und durch das aufgehellte Rechteck markiert.

## 1.4 Ergebnisse bezüglich der Zielstellung

### 1.4.1 Untergrundsulfatreduktion als Sanierungsverfahren (ok1)

#### 1.4.1.1 Vergleich mit vorangegangenen Sanierungsversuchen im Pilot- und Demonstrationsmaßstab

Alle Verfahren mit mikrobieller Sulfatreduktion senken im Gegensatz zu den Neutralisationsverfahren gemeinsam Acidität und Sulfatkonzentration, was die Vektordarstellung im Aciditäts-Sulfat-Diagramm veranschaulicht. Die in Pkt. 5.4.1 und Pkt. 5.4.3.4 dokumentierten auf den Fließquerschnitt bezogenen kumulierten Frachturnsätze von Acidität (einschließlich Eisen(II)) und Sulfat steigen mit dem Fließweg, während die Konzentrationsdifferenzen das Gegenteil vorgeben (Abb. 1.4-1 links). Von der Zustrombeschaffenheit (**roter** Fleck) erreicht der Sanierungsvektor bis zur ersten Transsekte (P\*1\*) seine größte Ausdehnung bis in den puffernden Bereich,

allerdings auch sulfidschwefelbelastet. Auf dem weiteren Fließweg (Transsekten P\*2\* und P\*3\*) steigen Acidität und Sulfatkonzentration durch Einmischung von unbehandeltem Fremdwasser wieder an. Bei geeigneter Betriebsführung lässt sich die Aciditäts- und Sulfatfracht auf ein Minimum reduzieren. Die roten gestrichelten Pfeile markieren die Wiederherstellung des unbehandelten Zustandes nach Sanierungsende.

Der Sanierungsversuch an der Ruhlmühle baut auf eine Reihe von vorangegangenen unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführten Projekten auf und kann mit diesen verglichen werden. Die drei Standorte unterscheiden sich in ihrer Geo- und Hydrochemie. Mit den Versuchen a bis d verglichen, wurde am Standort Ruhlmühle das beste Sanierungsergebnis erzielt (Abb. 1.4-1 rechts).

Tab. 1.4-1: Randbedingungen eigener Versuche zur Sulfatreduktion

Standort	Ref.	Zeitraum	GWL	Substrat	Besonderheiten
RL 111	a	2001 - 2004	See	Methanol	pH < 3,5, aerob
Senftenberger See	b	2002 - 2003	Tertiär	Methanol	Mobilisierung von NOM
Skadodamm	c	2008 - 2010	Kippe	Glycerin	pH > 4,8, Al < 0,2 mg/L
Hainer See	d	2011	See	Fe <sup>0</sup> , Melasse	pH ≈ 7, aerob, Fe < 1 mg/L
Ruhlmühle		2014 - 2019	Pleistozän	Glycerin	pH < 4,1, Al > 10 mg/L

a) PREUß (2004), b) KOCH et al. (2006), c) SCHÖPKE et al. (2011), d) SCHÖPKE et al. (2012)

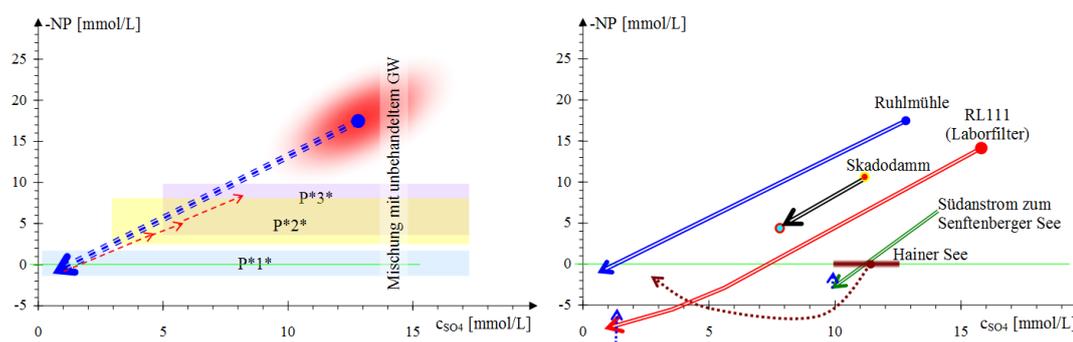


Abb. 1.4-1: Idealisierte Wirkung des Sanierungsversuches (links, Zulaufbeschaffenheiten als roter Fleck und farblich markierter Wirkungsbereiche der Transsekten) im Vergleich mit vorangegangenen Maßnahmen (rechts).

Sobald die Sanierung in den puffernden Bereich gelangt, fällt Calcit aus (blauer Pfeil Abb. 1.4-1 rechts). Hinweise dazu gab es am Senftenberger See (b) und bei den Laborfilterversuchen mit dem Tagebauseewasser RL 111 (a). Beim Einsatz von Oberflächenwasser erhöht der gelöste Sauerstoff den Substratbedarf. Anschließend reicht das gelöste Eisen nicht zum Abbinden des produzierten Sulfidschwefels aus und muss deshalb zugeführt werden. Das wurde für RL 111 (a) durch Reduktion von Eisenhydroxid in einem extra Reaktor und am Hainer See (d) durch Anwendung von Fe<sup>0</sup> als Reduktionsmittel in Kombination mit Eisenhydroxid erreicht. Oberflächenwässer sind deshalb für die mikrobielle Sulfatreduktion wenig geeignet.

#### 1.4.1.2 Betrieb und Betriebssicherheit

Der Sanierungsbetrieb, einschließlich der Dosierung von Substrat und Hilfsstoffen, wurde über ein Betriebsmonitoring modellgestützt gesteuert. Niedrige pH-Werte, wie an

der Ruhlmühle, bedürfen einer längeren sorgfältig begleiteten Einarbeitungsphase für die Vermehrung der Sulfatreduzierer. Damit werden erhöhte Restkonzentrationen von Substrat und wegen des niedrigen pH-Wertes nicht gefällter Sulfidschwefel am Ende der Sanierungsfließstrecke begrenzt. Die Abnahme der Eisenkonzentration verzögert sich (retardiert), adsorptiv bedingt, gegenüber der Sulfatabnahme. Eine hohe Aluminiumkonzentrationen im Zustrom nimmt vor der des Eisens ab (Pkt. 5.4.3.1).

Bei einer optimalen Betriebsweise lässt sich eine Verstopfung des Porensystems mit Reaktionsprodukten vermeiden (Pkt. 5.6.5). Die Strömungshydraulik der *Porenraumverblockung* lässt sich über Modellierung prognostizieren (Pkt. 6.5.3). Damit werden vielfach geäußerte Befürchtungen, u. a. von WEBER et al. (2019) für den Standort Ruhlmühle entkräftet. Geologische Besonderheiten, wie sie auch im Untergrund der Ruhlmühle gefunden wurden, können nachträglich durch Anpassung der Betriebsweise berücksichtigt werden (Pkt. 5.4.3.6).

Die Verfahren der mikrobiellen Sulfatreduktion lassen sich in

- naturnah gestalteten Filtern (großvolumig, lange Verweilzeiten),
- in Grundwasserfließstrecken (durchströmte Untergrundreaktoren) oder
- zur Herdbehandlung in sehr langsam durchströmten Kippengrundwasserleitern

einsetzen. Die Bemessungsgrundlagen enthält Pkt. 7. Die in diesem Bericht dafür vorgestellten Methoden sind in Tab. 7.1-1 zusammengestellt.

#### 1.4.1.3 Wirtschaftlichkeit

Das zugegebene Substrat kann vollständig verwertet werden (Pkt. 5.6.2). Trotzdem war in diesem Sanierungsbetrieb die Wirtschaftlichkeit noch nicht gegeben. Es lassen sich aber Kostensenkungspotenziale (Pkt. 5.7.2) im Rahmen einer Maßnahmeplanung (Pkt. 7) ausweisen.

### 1.4.2 Umweltrelevanz (ok2 bis ok6)

Die für das Wachstum der Sulfatreduzierer erforderlichen Nährstoffe können ergänzend zudosiert werden, ohne dass sie nach der Sanierungsreaktion die Zustromkonzentrationen überschreiten (**ok2**). Ammonium und Phosphat werden im Untergrund gegen adsorbiertes Eisen ausgetauscht und von den Mikroorganismen verstoffwechselt, woraus sich anfangs ein erhöhter Bedarf ergeben kann (Pkt. 5.4.3.4 und Pkt. 5.4.3.5).

Die Sulfidschwefelkonzentration (**ok4**) steht im chemischen Gleichgewicht mit der Eisenkonzentration und dem pH-Wert. Das zunächst ausfallende relativ leichtlösliche amorphe Eisensulfid altert zeitlich verzögert zu immer schwerer löslichen Eisensulfidmodifikationen, an deren Ende der unter Grundwasserverhältnissen praktisch unlösliche Pyrit steht (Pkt. 5.4.2.5). Niedrige Eisenkonzentrationen korrespondieren dabei mit erhöhten Sulfidschwefelkonzentrationen. Die vielfach befürchtete Wiederauflösung sulfidischer Niederschläge (u. a. von WEBER et al. 2019) ist bei der Untergrundbehandlung unter anaeroben Verhältnissen ausgeschlossen. Weitere akut toxische (**ok4**)

und bioakkumulierbare Stoffe (**ok5**) werden bereits mit der Genehmigung des ausgewählten Substrates ausgeschlossen.

Die sauerstoffzehrende Wirkung (**ok3**) setzt sich aus dem im Grundwasser schon vorhandenen Eisen, Mangan, Ammonium, unverbrauchtem Substrat, seiner Metabolite (Pkt. 5.5.2), zuzüglich dem gebildeten Sulfidschwefel und Methan (Pkt. 5.5.3) zusammen und lassen sich nach Pkt. 2.6.8 bilanzieren. Unter optimaler Betriebsführung, bei der das Eisen gefällt, das Substrat vollständig verbraucht und dabei nur geringe Sulfidschwefelkonzentrationen verbleiben, erhöht sich das Zehrungspotenzial im sanierten Grundwasser nicht.

Schwer davon zu trennen sind natürliche organische Stoffe (**ok6**, Natural Organic Matter NOM s. Pkt. 2.6), die bereits im Grundwasser vorhanden sind und mit der Feststoffmatrix wechselwirken. Sie können mobilisiert und wieder fixiert werden. Zur orientierenden Unterscheidung zwischen Huminstoffen und aliphatischem Substrat wurden die jeweiligen UV-Spektren hinzugezogen. Die Ergebnisse sind allerdings noch nicht eindeutig und es werden deshalb weitere Forschungen empfohlen. Nach erfolgter Einarbeitung und optimalem Betrieb werden die Kriterien **ok3** und **ok6** eingehalten.

## 1.5 Wissenschaftliche Ergebnisse

Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung der Grundwasserstromsanierung wurden eine Reihe neuer Methoden entwickelt bzw. diese aus vorangegangenen Maßnahmen (SCHÖPKE et al. 2011) weiterentwickelt. Die für die Bemessung weiterer Untergrundbehandlungsmaßnahmen relevanten Methoden sind in Tab. 7.1-1 mit Anwendungsbeispielen zusammengestellt.

- Acidität

Die Einbeziehung von potenziell bergbauversauerten pH-neutralen Grundwässern in die *acid mine drainages* (AMD) und die vektorbasierte Betrachtung von Bildungs- und Sanierungsprozessen (-NP-SO<sub>4</sub>-Diagramme) ist international nicht üblich. Die Vorteile dieser Betrachtungsweise werden hier demonstriert (Pkt. 2.2).

- Übertragung der Prozesse im Untergrund auf Filterprozesse

Die hydrogeologischen Erkundungsergebnisse wurden auf der Grundlage der Filtertechnik (Pkt. 2.1) ausgewertet, was geringfügig abweichende Größen für die Porosität und die Durchlässigkeit ( $k_f$ ) ergab. Das ermöglichte aber erst die verfahrenstechnische Modellierung der auf der Fließstrecke ablaufenden Prozesse, insbesondere der Filterhydraulik unter Abscheidung von Reaktionsprodukten (Pkt. 2.1.3.3), für die eine neue Beschreibung eingeführt und angewendet wurde.

- Anwendung der Sprungfunktion

Es zeigte sich, dass sich die *Sprungfunktion*, als Partikularlösung der *allgemeinen Bilanzgleichung* für die Beschreibung von Konzentrationsverläufen im Grundwasser-

abstrom eignet. Über die Anpassung von Konzentrationsverläufen an eine Summe von Sprungfunktionen (Pkt. 3.1.3) ließen diese sich glätten und über deren Transformation in Rechteckfunktionen bilanzieren (Pkt. 5.4 - 5.6). Analoge Anwendungen sind aus der recherchierten Literatur nicht bekannt.

- Fließstreckenmodelle

Die in Pkt. 6 vorgestellten Fließstreckenmodelle erfüllen weitgehend die von NORDSTROM (2012) vorgeschlagenen Prüfkriterien einer brauchbaren Grundwasserbeschaffenheitsmodellierung:

- o Der *Stand der Wissenschaft* wurde bei der Modellentwicklung berücksichtigt.
- o Das gewählte Modell wird von der Menge und Qualität der gemessenen Daten gestützt.
- o Das Modell nähert sich in den Konzentrationsverläufen der maßgeblichen Parameter dem untersuchten System an.
- o Das Modell lässt sich zur Lösung anstehender Fragestellungen einsetzen und auf analoge Standorte übertragen.

Die PHREEQC2-software wird dabei über Makros von Excel-Dateien angesteuert und ausgewertet und ist damit auf den gängigen PCs anwendbar. Weiterhin wurden Excel-Anwendungen für die Datenerfassung, -dokumentation und -auswertung entwickelt.

- Definition eines Porengels

Die den durchströmten Porenraum begrenzende *Scherfläche*, aus unterschiedlichen mineralischen, organischen und biologischen Phasen wird zu einer eigenständigen Mischphase, dem *Porengel* (SCHÖPKE 2007) zusammengefasst. Dessen hydrochemischen Eigenschaften können systematisch von den es aufbauenden Phasen abweichen. Fallweise lässt sich das summarische Verhalten des Porengels statistisch aus Analysen von (Grund-)Wasserkörpern ermitteln (Pkt. 3.1.2). Unter Beachtung der Streuung durch Analysenfehler (Pkt. 2.3.1.3) werden in Pkt. 5.3.1 im Untergrundreaktor relevante Mineralsättigungsgleichgewichte mit recherchierten Literaturdaten (Pkt. 2.3) diskutiert. Im Fließstreckenmodell umfasst das Porengel alle stationären Mineral-, Oberflächen-, Solidsolutions-, ... Phasen mit eigenen Konstantenkonfigurationen.

Die häufig in Grundwässern ermittelten Sideritübersättigungen lassen sich möglicherweise durch eine dem *Ankerite* analogen Mischphase (Tab. 5.3-4) erklären. Die Sättigung mit Eisensulfiden und deren Alterung während der Sanierung bestimmen die Restsulfidkonzentration.

Der in diesem Zusammenhang konzipierte modifizierte Marmorlöseversuch (Pkt. 3.2.3), der die Sättigung von Karbonaten und Sulfiden unter anaeroben Bedingungen charakterisiert, hat noch nicht die Anwendungsreife erreicht. Weitere Untersuchungen sollten dafür vorgesehen werden.

- Organische Wasserinhaltsstoffe

Weil die Analytik organischer Stoffe auf die Messung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), UV/VIS-Spektren und einigen Methanbestimmungen während des Tracerversuches beschränkt war, wurden auf der Grundlage von Literaturrecherchen und eigenen Erfahrungen (SCHÖPKE et al. 2007, SCHÖPKE et al. 2011) Möglichkeiten gefunden, den organischen Background (NOM) von zugegebenem Substrat rechnerisch zu trennen. Damit ließ sich sowohl das Zielkriterium **ok3** überprüfen als auch die Mobilisierung von Huminstoffen erfassen. Zusätzlich wurden für die Bestimmung der Wasserwerksrelevanz Langzeitzehrungsversuche (Pkt. 3.2.2) für sulfidhaltige Grundwässer konzipiert, die allerdings noch nicht Anwendungsreife erreicht haben.

- Sanierungsreaktionen

Es wurden systematisch hohe positive Schwefelbilanzdifferenzen gemessen für die systematische Analysenstörungen, Erhöhung der Gesamtschwefelkonzentration durch Schwefelmetabolite, vorübergehende Mobilisierung von Schwefelspecies aus der Feststoffmatrix während des Sulfatreduktionsprozesses (u. a. als Thiosulfate, Organoschwefel) in Betracht kommen.

Eine Differenzierte Analytik von Schwefelspecies war nicht vorgesehen und ist in Folgemaßnahmen dringend zu empfehlen. Dazu gehört auch das Alterungsverhalten der ausgefällten Eisensulfidprodukte.

## **2 Theoretische Grundlagen**

### **2.1 Dimensionierung von Untergrundreaktoren**

#### **2.1.1 Filtrationsprozesse als Analogie zu Abläufen im Untergrundreaktor**

##### **2.1.1.1 Dimensionierung von Untergrundreaktoren und Filtern**

Das Verständnis der mikrobiologischen Sulfatreduktion im Grundwasserleiter erfordert die interdisziplinäre verfahrenstechnische Zusammenführung von Mikrobiologie, Wasserchemie, Wasserbehandlung, Geochemie und Hydrogeologie. Alle diese Fachgebiete nutzen ihre eigenen Terminologien und adäquaten Methodenkataloge. Für die Beschreibung von Untergrundverfahren wurde deshalb hier aus den relevanten Fachgebieten eine die gesamten wissenschaftlichen Zusammenhänge beschreibende theoretische Basis zusammengestellt (FILTER4).

Die auf dem Fließweg ablaufenden Vorgänge werden analog den in Wasser- aufbereitungsfiltern ablaufenden Prozessen beschrieben. Der Reaktionsraum wird dafür auf eine oder mehrere homogene Stromröhren reduziert (Abb. 2.1-1). Deren Filtereigenschaften werden aus den hydrogeochemischen Erkundungsergebnissen übertragen (Tab. 2.1-1). Toträume werden umflossen, d. h. ausgeblendet.

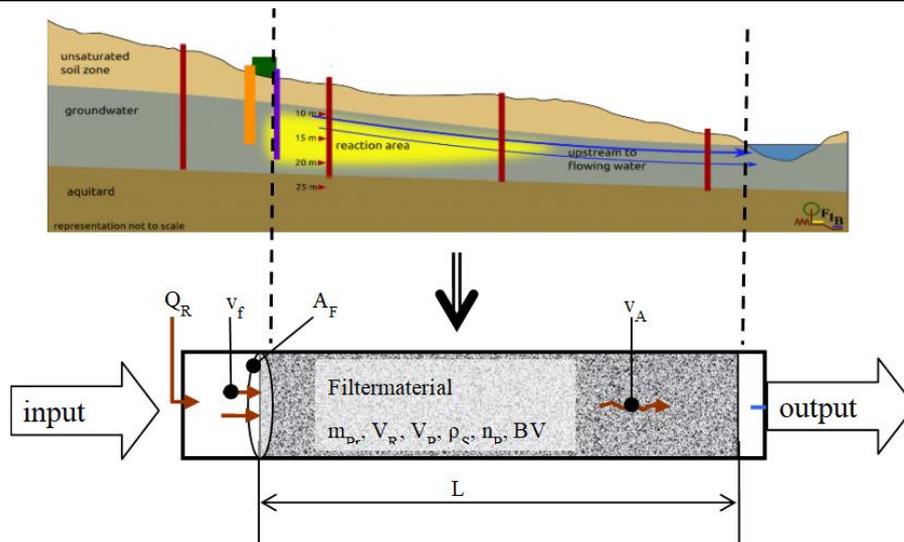


Abb. 2.1-1: Überführung einer Grundwasserfließstrecke (Stromröhre) in die Filterstrecke einer Stromröhre

Tab. 2.1-1: Grundgrößen des gesättigten durchströmten Reaktionsraumes (Stromröhre)

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Länge, Fließweg ab Lanzen (y-Koordinate)	$L$	m, dm		
Fläche des Strömungsquerschnittes	$A_F$	$m^2, dm^2$		
Reaktorvolumen	$V_R$	$m^3, dm^3$	$V_R = A_F \cdot L$	(2.1-1)
Volumenstrom, Durchfluss	$Q_R$	$m^3/d$		
Filtergeschwindigkeit	$v_f$	m/d	$v_f = \frac{Q_R}{A_F}$	(2.1-2)
Raumzeit	$t_R$	d	$t_R = \frac{V_R}{Q_R} = \frac{L}{v_f}$	(2.1-3)
durchgeflossene Wassersäule	$H$	m	$H = \frac{1}{A_F} \cdot \int_{t_0}^t (Q_R) \partial t = \int_{t_0}^t v_f \partial t$	(2.1-4)
Anzahl der durchflossenen Bettvolumen	$BV$	1	$BV = \frac{H}{L}$	(2.1-5)
kumulierte (integrale) Fracht des Stoffes i	$n_{spez,i}$	$mol/m^2$	$n_{spez,i} = \frac{1}{A_F} \cdot \int_{t_0}^t (c_i \cdot Q_R) \partial t$	(2.1-6)

Kenngrößen und Stoffparameter werden auf den Grundlagen des SI-Systems unter konsequenter Anwendung des Molbegriffes angegeben, was dem fachübergreifenden Verständnis dient, wobei zu beachten ist:

- Entsprechend der Datenlage kann jede aus einem Bündel von Stromfäden postulierte Stromröhre in kleinere Teilstromröhren untergliedert werden.
- Der Fließweg verläuft entlang der Strombahnen des Grundwassers, also nicht unbedingt geradlinig, wie in der Wasserbehandlung üblich.
- Die Massenbilanz des strömenden Grundwassers der Stromröhre stimmt mit dem des repräsentierten Untergrundabschnittes überein.
- Der Volumenstrom  $Q_R$  wird über die Grundwasserströmungsmodellierung vorgegeben.

Bei der Betrachtung von Prozessen um Grundwasserstrom müssen Prozesse im Skalenbereich von der reaktiven Kornoberfläche bis hin zum heterogen aufgebauten Grundwasserleiter zusammengeführt werden (Abb. 2.1-2).

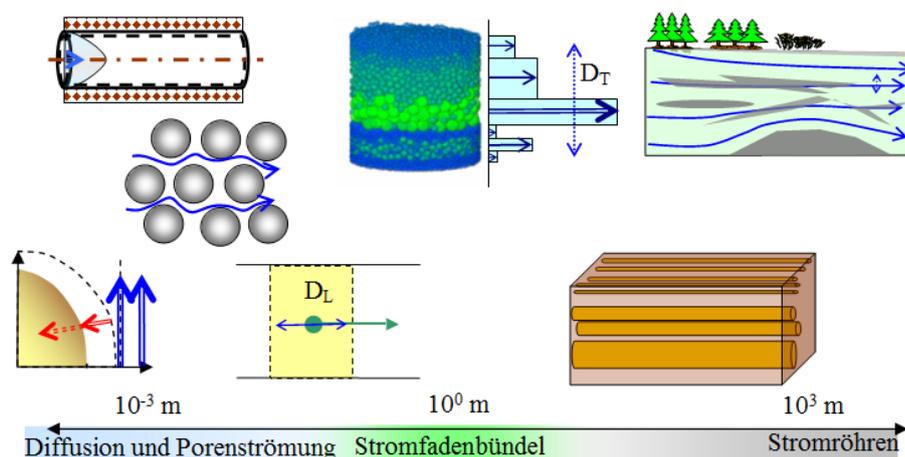


Abb. 2.1-2: Skalensprünge vom Korngerüst über die kleinskalige Porenströmung (Stromfadenbündel) zum Grundwasserleiter

Die aus körnigem Material (Sediment, Gesteinsmatrix) zusammengesetzte stationäre Feststoffphase (*Feststoffmatrix*) des Grundwasserleiters, die von der Porenlösung (*mobile Phase*) durchströmt wird, lässt sich weiter parametrisieren (Tab. 2.1-2).

Der Druckgradient  $I$  in durchströmten Filtern entspricht in horizontal durchströmten Sedimentschichten dem (Potential-)Gefälle des Grundwassers, Gl.(2.1-16).

Die Verfahrenstechnik wendet den Begriff Porosität häufig nur auf das Porensystem innerhalb der Partikel an und fasst den durchströmten Porenraum zwischen den Partikeln als *spezifisches Porenvolumen* zusammen. In dieser Dokumentation wird, sofern nicht anders angegeben, die in der Hydrogeologie übliche Porositätsdefinition verwendet.

Tab. 2.1-2: Parameter des durchströmten Reaktionsraumes

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Porenvolumen oder Wasservolumen	$V_P = V_W$	$m^3, dm^3$		
Feststoff-(Probe-)masse	$m_{Pr}$	kg		
Schüttdichte	$\rho_S$	$kg/dm^3$	$\rho_S = \frac{m_{Pr}}{V_R}$	(2.1-7)
Feststoff-(Korn-)dichte	$\rho_{SS}$	$kg/dm^3$	$\rho_{SS} = \frac{m_{Pr}}{V_R - V_P} = \frac{\rho_S}{(1 - n_P)}$	(2.1-8)
Porosität	$n_P$	1	$n_P = \frac{V_P}{V_R}$	(2.1-9)
Phasenverhältnis	$z$	$dm^3/kg$	$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_P}{\rho_S}$	(2.1-10)
Anzahl der durchflossenen Porenvolumen	PV	1	$PV = \frac{H}{n_P \cdot L}$	(2.1-11)
Grenzfläche zwischen mobiler und immobil Phase	$O_R$	$m^2$		
Konzentration bzgl. Porenlösung	$c_i$	mmol/L		
Konzentration von Stoffen und Mineralen bzgl. der Feststoffmasse	$w_i$	g/kg, mmol/kg		
Abstandsgeschwindigkeit	$v_A$	m/d	$v_A = \frac{v_f}{n_P}$	(2.1-12)
Fließzeit (Verweilzeit)	VWZ	s, h, d, a	$VWZ = n_P \cdot t_R$	(2.1-13)
Filterwiderstand, Druckhöhendifferenz	$h_f$	m	$h_f = \frac{v_f}{k_f} \cdot L$	(2.1-14)
Durchlässigkeitsbeiwert	$k_f$	m/s	$k_f = \frac{L}{h_f} \cdot v_f$	(2.1-15)
Potentialgefälle, Druckgradient	I	1	$I = \frac{h_f}{L}$	(2.1-16)

Die effektive Porosität  $n_{eff}$  in der Hydrogeologie entspricht der Differenz aus dem Gesamtporenraum und dem Porenraumanteil, in dem sich stagnierendes, nicht am Strömungsprozess teilnehmendes Wasser befindet. Sie entspricht näherungsweise der entwässerbaren Porosität  $n_P(entw)$ . Da hier nur die gesättigte Filterströmung betrachtet wird, gliedert sich die Porosität nur in durchströmte Porosität und kleinskalige Totraumporosität. Das geologische Porensystem ist heterogen aufgebaut. Steine, Schlufflinsen o. ä. blockieren diesen und schränken mit mesoskaligen Toträumen den Fließquerschnitt ein, während die Prozesse im kleinskaligen Bereich konstant bleiben.

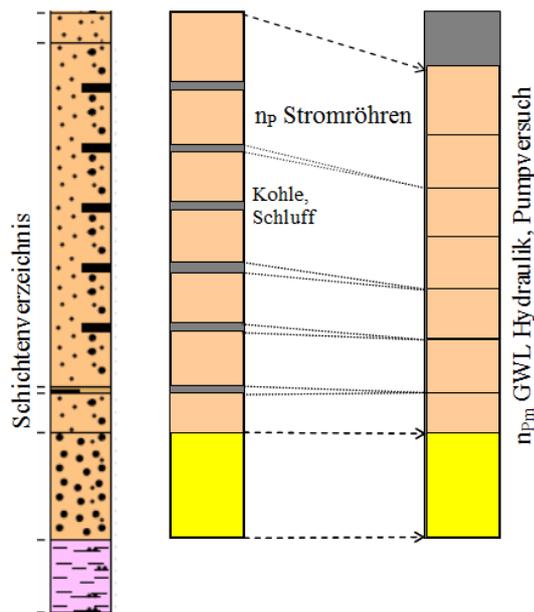


Abb. 2.1-3: Ausgrenzung von schwach durchflossenen Schichten als Toträume aus dem Schichtenverzeichnis als Kombination von Stromröhrenporosität und Makroporosität

Die hydraulischen Eigenschaften des Grundwasserleiters bestimmen sie jedoch mit und werden in den Pumpversuchen summarisch mit erfasst. Zur Unterscheidung der Porosität der durchflossenen Stromröhre von der Porosität des Grundwasserleiters wird diese nachfolgend als *Makroporosität*  $n_{pm}$  bezeichnet (Abb. 2.1-3). In der Praxis hat sich die Abschätzung der durchströmbaren Porosität über die in Pkt. 2.1.3.1 erläuterten Hennig-Formel Gl.(2.1-29) bewährt. Bei der Strömungsmodellierung ungespannter Grundwasserleiter wird daneben die *entwässerbare Porosität*  $n_{entw}$  und der spezifische Speicherkoeffizient als Maß für die zusätzliche Speicherung von Wasser bei steigender Standrohrspiegelhöhe benötigt.

#### 2.1.1.2 Transportkontrollierte Reaktionen an der Festphasenoberfläche

Bei transportkontrollierten Reaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion an die Phasengrenzfläche bestimmt im Gegensatz zur reaktionskontrollierten Reaktion. Bei Transportkontrolle bestimmt die Diffusion durch einen ruhenden Film ( $\delta$ ) an der Phasengrenzfläche den Stoffübergang, der Filmdiffusion Gl.(2.1-16). Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_o$  ist auf die Phasengrenzfläche normiert.

$$r_o = \frac{D_f}{\delta} (c_s - c) \quad [\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})] \quad (2.1-17)$$

Der molekulare Diffusionskoeffizient und die Filmdicke  $\delta$  werden im Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  Gl.(2.1-17) zusammengefasst. In der Verfahrenstechnik werden verschiedene Näherungsformeln zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reynoldszahl und der Medieneigenschaften eingesetzt (SCHÖPKE 2007).

$$\beta = \frac{D_f}{\delta} \quad (2.1-18)$$

Die Filmdicke  $\delta$  ist dabei eine den Stoffübergang beschreibende virtuelle Größe, die im Grundwasserleiter gelegentlich den Porendurchmesser überschreitet. In diesem Fall hat die Größe  $\delta$  keine praktische Bedeutung.

### 2.1.1.3 Bezugssysteme

Der Filter besteht aus der immobilen Feststoffmatrix und der mobilen Porenlösung, quantifiziert durch die Porosität  $n_p$ . In technischen Anlagen wird der Reaktionsablauf häufig auf die Anzahl  $n_{BV}$  durchflossener Bettvolumen BV Gl.(2.1-5) bezogen. Geochemische Simulationsmodelle beziehen sich dagegen auf den Austausch der mobilen Lösungsphase  $V_P$ , also der Anzahl durchflossener Porenvolumen PV Gl.(2.1-11).

Die Beladung mit reaktiven Stoffen  $w_i$  [mmol/kg] wird auf die Reaktorfeststoffmasse (Feststoffmatrix)  $m_{Pr}$  bezogen. Für geochemische Modellrechnungen müssen diese auf das Porenlösungsvolumen umgerechnet werden, Gl.(2.1-19).

$$c_i = \frac{\rho_{SS} \cdot (1 - n_p)}{n_p} \cdot w_i \quad [\text{mol/L}] \quad (2.1-19)$$

Die Prozessbeschreibung wendet folgende alternative Bezugssysteme an:

- Strömungsbezogene Betrachtungsweise:
  - o Die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  Gl.(2.1-2) und die Raumzeit  $t_F$  Gl. (2.1-3) beziehen sich auf das gesamte Filtervolumen  $V_R$  und den gesamten Volumenstrom  $Q_R$ .
  - o Die Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  Gl.(2.1-12) und die Verweilzeit VWZ Gl.(2.1-13) berücksichtigen dabei das jeweils durchströmte Porenvolumen  $n_p$ .
- Integrale Betrachtungsweise:
  - o Die durchflossene Wassersäule  $H$  Gl.(2.1-4) und der kumulierte Stoffdurchgang  $n_{\text{spez},i}$  Gl.(2.1-6) beziehen sich auf den Filterquerschnitt  $A_F$  und auf das durchgeflossene Volumen. Der Wasseraustausch wird über die Anzahl ausgetauschter Bettvolumen  $n_{BV}$  nach Gl.(2.1-5) beschrieben.
  - o Beim Bezug auf die mobile Lösungsphase, dem Porenvolumen PV nach Gl.(2.1-11) wird analog deren ausgetauschte Anzahl als  $n_{PV}$  gezählt.
  - o Der Bezug auf die Feststoffmasse wird über das Phasenverhältnis  $z$  Gl.(2.1-10) hergestellt, die die Schüttdichte  $\rho_S$  Gl.(2.1-7) berücksichtigt. Das Phasenverhältnis im Filterbetrieb folgt aus Gl.(2.1-20).

$$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{H \cdot A_F}{\rho_S \cdot A_F \cdot L} = \frac{H}{\rho_S \cdot L} = \frac{\int_{t_0}^t v_f \cdot \hat{c} \cdot dt}{\rho_S \cdot L} \quad (2.1-20)$$

Eine weitere Kompartimentierung und Erweiterung auf mehrdimensionale Räume ist nach den gleichen Prinzipien mit zunehmendem Rechenaufwand und unter rapide abnehmender Übersichtlichkeit durchführbar.

### 2.1.2 Aufbau des Porensystems pleistozäner Grundwasserleiter

Das Korngerüst, bzw. die Feststoffmatrix, pleistozäner Grundwasserleiter besteht hauptsächlich aus Quarz mit vereinzelt Feldspat- und Kohlepartikeln. Im Schnitt durch das Kornggefüge (Abb. 2.1-4) der Erkundungsbohrung EB2 (19,2 - 19,8 m bzw. 100 m NHN) sind links die Scherflächen der Porenkanalströmung zu markieren. Die fraktal gegliederte Kornoberfläche ist rechts in der Vergrößerung zu erkennen.

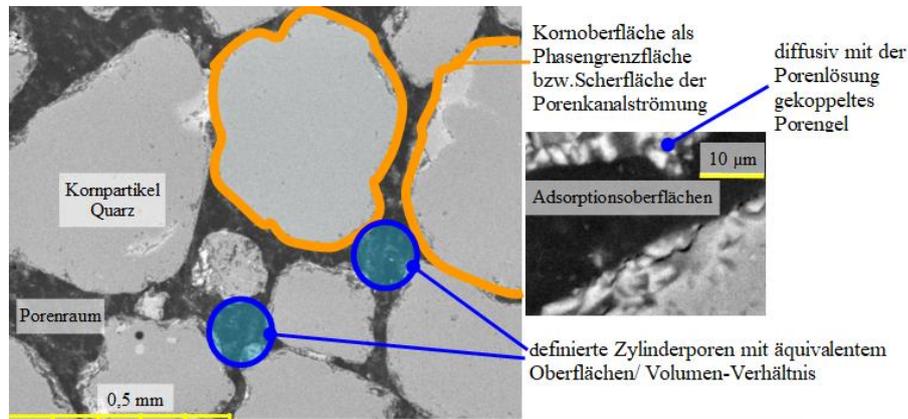


Abb. 2.1-4: Schnitt durch ein Korngerüst (EB2 19,2 - 19,8 m u. G.) mit Kennzeichnung von Reaktionsräumen und Oberflächen

Verfahrenstechnisch wird das Porensystem mit einer homogenen Kugelschüttung verglichen (Tab. 2.1-3). Dieses äquivalente Partikelgefüge aus gleichgroßen Kugeln hat das gleiche Verhältnis zwischen Oberfläche und Porenvolumen wie das reale Korngerüst (Äquivalenzkriterium).

Tab. 2.1-3: Parameter der die stationäre Feststoffphase aufbauenden Partikel

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Kugeldurchmesser, Korndurchmesser	$d_K$	mm	entsprechend Siebung	(2.1-25)
Formfaktor (Oberflächenäquivalenz)	$f_O$	1	$d_w = f_O \cdot d_K$	(2.1-21)
wirksamer Korndurchmesser	$d_w$	mm		
Durchmesser einer Zylinderpore	$d_p$	mm		(2.1-26)
Porenlänge	$L_P$	m	$L_P = f_L \cdot L$	(2.1-22)
Umwegfaktor, Tortuosität	$f_L$	1		
spezifische Kornoberfläche der Schüttung	$O_{Sp}$	$m^2/kg$	$O_{Sp} = \frac{6}{d_w \cdot \rho_{SS}}$	(2.1-23)
Kornoberfläche der Schüttung	$O_R$	$m^2/m^2$	$O_R = 6 \cdot \frac{(1 - n_P)}{d_w} \cdot V_R$	(2.1-24)

Den äquivalente Korndurchmesser  $d_K$  erhält man durch Integration der Sieblinie nach Gl.(2.1-25) über einem vorgegebenen Siebbereich  $[d_{min}, d_{max}]$ .

$$\frac{1}{d_K} = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{\partial w(d)}{d} \quad (2.1-25)$$

Die Siebuntergrenze  $d_{\min}$  wirkt sich empfindlich auf den äquivalenten Korndurchmesser aus, die Obergrenze dagegen meist wenig.

Den laminaren Strömungswiderstand bestimmt die Scherfläche der Porenkanäle, also die gesamte Kornoberfläche. Das Porenkanalsystem der idealen Kugelschüttung wird dazu in ein Rohrbündel überführt. Dieses Rohrbündel besteht aus parallel durchströmten Rohren mit dem Porenkanaldurchmesser  $d_p$ , der das o. g. Äquivalenzkriterium einhält.

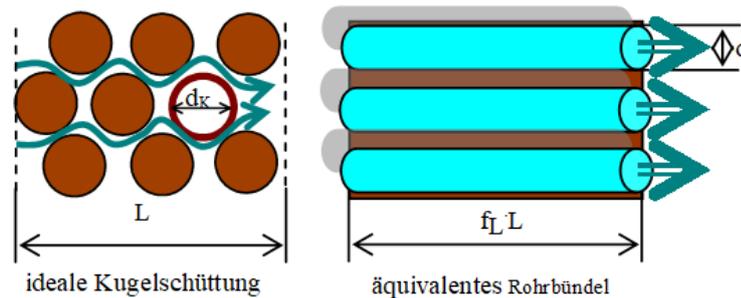


Abb. 2.1-5: Durchströmte ideale Kugelschüttung und äquivalentes Rohrbündel

Über das dieses Äquivalenzkriterium ist der Porendurchmesser der das Rohrbündel aufbauenden Porenkanäle über Gl.(2.1-26) festgelegt.

$$d_p = \frac{2}{3} \cdot \frac{n_p}{(1-n_p)} \cdot d_w \quad (2.1-26)$$

Die Durchlässigkeit, bzw. der Filterwiderstand werden über die Rohrhydraulik berechnet (s. Pkt.2.1.3.2). Der Porenraum  $n_p$  wird durch fest gebundenes Wasser an den Kornoberflächen (Adsorptionswasserfilm  $d_{ads}$ ) eingeschränkt und ist etwa ab Feinsandkörnungen zu berücksichtigen.

### 2.1.3 Durchlässigkeit und Druckverluste durchströmter Porensysteme

#### 2.1.3.1 Hydrogeologische Sichtweise

Die Grundwasserströmung im Untergrundreaktor liegt für die meisten Porengrundwasserleiter im Darcy-Bereich. Das Druck- oder Potenzialgefälle  $h_f/L$  (Gl.(2.1-16)) bestimmt unter diesen Verhältnissen über den Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  nach Gl.(2.1-27).

$$v_f = k_f \cdot \frac{h_f}{L} \quad (2.1-27)$$

Für den Zusammenhang zwischen der Kornverteilung und dem Durchlässigkeitsbeiwert werden zahlreiche empirische und halbempirische Funktionen auf der Basis von Gl.(2.1-28) mit verschiedenen Definitionen des empirischen Faktors C angewendet.

$$k_f = C(\text{Randbedingungen}) \cdot d_{10}^2 \quad (2.1-28)$$

Der *Faktor C* ist dabei eine empirische Funktion der Ungleichförmigkeit *U* der Korngrößenverteilung (BUSCH et al. 1993). Daraus resultieren die verschiedenen zur Anwendung gekommenen Verfahren nach

- Hazen
- Beyer (zwei Verfahren)
- Mallet/Paquant
- Seelheim

Die hydraulische Leitfähigkeit des Grundwasserleiters ist anisotrop. In hydrogeologischen Modellen wird, wenn erforderlich, die vertikale hydraulische Leitfähigkeit auf ein Fünftel bis ein Zehntel der horizontalen hydraulischen Leitfähigkeit geschätzt. Die durchströmte (näherungsweise entwässerbare) Porosität wird in den Strömungsmodellierungen (Tab. 1.3-2) nach der Hennig-Formel Gl.(2.1-29) (FUCHS et al. 2017) geschätzt.

$$n_p(\text{Entw}) = 0,4 + 0,05 \cdot \log\left(\frac{k_f}{\frac{\text{m}}{\text{s}}}\right) \quad k_f \geq 1,26 \cdot 10^{-6} \text{m/s} \quad (2.1-29)$$

### 2.1.3.2 Druckverlust durchströmter körniger Medien in der Filtertechnik

Der Druckverlust durchströmter körniger Medien wird in der Filtertechnik über die Rohrströmung abgeleitet (Carmann-Kozeny-Gleichung in GIMBEL 1984). Übertragen auf den Druckhöhenverlust  $h_f$  auf dem Fließweg  $L$  beschreibt Gl.(2.1-30) den Zusammenhang mit dem  $k_f$ -Wert und den Körnungseigenschaften.

$$\frac{h_f}{L} = \frac{v_f}{k_f} = \left(72 \frac{\text{v}}{\text{g}}\right) \cdot f_L^2 \cdot \frac{(1-n_p)^2}{n_p^3} \cdot \frac{v_f}{d_w^2} \quad (2.1-30)$$

Der wirksame Korndurchmesser  $d_w$  setzt sich aus dem äquivalenten Korndurchmesser der Siebanalyse und einer Näherung des geometrischen Formfaktors  $f_0$  nach Gl.(2.1-21) zusammen. Die Porosität hat in Gl.(2.1-30) einen erheblich größeren Einfluss als der Formfaktor (Abb. 2.1-6).

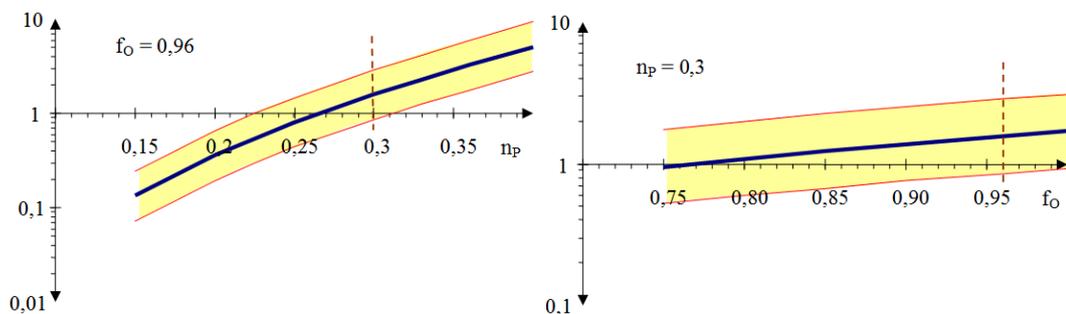


Abb. 2.1-6: Geometrische Mittel der Quotienten zwischen berechnetem und gemessenem  $k_f$ -Wert und ihrer geometrischen Standardabweichung für variable Porositäten  $n_p$  und Formfaktoren  $f_0$ .

Bei unscharf bekannten Porositäten und Formfaktoren lässt sich der  $k_f$ -Wert nur abschätzen. Ausgehend von gemessenen Bezugsdaten lässt sich der zu erwartende Trend bei Veränderungen im Korngefüge recht genau prognostizieren.

### 2.1.3.3 Durchlässigkeitsänderungen bei Veränderungen im Porenraum

Die Einlagerung oder Auflösung von Partikeln verändern im Korngefüge sowohl das Porenvolumen als auch die Scherfläche. Gl.(2.1-31) bilanziert aus allen reaktiven Partikelarten mit ihren jeweiligen Molvolumen  $V_{si}$  und abgeschiedenen Mineralkonzentrationen  $c_i$  bezüglich der Porenlösung den Volumenanteil  $\varphi$  [1, L/L] von Mineralabscheidungen.

$$\varphi = \sum V_{si} \cdot c_i \quad (2.1-31)$$

Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Porosität  $n_p$  Gl.(2.1-32) aus der Gerüstporosität am Anfang  $n_{pG}$  und dem Volumenanteil der ausgefallten Minerale  $\varphi$ .

$$n_p(\varphi) = n_{pG} \cdot (1 - \varphi) \quad (2.1-32)$$

Den Partikeln wird ein das Oberflächen/Volumen-Verhältnis beschreibender Partikeldurchmesser  $d_i$  zugeschrieben. Der Kugeldurchmesser der abgeschiedenen Phase  $i$  beschreibt als fiktive Größe die Veränderung der Oberfläche im Verhältnis zur Porenraumbelegung:

$d_i \gg d_G$  Die Scherfläche bleibt praktisch konstant.

$d_i \ll d_G$  Es werden sehr kleine Partikel eingelagert oder an die Oberfläche angelagert. Die so erzeugte hydrodynamische Rauigkeit entspricht einer Vergrößerung der Scherfläche.

$d_i < 0$  entspricht einer Abnahme der Scherfläche, z. B. durch Auflösung oder Verfüllung von *Porenzwickeln*.

Belagbildende oder lösende Behandlungsprozesse, wie die autokatalytische Enteisung/Entmanganung, die Entsäuerung über alkalische Materialien oder dünne Biofilmbildungen lassen sich annähernd mit dem Verhältnis  $d_i \gg d_G$  beschreiben.

Gl.(2.1-33) ist bis in den turbulenten Strömungsbereich anwendbar. Im laminaren Grundwasserstrom entfällt der zweite Term und der  $k_f$ -Wert berechnet sich vereinfacht nach Gl.(2.1-34).

$$\frac{v_f}{k_f} = k_1 \cdot \frac{\eta}{g \cdot \rho_w} \cdot v_f \cdot \frac{(1 - n_{pG} + n_{pG} \cdot \varphi)^2}{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3} \cdot \left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{pG}}{1 - n_{pG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)^2 + \frac{k_2}{g} \cdot v_f^2 \cdot \frac{(1 - n_{pG} + n_{pG} \cdot \varphi)}{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3} \cdot \left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{pG}}{1 - n_{pG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right) \quad (2.1-33)$$

Gl.(2.1-33) ist bis in den turbulenten Strömungsbereich anwendbar. Im laminaren Grundwasserstrom entfällt der zweite Term und der  $k_f$ -Wert berechnet sich vereinfacht nach Gl.(2.1-34).

$$k_f = \frac{g \cdot \rho_w}{k_1 \cdot \eta} \cdot \frac{n_p^3 \cdot (1 - \varphi)^3}{(1 - n_{PG} + n_{PG} \cdot \varphi)^2 \cdot \left( \frac{1}{d_G} + \frac{n_{PG}}{1 - n_{PG}} \cdot \sum_i \frac{V_i \cdot c_i}{d_i} \right)^2} \quad (2.1-34)$$

Die Molvolumina  $V_{Si}$  sind für relevante Mineralfällungen im Grundwasserleiter zusammen mit deren Molmasse und Dichte in Tab. 2.1-4 zusammengestellt.

Tab. 2.1-4: Größen relevanter Fällungsprodukte im Grundwasserleiter

Stoff i	Formel	Form	$M_{Si}$	$\rho_{Si}$	$V_{Si}$
			g/mol	kg/L	L/mol
Wasser	H <sub>2</sub> O	gebunden	18	1	0,018
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	kristallin	116	3,5 - 3,9	0,031
Eisen(III)hydroxid (a)	Fe(OH) <sub>3</sub> (a)·5 H <sub>2</sub> O	amorph	206		≈ 0,150
Goethite	FeOOH	kristallin	89	4,37	0,0203
Mackinawite	FeS	kristallin	88	4,1	0,0214
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	kristallin	120	5,02	0,0239
Sulfur	S <sub>x</sub>	kristallin	32·x	2,07	x · 0,0155
Mangandioxid	MnO <sub>2</sub>	kristallin	87	5,03	0,0173
Rhodochrosite	MnCO <sub>3</sub>	kristallin	115	3,4	0,0338
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	kristallin	100	2,71	0,0369
Gips	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	kristallin	172	2,2 - 2,4	0,075
Biomasse	C <sub>6,625</sub> H <sub>16,43</sub> N <sub>1</sub> P <sub>0,0625</sub>	Trockenmasse	327	1,10	≈ 0,297
Basaluminite	Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	kristallin	464	2,275	0,160

Schätzungen *kursiv*

#### 2.1.3.4 Bewertung der Feinkornfraktion als Einlagerungen im Porenraum

Wenn in das Porensystem des Korngerüsts eine Feinfraktion UT [Masse %] eingelagert ist, berechnet sich der durch das Feinkorn belegte Porenraum nach Gl.(2.1-35).

$$V_{UT} = \frac{m_{Pr}}{\rho_{UT}} \cdot UT \quad (2.1-35)$$

Entwickelt und angewendet wurden diese Überlegungen bereits bei der Vorerkundung des Standortes Skadodamm (Pkt. 1.3.2). Daraus folgt nach Gl.(2.1-31) unter Berücksichtigung der Adsorptionswasserschicht  $d_{ads}$  und auf die Gerüstporosität  $n_{PG}$  bezogen für den Volumenanteil der Feinfraktion  $\varphi_{UT}$  [1] Gl.(2.1-36):

$$\varphi_{UT} = \frac{V_{UT}}{V_{PG}} = \frac{m_{Pr} \cdot UT}{V_R \cdot n_{PG}} \cdot \left( \frac{1}{\rho_{UT}} + d_{ads} \cdot O_{sp}(UT) \right) \quad (2.1-36)$$

Unter Vorgabe eines äquivalenten Korndurchmessers der Feinkornfraktion oder deren Clustern und deren Porenraumanteil  $\varphi$  nach Gl.(2.1-36) lässt sich auch der  $k_f$ -Wert bei hohen Unterkornanteilen nach Gl.(2.1-33) abschätzen. Die Feinkornpartikeldurchmesser oder deren Anordnung in Clustern sind ggf. elektronenmikroskopisch aufzuklären.

## 2.1.4 Filter als Reaktor

### 2.1.4.1 Filter als Strömungsrohr

Das ideale Strömungsrohr ist durch Pfropfenströmung gekennzeichnet, d. h., es findet keine Vermischung in axialer Richtung statt. Dem gegenüber wird orthogonal zur Strömungsrichtung vollständige Vermischung angenommen. Die Verweilzeit ist für alle Teilchen gleich der mittleren Verweilzeit.

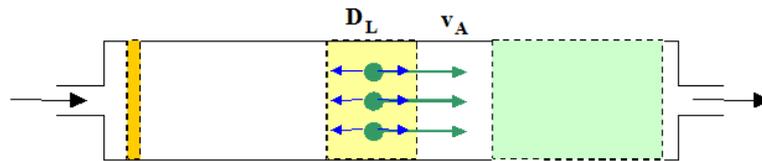


Abb. 2.1-7: Strömungsrohr mit Rückvermischung

Liegen in einem Strömungsrohr Konzentrationsgradienten in axialer Richtung vor, so bilden sich diffuse Stoffströme aus, welche Konzentrationsunterschiede ausgleichen (Abb. 2.1-7). Der axiale Diffusionskoeffizient  $D_L$  setzt sich aus der molekularen Diffusion und der Makrodispersion (Rückvermischung, APPELO & POSTMA 1993) zusammen und wird durch die Dispersivität  $\alpha$  nach Gl.(2.1-37) bestimmt.

$$D_L = \frac{D_f}{f_L^2} + \alpha_L v \quad (2.1-37)$$

In Filterströmungen kann der molekulare Diffusionsanteil meist vernachlässigt werden. Die Dispersion ist bei pfropfenahem Strömungsverhalten für einen vorgegebenen Weg unabhängig von der Fließzeit (Geschwindigkeit) und damit ist in diesem Bereich die Dispersivität  $\alpha$  nach Gl.(2.1-38) eine charakteristische Eigenschaft des porösen Mediums.

$$\alpha_L = \frac{n_p \cdot D_L}{f_L \cdot v_f} \quad (2.1-38)$$

Bei der Erweiterung auf weitere Raumdimensionen sind auch transversale Dispersivitäten  $\alpha_T$  (Achsen quer zur Strömungsrichtung) definiert. Die transversale Dispersion ist horizontal um etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die longitudinale Dispersivität und kann vertikal sogar bis in den Bereich der molekularen Diffusion reichen. Für die Angabe der skalenabhängigen Dispersivität (Abb. 2.1-2) werden verschiedene Näherungen verwendet (Tab. 2.1-5).

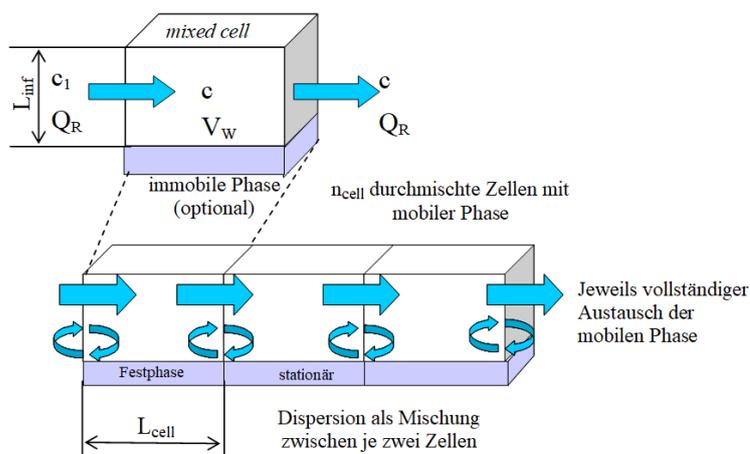
Tab. 2.1-5: Näherungen für die longitudinale und transversale Dispersivität.

Definitionsbereich, Quelle	Definition	Gl.
Wasseraufbereitungsfilter GIMBEL (1984)	$D_L \approx 1,8 \dots 2,2 \cdot \frac{v_f \cdot d_w}{n_p}$	(2.1-39)
Mikrodispersivität (APPELO & POSTMA 1993)	$\alpha_L \approx 3,5 \cdot d_{10}$	(2.1-40)
Mikrodispersivität (KOBUS 1992)	$\alpha_L \approx d_{50}$	(2.1-41)
Axiale Dispersion in Wasseraufbereitungsfiltern nach Gl.(2.1-38)	$\alpha_L \approx 1,8 \dots 2,2 \cdot d_w$	(2.1-42)
Makrodispersivität (APPELO & POSTMA 1993)	$\alpha_L \approx 0,1 \cdot L$	(2.1-43)
transversale Dispersion (DAVID et al. 1998)	$\alpha_T \approx \alpha_L / 20$	(2.1-44)

Weitere Methoden für die Ermittlung Makrodispersivität gehen von der Streuung des  $k_f$ -Wertes aus (ENZMANN 2000). Die für diesen Sanierungsversuch entwickelte Methode wird in Pkt. 3.3.4 vorgestellt.

#### 2.1.4.2 *mixed-cell* Fließstreckenmodell

Die Grundwasserfließstrecke wird in  $n_{\text{cell}}$  Mischreaktoren mit der Zellenlänge  $L_{\text{cell}}$  [m] eingeteilt und durch die die mobile Phase (Grundwasser) schrittweise (shift) weitertransportiert wird (Abb. 2.1-8).

Abb. 2.1-8: *mixed-cell*-Modell zur Simulation des Stofftransportes mit dem Grundwasserstrom.

Im *mixed-cell* Modell werden die Festphasen auf des Zellenvolumen bezogen, d. h. die Modellporosität ist  $n_p = 1,0$  und die Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  bestimmt den Weitertransport. Geochemische Prozessmodelle (u. a. PARKHURST & APPELO 2006) setzen diese Modellvorstellung ein.

$$L_{\text{cell}} = \frac{L}{n_{\text{cell}}} \quad (2.1-45)$$

Bei der Reduzierung einer Grundwasserstromröhre auf ein *mixed-cell* Modell ist zu beachten, dass diese die Toträume umfließt. Die reale Fließstrecke enthält nur die über die Makroporosität  $n_{\text{pm}}$  vorgegebene Porenlösung, was insbesondere bei instationärem

Zufluss, wie bei beim Wechsel von Infiltration und Grundwassernachströmung (Pkt. 4.6) zu beachten ist.

### 2.1.4.3 Verweilzeitverhalten bei Rückvermischung

Während der Durchströmung von Filterstrecken (Porenkanalsystemen) laufen neben dem Transport noch (Rückver-)Mischungs- oder Dispersionsprozesse ab. Die Aufenthaltszeiten aller Teilchen im Reaktor streuen dadurch um die mittlere Verweilzeit als Verweilzeitspektrum. Die Konzentrationsverläufe für eine infinitesimal kurze Stoffzugabe (Dirac-Funktion a) und einen Konzentrationssprung (Sprungfunktion b) nach einer Fließstrecke (Leerrohr) mit Rückvermischung lassen sich über Gauß-Funktionen beschreiben (Abb. 2.1-9). Die Zeit wird dabei in die durchflossene Wassersäule  $H$  nach Gl.(2.1-4) transformiert.

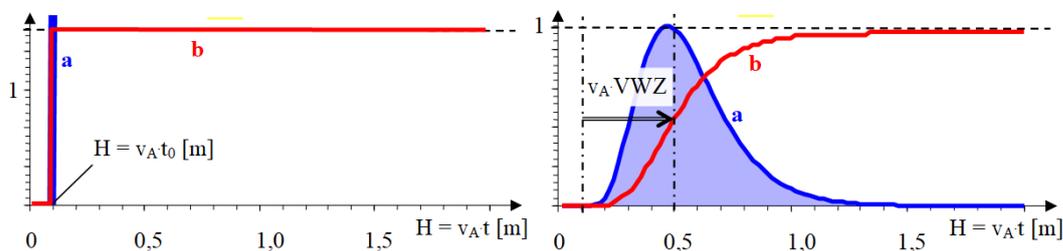


Abb. 2.1-9: Schematische Verläufe der Konzentration nach der Fließstrecke  $L = 0,4$  m für eine punktuelle Stoffzugabe (a) und einen Konzentrationssprung (b) in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule  $H$ .

Für die betrachtete eindimensionale Filterströmung nimmt die allgemeine Bilanzgleichung die Gestalt einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung an:

$$\dot{c} = \left( \frac{\partial}{\partial t} c \right)_L = \frac{v_f}{n_p} \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + \frac{\partial c}{\partial L} \left( D_L \cdot \frac{\partial c}{\partial L} (c) \right) + r(\bar{c}) = v_A \cdot \frac{\partial c}{\partial L} + D_L \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial L^2} + r(\bar{c}) \quad (2.1-46)$$

Die eindimensionale Lösung ohne Reaktion enthält randbedingungsabhängig die Gauß-Verteilung Gl.(2.1-47).

$$c\left(\frac{L}{v_A}, t\right) = c(t_0, t) = \frac{\Delta n}{A_F} \cdot \exp\left(-\frac{v_A^2 \cdot (t_0 - t)^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) \quad (2.1-47)$$

In dieser Dokumentation werden die Gauß-Funktion zwecks einfacher Handhabung über die auch in den Anpassungsalgorithmen eingesetzte ältere EXCEL-Funktion(XP) NORMVERT() Gl.(2.1-48) berechnet. Diese sind mit der neueren Funktion NORM.VERT kompatibel. Alle Berechnungen erfolgten aber mit der XP-Version. Die der Funktion zugehörigen Varianzen erhalten den Index *Excel*.

$$\text{NORMVERT}\left(t; t_0; \sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}; \text{wf} = \text{falsch}\right) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t \cdot \sigma_{t, \text{Excel}}^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_0 - t)^2}{2 \cdot \sigma_{t, \text{Excel}}^2 \cdot t}\right) \quad (2.1-48)$$

Mit der boolean-Variablen wf wird vereinbart, ob die Gauß-Verteilung (wf = falsch) oder dessen Integral (wf = wahr) berechnet wird. In den neuen Versionen entspricht das

der Variable *kumuliert*. Gl.(2.1-49) gibt die Migration eines Konzentrationssprunges als Zeitintegral für den Konzentrationssprung (Abb. 2.1-9, Funktion b) an. Die Varianz oder Dispersion  $\sigma_{t,Excel}$  hat die Dimension Wurzel aus der Zeit [ $d^{0.5}$ ].

$$\text{NORMVERT}(t; t_0; \sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}; \text{wahr}) = \int_{-\infty}^t \text{NORMVERT}(t; t_0; \sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}; \text{falsch}) \cdot dt \quad (2.1-49)$$

Die integrale Funktion  $\text{NORMVERT}(wf=\text{wahr})$  nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Das Integral über den gesamten Wertebereich für  $wf=\text{wahr}$  ist gleich 1,0.

Über die Substitution der Zeit durch die durchflossene Wassersäule  $H$  erhält man analoge Ausdrücke mit der Dispersion  $\sigma_{H,Excel}$  [ $m^{0.5}$ ]. Der longitudinale Dispersionskoeffizient  $D_L$  ist über Gl.(2.1-50) mit der Dispersion  $\sigma_{t,Excel}$  verknüpft.

$$\sigma_{t,Excel} = \frac{\sqrt{D_L}}{v_A} \quad (2.1-50)$$

Insgesamt gelten die Äquivalenzen Gl.(2.1-51)

$$D_L = \alpha_L \cdot v_A = v_A^2 \cdot \sigma_{t,Excel}^2 = v_A \cdot \sigma_{H,Excel}^2 \quad (2.1-51)$$

und für die Dispersivität  $\alpha_L$  folgt Gl.(2.1-52)

$$\alpha_L = v_A \cdot \sigma_{t,Excel}^2 = \sigma_{H,Excel}^2 \quad (2.1-52)$$

#### 2.1.4.4 Konzentrationsverlauf eines nichtreaktiven Stoffdurchganges (Tracer) durch eine Filterstrecke mit Rückvermischung

Bei einer einmaligen Stoffzugabe (Tracer) beschreibt Gl.(2.1-52) den abstromigen Konzentrationsverlauf (Abb. 2.1-7) als Lösung von Gl.(2.1-46).

$$c(t_0, t) = A_0 \cdot \text{NORMVERT}(t; t_0; (\sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}); wf = \text{falsch}) \quad (2.1-53)$$

Die Konzentration  $A_0$  in Gl.(2.1-54) enthält die auf den Strömungsquerschnitt bezogene Stoffmenge (Dosis)  $\Delta n$ . Deren Zeitintegral ( $wf = \text{wahr}$ ) ist mit 1 Zeiteinheit nicht dimensionslos, was bei der Berechnung der eingesetzten Stoffmenge in Gl.(2.1-54) und Gl.(2.1-55) berücksichtigt wird.

$$A_0(wf = \text{falsch}) = \frac{\Delta n}{A_F \cdot v_A} \cdot \frac{1}{[\text{Zeiteinheit}]} \quad (2.1-54)$$

Diese erhält man über r Gl.(2.1-55),

$$\frac{\Delta n}{A_F} = A_0(wf = \text{falsch}) \cdot v_A \cdot [\text{Zeiteinheit}, d] \quad (2.1-55)$$

Den gleichen Wert von  $A_0$  erhält man aus dem Zeitintegral der Konzentration oder dem Konzentrationsprung (Abb. 2.1-9, Funktion b).

Für ein Leerrohr  $n_P = 1$ , bzw.  $v_A = v_f$  gilt für den Konzentrationsverlauf Gl.(2.1-56).

$$c\left(L, \frac{H}{v_A}\right) = \frac{\frac{\Delta c}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{H \cdot \frac{D}{v_A}}} \cdot \exp\left(-\frac{(L-H)^2}{2 \cdot H \cdot \frac{D}{v_A}}\right) \quad (2.1-56)$$

Umgeschrieben auf reale Filterstrecken mit  $n_P < 1$  im Grundwasserleiter gilt (2.1-57).

$$c\left(L, \frac{H}{v_f}\right) = \frac{\frac{\Delta c}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{H \cdot \frac{D}{v_f}}} \cdot \exp\left(-\frac{\left(L - \frac{H}{n_P}\right)^2}{2 \cdot H \cdot \frac{D}{v_f}}\right) \quad (2.1-57)$$

mit der Varianz für die Excelfunktion  $\sigma_{H,Excel}$ :

$$\sigma_{H,Excel} = \sqrt{\frac{D_L}{v_f}} \quad (2.1-58)$$

Daraus folgt die Konzentrationsfunktion Gl.(2.1-59).

$$c(L, H) = A_0 \cdot \text{NORMVERT}\left(H; L; \sigma_{H,Excel} \cdot \sqrt{H}; wf\right) \quad (2.1-59)$$

Die Dispersivität  $\alpha_L$  und axialer Diffusionskoeffizient  $D_L$  stehen mit den Prozessparametern im Zusammenhang Gl.(2.1-60).

$$\begin{aligned} L &= v_A \cdot t_0 = n_P \cdot v_f \cdot t_0 \\ D_L &= \alpha_L \cdot v_A \end{aligned} \quad (2.1-60)$$

Es gelten die Äquivalenzen Gl.(2.1-51) für den longitudinalen Diffusionskoeffizienten  $D_L$  und Gl.(2.1-52) für die Dispersivität  $\alpha_L$ .

Der integrale Rechenansatz beschreibt die auf den Fließquerschnitt bezogene Stoffzugabe:

$$\frac{\Delta n(L, t)}{A_F} = \int_0^t c(L, H) \cdot \partial H = \int_0^t (v_f \cdot c(L, t)) \cdot \partial t \quad (2.1-61)$$

Die Anpassung erfolgt aber mit den zeitintegrierten Stoffmengenänderungen  $\Delta n$  [mol]:

$$\int_0^t (c(L, t)) \cdot \partial t = \frac{\Delta n}{A_F \cdot v_A} \cdot \text{NORMVERT}\left(t; t_0; \sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}; wf = \text{wahr}\right) \quad (2.1-62)$$

$$\int_0^t (c(L, t)) \cdot \partial t = A_0 \cdot \text{NORMVERT}\left(t; t_0; \sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}; wf = \text{wahr}\right) \quad (2.1-63)$$

Daraus folgt für die fließquerschnittsbezogene Stoffzugabe:

$$\frac{\Delta n}{A_F} = A_0 \cdot v_A \quad (2.1-64)$$

Die Stoffzugabe bezieht sich auf den gesamten Fließquerschnitt, unabhängig von der Porosität.

Bei dem asymmetrischen Verlauf der Konzentration wird das Maximum kurz vor  $H = L$  bzw.  $t = t_0$  erreicht. Die 1. Ableitung zur Berechnung des Maximums ist nicht zielführend. Deshalb wird die Konzentration für  $t = t_0$  oder  $H/n_p = L$  berechnet, die unter dem Maximum liegt:

$$c(L, t_0) = \frac{\frac{\Delta n}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot v_A \cdot \sigma_{t, \text{Excel}}}} \quad (2.1-65)$$

oder

$$c(L, n_p \cdot H = L) = \frac{A_0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \frac{L}{v_A} \cdot \sigma_{H, \text{Excel}}}} = \frac{A_0}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot \sigma_{H, \text{Excel}}}} \quad (2.1-66)$$

### 2.1.5 Betrachtung der die Kornoberfläche belegenden Phasen als eigenständige Mischphase *Porengel*

Die Oberfläche der Feststoffmatrix wird als inert betrachtet. Sie ist mit einem komplexen Mehrphasensystem aus zahlreichen, auf engstem Raum koexistierenden Phasen ausgekleidet - dem *Porengel*. Der Austausch mit der mobilen Porenlösung erfolgt diffusiv an der *Scherfläche*. Das zu einer eigenen Phase zusammengefasste Mischphasensystem *Porengel* zeigt andere makroskopisch messbare Eigenschaften als aus der chemischen Zusammensetzung der Einzelphasen zu erwarten wäre. Das *Porengel* ist mit einem Kolloid im Gelzustand vergleichbar (analog Bodenkolloiden). Über dieses werden die nachfolgend einzeln beschriebene Acidität der Kornoberflächen, die Bildung anorganischer und organischer Oberflächenkomplexe, sowie im Sättigungsgleichgewicht stehende Mineralphasen zusammengefasst. Die der inerten Feststoffmatrix angelagerten Stoffe werden Wasseraufbereitungsfiltern analog als *Beladung* bezeichnet.

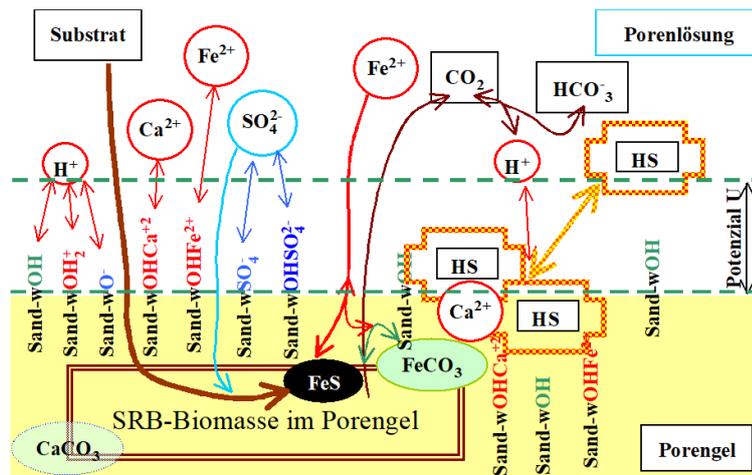


Abb. 2.1-10: Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser im Grundwasserleiter mit Sulfatreduktion (SRB-Sulfatreduzierer).

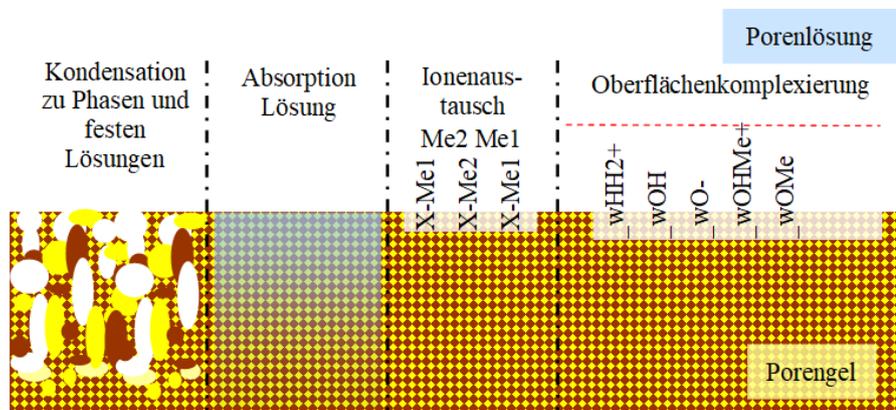


Abb. 2.1-11: Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel und Porenlösung

Extrazelluläre Substanzen, Biofilme und mikrokristalline Mineralphasen sorgen im Verbund für den Gelcharakter der postulierten Phase. Die reversiblen Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenlösung werden auf die chemischen Gleichgewichte zurückgeführt (Abb. 2.1-11). Feste Lösungen (Pkt. 2.3.1.2), Absorption ( $\approx$  Lösung) und Oberflächenkomplexierung (Pkt. 2.4) erfordern jeweils eigene Beschreibungsformen. Der Ionenaustausch ist ein Spezialfall der Oberflächenkomplexierung. Die im Zusammenwirken auf engstem Raum auftretenden Abweichungen zwischen deren makroskopisch erfassten Gleichgewichtskonstanten und den bekannten thermodynamischen Werten können fallweise statistisch aus Analysendaten von (Grund-)Wasserkörpern erfasst werden (Pkt.5.3.1).

## 2.2 Hydrochemie bergbaubeeinflusster Wässer

### 2.2.1 Acidität von bergbauversauerten Wässern (AMD)

Für die verfahrenstechnische Bewertung bergbaubeeinflusster Wässer werden alle durch Eintrag von Pyritverwitterungsprodukten beeinträchtigten Grund- und Oberflächen-

wässer als acid mine drainage (AMD) dem einheitlichen Bewertungsschema von SCHÖPKE (1999) unterzogen. Die Acidität wird dabei als negatives Neutralisationspotenzial Gl. (2.2-1) quantifiziert.

$$NP \approx K_{S4,3} - 3c_{Al^{3+}} - 2c_{Fe^{2+}} - 2c_{Mn^{2+}} - \sum Z_i \cdot c_{Me,i} \quad (2.2-1)$$

Dieses ist kompatibel mit den vielen international verwendeten Aciditätsbegriffen. Nur entfallen die vielfältigen Unterscheidungen. Der Begriff AMD beschränkt sich dabei nicht nur pH-saure Wässer, sondern erfasst auch die anoxischen, meist sogar hydrogencarbonatgepufferten anoxischen Grundwässer, in die pH-saure AMD durch den Milieuwechsel übergehen können. Dabei werden Wasserstoffionen durch Kationensäuren, wie Eisen(II) oder Mangan(II) ausgetauscht, wobei sich die Acidität nicht ändert.

Die enthaltene Säure- bzw. Basenkapazität bis pH = 4,3 ( $K_{S/B4,3}$ ) wird dabei durch Titration (DIN 38 409-H7-2) ermittelt. In geringen Konzentrationen vorliegende Hydroxokomplexe der Kationensäuren werden in ihren pH-abhängigen Beiträgen zum Neutralisationspotenzial nicht berücksichtigt. Deshalb gilt Gl.(2.2-1) nur annähernd. Die Basekapazität lässt sich aus den bei der Titration umgesetzten Säuren nach Gl.(2.2-2) formulieren. Die Basekapazität bis pH=8,2 ( $K_{B8,2}$ ) beschreibt die die Acidität nur von oxischen Tagebauseen befriedigend. Auf anoxische Grundwässer lässt sich diese Titration nicht anwenden. Als Ersatz dient Gl.(2.2-2).

$$K_{S4,3} = -K_{B4,3} = -c_{H^+} - c_{HSO_4} - 3 \cdot c_{Fe^{3+}} + c_{HCO_3} + c_{OH^-} \quad (2.2-2)$$

Die Basekapazität bis pH = 8,2  $K_{B8,2}$  entspricht in ausschließlich hydrogencarbonatgepufferten Wässern der Konzentration des gelösten Kohlenstoffdioxides. In sauren Tagebauseen ist deren Konzentration im Gleichgewicht mit der Atmosphäre vernachlässigbar niedrig im Vergleich zu den dort enthaltenen säurebildenden Bestandteilen, wie Eisen-, Mangan-, Aluminium- und Hydrogensulfationen. Ohne Berücksichtigung von Aluminaten im alkalischen Milieu und bei vollständiger Oxidation von Eisen(II)- und Manganionen folgt für den  $K_{B8,2}$  Gl.(2.2-3).

$$K_{B8,2} \approx c_{H^+} + c_{HSO_4} + 3c_{Fe^{3+}} + c_{CO_2} + 2c_{Fe^{2+}} + 2c_{Mn^{2+}} + 3c_{Al} + \sum Z_i \cdot c_{Me,i} - 2c_{CO_3} - c_{OH^-} \quad (2.2-3)$$

Unter Berücksichtigung der Definition des Neutralisationspotenzials lässt sich erkennen, dass die unter oxischen Bedingungen titrierte Basenkapazität annähernd dem Neutralisationspotenzial entspricht, vor allem, wenn während der Titration das Ausgasen des Kohlenstoffdioxides nicht zugelassen wird. In positiven  $K_{B8,2} > 0$  sind Carbonat- und Hydroxylionenkonzentrationen praktisch nicht enthalten. Die umzusetzende Kohlenstoffdioxidkonzentration ergibt sich somit aus der Differenz der Konzentrationen von anorganischem Kohlenstoff DIC und Hydrogencarbonat entsprechend Gl.(2.2-4).

$$K_{B8,2} \approx -NP + c_{CO_2} - 2c_{CO_3} - c_{OH^-} = c_{DIC} - NP \quad (2.2-4)$$

Die Verwendung des  $K_{B8,2}$  als Aciditätsmaß von sauren Tagebauseen wird durch Gl.(2.2-4) bestätigt. Für anoxische AMD gilt dieser Parameter nur, wenn die säurebildenden Kationen vollständig oxidiert und ausgefällt werden, sowie das gelöste

Kohlenstoffdioxid nicht mit titriert wird. Dazu wurde die übliche Methode in Pkt. 3.2.1 modifiziert.

## 2.2.2 Bildungsreaktionen von AMD in Kippengrundwasserleitern

Das Verhalten von AMD von ihrer Bildung über deren Migration durch verschiedene Umweltkompartimente bis hin zur Behandlung lässt sich über deren Acidität als negatives Neutralisationspotenzial, der Sulfatkonzentration und ihrem pH-Wert gut verfolgen (SCHÖPKE et al. 2016). Diese potenzielle Säurekonzentration im Kippengrundwasser steht in Beziehung zum Sulfateintrag über Pyritverwitterung. Die verschiedenen säurebildenden und puffernden Reaktionen, die die Genese des Grundwassers bestimmen, lassen sich prinzipiell auch als eine Linearkombination der einzelnen Reaktionsvektoren veranschaulichen (Abb. 2.2-1). Darin liegt auch der Vorteil dieser von der international verwendeten Verfahrensweise leicht abweichenden Betrachtungsweise.

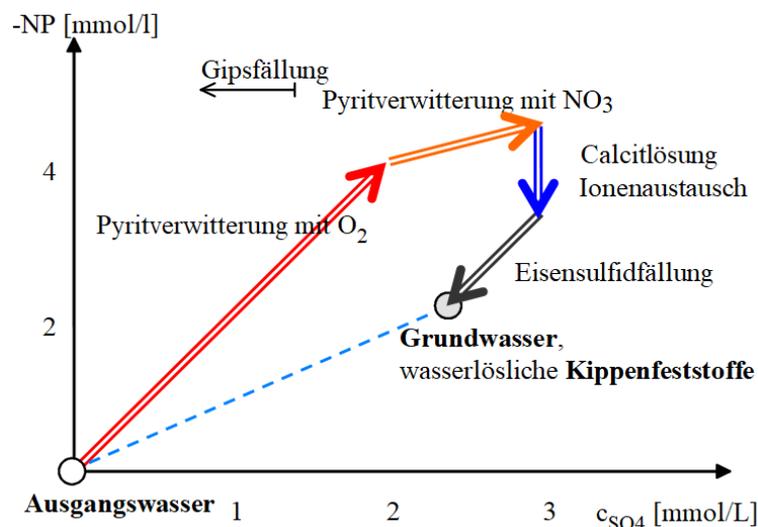


Abb. 2.2-1: Prinzipielle Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmen Ausgangswasser (Niederschlag) durch Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren (SCHÖPKE & PIETSCH 1999)

Die Primärprodukte der Pyritoxidation reagieren mit Mineralen des Gebirgskörpers, wobei Pufferung, Minerallösungen bzw. Mineralumbildungen, u. a. nach Gl.(2.2-8) bis Gl.(2.2-15) ablaufen. Die Änderung des Neutralisationspotenzials bei diesen Reaktionen beschreibt  $\Delta_R NP$  [mol/mol]. Der durch Pufferungsreaktionen nach der Pyritverwitterung abgebundene Anteil der Acidität (-NP) lässt sich über den Pufferungsquotient PQ [1] angeben (SCHÖPKE 1999).

$$PQ = \frac{-NP}{c_{SO_4}} \leq 2 \quad (2.2-5)$$

Entsprechend der Pyritverwitterungsstöchiometrie nimmt PQ den maximalen Wert von 2 an. Werte darüber weisen auf einen zusätzlichen Säureeintrag hin.

Tab. 2.2-1: Zusammenstellung relevanter Reaktionsgleichungen der Pyritverwitterung und Folgereaktionen mit den jeweiligen  $\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$  [mol/mol]

Reaktion	$\Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}$	Gl.
$\text{FeS}_2 + 3,75\text{O}_2 + 3,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-4	(2.2-6)
$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	-4	(2.2-7)
$\text{MeCO}_3 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \begin{matrix} \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \\ \text{CO}_2 \end{matrix} \quad \text{Me}=\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \dots$	2	(2.2-8)
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-9)
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-10)
$\text{Fe}^{2+} + 0,25\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0,5\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-11)
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + 0,25\{\text{CH}_2\text{O}\} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0,25\text{CO}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-12)
$\text{FeCO}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	0	(2.2-13)
Montmorillonit-Ca $\text{Ca}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \begin{matrix} 0,165\text{Ca}^{2+} + 2,33\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3,67\text{H}_4\text{SiO}_4 \\ + 2\text{H}^+ \end{matrix}$	0,33	(2.2-14)
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0	(2.2-15)
Illit $\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11,2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \begin{matrix} 0,6\text{K}^+ + 0,25\text{Mg}^{2+} + 2,3\text{Al}(\text{OH})_4^- + \\ 3,5\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,2\text{H}^+ \end{matrix}$	1,1	(2.2-16)
Chlorit7A $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	10	(2.2-17)
Pyrophyllit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+$	0	(2.2-18)
Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	1	(2.2-19)
Alunit $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-3	(2.2-20)
Basaluminit $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 + 10\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	-2	(2.2-21)
Jurbanit $\text{AlOHSO}_4 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-2	(2.2-22)

Der Anstieg eines Reaktionsvektors als Pufferungsquotient in Abb. 2.2-1 ausgedrückt, setzt sich aus der Reaktionsstöchiometrie nach Gl.(2.2-23) zusammen.

$$\text{PQ}_{\text{R}} = \frac{-\sum \Delta_{\text{R}}^{\text{NP}}}{\sum \Delta_{\text{R}}^{\text{cSO}_4}} \quad (2.2-23)$$

Es fällt auf, dass nur bei der Carbonatlösung Gl.(2.2-8) und der Verwitterung einiger Alumosilikate Gl.(2.2-14) ein Neutralisationseffekt auftritt. Bei der Verwitterung des Minerals Chlorit7A nach Gl.(2.2-17) werden auch Aluminium- und Magnesiumionen beim Neutralisationsprozess eingetragen. Chlorit7A wird deshalb stellvertretend für die Verwitterung von Alumosilikaten bei der Zustromgrundwassergense in Pkt. 6.1.3 verwendet.

### 2.2.3 Anoxische AMD im Grundwasserleiter

Unabhängig von den jeweiligen geologischen Bedingungen fanden SCHÖPKE et al. (2016) und SCHÖPKE & PREUß (2012) zwischen der Acidität (-NP) und Sulfatkonzentration regional gültige statistisch-lineare Beziehungen Gl.(2.2-24).

$$-NP = -NP_0 + PQ \cdot c_{SO_4} \quad (2.2-24)$$

Dabei gibt der Pufferungsquotient PQ das Verhältnis zwischen Aciditätsänderung und Sulfatkonzentration an. Im Mittel unterscheiden sich Neutralisationspotenzial und Sulfatkonzentration von korrespondierendem Tagebausee- und Kippengrundwasser nicht signifikant. Beim Übergang vom Seewasser zum Kippengrundwasser steigt der pH-Wert unter reduktiver Lösung von Eisenhydroxid und Bildung eines schwachen Hydrogencarbonatpuffers während die Acidität konstant bleibt.

SCHÖPKE & PIETSCH (2000) leiteten aus den Reaktionen Pyritverwitterung und Neutralisation über Erdalkalicarbonatlösung und deren Austausch gegen adsorbierte Protonen an der Feststoffphase ein *Allgemeines Genesemodell für Lausitzer AMD* ab. Die Gipsfällung kann außerhalb des Sickerwasserbereiches vernachlässigt werden. Zwischen dem Pufferungsquotienten PQ und dem Konzentrationsquotienten  $c_{GH}/c_{SO_4}$  (Quotient aus Konzentrationssumme  $c_{GH} = c_{Ca} + c_{Mg}$  und der Sulfatkonzentration  $c_{SO_4}$ ) folgt daraus der lineare Zusammenhang Gl.(2.2-25).

$$PQ = \frac{-NP}{c_{SO_4}} = 2 \cdot \left( 1 - \frac{c_{GH}}{c_{SO_4}} \right) \quad (2.2-25)$$

Kippenbürtige Wässer (AMD) mit unterschiedlichem Neutralisationsstatus ordnen sich auf der durch Gl.(2.2-25) beschriebenen Geraden an. Auch die Umkehr der Pyritverwitterung - die Sulfatreduktion verbleibt auf dieser Geraden. Bereits gut gepufferte AMD fallen dabei durch niedrige Pufferungsquotienten ( $PQ < 0,5$ ) bei hohen Gesamthärte/Sulfat-Verhältnissen ( $c_{GH}/c_{SO_4} > 0,75$ ) auf.

Wenn die AMD in bergbauunbeeinflusste Grundwasserleiter eindringen, bildet sich in Wechselwirkung mit deren Feststoffmatrix (Porengel) eine komplex aufgebaute Verdrängungsfront aus. (SCHÖPKE & PREUß 2013 und SCHÖPKE et al. 2016). Im Übergangsbereich zwischen Grundwasser und eindringendem anoxischen AMD kann dabei auch vorübergehend gepuffertes Wasser auftreten. Dieser Übergangsbereich konnte bisher an verschiedenen Messstellen zwar ermittelt werden, doch steht der Nachweis des Durchzuges einer solchen Verdrängungsfront an einer Messstelle bisher noch aus.

## 2.3 Mineralphasenreaktionen

### 2.3.1 Behandlung von Mineralphasengleichgewichten

#### 2.3.1.1 Beschreibung von Sättigungsgleichgewichten mit Mineralphasen

Mineralphasengleichgewichte werden durch das Löslichkeitsgleichgewicht beschrieben.



Reine Festphasen haben die Aktivität 1 (SIGG & STUMM 1994) Daraus folgt die Formulierung des Löslichkeitsproduktes Gl.(2.3-2).

$$K_L = a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \quad (2.3-2)$$

Der Sättigungsindex (SI) beschreibt den Sättigungszustand einer Lösung gegenüber einer Festphase und berechnet sich aus den Ionenaktivitätsprodukt und dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante, Gl.(2.3-3).

$$SI = IAP - \log(K) = \lg \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}{K_L} \quad (2.3-3)$$

Im Gleichgewicht gilt  $SI = 0$ . Ionen bilden im Wasser lösliche, nicht immer bekannte Komplexe mit gelösten und oberflächenfixierten Liganden (an das Zentralion angelagerte Komplexbildner). Aus dem Grundwasser lassen sich allerdings nur die Gesamt-(Total)konzentrationen  $c_{TOT,X}$  erfassen. Die Konzentration der freien Ionenspecies lässt sich über einen Komplexbildungsfaktor  $f_{K,X}$  mit der gemessenen Totalkonzentration verknüpfen und damit die Aktivitäten der *freien* Ionen Gl.(2.3-4) berechnen.

$$a_X = f_X \cdot f_{K,X} \cdot c_{T,X} \quad (2.3-4)$$

Beim Übergang zu Konzentrationsgrößen werden die Aktivitätskoeffizienten in einem Reaktionsaktivitätskoeffizienten zusammengefasst. Diese theoretischen Grundlagen sind einschließlich zahlreicher Löslichkeitskonstanten und möglicher Nebenreaktionen in geochemischen Berechnungsmodellen (PARKHURST & APPELO 2006) implementiert.

Häufig wird in Grundwässern eine (scheinbare) Übersättigung, z. B. von Siderit ermittelt. Folgende Ursachen sind dafür abzuwägen:

- a) Ungenauigkeit der bestimmten thermodynamischen Konstanten,
- b) Komplexbildung (Maskierung) oder Bildung fester Lösungen (solid solutions) und
- c) Ungleichgewicht, z. B. wegen langsamer Fällungskinetik oder
- d) systematische und statistische Analysenstreuung (-fehler).

Neben der experimentellen Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten oder deren Berechnung aus thermodynamischen Größen können Gleichgewichtslagen in Grundwasserkörpern statistisch ermittelt werden (Pkt. 3.1.2). Die Abweichungen von den thermodynamischen Daten sind spezifisch für das jeweilige Porenlösung/Porengel-System.

### 2.3.1.2 Feste Lösungen (*solid solutions*)

Mineralphasen mit variabler Zusammensetzung werden auch als *feste Lösungen* bezeichnet. Für diese gibt keine allgemeingültige Beschreibung, was deren Verwendung einschränkt. Die Aktivität der einzelnen Festphasenkomponenten hängt von der Zusammensetzung der Mischphase ab. Im einfachsten Fall sind sie den Molenbrüchen proportional. PARKHURST & APPELO (1999 und PARKHURST & APPELO (2006) bieten in PHREEQC neben nichtidealen binären Mischphasen auch den linearen Beschreibungsansatz Gl.(2.3-5) bis Gl.(2.3-13) ohne zusätzliche Parameter an.

Bilden die Minerale AY und BY eine Mischphase mit konstanter Zusammensetzung nach Gl.(2.3-5),

$$(AY)_{v_A} : (BY)_{v_B} = A_{v_A} B_{v_B} Y \mid v_A + v_B = 1 \quad (2.3-5)$$

folgt daraus das Lösungsgleichgewicht Gl.(2.3-6)



Gl.(2.3-6) wird umformuliert zu Gl.(2.3-7).

$$(AY)_{v_A} : (BY)_{v_B} \leftrightarrow v_A A + v_B B + (v_A + v_B) Y \quad (2.3-7)$$

Für die Aktivitäten werden die zugehörigen Molenbrüche eingesetzt, die in der kondensierten Phase aus den Stöchiometriekoeffizienten abgeleitet werden.

$$a_{AY} = f_{AY} \cdot v_A \quad (2.3-8)$$

Das Löslichkeitsgleichgewicht beschreibt das Massenwirkungsgesetz Gl.(2.3-9) unter Berücksichtigung der Aktivitäten der Festphasenkomponenten.

$$K_{ABY} = \frac{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot a_Y^{v_A+v_B}}{a_{AY}^{v_A} \cdot a_{BY}^{v_B}} = \frac{K_{AY}^{v_A}}{(f_{AY} \cdot v_A)^{v_A}} \cdot \left( \frac{K_{BY}}{f_{BY} \cdot v_B} \right)^{v_B} \quad (2.3-9)$$

Logarithmiert folgt daraus Gl.(2.3-10).

$$\log(K_{ABY}) = v_A \cdot \log(K_{AY}) + v_B \cdot \log(K_{BY}) - v_A \cdot \log(f_{AY} \cdot v_A) - v_B \cdot \log(f_{BY} \cdot v_B) \quad (2.3-10)$$

Gleiches wird für den Ionenaktivitätenbruch IAP in Gl.(2.3-11) formuliert.

$$IAP_{ABY} = \log\left(\frac{a_A \cdot a_Y}{f_{AY} \cdot v_A}\right)^{v_A} + \log\left(\frac{a_B \cdot a_Y}{f_{BY} \cdot v_B}\right)^{v_B} \quad (2.3-11)$$

Eingesetzt in die Definition des Sättigungsindex Gl.(2.3-3) lässt sich der Sättigungsindex der *solid solution* aus den Sättigungsindices der einzelnen Mineralphasen in Gl.(2.3-12) zusammensetzen, wobei sich die Aktivitätseinflüsse der Festphasen unter den definierten idealen Verhältnissen gegenseitig aufheben.

$$SI_{ABY} = v_A \log(a_A \cdot a_Y) + v_B \log(a_B \cdot a_Y) - v_A \cdot \log(K_{AY}) - v_B \cdot \log(K_{BY}) \quad (2.3-12)$$

Gl.(2.3-13) ermöglicht, die Sättigung einer *solid solution* aus den Sättigungsindices der in ihr kondensierten Mineralphasen zu berechnen.

$$SI_{ABY} = v_A SI_{AY} + v_B SI_{BY} + \Delta SI_{\text{solidsolution}} \quad (2.3-13)$$

Für den diskutierten Idealfall gilt  $\Delta SI_{\text{solidsolution}} = 0$ .

### 2.3.1.3 Einfluss von Analysefehlern auf gemessene Sättigungsindices

Vor Feststellung einer Übersättigung muss der Vertrauensbereich des aus den Messwerten berechneten Sättigungsindex ermittelt und statistisch bewertet werden. Anschließend kann nach den Ursachen der Übersättigung gesucht werden. Die logarithmische Gleichgewichtskonstante leitet sich aus den Logarithmen der Aktivitäten und deren Stöchiometrie bei der Mineralbildung ab. Das IonenAktivitätenProdukt IAP

Gl.(2.3-3) lässt sich für jede Reaktionsgleichung allgemein über Gl.(2.3-14) formulieren.

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_i v_i \cdot \ln(a_i) \quad (2.3-14)$$

Die Aktivitäten der Komponenten  $i$  gehorchen Gl.(2.3-3). Die weiteren das Milieu bestimmenden Stoffe werden als Komponenten  $j$  zusammengefasst. Die dekadische Basis vom Sättigungsindex, dem pH-Wert und der Elektronenaktivität  $p\varepsilon$  im Gegensatz zu den mit natürlichem Logarithmus eingehenden Aktivitäten werden ebenfalls gesondert aufgeführt. Nach dieser Schreibweise ( $\log K$ ) gibt Gl.(2.3-15) das aus den einzelnen Aktivitäten berechnete IAP an.

$$IAP = \frac{1}{\ln(10)} \sum_i v_i \cdot \ln(a_i) - v_{pH} \cdot pH - v_\varepsilon \cdot p\varepsilon + \sum_j v_j \cdot \log f_j(a_{TOT,j}) \quad (2.3-15)$$

Die Einflüsse von Analysefehlern lassen sich über das totale Differenzial der Gl.(2.3-15) bilanzieren, wobei die Absolutwerte der einzelnen Summanden einzusetzen sind (Fehlerfortpflanzung):

$$\partial SI = \frac{1}{\ln(10)} \sum_i \left| v_i \cdot \frac{\partial a_i}{a_i} \right| + |v_{pH} \cdot \partial pH| + |v_\varepsilon \cdot \partial p\varepsilon| + \sum_j f(a_j) \quad (2.3-16)$$

mit den relativen Fehlern [1, %] der Aktivitäten, die denen der Konzentrationen entsprechen.

$$\frac{\partial a_i}{a_i} \approx \frac{\partial c_i}{c_i} \quad (2.3-17)$$

Die Konzentrationen von Hydrogensulfid oder Hydrogencarbonat werden aus deren gemessenen Totalkonzentration berechnet.



Das entspricht auch den Redoxdefinitionen, wie z. B. der des Eisens nach Gl.(2.3-19).



Im Bereich des ersten Dissoziationsgleichgewichtes berechnen sich die protolysierten Species nach Gl.(2.3-20).

$$c_{X^-} \approx \frac{10^{pK_1 - pH}}{(1 + 10^{pK_1 - pH})} \cdot c_{TOT\_X} \quad | \quad pH \ll pK_2 \quad (2.3-20)$$

Deren Terme in Gl.(2.3-16) müssen pH-abhängig erweitert werden:

$$\ln(c_{X^-}) = \ln\left(\frac{10^{pK_1 - pH}}{(1 + 10^{pK_1 - pH})}\right) + \ln(c_{TOT\_X}) \quad (2.3-21)$$

Das totale Differenzial erhält dadurch einen pH-Term,

$$\partial \ln(c_{X^-}) = \frac{\partial c_{\text{TOT}_X}}{c_{\text{TOT}_X}} - \ln(10) \cdot \left( 1 - \frac{1}{(1 + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}})} \right) \cdot \partial \text{pH} \quad (2.3-22)$$

oder den Summand in Gl.(2.3-16).

$$\partial \text{SI}(c_{X^-}) = \frac{1}{\ln(10)} \cdot \frac{\partial c_{\text{TOT}_X}}{c_{\text{TOT}_X}} - \left( 1 - \frac{1}{(1 + 10^{\text{pK}_1 - \text{pH}})} \right) \cdot \partial \text{pH} \quad (2.3-23)$$

Bei  $\text{pK}_1 - \text{pH} > 1$  nähert sich der pH-Faktor Eins.

Mittels der ggf. mit Gl.(2.3-23) präzisierten Gl.(2.3-16) lässt sich die Streubreite des Sättigungsindex aus den Messunsicherheiten abschätzen (Abb. 2.3-1).

Für

- o  $\text{pK} - \text{pH} \ll -1,5$  hat die Spezies X keinen Einfluss auf IAP und für
- o  $\text{pK} - \text{pH} \gg 1,5$  besteht ein linearer Einfluss der Totalkonzentration/-aktivität.

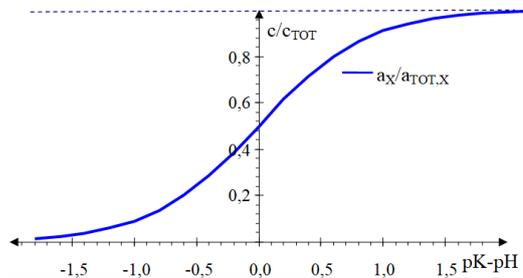


Abb. 2.3-1: Zusammenhang zwischen den Differenzen ( $\text{pK} - \text{pH}$ ) bzw. ( $\text{pK} - \text{p}\epsilon$ ).

Aus den angenommenen Standardabweichungen der Analysenparameter lassen sich über die Fehlerfortpflanzung nach Gl.(2.3-16) die Standardabweichungen der berechneten Sättigungsindices abschätzen (Tab. 2.3-1).

Die Sättigungsangabe von Greigite wird durch den hohen Einfluss des Redoxpotentials auf Lösungsgleichgewicht besonders unsicher.

Tab. 2.3-1: Geschätzte Standardabweichungen von Analysenparametern und daraus resultierende Streuung der Sättigungsindices relevanter Minerale.

Parameter	$\sigma$	Mineral	$\sigma(SI)$
pH	0,05	Gips	0,087
pE	4,1	Al(OH) <sub>3</sub>	0,193
Fe	10%	Basaluminit	0,717
S(2)	10%	Jurbanit	0,137
S(6)	10%	SiO <sub>2</sub>	0,043
Ca	10%	Kaolinit	0,374
Mg	10%	Illit	0,340
Al	10%	Montmorillonit-Aberdeen	0,383
Si	10%	Eisensulfide FeS	0,143
K	10%	Greigit Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0,504
Na	10%	Siderit	0,14
Cl	10%		

### 2.3.2 Erklärungen für scheinbare Übersättigung von Eisen- und Mangancarbonaten (Siderit, Rhodochrosit)

Scheinbare Mineralübersättigungen können sich aus Analysefehlern oder Fehlinterpretation von Analysendaten, sowie nicht eingestellten Gleichgewichten (Kinetik) ergeben. So führte NORDSTROM (2019) die in AMD häufig gemessenen Eisenhydroxidübersättigungen auf vor der Messung nicht abgetrennte Eisenhydroxidkolloide (Filtration, Partikel < 430 nm) zurück. Auch Messwerte an der Nachweisgrenze von Eisen(III) bei pH > 4 können zu Fehlinterpretationen führen. In diesem Fall bietet sich die Berechnung der Eisen(III)konzentration über die Löslichkeit von Eisenoxidhydraten an (Pkt. 6.1.1.2). Mobile kolloide Fällprodukte lassen sich auch im Bereich hoher biochemischer Umsätze nicht ausschließen.

JENSEN et al. (2002) diskutieren die häufig in Grundwässern beobachteten Übersättigungen von Siderit- (FeCO<sub>3</sub>) und Rhodochrositphasen (MnCO<sub>3</sub>). Dabei stießen sie auf voneinander abweichende thermodynamische Datensätze. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstanten, bestimmt über die molare Standardreaktionsenthalpie, wird dort durch Temperaturpolynome approximiert (Abb. 2.3-2).

Die dargestellten Temperaturabhängigkeiten der Sideritlöslichkeitskonstante schneiden sich zwar um die Referenztemperatur 25 °C, differieren aber bei der Grundwassertemperatur von 10°C um  $\Delta \log K \approx 0,3$ . Damit können häufig in Grundwässern berechnete Sideritsättigungsindices um +0,3 trotzdem im Gleichgewicht stehen. JENSEN et al. (2002) beobachteten auch Gleichgewichtseinstellungen, die bis über 470 d für Siderit und mehr als 140 d für Rhodochrosit hinaus benötigten. Im Porengel können Diffusionshemmungen und Passivierung der Kristalloberflächen durch organische Stoffe (EPS, Huminstoffe) diese Verzögerungen verursachen. Bilden sich auch noch feste Lösungen, so weichen diese in ihren Sättigungskonzentrationen von den thermodynamisch berechneten Werten ab.

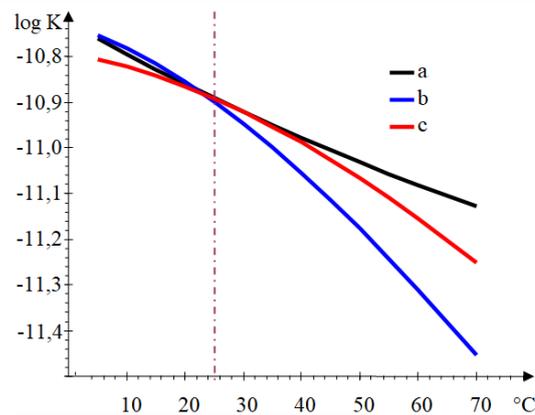


Abb. 2.3-2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sideritlöslichkeitskonstante im PHREEQC-Datensatz <sup>a)</sup>wateq4f mit Ergebnissen von <sup>b)</sup>BÉNÉZETH et al. (2009) und <sup>c)</sup>SUN et al. (2009)

### 2.3.3 Eisensulfidminerale

#### 2.3.3.1 Eisensulfidbildung im Grundwassermilieu

Eisensulfide bilden eine vielfältige Gruppe von Feststoffen und aufgelösten Komplexen, von denen viele eine Schlüsselrolle in aquatischen Systemen spielen. Dazu gehören die metastabilen Phasen, wie amorphes Eisensulfid (FeS(ppt)), Mackinawit (FeS), Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), Marcasite (FeS<sub>2</sub>), Pyrit (FeS<sub>2</sub>) und eine Reihe seltener weniger bedeutsamer Modifikationen. In aquatischen Systemen unterliegen sie redox- und pH-spezifischen Umsetzungen, häufig auch biochemisch katalysiert. Die von RICKARD & LUTHER (2007) überwiegend für marine Systeme zusammengestellten Erfahrungen lassen sich begrenzt auch auf Kippengrundwasserleiter übertragen (Abb. 2.3-3). Sulfidschwefel ist nur im anoxischen Milieu thermodynamisch stabil. Übergänge findet man in Gewässersedimenten oder in der gesättigten Grundwasserneubildung. Dazwischen bilden sich Redoxzonen aus (Abb. 2.3-3 rechts). Dabei ist die Bildung reduzierter Mangan- und Eisenionen nach der Nitratreduktion hervorgehoben.

Zahlreiche Komplexe mit Schwefelverbindungen unterschiedlicher Oxidationszustände beeinflussen im Übergangsbereich zwischen aerobem und anaerobem Milieu die Phasengleichgewichte. Die stabileren Eisensulfidminerale fallen nur verzögert aus den stark übersättigten Lösungen aus. Die ersten spontan kondensierten Nanopartikel haben eine Größe von etwa 2 nm und ein Volumen in der Größenordnung von 10 nm<sup>3</sup> und gehen in das amorphe Eisensulfid FeS(ppt) als primäres Fällprodukt über, welches anschließend zu Mackinawit und weiteren stabileren Modifikationen altert. BURTON et al. (2011) geben Gl.(2.3-24) für das Gleichgewicht von nanokristallinem Mackinawit an.

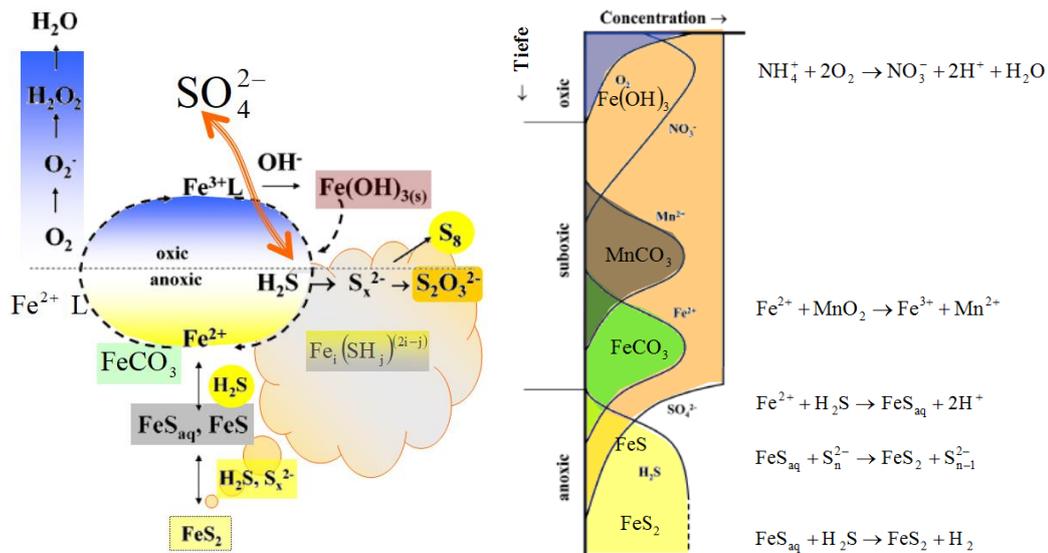


Abb. 2.3-3: Schema der Eisen-Sulfidschwefelumsätze zwischen aerobem und anaerobem Milieu (links) und die Redoxabläufe entlang eines Tiefenprofils vom oxidischen zum anoxischen Sediment (rechts). (modifiziert nach RICKARD & LUTHER 2007)

$$\log(a_{\text{H}_2\text{S}}) = \log K_{\text{FeS}} - \log a_{\text{Fe}^{2+}} - 2\text{pH} \quad \log K_{\text{FeS}} = 3,5 \quad (2.3-24)$$

Amorphes Eisensulfid und Mackinawit unterscheiden sich bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung nur in ihren Löslichkeitskonstanten Gl.(2.3-25). Dabei teilt sich die Sulfidschwefelkonzentration nach dem Protolysegleichgewicht Gl.(2.3-26) in Hydrogensulfid und gelöstem Schwefelwasserstoff auf. Sulfid  $\text{S}^{2-}$  kann im schwach sauren Milieu vernachlässigt werden.



Gemessen am  $\text{FeS}(\text{ppt})$  fallen die Monosulfidmodifikationen durch Sättigungsindices von

- o  $\text{SI}_{\text{FeS}(\text{ppt})} = -0,73$  für Mackinawit und
- o  $\text{SI}_{\text{FeS}(\text{ppt})} = +0,42$  für Nanopartikel auf.

PREUß et al. (2006) beschrieben gealterten Eisensulfidschlamm der mikrobiellen Sulfatreduktion durch vier Pseudokomponenten abnehmender Löslichkeit. Neben amorphem Eisenmonosulfid lagen dort auch stabileres Greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) Gl.(2.3-27) und Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) Gl.(2.3-28) vor.



Die Phasendefinition Gl.(2.3-27) und Gl.(2.3-28) sind nicht mit denen der Monosulfide (2.3-25) kompatibel.

### 2.3.3.2 Einfluss von Komplexbildungen auf die Minerallöslichkeit

Die Konzentrationen der Reaktionspartner kann durch Bildung von Komplexen gemindert werden. Bewertet an ihren Gesamtkonzentrationen berechnet sich eine scheinbare Übersättigung. Gelöster Sulfidschwefel bildet neben beiden Anionen Sulfid und Hydrogensulfid eine Reihe von Polysulfiden aus.

KAMYSHNY et al. (2004) postulierten Gl.(2.3-29) für die Bildung von Polysulfiden ( $n = 1...8$ ) aus elementarem Schwefel und Hydrogensulfid,



mit den  $n - 1$  Massenwirkungsgesetzen Gl.(2.3-30)

$$K_n = \frac{a_{H^+} \cdot a_{S_n^{2-}}}{a_{HS^-} \cdot a_{S_8^{(n-1)/8}}} \quad (2.3-30)$$

und den zugehörigen Dissoziationskonstanten für die Hydrogen- und Dihydrogenpolysulfide (Tab. 2.3-2).

Tab. 2.3-2: Konstanten nach KAMYSHNY et al. (2004, Tab. 6) und daraus berechnete Gleichgewichtskonstanten  $pK_n$  für  $n = 2...8$  und den Konstanten im Datensatz wateq4f.

n	$\Delta G(S_n^{2-})$		$pK_n$	$\Delta G(S_n^-) \pm$	$\Delta G(H_2S_n)$	$pK_1$	$pK_2$
	kJ/mol		kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	25 °C	
	wateq4f					6,94	12,92
2	77,4 ±1,3	11,46 ±0,23	20,2 1,3	-9,0 ±1,3	5,12	10,02	
3	71,6 ±1,2	10,44 ±0,21	26,9 1,2	2,3 ±1,2	4,31	7,83	
4	67,4 ±0,4	9,70 ±0,07	29,6 0,4	7,3 ±0,4	3,91	6,62	
5	66,1 ±0,3	9,47 ±0,05	31,7 0,3	11,1 ±0,3	3,61	6,03	
6	67,2 ±0,4	9,66 ±0,07	35,8 0,4	15,3 ±0,7	3,59	5,50	
7	70,5 ±0,7	10,24 ±0,13	40,9 0,7	21,1 ±0,7	3,47	5,19	
8	73,6 ±0,9	10,79 ±0,16	45,4 0,9	26 ±0,9	3,40	4,94	

Die Bildung von Polysulfiden ist im Datensatz wateq4f (PARKHURST & APPELO 2006) unter Berücksichtigung von elementarem Schwefel (Aktivität = 1) definiert (Option: no\_check; mass\_balance S(-2)2) und weichen von den  $pK_n$  (Tab. 2.3-2) geringfügig ab.

Tab. 2.3-3: Ergänzende Definitionen von Hydrogenpolysulfiden bis  $n = 6$

n	Reaktionsgleichung	log K
2	$S_2^{2-} + H^+ = HS_2^-$	10,02
2	$HS_2^- + H^+ = H_2S_2$	5,12
3	$S_3^{2-} + H^+ = HS_3^-$	7,83
3	$HS_3^- + H^+ = H_2S_3$	4,31
4	$S_4^{2-} + H^+ = HS_4^-$	6,62
4	$HS_4^- + H^+ = H_2S_4$	3,91
5	$S_5^{2-} + H^+ = HS_5^-$	6,03
5	$HS_5^- + H^+ = H_2S_5$	3,61
6	$S_6^{2-} + H^+ = HS_6^-$	5,50
6	$HS_6^- + H^+ = H_2S_6$	3,59

Mit den Polysulfiden (Tab. 2.3-2) wurde bereits der Datensatz für die Berechnungen der Maßnahme Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011) ergänzt.

Daneben bilden Eisen(II), Mangan und andere Nebengruppenelemente mit verschiedenen Polysulfiden stabile Komplexe bis hin zu schwerlöslichen Mineralphasen. Davon sind vor allem die Eisenkomplexe für die Sanierung relevant.

Tab. 2.3-4: Stabilitätskonstanten von Eisensulfid(poly-)konstanten und deren Bestimmungsmethoden nach RICKARD & LUTHER (2007, Table 7 und Table 8)

Nr.	Komplex	logK	I	Methode
		1	mol/L	
1	[Fe(SH)] <sup>+</sup>	1,40	0,0	linear free energy
		4,34 ±0,15	0,0	spectrophotometry
		5,07 ±0,12	0,7	sulfide titration
		5,30 ±0,10	0,7	sulfide titration
		5,50 ±0,24	0,7	voltammetry
		5,94	Meerwasser	sulfide titration
		5,50 5,00	Modellierung	Pkt. 6.1.1.3
2	[Fe(SH) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	8,90	0,0	linear free energy
		6,45	0,0	solubility
		6,0	0,11	solubility
3	[Fe(SH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	9,28	0,18	solubility
4	[Fe <sub>2</sub> (SH)] <sup>3+</sup>	10,07	0,7	sulfide titration
5	[Fe <sub>3</sub> (SH)] <sup>5+</sup>	16,15	0,7	sulfide titration
6	[Fe(S <sub>4</sub> )] <sup>0</sup>	5,97	0,55	sulfide titration
7	[Fe <sub>2</sub> (S <sub>4</sub> )] <sup>2+</sup>	11,34	0,55	sulfide titration
8	[Fe(S <sub>5</sub> )]	5,69	0,55	sulfide titration
9	[Fe <sub>2</sub> (S <sub>5</sub> )] <sup>2+</sup>	11,30	0,55	sulfide titration
10	[FeS] <sup>0</sup>	-0,6	0	linear free energy
		-2,2	0	solubility
11	[Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ]	-0,48	0,01	voltammetry

Die Komplexstabilitäten wurden überwiegend in marinen Sedimenten bestimmt. Für die Grundwässer der Ruhlmühle relevant wären davon Nr. 1 und Nr. 5 (Tab. 2.3-4). Der Komplex Nr. 5 würde mit der angegebenen Stabilitätskonstante den gesamten Sulfid-schwefel theoretisch binden, was nicht plausibel ist. Da auch keine differenzierte Sulfidanalytik vorliegt, wurde für alle Eisenkomplexe stellvertretend der Eisen(II)-hydrogensulfidokomplex Gl.(2.3-31) verwendet.



Die Komplexbildungskonstanten (Tab. 2.3-4) variieren je nach Medium und verwendeter Methodik zwischen 1,4 und 6. Die Ionenstärken der zu behandelnden Grundwässer liegen knapp unter 0,03 mol/L, während sich die Angaben auf marine Medien beziehen. Die Komplexstabilität wurde in Simulationsrechnungen (Pkt. 6.1.1.3) präzisiert. Über Eisen(II)thiosulfatokomplexe konnten keine relevanten Daten recherchiert werden.

### 2.3.3.3 Fällungskinetik von Eisensulfiden

Die Fällung von Eisen und Schwefelwasserstoff zu säureflüchtigen Sulfiden, zu denen u. a. amorphe Eisensulfide Mackinawit, Greigite, usw. gehören, verläuft über komplexe Mechanismen. Diese bilden bei Säurezugabe wieder Schwefelwasserstoff. Die Bildung von schwer löslichem Pyrit verläuft dagegen langsam. Bei der Fällung der Eisensulfide

konkurrieren zwei Reaktionen mit gelöstem  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HS}^-$ -Ionen an nanokristallinem FeS und  $\text{S}^0$ . RICKARD & MORSE (2005) formulierten die empirische Kinetik Gl.(2.3-32).

$$\frac{\partial c_{\text{FeS}_2(\text{s})}}{\partial t} = k_1 \cdot c_{\text{FeS}(\text{s})}^2 \cdot c_{\text{S}(\text{s})} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot a_{\text{H}^+} + k_2 \cdot c_{\text{FeS}(\text{s})} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.3-32)$$

mit  $k_1 = 350 \text{ L}^3/(\text{mol}^3 \cdot \text{s})$  und

$$k_2 = 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Es wird vorausgesetzt, dass die Oberflächen von FeS und  $\text{S}^0$  direkt proportional zur Konzentration von FeS und  $\text{S}^0$  sind. Die Kinetik Gl.(2.3-32) bestätigte sich bei der Prozessmodellierung in Pkt. 6.4.2 nicht.

Die Alterung der Fällungsprodukte verläuft über eine Reihe von Zwischenprodukten, wie Mackinawit und Greigite bis zum Pyrit. Die komplexen Chemismen sind dabei noch weitgehend unbekannt. Für das direkte Pyritkristallwachstum recherchierten RICKARD & LUTHER (2007) den einen oberflächendiffusionskontrollierten Kristallwachstumsmechanismus aus der Lösung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{S}_2^{2-}$ -Ionen nach Gl.(2.3-33) ohne Zwischenprodukte. Dabei sind die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Pyrite}}$  und die Konzentration der  $\text{S}_2^{2-}$ -Ionen nicht bekannt.

$$r_{\text{Pyrit}} = k_{\text{Pyrite}} \cdot 10^{(3,5 \pm 0,5) \text{SI}} \quad [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.3-33)$$

mit  $\text{SI}_{\text{Pyrite}} = 7,0 \dots 7,4$  und daraus folgte der orientierende Reaktionsgeschwindigkeitsbereich von  $r_{\text{Pyrite}} = 2,0 \dots 18 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ .

#### 2.3.3.4 Rücklösung und Wiederversauerungsgefahr von Eisensulfidfällungen

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

## 2.4 Oberflächenphasen

### 2.4.1 Kationenaustausch von Böden

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

Die potenzielle Kationenaustauschkapazität als die maximale Anzahl von freien Kationenbindungsplätzen, bezieht sich auf  $\text{pH} = 8,1$  (DIN ISO 13536). Internationale Klassifikationen (FAO-UNESCO, US-Soil-Taxonomy) bestimmen die potentielle Kationenaustauschkapazität bei  $\text{pH} = 7$ .

Die effektive Kationenaustauschkapazität bezeichnet die Anzahl der tatsächlichen freien Kationenbindungsplätze je nach entsprechendem  $\text{pH}$ -Wert des Bodens (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Die effektive Kationenaustauschkapazität wird über die Konzentrationen der durch Ammoniumionen verdrängten Kationenladungen und Wasserstoffionen ermittelt. Diese Vorstellungen von den Wechselwirkungen zwischen Festphase und Porenlösung lassen sich nicht auf die Vorgänge im Grundwasserleiter übertragen.

#### 2.4.2 Adsorption an oxidischen Oberflächen als Oberflächenkomplexbildung

Die Adsorption an der mineralischen Phase der Gesteinsmatrix wird durch Oberflächenkomplexe auf einer zweidimensionalen Polyelektrolytoberfläche nach DZOMBAK & MOREL (1990) beschrieben. Die Grenzflächen hydroxidischer Festphasen sind durch Adsorption von Wassermolekülen aus der Porenlösung hydratisiert und bilden zusammen eine *reaktive Oberfläche* mit spezifischen Bindungsplätzen (Koordinationsplätze) aus. In Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ -Wert der Lösung dissoziieren diese oder werden protoniert (Oberflächenacidität). Die verschiedenen Oberflächengruppen bilden darüber hinaus mit Lösungsbestandteile definierte Oberflächenkomplexe (Abb. 2.4-1). Darüber erklären sich deren Adsorptionsisothermen.

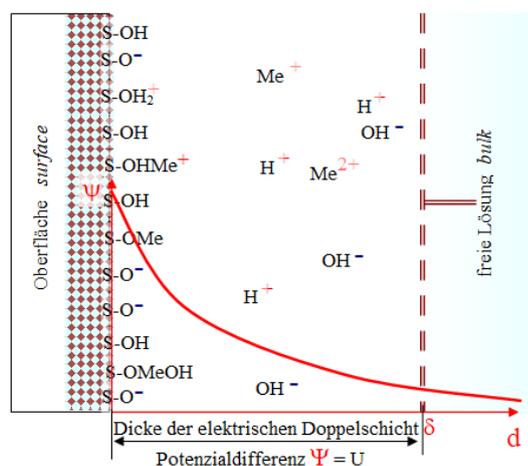


Abb. 2.4-1: Diffuse layer - Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator aber diffuse Ladungsverteilung.

Auf der Oberfläche (surface) sind die Oberflächenplätze (Oberflächenspecies) der Festphase angeordnet, die auf die massebezogen als  $c_{\text{ads}}$  angegeben werden. Bezüglich der Porenlösung erscheinen sie als Konzentration  $c_{\text{surf}}$  (Tab. 2.4-1). Dabei bezeichnet  $z$  das Phasenverhältnis nach Gl.(2.1-10) im Unterschied zur Ladungszahl  $z_{e,i}$ , für das Ion  $i$ .

Tab. 2.4-1: Definitionen der Oberflächenparameter nach PARKHURST &amp; APPELO (2006).

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
$c_{ads}$	Oberflächenplätze der Festphase	mol/kg	z. B. KAK	
$O_{sp(ads)}$	spezifische Adsorptionsoberfläche	m <sup>2</sup> /g	z. B. BET	
sites	Bindungsplatzdichte <i>site density</i>	1/nm <sup>2</sup>	$sites = \frac{c_{ads} \cdot N_0}{O_{sp}}$	(2.4-1)
$c_{surf,i}$	Oberflächenspecies i	mol/L	$c_{surf,i} = \frac{c_{ads,i}}{z}$	(2.4-2)
$\Delta c_e$	Ladungsbilanz	mol/kg	$\Delta c_e = \sum_i z_{ei} \cdot c_{ads,i}$	(2.4-3)
$\delta$	Elektrische Doppelschicht	m	Standard: 10 <sup>-8</sup> m	
$\Psi_s$	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbilanz	V	$\Psi_s = F \cdot \frac{\Delta c_e \cdot \delta}{O_{sp} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}$	(2.4-4)
F	Faradaykonstante	J/(V·mol)	96493,5	
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante für Vakuum	As/(Vm)	8,854·10 <sup>-12</sup>	
$\epsilon$	relative Dielektrizitätskonstante für Wasser (25 °C)	1	78,54	

Die geladenen Oberflächengruppen führen zur elektrostatischen Aufladung der Oberfläche  $\Psi_s$ . Das Modell auch im geochemischen Modell PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2006) verwendete Zweischichtmodell nach DZOMBAK & MOREL (1990) betrachtet die Flächen zwischen fester und flüssiger Phase als Plattenkondensator. Die Überschussladung an der Feststoff-Oberfläche wird durch eine Anzahl der Oberflächenladung entsprechende Menge an Gegenladungen aus der flüssigen Phase ausgeglichen (*diffuse layer*). Die einzelnen diskreten Ladungen werden idealisiert als flächenhafte Ladungsverteilung angenommen.

Die Potenzialdifferenz zur freien Lösung wirkt auf die Komplexbildungsgleichgewichte nach Gl.(2.4-5) zurück.

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F \cdot \Psi_s}{RT}\right) \quad (2.4-5)$$

Zur Kalkulation von Oberflächenreaktionen nach dem Programm PHREEQC (ab PARKHURST & APPELO 1999) werden folgende auf 1 kg Sorbensmaterial bezogene Angaben benötigt:

1. Konzentration der Oberflächenplätze auf der Festphase  $c_{ads}$  [mol/kg]
2. spezifische Adsorptionsoberfläche  $O_{sp(ads)}$  [m<sup>2</sup>/g]
3. Definitionen der Oberflächenreaktionen mit ihren thermodynamischen Konstanten
4. Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht  $\delta$

Die Ladung der Oberfläche bestimmen 1 bis 3. Die Kapazität der elektrischen Doppelschicht definiert dabei 4. Die Oberflächenplätze auf der Festphase  $c_{ads}$  und die spezifische Oberfläche  $O_{sp}$  des Adsorbens legen die thermodynamischen Randbedingungen soweit fest, dass der Standardwert für die Schichtdicke  $\delta = 10^{-8}$  m nicht zusätzlich variiert werden muss.

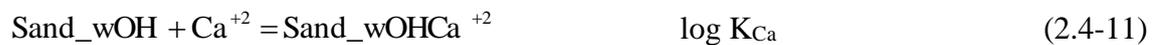
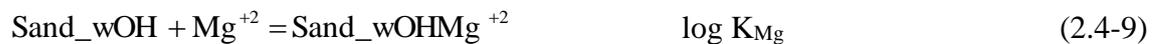
### 2.4.3 Feststoffmatrix der Lockergesteinsgrundwasserleiter

Das auf dieser Basis bereits von KOCH et al. (2006) konzipierte *Sandmodell* wurde von SCHÖPKE et al. (2011) weiterentwickelt. An der Kornoberfläche werden die Adsorptionsplätze *Sand\_wOH* definiert. Gegenwärtig können sie nicht noch weiter differenziert werden. Somit werden die Quarzoberfläche, Alumosilikate (Feldspäte und Schichtsilikate = Tonminerale) nur durch einen Oberflächenkomplexbildner beschrieben. Daraus resultieren auch standortspezifische Unterschiede in der Parametrisierung.

Die postulierten Oberflächenkomplexe orientieren sich an denen für die Eisenhydroxidoberfläche. Gl.(2.4-6) und Gl.(2.4-7) beschreiben die Oberflächenacidität der Gesteinsmatrixoberfläche analog der Beschreibung von amorphem Eisenhydroxid im PHREEQC Datensatz wateq4f).



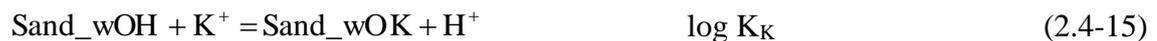
Für Adsorption von zweiwertigen Kationen an der Gesteinsmatrix werden die Reaktionen Gl.(2.4-8) bis Gl.(2.4-12) postuliert:



Allgemein gilt für das Adsorptionsgleichgewicht der meisten zweiwertigen Kationen Gl.(2.4-13):

$$K_{\text{Me}} = \frac{c_{\text{wOHMe}}}{c_{\text{wOH}} \cdot c_{\text{Me}}} \quad \log K_{\text{Me}} \quad (2.4-13)$$

Für den Neutralaustausch von einwertigen Kationen wird übertragen:



Allgemein gilt für das Ionenaustauschgleichgewicht einwertiger Kationen:

$$K_{Mx} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H+}}{c_{wOH} \cdot c_{Mx}} \quad (2.4-18)$$

Adsorption von Anionen an die protonierte Oberfläche



Im schwach sauren, kaum hydrogencarbonatgepufferten Bereich ( $\text{pH} = 4,3 \pm 0,5$ ) bestimmt die Kieselsäureoberfläche (Feststoffmatrix) die Pufferung. Wasserstoffionen werden wie alle anderen Kationen behandelt. Die Protonierung nach Gl.(2.4-6) lässt sich mit dem ersten Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure Gl.(2.4-22) zu Gl.(2.4-23) kombinieren. Das Wasserstoffion  $\text{H}^+$  geht als indirektes Kation entsprechend Reaktion Gl.(2.4-23) in die Bilanz der Oberflächenplätze mit ein. Für die Kieselsäureoberfläche gilt dann annähernd  $\log K \approx -0,9$ . Diese Gleichgewichtskonstante lässt sich nicht über empirischen Daten präzisieren.



Das Wasserstoffion  $\text{H}^+$  verhält sich im schwach Sauren als indirektes Kation, weil es an die Oberflächenprotonierung gekoppelt ist und deren Veränderung nur über die der Säurekapazität ( $K_{S4,3}$ ) nach Gl.(2.4-24) detektiert werden kann.



#### 2.4.4 Beziehungen zwischen Kationenbelag und Oberflächenkomplexbildung

Die der Kationenaustauschkapazität zugrunde liegenden Vorstellungen sind nicht mit dem Sandmodell kompatibel. Während beim Ionenaustausch die Ladungszahl der Kationen berücksichtigt wird, ist die Adsorption mehrwertiger Kationen im Sandmodell als Bildung einwertiger Komplexe entsprechend Gl.(2.4-8) bis Gl.(2.4-12) definiert. Bei der Übertragung von Kationenaustauschkapazitätsuntersuchungen auf das Sandmodell sind die unterschiedlich definierten Adsorptionsgleichgewichte wie folgt zu berücksichtigen:

- Konkurrierende Sorption zwischen Me1 und Me2:

$$\frac{K_{\text{Me}2}}{K_{\text{Me}1}} = \frac{c_{wOH\text{Me}2}}{c_{wOH}} \cdot \frac{c_{\text{Me}1}}{c_{wOH\text{Me}1}} = \frac{c_{wOH\text{Me}2}}{c_{wOH\text{Me}1}} \cdot \frac{c_{\text{Me}1}}{c_{\text{Me}2}} \quad (2.4-25)$$

oder logarithmiert

$$\Delta \log K_{\text{Me}2/\text{Me}1} = \log \left( \frac{K_{\text{Me}2}}{K_{\text{Me}1}} \right) = \log \left( \frac{c_{wOH\text{Me}2}}{c_{wOH\text{Me}1}} \right) + \log \left( \frac{c_{\text{Me}1}}{c_{\text{Me}2}} \right) \quad (2.4-26)$$

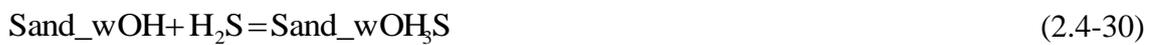
- In Beziehung zu den zweiwertigen Kationen gilt dann:

$$\frac{K_{Mx}}{K_{Me}} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H+}}{c_{wOH} \cdot c_{Mx}} \cdot \frac{c_{wOH} \cdot c_{Me}}{c_{wOHMe}} = \frac{c_{wOHMx} \cdot c_{H+}}{c_{wOHMe}} \cdot \frac{c_{Me}}{c_{Mx}} \quad (2.4-27)$$

oder logarithmiert

$$\Delta \log K_{Mx/Me} = \log \left( \frac{K_{Mx}}{K_{Me}} \right) = \log \left( \frac{c_{wOHMx}}{c_{wOHMe}} \right) - \text{pH} + \log \left( \frac{c_{Me}}{c_{Mx}} \right) \quad (2.4-28)$$

- Adsorption von Anionen an die neutrale Oberfläche



Über das Phasenverhältnis  $z$  lässt sich das Erkundungsergebnis *Kationenaustauschkapazität KAK* auf die Konzentration der Oberflächengruppen (bezüglich der Wasserphase) des Modellsystems nach Gl.(2.1-10) übertragen, wie auch die Konzentrationen der austauschbaren Kationen.

$$c_{\text{Sand\_wOH}} = \text{KAK}_{\text{pot}} \cdot z \quad (2.4-31)$$

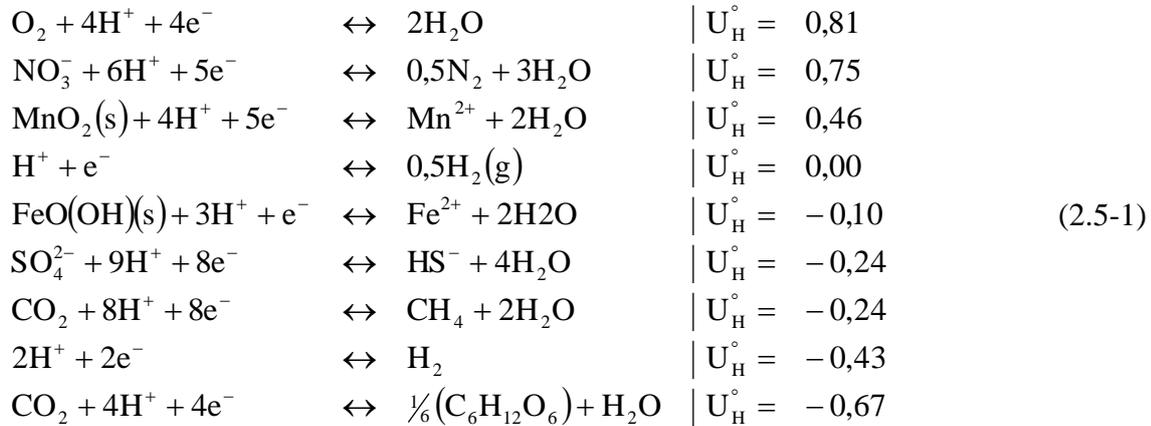
Der Vergleich gemessener Kationenbeläge mit dem weitgehend optimierten Modell zeigt, dass umfangreiche Analysen der Kationenbeläge zur Kalibrierung der Modelladsorptionsoberfläche wenig zielführend sind (Abb. 6.3-5)

## 2.5 Reaktionsmodell *Mikrobielle Sulfatreduktion*

### 2.5.1 Prozessgrundlagen

Der Stoffwechsel (Metabolismus) wird gewöhnlich in den Baustoffwechsel (Anabolismus) und den Abbau von Stoffen (Katabolismus) unterteilt. Beide werden in bioenergetischen Modellen stöchiometrisch durch die Wachstumsausbeute verbunden. Diese beschreibt den Anteil des verbrauchten wachstumslimitierenden Substrats der in zelluläre Biomasse umgewandelt wird. Über den Katabolismus wird u. a. die Energie für alle weiteren Stoffwechselfvorgänge in Form von ATP gewonnen. Deren Bildung aus ADP muss durch die katabolische Reaktion abgesichert werden. Bei der heterotrophen Energiegewinnung wird gewöhnlich ein organisches Substrat (C-Quelle) zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Den höchsten Energiegewinn erzielt dabei Sauerstoff als Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor). Mit abnehmendem Energiegewinn folgen darauf Nitrat, Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), Eisenoxidhydrate und schließlich Sulfat. KÜMMEL & PAPP (1990) stellten die einzelnen Teilreaktionen in die Spannungsreihe Gl.(2.5-1), worin die jeweils elektropositivere Reaktion als Oxidationsmittel (links nach rechts) und die darunter stehende Reaktion als Reduktionsmittel

(rechts nach links) fungiert. Der Standardenergiegewinn pro ausgetauschtes Elektron folgt aus der Standardspannungsdifferenz zwischen beiden Teilreaktionen. Zwischen dem aeroben und dem anaeroben Milieu treten auch die in Abb. 2.3-3 genannten Mineralphasen in stabilen Existenzbereichen auf.



Bei der mikrobiologischen Sulfatreduktion dient Sulfat den Mikroorganismen als Elektronenakzeptor, während niedermolekulare organische Stoffe oder Wasserstoff die Elektronendonatoren darstellen. Die autotrophen Sulfatreduzierer nutzen dagegen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Höhermolekulare oder nicht direkt verwertbare organische Stoffe werden über verschiedene mikrobielle Reaktionswege in die für die Sulfatreduktion verwertbaren niedermolekularen Ausgangsstoffe umgesetzt. Dabei kann auch, z. B. aus Acetat, biochemisch gebildeter Wasserstoff als Zwischenprodukt für eine autotrophe Sulfatreduktion auftreten. Der (sehr niedrige) Wasserstoffpartialdruck charakterisiert dann das Redoxpotential.

Das für die jeweilige Kombination von Redoxreaktionen typische Redoxpotential ist nach Gl.(2.5-1) von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Der pH-Einfluss wird über die Definition des  $r\text{H}_2$ -Wertes Gl.(2.5-2) kompensiert. Über diesen lassen sich die Redoxbereiche, in denen biochemische Reaktionen ablaufen können abgrenzen.

$$r\text{H}_2 = \frac{E_{\text{H}}}{0,029 \text{ V}} + 2\text{pH} = 2\text{pE} + 2\text{pH} \quad (2.5-2)$$

Für die Desulfurikation (*Desulfovibrio*) geben KÖHLER & VÖLSGEN (1998) den Bereich

- o  $r\text{H}_2 = 6 - 20$  an,

während die Reduktion von Eisen(III)hydroxid und Mangandioxid (*Pseudomonas*, *Alteromonas*) bereits im Bereich

- o  $r\text{H}_2 = 15 - 25$

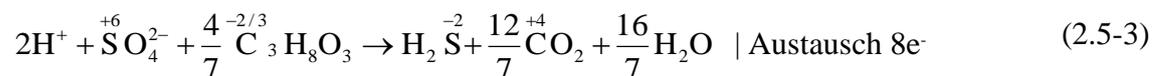
abläuft. Einen tieferen Einblick in die komplexen Abläufe bei der mikrobiologischen Sulfatreduktion geben RICKARD & LUTHER (2007) und BURTON et al. (2011).

## 2.5.2 Stöchiometrien und Nährstoffbedarf

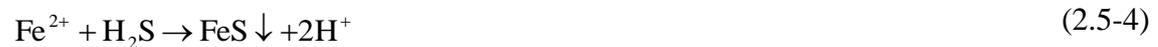
### 2.5.2.1 Einzelne Reaktionsstöchiometrien

Für die Betrachtung der Sulfatreduktion als Verfahren genügt zunächst die Betrachtung der Bruttoumsatzgleichungen. Die Sulfatreduktion kann zwischen dem Thiosulfat und dem Sulfidion enden, was das Verhältnis zwischen DOC-Umsatz und der Abnahme der Sulfatkonzentration, der Stöchiometrie, bestimmt. Bei der Umsetzung von Sulfat zu Sulfid werden jeweils 8 Elektronen ausgetauscht. In Gl.(2.5-3) sind dazu die Oxidationszahlen des Schwefels und Kohlenstoffs mit angegeben.

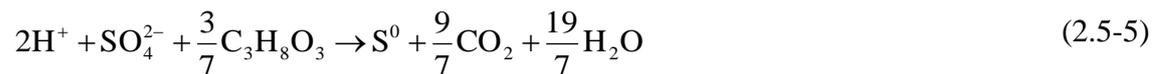
➤ Reaktionsgleichung bis zum **Sulfidschwefel** mit Glycerinsubstrat:



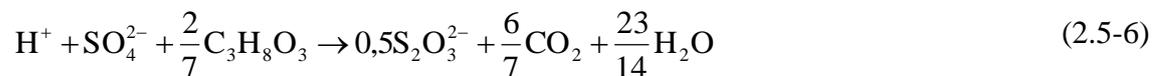
und der Folge:



➤ Reaktionsgleichung nur bis zum **Schwefel** mit Glycerinsubstrat:



➤ Reaktionsgleichung nur bis zum **Thiosulfat** mit Glycerinsubstrat:



Die aus den Reaktionsgleichungen abgeleiteten Stöchiometrien sind in Tab. 2.5-1 zusammengestellt.

Tab. 2.5-1: Stöchiometrien für die Endprodukte der Sulfatreduktion

Endprodukt	Gl.	$\Delta_{\text{RNP}}$	$\Delta_{\text{DOC}}/\Delta_{\text{SO}_4}$
		1	1, mol/mol
Sulfidschwefel $\text{S}^{2-}, \text{H}_2\text{S}$	(2.5-3)	2	1,714
Schwefel $\text{S}^0$	(2.5-5)	2	1,286
Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	(2.5-6)	1	0,857

Aus den Reaktionsgleichungen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Stoffumsätze über die Stöchiometriefaktoren  $v_X$  abgeleitet. Der Umsatz in Biomasse koppelt direkt die Rate des Substratverbrauchs ( $r_s$ ) an die Biomasseproduktionsrate Gl.(2.5-7) und wird als Ertragsfaktor  $Y$  bezeichnet.

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \frac{-1}{Y} \cdot \frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} \quad (2.5-7)$$

oder

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \frac{v_{\text{Su}}}{v_{\text{Bio}}} \cdot \frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} \quad (2.5-8)$$

Der unter Biochemikern gebräuchliche Ertragsfaktor eignet sich nicht zur Formulierung von Stöchiometriematrizes und wird deshalb über Gl.(2.5-9) substituiert.

$$Y = \frac{V_{\text{Bio}}}{V_{\text{Su}}} \quad (2.5-9)$$

Daraus folgt die angewandte Reaktionsgleichung Gl.(2.5-10) für Glycerinsubstrat. Die Biomassebildung (*Biomass*) wurde von den Versuchen am Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011) übernommen und kann nur über geeignete Laborversuche präzisiert/korrigiert werden. Bei der Reaktion bis zum Thiosulfat oder Schwefel wird weniger Energie gewonnen und damit auch weniger Biomasse gebildet. Die daraus folgende Stöchiometrie ist nicht bekannt.



In biochemischen Behandlungs- und Sanierungsverfahren, z. B. im Umfeld von Altlasten, werden die Nährstoffe N und P reichlich zugegeben, um Mangelsituationen zu vermeiden. Meist können dort erhöhte Nährstoff- und Restsubstratkonzentrationen nach erfolgreicher Sanierung toleriert werden. Bei der Grundwassersanierung kann dagegen unter Beachtung der Eutrophierungsvermeidung (ok2) höchstens der sich aus der Reaktionsstöchiometrie ergebende notwendige Bedarf ergänzt werden.

Die gebildete bakterielle Biomasse wird als an die Bodenmatrix fixiert betrachtet und deshalb wie eine schwerlösliche Mineralphase behandelt, die aus dem Reaktionsprodukt *Biomass* im stöchiometrischen Verhältnis mit Substrat und den Nährstoffkomponenten  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kondensiert. Die in den Vorarbeiten bewährte Biomassedefinition entsprechend der Reaktionsgleichung Gl.(2.5-11) wurde von SCHÖPKE et al. (2011) übernommen.

$$\text{Biomass} + 0,3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 0,008 \text{Substrat} + 0,33 = \text{Biomass} + 0,3 \text{Arm} + 0,008 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 0,008 \text{H}^+ + 0,33 \text{Substrat} \quad \log_k = -30 \quad (2.5-11)$$

Die bereits bei der Modellanpassung von SCHÖPKE et al. (2011) festgelegte niedrige Gleichgewichtskonstante sorgt dafür, dass praktisch kein freies *Biomass* vorliegt und damit die Biomassebildung direkt an die Sulfatreduktion gekoppelt ist. Daraus leiten sich die Bruttostöchiometrien (Tab. 2.5-2) ab. Neben der Stöchiometrie bezüglich des Sulfatumsatzes (Spalte 3) wird deren entsprechende Masseänderung auf den molaren Sulfatumsatz (Spalte 4) bezogen und bezüglich der Sulfatmasseänderung angegeben (Spalte 5). Die Masseangaben folgen aus den Molmassen (Spalte 2). Der *Biomasse* wird dabei die Mol(trocken)masse von 360 g/mol zugeschrieben.

Der Substratverbrauch setzt sich aus dem Umsatz nach Gl.(2.5-3) und einem geringen Anteil für die Biomassebildung nach Gl.(2.5-11) zusammen. 1 g Sulfatumsatz können 0,33 g Sulfidschwefel nach Gl.(2.5-4) freisetzen und damit maximal 0,58 g Eisen binden. Dabei werden 0,56 mg/L Glycerinsubstrat (0,22 mg/L DOC) verbraucht. Bei einem maximalen Sulfatumsatz von 10 mmol/L (960 mg/L) werden 1,9 mg/L Ammoniumstickstoff und 0,1 mg/L Phosphor in Biomasse gebunden.

Tab. 2.5-2: Stöchiometriefaktoren der Gesamtreaktion

Komponente	M	Stöchiometrie	Masseumsatz	bzgl. Sulfat
	g/mol	1, mol/mol	g/mol SO4	g/gSO4
SO <sub>4</sub>	96	-1	-96	1
Substrat	92	-0,57	-52,6	-0,55
DOC	12	-1,71	-20,6	-0,21
Fe	56	-1	-56	-0,58
H <sub>2</sub> S	32	1	32	0,33
Bindung in Biomasse				
Biomasse	360	0,0457	16,5	0,17
NH <sub>4</sub> -N	14	0,0137	0,19	0,00200
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	31	0,00037	0,01	0,00012
Substrat	92	0,015	1,39	0,01446
DOC	12	0,045	0,54	0,00566
Gesamtumsatz				
Substrat	92	-0,59	-54,0	-0,56
DOC	12	-1,76	-21,1	-0,22

## 2.5.2.2 Substratbedarfsberechnung für Reaktoren

Der Substratbedarf  $c_{\text{Substrat}}$  zuzüglich möglicher Nebenreaktionen aus den angestrebten Konzentrationsänderungen ergibt sich einzeln:

- o Sauerstoffzehrung  $v_{\text{O}_2} \cdot \Delta c_{\text{O}_2}$ ,
- o Eisen(III)reduktion und Fällung  $v_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}^{2+}}$ ,
- o Eisen(II)fällung  $v_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}^{3+}}$  und
- o Schwefelwasserstoffbildung  $v_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \Delta c_{\text{H}_2\text{S}}$

Der Substratbedarf wird über Gl.(2.5-12) mit den Stöchiometrikoeffizienten (Tab. 2.5-3) zusammengefasst.

$$c_{\text{Substrat}} = v_{\text{O}_2} \cdot \Delta c_{\text{O}_2} + v_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}^{3+}} + v_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \Delta c_{\text{Fe}^{2+}} + v_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \Delta c_{\text{H}_2\text{S}} \quad (2.5-12)$$

Tab. 2.5-3: Stöchiometrikoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktoren für die Angabe als BSB

Substrat		Faktor in BSB	M	Stöchiometrikoeffizienten			
		mol/mol	g/mol	$v_{\text{O}_2}$	$v_{\text{Fe}^{3+}}$	$v_{\text{Fe}^{2+}}$	$v_{\text{H}_2\text{S}}$
Kohlehydrat	{CH <sub>2</sub> O}	1,00	30	1,00	2,25	2,00	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	1,50	32	0,67	1,50	1,33	1,66
<b>Glycerin</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>3,50</b>	<b>92</b>	<b>3,5</b>	<b>0,64</b>	<b>0,57</b>	<b>0,71</b>
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3,00	46	3,00	0,75	0,67	
Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	2,00	60	2,00	1,13	1,00	
BSB (theoretisch)	O <sub>2</sub>		32	1	2,25	2	

Die Umrechnung in Biochemischen Sauerstoffbedarf BSB ermöglicht die Berechnung der Dosis von Substratgemischen undefinierter Zusammensetzung. Wenn die Eisenkonzentration kleiner ist als die gewünschte Erhöhung des Neutralisationspotenzials, lässt sich unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung kaum vermeiden.

### 2.5.3 Sulfatreduktionskinetik

Die Konzentrationsabhängigkeit der Sulfatreduktionskinetik wird über Produkte von Monod-Ansätzen beschrieben. Die Wachstumsreaktion ( $\mu$ ) und der Zerfall ( $b$ ) sind dabei Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Bakterienkonzentration. Die Substrat-, Produkt- und Inhibitorkonzentrationen bilden weitere Terme. Die Reaktionskinetik für den Substratumsatz beschreibt Gl.(2.5-13):

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot c_{\text{Biomasse}} \cdot f(\text{Temp}) \cdot f(\text{pH}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) \cdot f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) \cdot f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) \quad (2.5-13)$$

mit den Funktionen nach (SCHÖPKE 2007) und den in Pkt. 6.4.1 angewendeten Konstanten.

Tab. 2.5-4: Terme der Gl.(2.5-13) und deren in Pkt. 6.4.1 optimierte Werte.

Term	Einflussparameter	Einheit	optimiert	Gl.
$f(\text{Temp}) = e^{-\frac{E_A}{RT}}$	Temperatur	$E_A$ kJ/mol	23	(2.5-14)
$f_{\text{pH}}(c_{\text{H}^+}) = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{pH-u}} + 10^{-\text{pH}}}$	H+ essentiell	$\log K_{\text{pHu}}$	4,20	(2.5-15)
$f_{\text{pH-I}}(c_{\text{H}^+}) = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{\text{pH-I}} + 10^{-\text{pH}}}$	Inhibition H+	$\log K_{\text{pH-I}}$	8,50	(2.5-16)
$f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) = \frac{c_{\text{Sub}}}{K_{\text{Sub}} + c_{\text{Su}}}$	Substrat	$K_{\text{Sub}}$	1,5	(2.5-17)
$f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) = \frac{c_{\text{SO}_4}}{K_{\text{SO}_4} + c_{\text{SO}_4}}$	Sulfat	$K_{\text{SO}_4}$	0,1	(2.5-18)
$f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) = \frac{c_{\text{Amm}}}{K_{\text{Amm}} + c_{\text{Amm}}}$	Ammonium	$K_{\text{Amm}}$	0,005	(2.5-19)
$f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) = \frac{c_{\text{P}}}{K_{\text{P}} + c_{\text{P}}}$	Phosphat	$K_{\text{P}}$	0,0002	(2.5-20)
$f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) = \frac{K_{\text{IH}_2\text{S}}}{K_{\text{IH}_2\text{S}} + c_{\text{H}_2\text{S}}}$	Inhibitions	$K_{\text{IH}_2\text{S}}$ mmol/L $\text{H}_2\text{S}$	4	(2.5-21)

Die in Gl.(2.5-17) und Gl.(2.5-18) angegebenen Konstanten wurden aus der Literatur (SCHÖPKE 2007) und Ergebnissen von PREUß (2004) zusammengestellt. Der Temperaturterm Gl.(2.5-14) diente dabei zur Übertragung von Literaturdaten, die meistens im Temperaturbereich 20 - 35 °C ermittelt worden sind. Als (competitiver) Inhibitor ( $f_{\text{I}}$ ) nach Gl.(2.5-21) kommt z. B. Schwefelwasserstoff in Frage.

Die für die Simulation der sulfatreduzierenden Prozesse bis zum Skadodamm eingesetzte symmetrische pH-Funktion Gl.(2.5-22) (SCHÖPKE et al. 2011) wird durch das Produkt eines essentiellen Gl.(2.5-15) und eines inhibierenden Term Gl.(2.5-16) ersetzt.

$$f(\text{pH}) = 2 \cdot \left( \frac{4(\text{pH}-\text{pH}_o)(\text{pH}-\text{pH}_u)-1}{(\text{pH}_o-\text{pH}_u)^2} - 1 \right) \quad \text{bisheriger pH-Term} \quad \text{pH}_u = 4,2; \text{pH}_o = 6,5 \quad (2.5-22)$$

Die resultierende pH-Funktion beschreibt ein variables Optimum. Mit dem Faktor 1,025 multipliziert stimmt diese gut mit Gl.(2.5-22) überein (Abb. 2.5-1).

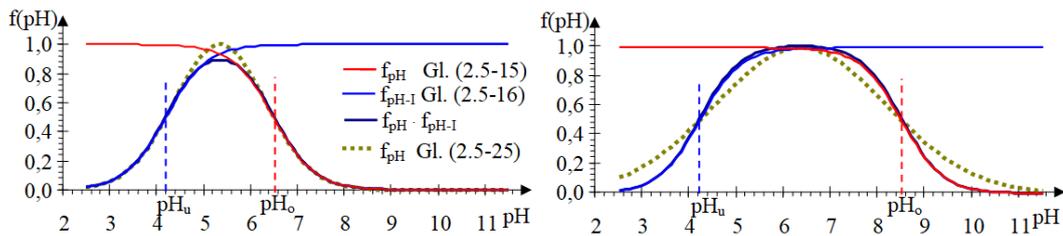


Abb. 2.5-1: Vergleich der bisherigen pH-Funktionen Gl.(2.5-25) mit der Neuformulierung über Gl. (2.5-15) und Gl.(2.2-16) für die angewandten Parameter (links) und einer auf  $\text{pH}_o = 8,5$  angehobenen essentiellen Schwelle.

Die Hemmung durch Wasserstoffionen ( $\text{pH}_u$ ) kann relativ unabhängig von der essentiellen Schwelle verschoben werden. Mit Verschiebung der essentiellen Schwelle ( $\text{pH}_o$ ) ändert Gl.(2.5-22) auch das Verhalten bei niedrigen pH-Werten (Abb. 2.5-1 rechts). Damit wirken sich beide pH-Schwellwerte unabhängig voneinander aus, was bei deren Anpassung von Vorteil ist.

Eine Mindestbiomasse, z. B. als Ruhestadien der Sulfatreduzierer, liegt im Grundwasserleiter immer vor. Dieser Anfangswert  $c_{\text{Biomasse}0}$  darf bei den Berechnungen nicht unterschritten werden. Dementsprechend beschreibt Gl.(2.5-23) die Bakterienlyse.

$$\frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} = -b \cdot f(\text{Temp}) \cdot (c_{\text{Biomasse}} - c_{\text{Biomasse}0}) \quad (2.5-23)$$

Im Modell wird zunächst nicht die als Mineral definierte *Biomasse*, sondern die mit ihr im Gleichgewicht Gl.(2.5-11) stehende gelöste Species *Biomass* als Zwischenprodukt abgebaut. *Biomass* wird unter Freisetzung von Nährstoffen aus der Mineralphase *Biomasse* nachgeliefert, weshalb Gl.(2.5-23) seine Gültigkeit behält.

Die Wachstums- ( $\mu_0$ ) und der Zerfallskonstante ( $b$ ), sowie die initiale Biomassekonzentration werden über Modellrechnungen in Pkt. 6.4 angepasst.

Alternativ dazu leiteten SMEATON, & VAN CAPELLEN (2018) die Reaktionsgeschwindigkeit thermodynamisch aus der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G_{\text{cat}}$  des (katabolischen) Substratumsatzes und  $\Delta G_{\text{ATP}}$  der ATP-Gewinnung nach Gl.(2.5-24) ab.

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot f(\text{Milieu}) \cdot \left( 1 - \exp\left( \frac{\Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}}}{\chi \cdot RT} \right) \right) \cdot c_{\text{Biomasse}} \quad (2.5-24)$$

$n$  = Anzahl der für den Formelumsatz erforderlichen ATP Moleküle.

$\chi$  = durchschnittliche Stöchiometrie der ATP-Bildung.

Mit der Bedingung Gl.(2.5-25).

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}} &< 0 & r > 0 \\ \Delta G_{\text{cat}} + n \cdot \Delta G_{\text{ATP}} &> 0 & r = 0 \end{aligned} \quad (2.5-25)$$

SMEATON, & VAN CAPELLEN (2018) wendeten Gl.(2.5-24) auf unterschiedliche biochemische Reaktionen an und fanden Relationen unter ihnen. JOHANNESSEN et al. (2019) wendeten diese auf die Eisen- und Sulfatreduktion in einem arsenkontaminierten Grundwasserleiter an. Diese substratflexible Herangehensweise sollte bei der Weiterentwicklung biochemischer Untergrundverfahren unbedingt beachtet werden.

## 2.6 Organische Stoffe - Substrat und organischer Hintergrund

### 2.6.1 Summarische Beschreibung nach Umwelt- und Aufbereitungsverhalten

Die Erfolgskriterien ok3 bis ok6 (Pkt. 1.1.4) beziehen sich auf gelöste organische Stoffe und deren Wirkung. Neben deren summarischer Erfassung als Konzentration des gelösten Kohlenstoffs, deren Sauerstoffzehrungspotenziale als BSB<sub>t</sub> oder CSB oder Absorptionsverhaltens von elektromagnetischer Strahlung (SAK<sub>λ</sub>, E<sub>λ</sub>) lassen sie sich auch bezüglich ihres Umwelt- und Aufbereitungsverhaltens klassifizieren.

Bezüglich ihres Umweltverhaltens unterscheidet man in konservative-, persistente- und refraktäre organische Stoffe:

- konservative Stoffe sind keinen Stoffwandlungs- und Austauschprozessen unterworfen
- persistente Stoffe sind keinen biochemischen Prozessen unterworfen
- refraktäre organische Stoffe: Als refraktär werden solche organischen Stoffe bezeichnet, deren Umwandlungs- oder Abbaugeschwindigkeit im Ökosystem relativ gering ist und daher in einem gegebenen System eine entsprechend große Verweil- oder Lebensdauer haben, wie z. B. die Huminstoffe.

Bezüglich des Wasseraufbereitungsverhaltens über Grundwasseranreicherung nutzt man auch eine modifizierte Kategorisierung in:

- Biologisch abbaubare Stoffe
- Wasserwerksrelevante Stoffe WWR, die biologisch resistent sind und sich dadurch der Entfernung über Grundwasseranreicherung oder Langsamfiltration entziehen.
- Trinkwasserrelevante Stoffe TWR, die sich auch über Aktivkohlebehandlung entfernen lassen.

Zur Detektion der unterschiedlichen organischen Stoffe können neben DOC, CSB, SAK<sub>254</sub>, UV/VIS-Spektrum, AOX auch LC-OCD-Chromatogramme und weitere spezifische Methoden eingesetzt werden und den Erfolgskriterien pauschal zugeordnet werden (Tab. 2.6-1).

Tab. 2.6-1: Gelöster organischer Stoffkomplex und Behandlungskriterien

	sauerstoffzehrend	WWR	TWR
DOC: biologisch abbaubar	als BSB <sub>∞</sub>	-	-
DOC: persistent	-	Summe als Rest-DOC, CSB .... darunter toxische und bioakkumulierbare	
DOC: refraktär	-		
anorganisch	Fe(II), Mn, H <sub>2</sub> S, ...	H <sub>2</sub> S, ...	
Kriterium	ok3	ok5, ok6	

Da bei der Untergrundbehandlung nur geprüfte Zehrstoffe in einen nicht anthropogen vorbelasteten Grundwasserstrom eingetragen werden, kann auf das Aktivkohleverhalten (TWR) verzichtet werden. Zur vereinfachten Ermittlung der Wasserwerksrelevanz wurde ein Langzeitzehrungsversuch konzipiert (Pkt. 3.2.2).

## 2.6.2 Organische Grundbelastung - Natural Organic Matter NOM

Der organische Stoffkomplex des zuströmenden Grundwassers besteht ausschließlich aus natural organic matter NOM und dem zugegebenen bioverfügbaren Substrat, nebst Metaboliten, die im Messwert DOC, einschließlich der meist vernachlässigbaren partikulären organischen Fraktion < 0,45 µm zusammengefasst sind. Delokalisierte Elektronen, wie sie in Aromaten, Doppelbindungen und Heteroatomen vorkommen, bestimmen deren Absorptionsspektrum im visuellen und ultravioletten Spektralbereich (UV/VIS-Spektroskopie). Die Molmassenverteilung organischer Stoffgemische lässt sich über Gelchromatographie mit diversen angeschlossenen Detektionsmethoden (LC-OCD: *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*) aufklären.

Die NOM der Grundwässer setzt sich aus refraktären Stoffen des Huminkomplexes und Spuren von mikrobiell gebildeten Extrapolymeren Substanzen EPS zusammen. Deren hydrophober Anteil ist dabei nicht chromatographisch erfassbar (HOC). Die hydrophile, chromatographisch erfassbare Fraktion wird Pseudokomponenten aufgeteilt (Tab. 2.6-2).

Tab. 2.6-2: Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (vereinfacht nach HUBER et al. 2011)

	Bezeichnung	g/mol	Beschreibung
	Säuren	< 350	einbasische Säuren
	Neutralstoffe	< 350	Aminosäuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone
	Building Blocks	350-500	niedermolekulare Huminsäurevorstufen, Polycarboxylsäuren
	Huminstoffe	500-1500	Polycarboxylsäuren und substituierte Phenole
	Biopolymere	> 20000	hochmolekular

Ausgangsstoffe der Humingenese sind Polyphenolverbindungen (u. a. Gerbsäuren) und andere niedermolekulare organische Substanzen, meist aus biochemischen Reaktionsketten. Die vielfältige polyphenolische Grundstruktur mit ungesättigten Bindungen und Heteroatomen ist auch für deren kontinuierliche UV-Spektren und ihre gelbbraune Färbung verantwortlich. Sie sind kaum bioverfügbar und zehren wenig Sauerstoff (BSB). Aus der Vielzahl in natürlichen Wässern vorkommende Stoffe summiert sich der kontinuierlich verlaufende Spektrenverlauf, z.B. auch der Grundwässer am Versuchsstandort (Abb. 2.6-1).

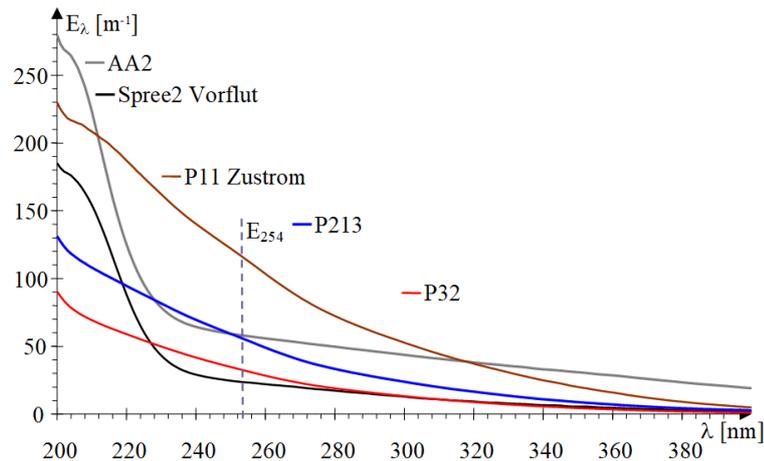


Abb. 2.6-1: UV-VIS-Spektren von unbehandeltem Grundwasser (P11), sulfatreduzierenden Grundwässern (P213, P32) und Oberflächenwasser (AA2, Spree) vom 15.08.2017

Die Spektren von Oberflächenwässern unterscheiden sich im kurzwelligen Bereich ( $\lambda < 240$  nm) von denen der Grundwässer. In diesem Spektralbereich absorbiert u. a. auch Nitrat, das in den untersuchten Grundwässern vollkommen fehlt. Daneben beeinflussen auch Eisen-Huminkomplexe und Sulfidschwefelverbindungen den Spektrenverlauf. Standardmäßig wird der Extinktionskoeffizient bei  $\lambda = 254$  nm als ein Summenparameter für huminartige NOM, auch Spektraler Absorptionskoeffizient 254 (hier  $E_{254}$  sonst  $SAK_{254}$ ) genannt, verwendet.

Der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{254}$  Gl.(2.6-1), meist Aromatizität genannt, beschreibt das summarische Absorptionsvermögen des organischen Stoffkomplexes von UV-Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm.

$$\varepsilon_{254} = \frac{E_{254}}{c_{\text{DOC}}} = \frac{E_{254}}{\text{DOC}} \cdot M_C \quad [\text{m}^2/\text{mol}] \quad (2.6-1)$$

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

Abweichend vom gebräuchlichen Bezug auf 1 mg/L DOC wird die Aromatizität  $\varepsilon_{254}$  hier auf das Mol Kohlenstoff bezogen. Daraus resultiert die für molare Extinktionskoeffizienten gebräuchliche Dimension  $\text{m}^2/\text{mol}$  (Abb. 2.6-2). Die Definition als partielle molare Größe lässt sich auf beliebige Wellenlängen als  $\varepsilon_\lambda$  übertragen. Das ermöglicht es, den Spektrenverläufen weitere Informationen abzugewinnen. Stoffgemische und/oder ihre Fraktionen behandelter Grundwässer werden in Pkt. 5.4.4 nach Einordnung in dieses Schema bewertet.

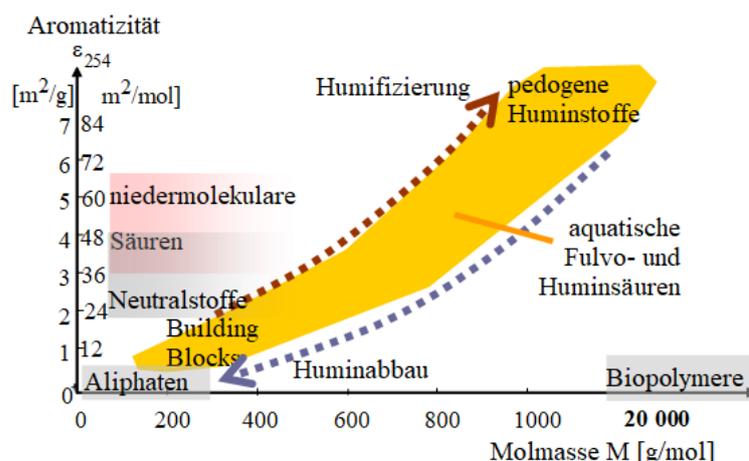


Abb. 2.6-2: Zusammenfassung der organischen Pseudokomponenten (Tab. 2.6-2) mit den Vorgängen im Huminsystem nach HUBER (2003) in der Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse.

### 2.6.3 Stoffliche Interpretation komplexer UV/VIS-Spektren

Die Elektronensysteme vieler organischer Moleküle absorbieren sichtbares und ultraviolettes Licht. Voraussetzung dafür ist, dass die Moleküle leicht anregbare  $\pi$ -Elektronen oder nicht-bindende Elektronenpaare besitzen. Bei der Lichtabsorption werden dann Elektronen aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt ( $\pi - \pi^*$  oder  $n - \pi^*$ -Übergänge, FRIMMEL & KUMKE 1998).

Die Anregung des Elektronenpaars erfolgt bei definierten Energien, die indirekt der absorbierten Wellenlänge proportional ist. Durch Überlagerung mit Schwingungs- und Rotationszuständen verbreitert sich die Absorptionsbande zu einer Gaußverteilung nach der Energie um das Absorptionsmaximum. SCHÖPKE (2007) und analog YAN et al. (2013) formulierten für die Extinktionsverteilung einer Absorptionsbande nach der Wellenlänge  $\lambda$  Gl.(2.6-2).

$$E_{\lambda} = E_{\max} \cdot \exp\left(-\text{diff}^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} - 1\right)^2\right) \quad (2.6-2)$$

mit

$\lambda_{\max}$  = Wellenlänge des Maximums der Absorptionsbande

diff = Bandenbreite (Reziprokwert der Standardabweichung)

Moleküle und Gemische von Molekülen können verschiedene Anregungszustände einnehmen, d. h. das Absorptionsspektrum entsteht aus der Überlagerung aller dieser einzelnen Banden. Für die Bewertung des organischen Stoffkomplexes wurde Anpassungsalgorithmus für die Zerlegung eines gemessenen UV/VIS-Spektrums in so genannte Elementarbanden SCHÖPKE (2007, Abb. 2.6-3) eingesetzt.

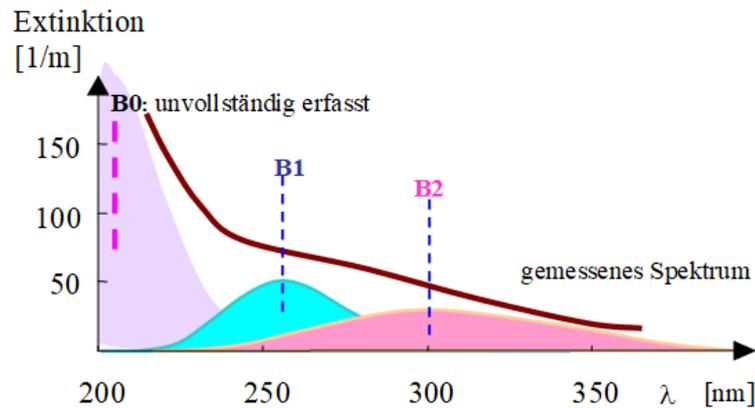


Abb. 2.6-3: Zusammensetzung eines gemessenen Spektrums aus drei berechneten Elementarbanden B0, B1 und B2

Über den Vergleich mit Spektren reiner Stoffe lässt sich in Einzelfällen auch die Zusammensetzung von Stoffgemischen aus deren gemessenen Spektren berechnen. Wegen der Vielfalt vorkommender Spektren ist das jedoch nicht generell möglich. Alternativ ist eine substanzunabhängige Kalibration von Spektren möglich, in dem diese aus berechneten Elementarbanden nach Gl.(2.6-2) zusammengesetzt werden.

Zwischen dem Absorptionsmaximum  $E_{\max}$  und der Konzentration der absorbierenden Gruppen (Chromophore) besteht kein verwertbarer Zusammenhang. Die Fläche unter der Absorptionsbande kann dagegen als Ersatz für die Konzentration dienen. SCHÖPKE (2007) leitete daraus Gl.(2.6-3) mit dem flächenproportionalen Arbeitsparameter  $E_{\text{int}}$  für als *integralen Extinktionskoeffizienten* ab.

$$E_{\text{int}} = \frac{E_{\max}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \left[ \frac{1}{\text{nm} \cdot \text{m}} \right] \quad (2.6-3)$$

Über einen zu bestimmenden molaren Extinktionskoeffizienten erhält man den stofflichen Bezug.

$$\epsilon_{\text{int}} = \frac{\epsilon_{\max}}{\lambda_{\max} \cdot \text{diff}} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{nm} \cdot \text{mol}} \right] \quad (2.6-4)$$

In den meisten Anwendungen genügt bereits die Verwendung von  $E_{\text{int}}$  als Konzentrationsanalogon.

## 2.6.4 Huminstoffe in Natural Organic Matter (NOM)

### 2.6.4.1 Strukturelemente von Huminstoffen

Zahlreiche, vor allem ältere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Zusammensetzung von Huminstofffraktionen und Isolaten. Für diese Untersuchung mussten die Huminstoffe zunächst aus natürlichen Wässern angereichert und fraktioniert werden. Neben deren Elementarzusammensetzungen wurden auch die Anteile bestimmender Strukturelemente und funktioneller Gruppen bestimmt. Darüber hinaus versuchte man Strukturformeln zu entwickeln, aus denen sich deren physikochemisches Verhalten ableiten lässt. BIRKEL (2001) veranschaulichte die Struktur von Fulvosäuren, als aus

sechs über Wasserstoffbrücken verbundene Untereinheiten polysubstituierter Aromaten (Abb. 2.6-4).

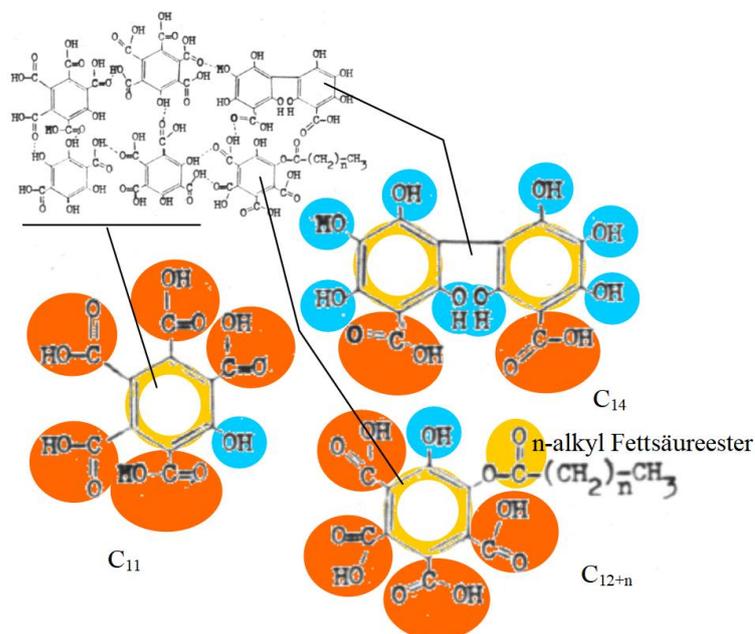


Abb. 2.6-4: Strukturelemente, die über Wasserstoffbrücken verknüpft eine Fulvosäure bilden (nach Recherche von BIRKEL 2001). Die aromatischen  $\pi$ -Elektronen sind durch orange Ringe markiert, sowie aromatische Carboxylgruppen rot und aromatische Hydroxylgruppen blau unterlegt.

Die einzelnen Untereinheiten liegen im Molmassenbereich der gelchromatografisch identifizierten Building Blocs. Die Wasserstoffbrücken reagieren empfindlich auf pH-Wert, Neutralsalzkonzentration und komplexierenden Kationen (Fe, Ca, Mg, Schwermetalle), so dass sich eine variable Molekülgröße ergibt. Zusammen hat das postulierte Assoziat eine Molmasse von  $> 2000$  g/mol. Weitere Bestandteile mit Stickstoff-, Schwefel- und anderen Heteroatomen oder Sacchariden, blieben unberücksichtigt.

Die folgenden Summenformeln, die Humin- und Fulvosäure repräsentieren, wurden als Orientierung aus den Recherchen von BIRKEL (2001), STEINBERG (2002) und ZIEHMANN (1996) extrahiert:

Huminsäuren:  $C_{100} H_{100} O_{48} N_{4,8} S_{0,53} P_{0,08} Cl_{0,02}$  bzw.

$M = 2148$  g/mol  $C_{100} (2Ar-\pi)_{25} (COO-H)_{22} (ArO-H)_{7,9} (RO-H)_{16} (C=O)_{6,1} (OCH_3)_{4,5}$

Fulvosäuren:  $C_{25} H_{35} O_{18} N_1 S_{0,38} S_{0,53} P_{0,024} Cl_{0,006}$  bzw.

$M = 657$  g/mol  $C_{25} (2Ar-\pi)_{6,25} (COO-H)_{5,5} (ArO-H)_2 (RO-H)_{4,0} (C=O)_{1,3} (OCH_3)_{0,5}$

Die Stöchiometrien schwanken in der Größenordnung bis über  $\pm 50$  %. Die angegebenen Molmassen sind nur Präzedenzfälle für die Fraktionen/Pseudokomponenten (Tab. 2.6-2).

### 2.6.4.2 Differenzierte Bewertung organischer Stoffe über DOC und dem Spektralem Absorptionskoeffizienten (SAK = E<sub>254</sub>)

Der gelöste organische Kohlenstoff DOC(Pr) einer Probe lässt sich über die Aromatizitäten unterschiedlicher Fraktionen in zwei Pseudokomponenten (Fraktion 1 und Fraktion 2) zerlegen.

$$\text{DOC(Fraktion 1)} = \frac{(\varepsilon_{\text{Pr}} - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot \text{DOC(Pr)} \quad [\text{mg/L C}] \quad (2.6-5)$$

$$\text{DOC(Fraktion 2)} = \text{DOC(Pr)} - \text{DOC(Fraktion 1)} \quad [\text{mg/L C}] \quad (2.6-6)$$

Von Vorteil ist, dass das hier zugegebene Glycerinsubstrat und dessen Metabolite mit ihrem aliphatischem Charakter praktisch keine elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich absorbieren. Daraus werden in Pkt. 5.5.1 die Pseudokomponenten *NOM* und *Met* abgeleitet.

### 2.6.5 Aciditäts- und Komplexbildungsmodelle für NOM

Die Acidität und Komplexbildungseigenschaften von Huminstoffen werden auf Reaktionen mehrbasischer Säuren in Kombination mit elektrostatischen und kolloidchemischen Effekten beschrieben. Die darauf aufbauenden Modelle V, VI und VII postulieren jeweils mehrere phenolische und carboxylische protonen- und kationenbindende Oberflächengruppen an Huminkolloiden und deren sphärischen elektrischen Doppelschichten (Tab. 2.6-3).

Tab. 2.6-3: Sterische Parameter von Huminmolekülen der Modelle V und VI nach TIPPING & HURLEY (1992) und TIPPING (1998).

Parameter			Modell V	Modell VI	
			Huminsäure	Fulvinsäuren	Huminsäuren
Molmasse	M	g/mol	1500	1500	5100
Dichte	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,5		
Molekülradius	r <sub>M</sub>	nm	0,8	0,8	1,72
Oberfläche	O <sub>sp</sub>	m <sup>2</sup> /g	2500	2500	1200
Bindungsplätze	n <sub>A</sub>	mol/kg	7,05	7,05	3,1

Daraus folgen eine Vielzahl möglicher ein- zwei- und dreizähliger Bindungsstellen mit jeweils eigenen Komplexbildungskonstanten, für die Bildungsvorschriften vorgegeben werden. TIPPING et al. (2011) reduzierten dann im Modell VII die Anzahl dieser Freiheitsgrade.

Das Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Modell beschreibt die Bindung von Kationen an Makromolekülen, speziell Huminstoffen, in großen Konzentrationsbereichen und über einen weiten Milieubereich (pH-Wert, Ionenstärke, SAITO et al. 2004). MILNE et al. (2003) postulierten dafür ein Gel aus Polymermolekülen, die verschiedene polare Gruppen enthalten. Mit der Einbeziehung der Gelphase steht diese Modellvorstellung zwischen den klassischen Adsorptions- und Absorptionsdefinitionen. Es wird postuliert, dass die Kationenbindung an den Polymeroberflächen durch spezifische Wechselwirkungen an den verfügbaren Bindungsstellen (NICA-Teil) und durch nichtspezifische (elektrostatische) Bindung an eine verbleibende negative Ladung (Donnan-Teil) erfolgt. Zwischen dem Gelinneren und der umgebenden Lösung bildet

sich ein Potenzialunterschied (Donnan-Potential) aus. Dem Gel wird das so genannte Donnanvolumen  $V_D$  zugeordnet. Dieses wird angepasst und ist nicht identisch mit dem wahren Gelaggregatvolumen.

### 2.6.6 Komplexbildung in PHREEQC-Modellen

Im PHREEQC-Code sind für Huminstoffe zwei Pseudokomponenten vorgegeben. *Fulvate* als *Fulvate-2* und *Humate* als *Humate-2* (Tab. 2.6-4). Diese Daten lassen sich mangels Eisen(II)- Aluminium- und Erdalkalikomplexen nicht auf die Grundwässer des Untersuchungsgebietes anwenden.

Tab. 2.6-4: Komplexbildungskonstanten aus dem Datensatz *thermo\_wateq4f.tdat* (WORKBENCH 2016) zur Anwendung in PHREEQC.

Definition des Komplexes	log K	Definition des Komplexes	log K
H+ + Fulvate-2 = HFulvate-	4,27	Cu+2 + Humate-2 = CuHumate	6,2
H+ + Humate-2 = HHumate-	4,27	Cd+2 + Fulvate-2 = CdFulvate	3,5
Fe+3 + Fulvate-2 = FeFulvate+	9,4	Cd+2 + Humate-2 = CdHumate	3,5
Fe+3 + Humate-2 = FeHumate+	9,4	Ag+ + Fulvate-2 = AgFulvate-	2,4
Cu+2 + Fulvate-2 = CuFulvate	6,2	Ag+ + Humate-2 = AgHumate-	2,4

Die Komplexbildungskonstanten der Übergangsmetallionen vergleichen TIPPING (1998) mit denen des Lactats, entsprechend Gl.(2.6-7). Lactat  $C_3H_5O_3^-$  enthält je eine dissoziierte Carboxylgruppe und eine alkoholische Hydroxylgruppe.



Für die Übertragung auf PHREEQC werden die im Datensatz *thermo\_minteq.tdat* (WORKBENCH 2016) zusammengestellten Daten mit Eisen(II) ergänzt (Abb. 2.6-5). Die Konstanten für Eisen(II) werden aus deren Verlauf in der 4. Nebengruppe interpoliert. Chrom fehlt in der Reihe und das Vanadylion ( $VO^{2+}$ ) ordnet sich nicht in die Tendenz (Abb. 2.6-5) ein.

Tab. 2.6-5:  $\log K_{Lac,v}$  nach WORKBENCH (2016) und ergänztem Eisen(II).

$v_{Lac}$	1	2	3		1	2	3
	MeLactat+	Me(Lactat)2	Me(Lactat)3-		MeLactat+	Me(Lactat)2	Me(Lactat)3-
VO	-3,3	-5,93		Mg	-1,37		
Mn	-1,43	-2,17	-2,21	Ca	-1,48	-2,48	
Fe	-1,67	-2,63	-2,66	Sr	-0,97		
Co	-1,90	-3,08	-3,11	Ba	-0,77		
Ni	-2,20	-3,47	-3,71	Al	-3,24	-5,82	-7,45
Cu	-3,02	-4,84	-5,31	AlOH	0,80	-2,34	
Zn	-2,22	-3,75	-4,01	AlOH2	7,03		
Be	-1,84	-1,4		Pb	-2,78	-10,00	3,00

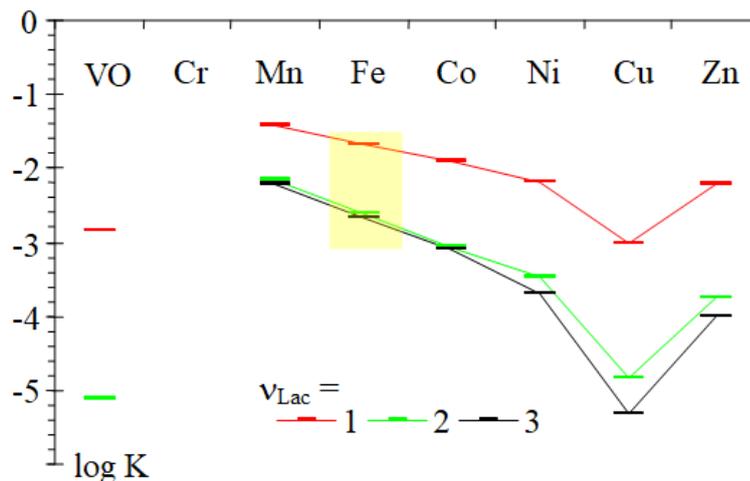
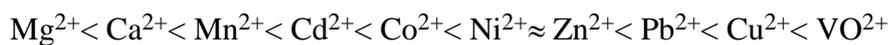


Abb. 2.6-5: Komplexbildungskonstanten mit Lactat in der 4. Periode mit den gelb unterlegt interpolierten Konstanten für Eisen.

Für die Kationen gilt allgemein folgende Reihenfolge ihrer Bindungsstärke:



## 2.6.7 Aggregations- und Löseverhalten

### 2.6.7.1 Dissoziations-Phasengleichgewicht

In Porengelen liegen Huminstoffe miteinander und mit anderen Stoffgruppen assoziiert vor. Die intermolekularen Bindungskräfte werden bei Veränderungen des chemischen Milieus gelöst oder neu geknüpft und bewirken Mobilisierung oder Kondensation. Allgemein bekannt ist die zunehmende Löslichkeit von Huminsäuren mit steigendem pH-Wert und abnehmender Ionenkonzentration. Die Kondensation von Huminstoffen zu Aggregaten im Grundwasseranstrom an den Senftenberger See beschreiben KOCH et al. (2006) in erster Näherung durch ein einfaches Säure-Base-Modell. Dabei liegen die Säureformen (HS-H) als kondensierte Festphase vor und deren Anionen (HSt<sup>-</sup>) bewegen sich in der Lösung.



Die ermittelten Pseudokomponenten werden als Huminsäureäquivalente durch ihren Anteil am organischen Kohlenstoff und ihrer partiellen charakteristischen Eigenschaften ausgedrückt. Das Löslichkeitsgleichgewicht unter Nutzung der partiellen Eigenschaften beschreibt Gl.(2.6-9).

$$\log(\text{DOC}(\text{Hst})) - \log(\text{M}_C \cdot \nu_C) - \text{pH} = \log K_L = -\text{p}K_L \quad (2.6-9)$$

DOC(Hst) ist dabei der mobilisierte organische Kohlenstoff, der über die Molmasse des Kohlenstoffs ( $\text{M}_C = 12 \text{ g/mol}$ ) und der Anzahl der Kohlenstoffatome  $\nu_C$  in einem mobilisierten Säureäquivalent in eine molare Konzentrationsgröße überführt wird. Die Säurekonstante entspricht dem zugeordneten Löslichkeitsprodukt. Dieses ist von der vorgegebenen oder ermittelten Lösestöchiometrie  $\nu_C$  abhängig. Gl.(2.6-8) und Gl.(2.6-

9) lassen sich für mehrere Pseudokomponenten in *festen Lösungen* (Pkt. 2.3.1.2) kombinieren.

### 2.6.7.2 Feste Lösungen von Huminstoffen

Die verschiedenen Fraktionen des Huminkomplexes kondensieren an den Kornoberflächen mit anderen Komponenten zum Porengel. Eine differenzierte pH-abhängige Löslichkeit wurde von KOCH et al. (2006) bei Untergrundsulfatreduktionsversuchen am Senftenberger See (südlicher Grundwasserzustrom) angewendet. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine pH-abhängige Löslichkeit einer festen Lösung aus drei Phasen mit unterschiedlichen Säurekonstanten ableiten. Die undissoziierten Säuren bilden dabei im Gemisch das Huminkondensat.

Tab. 2.6-6: Definition von Huminphasengleichgewichten als solid\_solution *HumstoffFulvosBblocs* zusammengefasst und Anwendungsdaten.

Huminphasen	Reaktion	log_k	vc	SI	mmol/L	mmol/kg
Humstoff	HHuma = Huma- + H+	-11	20	-0,24	0,111	0,02
Fulvos	HHumb = Humb- + H+	-10	20	-0,54	0,056	0,01
Bblocs	HHumc = Humc- + H+	-9	20	-0,85	0,028	0,005

vc gibt für die Berechnung des DOC die Anzahl von Kohlenstoffatomen pro Molekül an.

```
SOLID_SOLUTIONS  #
HumstoffFulvosBblocs
-comp Humstoff      20
-comp Fulvos        20
-comp Bblocs        20
```

Am Standort Ruhlmühle konnte Huminsäuremobilisierung nur qualitativ beschrieben, jedoch in Modellrechnungen nicht nachvollzogen werden.

## 2.6.8 Berechnung der Sauerstoffzehrung CSB aus Analysendaten

Der Chemische Sauerstoffbedarf CSB, ein Summenparameter der organischen Inhaltsstoffe von Wässern, war kein Bestandteil des Analysenprogrammes. Die Überprüfung des Zielkriteriums ok3 lässt sich vorteilhaft über die potenziell sauerstoffzehrende Wirkung des Grundwassers prüfen. Der Grundwasser-CSB wird überwiegend von reduzierenden anorganischen Stoffen, wie zweiwertigem Eisen und Mangan, Schwefelwasserstoff, Ammonium, u.s.w geprägt. Hinzu kommt die organische Hintergrundbelastung zuzüglich dem eingetragenen Substrat und zehrender Metabolite. Das Verschlechterungsverbot ok3 lässt sich folglich auch durch Vergleich berechneter CSB überprüfen.

Glycerin wirkt als Substrat entsprechend Gl.(2.6-11) sauerstoffzehrend. Der organische Hintergrund NOM wird als wenig zehrend betrachtet. Solange der NOM-Anteil auf der Fließstrecke wenig variiert, kann auch seine Zehrung näherungsweise analog dem Substrat über den DOC kalkuliert werden.



$$\Delta O_2 = \frac{7}{2} \frac{\Delta \text{DOC}}{3 \cdot 12} \cdot 32 [\text{mg/L}] = 3,11 \cdot \Delta \text{DOC} \quad (2.6-11)$$

Der gebildete toxische Schwefelwasserstoff zehrt Sauerstoff nach Gl.(2.6-13).



$$\Delta O_2 = 2 \cdot \frac{\Delta \text{Sulfid}}{32} \cdot 32 [\text{mg/L}] = 2 \cdot \Delta \text{Sulfid} \quad (2.6-13)$$

Auch Eisen(II), Mangan und Ammonium wirken potenziell sauerstoffzehrend nach Gl.(2.6-15) bzw. Gl. (2.6-17).



$$\Delta O_2 = \frac{\Delta \text{Fe}}{4 \cdot 56} \cdot 32 [\text{mg/L}] = 0,413 \cdot \Delta \text{Fe} \quad (2.6-15)$$

sowie



$$\Delta O_2 = 2 \cdot \frac{\Delta \text{NH}_4 - \text{N}}{14} \cdot 32 [\text{mg/L}] = 4,57 \cdot \Delta \text{NH}_4 - \text{N} \quad (2.6-17)$$

Der CSB berechnet sich aus der Summe aller Sauerstoffzehrunen. Diese Bewertungshilfe wird in Pkt. 5.5.4 zur Einschätzung des Sanierungseffektes angewandt.

## 2.7 Modellierung

### 2.7.1 Anforderungen an die Modelle

Die Modellierung ist ein wichtiges Instrument für das Verständnis der ablaufenden Prozesse aus dem die Eingriffe in deren Abläufe zielgerichtet folgen. Es bleibt dabei aber bei einer Annäherung an die realen Verhältnisse (NORDSTROM 2012). In dem Modell werden die verschiedenen sich gegenseitig und gegenläufig beeinflussenden Prozesse zusammengefasst. Das Modell soll die beobachteten Prozesse möglichst genau beschreiben. Unzureichend bekannte Vorgänge werden dabei durch Arbeitshypothesen formuliert. Nur wenn diese Beschreibung der Wirklichkeit nahe kommt, lässt es prognostische Aussagen auch unter veränderten Randbedingungen zu. Die erhobenen Daten passen oftmals zu mehr als einem Modell (NORDSTROM 2012). Auch sind die Modellberechnungen bereits aus rein mathematischen Gründen nicht immer eindeutig. Die Vielzahl von Einflussgrößen lassen durchaus mehrere plausible konzeptionelle Modelle oder auch nur Parametrisierungen zu. Eine übertriebene Komplexität kann neben einem hohen Rechenaufwand auch zu einem unbrauchbaren chaotischen Modell führen. Em Ergebnis erhält man wenigstens über die Berechnung von Worst-Case- und Best-Case-Szenarien die Spannweite der möglichen Beschaffenheitsentwicklungen.

### 2.7.2 Prozessmodellierung eines Grundwasserstromes

Die auf einer guten Erkundung aufgebauten und einer Kalibrierung mit umfangreichem Datenmaterial beruhenden geohydraulischen Modelle bilden das Grundwasserströmungsfeld recht zuverlässig und manchmal sogar dreidimensional instationär ab. Schwieriger ist die Abbildung hydrochemischer und hydrobiologischer Prozesse im durchströmten Grundwasserleiter. Diese sind generell instationär und werden von dem hydrochemisch/biologischen-heterogen aufgebauten Grundwasserleiter geprägt. Dabei sind selbst die Prozesse in einem repräsentativen Elementarvolumen (REV) meist nicht hinreichend genau bekannt. Eine zwei- oder gar dreidimensionale Beschaffenheitsmodellierung ist deshalb auch nur in Ausnahmefällen erfolgreich, z. B. für einen einfachen reaktiven Tracertransport. Durch Abstraktion des Grundwasserleiters auf weitgehend homogene Stromröhren (*mixed cells*) wird diesem Problem begegnet (Pkt. 2.1). Die Stromröhrenverläufe werden aus dem stationären Strömungsfeld heraus definiert. Das setzt bereits ein zuverlässiges hydraulisches Modell als Grundlage voraus. Ohne irreversible Reaktionen stellt sich, ausgehend von einem Gleichgewicht zwischen Lösungs- und Festphase als Anfangsbedingung, bei der Verdrängung der Porenlösung durch eine in der Beschaffenheit abweichenden Lösung ein neues chemisches Gleichgewicht ein. Dazwischen bildet sich eine Verdrängungsfront mit oft komplexen Konzentrationsverläufen aus (SCHÖPKE 2011, SCHÖPKE & PREUB 2013). Diese können meist durch Sprungfunktionen beschrieben werden. Diese bilden sich auch beim Kompartimentwechsel (KippenGWL-Tagebauee-GWL) von sich ausbreitenden AMD (SCHÖPKE et al. 2016). Die Verdrängungsfronten bleiben gegenüber der Wasserfront zurück: sie retardieren, wie SCHÖPKE et al. (2011) für den Untergrundreaktor am Skadodamm nachsimulieren konnten. In dieses Gleichgewichtssystem werden irreversible biochemische Reaktionen formuliert.

### 2.7.3 Hydrochemie in PHREEQC

Für die Modellierungen wird PHREEQC2 von PARKHURST & APPELO (2006) mit seinem umfangreichen Datensatz *wateq4f.dat* eingesetzt. Die Version 3 PARKHURST & APPELO (2013) kam noch nicht zur Anwendung. Es ermöglicht folgende Berechnungen chemischer Gleichgewichte für die im Wasser gelösten An- und Kationen, einschließlich der in Pkt. 2.1.5 postulierten Wechselwirkungen mit dem Porenengel:

- Komplexbildung
- Lösung und Fällung von Mineralen und festen Lösungen
- Gasaustausch
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch als Sonderfall der Adsorption
- Sorptionsreaktionen definierter Oberflächenkomplexe als Zweischichtmodell nach DZOMBAK & MOREL (1990)

und außerdem die

- definierte chemische Reaktionen, ggf. mit Kinetik
- Gleichgewichte mit *festen Lösungen*
- Mischung
- Transport durch eine Rührstufenkaskade (*mixed cells*) unter Berücksichtigung longitudinaler Dispersion
- Toträume
- Transport durch Diffusion

Die im Datensatz zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten und Parameter zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit und des Ionenstärkeinflusses lassen sich beliebig durch zusätzliche Stoffe, Pseudokomponenten und Reaktionen erweitern. Alle weiteren Randbedingungen, wie z.B. pH- und Temperaturveränderungen, werden dabei berücksichtigt. Für die Steuerung von PHREEQC wurden problemspezifische EXCEL-Dateien, die Ein- und Ausgabe, sowie Auswertung über Makros verwalten, entwickelt.

Die Zelle bildet das kleinste Element einer als *mixed cell* formulierten Stromröhre (Abb. 2.7-1). Jeder Zelle mit mobiler Lösungsphase werden stationäre Mineral-, Oberflächen- und ggf. Gasphasen (nur Pkt. 6.5.4) zugeordnet. Ein Stoffaustausch mit ebenfalls den Zellen zugeordneten Toträumen (*stagnant*) lässt sich schwer mit gemessenen Größen vereinbaren und wird deshalb hier umgangen.

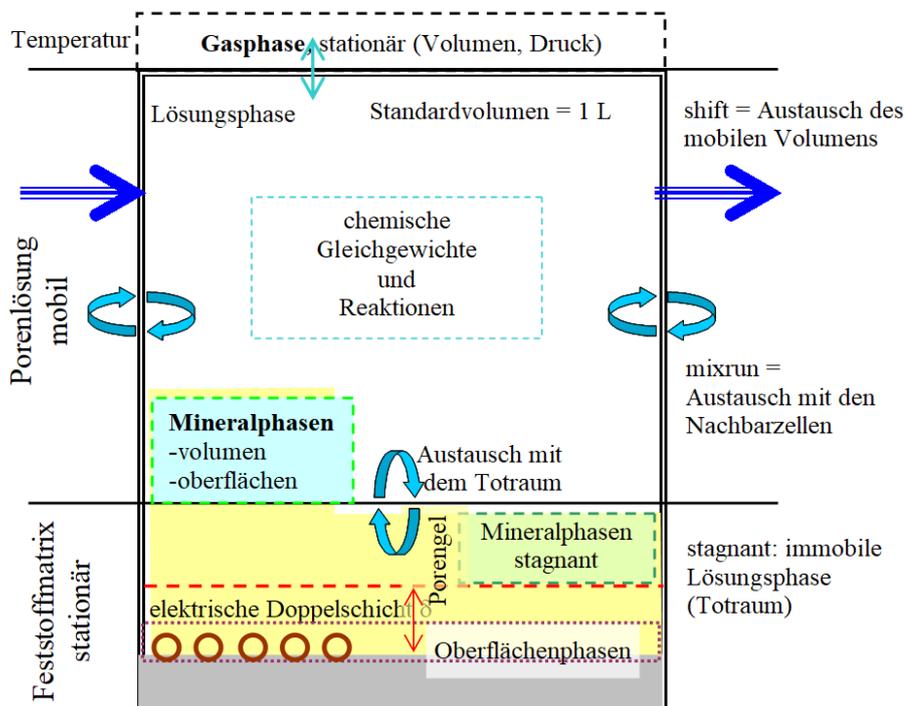


Abb. 2.7-1: Erweitertes Volumenelement (mixed cell) mit zu berücksichtigenden Phasen und Wechselwirkungen

Unter den langsamen Strömungsverhältnissen stellt sich an der Phasengrenze zum Porenring bereits ein Gleichgewicht (vgl. Tab. 4.6-10) ein, weshalb hier keine Filmkinetik zu berücksichtigen ist.

### 3 Eigene und modifizierte Methoden

#### 3.1 Mathematische und verfahrenstechnische Methoden

##### 3.1.1 Algorithmus für die Anpassung an Summen nichtlinearer Modelle

Wenn sich gemessene Größen aus der Summe vieler Einzeleffekte zusammensetzen, können sie durch ein lineares Gleichungssystem beschrieben werden, dessen Elemente mit nichtlinearen mit Prozess- oder Zustandsvariablen verknüpft sind. Dazu wurde der von SCHÖPKE (2007) entwickelte zweistufigen Algorithmus über Tabellenkalkulation eingesetzt.

Der Messwert  $y$  eines Summenparameters setzt sich dabei aus der Summe der Pseudokomponenten  $c_{0,i}$  zusammen. Für beliebige Gemische werden deren Beiträge am Gesamtmesswert durch die Ansatzfunktionen  $f_i$  beschrieben in Gl.(3.1-1).

$$y = \sum_{i=1}^n c_{0,i} \cdot f_i(x) \quad (3.1-1)$$

Für die als Bezug gewählte Ausgangsmischung haben alle Ansatzfunktionen den Wert Eins. Betrachtet man die Veränderungen bei definierten Reaktionen im Gemisch durch eine definierte Reaktion, z. B. der Langmuiradsorption in Abhängigkeit von der Adsorptionsmitteldosis, lassen sich die Ansatzfunktionen (Tab. 3.1-1) über das zugehörige nichtlineare Prozessmodell berechnen. Das aus den Daten abgeleitete überbestimmte Gleichungssystem wird über die Minimierung der Fehlerquadrate gelöst, also einer linearen Mehrfachregression. In den folgenden nichtlinearen Anpassungsschritten werden die Parameter der nichtlinearen Ansatzfunktionen bis zur Minimierung des Anpassungskriteriums Gl.(3.1-2) variiert.

Der aus der Fehlerquadratsumme abgeleitete Regressionskoeffizient  $R^2$  gibt zwar den Grad der Übereinstimmung des vorgegebenen Modells mit den Versuchsdaten an, reagiert aber nur ungenügend auf Variationen der nichtlinearen Funktionen. Die gleichzeitig für jede (Pseudo-)Komponente berechnete Standardabweichung reagiert dagegen wesentlich spezifischer auf Variation der jeweiligen Ansatzfunktion.

Das als Mittelwert der einzelnen relativen Fehler definierte Anpassungskriterium KRT nach Gl. (3.1-2) wird in den nichtlinearen Anpassungsschritten minimiert:

$$\text{KRT} = \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i}{c_i} \right) \rightarrow \min \quad (3.1-2)$$

Die Anpassung erfolgt mittels Tabellenkalkulationen und grafischer Kontrolle der Ergebnisse. Die nichtlinearen Anpassungsschritte werden manuell durchgeführt, um die Plausibilität des Ergebnisses zu gewährleisten.

Tab. 3.1-1: Angewandte Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern. Die Gaußfunktionen sind über ihre Excel-Funktionen definiert.

Anwendung	y	x	Ansatzfunktionen $f_i(x)$	Pkt.
Häufigkeitsverteilungen	$y_{0,i}$	x	$\text{NORMVERT}(x; x_m; (\sigma_{x,\text{Excel}}); \text{wahr})$	3.1.2
Frontendurchbruch	$c_{0,i}$	t	$\text{NORMVERT}(t; t_0; (\sigma_{t,\text{Excel}} \cdot \sqrt{t}); \text{falsch})$	3.1.4
Sauerstoffzehrung	$\text{BSB}_i$	t	$(e^{-\lambda \cdot t} - 1)$	3.1.7
Elementarspektren	$E_{\text{max},i}$	$\lambda$	$\exp\left(-\text{diff}_i^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{max},i}}{\lambda} - 1\right)^2\right)$	2.6.3

Bei unangemessener Anzahl von Ansatzfunktionen kann das mathematische Optimum mit negativen Konzentrationen (manchmal alternierend) oder anderen nichtplausiblen Kompositionen berechnet werden. Deshalb wird auch auf die Automatisierung der zweiten Anpassungsstufe verzichtet.

### 3.1.2 Häufigkeitsverteilungen

#### 3.1.2.1 Darstellung

Für die Bestimmung einer Häufigkeitsverteilung werden die Messwerte in Klassen eines gewählten Kriteriums eingeteilt. Die absoluten Häufigkeiten der zu diesen Klassen zugehörigen Messwerte werden aufsteigend kumuliert und daraus die Summenhäufigkeitsfunktion konstruiert. Die erste Ableitung nach dem Kriterium stellt die *Dichteverteilung* dar. Die Konstruktion und die ihr folgende Interpretation einer Häufigkeitsverteilung hängen von der geeigneten Wahl der Klasseneinteilung ab. Die Wurzel des Stichprobenumfangs gibt eine erste Orientierung für die optimale Anzahl der Klassen. Es wird jedoch empfohlen, verschiedene Klasseneinteilungen zu prüfen. Die Summenhäufigkeitskurven aller Klasseneinteilungen verlaufen eng nebeneinander und erreichen den maximalen Wert 1 (100%). Die Maßeinheit und die absolute Größe der Häufigkeitsfunktionen ist weniger von Bedeutung. Entscheidend ist vielmehr die Auflösung, mit der sich überlagernde (Normal-)Verteilungen unterscheiden lassen. Deshalb wird das Maximum jeder Verteilungsfunktion auf den Wert 1,0 normiert. Mit steigender Anzahl der Klassen steigt die Trennschärfe zwischen Häufigkeiten bei zunehmendem statistischem Rauschen. Durch Übereinanderlegen der Häufigkeitsverteilungen mit verschiedenen Klassenbreiten lässt sich eine optimale Differenzierung der Klassenbreite auswählen. Dabei kann die Anzahl der Werte mit der Anzahl der Klassen nach "in" darunter angegeben werden. Mehrere Klasseneinteilungen werden durch "/" getrennt. In der überlagerten Darstellung wird der wahrscheinlichste Verlauf der Verteilungsfunktion (Abb. 3.1-1) deutlich.

Wenn sich Häufigkeitsverteilung aus mehreren Normalverteilungen zusammensetzen, lassen sie sich in elementare Gaußverteilungen separieren (Pkt. 3.1.1). Auch deren Verläufe können in die Grafik, einschließlich ihrer Standardabweichungen eingetragen werden. Hinzu kommt ein Balken mit dem berechneten Analysenfehler ( $\pm\sigma_{\text{Analysenfehler}}$  nach Pkt. 2.3.1.3).

### 3.1.2.2 Anwendung auf Mineralsättigungsgleichgewichte im Grundwasserleiter

Im System Porenlösung/Porengel beeinflussen auch bisher nicht bekannte Effekte die Lage von Mineralphasengleichgewichten (Pkt. 2.1.5). Wird die variable Beschaffenheit eines Wasserkörpers durch ein Phasengleichgewicht eingeschränkt, bricht die Häufigkeitsverteilung des zu betrachtenden Sättigungsindex mit Erreichen der Sättigung ab (*Abbruchkante*) oder es zeigt sich eine Häufung der Werte um diesen scheinbaren Sättigungsindex mit der Abweichung  $\Delta SI$  vom thermodynamisch begründeten Wert. Die Streuung um die Abbruchkante, bzw. das lokale Häufigkeitsmaximum hat mindestens die Breite, die sich aus den Analysenfehlern ergibt.

Die Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigung von Kippeneluaten (Sickerwässer, UHLMANN et al. 2015, Abb. 3.1-1 oben) und vom Grundwasserkörper im Umfeld der Ruhlmühle (Abb. 3.1-1 unten, Pkt. 5.3.1) weisen jeweils ein lokales Maximum um  $SI_{\text{Gypsum}} = 0$  auf. Daneben kommen im Sickerwasser nur wenige gipsuntersättigte Wässer vor. Im bergbaubeeinflussten Grundwasser erscheinen im Untersättigten zwei Maxima. Die Verteilungen wurden in elementare Gaußverteilungen separiert und mit Kennzeichnung ihrer Standardabweichungen eingetragen, davon die Sättigung **rosa** und die Untersättigung **grün**.

Deren Summe bildet die angepasste, durch eine **rote** Linie dargestellte Verteilungsfunktion. Die Verteilungen im Untersättigten ( $SI < 0$ ) werden nur aus der Beschaffenheitsvielfalt transformiert und enthalten keine neuen Informationen. Das wird durch *Vergitterung* mit der Bezeichnung *nonsense* gekennzeichnet.

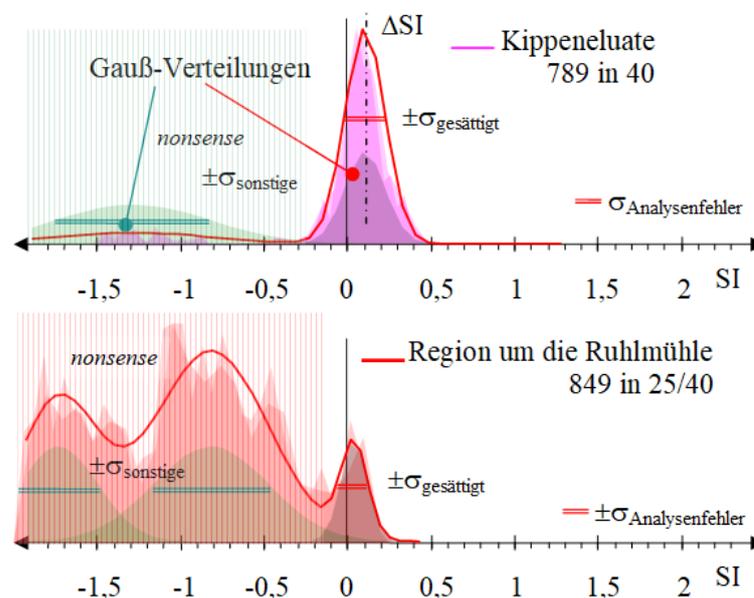


Abb. 3.1-1: Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungen für saure Kippeneluate (oben) und der bergbaubeeinflussten Region um die Ruhlmühle mit angepassten Gauß-Verteilungen.

Im Beispiel Abb. 3.1-1 unterscheidet sich das Maximum dieser Verteilung nicht signifikant von  $SI_{\text{Gypsum}} = 0$ . Die nichtsignifikante Differenz beim Sickerwasser sollte Anlass zu näheren Prüfungen geben (z.B. *Verfälschung* durch kinetische Einflüsse). Mit

dieser Methodik werden in Pkt. 5.3.1 die gleichgewichtsnahen Grundwässer im Versuchsgebiet bewertet.

### 3.1.3 Bilanzierung kumulativer Stofffrachten

#### 3.1.3.1 Interpretation von Stofffrachtbilanzen

Zur Bewertung der Wirksamkeit dieses Untergrundsanierungsverfahrens müssen Veränderungen in den kumulierten Stofffrachten  $n_{\text{spez},i}$  [mol/m<sup>2</sup>] des behandelten Grundwasserstroms ermittelt werden. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten, die methodisch genutzt werden. Den heterogenen Untergrundreaktor repräsentieren die Stromröhren entlang der Längsprofile von denen aus sich die Gesamtwirkung hochgerechnet lässt. Die an einer Messstelle durchgeflossene Stoffmenge (zeitlich kumulierte Fracht) wird auf den Fließquerschnitt bezogen. Diese kumulierte Fracht  $n_{\text{spez},i}$  [mol/m<sup>2</sup>] folgt aus der Integration der Konzentration über die durchgeflossene Wassersäule nach Gl.(2.1-6). Vergleicht man die integralen *input*- und *output*-Funktionen  $n_{\text{spez}}(H)$  über einen vollständigen Eingriff in den Grundwasserchemismus am *input*, werden dispersive Vorgänge durch die Integration ausgeglichen. Aus der Differenz *output* - *input* lassen sich Veränderungen auf der Fließstrecke erkennen (Abb. 3.1-2).

Statistische Schwankungen in der *Output*-Funktion, wie auch zufällige Messfehler werden dabei geglättet. Unter der Voraussetzung, dass die Bilanzierung über den Wirkungsbereich der Dispersionsvorgänge vorgenommen wird, erscheinen letztere nicht in der Frachtbilanz. Bei konstanter Konzentration steigt die Fracht an allen Messpunkten linear bezüglich der durchflossenen Wassersäule an. Proportionalitätsfaktor ist die Konzentration. Eine zeitlich begrenzte Stoffänderung (Abb. 3.1-2 links als Zugabe) erhöht die kumulierte Fracht sprunghaft. Anschließend setzt sich der lineare Trend fort. Die Differenz zwischen den parallel verlaufenden Trends entspricht der auf den Fließquerschnitt normierten Stoffänderung [mol/m<sup>2</sup>]. Wird ein nichtreaktiver Tracer zugegeben, lässt sich aus der bis zum Frachtsprung durchgeflossene Wassersäule das Porenvolumen bestimmen. Im Verhältnis zu einem reaktivem Tracer, der z. B. adsorbiert wird lässt sich das Aufnahmevermögen der Fließstrecke ermitteln.

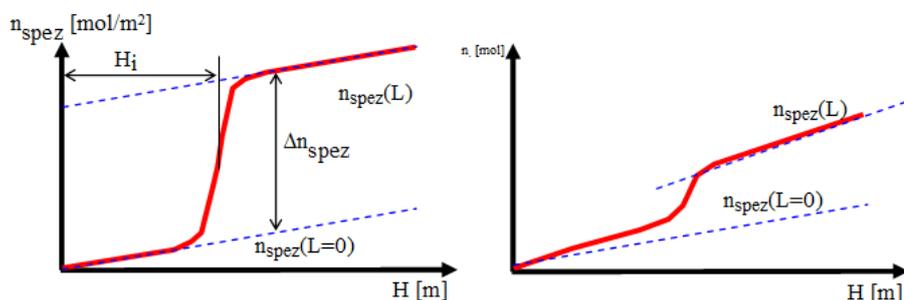


Abb. 3.1-2: Integrale Stoffdurchgänge  $n_{\text{spez},i}$  in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule  $H$  bei der Mobilisierung von Stoffen (oben) und bei Durchbruch eines konservativen Tracers (unten)

Anders bei einer Änderung der Konzentration oder Reaktion. Die kumulierten Frachten vor und nach dem Eingriff verlaufen nicht parallel (Abb. 3.1-2 rechts).

Bei konstant angenommener Fließgeschwindigkeit genügt die Integration über die Zeit mit dem Proportionalitätsfaktor der Filtergeschwindigkeit  $v_f$ . Da die Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  im Untergrund meist genauer als die mit der Porosität verknüpfte Filtergeschwindigkeit ermittelt werden kann, werden die Stofffrachten auch auf den mit Porenwasser durchströmten Querschnitt als  $n_{\text{spez},i}$  nach Gl.(3.1-3) bezogen.

$$n_{\text{spez},i} = \frac{n_{\text{spez},i}}{n_P} = v_A \cdot \int_{t_0}^t c_i \cdot \partial t \quad (3.1-3)$$

Die Sanierungswirkung ergibt sich aus der Differenz der ermittelten kumulierten Fracht an der jeweiligen Messstelle und der Zustromfracht während des gleichen Zeitraumes.

$$\Delta n_{\text{spez},i} = n_{\text{PW},i}(\text{P}^{***}) - n_{\text{PW},i}(\text{Zustrom}) \quad (3.1-4)$$

Da die unbeeinflusste Zustromkonzentration und die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit individuell für jede Messstelle sind, wird deren Konzentration aus den unbeeinflussten Werten am Anfang und Ende der Sanierung gemittelt. Deshalb erfordert die Anwendung dieser Bilanzierung einen abgeschlossenen Versuchsbetrieb.

### 3.1.3.2 Anwendung der kumulativen Stofffrachtbilanzierung

Die Ermittlung des Sanierungseffektes wird am Beispiel des Eisenverlaufes (Abb. 3.1-3) demonstriert. Abb. 3.1-3 zeigt die kumulierte Frachtentwicklung der Eisen(II)-konzentration  $n_{\text{spez},\text{Fe}}$  an der Messstelle P213. Der Sanierungszeitraum ist durch die Substratdosierungen gekennzeichnet (nichtmaßstäblich Striche). Die kumulierte Zustromfracht des Eisens  $n_{\text{spez},\text{Fe}}$  [mol/m<sup>2</sup>] berechnet sich zunächst über die Konzentrationen der Nullmessungen. Wegen der während des Versuchszeitraumes abnehmenden Zustromkonzentration ist  $n_{\text{spez},\text{Fe}}$  als den Unsicherheitsbereich beschreibende Fläche dargestellt. Dort setzt als roter Pfeil, die nach Sanierungsende wieder bekannte kumulierte Zustromfrachtentwicklung angibt an. Die darunter liegende braune Linie zeigt den aus den Messergebnissen integrierten kumulierten Eisenfrachtverlauf am P213.

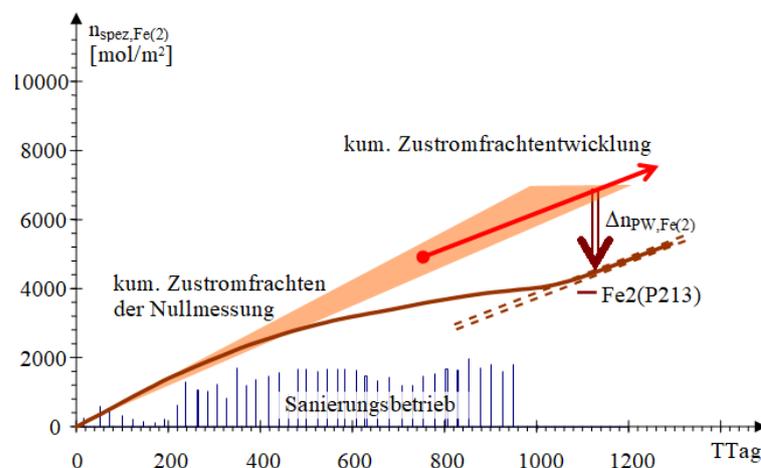


Abb. 3.1-3: Bilanzierung der Eisen(2)entwicklung am P213 mit Markierung der Substratdosierung.

Ohne Sanierungsreaktion würde sich die Fracht an der Messstelle parallel zur Zustromfracht entwickeln. Die Differenz zwischen der (kumulierten) Zulauf- und Messstellenfracht nähert sich folglich nach Abschluss der Sanierungsreaktionen einer konstanten Größe. Diese Differenz entspricht der Abbauleistung während des bilanzierten Versuchsbetriebes, wie sie in Pkt. 5.4 angewendet werden. Die Veränderung der Zustromkonzentration, die grafisch nur geschätzt werden kann, bildet hier allerdings eine Unsicherheit.

### 3.1.4 Anwendung von Sprungfunktionen

#### 3.1.4.1 Anpassung von Konzentrationsverläufen durch Sprungfunktionen

Die Sprungfunktionen Gl.(2.1-48) und Gl.(2.1-49) stellen eine partikuläre Lösung der allgemeinen Bilanzgleichung Gl.(2.1-46) dar. Bei den Reaktionen in einem Filter werden Beschaffenheitsparameter verändert, die anschließend durch die Fließstrecke in Form von Konzentrationssprüngen migrieren. Deshalb lassen sich die Konzentrationsverläufe an einer Messstelle, die durch die Substratdosierungen ausgelöst worden sind auch als eine Abfolge von Sprungfunktionen nach dem Anpassungsalgorithmus in Pkt.3.1.1 approximieren. Dabei werden allgemeine Muster über Reaktionsabläufe auf der Fließstrecke sichtbar.

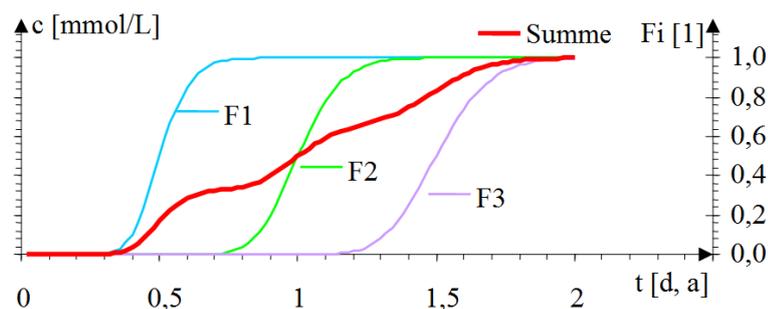


Abb. 3.1-4: Überlagerung von drei Funktionen als Konzentrationen und als deren Summe (Schema).

Gl.(3.1-5) beschreibt mit  $wf = wahr$  die Überlagerung von Konzentrationssprüngen zum Konzentrationsverlauf  $c(t)$ .

$$c(t) = c_0 + \sum_{i \geq 1} (\Delta c_i \cdot \text{NORMVERT}(t_i; t; \sigma_i \cdot \sqrt{t}; wf)) \quad (3.1-5)$$

Die durch Anpassung ermittelten Varianzen  $\sigma_{t,Excel}$  oder  $\sigma_{H,Excel}$ , bzw. die danach aus Gl.(2.1-51) folgenden Diffusionskoeffizienten  $D_L$ , bzw. longitudinalen Dispersivitäten nach Gl.(2.1-52) liegen reaktionsbedingt weit über den hydrodynamischen Erwartungswerten.

Für zwei im Sanierungsversuch vorkommende Laufzeiten ( $T_{Tag}=100$ ,  $T_{Tag}=500$ ) werden für den Vergleich mit Versuchsdaten normierte Durchbruchverläufe für eine Konzentrationssprung bei  $t = 0$  als Ergebnisse der Gl.(2.1-49) ( $wf = falsch$ ) und für den beobachteten Bereich von  $\sigma_{t,Excel}$  dimensionslos zusammengestellt (Abb. 3.1-5).

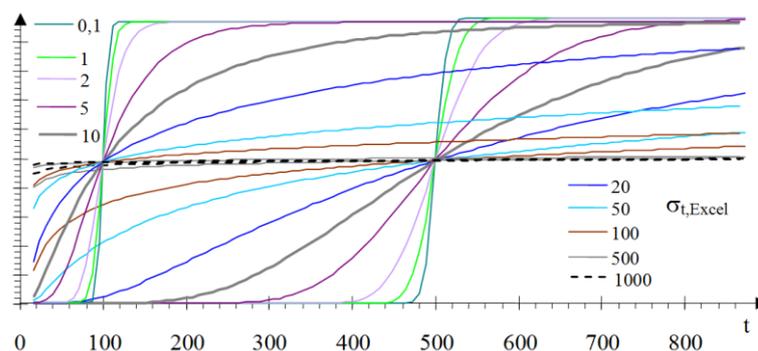


Abb. 3.1-5: Dimensionslose Sprungfunktionen für  $t = 100$  und  $t = 500$  und dimensionslose  $\sigma_{t,Excel}$  [1].

Die gewählten Sprünge und deren Interpretation erfolgt dabei im jeweiligen Kontext der Messung und sind nicht immer eindeutig. Die einzelnen Sprunghöhen sollten dabei mit den realen Ereignissen korrelieren. Wenn sich allerdings der Verlauf durch mehrere alternierende Sprünge beschrieben wird und deren Größe weit über der gemessenen Maximalkonzentration liegt, werden auch bei sehr guter Anpassungsgüte (KRT) die ursächlichen Prozesse nicht erfasst.

Besonders eignet sich diese Methodik zur Erfassung von Retardationsvorgängen bei der Adsorptionsfiltration eines Vielstoffsystems. Die dispersiven Sprünge werden in Rechteckfunktionen transformiert, aus denen sich Retardationskoeffizienten, Maximalbeladungen und im Vergleich mit Gleichgewichtstransportsimulationen (PHREEQC) auch Affinitäten ableiten lassen (Pkt. 3.1.4.3). Die ermittelten Dispersionen  $\sigma$  setzen sich aus der hydrodynamischen longitudinalen Dispersion  $\sigma_T$  und der Adsorptionskinetik zusammen. Das Einsetzen biochemischer Reaktionen erscheint ebenfalls als Konzentrationssprung. Deren Dispersivität setzt sich wesentlich komplexer zusammen.

Es ist sinnvoll, Approximationen mit unterschiedlicher Anzahl von Ansatzfunktionen zu vergleichen. Die angepassten Parameter stehen dabei nicht mit den Prozessparametern in direktem Zusammenhang. Sie bilden nur deren Konzentrationsverlauf geglättet ab. Die über approximierte Sprungfunktionen geglätteten Konzentrationsverläufe bilden die Grundlage für die Beschaffenheitsauswertung.

#### 3.1.4.2 Verweilzeitbestimmung aus Tracerkonzentrationsprüngen

Ersetzt man die Fließstrecke  $L$  in Gl.(2.1-57) durch die Durchbruchzeit  $t_0$  ergeben sich für die Konzentrationsverläufe Gl.(3.1-6) und Gl.(3.1-7).

$$c\left(\frac{L}{v_A}, t\right) = c(t_0, t) = \frac{\Delta n}{A_F} \cdot \exp\left(-\frac{v_A^2 \cdot (t_0 - t)^2}{2 \cdot D \cdot t}\right) \quad (3.1-6)$$

oder

$$c(t_0, t) = \frac{\frac{\Delta n}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{D} \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_0 - t)^2}{2 \cdot \frac{D}{v_A^2} \cdot t}\right) \quad (3.1-7)$$

Zur Transformation in die Excelfunktion wird Gl.(3.1-7) umgeformt zu

$$c(t_0, t) = \frac{\frac{\Delta n}{A_F}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot v_A \cdot \sigma_{t,Excel} \sqrt{t}}} \cdot \exp\left(-\frac{(t_0 - t)^2}{2 \cdot \sigma_{t,Excel}^2 \cdot t}\right) \quad (3.1-8)$$

mit  $\sigma_{t,Excel}$  nach Gl.(2.1-48). Die Dichtefunktion (wf = falsch) übernimmt die verwendete Zeiteinheit [1/d].

$$c(t_0, t) = A_0 \cdot \text{NORMVERT}(t; t_0; (\sigma_{t,Excel} \cdot \sqrt{t}), \text{wf} = \text{falsch}) \quad (3.1-9)$$

Die Konzentrationsgröße  $A_0$  ist dabei nicht mit der Maximalkonzentration identisch.

### 3.1.4.3 Bilanzierung von geglätteten Konzentrationsverläufen

Die Konzentrationsverläufe an den einzelnen Messstellen (Abb. 1.3-3) lassen sich durch Funktionen Gl.(3.1-5) mit den Parametersätzen  $(t_i, \sigma_i, \Delta c_i)$  je Sprung und der Anfangskonzentration  $c_0$  glätten und in die flächengleiche Rechteckfunktion Gl.(3.1-10) transformieren.

$$c(t) = c_0 + \sum_i \Delta c_i \cdot \begin{cases} 0 & |t < t_i \\ 1 & |t \geq t_i \end{cases} \quad (3.1-10)$$

Die Ermittlung der kumulierten Frachten über die Transformation der Summe von Sprungfunktionen in eine Rechteckfunktion vom Typ Gl.(3.1-10) wird am Beispiel des Verlaufes der Calciumkonzentration [mmol/L] an der Messstelle P221 demonstriert (P221\_Ca, Abb. 3.1-6).

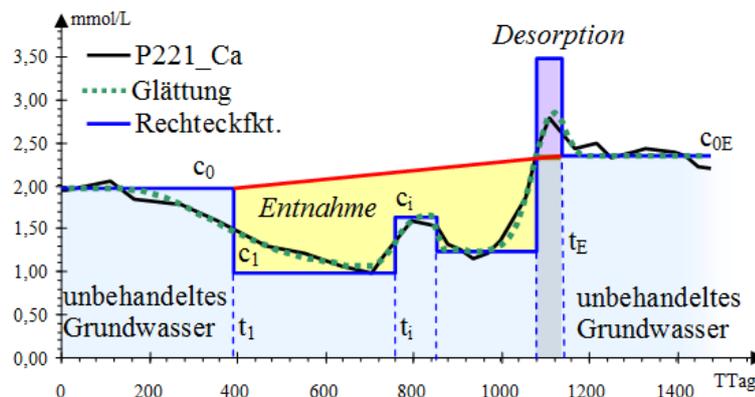


Abb. 3.1-6: Calciumkonzentrationsverlauf am P221 (schwarz, P221\_Ca), geglättet (grün gepunktet) und in eine Rechteckfunktion (blau) transformiert. Die die kumulierte Calciumfracht repräsentierende Fläche unter der Rechteckfunktion ist hellblau und die die Calciumentnahme repräsentierende Fläche ist gelb gefüllt.

Die  $t_i$  entsprechen dabei dem jeweiligen  $i$ -ten Ereigniszeitpunkt, an dem sich die Konzentration in der transformierten Rechteckfunktion um  $\Delta c_i$  sprunghaft ändert. Die sich nach der Sanierung wieder einstellende Konzentration  $c_{0E}$  berechnet sich aus der Summe aller Konzentrations sprünge nach Gl.(3.1-11).

$$c_{0E} = c_0 + \sum_i \Delta c_i \quad (3.1-11)$$

Zwischen den unbehandelten Grundwässern (Abb. 3.1-6 links und rechts) wird während des Sanierungsbetriebes Calcium entnommen (*Entnahme*) und ein Teil davon wieder abgegeben (*Desorption*). Die Zustromkonzentration während der Sanierung wird linear interpoliert (rote Linie). Die hellblaue Fläche unter dem transformierten Konzentrationsverlauf ist der gesamten kumulierten Stofffracht an dieser Messstelle proportional und entspricht dem bestimmten Integral unter dem Konzentrationsverlauf. Die aus dem Grundwasserstrom entnommene Calciummenge ist der gelben Fläche proportional (Abb. 3.1-6). Zwischen dem Einsetzen der Sanierungsreaktionen ( $t_1$ ) und der Wiederherstellung unbehandelter Verhältnisse ( $t_E$ ) berechnet sich der Stoffumsatz nach Gl.(3.1-12), einschließlich dem als *Desorption* bezeichneten sich anschließendem Maximum.

$$\Delta n_{PW}(t_1; t_E) = v_A \cdot \left( \sum_{i=1}^E ((t_{i+1} - t_i) \cdot c_i) - \frac{(c_1 + c_{0E})}{2} \cdot (t_E - t_1) \right) \quad (3.1-12)$$

*Entnahme* und *Desorption* lassen sich anschließend nach gleicher Methode voneinander separieren.

### 3.1.5 Beschaffenheitslängsschnitte aus *mixed cell* -Modellen

Für eine *mixed cell*-Fließstrecke mit  $n_{cell}$  Zellen berechnet sich nach  $n_{shift}$  Verschiebungen ein durchflossenes Phasenverhältnis  $z(n_{cell,i})$  für jede Zelle  $i$ . Aus dem Phasenverhältnis einer Zelle  $z_{cell}$  [L/kg] berechnet sich dieses nach Gl.(2.1-20),

$$z(n_{cell,i}) = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{H \cdot A_F}{\rho_S \cdot A_F \cdot L} = \frac{\int_{t_0}^t v_f \delta t}{\rho_S \cdot L} \quad (3.1-13)$$

oder bei bekanntem Phasenverhältnis einer Zelle  $z_{cell}$  [L/kg] nach Gl.(2.4-24).

$$z(n_{cell}) = \frac{n_{shift}}{n_{cell}} \cdot z_{cell} \quad (3.1-14)$$

Für reine Migrationsprozesse im Adsorptionsgleichgewicht nähern sich die Konzentrationsprofile migrierender Fronten mit zunehmender Zellenzahl (d. h. Auflösung der diskreten Berechnung) einem Grenzverlauf, der aus Simulationsrechnungen konstruiert und mit Messergebnissen verglichen werden kann.

Bei dem vorzunehmenden Vergleich eines Grundwasserleiters mit Messergebnissen aus dem Selben kann dabei auf das Phasenverhältnis der Modellzelle verzichtet werden und es wird nur die Anzahl der Austauschschritte  $n_{Austausch}$  [1] des Volumens bis zum Fließweg  $L_x$  als Vergleichsgröße eingesetzt.

$$n_{\text{Austausch}} = \frac{n_{\text{shift}}}{n_{\text{cell},i}} = \frac{v_A \cdot t_x}{L_x} \quad (3.1-15)$$

Das aus der Erkundung eingeschätzte mittlere Phasenverhältnis des Grundwasserleiters wird nur in den Simulationsrechnungen verwendet. Die Größe  $n_{\text{Austausch}}$  erlaubt auch den Vergleich von Messstellen untereinander ohne Bezug auf den verschiedenen formulierten Schätzwerten  $z_{\text{cell}}$ . Unter Einfluss einer irreversiblen Reaktionskinetik streben die Profile verschiedener Situationen allerdings keiner Grenzkurve mehr zu. Angewendet wird diese Betrachtungsweise bei der Auswertung des adsorptiv beeinflussten Durchbruches unbehandelten Grundwassers nach Sanierungsende (Pkt. 6.3).

### 3.1.6 Ermittlung von Retardationsfunktion

Die Retardation gibt das Zurückbleiben eines Konzentrationsprunges gegenüber der strömenden Wasserfront an. Der  $R_F$ -Wert nach Gl.(3.1-16) wird aus Verweilzeitauswertungen für einzelne Stromröhren bestimmt. Daraus folgen für eine vorgegebene Porosität die volumenbezogenen Sorptionskapazitäten  $q_v$ . Differenziell betrachtet gilt für die Retardation einer Adsorptionsfront Gl.(3.1-16).

$$R_F = \frac{v_f}{v_A} = n_p + \frac{\partial q_v}{\partial c} = \frac{H(\text{Durchbruch})}{L} \quad (3.1-16)$$

Unter Einbeziehung der nicht exakt bekannten spezifischen Porosität  $n_p$  wird die modifizierte Retardation  $R'_F$  für den Vergleich von Migrationsvorgängen im Grundwasserleiter definiert. Erweitert durch die Abstandsgeschwindigkeit lässt sich  $R'_F$  auch aus dem Konzentrationsprofil ermitteln, wobei  $n_p H(\text{Durchbruch})$  den Fließweg im Profil angibt.

$$R'_F = \frac{t(\text{Durchbruch})}{\text{VWZ}} = \frac{n_p \cdot H(\text{Durchbruch})}{L} = n_p \cdot R_F \quad (3.1-17)$$

$R'_F$  wird bei der Auswertung der Beschaffenheitsverläufe für die Quantifizierung von Konzentrationsprüngen ab Pkt. 5 eingesetzt. Dafür wurden zwei Möglichkeiten angewandt:

a) Bezug auf die Startzeit:

Die Fließzeit (VWZ) wird den Tracerversuchen entnommen. Zeitbezug bildet die Tracerzeit  $T_{\text{Tag}}$ . Die Durchbruchzeiten müssen auf die jeweilige Substratzugabe (Konzentrationsprung) am Zulauf bezogen werden. Die erste Substratzugabe erfolgte mit 16 d Verzögerung zum Tracereinsatz.

$$R'_F = \frac{t(\text{Durchbruch}, P_x) - t(\text{Zulauf})}{\text{VWZ}(P_x)} \quad (3.1-18)$$

Der Zusammenhang zwischen der Substratdosierung und der Entwicklung der biochemischen Reaktion kann dabei auch zu Fehleinschätzungen führen.

b) Regressionsansatz:

Alternativ kann die Beziehung zum Start der Funktion auch über eine lineare Regression hergestellt werden. Dabei wird über die Benutzung von Fließweg und Abstandsgeschwindigkeit die nicht exakt bekannte spezifische Porosität  $n_P$  umgangen.

$$L_x(\text{Durchbruch}) = R'_F \cdot (v_A \cdot VWZ) + L_{x0} \quad (3.1-19)$$

Die Parameter  $R'_F$  werden über diesen Regressionsansatz aus Monitoringdaten oder Simulationsergebnissen bestimmt. Dabei ist  $L_{x0} < 0$  plausibel.

$$L_x = R'_F \cdot (v_A \cdot t_x) + L_{x0} \quad (3.1-20)$$

Das Erscheinen eines Konzentrationssprunges  $t_x$  nach dem Fließweg  $L_x$  beschreibt dann Gl.(3.1-21).

$$t_x = \frac{L_x - L_{x0}}{v_A \cdot R'_F} \quad (3.1-21)$$

$t_x$  stellt dabei die Durchbruchs-/Sprungzeit für den Fließweg  $L_x$  dar.

### 3.1.7 Anpassung der Sauerstoffzehrung an eine Summe von Einzelreaktionen

Der aerobe biochemische Abbau organischer Stoffe im Wasser wird u. a. in Batch-Ansätzen über die Sauerstoffzehrung bestimmt. Sobald ausreichend aktive Biomasse gebildet worden ist, verläuft die Zehrung meist nach erster Ordnung von der Substratkonzentration. Dabei unterscheiden sich die Substrate in ihrer Abbaugeschwindigkeit. Dementsprechend formulierten SCHOENHEINZ & WORCH (2005) die Restkonzentrationen organischer Stoffe beim Abbau nach Gl.(3.1-22).

$$c(t) = c_{01}e^{-\lambda_1 t} + c_{02}e^{-\lambda_2 t} + c_{03} \quad (3.1-22)$$

In diesem Falle wurden drei unterschiedlich abbaubare organische Stoffe  $i = 1, 2, 3$  angegeben, von denen die Pseudokomponente  $i = 3$  mit  $\lambda_3 = 0$  als abbaupersistente angenommen wurde. Integriert man Gl.(3.1-22) für die Sauerstoffzehrung folgt, daraus Gl.(3.1-23).

$$BSB(t) = BSB_1(e^{-\lambda_1 t} - 1) + BSB_2(e^{-\lambda_2 t} - 1) \quad (3.1-23)$$

Die biochemischen Prozesse können auch verzögert nacheinander einsetzen. Das wird durch  $t_{0i}$  angegeben. Unter dessen Berücksichtigung folgt für die Ansatzfunktion Gl.(3.1-24).

$$f_i(\lambda_i, t_{0i}, t) = \begin{cases} t > t_{0i} & (e^{-\lambda_i(t-t_{0i})} - 1) \\ t < t_{0i} & 0 \end{cases} \quad (3.1-24)$$

Bei der Übertragung auf Zehrungsansätze in BSB-Apparaturen werden die exponentiellen Lag-Phasen weitgehend vernachlässigt. Nichtlinear anzupassen sind für jede Pseudokomponente  $t_{0i}$  und  $\lambda_i$ . Aus den Ergebnissen lässt sich der maximale Verbrauch schon vor dem Versuchsende prognostizieren. Angewendet wird die Methode bei der Auswertung von Zehrungsversuchen (Pkt. 3.2.2) zur Bestimmung Wasserwerksrelevanter Stoffe (WWR) in Pkt. 5.5.4.

## 3.2 Hydrochemie, Prozessbeschreibung und Analytik

### 3.2.1 Aciditätsmessung über die Titration der Basekapazität $K_{B8,2}$

#### 3.2.1.1 Anwendungsgrundlage

Vom Auftraggeber (LMBV) wurde die Titration der Basenkapazität bis  $\text{pH} = 8,2$  ( $K_{B8,2}$ ) gefordert. Dieser Parameter ist nur für die Bestimmung der Acidität saurer oxischer Tagebauseewässer geeignet (Pkt. 2.2). Der Kohlenstoffdioxidanteil ist dabei vernachlässigbar. Anders verhält es sich bei der Titration anoxischer, häufig hydrogen-carbonatgepufferter Kippengrundwässer. Deren Acidität ist an das bis zu 500 mg/L gelöste Eisen(II) gebunden. Die Pufferwirkung von Hydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid darf bei der Titration bis  $\text{pH} = 8,2$  auch nicht vernachlässigt werden. Die Methode wurde für die Titration des  $K_{B8,2}$  auf anoxische AMD modifiziert. Über die Vereinfachung von Gl.(2.2-4) wird dazu zwischen dem  $K_{B8,2}$  und dem Neutralisationspotenzial der Zusammenhang Gl.(3.2-1) hergestellt.

$$K_{B8,2} \approx c_{\text{DIC}} - \text{NP} \quad (3.2-1)$$

Damit lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Titration und dem aus den Analysendaten berechneten Neutralisationspotenzial herstellen. Die Methode speziell für die Anwendung beim Sanierungsversuch modifiziert.

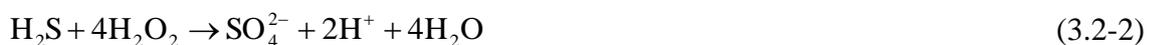
#### 3.2.1.2 Bestimmung der Basenkapazität bis $\text{pH} = 8,2$ $K_{B8,2}$ von anoxischen Kippengrundwässer

Die Eigenmethode lehnt an die in KIRBY & CRAVOTTA (2005a) beschriebene Bestimmung der *hot acidity* an. Zur vollständigen Oxidation gelöster Eisen(II)- und Mangan(II)ionen wird die Probe mit ca. 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) versetzt und mindestens 30 Minuten reagieren gelassen. Anschließend wird die Titration entsprechend dem Erwartungswert im Atmosphärenkontakt durchgeführt. Während des intensiven Rührens gast der anorganische Kohlenstoff aus den meist sauren Proben aus.



Abb. 3.2-1: Eisenbelastete Grundwasserproben vor- und nach der Wasserstoffperoxidzugabe sowie nach der Titration (von links nach rechts)

Bei hohen Eisenkonzentrationen genügt es, aus der sedimentierten oxidierten Probe einen aliquoten Teil zu titrieren, ggf. auch filtriert. Bei hochbelasteten Proben ( $> 300$  mg/L Eisen(II)) verbleibt nach der Oxidation gelöstes Eisen(III), das erst während der Titration ausfällt. In anaeroben Proben gelöster Schwefelwasserstoff wird unter Protonenbildung nach Gl.(3.2-2) oxidiert.



Das Titrationsergebnis wird als modifizierter  $K'_{B8,2}$  definiert. Dieser umfasst die Basenkapazität nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Verlust des anorganischen

Kohlenstoffs. Die bei der Sulfidoxidation entstehende Säure und die im Neutralisationspotenzial enthaltene Hydrogencarbonatkonzentration sind darin nach Gl.(3.2-3) enthalten.

$$K'_{B8,2} \approx c_{HCO_3} - NP + 2c_{H_2S} \quad \text{mit } c_{HCO_3} = K_{S4,3} | K_{S4,3} > 0 \quad (3.2-3)$$

Das Neutralisationspotenzial lässt sich für hydrogencarbonatgepufferte Wässer bekannter Schwefelwasserstoffkonzentration aus dieser modifizierten Basenkapazität  $K'_{B8,2}$  nach Gl.(3.2-3) ermitteln.

### 3.2.2 Sauerstoffzehrungsversuche (BSB<sub>t</sub>, Hausmethode)

#### 3.2.2.1 Untersuchungsaufgabe

Alternativ zu den in Pkt.2.6.1 erwähnten Testfiltern wird hier ein Langzeitzehrungsversuch zur Bestimmung des Sauerstoffzehrungspotenzials einer Probe und die danach verbliebenen biologisch aerob nicht weiter abbaubaren Stoffe, die weitgehend den Wasserwerksrelevanten Stoffen (WWR) entsprechen, entwickelt. Die aus dem Untergrundreaktor stammenden Proben enthalten die ursprünglichen organischen Stoffe NOM, sowie noch nicht umgesetztes Glycerinsubstrat und seine Metabolite. Das aerobe Zehrungspotenzial der NOM muss aus Vergleichsproben ermittelt werden. Die gesamte Sauerstoffzehrung des Grundwassers setzt sich zusätzlich aus der Oxidation von Eisen(II), Mangan(II), Sulfidschwefel und Ammonium zusammen. Bei der Oxidation und Hydrolyse des Eisen(II) zum Eisenhydroxid kann der pH-Wert soweit absinken, dass der biologische Substratabbau zum Erliegen kommt. Deshalb wird das gelöste Eisen(II) bereits in der Probenvorbehandlung durch Luftsauerstoff oxidiert und durch begleitende Neutralisation mittels Laugezugabe ausgefällt. Dabei wird während der kurzzeitigen Probenvorbereitung der biochemische Substratumsatz vernachlässigt.

#### 3.2.2.2 Arbeitsvorschrift für den Zehrungsversuch

500 mL der Grundwasserprobe werden mit Natronlauge (Dosis  $\approx K_{B8,2}$ ) unter Luftzutritt gerührt bis das Eisen(II) vollständig oxidiert und ausgefallen ist. Geprüft wird das mittels Farbreaktion (Phenanthrolin) auf Eisen(II). Die Probe ist bei pH > 6,5 braun getrübt. Blaugrüne Trübungen weisen auf noch nicht oxidierte Eisen(II)hydroxid- und Sideritphasen hin.

An den Eisenhydroxidniederschlag sind auch organische Stoffe gebunden. Gelöster Schwefelwasserstoff fällt bei der ersten Laugezugabe bereits mit dem Eisen(II) als Sulfid aus. Diese verbleiben unoxidiert im Eisenhydroxidniederschlag.



Abb. 3.2-2: Vorbehandelte Grundwasserprobe nach Eisenhydroxidfällung und Sedimentation mit der Lokalisierung zehrender Stoffe.

Mit der homogenisierten Probensuspension wird in die Zehrungsapparatur (Sapromat) beschickt, wobei im Unterschied zur Untersuchung von Abwasserproben zu beachten ist:

- kein Zusatz von Nitrifikationshemmern
- gegebenenfalls Nährstoffzusatz (N, P)

Die Sauerstoffzehrung wird über mehrere Wochen unter Aufnahme einer Zehrungskurve verfolgt. Ggf. ist die Untersuchung zwecks pH-Korrektur o. ä. kurzzeitig zu unterbrechen.

### 3.2.2.3 Auswertung des Zehrungsversuches

Das beim Neutralisieren der Probe fixierte Eisensulfid wird während des Zehrungsprozesses nach Gl.(3.2-4) oxidiert.



Die dem Sulfidschwefel zuzuordnende Sauerstoffzehrung berechnet sich nach Gl. (3.2-5).

$$\Delta\text{O}_2 = \frac{9}{4} \frac{\Delta\text{Sulfid}}{32} \cdot 32 [\text{mg/L}] \quad (3.2-5)$$

Glycerin als in diesem Fall angenommenes Restsubstrat wird nach Gl.(3.2-6) abgebaut, woraus sich die Zehrung nach Gl. (3.2-7) berechnet.



$$\Delta\text{O}_2 = \frac{7}{2} \frac{\Delta\text{DOC}}{3 \cdot 12} \cdot 32 [\text{mg/L}] = 3,11 \cdot \Delta\text{DOC} [\text{mg/L}] \quad (3.2-7)$$

Die bisher vereinzelt eingesetzte Methodik zeigt allerdings noch einige Schwächen. Es besteht hier noch Optimierungsbedarf. Die Zehrungskurven werden nach Gl.(3.1-23) in Pkt. 3.1.7 ausgewertet.

### **3.2.3 Modifizierter Marmorlöseversuch zur Bestimmung des Siderit- und Eisensulfidlöse/abscheidevermögens**

Für die Ermittlung der Gleichgewichtslagen von Eisen- und Sulfidmineralen im Grundwasser wurde der aus der Wasseraufbereitung bekannte Marmorlöseversuch (DIN 38404-10:2012-12) wie folgt modifiziert:

- Einer in einer Schliffflasche entnommenen Grundwasserprobe werden 1-2 g Marmorpulver pro 250 mL und ein Rührstab zugegeben.
- Die Probe wird im bei ca. 10°C mehrere Stunden (z. B. über Nacht, abgedeckt) gerührt.
- Nach Öffnen und Messung von pH und elektrischer Leitfähigkeit, werden aus ca. 50 mL unbelüftetem Membranfiltrat Fe(II) und Sulfid bestimmt sowie der  $K_{S4,3}$  titriert.
- Die Zusammensetzung des Grundwassers wird der parallel durchgeführten Analyse entnommen.

Die Versuchsergebnisse werden mit der geochemischen Simulation (Pkt. 6.1.2) der Gleichgewichtseinstellung verglichen. Diese Methode wurde einmal mit Proben vom 04.04.2017 (TTag = 866, Pkt. 5.4.2.4) als Ergänzung zu den Versuchsergebnissen erprobt.

## **3.3 Geologische und hydrogeologische Erkundung**

### **3.3.1 Geologische Aufschlüsse**

Um die gewünschten Kenntnisse über den Aufbau der Sedimentmatrix und den Porenraum zu erlangen, wurden die während des Abteufens gewonnenen Sedimentproben umfangreich labortechnisch untersucht. Die Ergebnisse, ergänzt durch die Resultate der Pumpversuche und Durchströmungstests, sind auch für die hydraulischen und hydrochemischen Simulationen genutzt worden bzw. dienen zur Überprüfung ihrer Plausibilität.

### **3.3.2 Korngrößenverteilung**

Bei der Bestimmung der  $k_f$ -Werte über Sieblinien nach DIN 19683-2 wurde stets nur ein maximal ein Meter mächtiges Sedimentpaket betrachtet, deren Durchmesser zudem vom Bohrverfahren bzw. dem Liner abhing. An 150 Sedimentproben sind Nasssiebungen durchgeführt worden, entsprechend ihrer Körnung jeweils durch Schlämmanalysen erweitert.

Tab. 3.3-1: Maschenweiten zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen

Fraktion > mm	Bezeichnung	Anwendung
200		Sieb
63	X	Sieb
20	gG	Sieb
6,3	mG	Sieb
2	fG Skelett	Sieb
0,63	gS	Sieb
0,2	mS	Sieb
0,063	fS	Sieb
0,02	gU	Schlämmung
0,0063	mU	Schlämmung
0,002	fU	Schlämmung
0,001	T	Schlämmung

Die Durchlässigkeitsbeiwerte wurden aus den Korngrößenverteilungen über die klassischen Berechnungsalgorithmen (Beyer, HAZEN, Mallet/Paquan, Seelheim siehe WALKO et al. 2014) bestimmt und für die Grundwasserströmungsmodellierung weiter verwendet. Den verfahrenstechnischen Betrachtungen wurden alternativ die äquivalenten Kugeldurchmesser aus der Sieblinie nach Gl.(2.1-25) zu Grunde gelegt. Das durchströmte Porenvolumen wird dabei aus elektronenmikroskopischen Schnitten (Pkt. 3.3.6) und unter Berücksichtigung der Adsorptionswasserschicht (ca. 0,5  $\mu\text{m}$ ) der Kornoberfläche bestimmt.

### 3.3.3 Alternative $k_f$ -Wert Berechnung

Mit Gl.(2.1-34) lässt sich die Durchlässigkeitsveränderung infolge von Abscheidung oder Auflösung von Partikeln beschreiben. Alle üblichen Berechnungsansätze vermögen dieses nicht. Allerdings liegen für diese Methode nur wenige experimentelle Vergleiche vor (Pkt. 4.4.2).

Dabei ist zu beachten:

- Korngrößenanalysen werden aus Mischproben bestimmt, die u. U. verschieden gut sortierte Schichten vereinigen. Diese haben deshalb meist kleinere Ungleichförmigkeiten als die Mischprobe. Die aus unterschiedlichen Schichten abgeleiteten  $k_f$ -Werte und Porositäten  $n_p$  unterscheiden sich folglich.
- Feinkornanteile, die als Ton-/Schlufflinsen im Sediment vorliegen, werden bei der Siebanalyse zermalen und verfälschen damit die tatsächlich vorherrschende hydraulische Durchlässigkeit des GWL.
- Da die Feststoffuntersuchungen nicht zerstörungsfrei ablaufen oder von unterschiedlichen Bearbeitern vorgenommen werden, können sich die als repräsentativ angesehenen Proben geringfügig voneinander unterscheiden.

- Die aus meist gut sortierten Schichten elektronenmikroskopischen Porositäten beschreiben nur einen winzigen Ausschnitt des Porengrundwasserleiters. Die Porosität einer definierten Kornstruktur ist nicht vom Maßstab der Partikelverteilung abhängig (Selbstähnlichkeit). Somit lässt sich die Porosität gut sortierter Korngefügestrukturen auf andere Größen übertragen. Unter dieser Prämisse bestimmt nur noch der äquivalente Kugeldurchmesser die hydraulische Durchlässigkeit ähnlich strukturierter Korngefüge.
- Über Pumpversuche oder die Auswertung von Grundwasserströmungsfeldern erhält man repräsentative Mittelwerte der hydraulischen Durchlässigkeit und verschiedener Porositäten für die untersuchten Abschnitte des Grundwasserleiters. Die ermittelte effektive (durchströmte) Porosität  $n_P$  umfasst dabei auch die Totraumbereiche.

Die daraus folgenden Widersprüche müssen durch entsprechende Korrekturen ausgeglichen werden. Definierte Stromröhren enthalten keine Toträume und können über Variation des wirksamen Korndurchmesser  $d_w$  (oder Formfaktor  $f_0$ ) und die Porosität  $n_P$  an die gemessenen Randbedingungen angepasst werden. Die  $k_f$ -Werte liegen in der Regel etwas unter den Abschätzungen von Beyer.

### 3.3.4 Dispersivitätsschätzung aus berechneten $k_f$ -Werten

Aus der statistischen Verteilung der  $k_f$ -Werte kann die longitudinale Dispersivität geschätzt werden. Hierzu wird eine Verweilzeitverteilung aus der  $k_f$ -Verteilung konstruiert. Dabei wird der spezifische Durchfluss [ $m^2/d$ ] jeder Schicht  $\Delta z$  [m] (Tiefenkoordinate  $z$ ) quer zur Strömungsrichtung (Koordinate  $y$ ) und der für alle Schichten gleichen Standrohrspiegelhöhendifferenz  $h_f$  [m] betrachtet.

$$\frac{Q_i}{y} = k_{fi} \cdot h_f \cdot \Delta z \quad (3.3-1)$$

Daraus folgt für den Gesamtdurchfluss  $Q_\Sigma$  Gl.(3.3-2).

$$\frac{Q_\Sigma}{y \cdot h_f} = \sum_i k_{fi} \cdot \Delta z_i \quad (3.3-2)$$

Daraus lassen sich die Durchflussverteilungen als Summen oder Dichtefunktionen konstruieren. Die Konstanten  $y$  und  $h_f$  kürzen sich in Gl.(3.3-3) heraus. Dabeigibt die Verteilungsfunktion  $w(k_f)$  den Anteil am Gesamtdurchfluss bis zu dem  $k_f$ -Wert an.

$$w(k_f) = \frac{Q_i}{Q_\Sigma} = \frac{\sum_{k_f=0}^{k_f} k_{fi} \cdot \Delta z_i}{\sum_i k_{fi} \cdot \Delta z_i} \quad (3.3-3)$$

Die Verteilungsfunktion wird aus den Schichten und ihren Durchlässigkeiten konstruiert. Für jede Schicht ergeben sich für die Fließstrecke  $L$  entsprechende Verweilzeiten.

$$\text{VWZ}_i = \frac{n_p \cdot L}{k_{fi}} \quad (3.3-4)$$

Unter Voraussetzung gleicher Porenvolumina für alle Schichten berechnet sich ein die mittlere Verweilzeit  $\text{VWZ}_m$  charakterisierender Parameter,

$$\frac{\text{VWZ}_m}{n_p \cdot L} = \frac{1}{k_{fm}} \quad (3.3-5)$$

bzw.

$$k_{fm} = \frac{n_p \cdot L}{\text{VWZ}_m} \quad (3.3-6)$$

und die Verweilzeitfunktion lässt sich umformulieren zu Gl.(3.3-7).

$$w\left(\frac{\text{VWZ}}{n_p \cdot L}\right) = \frac{Q_i}{Q_\Sigma} = \frac{\sum_{k_f=0}^{k_f} k_{fi} \cdot \Delta Z_i}{\sum_i k_{fi} \cdot \Delta Z_i} \quad (3.3-7)$$

Die Funktion  $w(\text{VWZ})$ , Gl.(3.3-8) wird anschließend aus dem Tracerdurchgang abgeleitet.

$$w(L, \text{VWZ}) = 1 \cdot \text{NORMVERT}\left(\frac{n_p \cdot L}{k_{fm}} \cdot \text{VWZ}; \text{VWZ}_m; \sigma \cdot \sqrt{\text{VWZ}}; \text{wahr}\right) \quad (3.3-8)$$

mit

$$v_A = \frac{n_p \cdot L}{\text{VWZ}_m} = k_f \cdot \frac{h_f}{L} \quad (3.3-9)$$

und

$$\sigma \cdot \sqrt{\text{VWZ}} = \sqrt{\alpha_L \cdot v_A \cdot \text{VWZ}} \quad (3.3-10)$$

sowie der zu bestimmenden longitudinalen Dispersivität  $\alpha_L$ .

$$\alpha_L = \frac{\sigma^2}{v_A} \quad (3.3-11)$$

Angewendet diese Methode auf die Erkundungsergebnisse in Pkt. 4.2.3.

### 3.3.5 Orientierungsbatchversuch mit Oxidationstest für potenziell saures Lockergesteinsmaterial

#### 3.3.5.1 Anwendungsbereich

Mit dieser angewandten Methodik werden wasserlösliche Stoffe der Probe halbquantitativ erfasst und anschließend die potenziell oxidativ-säurebildenden Stoffe bestimmt. Das Neutralisationspotenzial (Pkt. 2.2.1) ist im Zusammenhang mit Reaktionen im Grundwasserleiter (Pkt. 2.2.2) auch auf die wasserlöslichen Kippensand-

feststoffe übertragbar. Durch Oxidation des Sulfid-Schwefels entsteht z. B. bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid nach Gl.(3.3-12), die doppelte Menge Säure bezüglich des Sulfidschwefels.



Dabei im sauren Milieu gelöste Eisen- und Aluminiumhydroxide und gebildetes Hydrogensulfat wird im Neutralisationspotenzial mit berücksichtigt. Mit Wasserstoffperoxid zusätzlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidierte Kohlenstoffverbindungen wirken sich nicht auf das Neutralisationspotenzial der Probe aus. Die bei niedrigen pH-Werten gelösten Eisen(III)- und Hydrogensulfationen werden bei der Titration des negativen Säureverbrauches ( $K_{S4,3}$ ) mit erfasst. Calcium- und Magnesiumcarbonate wirken dagegen puffernd, ebenso wie Protonen, die irreversibel ( $\text{pH} < 4,3$ ) gegen Alkali- und Erdalkaliionen ausgetauscht werden. In ungepufferten Systemen bleibt dagegen das Säure/Sulfat-Verhältnis erhalten. Der Anteil nicht abgebundener Säure in realen Systemen lässt sich durch den Pufferungsquotient PQ nach Gl.(2.2-5) angeben, der unter Voraussetzung keines weiteren Säureeintrages maximal den stöchiometrischen Wert 2,0 annehmen kann.

#### 3.3.5.2 Arbeitsvorschrift *Orientierungsbatchversuch*

20 g frisches Probenmaterial werden mit 200 mL deionisiertem Wasser 2 h geschüttelt. Nach kurzer Sedimentation werden aus dem Überstand die elektrische Leitfähigkeit ( $\text{LF}_{2\text{h}}$ ) und der pH-Wert ( $\text{pH}_{2\text{h}}$ ) bestimmt (Doppelbestimmung empfohlen). Die Auswertung von Probenserien wird in Form von Teufenprofilen dargestellt.

#### 3.3.5.3 Arbeitsvorschrift *Orientierender Oxidationstest*

Zum durchgeführten Orientierungsbatchversuch werden 20 mL Wasserstoffperoxidlösung (ca. 30%) zugegeben, kurz geschüttelt und nach 2 bis 3 Tagen Standzeit  $\text{pH}_{\text{ox}}$  und elektrische Leitfähigkeit ( $\text{LF}_{\text{ox}}$ ) erneut bestimmt. Aus der Veränderung dieser Parameter ist bereits orientierend auf den Gehalt versauernder Bestandteile zu schließen. Alle noch hydrogencarbonatgepufferten Proben ( $\text{pH} > 4,3$ ) enthalten keine messbaren säurebildenden Stoffe und werden nicht weiter bearbeitet, also verworfen. Die sauren Proben können quantitativ ausgewertet werden.

#### 3.3.5.4 Arbeitsvorschrift *Quantitativer Oxidationstest*

Der Überstand der oxidierten Probe mit  $\text{pH} < 4,3$  wird dekantiert, filtriert und der Rückstand mehrfach mit deionisiertem Wasser nachgespült. Von den vereinigten Fraktionen wird das Volumen bestimmt oder sie werden auf ein definiertes Volumen mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und daraus die Basenkapazität  $K_{B4,3}$  bestimmt.

- Gelöstes Eisen(II) und Mangan(II) kommen nach der Oxidation nicht vor und die säurebildenden Ionen Eisen(III) sowie Hydrogensulfat werden bei der Titration der Basenkapazität  $K_{B4,3}$  vollständig erfasst. Es verbleibt nach der Titration nur noch gelöstes Aluminium, das für die Berechnung des Neutralisationspotenzials zu messen ist. Sulfat sollte zur Plausibilitätsprüfung des Gesamtschwefels zusätzlich aus der titrierten Lösung bestimmt werden. Aus dem gleichen Probenmaterial wird die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes, ggf. Pyritschwefel empfohlen.

Tab. 3.3-2: Empfohlener Tabellenkopf der Excel-Tabelle für die Auswertung

Bez	mp <sub>Pr</sub>	V <sub>W</sub>	TR	GV	pH	LF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	LF	V <sub>ges</sub>	V <sub>tit</sub>	OH	K <sub>B4,3</sub>	c <sub>Al</sub>	SO <sub>4</sub>
	g	mL	%	%	2h		mL	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		mL	mL	0,1 N [mL]	mmol/L	mg/L	mg/L
Probe 1	20	200					10			2**, *	100	*, **	44,2	2,03	
Probe 2	20	200					10				50?		35,0	1,85	

### 3.3.5.5 Ergebnisse des quantitativen Oxidationstests

Alle ermittelten Konzentrationen werden auf die Probetrockenmasse bezogen [mmol/kg].

$$K_{S4,3} = -\frac{V_{ges}}{m_{Pr}} K_{B4,3} \quad [\text{mmol/kg}] \quad (3.3-13)$$

Bei der Angabe der Aluminium- und Sulfatkonzentrationen sind sämtliche Verdünnungen durch die Titration mit zu berücksichtigen.

Das Neutralisationspotenzial  $NP_{ox}$  [mmol/kg] der oxidierten Probe wird nach Gl.(2.2-1) berechnet, wobei die Konzentrationen von Eisen(II) und Mangan Null zu setzen sind. Weitere zu berücksichtigende Kationensäuren kommen in der Regel nicht vor. Die gemessene Aluminiumkonzentration wird nur für die Berechnung des Neutralisationspotenzials bestimmt und lässt keine Aussagen zum Aluminiumgehalt der Feststoffprobe zu.

- Angabe als potentiell säurebildende Stoffe:  $-NP_{ox}$  [mmol/kg]

Aus der Differenz der entsprechend der Schwefelkonzentration freigesetzten Protonen und dem gemessenen Neutralisationspotenzial lässt sich der Gehalt puffernder Stoffe nach Gl. (3.3-14) ableiten.

$$\text{Puffdiff} = 2 \cdot w(S_{ges}) + NP_{ox} = (2 - PQ) \cdot w(S_{ges}) \quad (3.3-14)$$

mit

Puffdiff      Pufferungsdifferenz des Materials [mmol/kg]

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

Solange kein Gips ausgefallen oder gelöst worden ist, entspricht der Sulfatgehalt dem verwitterten Sulfidschwefel. Bei der natürlichen Pyritoxidation wird nur ein Teil dieser Pufferungsdifferenz wirksam. Der gemessene Schwefel kann über Gl.(3.3-15) mit den geochemischen Ergebnissen verglichen werden.

$$S[\%] = 0,0032 \cdot w(S_{\text{ges}}[\text{mmol/kg}]) \quad (3.3-15)$$

Dabei entspricht der oxidativ-säurebildende Schwefel  $NP_{\text{ox}}/2$ .

### 3.3.6 Elektronenmikroskopische Bewertung

#### 3.3.6.1 Untersuchungen

Mit dem *Digitalen Raster-Elektronen-Mikroskop ZEISS DSM 962* werden neben strukturellen Aspekten auch Elementaranalysen durchgeführt. Dazu stehen neben dem Sekundärelektronendetektor (SE) zur Abbildung der Probentopographie, ein Rückstreu-elektronendetektor (BSE) zur Abbildung von Elementkontrasten sowie ein EDX-System (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse ab Na) von Oxford Instruments zur Verfügung.

- Schnitte durch Korngefüge werden nach Einbettung des Probenmaterials in Epoxidharz untersucht.
- Die Kornoberflächen werden als Streuproben des Probenmaterials untersucht.

Das EDX-System ermöglicht es qualitative und quantitative Elementanalysen durchzuführen. Die Proben werden vor der Untersuchung durch Bedampfung mit Gold elektrisch leitfähig gemacht. Für die Auswertung stand die Software *Imagtool* zur Verfügung. Bodenphysikalische Softwarelösungen, die die Auswertungen teilautomatisiert durchführen wurden nicht eingesetzt.

#### 3.3.6.2 Elektronenmikroskopische Elementarzusammensetzungen (EDX-Spektren)

Die vor dem Anschliff in Kunstharz eingebettet Korngefüge enthalten ein nichtrelevantes Kohlenstoffsignal. Das Sauerstoffsignal aus Quarz, Alumosilikaten und Hydroxiden lässt sich praktisch keinen Mineralen direkt zuordnen. Silizium, als Bestandteil von Quarz ist häufig Träger von Spurenmineralen. Die Elementarzusammensetzungen werden vorteilhaft als Tortendiagramme dargestellt. Je nach Sichtweise werden das Sauerstoff- und das Siliziumsignal dabei ausgeblendet (Abb. 3.3-1). zeigt die Zusammensetzung des angeschliffenen Korngefüges mit ausgeblendetem Kohlenstoff- (links) Sauerstoff (mitte) und Siliziumsignal (rechts).

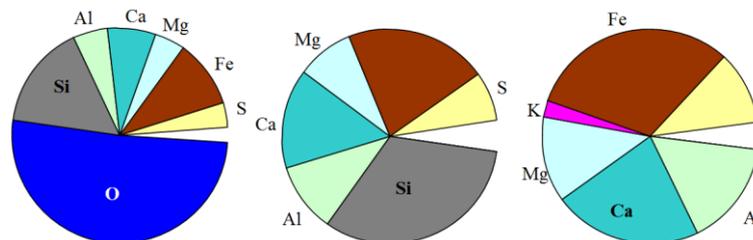


Abb. 3.3-1: Darstellung einer Zusammensetzung der Probe P21(102,4 m NHN) nach Ausblenden der kohlenstoffhaltigen Matrix (links) und weiterer Ausblendung von Sauerstoff (mitte) und Silizium (rechts).

Streuproben zeigen Stoffverteilungen und deren Strukturierung der Partikeloberflächen. Dabei ist das Ausblenden von Kohlenstoff nicht immer sinnvoll. Gelegentlich findet

man auch das Titanmineral Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) und Zirkone ( $\text{ZrSiO}_3$ ). Feldspäte und Tonminerale, nachfolgend als Alumosilikate zusammengefasst, weisen unterschiedliche Kation/Siliziumverhältnisse auf (Tab. 3.3-3). Über die elektronenmikroskopisch ermittelten Elementverhältnisse lassen sich erfasste Partikel den verschiedenen Mineralgruppen zuordnen.

Tab. 3.3-3: Zusammenstellung von Siliziummineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihren Element/Silizium-Verhältnissen (Stöchiometrie).

Mineral	Summenformel	Al/Si	K/Si	Na/Si	Ca/Si	Mg/Si	O/Si
Adularia	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	0,333	0,333	0	0	0	2,667
Kmica	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,000	0,333	0	0	0	4,000
Phlogopit	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,333	0,333	0	0	1,000	3,333
Illite	$\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,657	0,171	0	0	0,071	2,857
Phillipsit	$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,333	0,167	0,167	0	0	2,667
Beidellit	$(\text{NaKMg}_{0,5})_{0,11}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,635	0,030	0,030	0	0,015	3,270
Leonhardit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	0	0	0	0,250	0,625	3,000
Magadiit	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0	0	0,143	0	0	2,286
Laumontit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Pyrophyllit	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,500	0	0	0	0	3,000
Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0	0	0	0	0,750	3,000
Wairakit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0	0,250	0	3,000
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0,333	0	0,333	0	0	2,667
Chlorit 14A	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	0,667	0	0	0	1,667	6,000
Prehnit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,667	0	0	0,667	0	4,000
Sepiolit	$\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	0,667	2,833
Analcim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,500	0	0,500	0	0	3,000
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1,000	0	0	0,500	0	4,000
Chrysotil	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	0	0	0	1,500	4,500
Chrysotil	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	0	0	0	1,500	4,500
Clinoenstatit	$\text{MgSiO}_3$	0	0	0	0	1,500	4,500
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	0	0	0	0,500	0,500	3,000
Halloysit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1,000	0	0	0	0	4,500
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1,000	0	0	0	0	4,500
Clinoenstatit	$\text{MgSiO}_3$	0	0	0	0	1,000	3,000
Cristobalit	$\text{SiO}_2$	0	0	0	0	0	2,000
Forsterit	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	0	0	0	0	2,000	4,000
Quarz	$\text{SiO}_2$	0	0	0	0	0	2,000

Daraus leiten sich Verhältnisse zu Silizium ab:

- $\text{Si Al}_x$  mit  $x = \{0, 1/3, 1/2, 2/3, 1\}$
- $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Si}$  mit  $x,y = \{0, 1/6, 1/3, 1/2\}$
- $\text{Ca}_x\text{Si}$  mit  $x = \{0, 1/4, 1/2, 2/3\}$
- $\text{Mg}_x\text{Si}$  mit  $x = \{0, \dots, 2\}$
- $\text{Si O}_x$  mit  $x = \{2, \dots, 6\}$
- $\text{Si Zr}$  mit  $x = 1$

Unter den nichtsilikatischen Mineralen sind zu beachten:

- Gips  $\text{CaSO}_4$  mit  $\text{Ca/S} = 1,0$
- Ilmenit  $\text{FeTiO}_3$  mit  $\text{Fe/Ti} = 1,0$

Tab. 3.3-4: Zusammenstellung von Eisenmineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihrer Stöchiometrie bezüglich Schwefel.

Mineral	Summenformel	$x(\text{FeS}_x)$
Sulfur	S	$\infty$
Pyrite	$\text{FeS}_2$	2,00
Greigite	$\text{Fe}_3\text{S}_4$	1,33
FeS(ppt), Mackinawite	FeS	1,00
Melanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,00
Jarosite(ss)	$(\text{K}_{0.77}\text{Na}_{0.03}\text{H}_{0.2})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	0,67
Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.6}(\text{SO}_4)_{1.7} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	0,21
$\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	0,00
Ilmenit	$\text{FeTiO}_3$	0,00
Siderite	$\text{FeCO}_3$	0,00

Eisensulfide und saure Eisensulfate lassen sich am Elementverhältnis nicht unterscheiden. Eisen(III)minerale sind im anoxischen Grundwasser höchst unwahrscheinlich. Für frisch gebildete Eisensulfide liegt das Eisen/Schwefel-Verhältnis, unter Berücksichtigung von elementarem Schwefel als Reduktionsprodukt, im kontinuierlichen Bereich  $\{0, \dots, 2,0\}$ .

### 3.3.6.3 Ableitung von Porosität aus der Helligkeitsstatistik

Die kleindimensionale Porosität der Stromröhre wird aus Schnitten durch ungestörte Korngefüge ermittelt. Die Partikeldichte beeinflusst entscheidend den Grauton, mit der diese im elektronenmikroskopischen Bild erscheinen. Der zwischen den das Korngefüge aufbauenden Partikeln und der Hohlraumfüllung bestehende Kontrast kann zur Bestimmung des Partikel/Hohlraumverhältnisses genutzt werden. Dazu müssen die Grautöne jeweils dem Feststoff oder dem Porenraum zugeordnet werden. Dazu dient das jeweilige Histogramm (Helligkeitsstatistik in *Imagtool*), bei dem die Häufigkeit einer Helligkeitsstufe (Parameter) von deren Abhängigkeit dargestellt wird (Abb. 3.3-2). Zwischen beiden Häufigkeitsmaxima wird ein Schwellwert (Treshold) gewählt, der

die Pixel in die Gruppen Partikel und Hohlraum einteilt. Die Porosität wird über die anschließende Pixelzählung ermittelt.

Besteht das Korngefüge aus Mineralen unterschiedlicher Dichte, lassen sich den herausgefilterten Helligkeitsbereichen trotzdem keine stoffspezifischen Tresholds (Tab. 4.3-1) zuordnen. Die Helligkeitswerte werden dort zusätzlich durch präparationsbedingte Schleifspuren beeinträchtigt

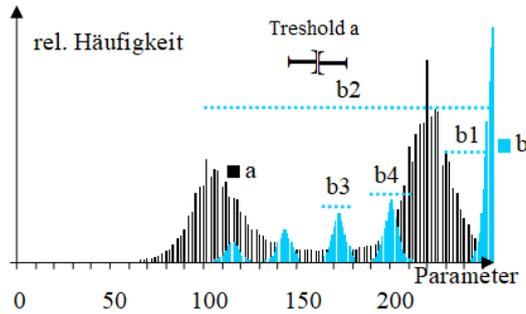


Abb. 3.3-2: *Imagtool* - Histogramme der Schnittbilder P0(102,8 NHN, a) und P2.1(101 m NHN, b). Bei a lassen sich über Threshold a Partikel- und Hohlraum voneinander trennen. Für b sind die in Tab. 3.3-5 ausgewerteten Helligkeitsbereiche b1 bis b4 blau gepunktet markiert.

Tab. 3.3-5: Bilder der nach Abb. 4.3-1-Probe b herausgefilterten Helligkeitsbereiche und deren Schwarzanteil, der den Partikelanteil angeben sollte im Vergleich mit Probe a.

Threshold [Parameter]	230-254	100-254	190-211	164-179
Ausgew. Helligkeitsbereich	b1	b2	b3	b4
Schwarzanteil	66,3%	54,3	7,5%	5,9%
b: P2.1(101m NHN)				
a: EB2(100 m NHN)				

### 3.4 Monitoring

#### 3.4.1 Messstellen

In Tab. 3.4-1 sind die relevanten Daten für die Messstellen (Tab. 1.2-1) zusammengestellt. Die Koordinatenangaben Hochwert (HW) und Rechtswert (RW) des von der LMBV verwendeten Koordinatensystems werden nicht exakt wiedergegeben. Den Messstellen lassen sich nach Versuchsabschluss verschiedene Wasserkategorien zuordnen:

- GW unbeeinflusstes Grundwasser,  
 I mit Substrat angereichertes Grundwasser für die Infiltration,  
 R Reaktionsraum mit Sanierungsreaktionen, davon  
 R- nicht repräsentativ,  
 OW Oberflächenwasser.

Damit eignen sich nur die mit **R** gekennzeichneten Messstellen im Untersuchungsgebiet für die Bewertung des Sanierungserfolges. Über die unbeeinflusstes Grundwasser führenden Messstellen wird die Veränderung der Zustrombeschaffenheit verfolgt. Die angegebenen Verweilzeiten VWZ [d] (Tab. 5.2-5) wurden aus unterschiedliche Auswertungen als repräsentativ ausgewählt (Pkt. 5.2.4). Für die mit "nn" gekennzeichneten Messstellen ließ sich aus den Versuchsdaten kein repräsentativer Wert ermitteln und für die nicht vom Infiltrat erfassten Messstellen existiert keine Verweilzeit ("-").

Tab. 3.4-1: Zusammenstellung der Messstellen, sowie der Förder- und Infiltrationseinrichtungen mit dem kalkulierten Fließweg L ab der zugeordneten Infiltrationslanze und den Fließzeiten (VWZ) (Tab. 5.2-5).

Element	ID	Probe	RW	HW	ROK	GOK	O	U	L	VWZ
			54**	57*	NHN	NHN	NHN	NHN	m	d
EB1		GW	753	3748	119,477	118,68*	100,7		-	-
EB2	6387	GW	384	3747	119,466	118,66*	100,7		-	-
P01	6437	GW	562	3907	119,291	118,307	108,3	106,3	(-27)	-
P02	6438	GW	565	3908	119,300	118,307	104,3	103,3	(-27)	-
P03	6439	GW	563	3910	119,327	118,307	101,3	100,3	(-27)	-
P11	6440	GW	561	3981	118,708	117,729	108,7	99,7	20	-
P12	6445	GW	613	4034	118,814	117,810	106,8	101,8	94	-
P13	6388	GW	673	4105	115,523	114,694	102,7	100,7	187	-
P211	6441	R-	594	3953	118,707	117,682	107,7	106,7	25,5	nn
P212	6442	R-	592	3954	118,715	117,682	104,7	102,7	25,5	nn
P213	6443	R	594	3955	118,674	117,682	100,7	99,7	25,5	51
P221	6446	R	637	4006	118,719	117,745	106,7	105,7	90	111
P222	6447	R	635	4007	118,752	117,745	103,7	101,7	90	91
P223	6448	R	637	4008	118,752	117,745	101,7	100,7	90	nn
P231	6450	R	710	4084	116,061	115,062	105,1	104,1	196	161
P232	6451	R	708	4085	116,069	115,062	103,1	102,1	196	131
P233	6452	R	707	4086	116,085	115,062	102,1	101,1	196	nn
P31	6444	R	617	3928	118,388	117,435	108,4	99,4	32	123
P32	6449	R	666	3976	119,459	118,444	107,4	100,4	93	100
P33	6453	R	739	4068	116,223	115,219	106,2	100,2	205	166
P41	-	-	606	3942	-	118,444	-	-	30	-
P43	6593	R-	806	4010	115,49	114,50	106,5	93,5	216	-

Element	ID	Probe	RW	HW	ROK	GOK	O	U	L	VWZ
			54**	57*	NHN	NHN	NHN	NHN	m	d
FB1	FBr1	GW	540	3961	118,024	116,303	100,3	103,3	0	-
FB2	FBr2	GW	570	3934	117,790	116,052	95,1	98,1	-	-
FB3	FBr3	GW	596	3913	118,006	116,225	95,2	98,2	0	-
L01	-	I	541	3972	-	117,506	99,0	100,0	0	0
L15	-	I	578	3939	-	116,079	106,6	104,6	0	0
L30	-	I	617	3905	-	116,090	106,6	104,6	0	0
AA1	F 1.301	OW			-	-	-	-	300	-
AA2	F 1.302	OW			-	-	-	-	300	-
Spree1	F 1.303	OW			-	-	-	-	-	-
Spree2	F 1.304	OW			-	-	-	-	-	-

### 3.4.2 Grundwasserbeprobung

Die Grundwassermessstellen wurden mittels Grundphos-Pumpe bis zur Konstanz der Vor-Ort-Parameter (Abb. 3.4-2) abgepumpt. Für die SF<sub>6</sub>-Tracermessungen wurde eine Gasmaus (Abb. 3.4-1) verwendet. Der Redoxzustand ist pH-korrigiert als rH<sub>2</sub>-Wert angegeben.



Abb. 3.4-1: Wasserprobenahme und Tracerbeprobung mit Gasmaus (rechts oben)

Im Routinebetrieb wurden anschließend die Vor-Ort-Parameter nur mit einem Zwischenwert dokumentiert. Vor Ort wurden weiterhin Eisen(II) und Sulfidschwefel

konserviert, sowie die Proben für die TIC/DOC/UV- und  $K_{B8,2}$ -Untersuchung gasdicht abgefüllt. Schwefelwasserstoffhaltiges Grundwasser trübte sich im Kontakt mit der Luft schnell schwarz ein. Durch geringe Ausgasung von Kohlenstoffdioxid fällt vorher im Sättigungsgleichgewicht befindliches Eisensulfid teilweise aus. Diese Grundwässer waren gegenüber der Atmosphäre gasübersättigt.

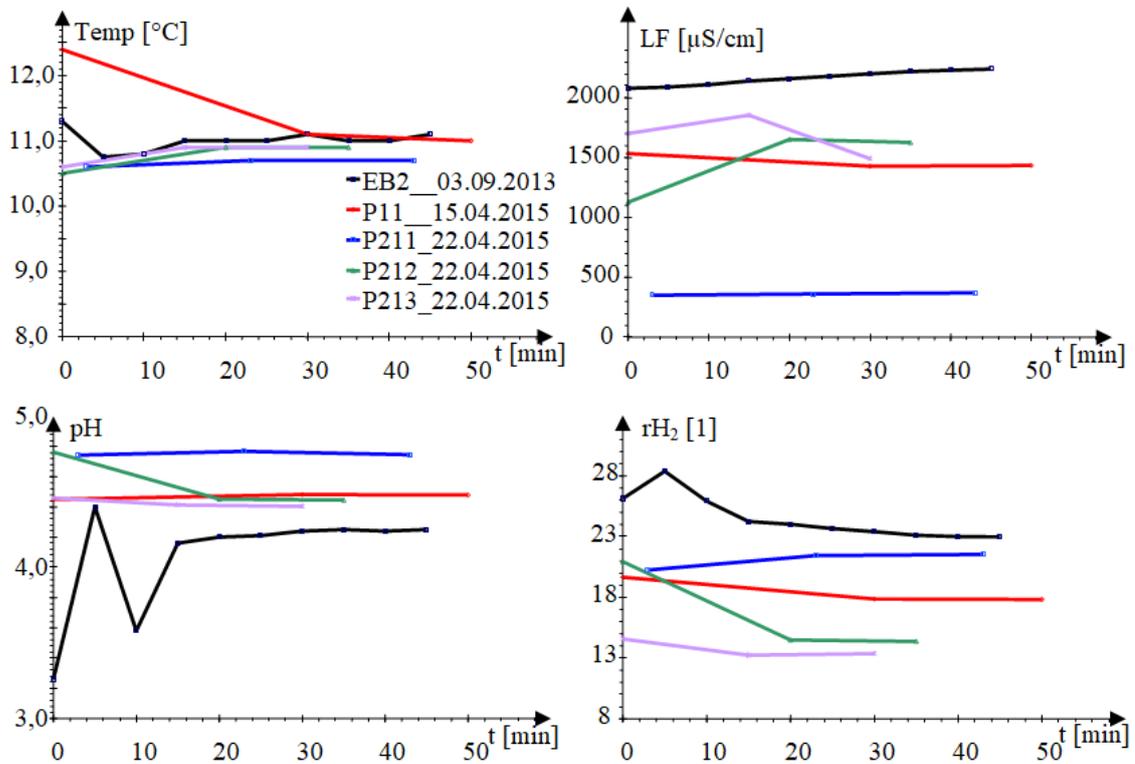


Abb. 3.4-2: Zeitlicher Verlauf der Vor-Ort-Parameter beim Abpumpen der Grundwassermessstellen vor der Probeentnahme von ausgewählten Beprobungen ([Messstelle]\_[Datum]).

### 3.4.3 Analytik

Die Vor-Ort-Analytik der Wasserbeprobungen (pH, Redoxspannung, elektrische Leitfähigkeit) übernahmen die jeweiligen Probenehmer der BTUC oder des FIB. Die gemessenen Redoxspannungen wurden nach Pkt. 6.1.1.1 auf Plausibilität geprüft und entsprechend korrigiert. Die Traceranalytik ( $\text{SF}_6$ ) einschließlich Methan und die Titrations von  $K_{S4,3}$  und  $K_{B8,2}$  sowie die Messung des Sulfidschwefels, der UV-Spektren und der Oberflächenwassertrübungen führte die BTUC im gesamten Versuchszeitraum durch. Dazu analysierten die BTUC Eisen(II), (TOC) DOC, TIC,  $N_{\text{ges}}$  und die abfiltrierbaren Stoffe der Oberflächenwässer bis Ende 2017. Diese Untersuchungen übernahm das FIB bis zum Ende der Maßnahme (Tab. 3.4-2).

Die BTUC setzte modifizierte DIN-Methoden zur Wasseranalytik ein. Folgende Hausmethoden wurden speziell für die Untersuchung der Sanierungseffekte entwickelt:

- Basenkapazität  $K_{B8,2}$  nach Pkt. 3.2.1
- Langzeitzehrungsversuch nach Pkt. 3.2.2
- Modifizierter Marmorlöseversuch nach Pkt. 3.2.3

Tab. 3.4-2: Wasseranalytik des FIB

Parameter	Prüfmethode	Bestimmungsgrenze	Einheit
gelöste Stoffe:	nach Mikrofiltration		
Al	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
Fe	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
Mn	DIN EN ISO 11885	0,003	mg/l
Ca	DIN EN ISO 11885	0,2	mg/l
K	DIN EN ISO 11885	0,2	mg/l
Mg	DIN EN ISO 11885	0,02	mg/l
Na	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
S	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
Si	DIN EN ISO 11885	0,02	mg/l
P	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
Druckaufschluss	EPA 3052		
Fe(ges)	DIN EN ISO 11885	0,1	mg/l
SO <sub>4</sub>	DIN EN ISO 10304-1,2	0,25	mg/l
Cl	DIN EN ISO 10304-1,2	0,2	mg/l
NO <sub>2</sub>	DIN EN26777	0,02	mg/l
NO <sub>3</sub>	FIB_AV01	1	mg/l
o-PO <sub>4</sub>	DIN EN 1189	0,02	mg/l
NH <sub>4</sub> -N	DIN 38405 E5	0,03	mg/l

Die während der Vor- und Nacherkundung entnommenen Feststoffproben wurden vom FIB auf die Parameter Tab. 3.4-3 untersucht.

Tab. 3.4-3: Sedimentuntersuchungen (FIB)

Parameter	Prüfmethode
Probenvorbehandlung	DIN ISO 11464
Glühverlust	DIN 19684-3
pH	DIN ISO 10390 :1997
Elektrische Leitfähigkeit	DIN ISO 11265
Kombinierte Sieb-/Schlamm-analyse	DIN 19683-2
Königswasseraufschluss	DIN ISO 11466
Kationenaustauschkapazität	DIN ISO 13536
Fe, Ca	DIN ISO 11885
C(gesamt)	DIN ISO 10694
N(gesamt)	DIN ISO 13878
S(gesamt)	DIN ISO 15178
Sulfat (säurelöslich)	DIN ISO 11048-5
Sulfid/Disulfid	DIN 51424-2-6

Diese Untersuchungen wurden durch entwickelte Methoden der BTU ergänzt:

- Orientierungsbatchversuch mit Oxidationstest nach Pkt. 3.3.5
- Elektronenmikroskopie nach Pkt. 3.3.6

Die Anwendung dieser speziell entwickelten Methoden zeigte noch bestehenden Entwicklungs- und Optimierungsbedarf.

### 3.4.4 Plausibilitätsprüfungen der durchgeführten Wasseranalytik

#### 3.4.4.1 Ionenbilanzen

PHREEQC führt eine Ladungsbilanzierung durch Berücksichtigung zahlreicher Komplexe durch. Dabei werden allerdings nur die Ionenstärke und der Ionenbilanzfehler ausgewiesen. Die überprüften Plausibilitäten werden als Häufigkeitsverteilungen nach Pkt. 3.1.2 dargestellt. Da sich die Anzahl der verwendeten Klassen auf die Häufigkeitsverteilung auswirkt, wurden mehrere Einteilungen übereinander gelegt, aus denen die wahrscheinliche Form sichtbar wird. In der Ionenstärkeverteilung (Abb. 3.4-3, Datensatz bis Ende 2016) erscheinen die bereits sanierten Grundwässer als niedriges lokales Maximum.

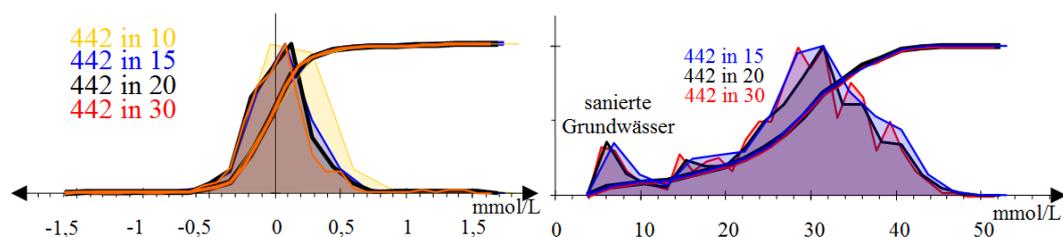


Abb. 3.4-3: Häufigkeitsverteilungen der Bilanzdifferenzen (links) und der Ionenstärke (rechts) von 442 Grundwasseranalysen.

Der mittlere relative Ionenbilanzfehler dieser 442 Grundwasseranalysen beträgt  $-0,01 \pm 1,16 \%$  und der von 110 Oberflächenwasseranalysen  $-0,32 \pm 1,48 \%$ . Diese Ergebnisse können auf den gesamten Versuchsablauf übertragen werden.

#### 3.4.4.2 Eisenanalytik

Bis Anfang 2015 wurden methodisch bedingte Minderbefunde des Gesamteisen (schwarz) erhalten, die häufig unter den Eisen(II)konzentrationen lagen (Abb. 3.4-4). Beide Konzentrationen wurden daraufhin bis Ende 2017 von der BTUC (grün) und danach vom FIB (pflaume) gemessen.

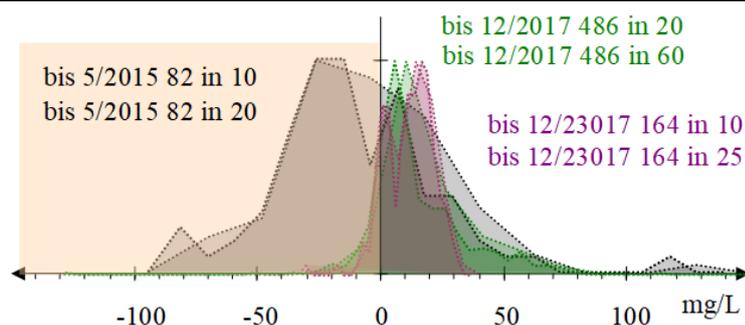


Abb. 3.4-4: Häufigkeitsverteilungen nach Pkt. 3.1.2 der Konzentrationsdifferenzen zwischen Gesamteisen Eisen(II). Der nichtplausible Bereich  $Fe_G < Fe^{2+}$  ist rosa unterlegt.

Letztere Differenzen unterscheiden sich nicht wesentlich. Die Auswertungen stützen sich generell auf die Konzentration von Eisen(II). Die berechneten Eisendifferenzen lassen sich statistisch nicht mit Eisenkomplexen quantifizieren.

### 3.4.4.3 Gesamt- und Ammoniumstickstoff

Bis Ende 2017 wurden mit dem organischen Kohlenstoff (DOC) auch der Gesamtstickstoff ( $N_{ges}$ ) gemessen. Da im Grundwasser Nitrat und Nitrit nicht nachweisbar waren, umfasst der  $N_{ges}$ -Messwert neben Ammoniumstickstoff nur noch organische Stickstoffverbindungen. Die bestimmten  $N_{ges}$ -Werte lagen systematisch um mehr als 1 mg/L über den Ammoniumstickstoff (Abb. 3.4-5 oben).

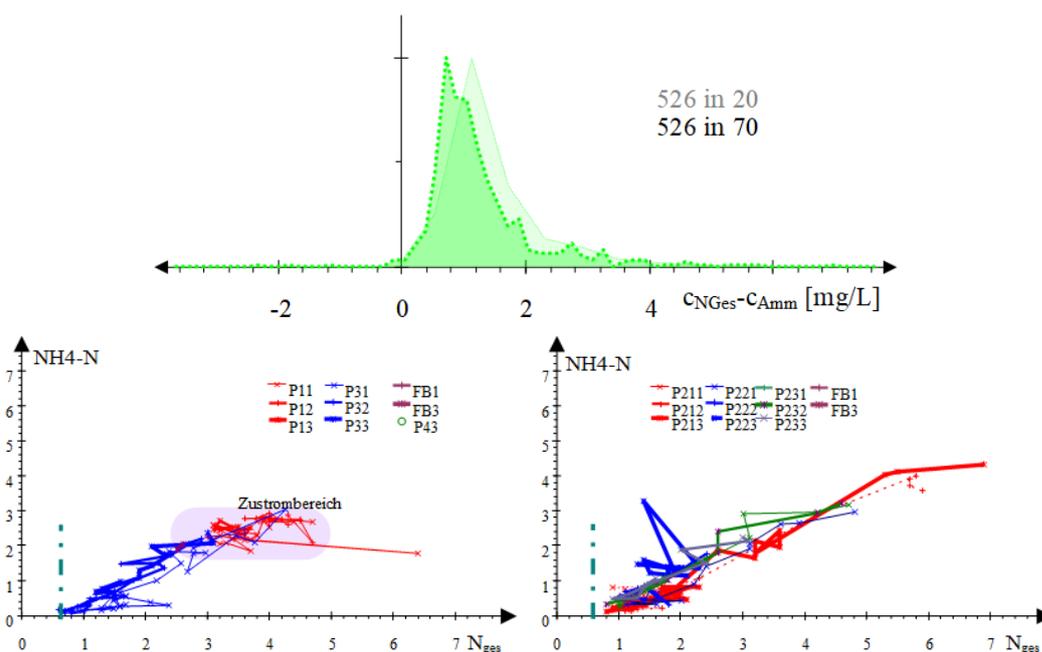


Abb. 3.4-5: Häufigkeitsverteilung der Stickstoffdifferenzen (oben) und Zusammenhang zwischen  $NH_4$ -Stickstoff und Gesamtstickstoff an den Messstellen [mg/L] (unten).

Es lassen sich für die Messstellen im Untergrundreaktor lineare Beziehungen zwischen der Ammoniumstickstoffkonzentration und der des Gesamtstickstoffes Gl.(3.4-1) ermitteln (Abb. 3.4-5 unten).

$$c_{\text{Amm}} = A + B \cdot c_{\text{Nes}} \quad (3.4-1)$$

Tab. 3.4-4: Parameter der Regression Gl.(3.4-1) mit  $N_{\text{Ges}0}$  als Schnittpunkt mit der  $N_{\text{Ges}}$ -Achse in Abb. 3.4-5 unten.

P***	A	B	$N_{\text{ges}0}$	$R^2$	P***	A	B	$N_{\text{ges}0}$	$R^2$
P212	-0,73	0,79	0,93	0,988	P31	-1,00	0,93	1,07	0,864
P213	-0,72	0,80	0,90	0,954	P32	-0,59	0,96	0,61	0,950
P221	-0,72	0,84	0,85	0,943	P33	-0,37	0,88	0,42	0,882
P222	-0,35	0,79	0,44	0,668					
P231	-0,38	0,84	0,46	0,932					
P232	-0,31	0,81	0,39	0,952					
P233	-0,34	0,85	0,40	0,905					

Generell werden wahrscheinlich um 1 mg/L Gesamtstickstoff zuviel gemessen. Aus der Differenz zwischen den Stickstoffmessungen lässt sich der Anteil organisch gebundenen Stickstoffs nicht interpretieren. In den Differenzen addieren sich eher systematische Messunsicherheiten. Für die Auswertung werden die gemessenen Ammoniumstickstoffkonzentrationen herangezogen.

#### 3.4.4.4 Phosphoranalytik

Die Phosphatanalytik neigte bei hohen Sulfidkonzentrationen zu Überbefunden, die vom Labor als *gestört* gekennzeichnet worden sind. Diese wurden in die Auswertungen, mit dem Faktor 0,25 einbezogen. Die Analysen des Orthophosphates [mg/L  $\text{PO}_4$ ] hatten eine höhere Genauigkeit als die des Gesamtphosphors [mg/L P]. Deshalb stützt sich die Auswertung auf die Daten des Orthophosphates o- $\text{PO}_4$ .

#### 3.4.4.5 *Scheinbar* partikulärer organischer Kohlenstoff im Grundwasser

Im Grundwasser findet man gewöhnlich keinen partikulären organischen Kohlenstoff, so dass die Differenz zwischen dem TOC und dem DOC (Abb. 3.4-6, links) den Messfehler angeben. Dennoch wurden meist höhere TOC als DOC gemessen. Diese (scheinbar) partikuläre Komponente < 0,45  $\mu\text{m}$  kann aus Biomasse oder/und aus an Kolloiden gebundene NOM bestehen. Eisenhydroxid- oder eher Eisensulfidkolloide bildeten sich während der Probenbehandlung stark sulfidschwefelhaltiger Proben. Da bei der Druckentlastung während der Probenahme geringe Mengen Kohlenstoffdioxid entweichen, können in diesen schwach gepufferten Wässern über einen geringen pH-Anstieg die beobachteten leicht schwarzen Eintrübungen aus Eisensulfid entstehen. Diese wurde vor der Messung des DOC und der UV-Spektren abfiltriert (Abb. 3.4-6, rechts). Damit korrespondieren die gemessenen DOC weiterhin mit den zugehörigen UV-Spektren.

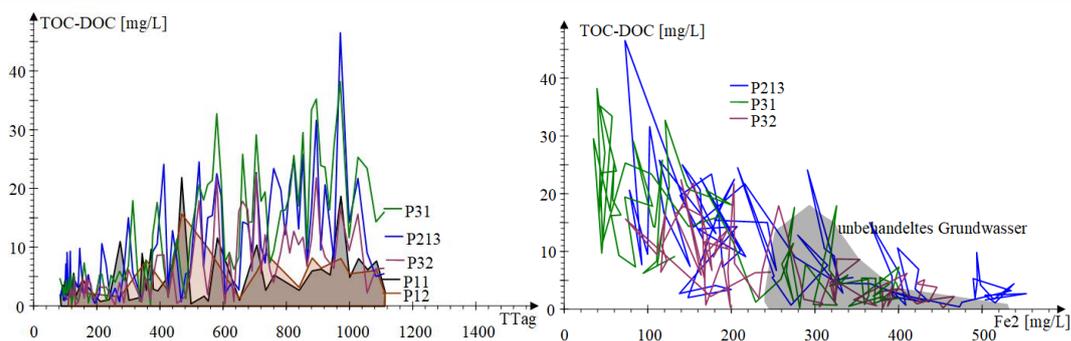


Abb. 3.4-6: Verläufe der Differenzen TOC-DOC bis zum Sanierungsende an den Messstellen P213, P31 und P32 im Vergleich mit den grundwasserführenden Messstellen P11 und P12 (links) und Zusammenhang zwischen dieser Kohlenstoffdifferenz und der Eisen(II)-konzentration. Der Bereich unbehandeltes Grundwasser ist dunkel unterlegt.

Auch bei unbehandelten Grundwässern ohne Kolloideintrübung trat nach der Probenahme, (scheinbar) partikulärer organischer Kohlenstoff in geringen Konzentrationen auf. Mit Abnahme der Eisenkonzentration, d. h. mit zunehmender Eisensulfidübersättigung stiegen die organischen Kohlenstoffdifferenzen erheblich an und bewegten sich nach Sanierungsende wieder auf das Niveau der unbehandelten Grundwässer zurück (Abb. 3.4-6, links).

Die Häufung von organischem Differenzkohlenstoff bei Grundwässern im Sanierungsprozess deutet auf das Vorkommen von partikulärem organischem Kohlenstoff der Fraktion  $< 0,45 \mu\text{m}$ , der in dieser Größenordnung nicht allein auf die Probenahme zurückzuführen ist, sondern auch migrierende Biomasse umfasst. Bei der hohen Streuung der organischen Kohlenstoffdifferenzen bleibt das ein rein qualitativer Befund. Die Auswertung stützt sich auf den gelösten organischen Kohlenstoff DOC.

#### 3.4.4.6 Schwefelbilanzdifferenzen

In Proben mit laufender Sanierungsreaktion wurde häufig eine wesentlich höhere Gesamtschwefelkonzentration (Tab. 3.4-3) als der Summe aus Sulfid- und Sulfat-schwefel bestimmt. Die Differenzen lassen sich nicht mit dem Messfehlerbereich begründen und werden in Pkt. 5.4.2.6 im Zusammenhang mit den Schwefel- und Eisenumätzen diskutiert.

## 4 Standorterkundung und Versuchsanlagen

### 4.1 Ablauf der Informationsgewinnung von der Vorerkundung bis zum Versuchsabschluss

#### 4.1.1 Erkundungs- und Messstellenbohrungen

Die bei der Vorerkundung (E), dem Anlagenbau (1-5) und der Nacherkundung (P41-\*) erhaltenen Bohrkern- und Materialproben werden nachfolgend zusammengefasst interpretiert. Die Sieblinien wurden jeweils aus einer Mischprobe der jeweiligen Schicht bestimmt (Kernbohrungen) bestimmt. Die  $k_f$ -Werte wurden aus den Korngrößenverteilungen (Pkt. 3.3.2) und nach Pkt. 2.1.3, ergänzt durch elektronenmikroskopischen

Porositätsbestimmungen abgeschätzt. Auch die mittels Kernrohr (Liner, Abb. 4.1-1) entnommenen Sedimentproben sind nicht vollkommen ungestört. Mittels Pumpversuch der Förderbrunnen wurde ein mittlerer Wert für die hydraulische Durchlässigkeit im anströmenden Bereich des Grundwasserleiters ermittelt.



Abb. 4.1-1: Beispiele der im Versuchsgebiet erbohrten Sedimente. Linerproben vom FB3 (links) und Geschiebe aus dem Bereich der Anstrommessstellen (P0\*, 6439) (rechts).

Eine recht umfangreiche Sedimentaufnahme mit der Auswertung von insgesamt 25 Bohrungen ergab dagegen ein kleinräumig stark heterogenes Bild aus Wechselagerungen feinerer und gröberer Sande im cm- bis dm-Bereich. Untergeordnet traten kiesige oder steinige Zwischenschichten in Erscheinung. Vereinzelt waren Schlufflagen oder Schlufflinsen zu beobachten.

#### 4.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Feststoffproben

Während der Vorerkundung wurden zwei und während des Messstellenausbaus fünf Proben aus den Linern in Zylindern ausgestochen und luftgetrocknet. Die größeren Materialien aus dem Hauptgrundwasserleiter verloren bei der Präparation meist ihre Gefügestabilität. Es wurden deshalb nur die nichtbindigen feinkörnigeren Materialien elektronenmikroskopisch (Pkt. 3.3.6) untersucht. Diese umfasste jeweils einen Schnitt (Anschliff) durch das Sandgefüge und eine Streuprobe. Auch die gering durchströmten Materialien mit Feinkornanteilen  $UT \approx 15\%$  wurden nicht elektronenmikroskopisch untersucht.

Um die Rückoxidation frisch gefällter Eisensulfide zu vermeiden, wurden die aus den Linern der Nachbeprobung (P41) ausgestochenen Proben zunächst gefriergetrocknet. Dabei verloren auch sie ihre Gefügestabilität. Deshalb wurden von diesen nur jeweils eine Streuprobe und dessen Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  für die Elektronenmikroskopie ausgewählt. Auf Grund der differenzierten Probenahme korrespondieren die für die Elektronenmikroskopie entnommenen Proben nicht mit den Mischproben für Siebung und Oxidationstest.

Tab. 4.1-1: Zusammenstellung der elektronenmikroskopisch untersuchten Proben. Vorerkundung (E), Anlagenbau (1-5) und Nacherkundung (N1-N6).

P***	Tiefe u.G.	NHN	zugehörige Siebung	Fraktion	Nr.
EB2	16,0 - 18,1	102,5	EB2_16,0 - 18,1m		E
EB2	19,2 - 19,8	100,0	EB2_19,2 - 19,8m		E
P0	15,4	102,8	P0* 15,35 - 15,65m		1.
P0	11,5	106,8	P0* 11,0 - 12,0m		2.
P21	15,5	102,4	P21* 14,6 - 16m		3.
P21	16,4	101,0	P21* 16,3 - 17,0m		4.
P32	17,8	100,6	P32* 17,5 - 18,2m		5.
P41	12,25m	106,4		gesamt	N1
P41	12,25m	106,4		< 63µm	N2
P41	13,6m	105,0		gesamt	N3
P41	13,6m	105,0		< 63µm	N4
P41	15,3m	103,4		gesamt	N5
P41	15,3m	103,4		< 63µm	N6

Die Untersuchungen erfolgten nach Pkt. 3.3.6.

### 4.1.3 Chemische Zusammensetzung der Feststoffproben

Die wasserlöslichen Feststoffbestandteile und das aerobe Versauerungspotenzial wurden teufenorientiert über den Orientierungsbatchversuch bzw. mittels Oxidationstest (Pkt. 3.3.5) als Tiefenprofile bestimmt. Aus der Vorerkundung und dem Anlagenbau liegen TC (Gesamtkohlenstoff), TN (Gesamtstickstoff), TS (Gesamtschwefel) sowie Eisen und Calcium aus dem sauren Mikrowellenaufschlusses, sowie Kationenaustauschkapazitäten und die Zusammensetzung des Kationenbelages vor.

Die detaillierte Beschreibung der Lage, Hydrogeologie und Anlagenkonstruktion sind in WALKO et al. (2015) und die hydrochemischen Erkundungsergebnisse in SCHÖPKE (2015) dokumentiert.

## 4.2 Geologische Verhältnisse des Grundwasserleiters im Bereich der Versuchsanlagen

### 4.2.1 Standortgeologie

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Bereich von Spreewitzer bzw. Zentral-lausitzer Rinne (Schnitte Abb. 4.2-1). An der Geländeoberfläche stehen Ablagerungen der Weichsel-Kaltzeit (Obere Talsande) bzw. glazifluviale Vor- und Nachschüttungen der Saale-Kaltzeit an, die kleinräumig stark heterogene aus Wechsellagerungen feinerer und größerer Sande im cm- bis dm-Bereich verteilt sind. Untergeordnet treten kiesige oder steinige Zwischenschichten in Erscheinung. Vereinzelt sind Schlufflagen oder Schlufflinsen zu beobachten. Der aerobe Bereich enthält eingeschlossene Pflanzenreste bis Xylite und weist häufig Oxidationsflecken auf. Vielerorts wurden geringmächtige, stark braunkohlenhaltige Lagen erbohrt.

Hydrogeologisch setzt sich die Region aus insgesamt vier Einheiten zusammen, die jedoch nicht überall flächendeckend verbreitet sind (Abb. 4.2-1 oben):

- Grundwasserleiter G122 und G1613: Obere Talsande der Weichsel-Kaltzeit bzw. glazifluviale Vor- und Nachschüttungen der Saale-Kaltzeit,
- Stauer gE2: Grundmoräne der Elster-II-Kaltzeit, Geschiebemergel,
- Grundwasserleiter G170: Rinnensedimente der Elster-I-Kaltzeit, nur unterhalb des Geschiebemergels verbreitet,
- Grundwasserleiter G111: Kippe des Tagebaus Nochten.

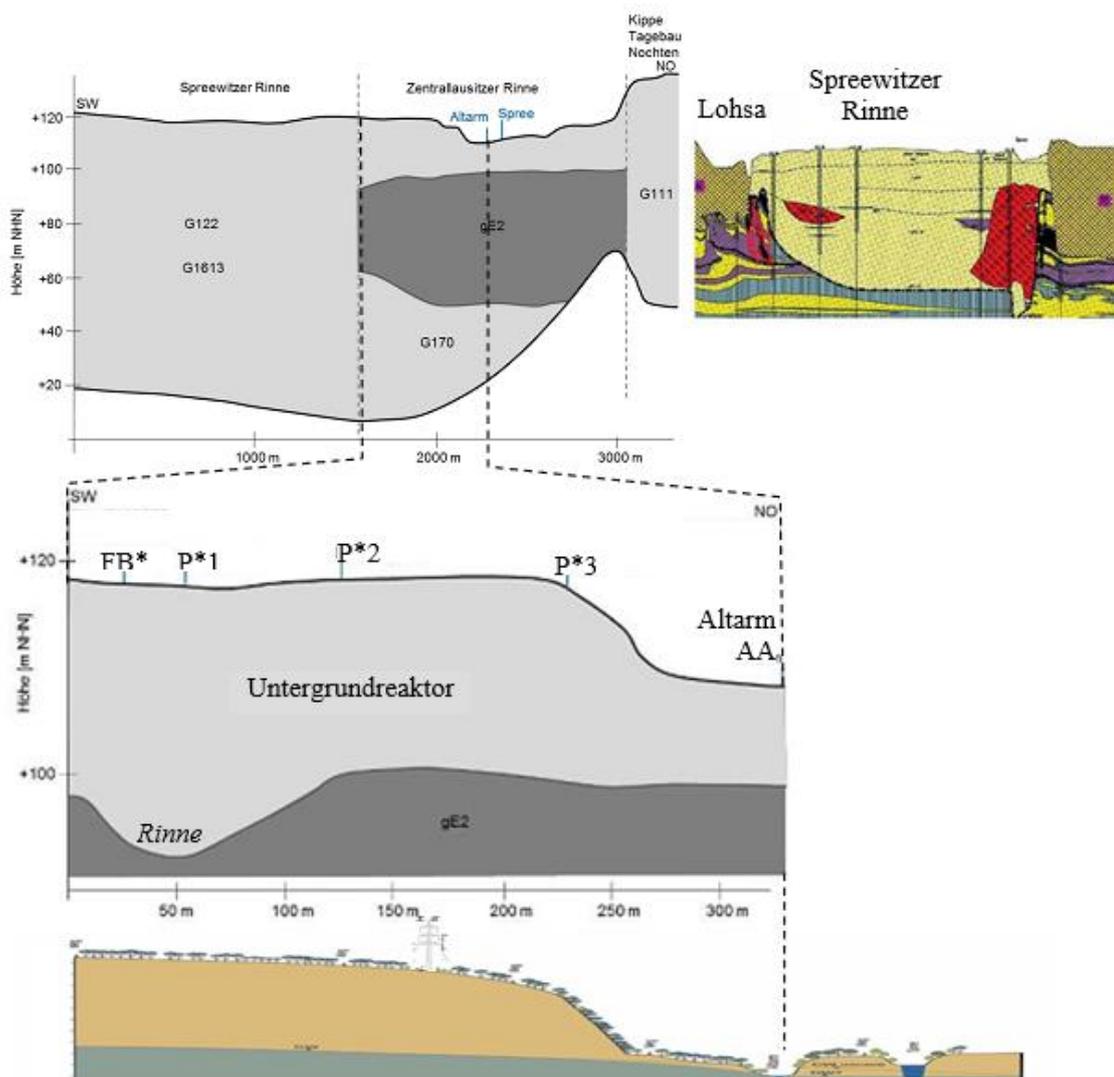


Abb. 4.2-1: Aus der geologischen Erkundung (UHLMANN & PEZENKA 2014) zusammengestellte Schnitte durch die Spreewitzer Rinne (oben) mit dem Versuchsgebiet als Ausschnitt (mitte, unten). Grundwasserleiter sind nach LMBV-Nomenklatur bezeichnet.

Im Untersuchungsraum ist nur der Grundwasserleiter über dem Geschiebemergelkomplex für die hydraulische Wechselwirkung mit dem Altarm und der Spree relevant. Die Oberkante des Geschiebemergels liegt auf einer absoluten Höhe von etwa +92 m NHN. Die Mächtigkeit des oberen Grundwasserleiters beträgt etwa 20 m mit zum Altarm hin abnehmender Mächtigkeit. Zwischen den Förderbrunnen (FB\*, Abb. 4.2-1

mitte) und der ersten Transsekte P\*1\* wird die Geschiebemergeloberkante von der Spreewitzer Rinne durchzogen. In der bilden die Mittel- und Grobsande sowie Feinkiese den freien, oberen Grundwasserleiter bis 90 m NHN (G122 und G1613 in Abb. 4.2-1 oben). Im Untersuchungsgebiet verengt sich der Grundwasserleiter von ca. 18 m auf 8 m Mächtigkeit (Abb. 4.2-1 mitte). Die geringleitende Schicht im Liegenden der Pilotanlage wird den Ablagerungen der Elster-II-Grundmoräne (gE2) zugeordnet. Zudem könnten auch die vielerorts erbohrten, stark braunkohlenhaltigen Lagen bei größerer flächiger Ausbildung durchaus grundwasserstauend wirken. Mit in einer Braunkohlenschicht vergesellschaftete Pyritvorkommen oxidierten über die lange Zeit der Grundwasserabsenkung fast vollständig und stellen damit eine wesentliche Ursache für die hohen Eisenkonzentrationen im inzwischen wieder angestiegenen Grundwasser dar. Die zwei Fließgewässer im Untersuchungsraum, Spree und Altarm der Spree, beeinflussen die geohydraulischen Verhältnisse im Grundwasser maßgeblich.

Das kalibrierte Strömungsmodell für den Versuchsbetrieb stützt sich auf folgende Annahmen:

- o der Grundwasserleiter ist im gesamten Modellgebiet homogen,
- o die Grundwasserneubildung ist im gesamten Modellgebiet räumlich und zeitlich konstant,
- o in der Spree herrschen mittlere Durchflüsse,
- o die Grundwasserströmung sowie die Strömungsverhältnisse in den Fließgewässern sind zeitlich konstant (stationär).

## 4.2.2 Korngrößen und Durchlässigkeiten ( $k_f$ -Werte)

### 4.2.2.1 Korngrößenverteilungen

Die Schar der Sieblinien aus den Erkundungen ordnen sich zu Bändern an (Abb. 4.2-2). Dabei unterscheiden sich die den durchströmten Grundwasserleiter (*Hauptstrom*, Haupt-GWL) umfassenden Körnungen (Abb. 4.2-2 gelb unterlegt) von dem die untere (nicht durchgängige) Begrenzung bildenden Schluff.

Dieses *Schluffband* im Niveau um 100 m NHN fällt durch hohe Feinkornanteile (UT [%] für  $d < 0,02$  mm) auf. Das zeigt auch die Häufigkeitsverteilung des Feinkorns UT (Abb. 4.2-3). Der Feinkornanteil liegt im Hauptgrundwasserleiter (Hauptstrom) im Bereich zwischen 0,1 bis 10 % (Abb. 4.2-3, gelb unterlegt). Es wurden auch einige nicht durchgehende sehr gut durchlässige Schichten (Abb. 4.2-3, Grobsande, blau unterlegt) vorgefunden. Das Schluffband unterscheidet sich auch chemisch vom übrigen Grundwasserleiter.

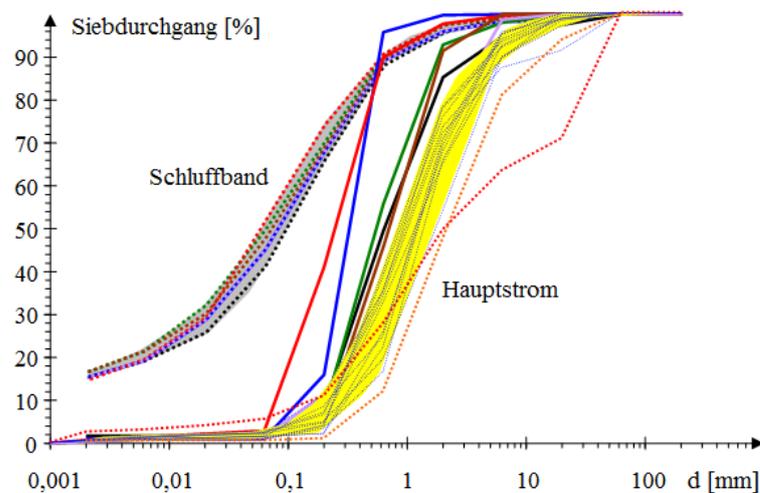


Abb. 4.2-2: Sieblichenschar im Untersuchungsgebiet mit Hervorhebung der typischen Körnungen neben einigen Abweichungen.

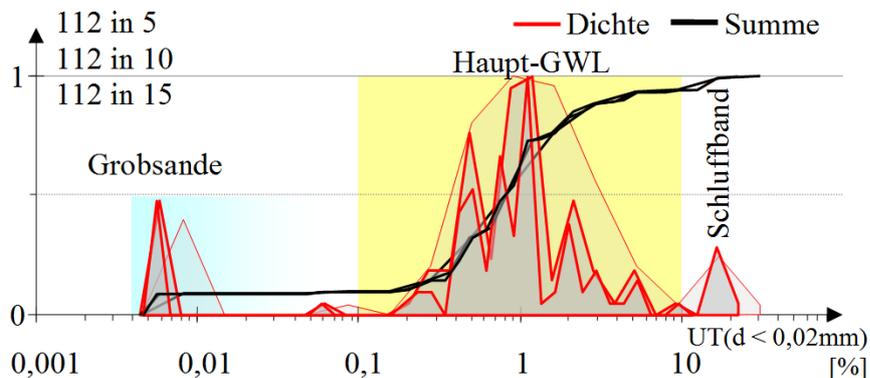


Abb. 4.2-3: Häufigkeitsverteilung der Feinkornkornanteile UT

#### 4.2.2.2 Porosität $n_P$ und Makroporosität $n_{Pm}$

Die Porosität der durchflossenen Stromröhren wurde über die Auswertung verschiedener Korngefüge (Pkt. 4.3.1) zu

$$n_P = 0,3$$

ermittelt.

Der gesamte Fließquerschnitt wird aber durch undurchlässige Aggregate und Schichten aus Ton, Braunkohle sowie Steinen eingeschränkt. Dafür wurde in Pkt. 2.1.1.1 der in der Hydrogeologie ungebräuchliche Begriff Makroporosität  $n_{Pm}$  eingeführt, auf dem auch die Berechnung der mittleren Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  beruht.

Zur Bestimmung der Makroporosität werden die verbalen Angaben aus dem Schichtenverzeichnis interpretiert (Abb. 2.1-3). Die undurchlässigen Schichten verkürzen die Mächtigkeit des durchflossenen Grundwasserleiters. Aus dem Verhältnis von korrigierter Strömungstiefe und dem betrachteten Teufenbereich wird der durchströmbare Anteil der Gesamtschicht als Faktor ermittelt (Tab. 4.2-1). Der

Querschnittsfaktor gibt dabei den Anteil der jeweiligen Schicht an, die durchströmt wird.

- Querschnittsfaktor:

Sande, Kiese	1,0
Toträume, wie Braunkohle, Schluff, ...	0,0
Wechselagerungen nach Angaben	0,0 bis 1,0

Tab. 4.2-1: Interpretation der Fließquerschnittseinengung am Beispiel des EB1

Tiefe m u.G.	Schichten EB1	$\Delta L$ m	Querschnitts Faktor
8,00	Sand		
8,90	Sand	0,90	1
9,00	Braunkohle, halbfest	0,00	0
9,60	Sand	0,60	1
9,70	Braunkohle, halbfest	0,00	0
10,30	Sand	0,60	1
10,32	Braunkohle,	0,00	0
10,40	Sand	0,08	1
10,50	Braunkohle,	0,00	0
10,80	Sand	0,30	1
<b>13,80</b>	Sand, braunkohlhaltig, cm Schicht	2,99	0,997
<b>13,95</b>		0,15	1
15,20	Sand, braunkohlehaltig	1,25	1
17,70	gS, 5 * cm Braunkohlelagen	2,45	0,980
20,00	gS, Braunkohlelinsen	2,30	1
21,60	mS, braunkohlehaltig	1,60	1
22,00	Braunkohlelage	0,00	0
gesamt	gewichtet		0,944

Bewertet wird nur der grundwassergesättigte Teil des Schichtenverzeichnisses als Teil des Hauptstromes. Für EB2 ergibt sich dieser Faktor nach Wichtung (Tab. 4.2-1) zu 0,993, für EB3 (P13) zu 0,917 und für P41 zu 0,93. Die Fließquerschnittseinschränkung durch Toträume beträgt damit zwischen 1 und 8%. Multipliziert mit der elektronenmikroskopisch ermittelten Porosität gut sortierter Schichten ergibt sich eine effektive Porosität um 28 %, die zwischen der Porosität des Pumpversuches und der der Hennig-Formel (Tab. 4.2-2) liegt.

#### 4.2.2.3 Durchlässigkeitsbestimmung über Pumpversuche

Die Erkundungsbrunnen EB1 und EB2 (Ausbaudurchmesser 4“) sind in einer Tiefe von 15 m bis 20 m u. G. (103,7 m NHN bis 98,7 m NHN) verfiltert (Wickeldrahtfiltern der Schlitzweite 0,75 mm). Die Pumpversuche wurden am 3.11.2013 von 10:00 bis 16:00 Uhr mittels einer Grundfosspumpe (Typ SQ 5) durchgeführt (Abb. 4.2.4, REGEL 2014).

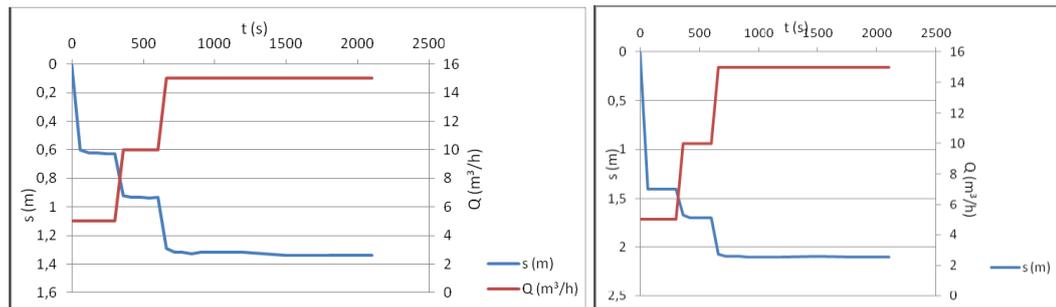


Abb. 4.2.4: Pumprate und Absenkung von EB1 und EB2 während er Pumpversuche (Übernommen aus REGEL 2014)

Die aus Siebanalysen nach Beyer berechneten  $k_f$ -Werte und die dazugehörigen effektiven Porositäten  $n_{p,eff}$  (Marotz) unterscheiden sich von den Pumpversuchen (PV) (Tab. 4.2-2).

Tab. 4.2-2: Vergleich der Pumpversuchsergebnissen mit aus Kornverteilungen ermittelten Werten.

Parameter			EB1	EB2	
Mittelwert nach Beyer	$k_f$	m/s	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	
horizontale Durchlässigkeit PV			$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	
effektive Porosität nach Marotz	$n_p$	1	0,30	0,30	
horizontale Porosität PV			0,30	0,31	
Hennig-Formel Gl.(2.1-28)			0,23	0,23	

#### 4.2.2.4 Statistik der hydraulischen Durchlässigkeit ( $k_f$ -Wert)

Aus der Integration der Korngrößenverteilungen bis zur Kornuntergrenze  $UG = 0,02 \text{ mm}$  berechnen sich nach Gl.(2.1-25) die wirksamen bzw. äquivalenten Korndurchmesser  $d_K$ , bzw.  $d_w$ . Die für die verfahrenstechnischen Betrachtungen repräsentativen  $k_f$ -Werte wurden für  $n_p = 0,3$  (Pkt. 4.3.1) und der Temperatur  $10 \text{ °C}$  nach Gl.(2.1-30) aus den Siebungen berechnet. Die alternativen Berechnungsverfahren weichen davon z. T. erheblich ab (Tab. 4.2-3).

Tab. 4.2-3: Verschiedene Mittelungen des äquivalenten Korndurchmessers  $d_K$  und unterschiedlicher  $k_f$ -Wert Berechnungen. Die nicht mehr als um den Faktor 2 vom repräsentativen  $k_f$  abweichenden Werte sind Fett markiert.

Mittelwert	$d_K$	$k_f$ repräsentativ	Hazen <sup>1)</sup>	Beyer von bis		Mallet / Paquant	Seelheim
	mm	m/s	m/s	m/s		m/s	m/s
arithmetisches M.	0,39	$4,1 \cdot 10^{-4}$	<b><math>3,9 \cdot 10^{-4}</math></b>	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	<b><math>2,6 \cdot 10^{-4}</math></b>	$2,3 \cdot 10^{-3}$
geometrisches M.	0,33	$2,3 \cdot 10^{-4}$	<b><math>3,0 \cdot 10^{-4}</math></b>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Median	0,35	$2,6 \cdot 10^{-4}$	<b><math>4,7 \cdot 10^{-4}</math></b>	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	<b><math>1,4 \cdot 10^{-4}</math></b>	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Harmonisches M.	0,27	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	<b><math>1,5 \cdot 10^{-4}</math></b>

<sup>1)</sup> Randbedingung für die Ungleichförmigkeit mehrfach nicht erfüllt.

In der Abschlusserkundung wurden an ausgewählten Schichten des P41 die Durchlässigkeiten mittels Durchströmungstests an Linerproben im Labor bestimmt. Diese stimmen verhältnismäßig gut mit den aus den Kornverteilungen berechneten Werten

überein (Abb. 4.2-6, rechts). Die Schicht mit säurebildenden Reaktionsprodukten wurde markiert.

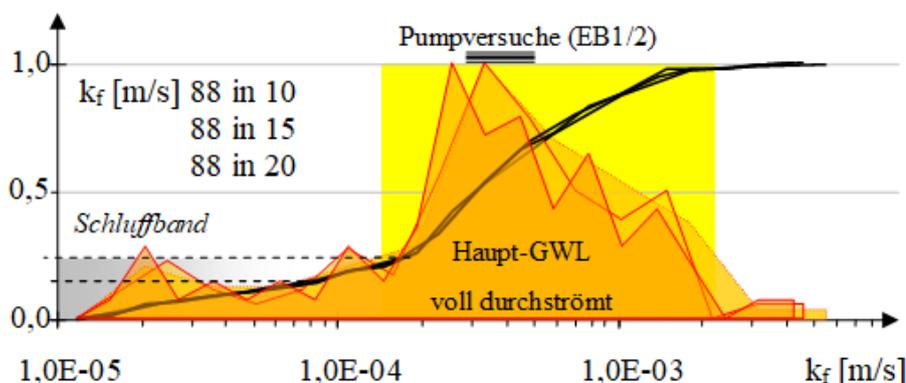


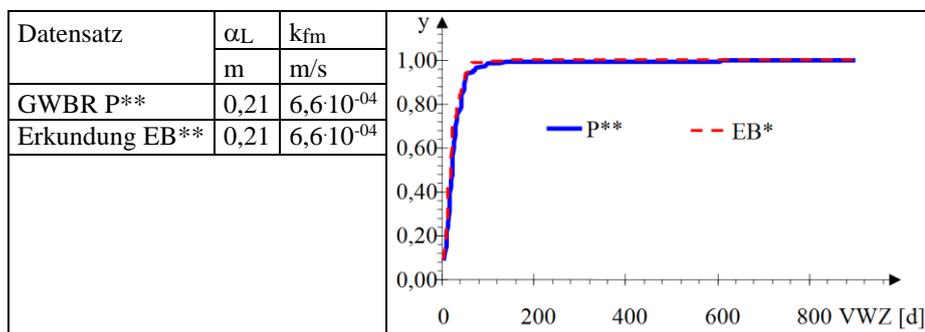
Abb. 4.2-5: Häufigkeitsverteilungen der Durchlässigkeiten des Grundwasserleiters und Vergleich mit den Pumpversuchen. Der Hauptstrom ist gelb und das Schluffband grau unterlegt.

Die repräsentativen  $k_f$ -Werte sind, logarithmisch eingeteilt, zweigipfelig verteilt (Abb. 4.2-5). 20 bis 25 % der untersuchten Proben werden mit  $k_f \ll 10^{-4}$  m/s und mit hohem Schluffanteil praktisch nicht durchströmt, repräsentieren also *Toträume*.

#### 4.2.3 Schätzung der longitudinalen Dispersivität aus den Kornverteilungen

Die der Dispersivitätsschätzung zu Grunde gelegten Verweilzeiten wurden für ein Gefälle  $h_f/L = 1$  und den Fließweg  $L = 1000$  m nach Pkt. 3.3.4 ermittelt. Daraus folgen fiktive Verweilzeitverteilungen für die Erkundungsbrunnen EB\* und den Grundwassermessstellen P\*\*. Die fiktiven Verweilzeitverteilungen werden numerisch an das Verweilzeitmodell angepasst (Tab. 4.2-4). Die Erkundungsbohrungen für die Grundwassermessstellen liefern beinahe identische Verweilzeitverteilungen und damit auch gleiche Dispersivitäten. Die Abstandsgeschwindigkeit folgt aus den Berechnungsvoraussetzungen, ist aber nicht relevant.

Tab. 4.2-4: Aus den Verweilzeitverteilungen (rechts) des fiktiven Grundwasserflusses angepasste Dispersivitäten und  $k_f$ -Werte (links).



## 4.2.4 Räumliche Verteilung der Durchlässigkeiten im Versuchsgebiet

### 4.2.4.1 $k_f$ -Tiefenprofile der Transsekte P\*1\*

Die Transsekte P\*1\*, bestehend aus P11, P21\*, P31 und P41, wurde intensiv erkundet. Deren Tiefenprofile der  $k_f$ -Werte sind stark gegliedert und auch entlang der Breitenkoordinate  $\Delta y = 77$  m heterogen verteilt (Abb. 4.2-6, links und Abb. 4.2-8).

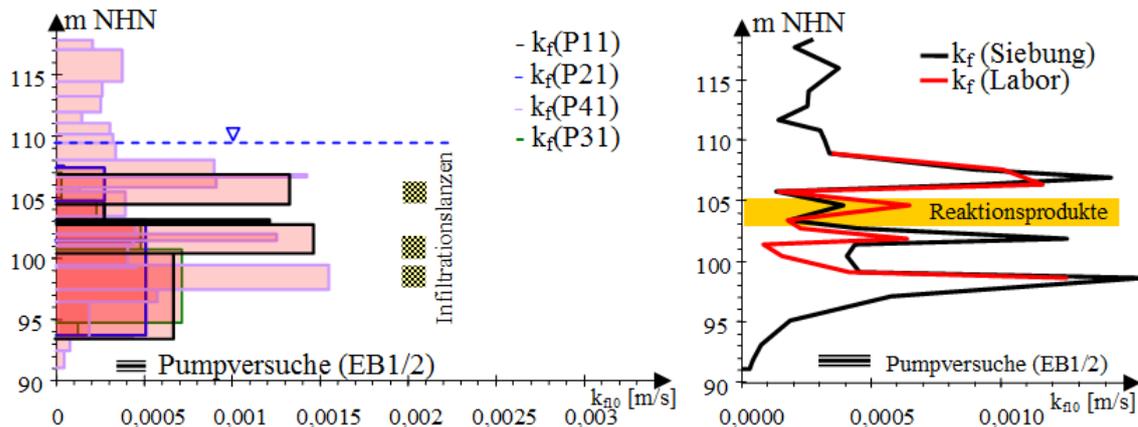


Abb. 4.2-6: Zusammenfassende Überlagerung der  $k_f$ -Tiefenprofile der Transsekte P\*1\* mit den Infiltrationsbereichen der Lanzen (links) und Vergleich der berechneten  $k_f$ -Werte mit den gemessenen am P41 (rechts).

### 4.2.4.2 Verteilung der Durchlässigkeiten im Untergrundreaktor

Das mit Substrat angereicherte Grundwasser strömt während des Sanierungsprozesses ungefähr parallel zu den Messstellenreihen P1\*, P2\*\* und P3\* (Tab. 1.2-1). Aus den Erkundungsdaten wurden drei Längsprofile der Durchlässigkeit  $k_f$  [m/s] aus insgesamt neun Erkundungsbohrungen konstruiert (Abb. 4.2-7). Die zwischen den Bohrungen liegenden Werte sind interpoliert (surfer). Kleinräumigere Inhomogenitäten werden nicht erkannt, bzw. nur geglättet dargestellt.

Auch die  $k_f$ -Profile der Transsekten (Querprofile, Abb. 4.2-8) zeigen durch Interpolation (surfer) stark idealisierte Verteilungen. Mit Hinzufügen des P41 zum Profil P\*1\* veränderte sich die interpolierte  $k_f$ -Verteilung. Das wurde möglich, nachdem keine Durchflussminderungen infolge der Abscheidung von Reaktionsprodukten nachgewiesen worden sind (s. Pkt. 5.6.5). Zum Vergleich ist die Interpolation aus der Vorerkundung verkleinert eingefügt (Abb. 4.2-8 rechts oben).

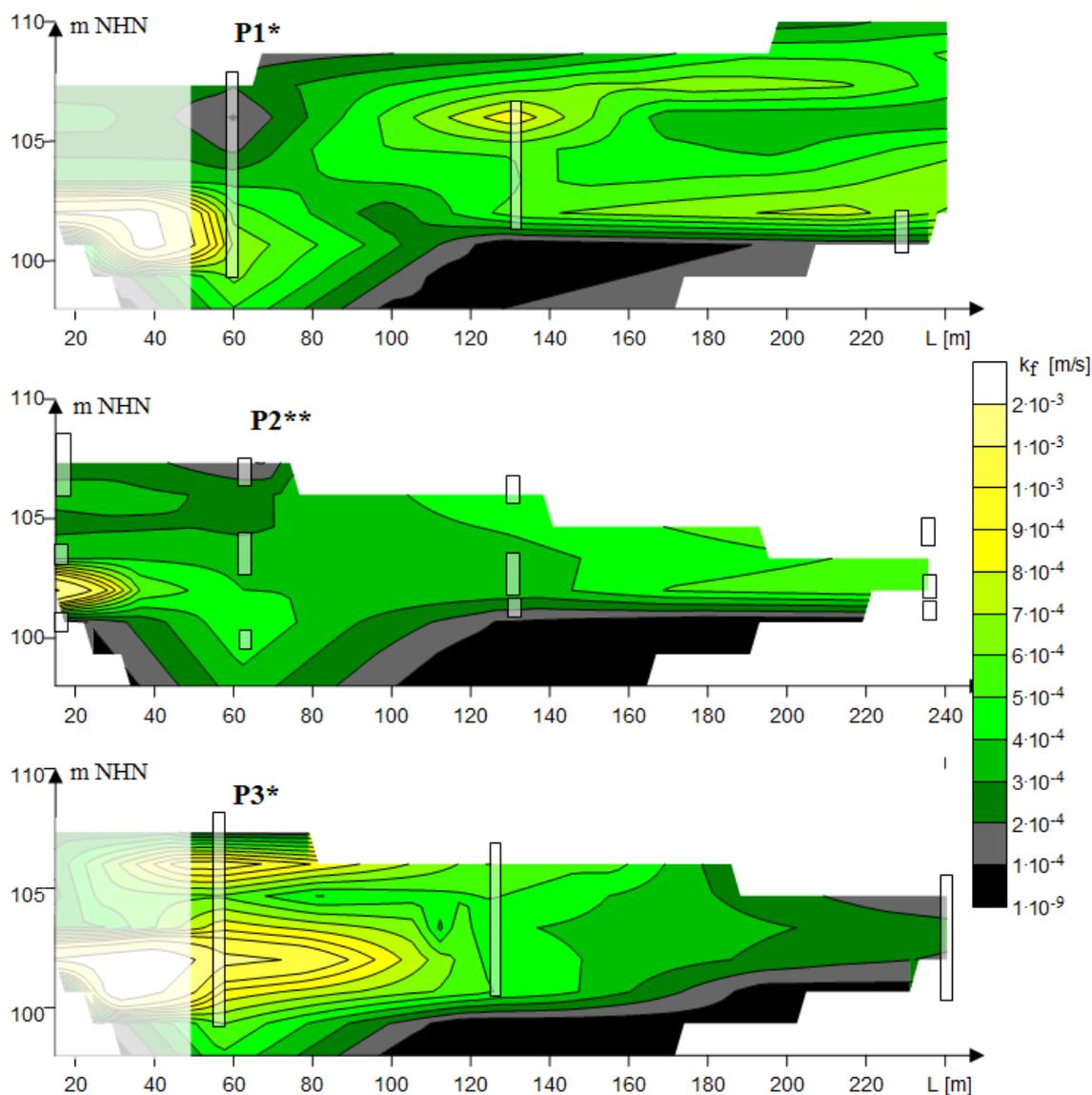


Abb. 4.2-7: Längsprofile der Durchlässigkeit  $k_f$  [m/s] vom Anstrompegel P0\* bis zur dritten Transsekte P3\*. Für die ersten 30 Meter liegen nur die Erkundungsdaten der Reihe P2\*\* vor.

Der Reaktionsraum ist praktisch nur zwischen den Reihen P1\* und P3\* erkundet und der außerhalb dieser Aufschlüsse liegende Teil des Strömungsquerschnittes bleibt weitgehend unbekannt. Aus der Lage der Messstellen lassen sich auch Besonderheiten im Monitoring erklären. P3\* erfassen jeweils einen größeren Teufenbereich des strömenden Grundwassers, wie auch P11 und P12. P11 erfasst praktisch kein Grundwasser aus dem oberen Bereich. Diese geringdurchlässige Schicht ( $k_f < 2 \cdot 10^{-4}$  m/s) erstreckt sich bis zum P211, der überwiegend die Grundwasserneubildung erfasst (Pkt. 5.4.4.1). Die Lanzen L3, L6, L9, L11 und möglicherweise auch L14 infiltrieren in diese weniger durchlässigen Bereiche mit schwer nachvollziehbaren Folgen auf die Behandlung. Die Messstelle P223 liegt in einer schwachdurchlässigen Schicht am unteren Rand des Untergrundreaktors.

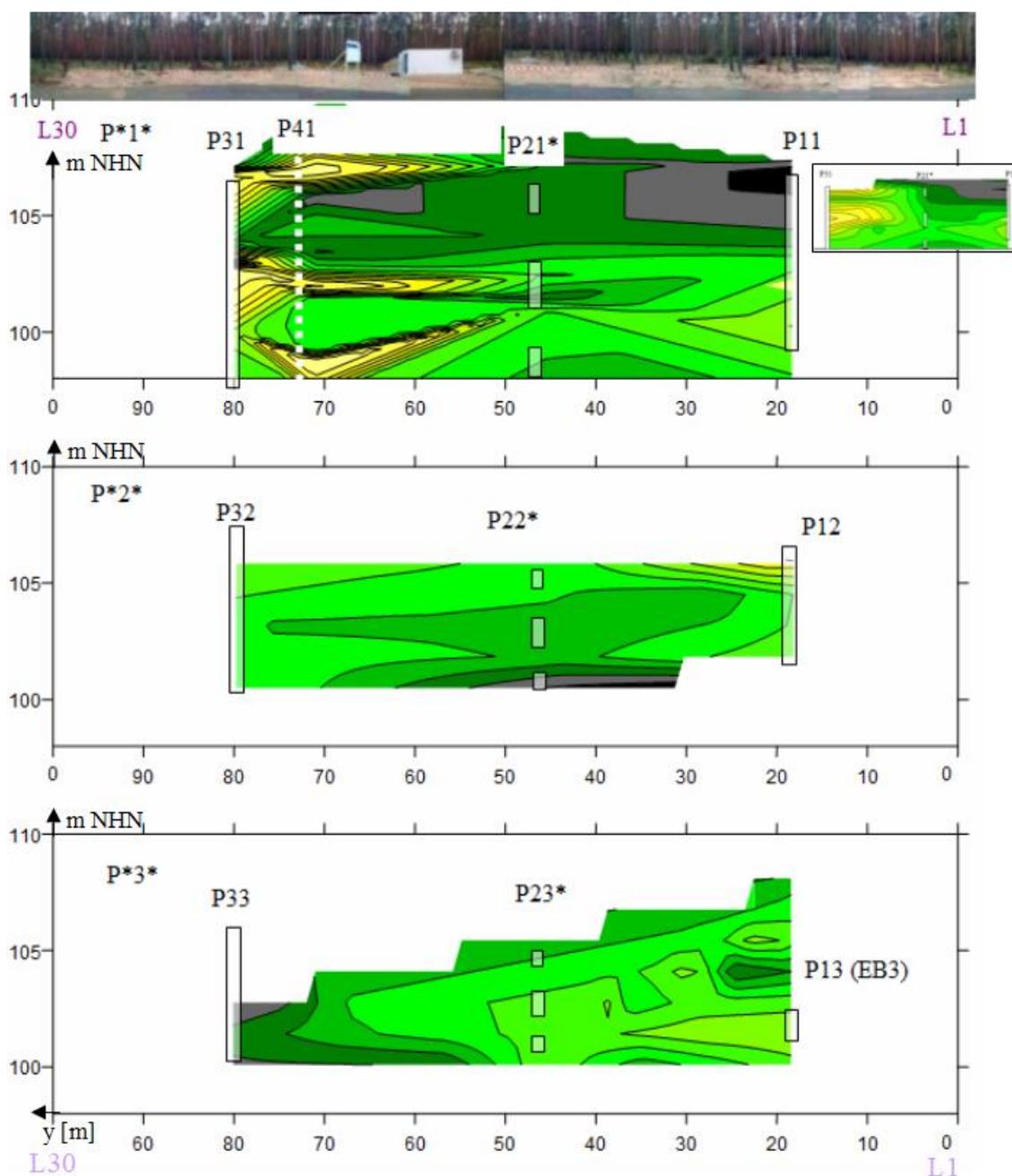


Abb. 4.2-8: Querprofile von  $k_f$  [m/s] der drei erkundeten Transekten unter dem Panorama der oberirdischen Anlagen und gegen den Grundwasserstrom betrachtet, d. h. die Breitenkoordinate  $y$  läuft von rechts (L1) nach links (L30). Zum Profil  $P^*1^*$  ist das Profil der Vorerkundung verkleinert hinzugefügt (Legende wie Abb. 4.2-7).

#### 4.2.5 Grundwasserströmungsfeld

Die Grundwassergleichenpläne (Abb. 4.2-9) wurden aus Stichtagsmessungen an 30 Messpunkten konstruiert. Das Grundwasser strömt großräumig von Südwesten nach Nordosten nahezu senkrecht zu Altarm bzw. Spree. Vor dem Beginn des Altarmes (A0)

dient die Spree als alleiniges Entwässerungselement. Am Wehr Ruhlmühle (W) tritt nach den Ergebnissen der hydraulischen Modellierung eine Wehrumströmung auf. Das bedeutet, dass vor dem Wehr (*Oberwasser* des Wehres) Wasser aus der Spree ins Grundwasser infiltrierte und nach dem Wehr bei niedrigerem Spreewasserstand (*Unterwasser* des Wehres) wieder ins Fließgewässer exfiltriert.

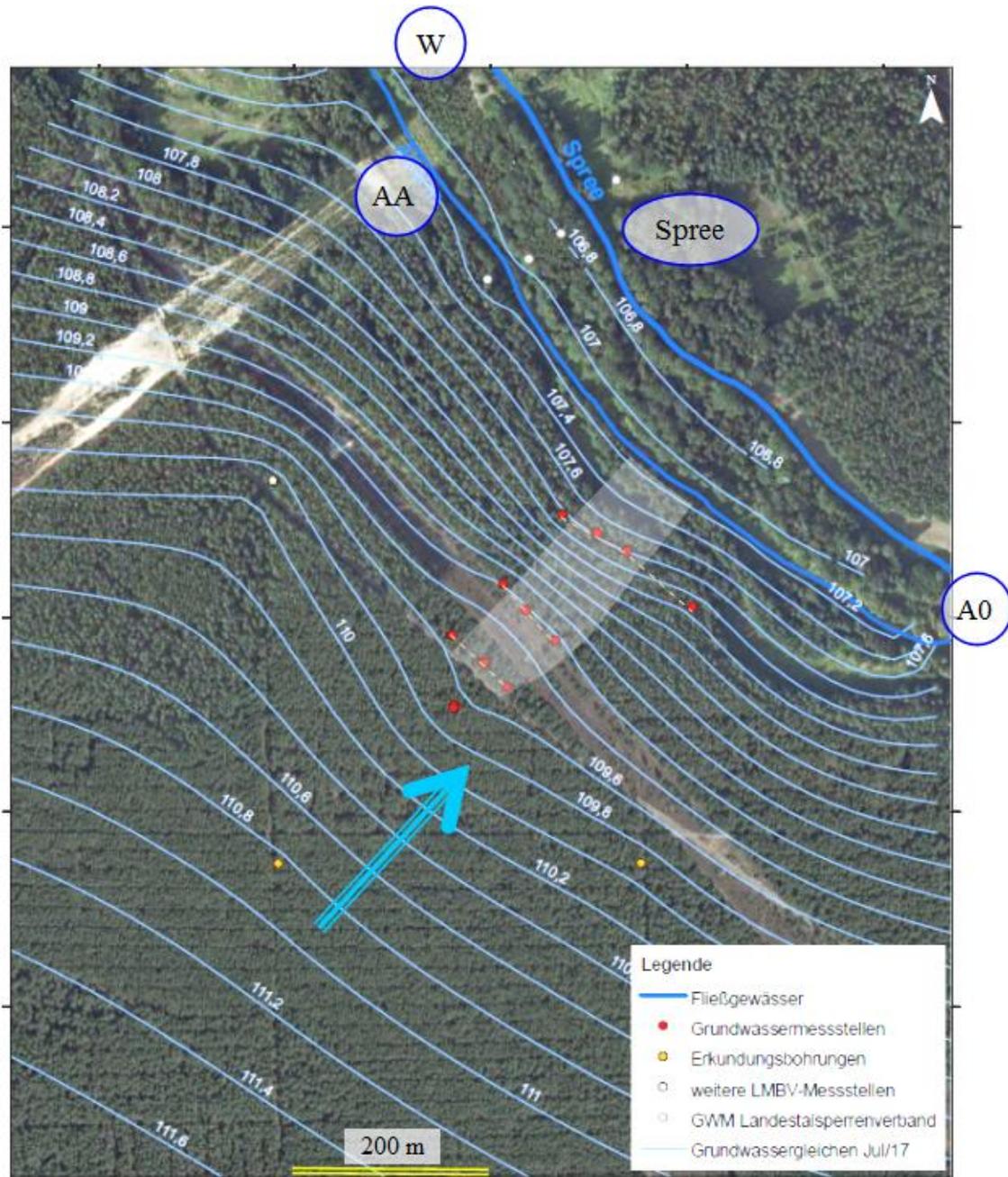


Abb. 4.2-9: Grundwassergleichen im Bereich der Pilotanlage (Juli 2017) mit aufgehellt markiertem Untergrundreaktor und orange gestrichelt eingezeichneten Transskten P\*1\*, P\*2\* und P\*3\*.

Im Versuchsfeld verlaufen die Grundwassergleichen etwa parallel zum Altarm der Spree. Der Flurabstand verringert sich von rund 9 m vor der Pilotanlage auf 7 m am

Spreeweg und beträgt unmittelbar am Altarm nur noch 2,7 m. Zum Altarm hin nimmt das Gefälle dabei stark zu. Die Grundwasserspiegelhöhe, die im Bereich der Messstellengruppe im Anstrom bis zum P\*2\* noch zwischen +109 und +109,5 NHN schwankt, liegt am Spreeweg fast 2 m tiefer ( $\approx 107,70$  m NHN).

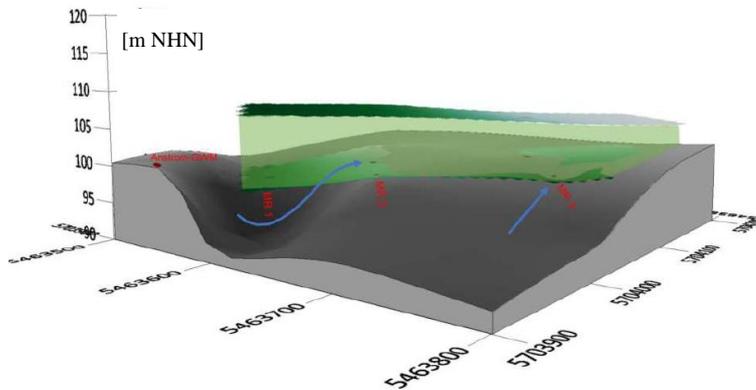


Abb. 4.2-10: 3D-Plot des Grundwasserstauers mit Projektion der Grundwassermessstellen P0\* und P2\*\* (rot) mit Skizzierung der Strömung (blau) und Darstellung des Untergrundreaktors (grün).

## 4.3 Reaktionsraum Porensystem

### 4.3.1 Korngefüge

Die kleindimensionale Porosität wurde aus Schnitten der Korngefüge nach Pkt. 3.3.6.3 abgeleitet. Die Helligkeitsschwelle zwischen Partikel und Hohlraum musste für jede Probe neu justiert werden. (Abb. 4.3-1).

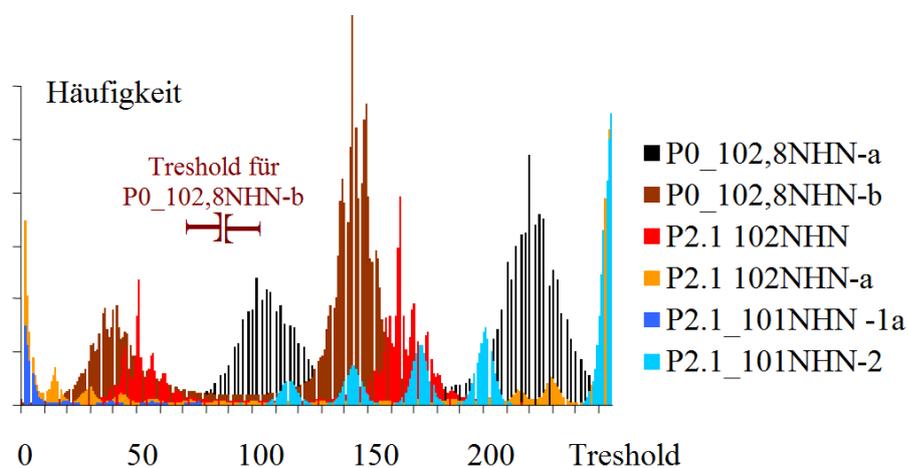
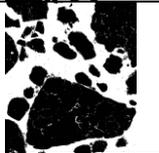
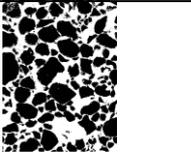
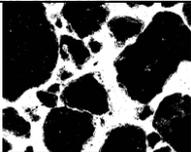


Abb. 4.3-1: Histogramme verschiedener Schnitte durch ungestörte Proben aus dem Grundwasserleiter (farblich markiert).

Tab. 4.3-1: Über Bildauswertung ermittelte Porositäten von ungestörten Proben aus dem Grundwasserleiter.

P**	m NHN	Bild	n <sub>p</sub> %	P**	m NHN	Bild	n <sub>p</sub> %
EB2	100,3		34,0	P21	102,4		34,5
P0	102,4		39,7	P21	102,4		37,0
P0	102,4		33,8	P21	101,0		44,1
P0	102,4		29,9				

Die ermittelten Porositäten liegen über den für Grundwasserleiter charakteristischen Werten um 25 %. Unter Ausschluss der sehr hohen Porositäten (wahrscheinlich gestört) wird  $n_p \approx 34\%$  abgeleitet. Die das Porensystem auskleidenden Biofilme gehen bei der Präparation des Korngefüges verloren. Es wird deshalb die repräsentative Porosität für die Stromröhren mit

$$n_p = 0,3$$

festgelegt.

Aus Streuproben wurde aus dem Umfang und der Fläche der Kornprojektion der Formfaktor zu  $f_0 = 0,96 \pm 0,06$  ermittelt, der de von BUSCH et al. (1993) für rollige Sande angegebenen Wert von

$$f_0 = 0,95$$

repräsentiert. Dieser Wert wird in den Berechnungen weiterverwendet.

## 4.3.2 Zusammensetzung des Porengels

### 4.3.2.1 Beladung mit wasserlöslichen Stoffen

Die Scherfläche zwischen Feststoffmatrix und strömender Porenlösung ist per Definition vom Porengel ausgekleidet. Die biochemischen Reaktionen im Grundwasserstrom laufen als Wechselwirkung zwischen diesem Porengel und der Porenlösung ab. Die Zusammensetzung dieser Phase wird mit den bodenkundlichen Analysenverfahren summarisch erfasst und als *Beladung* der Feststoffmatrix mit Stoffen angegeben.

Über den Orientierungsbatchversuches (Pkt. 3.3.5) werden die wasserlöslichen Stoffe, einschließlich der Salze in der verbliebenen Lösungsphase (Restfeuchte) summarisch

über die elektrische Leitfähigkeit ( $LF_{2h}$ ) erfasst. Tiefenprofile geben Aufschluss über den Verlauf der Mineralisation der Porenlösung mit zunehmender Tiefe (Abb. 4.3-2 oben).

Der obere, z. T. ungesättigte Bereich des GWL ist bis 104 m NHN sehr schwach mit wasserlöslichen Salzen beladen. In diesem Bereich sammelt sich wahrscheinlich die Grundwasserneubildung. Auch der P41 (Abschlusserkundung) ordnet sich in diese Tiefencharakteristik ein.

Es lassen sich statistisch drei Beladungsgruppen (Abb. 4.3-3 oben) unterscheiden:

extrem niedrig      vereinzelt im Ungesättigten

niedrig            ungesättigt und oberer gesättigter GWL

mittel             Hauptgrundwasserleiter, Hauptstrom

Hohe Beladungen ( $> 500 \mu\text{S/cm}$ ), wie z.B. in oxidiertem Abraum, kommen nicht vor.

Da die niedrig beladenen Bereiche, die hauptsächlich in den Erkundungsbohrungen erfasst wurden, sind sie in der Statistik unterrepräsentiert.

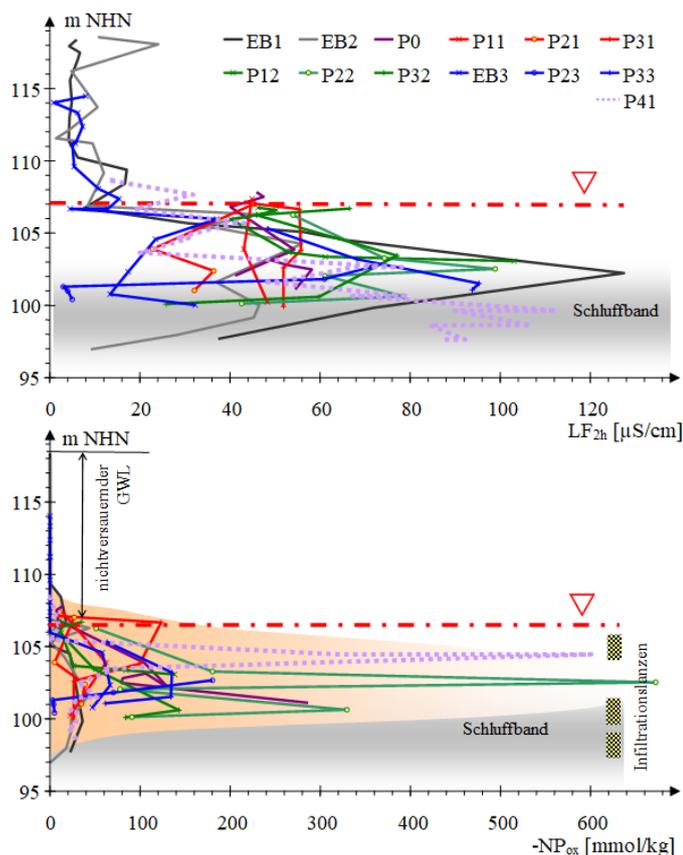


Abb. 4.3-2: Elektrische Leitfähigkeiten im Orientierungsbatchversuch ( $LF_{2h}$ ) als Maß der Beladung mit wasserlöslichen Stoffen (oben) und Acidität ( $-NP_{ox}$ ) nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid (potenziell säurebildende Stoffe, unten). Der Grundwasserstand ist orientieren stichpunktartig gekennzeichnet, wie auch die Lage des Schluffbandes.

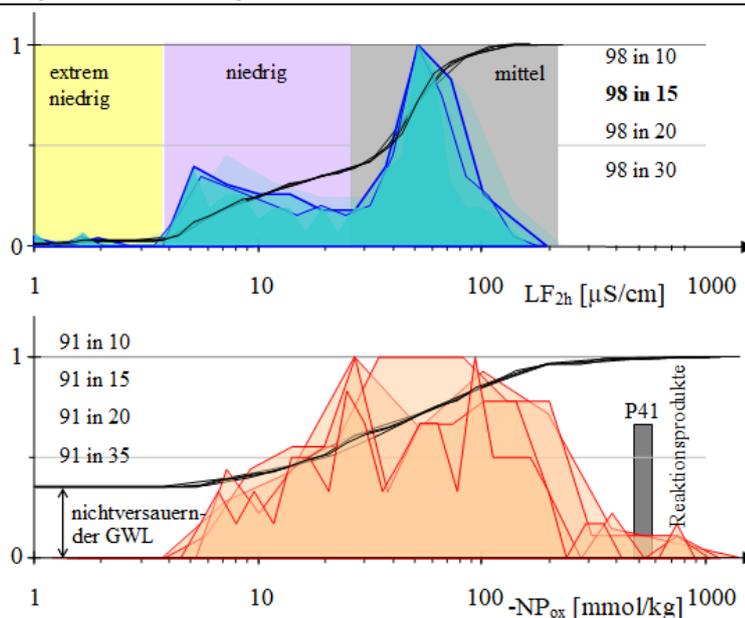


Abb. 4.3-3: Häufigkeitsverteilungen der  $LF_{2h}$  und der  $-NP_{ox}$ . Die Beladungsbereiche (oben) sind gelb, violett und grau unterlegt. Die Beladung des P41 mit potenziell säurebildenden Stoffen ist unten markiert.

#### 4.3.2.2 Beladung mit potenziell säurebildende Stoffe

Die Beladung mit potenziell säurebildenden Stoffen (Sulfide und Pyrit) wird über die Oxidationstests (Pkt. 3.3.5) bestimmt. Im anoxischen Grundwasser können Sulfide nicht oxidiert werden. Die dort gemessen potenziell säurebildende Stoffe ( $-NP_{ox}$ ) waren bereits vorhanden oder sind durch Sulfidfällung hinzugekommen (Abb. 4.3-2 unten). Über 107 NHN liegen praktisch keine oxidativ-säurebildenden Stoffe vor (Abb. 4.3-2 unten). Bis in dieses Niveau reichte der Verwitterungshorizont während der bergbaulichen Absenkung, der anschließend teilweise mit aufgesteigendem Grundwasser und Sickerwasser (Grundwasserneubildung) aufgefüllt worden ist.

Die potenziell säurebildenden Stoffe ( $-NP_{ox}$ ) sind im Versuchsgebiet logarithmisch normalverteilt (Abb. 4.3-3 unten). Bei feinerer Auflösung deuten sich zwei Häufigkeitsmaxima um  $NP_{ox} = 25$  mmol/L und 100 mmol/L an. Da beim Ausbau des Pegelnetzes überwiegend Proben aus dem gesättigten Grundwasserleiter unterhalb von 110 NHN untersucht wurden, werden die nicht versauernden Materialien in der Summenhäufigkeit (Abb. 4.3-3 unten, schwarze Linie) unterrepräsentiert.

Im Hauptstrom konzentrieren sich die potenziell säurebildenden Stoffe unter 105 m NHN und ab der zweiten Transekte (P\*2\*) zunehmend zum Altarm (Abb. 4.3-4). Obwohl auch am P22 eine Schicht mit hohem Versauerungspotenzial angetroffen wurde, wird der im Vergleich zur Transekte P\*1\* hohe Gehalt an versauernden Stoffen des P41 abgeschiedenen Reaktionsprodukten zugeordnet (Abb. 4.3-3 unten).

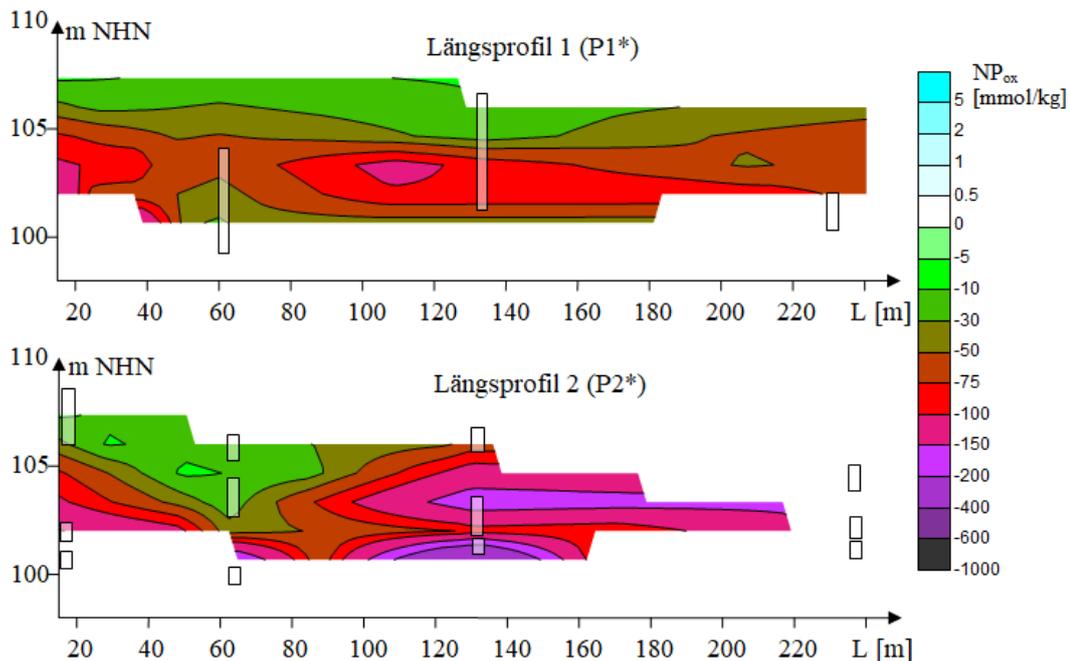


Abb. 4.3-4:  $NP_{ox}$  der Längsschnitte für die Profile 1\* und 2\*. (Mit den gemessenen Daten lassen sich nur diese zwei Längsprofile konstruieren.)

#### 4.3.2.3 Beladung der Festphase mit Kohlenstoff und Kationen

Eine Spezifikation des Kohlenstoffs im Korngerüst kann mit der durchgeführten Analytik nicht vorgenommen werden. Der organische Kohlenstoff bildet auch einen Teil des Glühverlustes GV. Carbonatkohlenstoff kann in dem schwach sauren Milieu ausgeschlossen werden. Mit Ausnahme kohligter Schichten liegt der Kohlenstoffgehalt im Hauptstrom unter 0,5 M-% (420 mmol/kg) mit maximaler Häufigkeit um 100 mmol/kg (Abb. 4.3-6 gelb unterlegt) und bis über 2 M-% (1700 mmol/kg) mit dem Häufigkeitsmaximum um 1000 mmol/kg in den meist geringdurchlässigen Proben des Schluffbandes (Abb. 4.3-6 orange unterlegt).

Die stark kohligten Materialien werden nicht vom behandelten Grundwasser durchströmt. Höhere Kohlenstoffgehalte liegen häufig im oberen GWL und korrespondieren mit erhöhten DOC-Konzentrationen des Grundwassers, verursacht von gelösten Huminstoffen. Es wird davon ausgegangen, dass der Kohlenstoff im Korngerüst anaerob nicht bioverfügbar ist.

Abb. 4.3-5 enthält die Tiefenprofile des in den Feststoffproben gemessenen Kohlenstoffs in logarithmischer Skalierung.

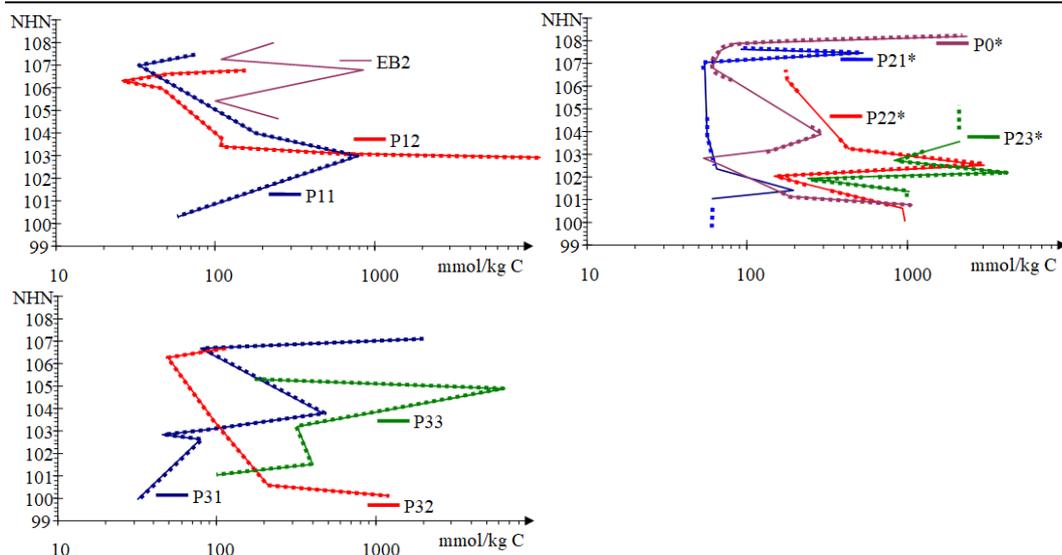


Abb. 4.3-5: Tiefenprofile des Kohlenstoffes an den Grundwassermessstellen. Die Filterbereiche sind fett gepunktet.

Neben dem Gesamtschwefel wurden Sulfat- und Sulfidschwefel bestimmt. Die Differenz zwischen Gesamt und anorganischem Schwefel ist als organischer Schwefel definiert, für den sich häufig negative Werte berechneten. Auch war in vielen Messungen der Sulfidschwefelgehalt höher als Gesamtschwefelgehalt. Deshalb wurde nur der Gesamtschwefel als der robustere Messwert betrachtet (Abb. 4.3-6). Das Häufigkeitsmaximum um 7 mmol/kg erfasst die schwach mit säurebildenden Stoffen beladenen Proben. Die hohen Calciumgehalte beschränken sich auf die meist geringdurchlässigen kaum durchströmten Bereichen. Dort ist Calcium wahrscheinlich an Tonminerale adsorbiert.

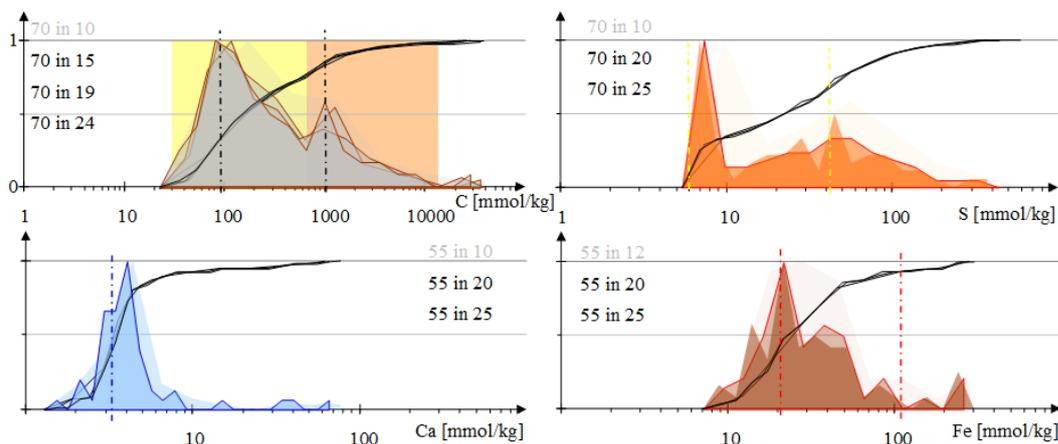


Abb. 4.3-6: Häufigkeitsverteilungen der Gehalte von Kohlenstoff, Gesamtschwefel, Calcium und Eisen.

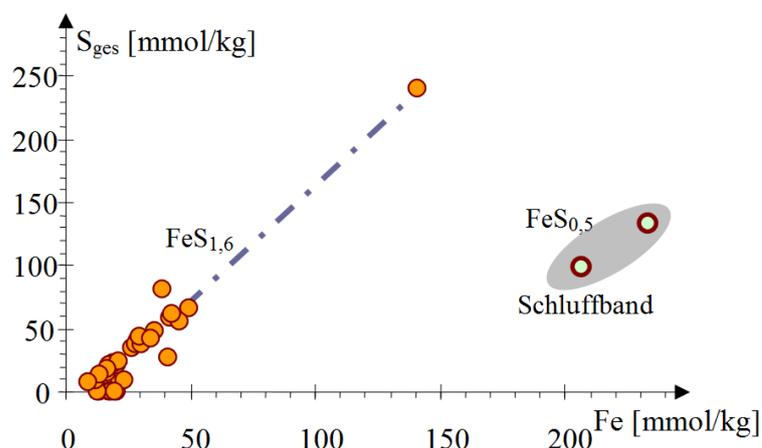


Abb. 4.3-7: Zusammenhang zwischen Gesamtschwefel- und Eisengehalt in den Feststoffproben.

Gesamtschwefel- und Eisen liegen in den meisten Proben in einem Verhältnis vor, das als sulfidisch gebundenes Eisen  $\text{FeS}_{1,6}$  beschrieben werden kann (Abb. 4.3-7). Die beiden abweichenden Proben P0 und P32 aus der ca. 0,3 m mächtigen feinkörnigen Schicht um 100,7 m NHN bis 100,1 m NHN (Schluffband) sind mit 1100 mmol/kg C stark kohlig und mit 33 mmol/kg auch calciumreich. Diese Schicht wurde auch am P22 (100,1 m NHN) angetroffen. Das nichtsulfidisch gebundene Eisen liegt dort möglicherweise an Tonmineralen adsorbiert vor und weniger als elektronenmikroskopisch in Spuren nachgewiesene Ilmenit.

#### 4.3.3 Stoffverteilung im Korngefüges (Porengel) (Elektronenmikroskopie)

Die makroskopisch als Beladung bestimmten Elementgehalte bilden im Porensystem komplexe Strukturen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Streuproben geben Aufschluss über die Oberflächenstruktur, während die Untersuchung von Schnitten deren tiefere Struktur aufklärt (Abb. 4.3-8, Abb. 4.3-9). Die Zuordnung einzelner Partikel zu Mineralklassen erfolgt nach Pkt. 3.3.6.2. Da Biofilme und organische Gele bei der Probenvorbereitung eintrocknen und bei Schnittpräparation im Einbettungsmaterial keinen Kontrast geben, können sie nicht berücksichtigt werden.

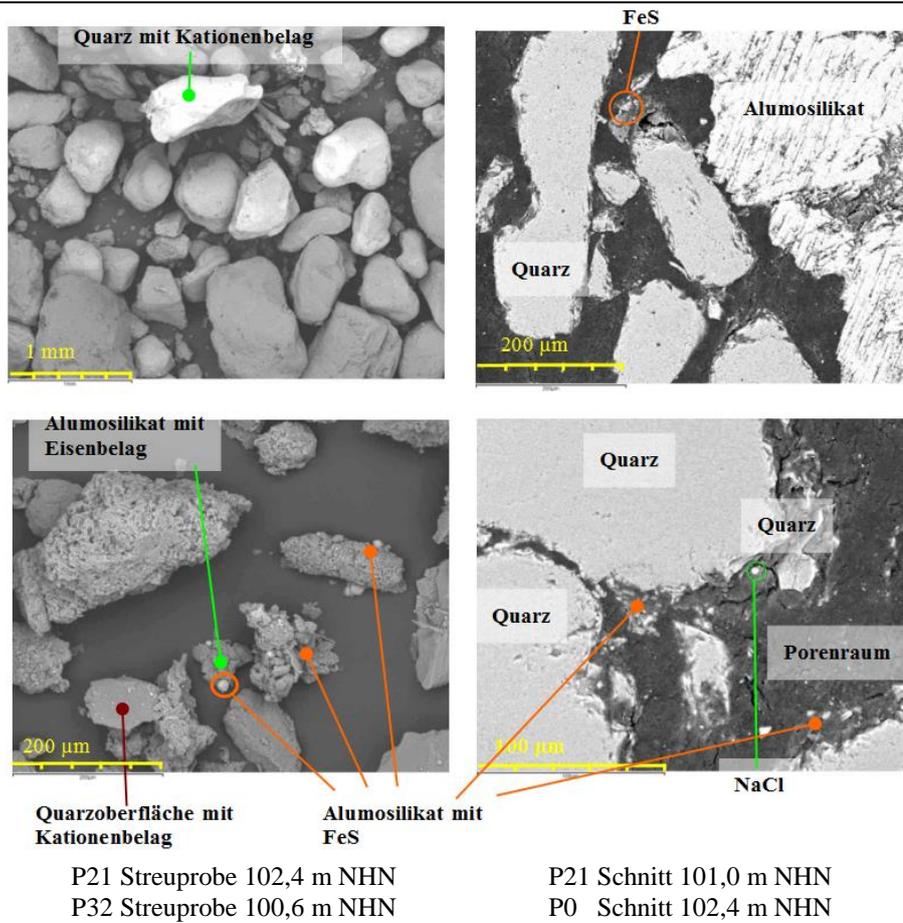


Abb. 4.3-8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit ausgewiesenen Mineralen.

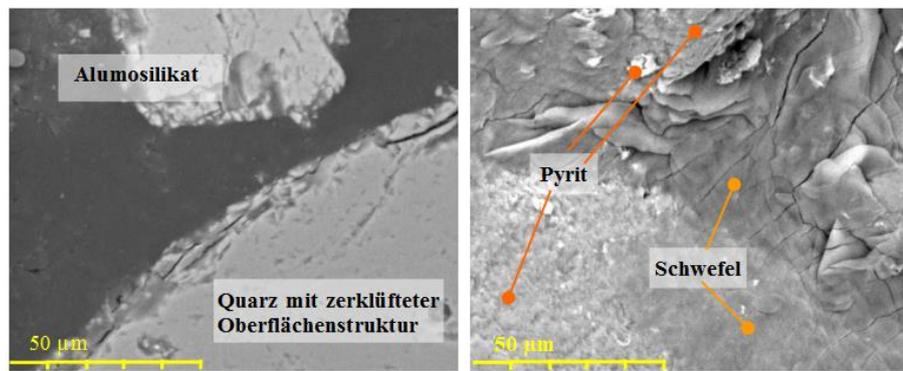


Abb. 4.3-9: Oberflächen von EB2 102,5 m NHN im Schnitt und in einem Oberflächenausschnitt eines Quarzkorns

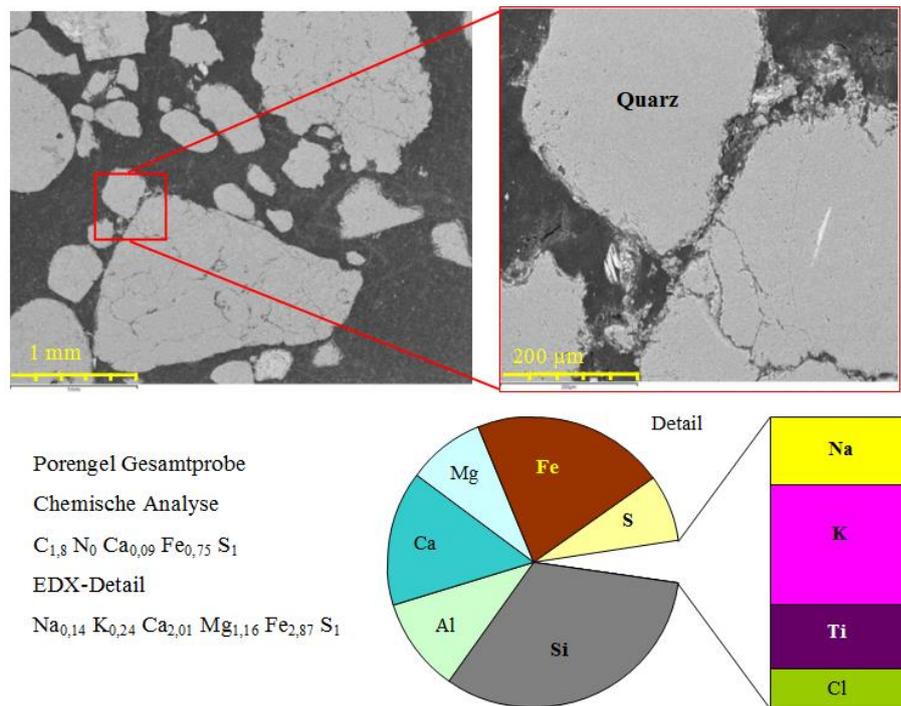


Abb. 4.3-10: Schnitt durch das Korngefüge P21 102,4 NHN mit Detailansicht des Porengels in den Porenzwischenräumen (C, O ausgeblendet)

Die Quarzpartikel weisen eine bis 10 µm dünne, stark zerklüftet Verwitterungsschicht auf (Abb. 4.3-9). Die Quarzoberfläche ist mit Pyrit, Eisensulfid und elementarem Schwefel belegt. Dabei wurden auch Kationen, wie Aluminium, Eisen und Magnesium neben Spuren von Kalium als Teil des Ionenbelags nachgewiesen. Die nachgewiesenen Sulfid- und Schwefelphasen treten visuell nicht hervor. Die Strukturen in einem Porenzwischenraum wurden an dem Material P21 102,4 NHN untersucht (Abb. 4.3-10).

Aus dem Korngefüge wurde ein Ausschnitt aus dem Porenzwischenraum (Porengel) mit eingebettetem Pyrit elementaranalytisch untersucht (Abb. 4.3-11).

Die komplexe Struktur des Porengels verdeutlicht das Profil durch einen Kornzwischenraum (Abb. 4.3-11). Nichtsulfidisch gebundenes Eisen ist links mit Titan vergesellschaftet (Ilmenit). Gleiche Anteile von Calcium und Schwefel lassen sich als Gips interpretieren. Die Chlorspuren stammen aus dem Einbettungsharz. Das Aluminium und Magnesium lassen sich zusammen mit nichtgipsgebundenem Calcium und Silizium als Alumosilikate (Tonminerale und Feldspate) interpretieren. Der Schwefel liegt wahrscheinlich in Form von  $FeS_{1,9-2,5}$  vor. Die Minerale sind in eine nichterfasste organische Matrix als Bestandteil des Porengels eingebunden, die auch einen Teil der Kationen zu binden vermag (Ionenaustausch, Komplexierung).

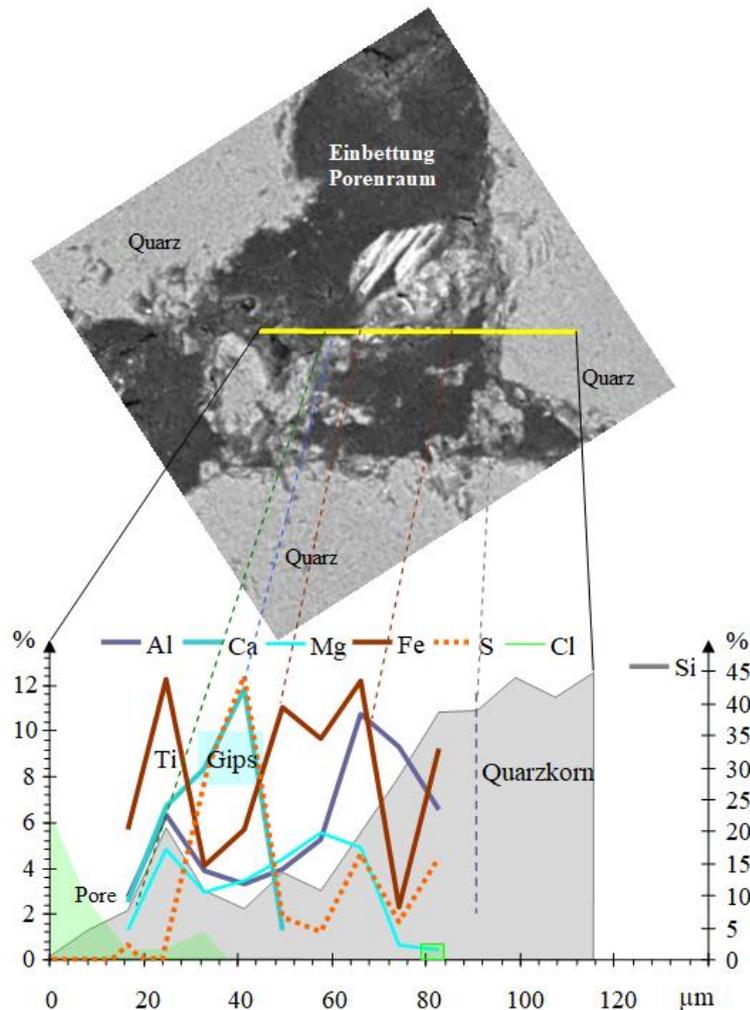


Abb. 4.3-11: Profil durch den Kornzwischenraum (C, O ausgeblendet) mit deren Elementgehalten (Atom-%). Die rechte Achse gibt nur den Siliziumanteil an.

#### 4.3.4 Adsorptionseigenschaften der Feststoffmatrix

Die Kationenaustauschkapazität KAK [mmol/kg eq] wurde für Ca, Mg, K, Na, Mn und Al bestimmt. Diese unterscheidet sich von der aus dem Kationenbelag für das Adsorptionsmodell (Pkt. 2.4) ermittelten Adsorptionskapazität. Die hohen Adsorptionskapazitäten konzentrieren sich auf die wenigen kohligen und schluffigen Materialien, wobei sich kein Zusammenhang zwischen Adsorptionskapazität und Kohlenstoffgehalt zu erkennen ist (Abb. 4.3-12). Zwischen der Partikeloberfläche der Fraktion  $d_K < 1...2 \mu\text{m}$  (Schlammnanalyse) und der Adsorptionskapazität  $c_{\text{ads}}$  zeigt sich eine lineare Abhängigkeit (Abb. 4.3-13). Der Kationenaustausch erfolgt im Grundwasserleiter wahrscheinlich hauptsächlich an Tonmineralen. Die Heterogenität des Untergrundes zeigt sich auch in der Darstellung als Balkendiagramme entlang der Längsprofile (Abb. 4.3-14).

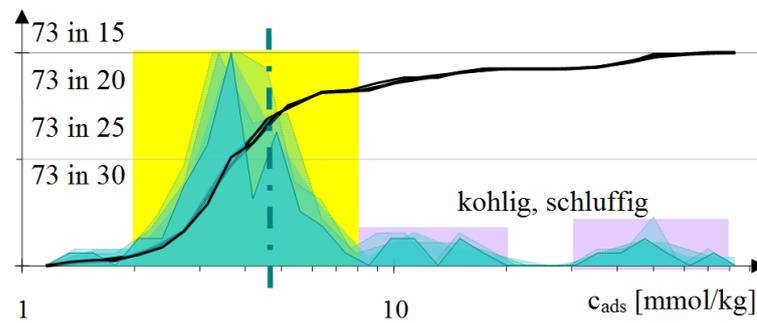


Abb. 4.3-12: Verteilung der Adsorptionskapazitäten  $c_{ads}$  mit dem geometrischen Mittel von 4,74 mmol/kg. Der Hauptstrom ist gelb und die kohlig- und schluffigen Proben (Schluffband) sind violett unterlegt.

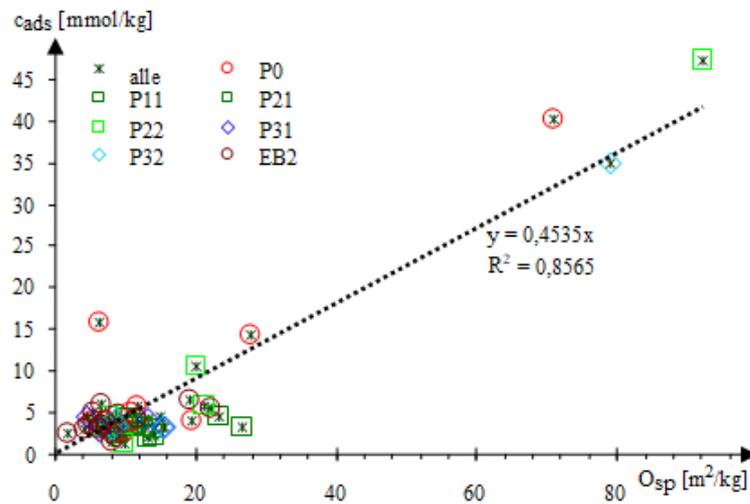


Abb. 4.3-13: Zusammenhänge zwischen der Adsorptionskapazität und der spezifischen Partikeloberfläche der Kornfraktion  $d_K < 1...2 \mu\text{m}$  aus der Schlämmanalyse.

Aluminium liegt meist in höheren Adsorbatkonzentrationen als Eisen(II) vor. Im *Schluffband* dominieren die Erdalkalitionen im Kationenbelag (Abb. 4.3-15). Auffällig ist der hohe Magnesiumanteil am P0\_100,7 m NHN. Aus den Kationenbelägen und den zugehörigen Grundwasseranalysen lassen sich keine anwendbaren Adsorptionskonstanten ermitteln, wie die Gegenüberstellung gemessener und modellierter Kationenbeläge (Abb. 6.3-5).

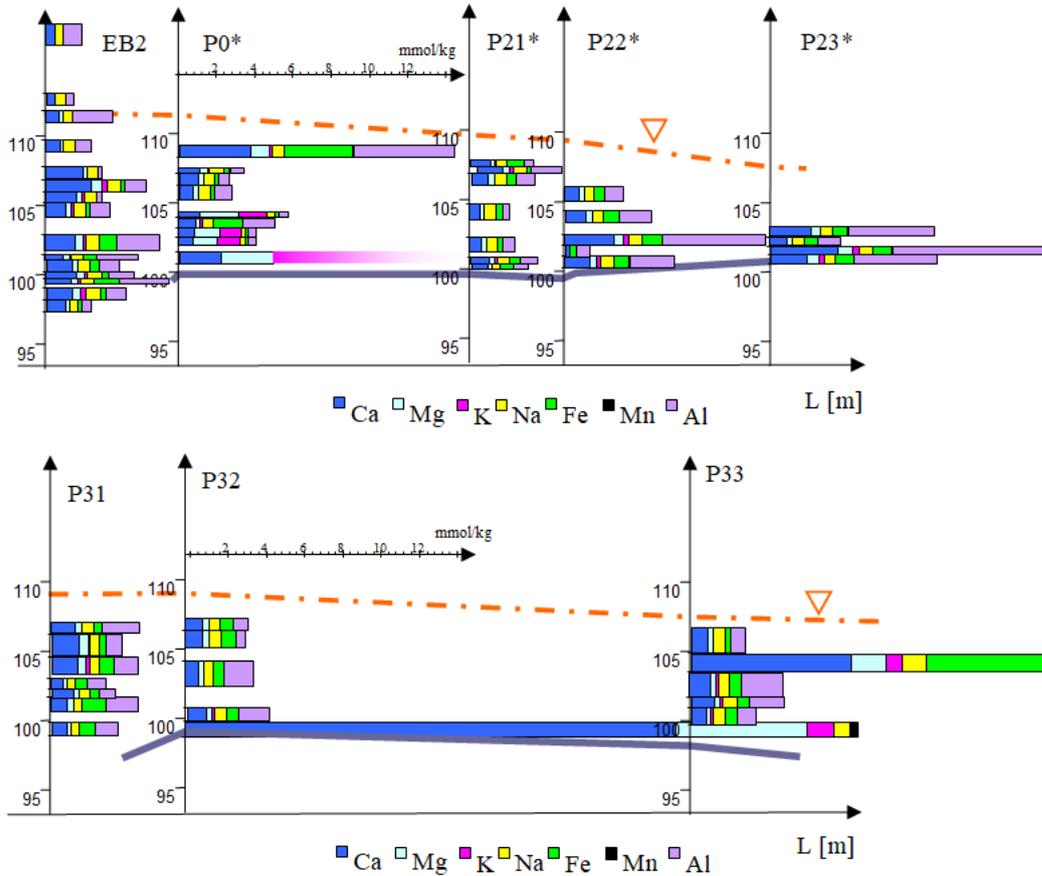


Abb. 4.3-14: Balkendiagrammdarstellungen der Kationenbeläge entlang der Längsprofile P2\*\* (oben) und P3\* (unten). Die rote Linie markiert den Grundwasserstand und die graue Linie das Schluffband.

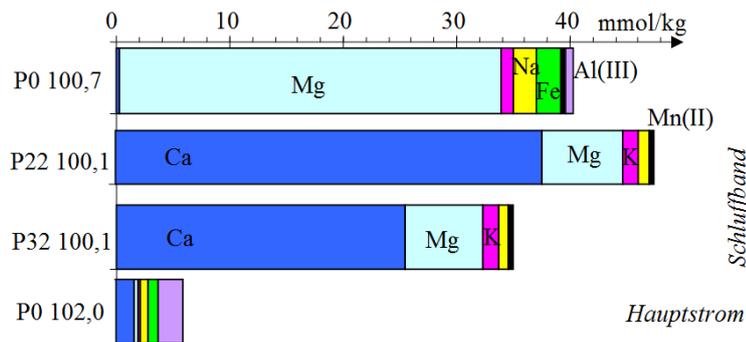


Abb. 4.3-15: Kationenbeläge aus dem Schluffband im Vergleich zum Hauptstrom

### 4.3.5 Zusammenfassung der Eigenschaften des Grundwasserleiters

Aus dem zur Bildung repräsentativer Beschaffenheitsdaten für den GWL werden die am Rande nur gering durchströmten und in ihrer Beschaffenheit stark abweichenden Proben ausgesondert (Tab. 4.3-2, Ausschlussgrund fett). Diese werden den zu behandelnden

Grundwasserstrom nicht beeinflussen und werden der Vollständigkeit halber zusammengestellt.

Tab. 4.3-2: Materialproben außerhalb des Hauptstromes, die unberücksichtigt bleiben. Der **Ausschlussgrund** ist fett markiert.

P**	von	bis	NHN	GV	k <sub>f</sub>	c <sub>ads</sub>	C	S	Ca	Fe	-NP	UT	dK <sub>2</sub>	dK <sub>1</sub>	O <sub>sp2</sub>	Bem.
	m u. G.			%	m/s	mmol/kg						%	mm		0,001	
P0	10,1	10,2	108,2	16,7	1,2·10 <sup>-4</sup>	14,3	<b>2445</b>	27,5	7,0	41	15	1,9	0,23	0,09	m <sup>2</sup> /kg	kohlig
P0	17,0	17,4	101,1	1,50	3,1·10 <sup>-3</sup>	15,9	188	240	5,4	141	286		1,20	0,38	6,3	
P0	17,4	17,8	100,7	3,23	<b>2,1·10<sup>-5</sup></b>	40	<b>1086</b>	133	31,5	233		<b>15,3</b>	0,10	0,03	71,0	kohlig
P11	10,7	11,0	106,9	0,23	3,1·10 <sup>-5</sup>	3,3	32	0,0	3,3	17,4		1	0,12	0,09	26,8	
P12	14,6	14,9	103,1	3,06	1,3·10 <sup>-3</sup>	10,4	<b>612</b>	62,6	5,5	55,0	138	0	0,79	0,26	9,3	kohlig
P12	14,9	15,0	102,9			66,1	<b>20891</b>	326	13,8	78		0,7				Kohle
P21	10,0	10,2	107,6	0,38	3,0·10 <sup>-4</sup>	3,3	91	0,0	4,1	13,7		0,7	0,38	0,19	12,7	<b>stehend</b>
P21	10,2	10,3	107,5	1,03	4,5·10 <sup>-5</sup>	4,5	<b>533</b>	8,4	3,4	23,4		0,75	0,15	0,10	23,4	<b>stehend</b>
P21	10,3	11,0	107,0	0,27	2,8·10 <sup>-4</sup>	3,3	54	0,0	3,3	18,6	27	0,5	0,36	0,22	11,1	<b>stehend</b>
P21	13,0	14,6	103,9	0,25	2,8·10 <sup>-4</sup>	2,1	57	0,0	3,3	12,9	5,2	0,7	0,36	0,18	13,3	<b>stehend</b>
P22	15,1	15,4	102,5	6,46	1,0·10 <sup>-4</sup>	10,6	<b>3036</b>	81	3,7	39,1	672	0,97	0,22	0,12	20,0	Kohle
P22	17,4	18,0	100,1	3,06	1,3·10 <sup>-5</sup>	47,3	<b>967</b>	123			91	<b>15</b>	0,08	0,03	92,1	kohlig
P23	13,7	13,9	101,3	8,90	2,3·10 <sup>-4</sup>	14,7	<b>4204</b>	178	4,3	74		1,61	0,33	0,11	22,4	Kohle
P23	13,9	14,3	101,0	1,07	7,0·10 <sup>-4</sup>	8,6	<b>239</b>	81	6,0	83		2,5	0,57	0,24	17,5	kohlig
P23	14,3	15,0	100,4	3,08	<b>1,8·10<sup>-5</sup></b>	44,6	<b>1037</b>	113	55,2	225		<b>16</b>	0,09	0,03	87,3	kohlig
P31	10,1	10,6	107,1	1,74	<b>1,9·10<sup>-5</sup></b>	4,5	<b>2000</b>	23	3,8	19	8,2	0,4	0,09	0,16	15,1	Kohle
P31	24,0	25,0	92,9		<b>1,9·10<sup>-5</sup></b>							5,0	0,09	0,05	44,1	<b>Daten</b>
P32	17,5	18,2	100,6	0,74	<b>1,9·10<sup>-5</sup></b>	4,3	208	43	2,5	35	143	0,4	0,48	0,28	8,7	
P32	18,2	18,5	100,1	2,90	5,0·10 <sup>-4</sup>	35,0	<b>1218</b>	98	37,6	206	84	<b>15</b>	0,09	0,03	79,2	kohlig
P33	10,3	10,4	104,9	22,6	<b>9,3·10<sup>-5</sup></b>	43,1	<b>6382</b>	83	7,06	43		2,6	0,21	0,0668	35,9	Kohle

dK<sub>1</sub> für UG = 0,02 mm; dK<sub>2</sub> für UG = 0,001 mm;  
stehend: wahrscheinlich kaum durchflossen

Aus den verbleibenden Datensätzen werden die den Hauptstrom repräsentierenden Parameter gemittelt. Unter Annahme einer der Stichprobe analogen Gesamtverteilung im GWL repräsentiert das arithmetische Mittel den mittleren Grundwasserleiter. Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten des gesamten Untersuchungsgebietes und des Hauptstromes unterscheiden sich nicht signifikant (Tab. 4.3-3). Dafür wird deren Spannweite (Standardabweichungen) durch den Ausschluss von Materialien gesenkt. Unterschiede finden sich im Gehalte an Adsorptionsplätzen (c<sub>ads</sub>), Kohlenstoff, Schwefel und der Kationen Eisen und Calcium. Der Grundwasserstrom bevorzugt durchlässige Schichten. Deshalb wurden die Daten des Hauptstromes zusätzlich nach Gl.(4.3-1) k<sub>f</sub>-gewichtet gemittelt.

$$\bar{x} = \frac{\sum k_{f,i} \cdot x_i}{\sum k_{f,i}} \quad (4.3-1)$$

Auch die k<sub>f</sub>-Wert gewichteten Mittelwerte, die die Beschaffenheit des Untergrundreaktors am Beginn der Maßnahme repräsentieren, unterscheiden sich nicht wesentlich von den arithmetisch gemittelten (Tab. 4.3-3).

Tab. 4.3-3: Vergleich der verschiedenen Mittelwertbildungen

Parameter	Untersuchungsgebiet				Hauptstrom				kf-gewichtet				Modell Pkt.6.2
	Mittel	Stabw	%	n	Mittel	Stabw	%	n	Mittel	Stabw	%	n	
$k_f$ m/s	5,0E-04	5E-01	%	172	5,1E-04	5,0E-01	%	156			%		
$O_{sp}(0,02)$ m <sup>2</sup> /g	8,5	5,7	67	156	7,1	4,1	57	140	4,9	2,4	49	125	
$O_{sp}(0,001)$ m <sup>2</sup> /g	16,0	14,2	89	156	10,9	6,4	59	140	8,7	4,4	51	125	7,66
$O_{ads}$ m <sup>2</sup> /kg	3347	3520	105	155	1844	985	53	139	1793	1164	65	124	6082
$c_{ads}$ mmol/kg	7,5	8,4	113	157	3,7	1,7	48	139	3,6	2,3	63	124	12,12
-NP <sub>OX</sub> mmol/kg	76	76	100	139	59	45	77	129	61	47	77	120	
C mmol/kg	776	1755	226	154	268	259	97	136	217	270	125	124	
Ca mmol/kg	5,8	6,3	107	139	3,1	1,4	44	122	3,5	2,3	67	122	
Fe mmol/kg	41	36	89	139	24	12	51	122	25	18	72	122	
S mmol/kg	52	44	85	138	30	17	57	124	34	26	77	117	
Sulfid mmol/kg	63	43	68	115	42	18	44	106	40	23	56	106	
SO <sub>4</sub> mmol/kg	5,3	3,3	63	141	4,4	2,0	45	123	4,6	3,2	68	123	

Die Unterschiede zwischen den Mittelwertbildungen liegen innerhalb ihrer Standardabweichungen. Die Streuung nimmt aber von der Gesamtdatenbasis zur gewichteten Auswahl leicht ab. Da die Proben ziemlich gleichmäßig aus dem durchströmten Grundwasserleiter (*Hauptstrom*) entnommen wurden, repräsentieren die gewichteten Mittel die Beschaffenheit des Untergrundreaktors am Beginn der Maßnahme.

Die spezifische Adsorptionsoberfläche  $O_{ads}$  [m<sup>2</sup>/kg] wurde aus dem Gehalt an Kationenaustauschplätzen  $c_{ads}$  [mmol/kg] für die Adsorptionsplatzdichte von 1,2 nm<sup>-2</sup> rückgerechnet. Diese umfasst auch die Adsorptionsflächen innerhalb nur diffusiv zugänglicher Aggregate. Diese Erkundungsdaten können in den Simulationsrechnungen Pkt. 6.2 nicht bestätigt werden, können aber zu Plausibilitätsprüfungen der Simulationen herangezogen werden. Die spezifische Oberfläche bis zur Kornuntergrenze 0,02 mm  $O_{sp}(0,02)$  (Scherfläche) steht den Mikroben für Biofilme zur Verfügung.

Der Gesamtschwefel liegt sulfidisch vor. Die bestimmten Sulfatspuren können auch aus eingetrocknetem Grundwasser bei der Probenvorbereitung stammen. Der ursprüngliche Sulfidschwefelgehalt, der den Gehalt an potenziell säurebildenden Stoffen (-NP<sub>OX</sub>) bestimmt, wirkt sich nicht auf die anaeroben Sanierungsprozesse aus. Der überwiegend als Braunkohle vorliegende Kohlenstoff ist nicht sulfatreduzierend, begrenzt aber lokal die hydraulische Durchlässigkeit. Daneben können die darin enthaltenen Huminstoffe adsorptiv wirken oder im Zuge der Sanierungsreaktionen mobilisiert werden.

Dem numerischen Strömungsmodell schrieben UHLMANN & PEZENKA (2016), entsprechend der für das hydraulische Modell gültigen Voraussetzungen abweichende Parameter zu. Deren effektive Porosität zwischen 20 % bis 25 % berücksichtigt die Toträume, die in den Stromröhren der geochemischen Modellierung (Pkt. 6.2.3) fehlen.

Bei der Bandbreite der ermittelten hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwerte ( $k_f$ ) präzisieren sie diese durch Anpassung an die gemessenen Grundwassergleichenpläne (Tab. 4.3-4). Den hydrochemischen Simulationen, die sich auf die Strömungsmodellierung stützen, genügt deshalb ein Anhaltswert für die hydraulische Durchlässigkeit.

Tab. 4.3-4: Zusammenstellung der Durchlässigkeitsbeiwerte  $k_f$  [m/s]

Methode	von	bis
Siebanalysen nach Beyer	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
äquivalenter Kugeldurchmesser	$< 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Pumpversuche EB1/2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Strömungsmodellierung	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Hydrochemisches Modell Pkt. 6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	
Durchströmungstest P41	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Über die Erkundung wurde ein differenziertes Bild über die Verhältnisse im Untergrundreaktor erhalten, auch wenn die ermittelten Daten nur zur Orientierung weiterverwendet werden können.

## 4.4 Feststoffmatrix nach dem Sanierungsbetrieb

### 4.4.1 Nacherkundung des Untergrundreaktors

Nach 31 Monaten Untergrundbehandlung wurde zur Erfassung der Eisensulfidreaktionsprodukte in der Sedimentmatrix, insbesondere ihrer Verblockungswirkung, unweit der Grundwassermessstelle P31 in der Transsekte P\*1\* die Kernbohrung P41 bis auf 27,50 m u. GOK abgeteuft (TTag = 1000). Die Sedimentprobenahme, deren Transport und auch einige Laboranalysen erfolgten unter Argonschutzatmosphäre. Erst beim Aufsägen der Liner kamen die Sedimente mit der Luft in Kontakt. Die Proben für die chemischen Analysen wurden schnellstmöglich aus den Linern (Pkt. 4.1.2) entnommen und untersucht. Die Durchlässigkeiten ( $k_f$ -Werte) wurden an 12 ausgestochenen Probezylindern im Labor bestimmt. Der Vergleich erfolgte mit aus den Siebungen berechneten  $k_f$ -Werten. Die für die Elektronenmikroskopie (Pkt. 4.2.5) vorgesehenen Proben wurden sofort gefriergetrocknet.

Bei der Sedimentansprache sind Abschnitte mit Schwärzungen und starkem Schwefelwasserstoffgeruch aufgefallen (orange Markierungen in Abb. 4.4-1), die in den Sedimentproben der Erkundungsbohrungen nicht vorlagen. Diese Schwärzungen wurden oft in unmittelbarer Nähe zu Braunkohlelagen oder stark braunkohlehaltigen Schichten gefunden. Zum Zeitpunkt der Bohrarbeiten lagen auf gleicher Höhe am P31 noch über 30 mg/L und am P213 über 10 mg/L Sulfidschwefel vor. Beim Öffnen der Liner gast dieser mit Kohlenstoffdioxid aus. Die Schwärzungen nach Aufsägen der Liner können auch durch eine mit der pH-Werterhöhung ausgelöste Eisensulfidfällung aus der restlichen Porenlösung entstehen. Ähnlich schwarze Eisensulfidtrübungen traten regelmäßig bei der Entnahme von hoch mit Schwefelwasserstoff belasteten Grundwässern auf (s. Pkt. 3.4.4.5). Zumindest werden dadurch die heterogen verteilten Bereiche mit intensiver Sulfatreduktion gekennzeichnet. In geringen Anteilen wurde auch monosulfidischer Schwefel zwischen 2 und 5 mmol/kg im Bereich 99 - 103 m NHN bestimmt (Abb. 4.4-6). Die elektronenmikroskopischen Stichproben (Streuproben Abb. 4.4-1 bis Abb. 4.4-4) lagen nicht in diesen Schichten.



20-21	18-19	14-15	13-14	9-10	m u.G.
98,4 - 99,4	100,4 - 99,4	104,4 - 103,4	105,4 - 104,4	109,4 - 108,4	m NHN

Abb. 4.4-1: Bohrkern von P41 mit markierten Sulfidschwärzungen

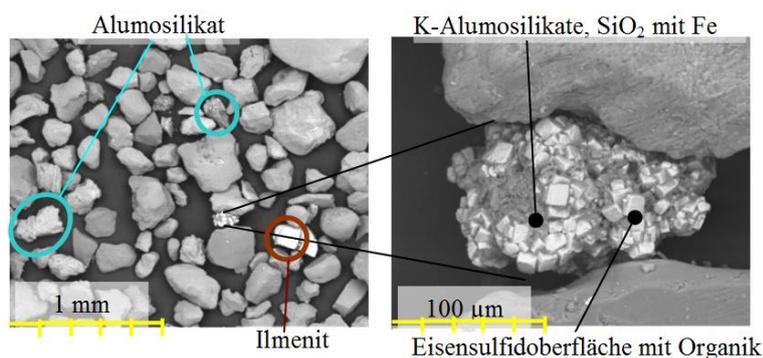


Abb. 4.4-2: Streuprobe nach dem Versuchsbetrieb P41\_105NHN (links) mit Pyritkonkretion (rechts). Quarzpartikel sind nicht markiert.

Die Pyritkonkretion besteht aus Pyritwürfeln die in einer K-Alumosilikat-Quarz-Eisenmatrix eingebunden sind. Auf den Pyritoberflächen befindet sich organischer Kohlenstoff (Abb. 4.4-2, rechts). Auch in den Fraktionen  $< 63 \mu\text{m}$  wurden Pyritkonkretionen gefunden (Abb. 4.4-4), die alternativ zu Eisensulfidneubildungen auch als Kristallisationskeime dienen könnten. Die schwach saure Porenlösung ist auch  $\text{S}^0$ -übersättigt, so

das die Pyritstöchiometrie an den Konkretionsoberflächen aus Eisenmonosulfid und elementarem Schwefel ( $\text{FeS}+\text{S}^0$ ) in einer organischen Matrix vorgetäuscht werden könnte (gemessen  $< 1 \text{ mmol/kg}$ ). Dazu passen auch die geringen Schwefelüberschüsse bezüglich Pyrit.

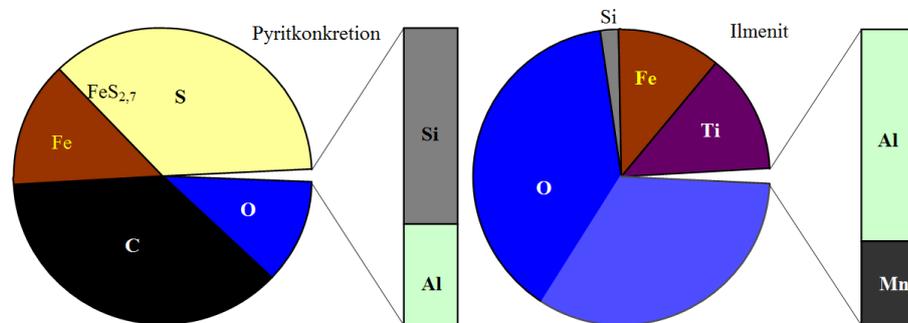


Abb. 4.4-3: Oberflächenzusammensetzung der Pyritkonkretion (links) und Ilmenitpartikels (rechts). Der ilmenitgebundene Sauerstoff ist aufgehellt.

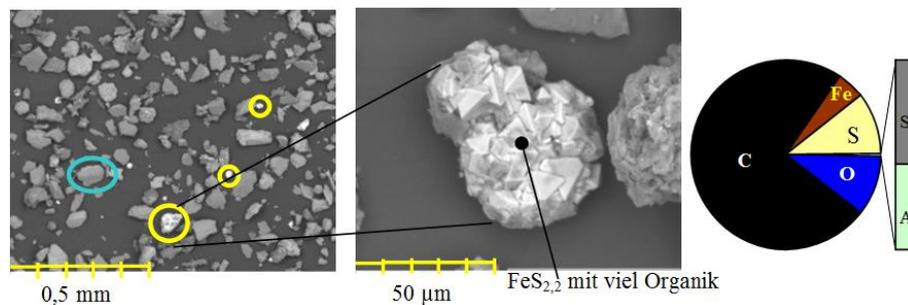


Abb. 4.4-4: Streuprobe der Fraktion  $< 60 \mu\text{m}$  von P41\_105 m NHN mit Alumosilikaten, Eisensulfiden neben Quarzpartikeln (links) und der Pyritkonkretion (mitte) nebst Zusammensetzung (rechts).

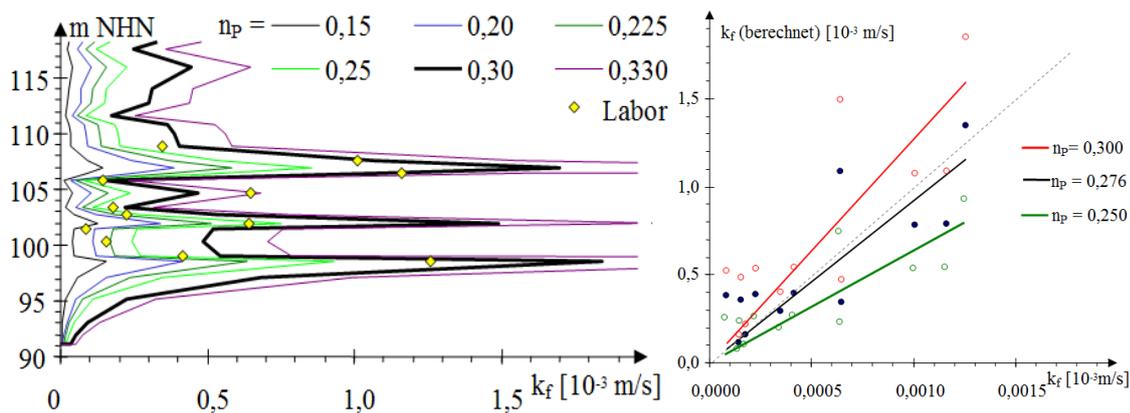
#### 4.4.2 Hydraulische Durchlässigkeiten am P41 ( $k_f$ -Werte)

Die  $k_f$ -Werte wurden zunächst auf Basis der aus den Siebanalysen bestimmten äquivalenten Korndurchmesser und der aus dem Korngefüge elektronenmikroskopisch ermittelten Parameter Gerüstporosität  $n_{\text{PG}} = 0,30$  und dem Formfaktor  $f_0 = 0,96$  nach Pkt. 2.1.3.2 berechnet (Tab. 4.4-1).

Die Siebanalysen für die  $k_f$ -Wert Berechnung wurden jeweils aus der gleichen Schicht entnommen. Die trotzdem auftretenden kleinen Gefügeabweichungen haben bereits großen Einfluss auf den Vergleichswert (Abb. 2.1-6). Die Messwerte lassen sich für  $n_{\text{P}} = 0,276 - 0,300$  mit den Rechenwerten vereinbaren (Abb. 4.4-5). Dieses Tiefenprofil bildet für  $n_{\text{PG}} = 0,3$  die Grundlage für die Einschätzung der Durchlässigkeitsveränderung durch Reaktionsproduktabscheidungen ( $\varphi$ ) nach Gl.(2.1-34).

Tab. 4.4-1: Im Labor bestimmte  $k_f$ -Werte im Vergleich zu Gl.(2.1-29) mit verschiedenen Porositäten.

Lage m NHN	von m u. G.	bis	$k_f$ $10^{-4}$ m/s			
			Labor	np		
				0,250	0,276	0,300
108,9	9,00	10,40	0,35	0,20	0,29	0,40
107,6	10,40	11,60	1,01	0,54	0,78	1,07
106,4	11,80	12,65	1,16	0,55	0,79	1,08
105,8	12,65	13,00	0,14	0,08	0,12	0,16
104,6	13,00	15,00	0,65	0,24	0,34	0,47
103,4	15,00	15,40	0,18	0,11	0,16	0,22
102,7	15,40	16,45	0,23	0,27	0,39	0,53
101,9	16,45	17,00	0,64	0,75	1,09	1,49
101,4	17,00	17,40	0,08	0,26	0,38	0,52
100,4	17,40	19,00	0,16	0,24	0,35	0,48
99,1	19,20	19,80	0,41	0,27	0,39	0,54
98,6	19,00	21,00	1,26	0,93	1,34	1,85

Abb. 4.4-5: Tiefenprofile der aus den Korngrößenverteilungen am P41 für verschiedene Porositäten  $n_p$  berechneten  $k_f$ -Wert mit den Labormesswerten (links) und deren Gegenüberstellung (rechts).

#### 4.4.3 Beladung des Untergrundreaktors mit Reaktionsprodukten

Die Sulfide, einschließlich der Reaktionsprodukte wurden über den Gesamtschwefelgehalt (Tab. 3.4-3) und über den Oxidationstest (Doppelbestimmung nach Pkt. 3.3.4) bestimmt. Die Heterogenität der Proben zeigte sich trotz guter Durchmischung in Differenzen zwischen den beiden Messungen. In diesem Rahmen kann von einer guten Übereinstimmung der mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Profile ausgegangen werden. Beide Methoden ergeben deshalb vergleichbare Ergebnisse (Abb. 4.4-7 oben), wobei der häufiger bestimmte Oxidationstest Beladungsspitzen deutlicher hervorhebt. Die elektronenmikroskopisch untersuchten Proben waren weniger hoch belastet. Die unteren Proben liegen im Schluffband. Die Tiefenprofile des über  $NP_{ox}$  während der Erkundung bestimmten Schwefels liegen entlang der Transsekte P\*1\* unter denen des

am P41 nach dem Versuchsbetrieb gefundenen Werte (Abb. 4.4-7 unten). P31 enthielt eine höherbelastete Schicht, wie auch die P22 und P23 in den Längsprofilen (Abb. 4.3-4) zeigen.

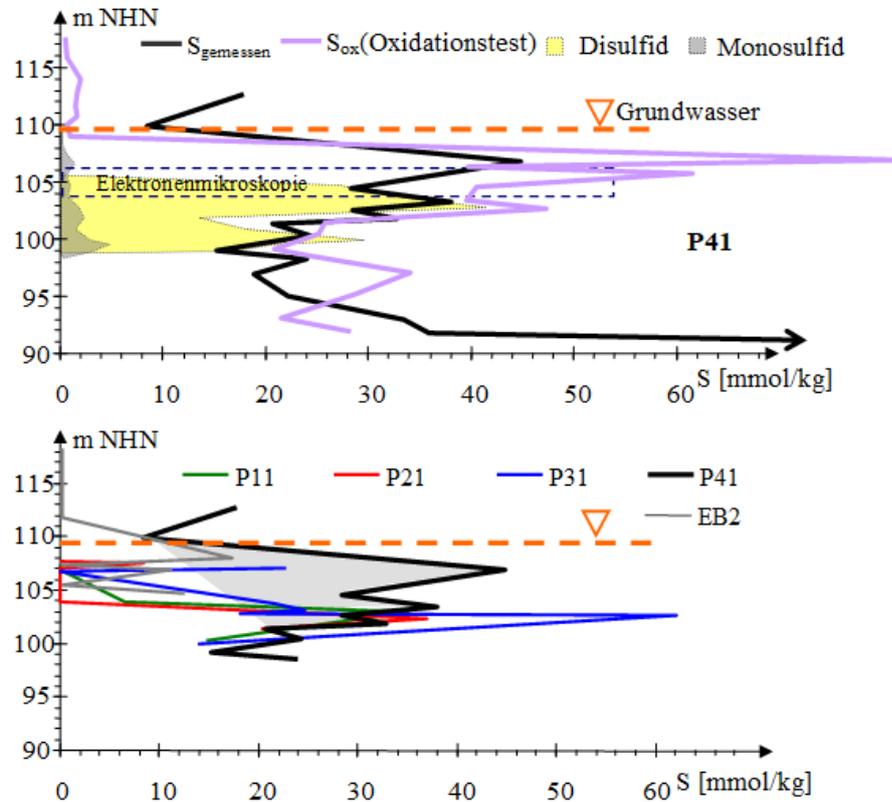
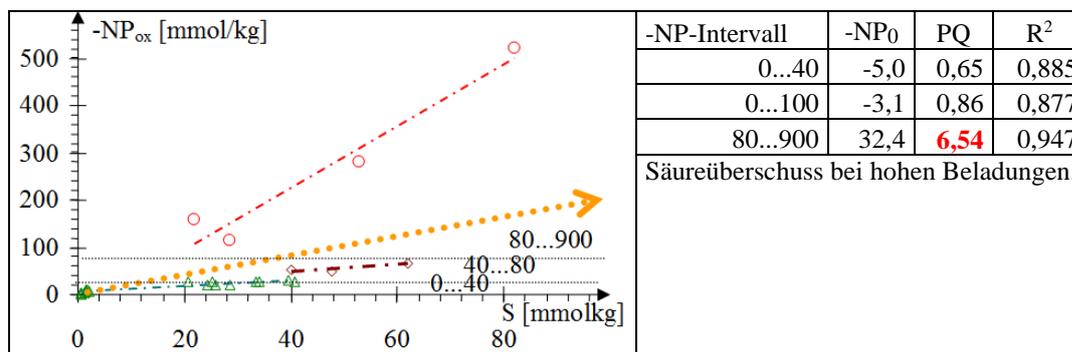


Abb. 4.4-6: Tiefenprofile des an der Feststoffmatrix gebundenen Schwefels. Oben Messstelle P41 (2017): Vergleich des Gesamtschwefels mit dem über die Oxidationstests ermittelten Gehalte und der Auftrennung in monosulfidischen (grau) und disulfidischen (gelb) Schwefel einer gesonderten Messung. Die elektronenmikroskopisch untersuchte Schicht ist gestrichelt markiert. Unten Transsekte P\*1\* und EB2: Tiefenprofile der über NP<sub>ox</sub> bis 2014 bestimmten Schwefelgehalte im Vergleich mit P41 nach der Sanierung. Die wahrscheinliche Beladung mit Reaktionsprodukten am P41 ist durch die graue Fläche markiert.

Abgesehen von einem Spitzengehalt im Profil des P31, ist der P41 nach dem Sanierungsbetrieb höher mit Schwefel belastet als die Anfangsprofile der ersten Transsekte P\*1\* (graue Fläche in Abb. 4.4-6).

Der Gehalt des aciditätsbildenden Schwefels wird über die potenziellen Aciditäten der Oxidationstests abgeschätzt. Dazu werden für drei Aciditätsintervalle die Regressionen Gl.(2.2-24) ermittelt (Tab. 4.4-2). Bei oxidativ freigesetzten Aciditäten bis 80 mmol/kg (0,13 % S) wird ein Teil davon vom Feststoff abgepuffert ( $0 < PQ < 1$ ). In den hochbelasteten Proben wird mehr Acidität gebildet als stöchiometrisch über die Sulfatfreisetzung zu erwarten ist. Diese Differenzen lassen sich nicht erklären.

Tab. 4.4-2: Aciditäts (-NP<sub>ox</sub>)-Schwefel-Zusammenhang des Tiefenprofils P41 in drei Aciditätsbereichen.

Unter Annahme der Korndichte von Quarz (2,65 kg/L) und dem Molvolumen von FeS ( $V_{M, \text{Mackinawit}} = 21,4 \text{ mL/mol}$ , Tab. 2.1-4) folgt aus Gl.(2.1-31) die Umrechnung von NP<sub>ox</sub> in den Volumenanteil  $\varphi_{\text{FeS}}$  (Gl.(4.4-1)).

$$\varphi_{\text{FeS}} = -0,5 \cdot \frac{\rho_{\text{SS}} \cdot (1 - n_p)}{n_p} \cdot V_{M, \text{FeS}} \cdot \text{NP}_{\text{ox}} \quad (4.4-1)$$

Die Tiefenprofile der nach Gl.(4.4-1) berechneten Volumenanteile  $\varphi_{\text{FeS}}$  sind in Abb. 4.4-7 (rechts) zusammen mit den Horizonten der elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie mit den Durchlässigkeiten (links mit Schwärzungs- und Infiltrationshorizonten) zusammengestellt.

Die hohe Beladung mit säurebildenden Stoffen (Sulfide) um 105 NHN ließen sich in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht bestätigen (Stichprobenschicksal). Diese liegt in der oberen Infiltrationslanzenebene mit mittlerer Durchlässigkeit. Das Eisen/Schwefel-Verhältnis der dort gefundenen Sulfidpartikel weist überwiegend auf Disulfide. Dieses Verhältnis kann aber auch eine Mischung von Eisenmonosulfid und elementarem Schwefel gebildet oder bereits vorhandenen Pyritframboiden aufgelagert worden sein. Die in den Bohrkernprofilen aufgetretenen Schwärzungen (Abb. 4.4-1) sind damit eher auf CO<sub>2</sub>-Ausgasung schwefelwasserstoffreicher Porenlösungsreste zurückzuführen.

Der durchströmte Porenraum wird durch die am P41 abgelagerten Reaktionsprodukte nur unwesentlich eingeengt. Die hydraulische Wirkung beeinflusst dabei nach Gl.(2.1-34) die Größe der abgeschiedenen Fällungsprodukte. Für die Schicht P41\_105 m NHN werden entsprechende Szenarien für belegten Porenraum  $\varphi_{\text{FeS}}$  und den Partikeldurchmesser  $d_p$  berechnet (Abb. 4.4-8). Deren Partikelgröße wirkt sich erst bei hohen Beladungen sehr stark auf die Durchlässigkeitsminderung aus. Elektronenmikroskopisch wurden Eisensulfidpartikel ab 10  $\mu\text{m}$  ermittelt.

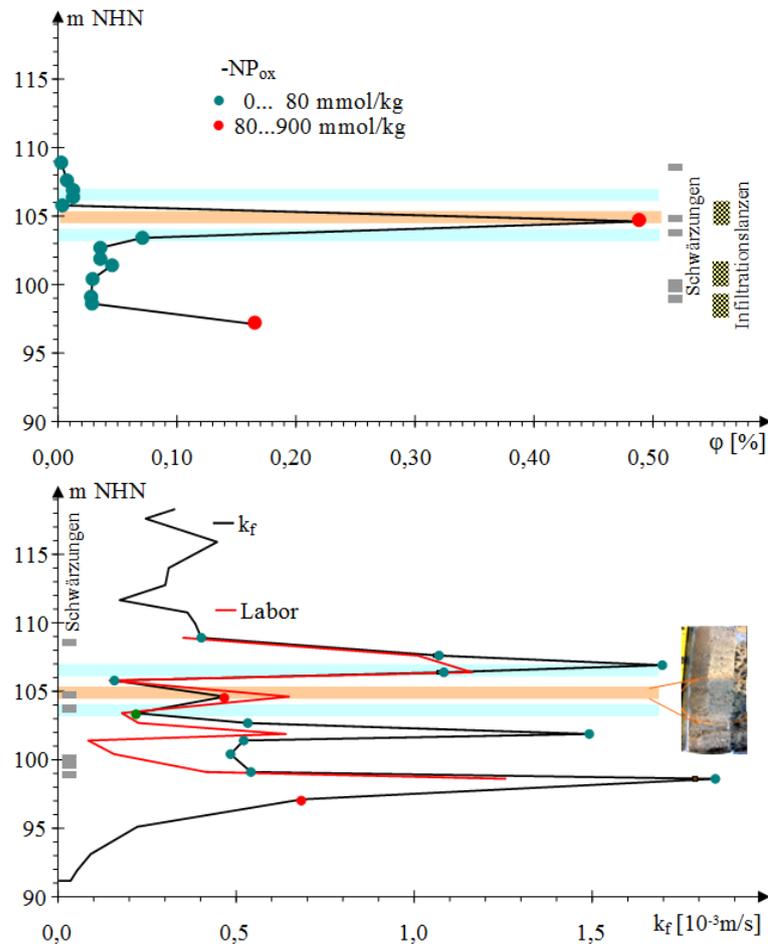


Abb. 4.4-7: Tiefenprofile des nach Gl.(4.4-1) am P41 belegten Porenraums  $\phi$  (oben) und die daraus folgenden  $k_f$ -Werte (unten). Die an den Linern beobachteten Schwärzungen und die Lage der Infiltrationslanzen sind markiert. Eine Schwärzung ist als Bild dokumentiert.

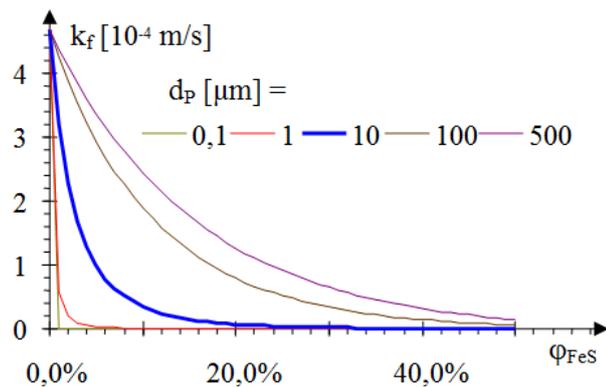


Abb. 4.4-8: Zusammenhang zwischen Porenraumbelegung  $\phi$  und der Durchlässigkeit  $k_f$  für die Schicht um 105 NHN und verschiedenen Partikeldurchmessern. Die in der Adsorptionsschicht liegenden und darum nicht permeabilitätswirksamen Partikelgrößen  $d_p = 0,1 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$  sind zum Vergleich eingezeichnet.

Die Berechnungen ( $\phi_{\text{FeS}} \leq 0,5 \%$ ) bestätigen die Grundwasserstandsmessungen am Ende des Versuchsbetriebes, die keine Durchflussminderung nachwiesen. Erst ab etwa

$\varphi_{FeS} > 2\%$  Porenvolumenminderung halbiert sich die Durchlässigkeit bei Partikelgrößen unter  $20\ \mu\text{m}$ . Die Ergebnisse werden in Pkt. 6.5.3 für die Prognose des hydraulischen Einflusses von Fällprodukten weiterverwendet.

## 4.5 Technische Anlagen

Nach der Standorterkundung wurden im Herbst 2014 die Infiltrationsanlagen und das Messstellensystem (Abb. 4.5-1) installiert. Die technischen Anlagen bestanden aus der computergesteuerten Förder-, Dosier- und Infiltrationseinheit. Die Dosier- und Steueranlagen wurden in einem Container untergebracht. Für die Energieversorgung wurde ein etwa 1 km langes Erdkabel vom Trafo Döschko aus verlegt.



Abb. 4.5-1: Versuchsanlagen (Entwurfs- und Genehmigungsplanug LUG 2013 und WALKO et al. 2013). Die für die Tracerinfiltration eingesetzten Infiltrationslanzen sind mit einem violett gemusterten Strich markiert.

Alle Anlagenelemente wurden innerhalb von 4 Monaten errichtet und in Betrieb genommen. Drei Vertikalfilterbrunnen (FB1 bis FB3) mit weitestgehend identischem Ausbau förderten abwechselnd Grundwasser zur Substrat- und Nährstoffdosierung und Reinfiltration (DSI-Lanzen) über PE-Leitungen (DN50) zum Container.

Bei der Infiltration mit dem patentierten Düsen-Saug-Infiltrations-System *Werner Wils* (WILS & WILS 2007) entstand in der Förderleitung ein Unterdruck, was zur Aufrecht-

erhaltung der Förderleistung eine Drosselung der Leitungskapazität über Membranventile erforderte. Die drei Grundwasserförderleitungen endeten im Container an jeweils einem Kugelhahn und vereinten sich danach in einer PVC-U Druckleitung.

Das geförderte Wasser passierte einen schrägsitzenden Filter, dessen Funktionalität an davor und dahinter sitzenden Rohrfedermanometern überwacht wurde, und floss dann weiter durch einen magnetisch-induktiven Durchflussmesser (MID) in Richtung Dosiereinheit.

Die Dosierung des Glycerins erfolgte direkt aus dem 1000 Liter Standard Intermediate Bulk Container mittels selbstansaugender Membranpumpe über ein T-Stück in die Förderleitung. Die Nährstoffe wurden in einem Mischbehälter mit Rührwerk angemischt und gelangten dann ebenso wie das Glycerin über eine Dosierpumpe und ein weiteres T-Stück in den Förderstrom. Die technischen Details enthält WALKO et al. (2018). Im Abstrom der Filtrationsanlagen wurde das Messstellensystem eingerichtet (Tab. 1.2-1).

## 4.6 Bemessung der Infiltrationsanlagen und des Betriebsregimes

### 4.6.1 Reagenzieneinmischung in den Grundwasserstrom

#### 4.6.1.1 Betrieb einer Infiltrationslanzenreihe

Reagenzien lassen sich homogen in einen laminaren Grundwasserstrom einmischen durch *pump and treat* bzw. Fördern-Dosieren-Reinfiltrieren. Beim *pump and treat*-Verfahren ist es vorteilhafter, das behandelte Wasser gleich in die Vorflut einzuleiten. Eine Untergrundbehandlung erscheint nur sinnvoll, wenn nur ein Teilstrom gefördert werden braucht und weniger oberirdischer Aufwand als bei der Direktbehandlung erforderlich ist. Mit Technologien, die longitudinale und transversale Dispersionsvorgänge ausnutzen, gelang es in den vorangegangenen Versuchsbetrieben intermittierend Stoffe weitgehend gleichmäßig in den vollen Fließquerschnitt eines Grundwasserstroms einzubringen. SCHÖPKE et al. (2011) erzeugten dazu an der Anlage Skadodamm eine Querströmung zwischen Förderung und Infiltration (DE 00010360704 A1). Dafür wurde eine Reihe von Infiltrationslanzen quer zur Grundwasserfließrichtung vorgesehen, die intermittierend reagenzienangereichertes Grundwasser infiltrieren.

Folgendes ist bei der Dimensionierung und dem Betrieb der Infiltration zu beachten:

- Die Infiltrationslanzenreihe ist derart zu dimensionieren und zu betreiben, dass der gesamte Grundwasserfließquerschnitt mit reagenzienangereichertem Infiltrat ausgefüllt wird.
- Die Absenkung der stromauf gelegenen Förderbrunnen (Abb. 4.5-1) darf keinen negativen Einfluss auf das Strömungsfeld ausüben.
- Die Mischung zwischen den eingetragenen Infiltratwolken und dem nachströmenden Grundwasser erfolgt anschließend auf dem weiteren Fließweg durch Dispersion und Retardationsvorgänge an der Feststoffmatrix.

Es werden zunächst zwei in unterschiedlichen Teufenbereichen angeordnete Infiltrationslanzen betrachtet (Abb. 4.6-1).

Das Infiltrat füllt um die Lanze herum ein idealisiert-rotationssymmetrischen Raum aus - die *Infiltratfigur* (Abb. 4.6-1). Eine punktuelle Infiltration in einen homogenen Grundwasserleiter erzeugt eine Kugel und die nur 2 m tiefen Infiltrationslanzen eine rotations-symmetrische zylinderähnliche *Figur*. Durch den Grundwasserstrom wird die Infiltrationsfigur in Fließrichtung verzerrt, was bei der langsamen Grundwasserfließgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Durch die Schichtung der Sedimente wird der Radius der Infiltrationsfigur in einem ideal geschichteten Grundwasserleiter vom Tiefenprofil des  $k_f$ -Werts bestimmt.

Das Infiltrat dringt im beschriebenen Idealfall rotationssymmetrisch in den Grundwasserleiter ein und bildet eine aus *gestapelten Zylindern* zusammengesetzte Infiltratfigur. Jeder Zylinder entspricht dabei einer Schicht mit dem zugehörigen  $k_f$ -Wert. Da die reale Geometrie der sich ausbildenden Infiltratkörper schwer vorhersagbar ist, wird für die Bemessung deren integrale Volumenausdehnung verwendet. Die Infiltratfiguren von Infiltrationslanzen sollten sich am Schluss der jeweiligen Infiltrationsphase mindestens berühren. Da die die Filterlänge  $L_{inf}$  der Infiltrationslanzen auf maximal 2 m begrenzt ist, werden diese auf drei Horizonten angeordnet.

Die Ausfüllung des Fließquerschnittes wird durch

- Abstände  $a$ , deren
- Ausbautiefen mit dem vertikalen Durchlässigkeitsprofil und die
- Infiltratwasservolumen  $V_{inf}$  und den Radien der einzelnen Infiltratzylinder  $r$

bestimmt.

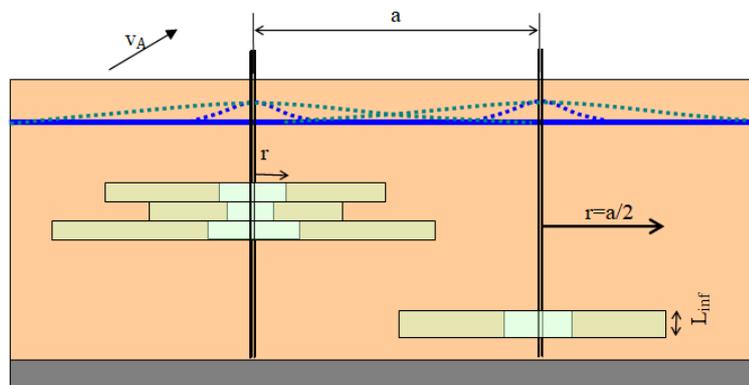


Abb. 4.6-1: Schnitt durch den Grundwasserleiter quer zur Grundwasserströmung ( $v_A$ ) mit zwei Infiltrationslanzenhorizonten im Abstand  $a$  [m] und sich ausbildenden rotationssymmetrischen Infiltratfiguren nach Einbringen von zwei Infiltrationswasservolumina ( $V_{inf}$ ). Die möglichen Grundwasserstandsaufhöhungen während der Infiltration sind über gepunktete Linien angedeutet.

Das Infiltratwasservolumen dieser Infiltratzylinder berechnet sich nach Gl.(4.6-1). Anstelle der für die Stromröhren aus der Erkundung bestimmten Porositäten  $n_p$  bestimmt hier die die Toträume einschließende Makroporosität  $n_{pm}$  (Pkt. 2.1.1.1, Abb. 2.1-3) die räumliche Ausdehnung des infiltratgefüllten Grundwasservolumens. Jeder Schicht der Infiltrationsfigur lässt sich nach Gl.(4.6-1) ein Infiltratvolumen  $\Delta V_{inf}$  zuordnen.

$$\Delta V_{\text{inf}} = n_{\text{Pm}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot L_{\text{inf}} \quad (4.6-1)$$

Sobald sich die Infiltrationszylinder benachbarter Lanzen (theoretisch) berühren ist der Fließquerschnitt im verwendeten Filterbereich, wenn auch ungleichmäßig, ausgefüllt. Idealisiert lässt sich der Querschnitt auf die einzelnen Reichweiten der Lanzen in rechteckige Abschnitte aufteilen. (Abb. 4.6-2).

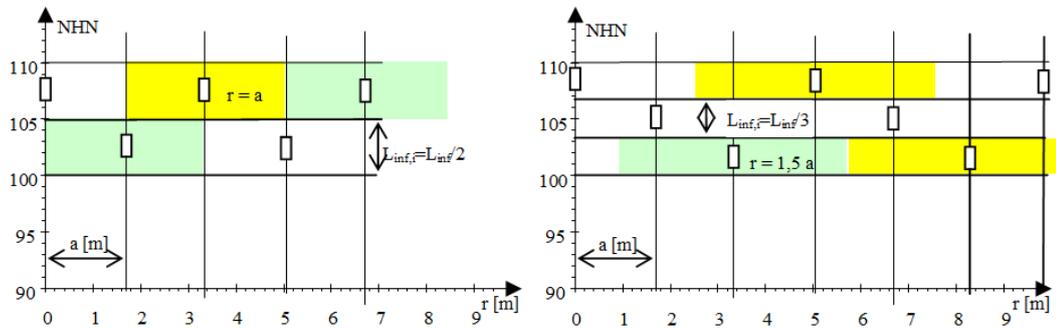


Abb. 4.6-2: Infiltration in zwei und in drei Horizonten im Fließquerschnitt

Jeder Lanze wird ein Flächensegment  $A_{F,i}$  [m<sup>2</sup>] des Fließquerschnittes (Abb. 4.6-2) zugeordnet (Gl.(4.6-2) bis Gl.(4.6-4)).

$$2 \text{ Infiltrationshorizonte: } A_{F,2} = 2 \cdot a \cdot \frac{L_{\text{inf}}}{2} \quad (4.6-2)$$

$$3 \text{ Infiltrationshorizonte: } A_{F,3} = 3 \cdot a \cdot \frac{L_{\text{inf}}}{3} \quad (4.6-3)$$

$$\text{allgemein: } A_{F,i} = a \cdot L_{\text{inf}} \quad (4.6-4)$$

Die Infiltratvolumina sollen in kurzer Zeit eingebracht werden, während der Grundwasserabstrom vernachlässigt werden kann. Aus  $V_{\text{Inf}}$  berechnet sich die Infiltrationsdauer  $t_{\text{inf}}$  [h] für eine Lanze und den Indiltrationswasserstrom  $Q_{\text{inf}}$ .

$$t_{\text{Inf}} = \frac{V_{\text{Inf}}}{Q_{\text{inf}}} \quad (4.6-5)$$

Die mittlere Abströmzeit  $t_{\text{abst}}$  für die Infiltratwolke eines Lanzensegmentes berechnet sich aus der Grundwasserfließgeschwindigkeit.

$$a \cdot L_{\text{inf}} \cdot n_{\text{Pm}} \cdot v_A \cdot t_{\text{abst}} = V_{\text{Inf}} \quad (4.6-6)$$

somit

$$t_{\text{abst}} = \frac{V_{\text{Infl}}}{a \cdot L_{\text{inf}} \cdot n_{\text{Pm}} \cdot v_A} \quad (4.6-7)$$

#### 4.6.1.2 Infiltratfiguren der GWL-Schichtung

Die horizontal-radiale Ausbreitung des Infiltrates wird durch den Eindringwiderstand in den Grundwasserleiter, d. h. dem geschichteten  $k_f$ -Wert, bestimmt. Aus dem

Tiefenprofil und dem Infiltrationsbereich lässt sich somit iterativ eine rotations-symmetrische Infiltrationsfigur ableiten. Es wird der sich aufbauende Gegendruck bezüglich hydrostatischen Druck des Grundwassers über die kurze Lanzenfilterlänge als konstant angenommen. Der horizontale Volumenstrom durch den Lanzenfilter berechnet sich dann für die Schicht  $\Delta L$  nach Gl(4.6-8).

$$\frac{\partial}{\partial t} V_{\text{Inf}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_L}{r_x} \cdot k_f \cdot h_f \cdot L_{\text{Inf}} \quad (4.6-8)$$

wobei:

$r_L$  Außenradius des Lanzenfilters

$r_x$  Radius, der das Druckgefälle angibt (unbekannt)

$h_f$  Filterwiderstand beim Eindringen in die Schicht, dem Infiltrationsüberdruck entsprechend

Für die Radialströmung in den Untergrund lässt sich kein konkretes Gefälle ( $h_f/r_x$ ) angeben. Dieses Gefälle dürfte aber in Abhängigkeit des angelegten Überdruckes und der Tiefe im Grundwasser sich über die Lanzenfilterlänge nur vernachlässigbar ändern. Unter stationären Bedingungen steigt das in die Schicht infiltrierte Volumen  $V_{\text{Inf}}$  proportional zur Infiltrationszeit  $\Delta t$ . Alle nicht bekannten Größen und die geometrischen Parameter lassen sich zusammen mit der Zeit zu einem lanzentypischen Parameter  $x$  [m·h] zusammenfassen, der den Fortschritt der Infiltration angibt.

$$x = \frac{2 \cdot \pi \cdot r_L}{r_x} \cdot h_f \cdot \Delta t \quad (4.6-9)$$

Somit

$$V_{\text{Inf}} = k_f \cdot L_{\text{Inf}} \cdot x \quad (4.6-10)$$

Unter Berücksichtigung der Porosität berechnet sich der Infiltrationsradius für jede betrachtete Schicht aus dem eingedrungenen Infiltratvolumen  $V_{\text{Inf}}(L)$  nach Gl.(4.6-11).

$$r(L, L_{\text{Inf}}) = \sqrt{\frac{V_{\text{Inf}}(L)}{\pi \cdot n_{\text{pm}} \cdot L_{\text{Inf}}}} \quad (4.6-11)$$

Die Summe der in alle infiltrierenden Schichten eingebrachten Volumina Gl.(4.6-10) und der Infiltrationsradien nach lässt sich in Abhängigkeit vom Parameter  $x$  bestimmen. Die Infiltrationsradien bilden über die Tiefenprofile Infiltrationsfiguren. Rekursiv wird diesen ein Infiltratvolumen zugeordnet. Darauf beruht die Bemessung der Lanzenreihe (SCHÖPKE 2013).

Das Ausbreitungsverhalten ober- und unterhalb des Lanzenfilters lässt sich nur schätzen. Es wird davon ausgegangen, dass mit dem Abstand zur Lanzenfilterkante der horizontale Eintrag (z. B. exponentiell) abnimmt. Je kürzer die Filterstrecke, desto mehr nähert sich die Infiltrationsfigur einer Kugelgestalt an. In Schichten  $i$  diskretisiert, folgt daraus Gl.(4.6-12). Mit  $i$  werden die Schichten oberhalb, bzw. unterhalb der Lanzenfilterstrecke bezeichnet.

$$V_{\text{Inf}}(i+1) = \eta \cdot \frac{k_{f,i+1}}{k_{f,i}} \cdot V_{\text{Inf}}(i) \quad (4.6-12)$$

$\eta$  ist ein für die gewählte Schichtabstufung (m) eingesetzter Abklingfaktor, der für die Bemessung mit  $\eta = 0,6$  geschätzt wurde. Mit dem Durchlässigkeitsverhältnis werden Schichtwechsel berücksichtigt.

#### 4.6.1.3 Gestaltung der Infiltration

Die Infiltrationsfiguren wurden entsprechend der Schichtenverzeichnisse vom EB1 und EB2 kalkuliert. Die vollständige Variantenbetrachtung mit der Auswahl der angewendeten Infiltrationstechnologie ist in SCHÖPKE (2013) mit folgendem Ergebnis dokumentiert:

- 30 Lanzen in Abständen von  $a = 3,33$  m
- mit je  $L_{\text{inf}} = 2$  m Filterstrecken in drei Horizonten, sowie dem
- Abklingfaktor  $\eta = 0,6$  für jeweils Schrittweiten von  $0,1$  m und
- mittleren Infiltrationsradien von etwa  $1,5$  Lanzenabständen  $a$ , entsprechend  $5$  m.

Die obere  $2$  m meist schwach eisenbelastete Grundwasserschicht (-lamelle) wird nicht behandelt. Die unbehandelte Grundwasserlamelle verhindert darüber hinaus den Übergang von gebildetem Schwefelwasserstoff in die Bodenluft.

Daraus wurden die Infiltrationsfiguren für Schichtungen, wie sie am EB1 und EB2 vorliegen, iterativ berechnet (Abb. 4.6-3). Die Infiltrationstiefen werden alternierend für alle 30 Lanzen eingesetzt.

oben (o):	106 - 108 m NHN	( $V_{\text{inf}} = 63 \text{ m}^3$ )
mitte (m):	102,5- 104,5 m NHN	( $V_{\text{inf}} = 68 \text{ m}^3$ )
unten (u):	99 - 101 m NHN	( $V_{\text{inf}} = 89 \text{ m}^3$ )

mit einheitlichem  $V_{\text{inf}} = 70 \text{ m}^3$ .

Der Raum zwischen den Infiltrationsfiguren (Abb. 4.6-3) wird durch transversale Dispersion im Abstrom ausgefüllt.

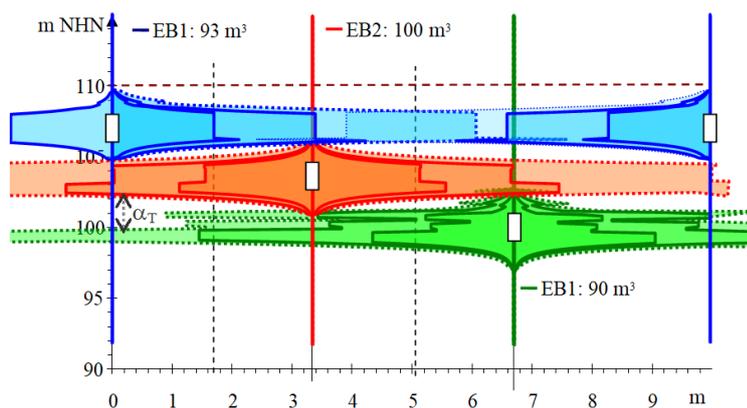


Abb. 4.6-3: Vorzugsvariante mit Infiltrationshorizonten: 99,1-101 NHN, 102,6-104,5 NHN und 106,1-108 NHN nach Schichtungen von EB1 und EB2 und  $\eta=0,6$ . Die erforderliche transversale Dispersion ist mit  $\alpha_T$  markiert.

Ab einem Radius der Infiltrationsfigur von  $r=1,5a$  wird der zugeordnete Fließquerschnitt hinreichend ausgefüllt. Eine hohe Heterogenität der Schichtung und auf dem weiteren Fließweg hat individuell sehr verschiedene Infiltrationsfiguren zur Folge. Je abwechslungsreicher sich der weitere Fließweg gestaltet umso intensiver kommt das substratangereicherte Infiltrat mit dem nachströmenden Grundwasser in Kontakt.

Tab. 4.6-1: Abgestimmte Bemessungsvorgaben für den Bau der Anlagen nach SCHÖPKE (2013)

Parameter	Symbol	Einheit	Wert
Grundwasserströmung etwa rechtwinklig zur Spree			
Behandlungsbreite		m	100
Tiefe der zu behandelnden Grundwasserlamelle	$L_{inf}$	m	10
Fließquerschnitt des Grundwassers	$A_F$	m <sup>2</sup>	1000
Fließweg	$L$	m	290
Makroporosität	$n_{Pm}$	%	33
Durchlässigkeit	$k_f$	m/s	$5 \cdot 10^{-04}$
Repräsentatives Gefälle		%	0,9
Filtergeschwindigkeit	$v_f$	m/d	0,39
Abstandsgeschwindigkeit	$v_A$	m/d	1,18
Fließzeit, mittel	VWZ	d	246
Grundwasserstrom zur Behandlung	$Q$	m <sup>3</sup> /d	389

Die Makroporosität  $n_{Pm}$  wurde in der Planungsphase noch der elektronenmikroskopisch ermittelten Porosität  $n_P$  gleichgesetzt. Diese Bemessungsannahmen wurden durch die Erkundung im Zuge des Messstellenausbaus präzisiert.

#### 4.6.1.4 Vorgaben für das Betriebsregime

Ausgehend von den zusammengestellten und ermittelten Vorgaben der Tab. 4.6-2 mit der Festlegung auf 30 Infiltrationsanlagen und Infiltration in drei Horizonten, wurde das Infiltrationsregime konzipiert.

Tab. 4.6-2: Vorgaben für das Infiltrationsregime

Parameter			Bemerkung
k <sub>f</sub>	m/s	5,0·10 <sup>-04</sup>	Erkundungsergebnisse
n <sub>p</sub>	%	33	
Gefälle	%	0,90	
v <sub>A</sub>	m/d	1,18	
L <sub>inf</sub>	m	10	Festlegungen
Breite	m	100	
A <sub>F</sub>	m <sup>2</sup>	1000	
Q <sub>inf</sub>	m <sup>3</sup> /h	10	
Q <sub>GW</sub>	m <sup>3</sup> /d	389	Planungsdurchsatz
Glycerindosis für Q <sub>GW</sub>	mol/m <sup>3</sup>	5,2	Verfahrensparameter aus Erkundungsergebnissen
	mol/d	2022	
	kg/d	186	
	kg/30d	5600	
Dosierfaktor	1	3	Festlegung bzw. Berechnungsergebnisse
n <sub>Brunnen</sub>	1	3	
10 Lanzen je Brunnen		30	
Infiltrationshorizonte		3	
Lanzenabstand a	m	3,33	
Segmentfläche A <sub>F,inf</sub>	m <sup>2</sup>	33,3	
V <sub>Inf</sub>	m <sup>3</sup>	70	

Orientierende Simulationsrechnungen bestätigten die intermittierende Betriebsweise mit Zugabe der dreifachen stöchiometrischen Substratdosis. Dabei wechselt sich eine zeitlich kurze Infiltrationsphase mit einer längeren Nachströmphase (Pause) nacheinander ab. Während der Infiltration werden die Infiltrationslanzen nacheinander von L1 bis L30 angesteuert. Diese Betriebsweise wurde, abgesehen von technischen und organisatorischen kleinen Abweichungen, eingehalten.

Tab. 4.6-3: Praktiziertes Infiltrationsregime (Abb. 4.6-4)

Parameter			Bemerkung
Infiltrationszeit t <sub>inf</sub> je Lanze	h	6,4	
	d	0,27	
Dosierperiode über 30 Lanzen	d	8,8	bei aufeinander folgender Infiltration über alle Lanzen
Infiltrationspause je Lanze t <sub>abst</sub>	d	15,9	Abströmzeit des dreifachen Infiltratvolumens
Pause je Lanze	d	16,2	Zeit zwischen zwei Infiltrationsperioden
Glycerinbedarf je Infiltration	kg	3017	bzw. 5600 kg pro Monat (30 d) s. Pkt. 4.6.3

Die Infiltration erfolgt entlang der Lanzenreihe in der Reihenfolge von L01 (y = 0 m) bis L30 (y = 100 m, Abb. 4.6-4).

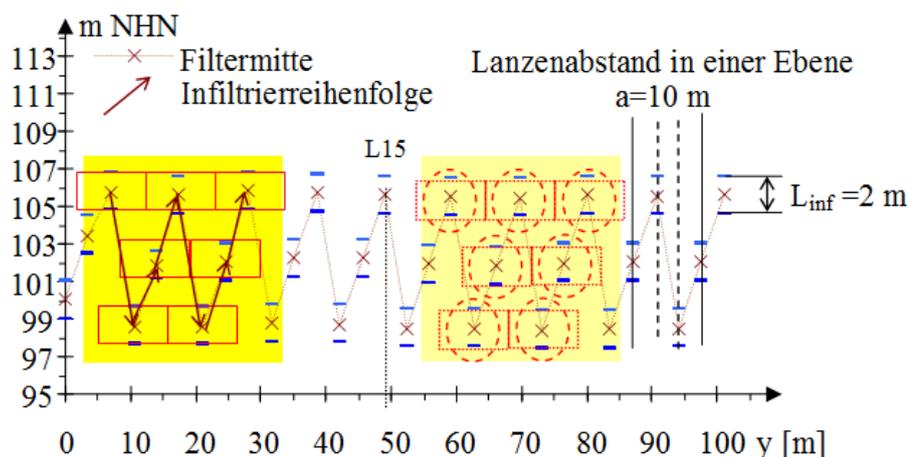


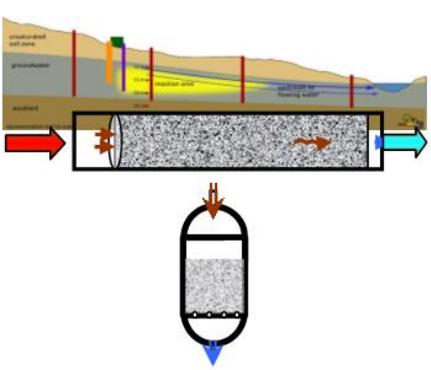
Abb. 4.6-4: Längsschnitt entlang der Lanzenreihe mit idealisierten Infiltrationsfiguren als Quader (links) oder Rotationsellipsoide (rechts) im Koordinatensystem nach Pkt 1.2.2. Die Reihenfolge der Infiltration ist für die Lanzen L03 bis L09 durch braune Pfeile angezeigt.

## 4.6.2 Dimensionierung des Untergrundreaktors

### 4.6.2.1 Stromröhren im Strömungsfeld

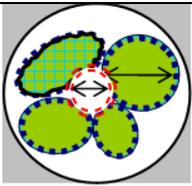
Für die Dimensionierung des Untergrundreaktors wurde dieser in eine Stromröhre überführt (Pkt. 2.1). Die nachfolgenden Tabellen sind mit einem jeweils typischen Piktogramm versehenen. Der gesamte Fließquerschnitt kann als ein Filter betrachtet werden. Der angegebene Durchmesser eines kreisrunden Fließquerschnittes ergibt sich dabei theoretisch (Tab. 4.6-4).

Tab. 4.6-4: Dimensionen des gesamten Untergrundreaktors.

	Parameter		Einheit	
	Durchmesser	$d_F$	m	
Fläche	$A_F$	m <sup>2</sup>		1000
Länge	$L$	m		300
Volumen = 1 BV	$V_R$	m <sup>3</sup>		300000
Masse, trocken	$m_{Pr}$	kg		$5 \cdot 10^8$
Schüttdichte	$\rho_S$	kg/dm <sup>3</sup>		1,67

Das Korngerüst ist nach der geologischen Erkundung definiert (Tab. 4.6-5). Die Gerüstporosität  $n_{PG}$  entspricht der aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Porosität der grundwasserdurchströmten Bereiche - den Stromröhren. Für die Modellierung wird sie auf  $n_{PG} = 0,3$  festgelegt. Die Makroporosität  $n_{Pm}$  bestimmt dagegen das Ausbreitungsverhalten des jeweils betrachteten Grundwassers auf der Skalenebene des Untergrundreaktors.

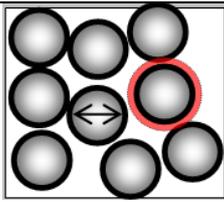
Tab. 4.6-5: Dimensionierung des Korngerüstes im Untergrundreaktor nach Erkundungsergebnissen.

	Parameter		Einheit	
	Korndichte	$\rho_{SS}$	kg/dm <sup>3</sup>	2,5
	Gerüstporosität	$n_{PG}$	1	0,30
	Porenvolumen	$V_P$	m <sup>3</sup>	90000
	Phasenverhältnis, gesättigt	$z$	L/kg	0,18

#### 4.6.2.2 Parameter des Porensystems

Das Porensystem ist aus der hydrogeologischen Erkundung abstrahiert. Die innere Oberfläche, als Scherfläche zwischen der stationären Feststoffphase und der mobilen Porenlösung verursacht den Druckverlust bei der Durchströmung. Sie dient Mikroben als Aufwuchsfläche und ist chemisch reaktiv.

Tab. 4.6-6: Parameter des Modells einer *idealen Kugelschüttung*.

	Parameter		Einheit	
	Korndurchmesser	$d_K$	mm	0,33
	geometrische Faktoren	$f_O$	1	0,95
	Tortuosität	$f_L$	1	0,44
	wirksamer Korndurchmesser	$d_w$	mm	0,314
	spez. Oberfläche (Scherfläche)	$O_{sp}$	m <sup>2</sup> /kg	7,66
	Scherfläche, reaktorvolumenbezogen	$O_F$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	13397
	gesamte Kornoberfläche	$O_R$	m <sup>2</sup>	4,02·10 <sup>9</sup>
	max. Porenverengungsdurchmesser	$d_S$	mm	0,048
	Adsorptionswasserschicht	$d_{ads}$	μm	0,5
	fixierte Porosität	$\Delta n_p$	1	0,0067

Tab. 4.6-7: Parameter des Modells *äquivalentes Rohrbündel* (Pkt. 2.1.2).

	Parameter			
	d(Zylinderpore)	$d_p$	mm	0,090
	Tortuosität	$f_L$	1	1,44

Elementare Prozesse im Filter, wie Siebung, Dispersion/Umströmung, Konvektion (Strömungstransport) und Diffusion sind in ihrer Wirkung skalenabhängig. Deren Wirkungsbereiche lassen sich über die Verteilung von Porenvolumen und -oberfläche veranschaulichen, in dem man das für Kugeln definierter Größe das jeweils zugängliche Volumen bzw. deren zugängliche Oberfläche ermittelt. Wenn man den Kugeldurchmesser vom makroskopischen bis in den Molekularbereich, erhält man für die Porosität und die spezifische Oberfläche Verteilungen (SCHÖPKE & BALKE 2015). Diese

Verteilungen lassen sich auch für den Untergrundreaktor aus den Angaben der Tab. 4.6-4 bis Tab. 4.6-7 konstruieren (Abb. 4.6-5).

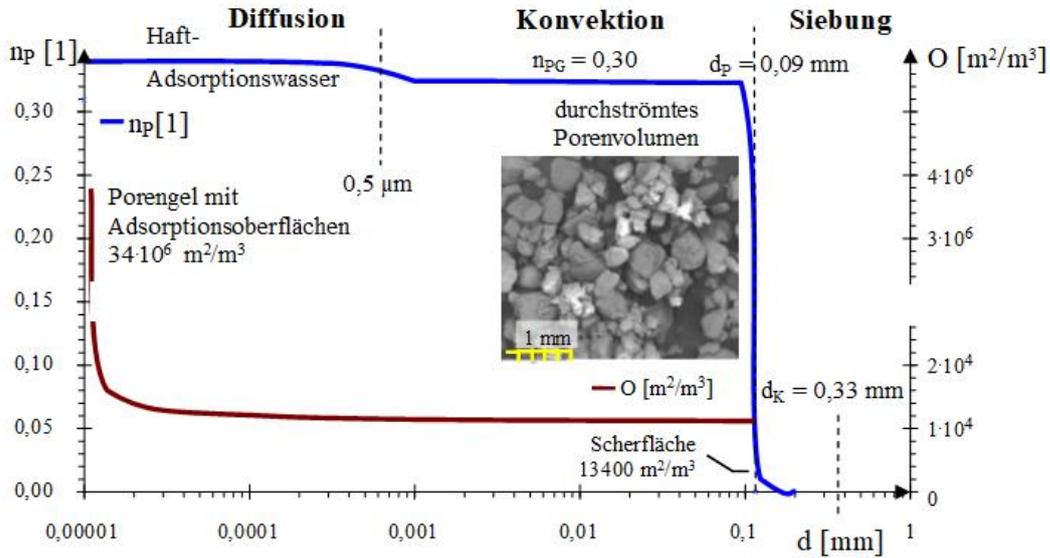


Abb. 4.6-5: Abhängigkeit der zugänglichen Porosität  $n_p$  (linke Achse) und dieser zugehörigen Oberfläche  $O$  [ $m^2/m^3$ ] (rechte Achse) vom Durchmesser eines reaktiven Partikels in der mobilen Phase. Toträume ( $d \gg 1$  mm) bleiben unberücksichtigt.

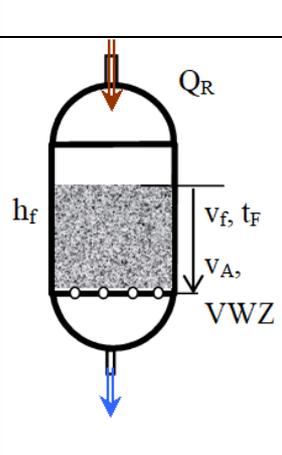
Die Reaktionsmöglichkeiten eines Partikels in der Lösung sind größenabhängig und beginnen beim Absieben (makrodispers) im Porensystem über konvektiven Transport (kolloiddispers) mit Wechselwirkung an der Scherfläche bis zur molekularen Diffusion (molekulardispers) in das Porengel. Die angegebene Adsorptionsoberfläche wurde über Anpassung der Versuchsergebnisse an die Fließstreckenmodelle geschätzt. Eine Bestimmung der BET-Oberfläche des Korngefüges war nicht möglich.

Tab. 4.6-8: Strömendes Medium Grundwasser.

Parameter		Einheit	Eingaben
Temperatur	Temp	°C	10
Erdbeschleunigung	g	$m/s^2$	9,81
kinematische Viskosität	$\nu$	$m^2/s$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
dynamische Viskosität	$\eta$	kg/(s·m)	0,0013
gelöste Salze, ca.		g/kg	1,5
Dichte	$\rho_w$	kg/L	1,001

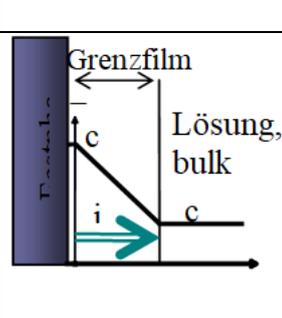
Aus der Temperatur und der Salzkonzentration werden die Viskositäten und die Dichte berechnet. Beide werden für das Grundwasser als konstant betrachtet (Tab. 4.6-8). Die mittleren Parameter der durchflossenen Stromröhre wurden für vier gemessene Abstandsgeschwindigkeiten berechnet (Tab. 4.6-9). Die hydraulische Durchlässigkeit und der Filterwiderstand (Standrohrspiegeldifferenz) berechnen sich aus den zusammengestellten Daten nach Gl.(2.1-34) für  $\phi = 0$ . Das angegebene Mittel aus der  $k_f$ -Verteilung (grau) ist höher als das aus dem Korngefüge berechneten.

Tab. 4.6-9: Durchströmte Stromröhre (Filter) für 0,26 m/d bis 1,2 m/d Abstandsgeschwindigkeit. Das Mittel der  $k_f$ -Verteilung (grau) dient dem Vergleich.

Parameter	Einheit						
		0,26	0,5	0,9	1,2		
	Porengerüstvolumen	$n_{PG}$	l	0,293			
	Volumenstrom	$Q_R$	$m^3/h$	3,2	6,1	11,0	14,7
	Filtergeschwindigkeit	$v_f$	cm/h	0,32	0,61	1,10	1,47
	Abstandsgeschwindigkeit	$v_A$	<b>m/d</b>	<b>0,26</b>	<b>0,50</b>	<b>0,90</b>	<b>1,20</b>
	Raumzeit	$t_F$	h	94416	49096	27276	20457
	Verweilzeit für 300 m	VWZ	h	27692	14400	8000	6000
			d	1154	600	333	250
	Reynoldszahl	Re	$10^{-3}$	0,30	0,58	1,04	1,39
	Durchlässigkeit	$k_f$	m/s	2,5·10 <sup>-4</sup>			
	Mittel nach $k_f$ -Verteilung			6,6·10 <sup>-4</sup>			
	Filterwiderstand, unbeladen	$h_{n0}$	m	1,06	2,04	3,67	4,89

Das Porengerüstvolumen  $n_{PG}$  berücksichtigt das Volumen der Adsorptionsschicht. In wässrigen Medien liegen die Diffusionskoeffizienten anorganischer Ionen in der Größenordnung um  $0,65 \cdot 10^{-9} m^2/s$  ( $5,6 \cdot 10^{-5} m^2/d$ ). Daraus lässt sich der Stoffübergang bei der Filmdiffusion abschätzen. Über die dimensionslosen Schmitt- und Sherwood-Zahlen wird Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  berechnet (Tab. 4.6-10).

Tab. 4.6-10: Parameter der Filmdiffusion. (nicht plausible Grenzschicht dicke grau).

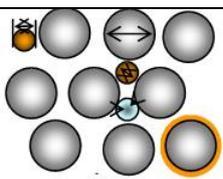
Parameter	Einheit	0,26	0,5	0,9	1,2		
	Schmitt	$Sc$	1	2000	2000		
	Sh(eff)	$Sh$	1	0,4			
	Stoffübergangskoeff.	$\beta$	m/s	3,3·10 <sup>-7</sup>			
	Grenzschicht	$\delta$	$\mu m$	1941			
	Längenexponent	$\lambda_L$	1/m	5100	2600	1500	1300
	Zeitexponent	$\lambda_t$	1/h	55			
	Halbwertslänge	$L(1/2)$	mm	0,14	0,26	0,47	0,62
	Halbwerts-VWZ	$t(1/2)$	h	0,13	0,013	0,013	0,013

Die Grenzschichtdicke  $\delta$  ist eine fiktive Größe aus den Modellen der Filmkinetik.  $\delta$  ist größer als der Zylinderporendurchmesser und hat somit keine praktische Bedeutung im Grundwasserleiter. Aus dem Stoffübergangskoeffizienten und einer Konzentrationsdifferenz berechnet sich die diffusionskontrollierte Reaktionsgeschwindigkeit an der Kornoberfläche (Filmkinetik, s. auch Pkt. 2.1.1.2). Daraus folgen unter vereinfachten Annahmen die Längen- und Zeitexponenten für einen Diffusionsausgleich zwischen der Kornoberfläche und der strömenden Lösung. Die daraus abgeleiteten Halbwertslängen und Halbwertszeiten veranschaulichen diesen Ausgleich, der nach zwei bis drei Halbwertsschritten nahezu abgeschlossen ist. Unter den Versuchsbedingungen stellt sich somit nach 1 bis 1,5 m Fließweg oder nach maximal 2 Tagen das Fließgleichgewicht zwischen Feststoffmatrix und mobiler Porenlösung ein. Bei den wesentlich längeren Abständen zwischen den Messstellen und den zeitlichen Beprobungsabständen kann davon ausgegangen werden, dass das Konzentrationsprofil im Fließgleichgewicht mit der Feststoffmatrix steht. Dieses stellt aus verfahrenstechnischer Sicht den Hauptunterschied zwischen Aufbereitungsfiltern und den Prozessen im Grundwasserleiter dar.

4.6.2.3 Einschätzung der Porenraumverblockung auf den  $k_f$ -Wert

Die Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeit in der Stromröhre wird nach Gl.(2.1-34) in Abhängigkeit von der Porenraumverblockung und der abgeschiedenen Partikelgröße berechnet und auf die Abscheidung von Eisensulfid als Mackinawit ( $\text{FeS}$ ) bezogen angegeben (Tab. 4.6-11). Fiktive Partikeldurchmesser  $d_{\text{FeS}}$ , die größer als der Zylinderporendurchmesser sind, stehen dabei für eine Kornummantelung. Bei einer Kornummantelung verändert sich die Durchlässigkeit nur wenig und macht sich erst ab Partikelgrößen unter ca. 20  $\mu\text{m}$  spürbar bemerkbar.

Tab. 4.6-11: Kalkulation des beladenen Filterwiderstands, bzw. des  $k_f$ -Wertes über eingelagerte Mackinawit-Partikel (Pkt. 2.1.3)

	Parameter	Einheit	von	bis	
	Masseverhältnis zu $m_{\text{Pr}}$	$w_i$	g/kg	0	158
	Partikeldichte Mackinawite $\text{FeS}$	$\rho_{\text{SSi}}$	kg/L	4,1	
	Mineralkonz. bzgl. Porenlösung	$c_{\text{FeS}}$	mmol/L	0	1800
	Molmasse	$M_{\text{FeS}}$	g/mol	87,74	
	Molvolumen	$V_{\text{Mi}}$	L/mol	0,0214	
	Stoffkonzentration $\text{FeS}$	$c_{\text{FeS}}$	mmol/kg	0	10000
	Blockierter Porenvolumenanteil	$\varphi$	%	0	21,4
	Partikelkugeldurchmesser	$d_{\text{FeS}}$	mm	1	0,001

## 4.6.2.4 Heterogenität und Dispersivität

Die zitierten Dispersivitätsschätzungen (Tab. 2.1-5) lassen sich durch eigene Versuchsergebnisse ergänzen (Tab. 4.6-12).

Tab. 4.6-12: Ergänzende Angaben zur Dispersivität.

Definitionsbereich, Quelle	Definition	Verweis
Axiale Dispersion in Wasseraufbereitungsfilter (GIMBEL 1984)	$\alpha_L \approx 1,8 \dots 2,2 \cdot d_w = 0,006 \text{ m}$	Gl.(2.1-39)
Erkundung GWL-Ruhlmühle aus $k_f$ -Statistik	$\alpha_L \approx 0,21 \text{ m}$	Pkt.4.2.3
Tracerversuch	$\alpha_L \approx 0,2 \text{ bis } 0,6 \text{ m}$	Tab. 5.2-3

Bei der Erweiterung auf weitere Raumdimensionen ist in analoger Weise die transversale Dispersivität  $\alpha_T$  (quer zur Strömungsrichtung) zu berücksichtigen, für die DAVID (1998) Gl.(2.1-44) vorschlägt. Die transversale Dispersion ist horizontal um etwa 1-2 Größenordnungen kleiner als die longitudinale Dispersion.

Zur vereinfachten Interpretation von Konzentrationsverläufen werden die zu erwartenden Durchbruchverläufe unter verschiedenen Randbedingungen nachfolgend berechnet. Dazu werden die in Tab. 5.2-5 die für die Messstellen ermittelten Abstandsgeschwindigkeiten  $v_A$  und Fließzeiten VWZ für die zu erwartenden Tracerdurchgänge in Abhängigkeit von reaktionsbedingt vergrößerten Dispersivitäten  $\alpha_L$  [m] nach Gl.(2.1-52) aus gemessenen  $\sigma_{t,\text{Excel}}$  [ $d^{0.5}$ ] eingesetzt. Aus dem Tracerversuch aufgerundet wird dabei  $\alpha_L = 0,5 \text{ m}$  als unterer Wert gewählt und die auch reaktionsbedingte Signalverbreiterung bis  $\alpha_L = 400 \text{ m}$  betrachtet. Die normierte Inputfunktionen  $c = \{1, 0\}$  springt von Eins auf Null (Abb. 4.6-6).

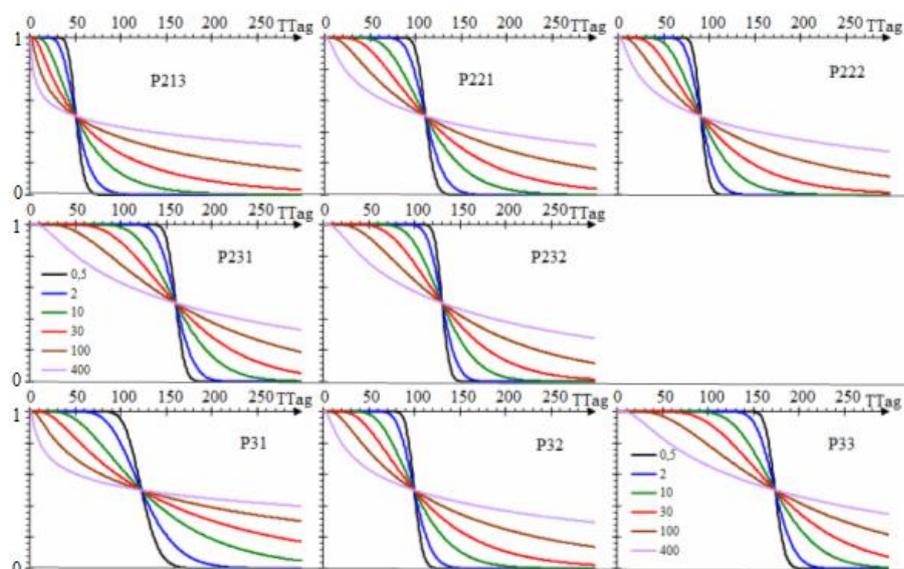


Abb. 4.6-6: Berechnete Konzentrationssprünge unter den Bedingungen der relevanten Messstellen und verschiedenen Dispersivitäten bei einem *input*-Sprung von Eins auf Null.

Homogene Transportvorgänge in Stromröhren reichen nur bis etwa  $\alpha_L < 5$  m. Höhere gemessene  $\alpha_L$  werden folglich durch Überlagerung mit Reaktionen erzeugt. Die *mixed cell*-Modelle (Pkt. 6.2) verwenden  $\alpha_L = 2$  m.

#### 4.6.3 Reagenziendosierung

Die Reagenziendosierung wurde basierend auf den Wasseranalysen der Vorerkundung mit einem Neutralisationspotenzial  $NP = -18,2$  mmol/L (Tab. 1.2-2) bemessen, das ausschließlich durch 9,1 mmol/L gelöstes Eisen(II) gebildet wird. Aus der Reaktionsstöchiometrie (Pkt. 2.5.2.2) folgt die Glycerindosis von 5,2 mmol/L. Dabei werden etwa

- 0,12 mmol/L (1,7 mg/L N) Ammoniumstickstoff und
- 0,0034 mmol/L (0,32 mg/L  $PO_4$ ) Phosphat

umgesetzt.

Im Grundwasserzustrom (Tab. 1.2-2) ist genügend Ammoniumstickstoff gelöst und dessen Zugabe wurde deshalb nicht vorgesehen (durchgestrichen in Tab. 4.6-13). Die Phosphatkonzentration könnte allerdings für das Wachstum der Sulfatreduzierer nicht ausreichen und es wurde die Dosierung von Triplephosphat vorgesehen. Zugeben wurde Phosphat vorbehaltlich sinkender Phosphatkonzentrationen an den abstromigen Messstellen. Die dem Infiltrat zugegebenen Dosen betragen entsprechend dem aus dem Dosierfaktor (Betriebsregime Tab. 4.6-2) jeweils das Dreifache der stöchiometrischen Dosis.

Tab. 4.6-13: Stöchiometrische Dosierung für  $\Delta\text{NP} = 18,2 \text{ mmol/L}$  nach den Analysendaten der Vorerkundung.

Stoff	Dosis	M	Bemerkung
	mol/m <sup>3</sup>	g/mol	
Glycerin	5,2	92,1	$\rho = 1,25 \text{ kg/L}$
N	0,12	53,48	NH <sub>4</sub> Cl
P	0,034	163	Triplephosphat

## 5 Ergebnisse des Versuchsbetriebes

### 5.1 Ablauf des Sanierungsbetriebes in der Übersicht

#### 5.1.1 Tracerversuch

Zur Präzisierung der aus den Vorerkundungen abgeleiteten Strömungsverhältnisse wurde vor Beginn der Substratzugaben am 20.11.2014 (TTag = 0) der konservative Tracer Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) an sechs mittleren Lanzen in den Grundwasserstrom zugegeben (Tracerversuch). Das inerte Schwefelhexafluorid kann noch im Nanogrammbereich mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Der Untersuchungsablauf wurde in SCHÖPKE (2015a) und WALKO et al. (2015) detailliert dokumentiert.

Versuchsablauf:

- Infiltration am 20.11.2014 von 9:30 Uhr bis 15:30 Uhr, insgesamt 6 h,
- L13 bis L18 (6 Lanzen, Abb. 4.5-1) im 10-Minuten Intervallbetrieb,
- je 10 m<sup>3</sup> pro Lanze,
- Volumenstrom: 10m<sup>3</sup>/h, insgesamt 60 m<sup>3</sup>,
- SF<sub>6</sub> Konzentration 201 bis 176 µg/L,
- insgesamt 12,1 bis 10,6 g SF<sub>6</sub>

Bei der Infiltration gelangte Tracer über die Förder- und Verteilungseinrichtungen in die Förderbrunnen. Das hatte zur Folge, dass bei den anschließenden Infiltrationen wiederholt unbeabsichtigt Tracer in den Grundwasserstrom injiziert wurde (Abb. 5.1-1). In den Anstrommessstellen P0\* ließ sich kein Tracer nachweisen. Ein Rückstrom von tracerangereichertem Grundwasser bis in die Grundwasserleiter um die Förderbrunnen konnte damit ausgeschlossen werden. Die Ursache für die Kontamination der Förderbrunnen mit Schwefelhexafluorid konnte nicht aufgeklärt werden. Aus den sich daraus ergebenden Tracerzugaben bei den sich anschließenden Infiltrationsphasen ließen sich sogar zusätzliche Informationen gewinnen. Eine Wiederholung des Versuches war deshalb nicht erforderlich.

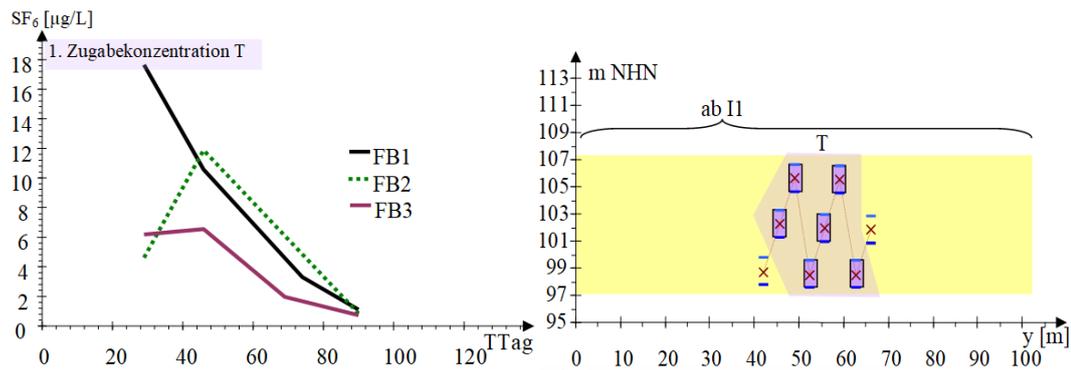


Abb. 5.1-1: Zeitliche Verläufe der SF<sub>6</sub>-Konzentrationen der Förderbrunnen während der ersten vier Infiltrationsphasen links und Infiltrationsbereiche der ersten (T) und der nachfolgenden unbeabsichtigten Zugaben (ab I1).

Die abstromig der Infiltration gelegene Messstelle P21\* wurde anfangs in zweitägigen und anschließend in längeren Abständen beprobt. In die Beprobungen wurden sukzessive die Transsekten P\*1\*, P\*2\* und zuletzt P\*3\* einbezogen. Die später über die gesamte Breite erfolgten Tracerzugaben konnten an den Messstellen P1\* und P3\* bis zum Infiltrationsphase I3 verfolgt werden (Abb. 5.1-2). Den unbeabsichtigten Tracerzugaben mit tracerkontaminiertem Förderwasser werden die Infiltrationsnummern (I\*) zugeordnet. Die höchsten Konzentrationsspitzen wurden an den Messstellen P213 und P32 gemessen.

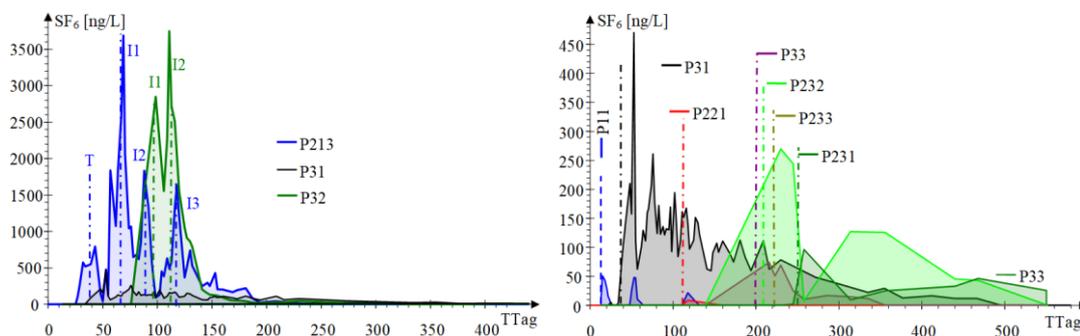


Abb. 5.1-2: Tracerdurchgänge am P213, P31 und P32 (links) und der Messstellen mit niedrigen Tracerkonzentrationen (rechts). Die Konzentrationsspitzen sind strichpunktiert in der jeweiligen Messstellenfarbe markiert. (Kennzeichnung der Tracerzugabe mit "T" und "I\*" s. Text).

Dem schwachen kontinuierlichen Tracersignal an der Messstelle P31 konnten keine Infiltrationsphasen zugeordnet werden (Abb. 5.1-2 rechts). Die Messstellen P11 und P31 lagen nicht im Strömungsfeld der ersten Tracerzugabe über L13 - L18 (T). Die 6 m mächtige Filterstrecke der Messstelle P31 erfasst sehr unterschiedliche Strombahnen (Strömung *finger*). Die dadurch stark verbreiterten Tracersignale überlagern sich ab I1, wodurch sich das schwache Tracersignal auf mehr als 200 Tage ausstreckt (Abb. 5.1-2 rechts). Die beiden Spurensignale an der Messstelle P11 weisen auf eine randliche Berührung den mit Tracer angereicherten Wasserkörpers hin. Das nach Sanierungsende nachströmende unbehandelte Grundwasser konnte, als Tracer ausgewertet, zur Präzisierung der ermittelten Verweilzeiten eingesetzt werden (Pkt. 5.2.2).





Phase	von bis bezogen auf L15		TTag	V <sub>inf</sub>	Substrat		Tracer		P		N	
				m <sup>3</sup>	mg/L		µg/L		mg/L		mg/L	
					FB1	FB3	FB1	FB3	FB1	FB3	FB1	FB3
I31	25.10.16 15:54	25.10.16 22:54	705,5	70	590	561			0,076	0,086	1,03	1,17
P31	25.10.16 22:54	19.11.16 16:24	730,2									
I32	19.11.16 16:24	19.11.16 23:24	730,5	70	573	565			0,165	0,165	0,42	0,42
P32	19.11.16 23:24	14.12.16 19:36	755,4									
I33	14.12.16 19:36	15.12.16 02:36	755,7	70	660	681			0,229	0,223	1,44	1,40
P33	15.12.16 02:36	07.01.17 13:48	779,1									
I34	07.01.17 13:48	07.01.17 20:48	779,4	70	461	722			0,12	0,12	1,18	1,27
P34	07.01.17 20:48	31.01.17 13:18	803,1									
I35	31.01.17 13:18	01.02.17 18:12	804,3	70	700	772			0,17	0,021	0,53	0,05
P35	01.02.17 18:12	24.02.17 02:36	826,7									
I36	24.02.17 02:36	24.02.17 16:18	827,2	70	810	761						
P36	24.02.17 16:18	21.03.17 14:00	852,1									
I37	21.03.17 14:00	21.03.17 21:00	852,4	70	790	914			0,27	0,21	2,4	1,88
P37	21.03.17 21:00	14.04.17 21:42	876,5									
I38	14.04.17 21:42	15.04.17 04:48	876,7	70	785	790			0,15	0,15	1,27	1,27
P38	15.04.17 04:48	09.05.17 12:12	901,1									
I39	09.05.17 12:12	09.05.17 19:12	901,3	70	823	838			0,26	0,26	0,59	0,63
P39	09.05.17 19:12	02.06.17 14:48	925,2									
I40	02.06.17 14:48	02.06.17 21:48	925,5	70	752	750			0,26	0,25	0,63	0,59
P40	02.06.17 21:48	26.06.17 03:42	948,7									
I41	26.06.17 03:42	26.06.17 11:42	949,0	80	778	847			0,29	0,27	0,7	0,64
P41	26.06.17 11:42	20.11.19 12:00	1826,0									

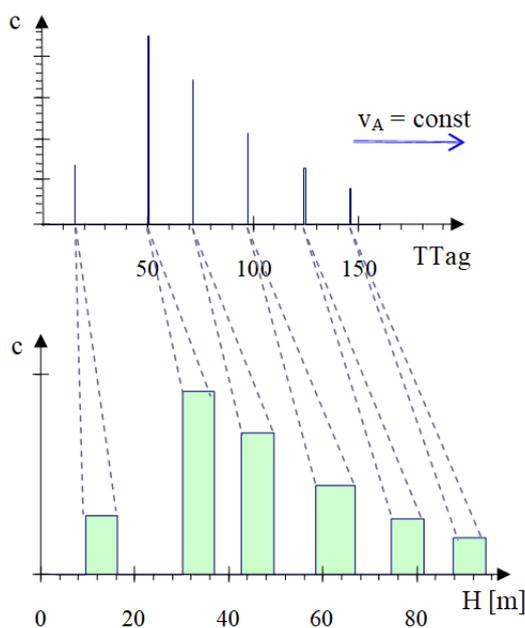


Abb. 5.1-4: Darstellung der ersten sechs Infiltrationsphasen auf der Zeitachse (oben) und als abgeströmte Grundwassersäule  $H$  (unten, Konzentration ohne Maßstab).

Das jeweils mit  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  zugegebene Infiltrat verdrängte Grundwasser und floss anschließend mit  $v_A = 0,6$  bis  $1,2 \text{ m/d}$  ab. Das entspricht dem vorgegebenen Volumenverhältnis von einem Teil Infiltrat auf zwei Teile Grundwasser, bzw. Infiltrat/Abstromverhältnis = 1:3, dem die Substrat- und Hilfsstoffdosen angepasst waren (Dosierfaktor = 3 nach Tab. 4.6-2). In die strömende Wassersäule H (Gl.(2.1-4)) wurden innerhalb kurze Zeiten größere Infiltratabschnitte eingefügt (Abb. 5.1-4).

### 5.1.3 Infiltratvolumen im Grundwasserleiter

Der Infiltrationsbetrieb greift lokal in das Grundwasserströmungsfeld ein (Abb. 5.1-5). Die entnommenen oder infiltrierten Grundwasserleitervolumina lassen sich unter Berücksichtigung der Porosität  $n_{pm}$ , idealisiert als geometrische Figuren skizzieren. Für realistische Geometrien fehlten die erforderlichen Erkundungsdaten. Der Transport mit dem natürlichen Grundwasserstrom kann im Verhältnis zu den hohen Volumenströmen während des Infiltrationsbetriebes vernachlässigt werden. Das Infiltrationswasser wurde mit Ausnahme von I01 abwechselnd aus FB3 (L01-L15) und FB3 (L16-L30) mit größtmöglichem Abstand zwischen Entnahme und Infiltration gefördert. Der Förderbrunnen FB2 wurde wegen zu nahem Abstand zu den Infiltrationslanzen nur in Reserve gehalten.

Die je Brunnen entnommenen  $1050 \text{ m}^3$  sind als Zylinder um die 6 m Filterstrecke (**grüner Kreis**) und als Kugel um den Filtermittelpunkt (**roter Kreis**) dargestellt. Die Infiltrationslanzen L01-L05 liegen im direkten Einflussbereich des Förderbrunnens FB1 und der Infiltrationslanzen L21-L26 im Einflussbereich des Förderbrunnens FB3. Bei einer Abstandsgeschwindigkeit des Infiltratwassers um  $8,7 \text{ m/d}$  können bei wechselseitigem Brunnenbetrieb noch geringe Infiltratanteile in den Förderbereich der Brunnen gelangen. Analytisch konnte dieser *Kurzschluss* nicht nachgewiesen werden.

Die im mittleren Teufenbereich benachbarten Infiltrationslanzen L08 und L11 werden in Anlehnung an die Bemessung (Pkt. 4.6.1.2) als sich berührende **Quader** skizziert. Die **Infiltrationsquader des Tracerversuches** (nur L14 und L17 im mittleren Teufenbereich) berühren bzw. überlappen sich kaum, was auch den heterogeneren Tracereintrag gegenüber dem regulären Infiltrationsbetrieb erklärt. Mit den Pfeilen wird der Fließweg von ca. 10 Tagen bei  $v_A = 0,7 \text{ m/d}$  dargestellt. Die verhältnismäßig gleichmäßige Beaufschlagung des Untergrundreaktors wird auch bei geringer transversaler Dispersivität damit angenähert.



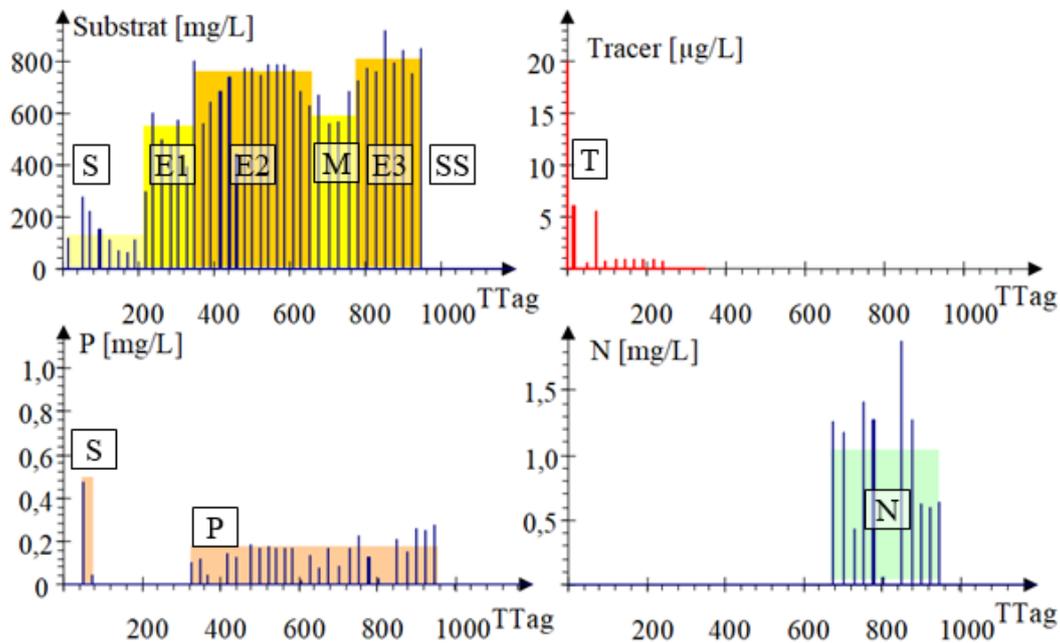


Abb. 5.1-6: Detaillierter zeitlicher Ablauf der Dosierung für Substrat, Tracer, Phosphor und Stickstoff (Präzisierung von Abb. 1.3-2).

Zusammenfassend wurden innerhalb von

- 42 Infiltrationsphasen (Dezember 2014 bis Anfang Juli 2017, WALKO et al. 2018) auf einem Fließquerschnitt von  $A_F = 1000 \text{ m}^2$  zugegeben (Tab. 4.6-4),
- 87 507 m<sup>3</sup> Grundwasser nach Anreicherung mit Substrat und Hilfsstoffen umgewälzt.
- Dosiert wurden:
  - 38 m<sup>3</sup> Glycerin (47 500 kg,  $M = 92 \text{ g/mol}$ )
  - 8,3 kg Phosphor als Triplephosphat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
  - 24,4 kg Stickstoff (als Ammoniumchlorid ab Ende August 2016) in ca. 10 m<sup>3</sup> Lösung, gemeinsam mit Phosphor.

Die Stoffeinträge werden zur Bilanzierung auf den Fließquerschnitt bezogen (Tab. 5.1-2).

Tab. 5.1-2: Auf den Fließquerschnitt bezogene Zugabemengen.

Stoff	kg	mol/m <sup>2</sup>
Glycerin	47500	1721
DOC	18587	5163
P	8,3	0,89
Ca		0,45
N, Cl	24,4	5,81

Der technische Ablauf ist in WALKO et al. (2018) detailliert dokumentiert.

## 5.2 Strömungsfeld, Abstandsgeschwindigkeiten und Fließzeiten

### 5.2.1 Hydraulik des Infiltrationsbetriebes Strömungsfeld

#### 5.2.1.1 Infiltrationsbetrieb

Von den drei Förderbrunnen wurden, abgesehen vom Versuchsbeginn, nur die beiden äußeren (FB1 und FB3) eingesetzt um, einen möglichst großen Abstand zwischen der Brunnenabsenkung und der Infiltrationsaufhöhung zu gewährleisten. Dadurch sollte eine Rückströmung von Infiltrat in die Förderbrunnen vermieden werden. UHLMANN & PEZENKA (2016) modellierten die Grundwasserhydraulik im Einflussbereich der Infiltration. Die zeitlichen Verläufe der Wasserstände in den Förderbrunnen und den nächstgelegenen Messstellen (P\*1\*) ließen sich damit recht gut nachvollziehen (Abb. 5.2-1).

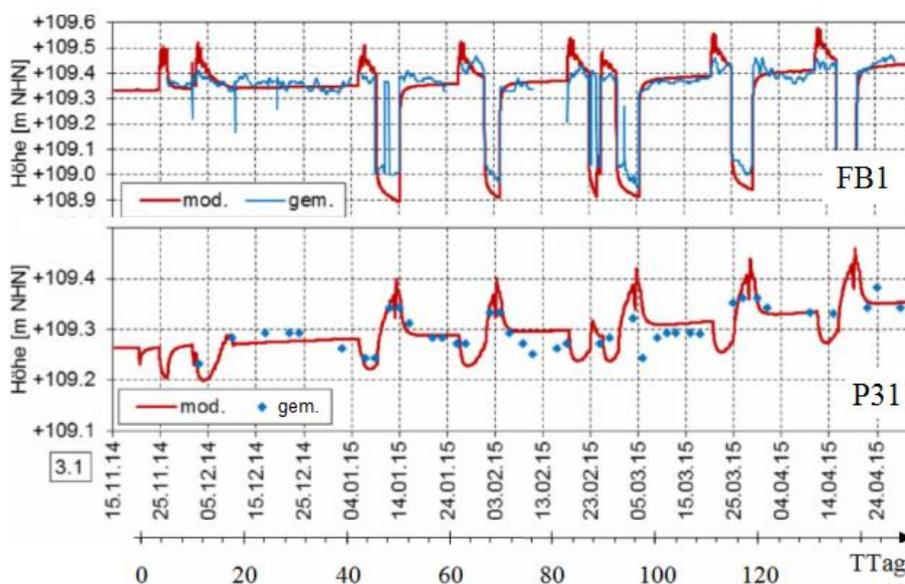


Abb. 5.2-1: Gemessene und modellierte Wasserstandsverläufe während der ersten 150 Betriebstage (TTag) am Beispiel des Förderbrunnen FB1 und der nächstliegenden Messstelle P31 (ergänzt aus UHLMANN & PEZENKA 2016)

Die Veränderung der Grundwasserströmungsverhältnisse wurde für die Infiltrationsphase I33 (Tab. 5.1-1) modelliert. Als Anfangsbedingungen diente der aus der Stichtagsmessung am 07.12.2016 konstruierte Grundwassergleichenplan. Die während der Infiltrationsphasen wechselnden Wasserstände beeinflussen auch die Verteilung des substratangereicherten Grundwassers. Die in Abb. 5.1-5 skizzierten Grundwasserentnahme- und Infiltratfiguren werden in vier von UHLMANN & PEZENKA (2016) modellierte Grundwasserströmungsfelder, einschließlich der Brunnenabsenkungen kombiniert (Abb. 5.2-2).

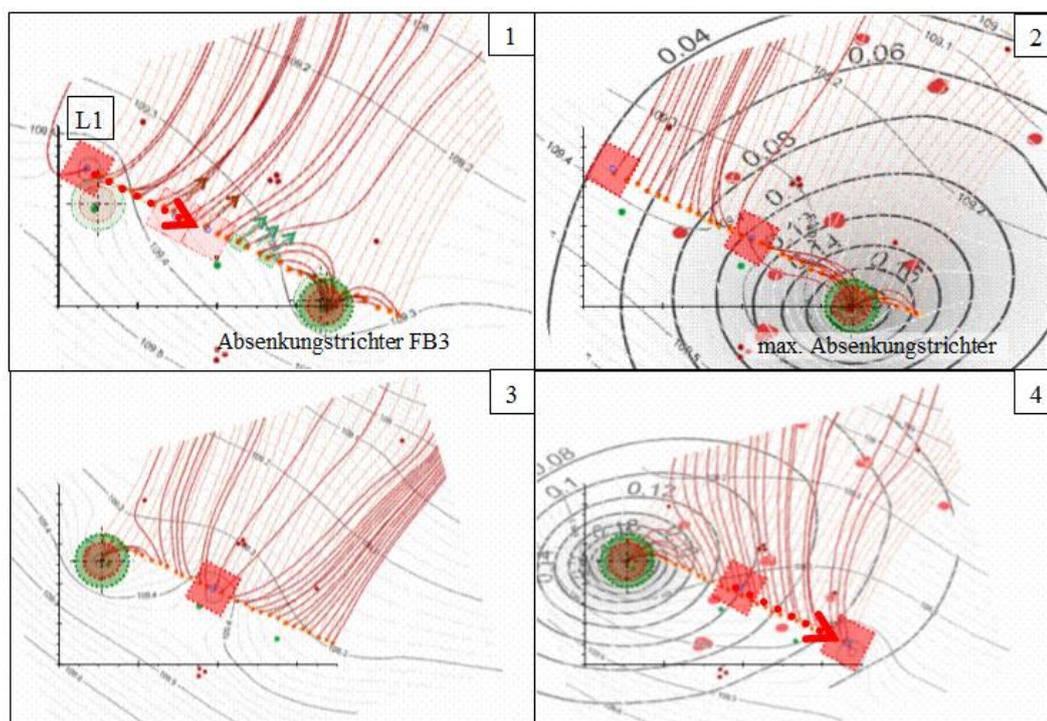


Abb. 5.2-2: Kombination der hydraulischen Modellierungsergebnisse im Infiltrationsbereich aus UHLMANN & PEZENKA (2016) mit den Entnahme- und Infiltratfiguren der Abb. 5.1-5 (siehe Text).

- (1): zeigt den Beginn der Infiltration über die Infiltrationslanzen ab L01 mit Grundwasser des Förderbrunnens FB3, um den sich ein Absenkungstrichter ausbreitet. Dieser ist zunächst nur sehr schwach ausgeprägt FB3 kann dabei auch früheres Infiltrat der Infiltrationslanzen um L25 mit erfassen.
- (2): zeigt den maximalen Absenkungstrichter um FB3 vor der Umstellung auf den Förderbrunnen FB1. Die idealisierten Infiltratfiguren L01 und L15 sind dabei jeweils als **rotes** Quadrat (*Infiltratquader*) skizziert. Die Grundwasserentnahme ist als *Entnahmekugel* (**grün**) bzw. als *äquivalente Entnahmezylinder* (**rot**) um den FB3 dargestellt. Im Umfeld der Lanzen L01 bis L15 erhöht sich zunächst der Grundwasserstand bis zu 0,1 m. Die größte Aufhöhung des Grundwasserstands wird jeweils im Bereich der aktiven Lanze erreicht.

Nach dem Umschalten der Grundwasserentnahme auf den Förderbrunnen FB1 (nach 5,4 d Infiltration) bildet sich dort ein Absenkungstrichter aus, der das Strömungsfeld zum FB1 hin ablenkt.

- (3) und (4): Der durch die Infiltration erzeugte *Grundwasserberg* wandert mit den jeweils angesteuerten Lanzen in Richtung L30 weiter. Die Stromlinien werden in Richtung FB1 abgelenkt.

Ein *Partikel*, das in den Grundwasserleiter infiltriert wird, bewegt sich entlang des sich während der Infiltrationsphase ständig ändernden Strömungsfeldes, bis sich das stabile natürliche Strömungsfeld der Pausenphase wieder einstellt. Die dabei zurückgelegte Fließstrecke beträgt jedoch nur wenige Meter oder weniger. Die Startpunkte der Stromlinien liegen in drei verschiedenen Tiefenstufen, was die Interpretation weiter

erschwert. Der abwechselnde Förderbrunnenbetrieb lenkt das Strömungsfeld abwechselnd quer zur allgemeinen Grundwasserströmungsrichtung ab. Nach den geschätzten Infiltrat- und Fördervolumina wären Rückströmungen um die Lanzen L05 und L25 zu den Förderbrunnen möglich. Diese fielen aber in den Wasseranalysen nicht auf.

Die sich um die Infiltrationslanzen periodisch schwankenden Strömungsverhältnisse bewirken eine höhere transversale Dispersion im abströmenden Grundwasser. Diese ist zwar nicht aus den vorliegenden Daten quantifizierbar, trägt aber trotzdem zur gleichmäßigeren Substratverteilung bei.

Über die Kombination des  $k_f$ -Profils mit den Infiltrationslanzen und den Messstellen der ersten Transsekte (P\*1\*, Abb. 5.2-3) lassen sich deren Probenahmebereiche eingrenzen.

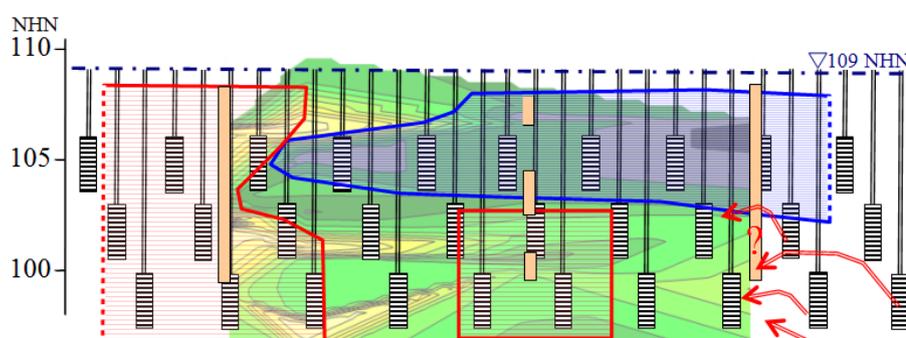


Abb. 5.2-3: Förderbereiche der Messstellen in der ersten Transsekte P\*1\* in Kombination des  $k_f$ -Profils (Abb. 4.2-8) im Hintergrund und den Infiltrationslanzen. Die geschätzten Probenahmebereiche der Messstellen sind rot markiert der geringer durchströmte Bereich blau. Die roten Pfeile stellen die beobachtete Infiltratströmung vorbei an der Messstelle P11 dar.

Die einfach verfilterten Messstellen der Reihen P1\* und P3\* fördern eine integrale Wasserprobe aus dem gesamten Teufenprofil der Sanierung. An der Messstelle P11 wird der erfasste Tiefenbereich durch die obere geringerdurchlässige Schicht eingeschränkt. In dieser liegen auch die schwachmineralisiertes Grundwasser führenden Messstellen P211 und P212 (Pkt. 5.4.4.1). Die geologischen Randbedingungen, die dazu führen, dass in der Reihe P1\* höchstens Infiltratspuren gefunden wurden, lassen sich aus den Erkundungsdaten nicht erschließen.

### 5.2.1.2 Wasserstandsentwicklung im Untersuchungsgebiet

Die Wasserstandsschwankungen verliefen an den Messstellen annähernd synchron (Abb. 5.2-4). Bis TTag = 800 war eine jahresperiodische Schwankung zu erkennen, der dann während der Nachbeprobungsphase zwischen August 2017 (TTag = 1000) und September 2018 (TTag = 1400) ein vorübergehender Anstieg bis zu 0,35 m folgte, um sich bis TTag = 1800 wieder dem Anfangsniveau anzunähern. Der Altarm als Randbedingung nivelliert diese Schwankungen bis zur Transsekte P\*3\*. Entsprechend ihrer Lage im Strömungsfeld liegt die Messstelle P43 auf einem etwas höheren Niveau.

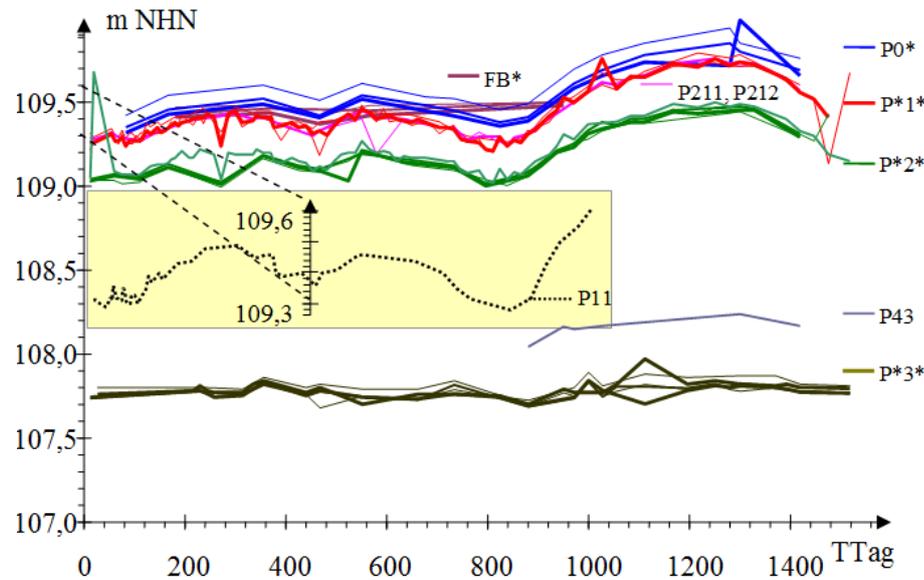


Abb. 5.2-4: Wasserstandsentwicklungen im Untersuchungsgebiet. Die Wasserstände an den Messstellen  $P0^*$  sind blau, die der Transekte  $P^*1^*$  rot, der  $P^*2^*$  grün und der  $P^*3^*$  grau dargestellt. Die darübergelegten gleichfarbigen fetten Linien beschreiben den Mittelwert der jeweiligen Transekte. Im gelben Feld ist die jahresperiodische Wasserstandsschwankung der Messstelle P11 bis TTag = 1000 herausgezeichnet.

Im Anstrom neigt sich der Zustrom unabhängig von den Wasserstandsschwankungen, entsprechen der Potentialdifferenz, leicht abwärts (Abb. 5.2-5). Dafür ist wahrscheinlich die gut durchlässige Schicht um 101 m NHN über dem Schluffband verantwortlich.

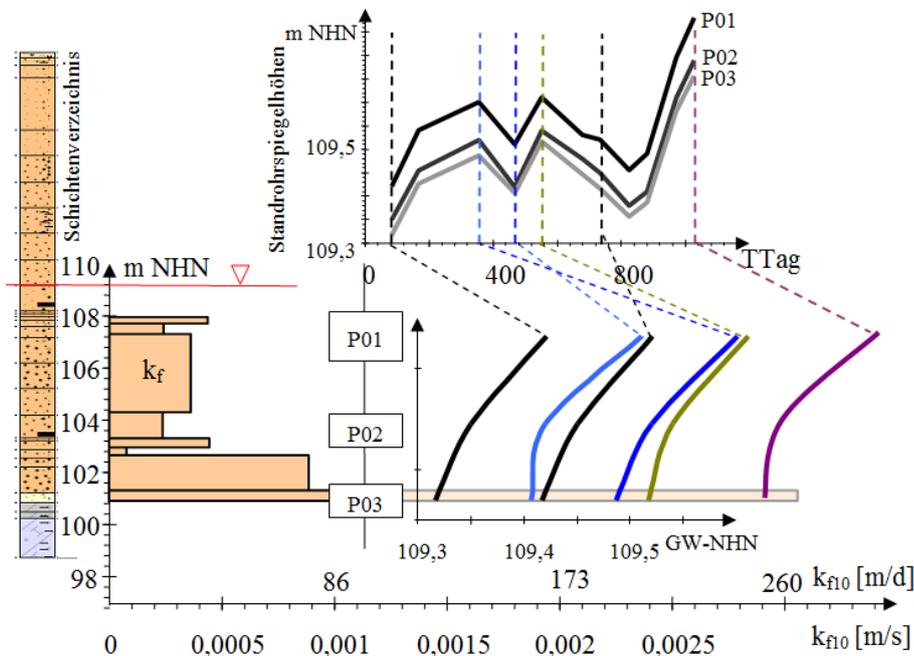


Abb. 5.2-5: Tiefenabhängigkeit der hydraulischen Durchlässigkeiten ( $k_f$  [m/s, m/d]) an der Messstelle  $P0^*$  im Vergleich mit den gemessenen Tiefenprofilen der Wasserstände bis TTag = 1000.

Das Strömungsfeld im Versuchsgebiet selbst blieb während des Versuchsbetriebes konstant, wie die Potenzialgradienten zwischen den Messstellen belegen (Tab. 5.2-1).

Tab. 5.2-1: Vertikale (P\*) und horizontale (Transsekten) Potenzialgradienten  $I$  [1] mit Standardabweichungen  $\sigma$ , sowie der berücksichtigten Anzahl der Wasserstands-differenzen (Grau markiert:  $I < 2 \cdot \sigma$ , s. Text).

Strecke	$\Delta L$	$I$	$\pm \sigma$	Anzahl	Strecke	$\Delta L$	$I$	$\pm \sigma$	Anzahl
vertikal					horizontal				
P0					P*1				
P01 - P02	3,5	0,0219	0,0035	17	P11 - P12	74	-0,0003	0,0040	45
P02 - P03	3,0	0,0094	0,0024	15	P12 - P13	93	0,0025	0,0040	47
P21*					P*21				
P211 - P212	3,5	-0,0003	0,0040	45	P213 - P221	64,5	0,0042	0,0006	38
P212 - P213	3,5	0,0025	0,0040	47	P221 - P231	106	0,0138	0,0012	19
P22*					P*3				
P221 - P222	3,5	-0,0034	0,0053	32	P31 - P32	58	0,0039	0,0004	90
P222 - P223	1,5	0,0098	0,0067	27	P32 - P33	115	0,0125	0,0010	27
P23*					Transsekten				
P231 - P232	2,0	-0,0015	0,0051	28	P*2* - P*3		0,014		
P233 - P232	4,0	0,0000	0,0043	27	P*3 - Altarm		0,007		
L* = Lanzenreihe					L* - Altarm				
							0,008		

Die vertikalen Wasserstandsgradienten  $I$  [1] werden zwischen Ober- und Mittelpegel (P2\*1 - P2\*2) und zwischen Mittel- und Unterpegel (P2\*2 - P2\*3) angegeben. Eindeutig ist dabei nur die abwärts gerichtete Strömung im Zustrom (P0\*). An den Mehrfachmessstellen P2\*\* besteht praktisch kein signifikanter vertikaler Potenzialgradient.

Aus den Mittelwerten der Wasserstandsgradienten und den dazwischenliegenden hydraulischen Durchlässigkeiten folgt eine mögliche Strömung (Abstandsgeschwindigkeit) zwischen beiden Messstellen (Abb. 5.2-6). Die an einer Mehrfachmessstelle berechneten Tiefengradienten werden durch die mehrere Schichten anschnidenden Filterstrecken verzerrt. Deshalb geben diese *Vertikalgeschwindigkeiten* nur qualitative Hinweise auf Vertikalbewegungen des Grundwassers.

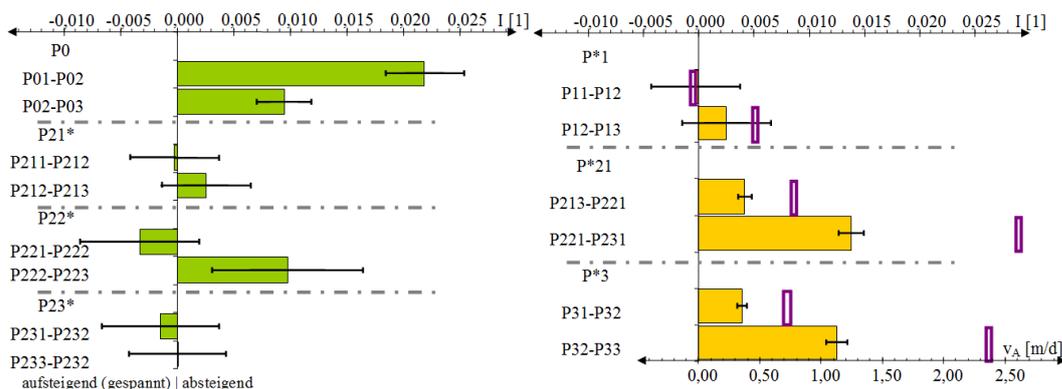


Abb. 5.2-6: Mittlere hydraulische Potenzialgefälle  $I$  [1] mit Standardabweichungen  $\pm \sigma$  (obere Achsen) für vertikale (links) und horizontale (rechts) Fließstrecken und der daraus abgeschätzten horizontalen Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  (Achse unten rechts).

Vertikale Strömungen werden unter den geringen Potenzialunterschieden eher durch die unruhige Oberkante des Stauers hervorgerufen. Es liegt damit eine horizontale Strömung vor. In Richtung Altarm steigt die Abstandsgeschwindigkeit (Abb. 5.2-6 rechts). Den berechneten Abstandsgeschwindigkeiten wurde das Mittel der  $k_f$ -Verteilung (Tab. 4.6-9  $k_f = 6,6 \cdot 10^{-4}$  m/s) bei einer Gerüstporosität  $n_{PG}$  von 30 % zu Grunde gelegt.

### 5.2.2 Verweilzeitbestimmung aus dem Tracerversuch

Der Tracerversuch wird mit der gleichen Methodik ausgewertet, die auch für die Bewertung der reaktionsbedingten Konzentrationsänderungen eingesetzt wird. Erschwerend für konventionelle Auswerteverfahren ist die unbeabsichtigte Mehrfachzugabe des Tracers, die aber den regulären Infiltrationsbetrieb repräsentiert.

Die Tracernachweise lassen sich in folgende Messstellengruppen einteilen:

- Kein Tracerdurchgang: P12, P13, P222, P223,
- Minimaler Tracerdurchgang: P11, P211\*, P212\*, P221,
- Auswertbare Tracerdurchgänge: P31, P231, P232, P233, P33,
- Hohe Konzentrationen: P213, P32

\*) Spurennachweis erst TTag = 1111 (05.12.2017).

Die zeitlichen Tracerkonzentrationsdurchläufe werden über deren Anpassung nach Pkt. 3.1.4 ausgewertet. Dazu wird der Konzentrationsverlauf in eine Summe von Gaußfunktionen (Gl.(2.1-47) bzw. Gl.(2.1-48)), die jeweils den Durchgang einer punktuellen Stoffzugabe beschreiben, angepasst (Abb. 5.2-7). Die in Abb. 5.1-2 zusammengestellten Durchgangskurven werden dazu für jede einzelne Messstelle einzeln betrachtet (Abb. 5.2-7).

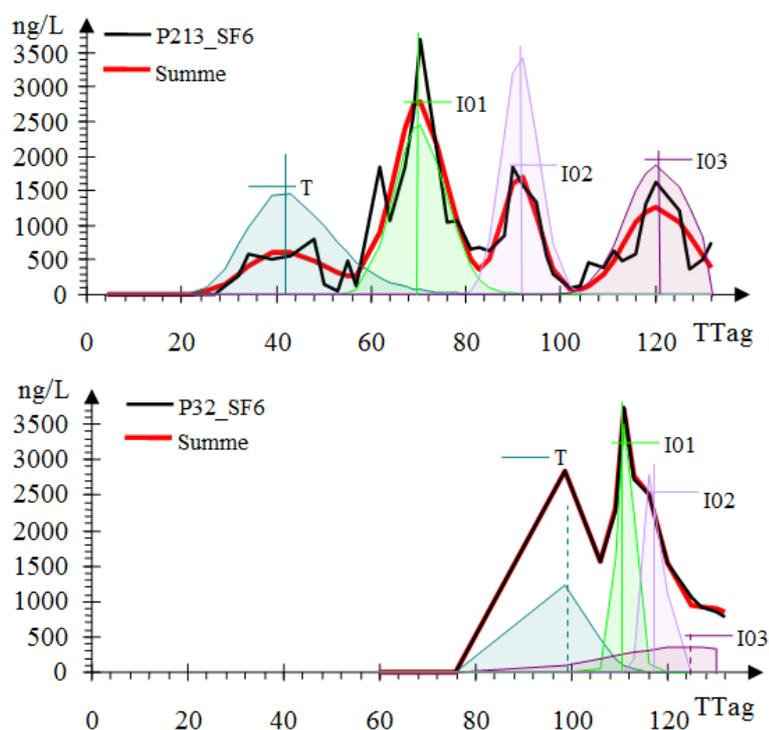


Abb. 5.2-7: Tracerkonzentrationsanpassung an den Messstellen P213 und P32. Der gemessene Konzentrationsdurchlauf (schwarz) ist mit der angepassten **Summenfunktion** nach Gl.(3.1-5) **rot** überlagert. Die sie bildenden Einzelnen Tracerdurchgänge sind nichtmaßstäblich farblich verschieden dargestellt und mit T (Tracerzugabe) und den anschließenden Infiltrationsphasen I01, I02 und I03 bezeichnet.

Unter Voraussetzung konstanter Abstandsgeschwindigkeit sind die farbigen Flächen (Abb. 5.2-7) der auf den Fließquerschnitt normierten durchgeflossenen Stoffmenge [ng/m<sup>2</sup>] nach Gl.(2.1-64) proportional. Die Signal- oder Abstandsgeschwindigkeit  $v_{A,I^*}$  wird dabei aus der Zeitdifferenz und dem Fließweg nach Gl.(5.2-1) berechnet, wobei zu den jeweiligen Infiltrationszeitpunkt angibt.

$$v_{A,I^*} = \frac{L}{t_{I^*} - t_0} \quad (5.2-1)$$

Daraus folgen die mittleren Abstandsgeschwindigkeiten (Tab. 5.2-2).

Tab. 5.2-2: Mittlere Abstandsgeschwindigkeiten für die Messstellen P213 und P32. Die repräsentativen Werte sind **fett** und die durch falsche Zuordnung unplausible Wert **rot** dargestellt.

P***	L	TTag	T	I01	I02	I03
	m					
P213	24,5	37	<b>0,58</b>	0,92	<b>-3,12</b>	<b>-0,84</b>
P213	24,5	66	0,35	<b>0,45</b>	1,22	<b>-21</b>
P213	24,5	88	0,27	0,32	<b>0,59</b>	1,22
P213	24,5	117	0,20	0,23	0,35	<b>0,50</b>
P32	90,0	99	<b>0,94</b>	1,12	1,91	<b>3,40</b>
P32	90,0	115	0,81	<b>0,94</b>	1,43	<b>2,13</b>
P32	90,0	<b>125</b>	0,74	0,85	1,24	1,74

An der dritten Transsekte P\*3\* kam der Tracer erst nach einem dreiviertel Jahr, mit Ausnahme von P13 (außerhalb des Behandlungsbereiches), an (Abb. 5.2-8). Die Messdichte war nach Ablauf des regulären Tracerversuches (P213, P31 und P32) geringer. Da nicht alle Peaks den Infiltrationsphasen eindeutig zuzuordnen sind, werden die Peaks mit F1, F2, F3 bezeichnet.

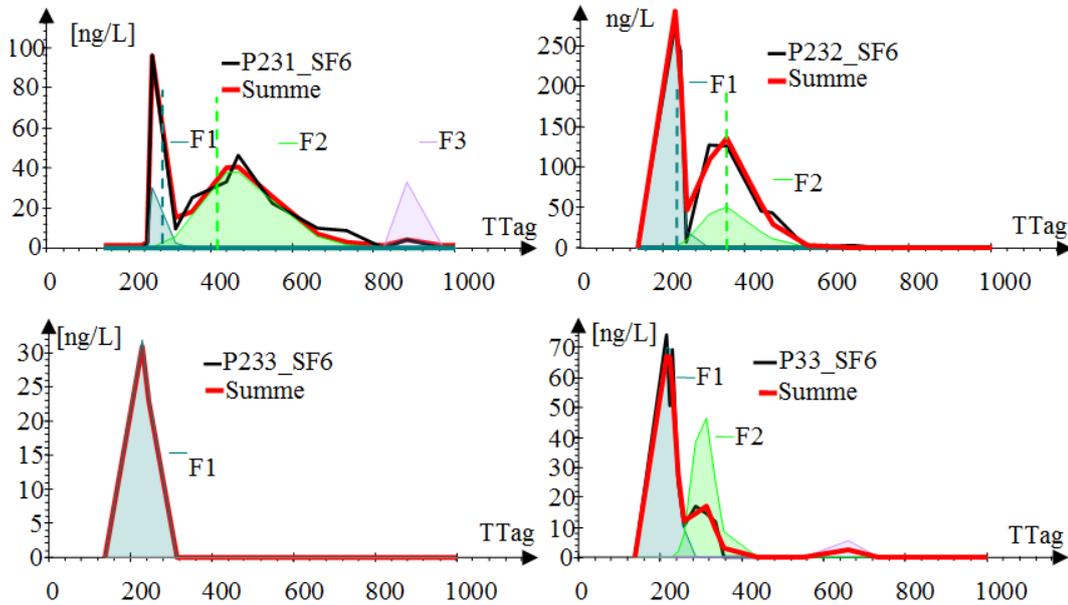


Abb. 5.2-8: Tracerdurchgänge am P23\* und P33 und unbestimmter Zuordnung der als F1, F2 und F3.

Aus den Tracerdurchgängen F1 bis F3 lassen sich plausible Abstandsgeschwindigkeiten auswählen und über Gl.(2.1-52) aus den Gaußverteilungen eine longitudinale Dispersivität  $\alpha_L$  zuordnen (Tab. 5.2-3).

Auf Grund der Neubewertung der Ergebnisse können geringe Abweichungen zu den in WALKO et al. (2015) zusammengestellten Werten auftreten. Die auf ausreichende Messungen gestützten Dispersivitäten liegen zwischen 0,2 bis 0,6 m, die nahe der  $k_T$ -Statistik von  $\alpha_L = 0,21$  m (Tab. 4.2-4) liegt.

Tab. 5.2-3: Zusammenfassung der mittleren Verweilzeiten VWZ, Abstandsgeschwindigkeiten  $v_A$  und Dispersivitäten  $\alpha_L$  der Tracersignale (nicht plausibel rot).

P***	L m	VWZ				$v_A$				$\alpha_L$			
		d				m/d				m			
Phase	T	I01	I02	I03	T	I01	I02	I03	T	I01	I02	I03	
Start		0	16	50	71								
P213	24,5	37	66	88	117	0,58	0,45	0,59	0,50	0,56	0,34	0,21	0,21
P31 <sup>1)</sup>	32	35				0,91							
P32	93	99	115	125		0,94	0,94			0,25	0,03	0,02	
P231	196	278	404			0,71				0,33			
P232	196	237	349			0,83				0,15			
P233	196	237				0,83				0,08			
P33	205	221	298			0,93				0,93			

<sup>1)</sup> Aus dem ersten Erscheinen des Tracers abgeleitet.

Die mit dem Tracer zugegebenen  $10 \text{ m}^3$  Grundwasser verteilen sich zunächst auf den hypothetischen Quader gleichen Porenvolumens im Grundwasserleiter mit 4 m Länge (bei 2 m vertikaler Filterhöhe, Abb. 5.1-5). Die anschließenden Infiltrationen (je  $70 \text{ m}^3$  pro Lanze) erreichten nahezu den gesamten Fließquerschnitt. Die gesamte Tracermenge von  $57 \text{ mg/m}^2$  war stark heterogen im Fließquerschnitt verteilt. Über die berechneten kumulierten Tracerdurchgänge an den Messstellen konnten keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden.

### **5.2.3 Verweilzeitbestimmung über die nach dem Sanierungsende nachströmende Grundwasserfront**

Über die Wiederanstiege der Sulfatkonzentration nach Abschluss des Sanierungsbetriebes lassen sich die Fließzeiten bzw. Abstandsgeschwindigkeiten zu den einzelnen Messstellen präzisieren. Nach der letzten Substratinfiltration bricht die biochemische Reaktion aus Nahrungsmangel ab und unbehandeltes Grundwasser strömt ungehindert in den Reaktionsraum ein. Sulfat stellt dabei einen nahezu konservativen Tracer dar. Die Wechselwirkungen von Sulfat mit der Feststoffmatrix kann vernachlässigt werden. Anders die verschiedenen Kationen, die mit der Feststoffmatrix das ursprüngliche Phasengleichgewicht wiederherstellen und dabei eine komplex zusammengesetzte Übergangsfrent entwickeln.

Über die einer Glättung des zeitlichen Konzentrationsverlaufes entsprechenden Approximation durch mehrere Sprungfunktionen (Pkt. 3.1.4.3) wird der kontinuierliche Verlauf in eine flächengleiche Rechteckfunktion transformiert (Abb. 3.1-6). Das bestimmte Integral der Konzentration nach der Zeit mit der als konstant angenommenen Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  ergibt die kumulierte Stofffracht  $n_{\text{spez}}$  [ $\text{mol/m}^2$ ] innerhalb der betrachteten Zeitspanne. Den Durchbruchzeitpunkt  $t_E$  [TTag] der nachströmenden Sulfatfront enthält die letzte Anpassungsfunktion, die den Wiederanstieg auf die Zustromkonzentration beschreibt. Die Sulfatbilanz  $\Delta n_{\text{spez,SO}_4}$  [ $\text{mol/m}^2$ ] für den abgelaufenen Sanierungsprozess an der jeweiligen Messstelle berechnet sich aus den kumulierten Sulfatfrachten des Zustromes abzüglich der des gemessenen zeitlichen Konzentrationsverlaufes nach Gl.(3.1-12).

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe wurden während der Wiederherstellung des unbeeinflussten Zustandes an der Messstelle P32 mehrfach durchgeführt, um die Zuverlässigkeit des ermittelten Sulfatdurchbruches zu prüfen (Abb. 5.2-9).

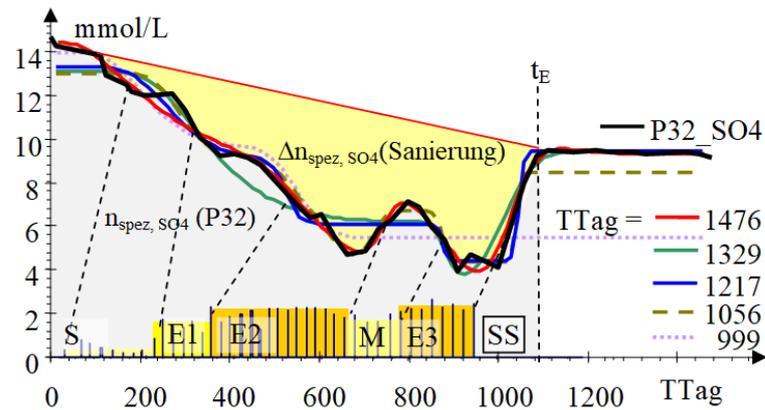


Abb. 5.2-9: Verschiedene Anpassungen (farblich markiert) an den zeitlichen Sulfatkonzentrationsverlauf der Messstelle P32 mit nichtmaßstäblicher Zuordnung der Substratdosierungsphasen (Pkt.5.1.4). Die während der Sanierung kumulierte Sulfatfracht  $n_{\text{spez,SO}_4}$  [mol/m<sup>2</sup>] entspricht der grauen Fläche unter den Sulfatkonzentrationsverläufen. Die Zustromkonzentration wird zwischen Sanierungsbeginn und Wiederherstellung unbehandelter Verhältnisse ( $t_E$ ) linear interpoliert (rote Linie) und die gelbe Fläche zwischen dieser und der Sulfatkonzentration entspricht der entnommenen kumulierten Sulfatfracht  $\Delta n_{\text{spez,SO}_4}$ .

Tab. 5.2-4: Angepasste Durchbruchzeiten des nachströmenden Grundwassers und daraus abgeleitete Parameter (repräsentativen Werte **fett** markiert). Die Änderung von  $v_A$  ist für den Anpassungsschritt  $\Delta t = 5$  d angegeben.

TTag	$t_E$	$v_A$	$\Delta t = 5$ d	$n_{\text{spez,SO}_4}$	TTag	$t_E$	$v_A$	$\Delta t = 5$ d	$n_{\text{spez,SO}_4}$
	d	m/d	m/d	mol/m <sup>2</sup>		d	m/d	m/d	mol/m <sup>2</sup>
<b>P213</b>					<b>P31</b>				
1476	<b>1000</b>	<b>0,50</b>	0,04	-1665	1476	<b>1050</b>	<b>0,26</b>	0,01	<b>-1353</b>
1329	<b>1000</b>	0,50	0,04	-1488	1371	<b>1045</b>	0,27	0,01	<b>-1393</b>
1217	<b>995</b>	0,55	0,05	-1759	1217	1050	0,26	0,01	-993
1056	<b>995</b>	0,55	0,05	-1659	1056	1005	0,40	0,02	-1145
999	1130	0,14	0,00	-993	999				
Stabw	3	0,03		113	Stabw	4	0,01		28
rel.		6%		6,9%	rel.		2,6%		2,0%
<b>P221</b>					<b>P32</b>				
1476	<b>1060</b>	<b>0,81</b>	0,03	<b>-3504</b>	1476	<b>1025</b>	<b>0,90</b>	0,04	<b>-3229</b>
1329	<b>1060</b>	<b>0,81</b>	0,03	<b>-3524</b>	1329	<b>1020</b>	0,95	0,05	<b>-2754</b>
1217	<b>1060</b>	<b>0,81</b>	0,03	<b>-3532</b>	1217	1050	0,72	0,03	-2032
1084	1005	1,61	0,13	-1347	1056	1045	0,75	0,03	-1785
999					999				
Stabw	0	0,00		14	Stabw	16	0,03		336
rel.				0,4%	rel.		3,6%		11,2%

Die Anpassung der Konzentrationsverläufe erfolgte mit Zeitschrittweiten von  $\Delta t = 5$  d.  $\sigma_{\text{Excel}}$  wurde in Schritten mit den Faktoren  $\ast/$ : 1,1 variiert. Die Genauigkeit der ermittelten Sprungzeiten nimmt mit dessen Steilheit zu. Deshalb wurde die Optimierung teilweise bei flacher werdenden Sprüngen mit nur geringem Genauigkeitsgewinn abgebrochen. Vor (gepunktet) und kurz (gestrichelt) nach Betriebsschluss wird der Sulfatdurchbruch noch nicht richtig erfasst. Bis  $T_{\text{Tag}} \leq 1217$  (blau) ließ sich auch die Versuchsphase M noch nicht auflösen (Abb. 5.2-9). Die Fehlerbetrachtung wurde für

die Messstellen P213, P221, P31 und P32 durchgeführt (Tab. 5.2-4). Die Sulfatdurchbrüche und deren Bilanzen lassen sich aus den Verlaufskurven für die Messstellen P2\*\* und P3\* relativ sicher bestimmen (Abb. 5.2-10). Die Messstellen P211 und P212 sowie P223 und P233 liegen nicht im Sanierungsbereich oder ließen keine interpretierbare Sanierungswirkung erkennen.

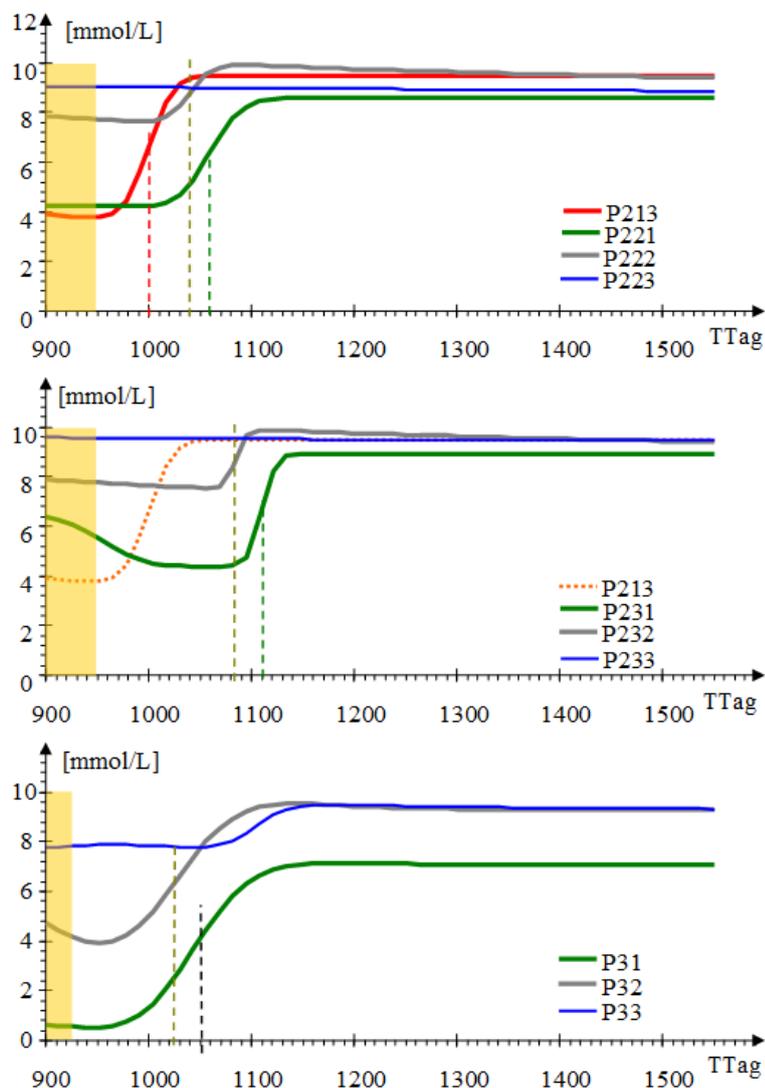


Abb. 5.2-10: Geglättete zeitliche Verläufe der Sulfatkonzentration nach Abschluss des Sanierungsbetriebes an den Messstellen P221, P222, P223 (oben), P231, P232 P233 im Vergleich zu P213 (gepunktet) (mitte) und P31, P32,P33 (unten). Die Sanierung ist orange markiert und die jeweiligen Durchbruchzeiten  $t_E$  sind gestrichelt eingezeichnet.

## 5.2.4 Zusammenfassung des Transportverhaltens im Untergrundreaktor

### 5.2.4.1 Strömungsfeld

Aus der Streubreite der ermittelten Daten zum Fließverhalten im Untergrund ist für die Beschaffenheitsauswertung eine konsistente Modellvorstellung auszuwählen, die folgendes enthält:

- Repräsentative Fließzeiten von der Infiltration zu den Messstellen, was auf Stromröhren umgesetzt als Verweilzeit VWZ und Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  eingesetzt wird.
- Zusammenführung der geohydraulischen Modellierungsergebnisse mit den Ergebnissen der Verweilzeitmessungen über die Tracer  $SF_6$  am Sanierungsbeginn und den Sulfatdurchbrüchen nach Sanierungsende.
- Einfluss von randlich einströmendem unbehandeltem Grundwasser (Fremdwasser)
- Einfluss der intermittierenden Betriebsweise auf die Wasserbeschaffenheit an den Messstellen

Die Fließzeiten zwischen Infiltration und den Messstellen wurden während des laufenden Sanierungsbetriebes mehrfach aktualisiert (Tab. 5.2-5). Auch der Wechsel von Infiltrations- und Nachströmphasen wirkte sich auf das Fließverhalten soweit aus, dass die Ergebnisse des Tracertests am Anfang abschließend präzisiert werden mussten. Die aufgeführten Zwischenergebnisse wurden den gleichzeitig durchgeführten Simulationsrechnungen zu Grunde gelegt. In der Endauswertung (2019) zeigte sich, dass sich auf dem Fließweg unbehandeltes Grundwasser einmischt.

Tab. 5.2-5: Abstandsgeschwindigkeiten  $v_A$  und Fließzeiten (VWZ) der Messstellen (P\*\*\*) mit ihren zugehörigen Fließwegen L. Die repräsentativen Werte sind **fett** und Schätzungen sind **rot** markiert. w [%] beschreibt den Anteil der horizontal fließenden Wassermenge, die seit der ersten Messstelle verblieben ist, während der Rest aus unbehandelt zugeflossenem Grundwasser besteht.

Datensatz	P***	L	2019			09/2018		05/2018		Tracer
			$v_A$	VWZ	w	$v_A$	VWZ	$v_A$	VWZ	$v_A$
		m	m/d		%	m/d		m/d	d	m/d
	P211	25,5	nn	nn		nn	nn	nn	nn	nn
	P212	25,5	nn	nn		nn	nn	nn	nn	nn
	P213	25,5	<b>0,50</b>	<b>51</b>	<b>100</b>	0,62	41	0,79	32	0,60
	P221	90	<b>0,81</b>	<b>111</b>	<b>62</b>	0,75	120	0,81	111	0,60
	P222	90	<b>0,99</b>	<b>91</b>	<b>51</b>	0,83	109			0,60
	P223	90	nn	nn		nn				<b>0,60</b>
	P231	196	1,22	161	<b>41</b>	1,20	163	1,75	112	0,70
	P232	196	1,50	131	<b>33</b>	1,67	117	1,48	132	0,86
	P233	196	nn	nn		nn				<b>0,87</b>
	P31	32	<b>0,26</b>	<b>123</b>	<b>100</b>	0,26	121	0,91	35	<b>0,60</b>
	P32	90	<b>0,90</b>	<b>100</b>	<b>29</b>	0,78	115	0,75	121	1,00
	P33	205	1,18	174	<b>22</b>	1,18	166	1,06	184	1,00

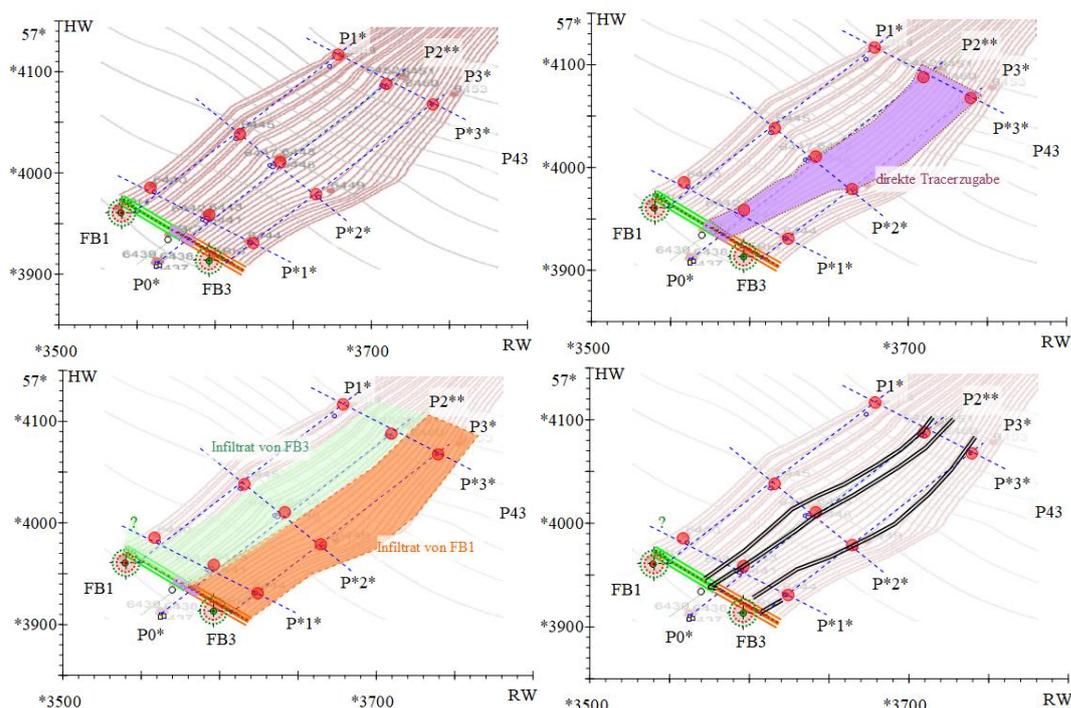


Abb. 5.2-11: Modelliertes Strömungsfeld von UHLMANN & PEZENKA (2016) mit dem Infiltrationsbereich des FB3 (grün) und des FB1 (orange) (links oben) sowie darin eingezeichnete Einflussbereiche der direkten Tracerzugabe (violett) (rechts oben), dem Infiltratbereich beider Förderbrunnen (links unten) und daraus für die Auswertung abgeleitete, die Messstellen verbindende Stromröhren (rechts unten).

In das von UHLMANN & PEZENKA (2016) modellierte Strömungsfeld lassen sich die wahrscheinlichen Einflussbereiche von Tracer und Infiltrationsbrunnen (Abb. 4.2-7) einzeichnen. Das an den Infiltrationslanzen L01 bis L03 zugegebene Substrat fließt wahrscheinlich südöstlich an der Messstelle P11 vorbei ("?" in Abb. 5.2-11, links unten). Im Bereich der Messstellen P1\* drängt unbehandeltes Grundwasser den Rand des Untergrundreaktors südlich ab. Gelegentlich wurden dort Spuren von Reaktionsprodukten (z. B. Tracer, Sulfidschwefel) unterhalb messbarer Sanierungswirkung (Fe, SO<sub>4</sub>) erfasst. Der am nordöstlichen Rand des Strömungsfeldes befindliche P43 liegt nicht mehr im Untergrundreaktor (s. Pkt. 5.4.4.3).

Die Messstellen außer P211 und P212 (s. Pkt. 5.4.4.1) und die Unterpegel P223 und P233 der Profile P2\*\* und P3\* werden für die Auswertung über Stromröhren miteinander verbunden (Abb. 5.2-12). Die Messstellen des Profils P3\* fassen die Beschaffenheit aus mehreren Tiefenmetern zusammen. Der Messstelle P31 ist eine eigene Stromröhre von der Infiltration zuzuordnen, die sich mit P32 und P33 im Längsprofil nicht verbinden lässt. Die hydrogeologische Modellierung widerspricht mit ähnlichen mittleren Abstandsgeschwindigkeiten zwischen den Transekten (Abb. 5.2-12 unten) dem nicht.

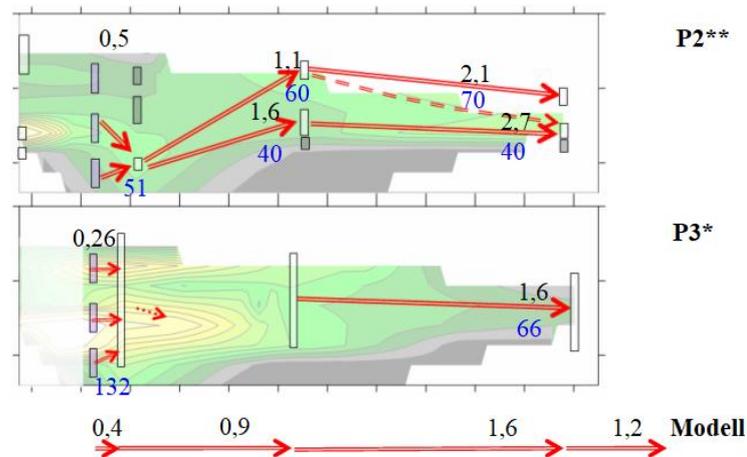


Abb. 5.2-12: In die Längsprofile P2\*\* und P3\* gelegte Stromröhren die Messstellen miteinander verbinden mit deren Abstandsgeschwindigkeiten ( $v_A$  [m/d] **schwarz**) und den Fließzeiten dazwischen ( $\Delta t$  [d] **blau**). Darunter die Abstandsgeschwindigkeiten der geohydrologischen Modellierung (unten **rote Pfeile**).

Der in der Transsekte P\*1\* mindestens 20 m mächtige Grundwasserleiter engt sich auf dem Fließweg zur Transsekte P\*2\* auf ca. 7,3 m ein. Der Fließquerschnitt verringert sich dabei auf ein Drittel. Bei etwa unveränderter Porosität erhöht sich großräumig die Abstandsgeschwindigkeit. Auf dem Fließweg zur Transsekte P\*3\* senkt sich der Liegendstauer nach Osten hin wieder leicht ab, wodurch es wahrscheinlich zum südöstlichen seitlichen Grundwasserzustrom in den Bereich von Messstelle P33 kommt. Die in Abb. 5.2-12 über Pfeile verbundenen Messstellen werden als korrespondierend betrachtet.

#### 5.2.4.2 Fremdwasser

Das sich mit der auf dem Fließweg beschleunigenden Abstandsgeschwindigkeit bildende Volumendefizit des behandelten Wassers muss durch zuströmendes unbehandeltes Grundwasser ausgeglichen werden. Seitlich der Längsprofile P2\*\* und P3\* fließt kein unbehandeltes Grundwasser, so dass nur ein Zufluss tieferen Wassers möglich ist. Eine zusätzliche Mischung mit dem behandelten Wasser erfolgt in den Filterbereichen der Messstellen. Die der Infiltration nächstgelegenen Messstellen P213 und P31 führen noch vollständig substratangereichertes Grundwasser (Infiltrat). Aus der Veränderung der Fließgeschwindigkeit wird über die Massenbilanz der verbliebene Anteil Infiltrat  $w$  [%] als Arbeitshypothese berechnet (Abb. 5.2-13 und Tab. 5.2-5).

Das Wasser, das die Bilanz ausgleicht, bestimmt auch die jeweiligen Konzentrationsverläufe. Da der Zufluss unbehandelten Fremdwassers eine geringere Sanierungsleistung vortäuschen kann, ist dessen Einfluss in der folgenden Beschaffenheitsauswertung zu berücksichtigen.

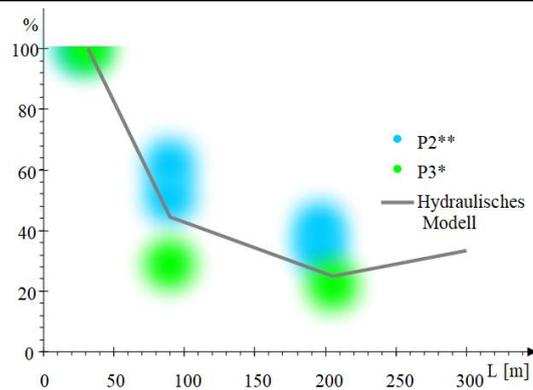


Abb. 5.2-13: In den Probennehrehorizonten verbliebene Infiltratanteile  $w$  [%] bezogen auf P213 bzw. P31 (aus Tab. 5.2-5 für 2019 abgeleitet). Die geschätzten Unsicherheiten werden als Flächen skizziert und mit denen aus der hydrogeologischen Modellierung (schwarze Linie) dargestellt.

#### 5.2.4.3 Fortsetzung der Infiltrations-Pausenphasen im Abstrom

Die Infiltrations-(I\*) und Pausenphasen (P\*) der intermittierenden Betriebsweise pflanzen sich als Beschaffenheitsschwankungen im Abstrom fort. Den Beprobungen lässt sich aber keine dieser Phasen des Betriebsregimes mehr zuordnen. Mit zunehmendem Fließweg  $L$  wird die Schwankungsbreite der Messwerte nivelliert (Abb. 5.2-14).

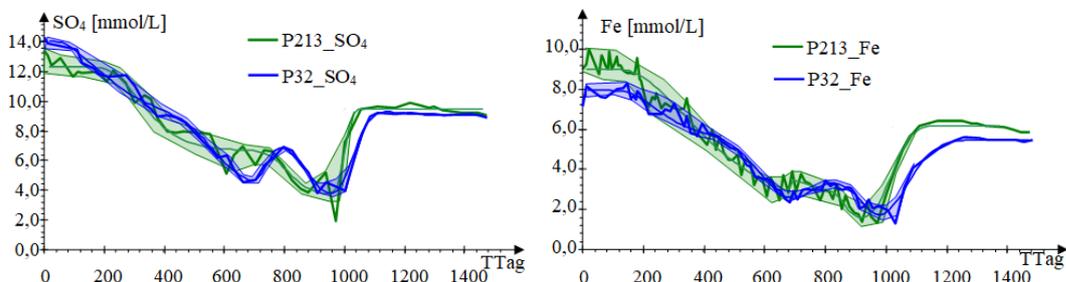


Abb. 5.2-14: Zeitliche Verläufe der Sulfat- und Eisenkonzentrationen nach 25 m Fließweg (P213, grün) und 90 m Fließweg (P32, blau). Deren auf die intermittierende Betriebsweise zurückzuführenden Schwankungsbereiche sind farblich unterlegt.

## 5.3 Grundwasserbeschaffenheit

### 5.3.1 Mineralphasengleichgewichte in regionalen Grundwässern

#### 5.3.1.1 Datengrundlage

Vom regionalen Umfeld der Ruhlmühle liegen Analysen sehr unterschiedlicher Wasserkörper vor. Das reicht von der Grundwasserneubildung über naturbelassene pleistozäne Aquifere bis zu frisch bergbauversauerten Wasserkörpern und den sich daraus entwickelnden anoxischen Kippengrundwässern. Über die statistische Auswertung

möglichst vieler Grundwasserbeschaffenheitsdaten sollen beschaffenheitslimitierende Phasengleichgewichte in natürlichen und bergbaubeeinflussten Lausitzer Grundwässern erkannt werden (Pkt. 3.1.2.2). Vor allem Abweichungen von thermodynamisch begründeten Mineralsättigungen, als Eigenschaft des Porenraums, werden in die Randbedingungen geochemischer Modellierungen übernommen. In die Auswertung gehen folgende Daten ein:

- Unbeeinflusstes Grundwasser während Sanierungsversuches:  
129 Analysen des Zustroms (P0\*, FB\*) und des Längsprofils P1\* sowie aller Analysen der Nullbeprobung (Abb. 1.1-1).
- Beschaffenheitsdaten aus der Planungsphase (Tab. 5.3-1, (Abb. 5.3-1), die zeitlich nur bis zum Beginn des Versuchsbetriebes reichen (SCHÖPKE 2012).

Tab. 5.3-1: In der Planungsphase ausgewertete Messstellen als Erweiterung von Tab. 1.2-1. Deren Ausbau konnte nicht von allen Messstellen ermittelt werden. (O Filteroberkante, U Filterunterkante) (Abb. 5.3-1).

Messstelle	RW	HW	O	U	Mittel	Messstelle	RW	HW
	54*	57*	m NHN				54*	57*
LTV 01	3728	4448	105,3	100,3	102,8	P314	4118	3347
LTV 02	3672	4393	105,7	100,7	103,2	P3022	3373	4143
LTV 03	3639	4367	104,8	99,8	102,3	P3026	3454	2676
LTV 04	3597	4346	105,0	102,0	103,5	P4868	2903	3256
EB1	3753	3748	108,2	99,5	103,9	P6216	2636	3709
EB2	3384	3747	105,5	99,5	102,5	P6066	1620	1992

- Regionale Grundwasserbeschaffenheit:  
764 Analysen von Grundwässern bis 2010 an Messstellen, die von der Messstelle P01 ± 10 km (HW, RW) entfernt sind, was einem Radius von ca. 12 km entspricht (Projektvorbereitungsphase SCHÖPKE 2012).
- Behandelte Grundwässer:  
720 Analysen aus dem Untergrundreaktor (P2\*\*, P3\*) von der Nullbeprobung bis September/2018 bzw. teilweise aktualisiert bis zum Ende der Nachbeprobung,  
439 Analysen der Untergrundbehandlung am Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011).

Aus diesem Datenmaterial werden die für den jeweilig zu untersuchenden Zusammenhang relevanten Analysen ausgewählt. Die verwendete Datenbasis wird in den Häufigkeitsstatistiken (Pkt. 3.1.2) jeweils angegeben.

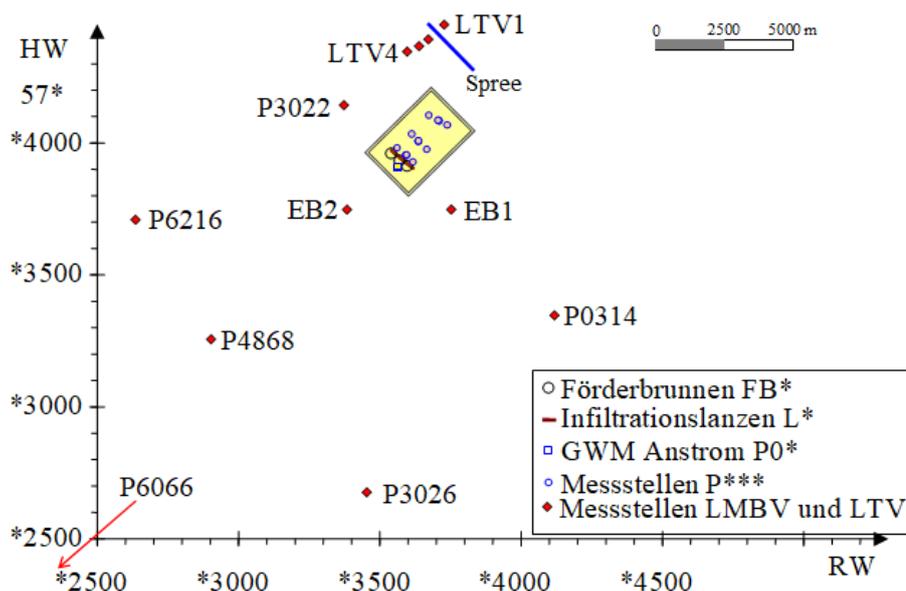


Abb. 5.3-1: Grundwassermessstellen, die in der Planungsphase ausgewertet wurden als Ergänzung zu Abb. 1.2-1. Die Versuchsanlagen enthält der gelbe Kasten.

### 5.3.1.2 Ermittlung relevanter Mineralphasengleichgewichte

Zu Erkennung die Zusammensetzung der Grundwässer bestimmenden Mineralphasengleichgewichte wurden die Sättigungsindices (SI) der im Datensatz wateq4f (PARKHURST & APPELO 2006) zusammengestellten Mineralphasen über geochemische Modellierung unter Berücksichtigung der Randbedingungen in Pkt. 6.1.1 berechnet. Es konnten dadurch eine Reihe von Alumosilikaten ausgeschlossen werden (Tab. 5.3-2).

Eisenmonosulfid, Aluminiumhydroxid und Kieselsäure bilden verschiedene Modifikationen gleicher Zusammensetzung (Stöchiometrie) aber unterschiedlicher Wasserlöslichkeit aus. Deren Sättigungsindices werden formal gleich berechnet, allerdings mit unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten. Bezüglich der am leichtesten löslichen Modifikation differieren deren Gleichgewichtssättigungen um den Wert  $\Delta SI$  (Tab. 5.3-3).

Tab. 5.3-2: Nicht beschaffenheitsbestimmende Mineralphasengleichgewichte in den regionalen Grundwässern.

Mineral	Summenformel
Kmica	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Laumontite	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$
Leonhardite	$Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 7H_2O$
Montmorillonite-BelleFourche	$(HNaK)_{0,09}Mg_{0,29}Fe_{0,24}Al_{1,57}Si_{3,93}O_{10}(OH)_2$
Montmorillonite-Ca	$Ca_{0,165}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)$
Adularia	$KAlSi_3O_8$
Annite	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
Beidellite	$(NaKMg_{0,5})_{0,11}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Tab. 5.3-3: Löslichkeitsgleichgewichtskonstanten (log K) von Modifikationen gleicher Stöchiometrie und deren Sättigungsindexdifferenzen bezüglich der leichtlöslichen (amorphen) Modifikation und dem Analysenfehler (Standardabweichung  $\sigma$ ) aus Tab. 2.3-1.

Modifikation	log K	$\Delta SI$	Modifikation	log K	$\Delta SI$	Modifikation	log K	$\Delta SI$
FeS(ppt)	-3,92	0,00	Al(OH)3(a)	10,80	0,00	SiO2(a)	-2,71	0,00
Mackinawite	-4,65	-0,73	Boehmite	8,58	-2,22	Silicagel	-3,02	-0,31
			Gibbsite	8,11	-2,69	Chalcedon	-3,55	-0,84
						Cristobalit	-3,59	-0,88
						Quarz	-3,98	-1,81
Analytik	$\sigma$	$\pm 0,14$		$\sigma$	$\pm 0,19$		$\sigma$	$\pm 0,04$

### 5.3.1.3 Phasengleichgewichte mit Eisencarbonaten

In der Region wurde eine statistisch breit verteilte Übersättigung mit Siderit ermittelt (Abb. 5.3-2). Das Mineral Mn-Siderit  $Fe_{0,95}Mn_{0,05}CO_3$  begrenzt nicht die Eisen(II)-konzentrationen. Dafür gibt es Anzeichen für die Konzentrationsbegrenzung über ein Phasengleichgewicht mit dem Mischcarbonat Ankerit ( $CaFe_{0,6}Mg_{0,4}(CO_3)_2$ ). Der formale Sättigungsindex für Ankerit setzt sich aus den Sättigungsgleichgewichten der Carbonatbestandteile (Gl.(2.2-8)) nach Gl.(2.3-13) zusammen. Die die Ankeritsättigung repräsentierende *Abbruchkante* um  $SI_{Siderite} = 0,2$  (Abb. 5.3-2 unten) ist nur in einem kleinen Teil der Analysendaten zu erkennen. Daraus leitet sich das regional gültige Löslichkeitsprodukt  $\log_{KL} = -18,03$  anstelle von  $-17,4$  (DESCOURVIERS et al. 2010) ab, was  $\Delta SI_{solid\ solution} = 0,6$  entspricht. Möglicherweise handelt es sich um im Porengel eingebettete Nanophasen. Die Eisenkonzentrationen im Grundwasserzustrom der Ruhlmühle werden durch kein Mineralphasengleichgewicht mit Eisencarbonatmischphasen begrenzt.

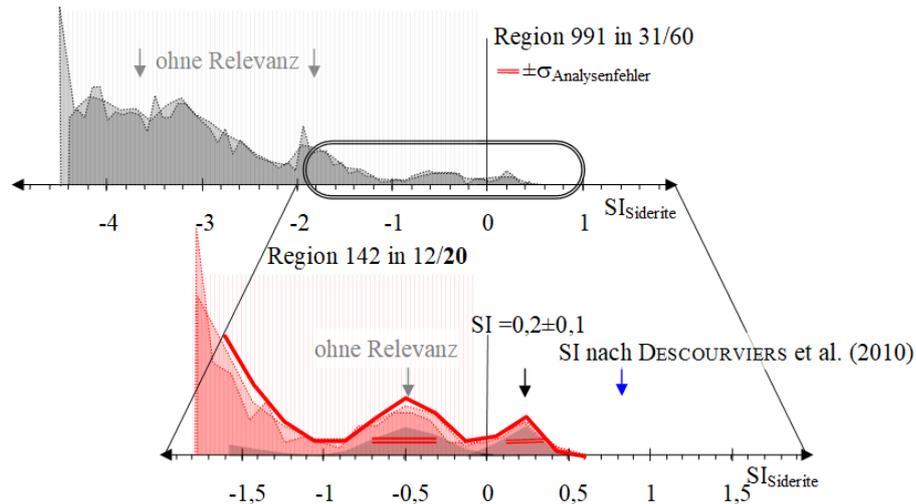


Abb. 5.3-2: Häufigkeitsverteilung (nach Pkt. 3.1.2.1) des berechneten Sättigungsindices von Siderit, einschließlich Analysenfehlerspanne (Tab. 2.3-1) mit Kennzeichnung der Lage für das Ankerit-Mischphasengleichgewicht ( $SI_{Siderite} > -2$  unten).

### 5.3.1.4 Phasengleichgewichte mit Eisensulfiden in behandelten Grundwässern

Mackinawit und amorphes Eisensulfid ( $\text{FeS}(\text{ppt})$  wateq4f.dat) fallen mit gleicher Stöchiometrie aus, unterscheiden sich aber in ihren Löslichkeiten. Auf amorphes Eisensulfid bezogen, erscheint die Mackinawitsättigung bei  $\text{SI}_{\text{FeS}(\text{ppt})} = -0,73$ . Die Häufigkeitsverteilung des Sättigungsindex von  $\text{FeS}(\text{ppt})$  im Untergrundreaktor der Ruhlmühle (Abb. 5.3-3 oben) deuten darauf hin, dass dieses erst ab Übersättigungen von  $\text{SI}_{\text{FeS}(\text{ppt})} = 0,2$  ausfällt, was auf mögliche Gleichgewichte mit Nanopartikeln (Pkt. 2.3.3.1) hinweist. Die Häufung im stark Ungesättigten lässt keine Interpretation zu. Im Untergrundreaktor des Skadodammes (Abb. 5.3-3 unten) deutet sich ein Übergang vom amorphem Eisensulfid zum Mackinawit an. Unter den geringfügig höheren pH-Werten am Skadodamm läuft die Alterung der primären Fällprodukte anscheinend schneller ab.

Ausgefallene  $\text{FeS}$ -Modifikationen *altern* langsam bis zum Pyrit (Pkt. 2.3.3). Infolge ihrer Redoxabhängigkeit lassen sich die Sättigung der Zwischenprodukte Schwefel-, Greigit- und Pyrit nicht sicher bestimmen. Es werden häufig (scheinbar) hohe Übersättigungen berechnet. Aus den Statistiken der Sättigungsindices von Eisenmineralphasen können mögliche Randbedingungen für die geochemische Modellierung vorgeschlagen werden (Tab. 5.3-4).

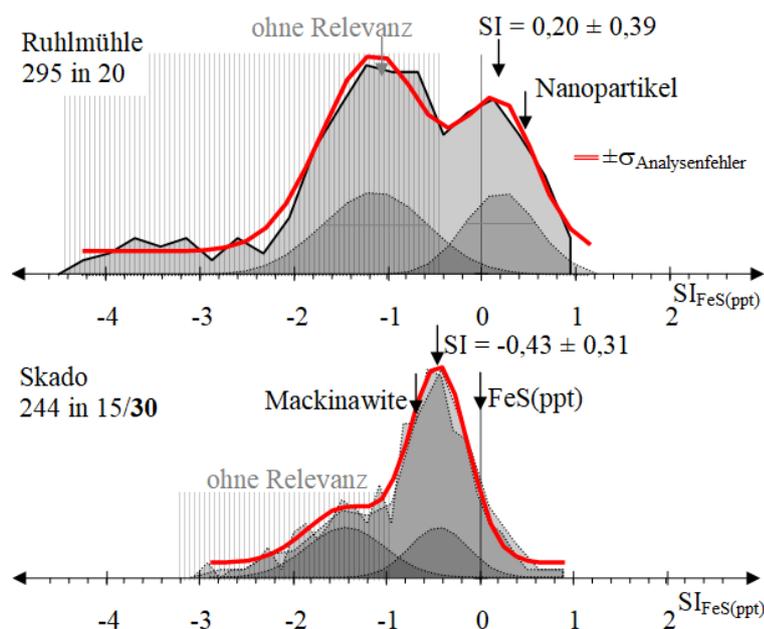


Abb. 5.3-3: Verteilung des Sättigungsindex von  $\text{FeS}(\text{ppt})$ , einschließlich Analysenfehlerspanne (Tab. 2.3-1) in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle (oben) und des Skadodammes (unten). Die Sättigungen der mit gleicher Stöchiometrie ausfallenden Minerale sind bezüglich  $\text{FeS}(\text{ppt})$  mit Pfeilen markiert.

### 5.3.1.5 Phasengleichgewichte mit Aluminium- und Silikatmineralen

Aluminium wurde während der aeroben Pyritoxidation im sauren Milieu durch Feldspat- und Tonmineralverwitterung in das Grundwasser eingetragen (Tab. 2.2-1). Während des Übergangs zum anoxischen Kippengrundwasser und bei steigendem pH-

Wert ist die Ausfällung des Aluminiums als Hydroxid, Alumosulfat oder Alumosilikat möglich.

Regional können gelegentlich amorphe Aluminiumhydroxidphasen die Aluminiumkonzentration begrenzen. Im Grundwasserzustrom der Ruhlmühle spielen diese Phasengleichgewichte keine Rolle.

Der Grundwasserzustrom der Ruhlmühle enthielt vergleichsweise hohe Aluminiumkonzentrationen. Anstelle von Aluminiumhydroxid liegt Jurbanit  $\text{AlOHSO}_4$  Gl.(2.2-22) stark übersättigt vor (Tab. 5.3-4). Die regionale Verteilung lässt keine entsprechenden Phasengleichgewichte vermuten (Abb. 5.3-4). Möglicherweise stellt die Häufung um  $\text{SI} = +0,64 \dots 0,74$  das Phasengleichgewicht im lokalen Porenengel dar. Auch Alunite,  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , Gl.(2.2-20) ist permanent übersättigt.

DIEZ-ERCILLA et al. (2018) beobachteten in der Übergangszone von oxischem bergbau-saurem Seewasser zu anoxischem Grundwasser im pH-Gradienten gallertartige Aluminiumausfällungen, die sie als Basaluminite ( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ) Gl.(2.2-21) identifizierten. Im Grundwasserzustrom und besonders im Untergrundreaktor werden extrem hohe Basaluminiteübersättigungen berechnet, dessen Fällung aber kinetisch gehemmt zu sein scheint (Abb. 5.3-4). Der regionale Wasserkörper ist dagegen überwiegend stark untersättigt.

Silikat ist im regionalen Wasserkörper und im Grundwasserzustrom mit amorpher Kieselsäure  $\text{SiO}_2(\text{a})$  gesättigt.

Im Zuge der Sulfatreduktion bewegt sich der Sättigungsindex in Richtung Silicagel-sättigung. Alle Wässer sind bezüglich der schwerlöslichen Modifikationen Chalcedonit und Christobalit stark übersättigt.

Die Tonminerale Kaolinite (Gl.(2.2-15) und Pyrophyllit ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) Gl.(2.2-18) liegen permanent stark übersättigt vor. Illite Gl.(2.2-16) wechselte dagegen im Untergrundreaktor vom untersättigten in das stark übersättigte Milieu. Aus der Häufigkeitsverteilung der Ruhlmühle lässt sich eine schwache Häufung um die theoretische Sättigung ermitteln (Abb. 5.3-6 links). Dieses deutet sich auch im Skadodamm an Abb. 5.3-6 (rechts).

Welche Minerale innerhalb geologischer Zeiträume im Porenraum gebildet werden, lässt sich nicht angeben (Tab. 5.3-4). Wegen ihrer systematischen Milieuänderungen werden Basaluminite und Illite als Indikatoren für mögliche Mineralfällungen in Pkt. 5.4.3.1 und Pkt. 5.4.4.2 eingesetzt.

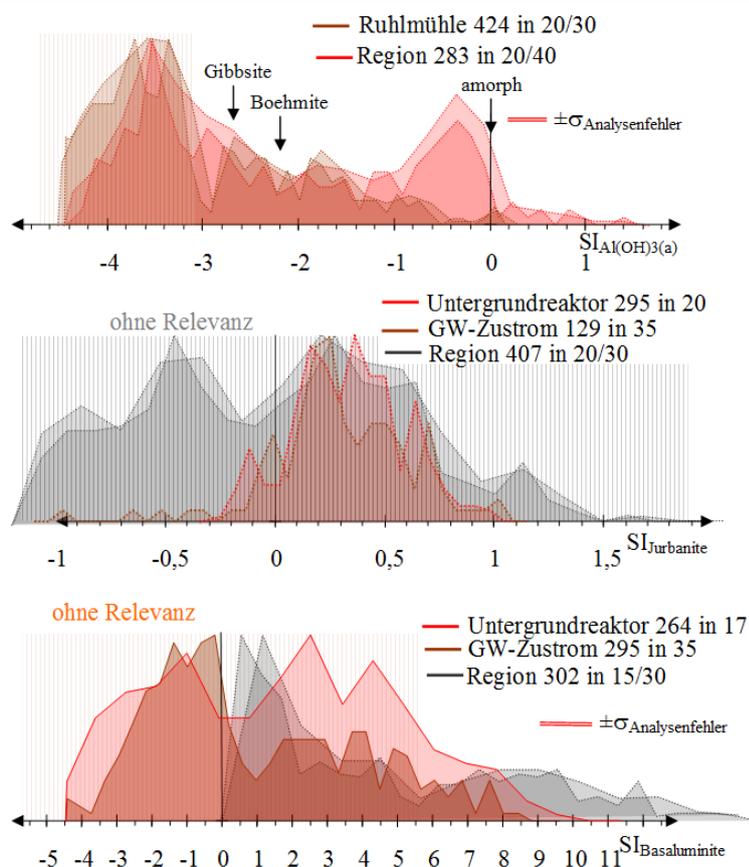


Abb. 5.3-4: Häufigkeitsverteilungen der Sättigungsindizes des amorphen Aluminiumhydroxids, des Jurbanites und des Basaluminites, jeweils für den Untergrundreaktor, den Grundwasserzustrom und die Region.

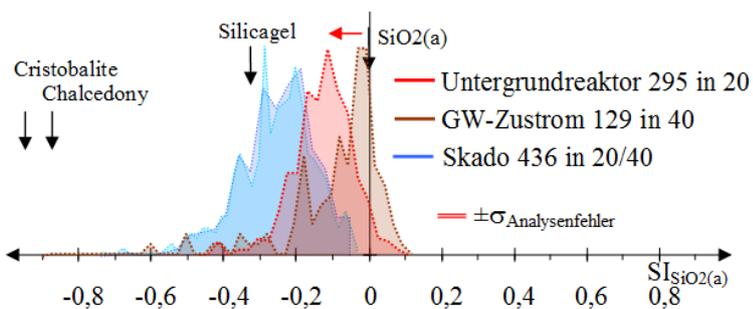


Abb. 5.3-5: Amorphe Kieselsäure,  $SiO_2(a)$  in den Wasserkörpern der Ruhlmühle im Vergleich mit dem Skadodamm. Die Bewegung des Häufigkeitsmaximums von der  $SiO_2(a)$ -Sättigung in Richtung Silicagelsättigung zeigt der rote Pfeil.

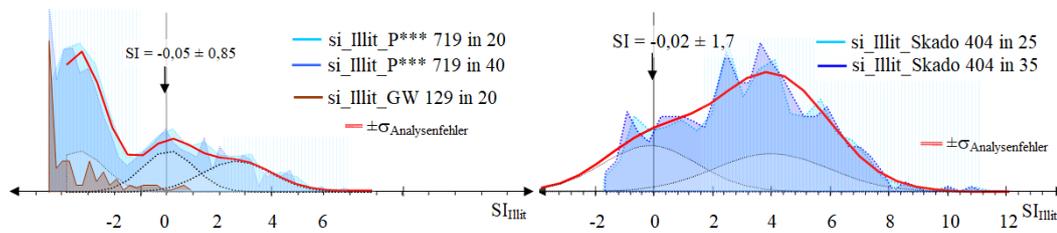


Abb. 5.3-6: Verteilungen der Illitsättigungen (SI) in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle (links) und des Skadodamms (rechts).

Tab. 5.3-4: Statistisch ermittelte Sättigungsindizes für Mineralphasengleichgewichte des Aluminiums und der Kieselsäure (*Abbruchkanten*).

Mineral	SI	$\sigma$	Wasserkörper	Bemerkung
Siderit $\text{FeCO}_3$	0,80	$\pm 0,32$	Region	
	-		Untergrundreaktor	
	0,54	$\pm 0,18$	Skadodamm	einschl. Untergrundreaktor
Ankerit $\text{Ca}_1\text{Fe}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}(\text{CO}_3)_2$	0,20	$\pm 0,11$	Region	$\log K_L = -18,03$
FeS(ppt)	0,20	$\pm 0,39$	Ruhlmühle	Untergrundreaktor
	-0,43	$\pm 0,31$	Skadodamm	
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})$	-0,38	$\pm 0,31$	Region	kein Gleichgewicht
Jurbanit	0,30	$\pm 0,34$	Region	Speichermineral
	0,70	$\pm 0,015$	GW-Zustrom	temporäre Übersättigung
	0,66	$\pm 0,035$	Untergrundreaktor	
$\text{SiO}_2(\text{a})$	-0,02	$\pm 0,06$	Region	Gleichgewicht
	0,00	$\pm 0,06$	GW-Zustrom	
	-0,12	$\pm 0,07$	Untergrundreaktor	
Basaluminit	1 - 6		Untergrundreaktor	kin. Hemmung
Illit	$\ll -1$		GW-Zustrom	kein Gleichgewicht
	-0,05	$\pm 0,85$	Untergrundreaktor	auch hohe Übersättigungen
	-0,02	$\pm 1,7$	Skadodamm	auch hohe Übersättigungen

### 5.3.2 Grundwasserzustrom der Versuchsanlage

Die Grundwasserbeschaffenheit am Versuchsstandort ist geprägt von Pyritverwitterungsprodukten aus dem ehemaligen Absenkungstrichter, die während des nachbergbaulichen Grundwasserwiederanstiegs dort ausgewaschen wurden. Aus den Daten der Erkundungsbrunnen EB1 und EB2 wurde die Bemessungsanalyse für die Planung der Anlagen zusammengestellt (Tab. 5.3-5), die über die Nullmessung präzisiert wurde (Abb. 5.3-7). Nach Abschluss der Sanierung (TTag  $\approx 940$ ) stellt sich eine unbeeinflusste Beschaffenheit wieder ein (Tab. 5.3-5, Spalte SS nach Abb. 1.3-3).

Die unbeeinflusste Grundwasserbeschaffenheit wird in Pkt. 5.4 für die relevanten Messstellen und Parameter ermittelt und weist eine geringere Eisen- und Sulfatbelastung auf. Die Parameter pH-Wert, Aluminium und Sulfidschwefel erreichten bis zum Ende des Abschlussmonitorings (TTag = 1826) noch keine stabilen Werte.

Tab. 5.3-5: Repräsentative Grundwasserbeschaffenheiten ( $\pm$  Standardabweichung) des Grundwasserzustromes und der Förderbrunnen (FB1-FB3) von der Planungsphase (Bemessung) bis zur Wiederherstellung unbeeinflusster Beschaffenheitsverhältnisse (Abschluss SS).

Parameter		Bemessung	Nullmessung S	FB1	FB2	FB3	Abschluss SS
Temp		11	11	11	11	11	11,6 $\pm$ 0,6
pH	1	4,23	4,02 $\pm$ 0,11	4,10	3,95	4,03	4,54 $\pm$ 0,37
LF	$\mu$ S/cm	2123	1919 $\pm$ 220				1324 $\pm$ 133
NP	mmol/L	-18	-18 $\pm$ 2,3	-16	-24	-20	-10,6 $\pm$ 1,0
Na	mg/L	20	16,0 $\pm$ 2,0	15	15	17	9,8 $\pm$ 1,5
K	mg/L	8,0	6,9 $\pm$ 1,2	7,5	8,0	6,7	7,6 $\pm$ 1,2
Ca	mg/L	152	102 $\pm$ 20	91	106	119	83,8 $\pm$ 16,8
Mg	mg/L	36	28,0 $\pm$ 4,5	25,0	31	30,9	22,1 $\pm$ 3,0
Fe	mg/L	500	437 $\pm$ 62	404	600	451	291 $\pm$ 27
Mn	mg/L	3,50	2,63 $\pm$ 0,49	2,30	2,7	2,96	2,0 $\pm$ 0,4
Al	mg/L	3,0	21,5 $\pm$ 8,5	11,6	21	29,5	3,7 $\pm$ 2,7
SO <sub>4</sub>	mg/L	1450	1240 $\pm$ 177	1075	1400	1339	812 $\pm$ 83
Cl	mg/L	23	19 $\pm$ 3	13	17	20	9,0 $\pm$ 2,0
TIC	mg/L	50	80 $\pm$ 13	77	90	76	
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	3,0	2,6 $\pm$ 0,7	2,5	3,1	2,1	2,5 $\pm$ 0,6
PO <sub>4</sub>	mg/L		0,59 $\pm$ 0,32	1,10	0,40	0,29	0,47 $\pm$ 0,36
Si	mg/L	21	33 $\pm$ 7	35	37	28	32,5 $\pm$ 5,2
Sulfid-S	mg/L	0,050	0,012 $\pm$ 0,016	0,00	0,00	0,00	0,86 $\pm$ 0,70

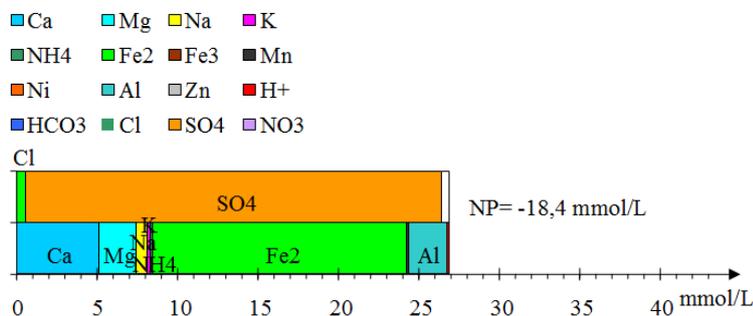


Abb. 5.3-7: Balkendarstellung der mittlere Grundwasserbeschaffenheit der Nullmessung.

Das schwach saure, stark mit Pyritversauerungsprodukten (Eisen, Sulfat) beladene Grundwasser ist mit pH um 4,3 nicht hydrogencarbonatgepuffert. Der gelöste anorganische Kohlenstoff liegt damit hauptsächlich als gelöstes Kohlenstoffdioxid vor. Die Säurekapazität  $K_{S4,3}$  des Zustromes ändert sich während des Versuchsbetriebes nahe der Nachweisgrenze im Intervall  $K_{S4,3} = -0,2 \dots 0,2$  mmol/L. Der pH-Wert wird über Wechselwirkung mit dem Porengel stabilisiert.

Die vertikale Beschaffenheitsverteilung wurde aus der Nullmessung zuzüglich anschließender Beprobungen vor der Beeinflussung durch die Infiltration zusammengestellt (Abb. 5.3-8). Die Mineralisation als elektrische Leitfähigkeit nimmt in der beobachteten Grundwasserlamelle mit der Tiefe leicht zu und während des Versuchszeitraumes ab. Bei den Aluminiumtiefenprofilen sind diese Tendenzen stärker

ausgeprägt. Tiefere Messstellen (Vorerkundung) weisen auf wieder abnehmende Mineralisation in Tiefen unterhalb des Behandlungsbereiches hin. Die Konzentrationen von Ammoniumstickstoff und gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) nehmen mit zunehmender Tiefe ab (Abb. 5.3-8). Die Anomalie an der Messstelle P21\* ist davon ausgenommen (Pkt. 5.4.4.1). Die den DOC bestimmende Natural Organic Matter (NOM, überwiegend Huminstoffe) ist nicht bioverfügbar.

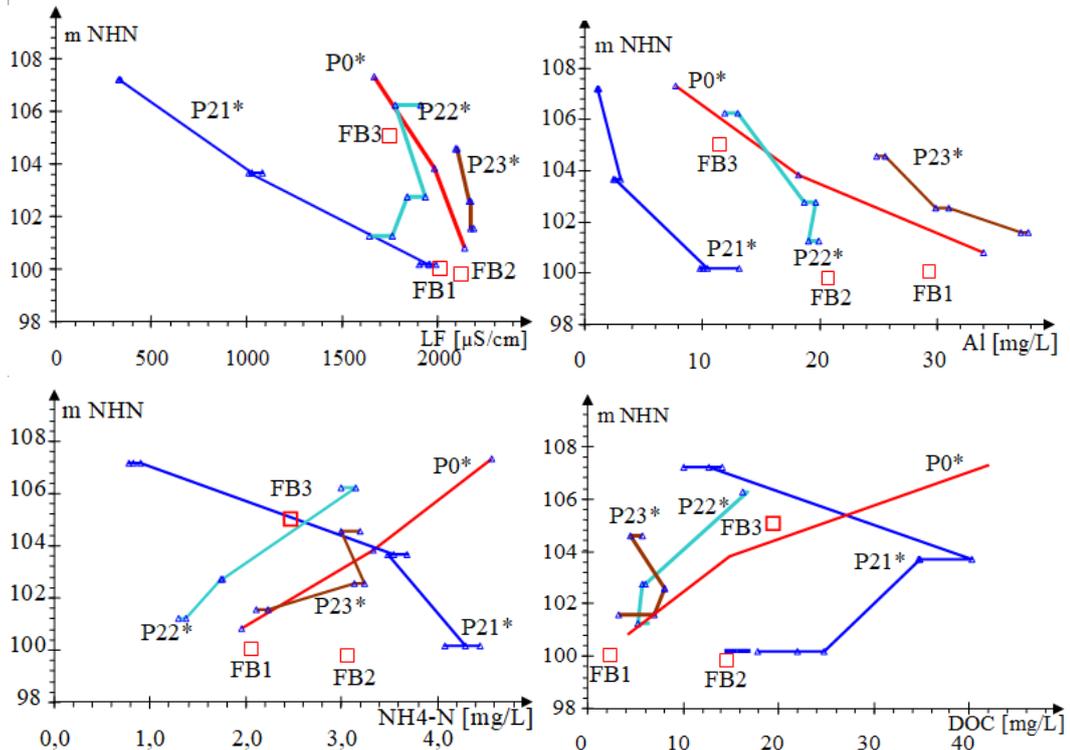


Abb. 5.3-8: Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeit, der Aluminium- und Ammoniumstickstoffkonzentration und des DOC der Anfangsbeprobungen, die den unbeeinflussten Zustand charakterisieren. (Zustrom P0\*: rot, Förderbrunnen: rote Quadrate, P21\*: blau, P22\*: aquamarin und P23\*: braun).

### 5.3.3 Entwicklung von Acidität und Pufferung im unbehandelten Grundwasserzustrom und den Oberflächenwässern

Die Verhältnisse zwischen dem Grundwasserzustrom und der Spree lassen sich im Aciditäts-Sulfat-Diagramm nach Pkt. 2.2.2 veranschaulichen (Abb. 5.3-9). Die Beschaffenheit des zuströmenden Grundwassers wird durch Kombination von Pyritverwitterung (Sulfateintrag) und verschiedenen Pufferungsvorgängen (Restacidität) gebildet. Die Gesamtbelastung mit Sulfat und Acidität nimmt tendenziell ab, wobei die Änderungsvektoren weitgehend parallel (Tab. 5.3-7) auf die zukünftige Beschaffenheit weisen. Das Spreewasser ist dagegen schwach gepuffert und dessen Sulfatkonzentration schwankt unabhängig von der Pufferung. Die Beschaffenheit des Altarms erklärt sich aus der variablen Mischung von Grund und Spreewasser (Abb. 5.3-9). Bei der Mischung im Altarm wird Acidität abgepuffert (-NP in Tab. 5.3-6), während sich der Pufferungsquotient der Grundwasserschwankungen darin fortsetzt (PQ in Tab. 5.3-6).

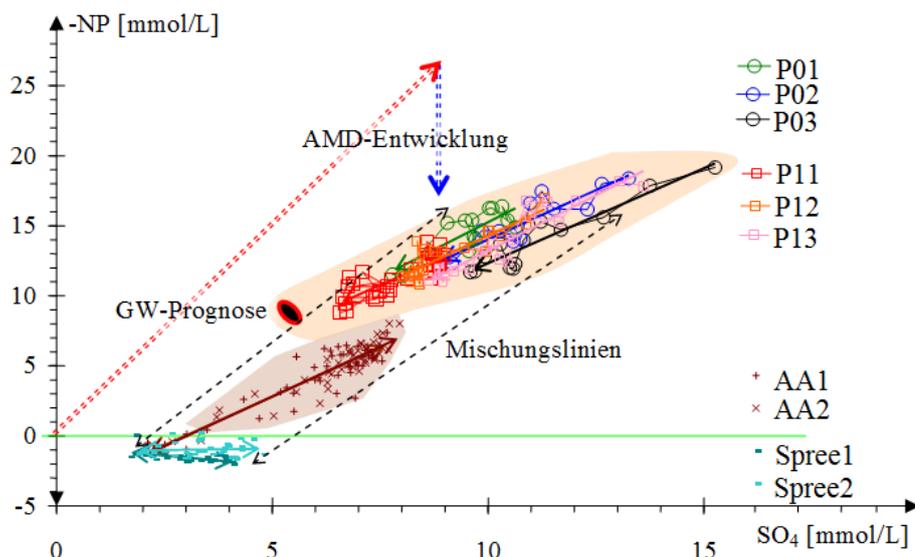


Abb. 5.3-9: Wasserbeschaffenheiten des Untersuchungsgebietes im Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagramm nach Pkt. 2.2.2. Die Bildung des Grundwassers (anoxisches AMD) ist durch gestrichelte Pfeile der Pyritverwitterung und Pufferung markiert. Zwischen den gemessenen unbeeinflussten Grundwässern (P0\*, P1\*) und der Spree\* befinden sich die Messwerte des Altarmes (AA\*) innerhalb der gestrichelten Mischungslinien. Die prognostizierte Grundwasserbeschaffenheit (Pkt. 5.3.4) ist als rot umrandete Ellipse eingetragen.

Sulfatkonzentration und Acidität wiesen vor Beginn des Versuchsbetriebes die höchsten Messwerte auf, wie sich aus der Zusammenfassung der Analysendaten aus Planung und Versuchsbetrieb schließen lässt (Abb. 5.3-10).

Tab. 5.3-6: Lineare Beziehungen zwischen Acidität und Sulfat nach Gl.(2.2-24). Die Parameter der nicht zustrombeeinflussten Spree sind grau eingetragen.

Messstellen	-NP <sub>0</sub>	PQ	SO <sub>40</sub>	R <sup>2</sup>	Vorfluter	-NP <sub>0</sub>	PQ	SO <sub>40</sub>	R <sup>2</sup>
P01	-0,6	1,58	0,4	0,67	AA1	-3,9	1,38	2,9	0,84
P02	-0,1	1,40	0,1	0,82	AA2	-4,2	1,41	3,0	0,89
P03	-1,2	1,35	0,9	0,90	Spree1	-0,8	-0,29	-2,6	0,37
P11	0,5	1,36	-0,4	0,70	Spree2	-1,1	0,04	26,7	0,00
P12	-0,2	1,44	0,1	0,77					
P13	-2,5	1,58	1,6	0,86					
Zustrommittel	-0,7	1,45	0,5						
±	1,1	0,10	0,7						

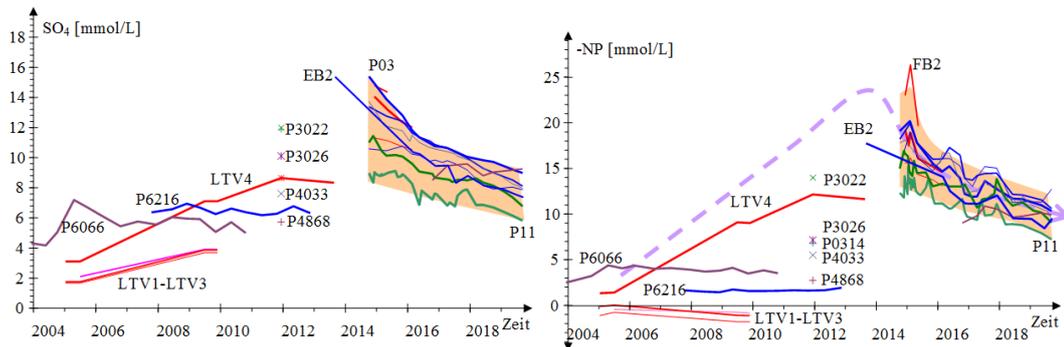


Abb. 5.3-10: Entwicklung von Sulfat und Acidität (-NP) unter Zusammenfassung der Analysen aus der Planungsphase und dem Versuchsbetrieb einschließlich Nachsorgemonitoring. Die Messstellen aus der Planungsphase (Tab. 5.3-1) sind als Kurvenschar und die aus dem Versuchsbetrieb mit Nachsorgemonitoring als Fläche dargestellt. Der Aciditätsverlauf ist für den behandelten Hotspot rechts gestrichelt eingezeichnet.

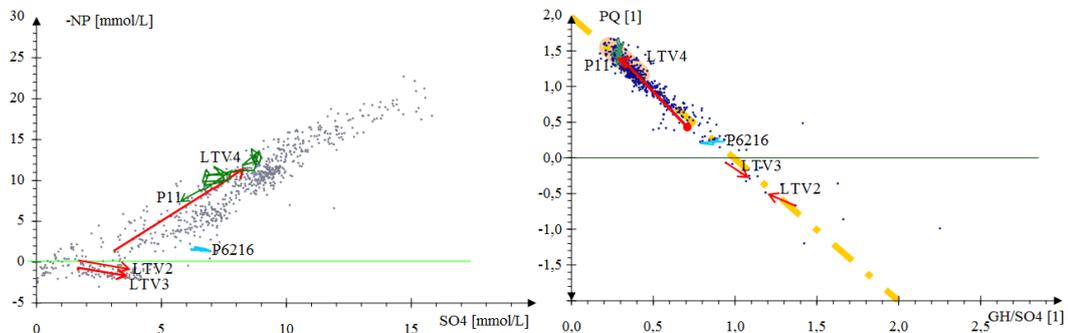


Abb. 5.3-11: Entwicklung der Acidität und des Pufferungsquotienten einzelner Messstellen vor dem Hintergrund des gesamten Datensatzes (grau) im Aciditäts-Sulfat-Diagramm (links) und nach Pkt. 2.2.2 als Darstellung des Pufferungsquotienten PQ in Abhängigkeit vom Quotienten aus Gesamthäte- und Sulfatkonzentration.

An der Messstelle LTV4 konnte noch vor den Versuchen der Durchzug einer Verdrängungsfront beobachtet werden. Der Pufferungsquotient bewegte sich dabei entlang der theoretischen Geraden Gl.(2.2-25) in den Bereich des orange unterlegten belasteten Hauptzustromes. Dort ordnet sich auch die Messstelle P11 ein, dessen Belastung mit Pyritverwitterungsprodukten zwar während des Versuches abnimmt, dabei jedoch seine Beschaffenheitscharakteristik behält (Abb. 5.3-10 rechts).

### 5.3.4 Prognose der Zustrombeschaffenheitsentwicklung

Der bergbaubeeinflusste Wasserkörper im ehemaligen Absenkungstrichter wird mit dem horizontalen Grundwasserzustrom langsam ausgetragen. Je nach hydrogeologischen Bedingungen kann dies in Konzentrationsprüngen (S) oder als ein exponentieller Ausspülvorgang (E) ablaufen:

S) Dispersive Kolbenverdrängung als eine *verschmierte* Konzentrationsstufe (Pkt. 3.1.4)  $\Delta c < 0$  von hochbelastetem ( $c_0$ ) zu geringbelastetem Grundwasser ( $c_\infty$ ) mit der Durchbruchzeit  $t_D$ , und der Varianz  $\sigma$ .

$$\Delta c(L, t) = \Delta c \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{t_D - t}{\sigma}\right) \quad (5.3-1)$$

Nach Pkt. 3.1.1 lassen sich aus den gemessenen Konzentrationsverläufen die Parameter der Gl.(5.3-2) als Vereinfachung von Gl. (3.1-5) anpassen.

$$c(L, t) = c_\infty + \Delta c \cdot \operatorname{NORMVERT}\left(t; t_D; \sigma_{t, \text{Excel}} \cdot \sqrt{t}; \text{wahr}\right) \quad (5.3-2)$$

In  $\sigma_{t, \text{Excel}}$  sind alle Mischungs- und Dispersionsvorgänge enthalten, die den Ablauf des Konzentrationssprunges  $\Delta c$  bestimmen. Die Durchbruchzeit  $t_D$  entspricht annähernd der *Halbwertszeit* ( $t_{1/2}$ ). Anschließend nähert sich die Konzentration ihrem postulierten Endwert  $c_\infty$  nach Gl.(5.3-3).

$$c_\infty = c_0 + \Delta c \quad (5.3-3)$$

E) Kontinuierliche Mischung (Verdünnung) mit geringbelastetem Wasser (z. B. Grundwasserneubildung) analog einem Mischreaktor, woraus eine exponentielle Annäherung an  $c_\infty$  nach Gl.(5.3-4) folgt.

Die Parameter  $c_\infty$  und  $t_{1/2}$  werden nach Pkt. 3.1.1 an den Konzentrationsverlauf anpasst.

$$c(t) = c_\infty + (c_0 - c_\infty) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot t\right) \quad (5.3-4)$$

Beide Approximationen des Eisenkonzentrationsverlaufes werden am P13 verglichen (Abb. 5.3-12). Dort stehen zwei Konzentrations sprünge einer exponentiellen Abnahme gegenüber. Die kontinuierliche Mischung (E) lässt sich auf die Verläufe der Sulfatkonzentration und der Acidität (-NP) anwenden (Abb. 5.3-13). Die Messstelle P11 wird wegen geringfügigem Einfluss der Sanierungsreaktionen gesondert betrachtet (Pkt. 5.4.4.2).

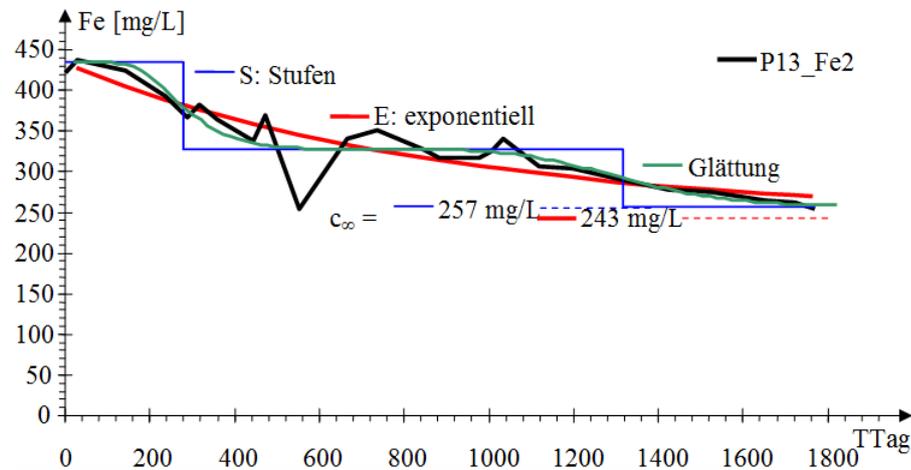


Abb. 5.3-12: Beschreibung des Konzentrationsverlaufes des Eisen(II) am P13 durch eine Exponentialfunktion (E, rot) und zwei Rechteckfunktionen (S, blau). Die grüne Linie kennzeichnet den durch Anpassung geglätteten Verlauf.

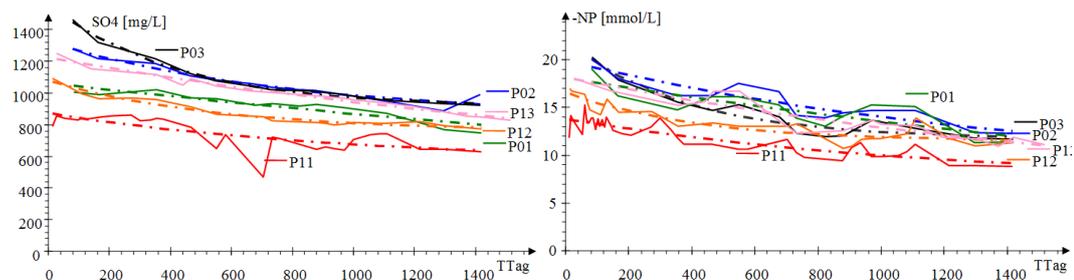


Abb. 5.3-13: Zeitliche Verläufe von Acidität (-NP) und Sulfat der dem unbehandelten Grundwasser zugeordneten Proben. Die angepasste Gl.(5.3-4) ist jeweils strichpunktirt eingezeichnet.

Nicht aus allen Konzentrationsverläufen lassen sich Trends approximieren (Lücken in Tab. 5.3-7). Die Sulfatkonzentration sinkt von 1200 mg/L mit einer Halbwertszeit zwischen 1 bis 3 Jahren auf ca. 700 mg/L. Die Stufenauswertung (S) und die exponentielle Approximation streben vergleichbare Endzustände an. Die Acidität (-NP) verläuft analog der Eisen(II)konzentrationen. Die Trends der Acidität und der Aluminiumkonzentration ergeben widersprüchliche Ergebnisse.

Tab. 5.3-7: Trendparameter der Gl.(5.3-1) und Gl.(5.3-4) für die den unbeeinflussten Grundwasserzuström repräsentierenden Messstellen [mg/L]. Vergleichbare Ergebnisse zwischen den Approximationen E und S sind **fett** hervorgehoben.

P*		Fe					SO <sub>4</sub>				
		c <sub>0</sub>	±	c <sub>∞</sub>	±	t <sub>1/2</sub>	c <sub>0</sub>	±	c <sub>∞</sub>	±	t <sub>1/2</sub>
		mg/L				a	mg/L				a
P01	E	497		69	21	4,8	<b>1056</b>				
	S						<b>1005</b>	11	755		
P02	E										
	S	501	12	291							
P03	E	503		259	9	0,9	1542		864	21	1,0
	S										
P12	E	<b>414</b>		<b>273</b>	16	1,1	<b>1046</b>		<b>552</b>	29	2,7
	S	<b>424</b>	16	<b>249</b>			<b>1011</b>	26	<b>666</b>		
	S*)						<b>1012</b>	24	<b>614</b>		
P13	E	<b>433</b>		<b>243</b>	24						
	S	<b>433</b>	20	<b>257</b>		1,7					
<b>Mittel</b>		429	57	234	75	2,1	1165	227	690	122	1,9

\*) Zweitanpassung

## 5.4 Konzentrationsverläufe im Untergrundreaktor

### 5.4.1 Konzentrationsverlaufsmuster

#### 5.4.1.1 pH-Wert und Pufferung

Nach dem Einsetzen der Sulfatreduktion sinkt die Redoxspannung und mit der Fällung von Eisensulfiden auch die elektrische Leitfähigkeit. Die Effekte auf beide Summenparameter lassen sich über deren bestimmende Parameter deutlicher beschreiben. Die pH-Werte stiegen nur sehr langsam an und zeigten keine Beziehung zu den zyklischen Schwankungen des Betriebsregimes (Abb. 5.4-1). Nach Sanierungsende sinken die pH-Werte der Transsekte P\*1\* wieder leicht ab. Das Zuströmniveau wird voraussichtlich erst mit einigen Jahren Verzögerung erreicht.

Die pH-Erhöhungen erfolgen von P\*1\* zu P\*3\* zeitlich gestaffelt von  $\Delta\text{pH}_{\text{max}} = 1,5-2,5$  an der ersten Transsekte bis zu  $\Delta\text{pH}_{\text{max}} < 0,8$  an der dritten Transsekte.. Dabei deutet sich auch der Zuström unbehandelten Wassers im unteren Abstrom an (Abb. 5.4-2). Der über die Glättung ermittelte  $\text{pH}_{\text{SS}}$  weicht mit Ausnahme von P32 um weniger als zwei Standardabweichungen ( $\sigma$ ) von der letzten Messung ab.

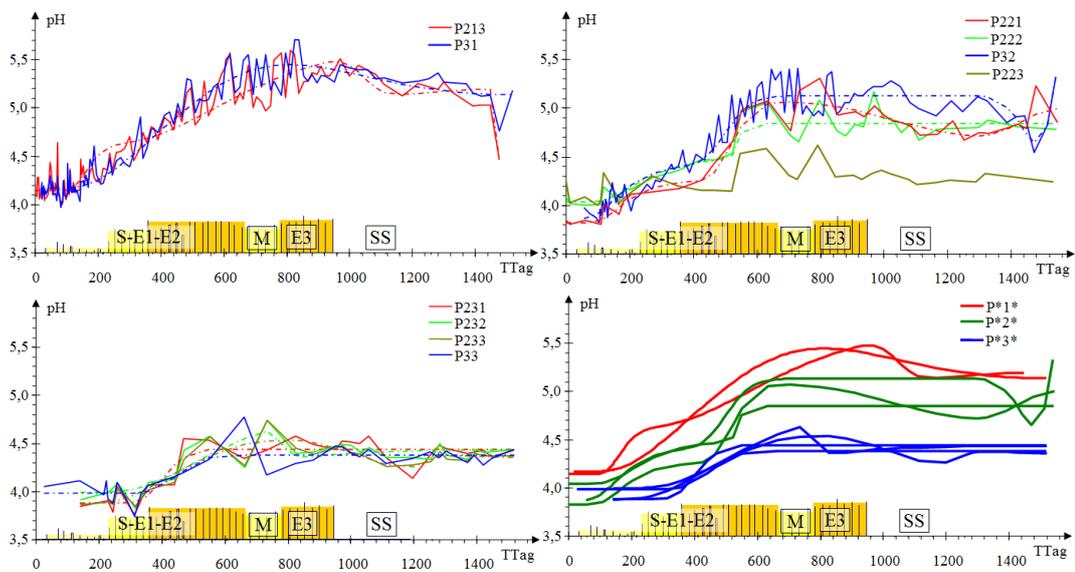


Abb. 5.4-1: Zeitliche Verläufe der pH-Werte an den Transekten P\*1\* bis P\*3\* und geglättet (strichpunktiert) sowie als Zusammenfassung der geglätteten Verläufe (rechts unten).

Tab. 5.4-1: Start-pH-Wert  $pH_S$ , maximaler Anstieg  $\Delta pH_{max}$  und prognostizierter unbehandelter Zustand  $pH_{SS}$  im Vergleich mit der letzten Messung (TTag=1764 am 27.09.2020).

P***	$pH_S$	$\Delta pH_{max}$	$pH_{SS}$	zuletzt	$\pm \sigma$
P213	4,14	1,57	5,16	4,95	0,15
P221	3,83	1,25	4,85	4,79	0,11
P222	4,02	0,81	4,83	4,66	0,12
P223	$\approx 4,1$	$\approx 0,2$	$\approx 4,2$	4,17	-
P231	3,88	0,56	4,43	4,40	0,12
P232	3,99	0,80	4,42	4,42	0,11
P233	3,90	0,74	4,37	4,38	0,10
P31	4,17	2,59	5,31	5,12	0,13
P32	3,87	1,26	5,13	4,78	0,14
P33	3,98	0,40	4,38	4,34	0,11

Dem pH-Anstieg folgte die Erhöhung der Pufferkapazität  $K_{S4,3}$  (Abb. 5.4-3). An der Messstelle P32 ist die vorübergehende Minderung der Substratdosis M als darauf folgendes Minimum der Säurekapazität zu erkennen (gestrichelter blauer Pfeil).

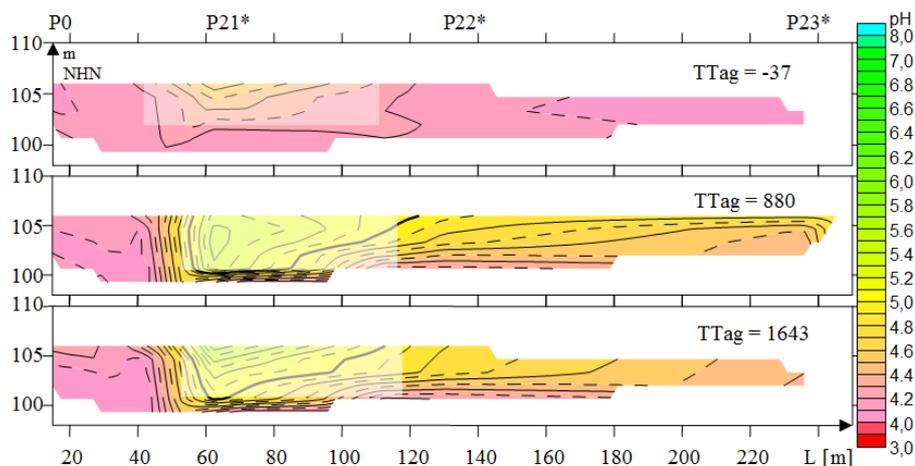


Abb. 5.4-2: Längsprofile P2\*\* des pH-Wertes vor der Sanierung, vor ihrem Abschluss und nach Wiederherstellung eines unbeeinflussten Zustandes (Pkt. 1.3.3). Die Anomalie der Messstellen P211 und P212 ist aufgeheilt.

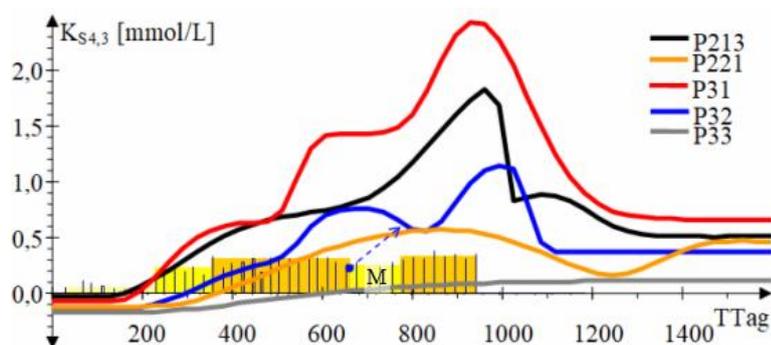


Abb. 5.4-3: Zeitliche Verläufe Säurekapazitäten  $K_{S4,3}$  ausgewählter Messstellen (geglättet).

#### 5.4.1.2 Zeitliche Konzentrationsverläufe in Folge unterschiedlicher Substratdosierung in den Versuchsabschnitten

Nach der ersten Substratzugabe ( $S$ ,  $T_{\text{Tag}} = 16$ ) setzen die biochemischen Reaktionen ein und es erscheint in geringen Konzentrationen das Reaktionsprodukt Sulfidschwefel, zusammen mit überschüssigem Substrat als DOC-Erhöhung (Abb. 5.4-4). Der Austausch von Eisen(II) gegen andere Kationen (hauptsächlich Aluminium) an der Feststoffmatrix, stabilisiert zunächst die noch hohe Eisenkonzentration. Erst nach Absinken der Aluminiumkonzentration sinkt die Eisenkonzentration in Form eines lang gestreckten Konzentrationssprunges.

Auf die erste Substraterhöhung ( $E1$ ,  $T_{\text{Tag}} = 220$ ) folgen eine massive Sulfidschwefelentwicklung und die fast vollständige Aluminiumabnahme. Sulfidschwefel nähert sich einer stationären Konzentration um  $0,9 \text{ mmol/L}$  an. Der DOC bildet zwei Maxima aus. Eisen und Sulfat sinken dabei langsam. Die Effekte werden von der zweiten Substraterhöhung ( $E2$ ,  $T_{\text{Tag}} = 350$ ) überlagert. Die zur Absicherung des Phosphorbedarfes ab

TTag = 327 vorsorglich eingesetzten kontinuierlichen Phosphatzugabe hinterlässt in den Konzentrationsverläufen keine Spuren, weil die befürchtete Mangelsituation noch nicht erreicht wurde.

Ein leichtes Zwischenmaximum von Sulfat, DOC in Verbindung mit Auffälligkeiten anderer Parameter folgte der Reduzierung der Substratdosis (*M*, TTag = 653). Diese Phase wird deshalb auch als Zwischenmaximum *M* bezeichnet. Der Wirkungsver-schlechterung wurde mit einer (dritten) Substratdosiserhöhung (*E3*, TTag = 780) begegnet. Nach dem Ende des Sanierungsbetriebes (P2\*\*, TTag = 949, P3\*, TTag = 925) strömte unbehandeltes Grundwasser nach, womit die Verweilzeiten präzisiert werden konnten (Tab. 5.2-5).

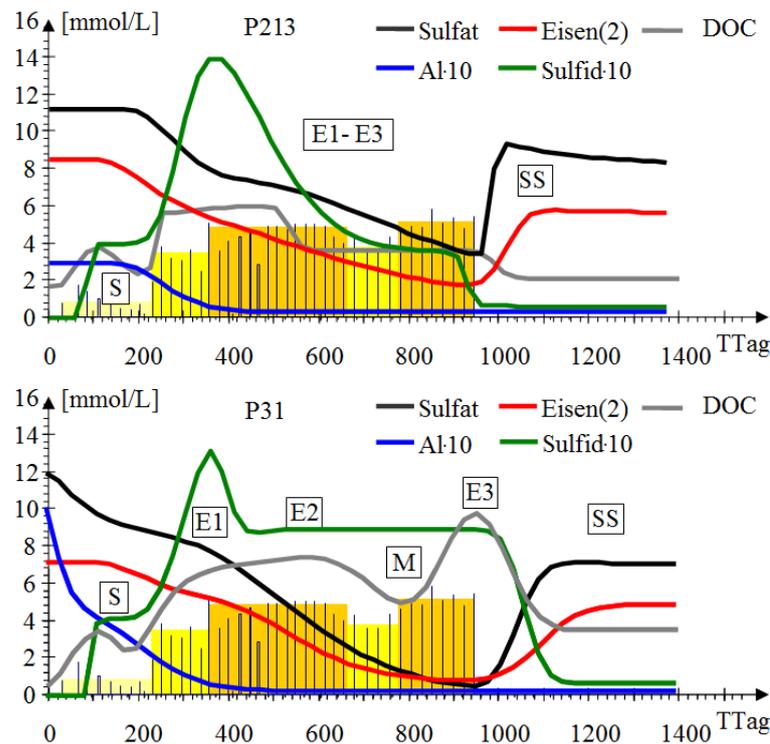


Abb. 5.4-4: Zeitliche Konzentrationsverläufe an den Messstellen P213 und P31 mit unterlegten Substratzugabephases (Tab. 1.3-1). Die molaren Konzentrationen wurden mit den angegebenen Faktoren skaliert. Die kurzperiodischen Konzentrationsschwankungen durch das Betriebsregime wurden durch die Glättung (Pkt. 3.1.4) ausgeglichen.

#### 5.4.1.3 Bilanzierung

Die Konzentrationsänderungen folgen zeitlich verzögert der Substratdosierung und schließen das Mikrowachstum während der Einarbeitung und sämtliche weitere Einflüsse mit ein. Nicht immer lassen sich die Änderungen im Betriebsregime dem zeitlichen Konzentrationsverlauf an den Messstellen zuordnen. Über angepasste Sprungfunktionen können die Konzentrationsverläufe in bis zu sechs Phasen gegliedert werden (Abb. 5.4-5).

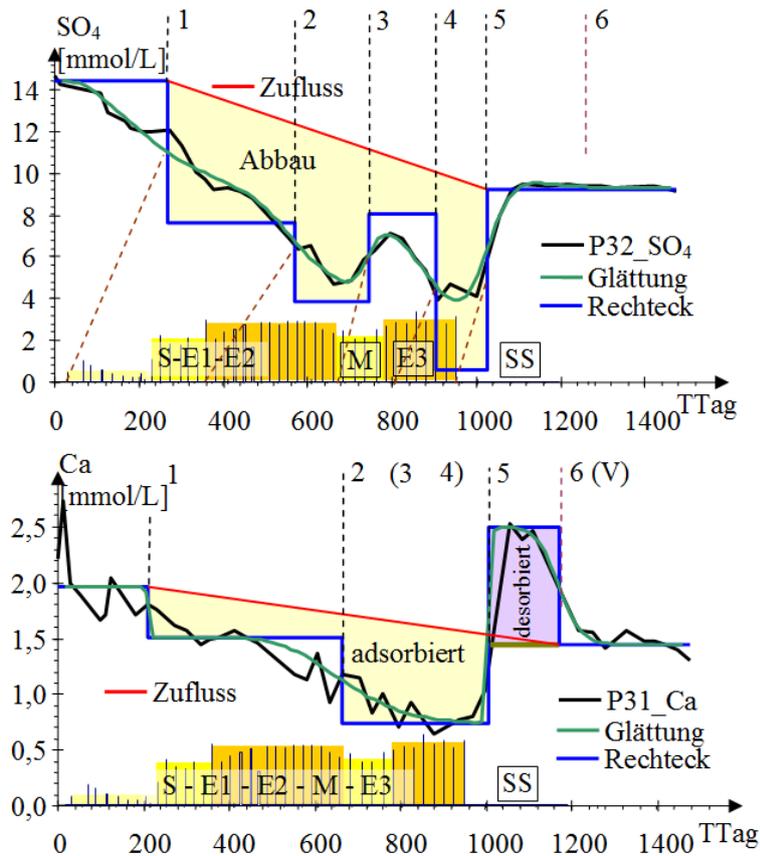


Abb. 5.4-5: Konzentrationsverläufe von Sulfat an der Messstelle P32 mit differenzierter Auswirkung der Substratdosis (oben) und dem hauptsächlich Adsorptionsprozessen unterworfenen Calcium an der Messstelle P31 (unten). Die aufeinander folgenden Konzentrations Sprünge sind als *Rechteckfunktionen* (blau) transformiert dargestellt.

In der Zeit ab  $T_{\text{Tag}} = 0$  erreicht die erste Infiltration (Input) die Messstelle. Die die Einarbeitung charakterisierenden Sprünge überlagern sich als Phasen 1 und 2. Deren Sprungzeiten und Dispersivitäten lassen sich meist nicht interpretieren. Nach dem Ende der Sanierung wird der inzwischen veränderte unbeeinflusste Zustand mit dem Sprung der Phase 5 wiederhergestellt. Sulfat erreicht diesen *nichtreaktiver Tracer* bereits in der Phase 5. Das durch Minderung der Substratdosis ausgelöste Zwischenmaximum wird als Phase 3 bezeichnet, abgelöst von der Phase 4 mit der niedrigsten Sulfatkonzentration (E3).

Kationen und Orthophosphat werden mit Beginn der Eisensulfidfällung an der Bodenmatrix adsorbiert und nach Sanierungsende durch nachströmendes Eisen(II) wieder verdrängt und in Phase 6 desorbiert (Abb. 5.4-5 rechts). Das Zwischenmaximum *M* erscheint dort nicht und damit entfallen dort auch die Phasen 4 und 5. Auf den das Ende der Sanierungsreaktion kennzeichnenden Konzentrationsprung (SS) folgt die Verdrängungsphase, die mit dem Sprung (V) auf das Zustromniveau endet.

## 5.4.2 Stoffumsätze der Zielparameter Eisen und Schwefel

### 5.4.2.1 Längsprofile der Eisenkonzentration

Aus den Eisenkonzentrationsverläufen (u. a. Abb. 5.4-4) lassen sich Längsprofile an vorgegebenen Stichtagen für das Profil P2\*\* konstruieren (Abb. 5.4-6). Dabei schob sich der Bereich niedrigerer Eisenkonzentration durch den Fließweg. Nach Ende des Versuchsbetriebes stellte sich im Grundwasserhauptstrom die Zustromeisenkonzentration wieder ein.

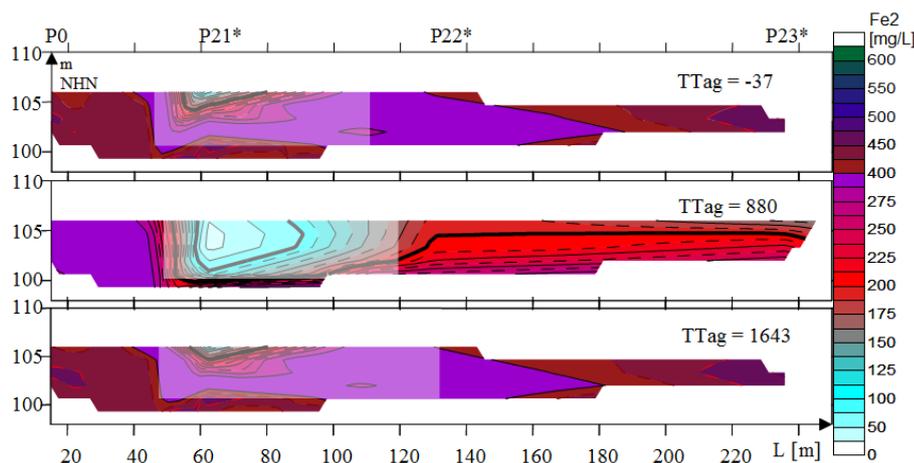


Abb. 5.4-6: Längsprofile P2\*\* der Eisen(II)konzentration vor der Sanierung, vor ihrem Abschluss und nach Wiederherstellung eines unbeeinflussten Zustandes (Pkt. 1.3.3). Die Anomalie P211 und P212 ist hell markiert.

### 5.4.2.2 Konzentrationsverläufe des Sulfat- und Sulfidschwefels

Während die Sulfat- und Eisenkonzentrationen von der Substratdosierung abhängig zeitlich ähnlich verlaufen (Abb. 5.4-4), weicht der Verlauf der Sulfidschwefelkonzentration davon ab (Abb. 5.4-7). Während der Sanierung treten darüber hinaus erhebliche Abweichungen zwischen der Summe aus Sulfid- und Sulfatschwefel im Vergleich zur Gesamtschwefelkonzentration auf (s. Pkt.5.4.2.6).

Sobald leichtabbaubare organische Stoffe verfügbar sind ( $S$ ,  $T_{\text{Tag}} > 16$ ) erreichen die Sulfidschwefelkonzentrationen an den nahe der Dosierung liegenden Messstellen P213 und P31 in steiler Front ein erstes Maximum (Abb. 5.4-7). Unter Beachtung zeitlicher Versetzungen lassen sich die Konzentrationsverläufe im Untergrundreaktor verallgemeinern (Tab. 5.4-2). Nach der Substratzugabe ( $S$ ) mit sofortiger Sulfatreduktion steigt die Sulfidschwefelkonzentration bis zum Einsetzen der Eisensulfidfällung auf ein erstes Maximum. An den Messstellen P221, P222 und P33 wurde dieses Maximum nicht erfasst. Nach Substraterhöhung auf die stöchiometrische Dosis (E1 bis E3) steigen die Sulfidschwefelkonzentrationen vorübergehend bis auf 2 mmol/L (ca. 70 mg/L S, Maximum E), um anschließend auf das zeitlich relativ stabile Niveau (HSP) abzusinken. Noch vor Ende des Sanierungsbetriebes sinken die Konzentrationen an den abstromigen Transsekten P\*2\* und P\*3\* auf ein weiteres Niveau um 0,2 mmol/L ab. Danach verbleibt auch nach Sanierungsende eine Restsulfid-

schwefelkonzentration um  $\text{Sulfid-S}_{\text{Rest}} = 0,03 \text{ mmol/L}$  ( $1 \text{ mg/L S}$ , Pkt. 5.4.2.5). Auf Fließwegen mit größerer Dispersion überlagern sich diese Fronten (Tab. 5.4-3).

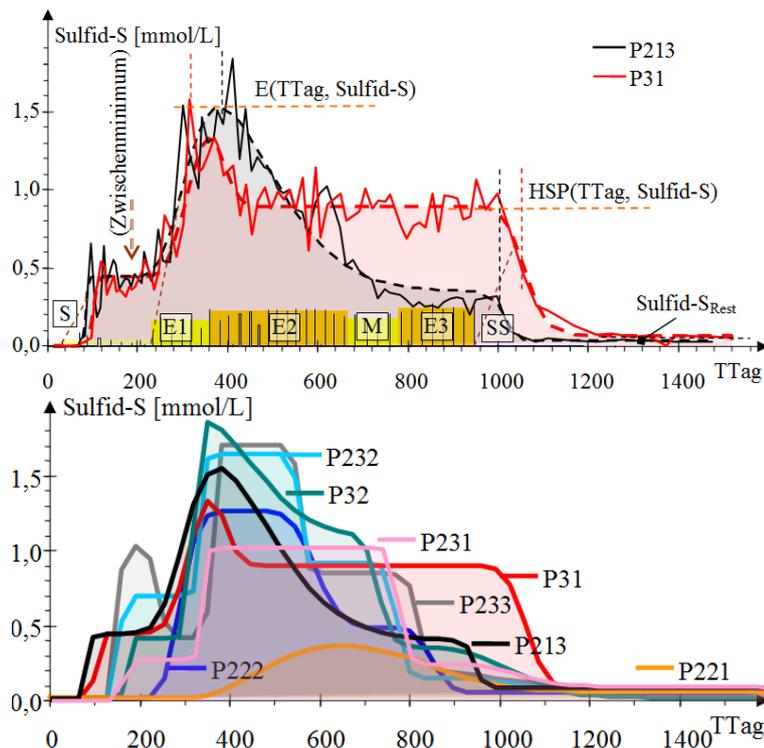


Abb. 5.4-7: Zeitliche Sulfidschwefelverläufe an den Messstellen P213 und P31 mit Kennzeichnung der Fixpunkte Tab. 5.4-2 (oben) und deren Verläufe im Untergrundreaktor als Zusammenstellung (unten).

Tab. 5.4-2: Fixpunkte der geglätteten zeitlichen Sulfidschwefelkonzentrationsverläufe. TTag bezieht sich auf den ermittelten Konzentrationssprung.

Fixpunkt	Definition
S(TTag, Sulfid-S)	Sulfidschwefelbildung ab der ersten Substratzugabe (TTag = 16). Gelegentlich mit Zwischenminimum vor E1 (P223, P23*, P32).
E(TTag, Sulfid-S)	Starker Anstieg als Folge der ersten Substratdosiserhöhung E1 (TTag = 220). Maximum mit anschließender langsamer Konzentrationsabnahme infolge sich einarbeitende Eisensulfidfällung bis auf eine konstante Restkonzentration. Die Verlaufsparemeter lassen sich nicht interpretieren.
HSP(TTag, Sulfid-S)	Sich einstellende Plateaukonzentration mit Abbruch infolge des Sanierungsendes SS (SS: TTag = 949 bzw. 925).
Rest(Sulfid-S)	langsam abklingende Restkonzentration (s. Pkt. 5.4.2.5)

An den einzelnen Messstellen stellten sich Plateaukonzentrationen (HSP) unterschiedlicher Höhe ein (Abb. 5.4-7 unten, Tab. 5.4-3):

Sulfid- $S_{\text{HSP}}$  um **0,9 mmol/L** entsprechend P31 (**braun**) und

Sulfid- $S_{\text{HSP}}$  um **0,4 mmol/L** entsprechend P213 (**grün**).

Diese unterschiedlichen Niveaus lassen sich nicht durch pH-Differenzen zwischen den Messstellen erklären.

Tab. 5.4-3: Fixpunkte der Sulfidkonzentrationsverläufe (Tab. 5.4-2) und die kumulierte Frachten  $n_{\text{Spez}}$  des Sulfidschwefels und der Sulfatreduktion  $\Delta\text{SO}_4$ . Für die Berechnung der kumulierten Sulfidfrachten der Messstellen P223 und P233 wurde  $v_A = 1 \text{ m/d}$  vorgegeben. (Farbmarkierung von HSP s. Text.)

P***	S		E			HSP		Rest	$n_{\text{Spez}}$		
	TTag	Sulfid-S	von	max	bis	Sulfid-S	Sulfid-S	bis	Sulfid-S	Sulfid-S	$\Delta\text{SO}_4$
		mmol/L	TTag			mmol/L	mmol/L	TTag	mmol/L	mol/m <sup>2</sup>	
P213	85	0,45	305	408	510	1,75	0,35	1015	0,000	318	-1665
P221	-	-	475	670	865	0,36	0,04	0	0,000	115	-3504
P222	-	-	290	440	590	1,25	0,47	0	0,000	494	-2062
P223	105	0,01	335	520	705	0,21	0,10	1040	0,009	106	-106
P231	160	0,27	335	553	770	1,02	0,24	1040	0,096	680	-5276
P232	155	0,68	335	443	550	1,63	0,87	770	0,017	1063	-5680
P233	150	0,62	365	460	555	1,70	0,84	825	0,017	735	-2838
P31	100	0,44	310	350	390	1,53	0,89	1060	0,067	212	-1343
P32	170	0,41	320	393	465	1,95	0,35	1035	0,015	663	-4140
P33	-	-	380	588	795	0,74	0,03	795	0,035	363	-3100

Aus der Differenz von kumuliertem Sulfatabbau und kumulierter Sulfidschwefelfracht folgt der Nettoabbau des gelösten Schwefels im Untergrund. Zusammen mit dem Eisenabbau folgt daraus die Stöchiometrie des Fällproduktes  $\text{FeS}_x$  (Tab. 5.4-4 und Abb. 5.4-8). Insgesamt wurde mehr Schwefel als Eisen im Untergrund fixiert. Dabei bleibt offen, ob dieser Überschuss als elementarer Schwefel oder in einer anderen Eisensulfidmodifikation, z. B. als Greigite ( $x = 4/3$ ) vorliegt. Die Bildung von Pyrit ( $x = 2$ ) ist innerhalb der dafür kurzen Reaktionszeit noch untergeordnet. Die Abnahme der Sulfidkonzentrationen auf dem Fließweg lassen sich sowohl mit weiterer Fällung als auch mit Verdünnung durch Fremdwasser erklären. Die Sulfidfrachten geben dazu kein eindeutiges Bild.

Tab. 5.4-4: Bilanzierung von Schwefel- und Eisen(II)abbau ( $n_{\text{Spez}}$ ) mit der mittleren Stöchiometrie  $x$  des Fällproduktes  $\text{FeS}_x$ . (Grafisch s. Abb. 5.4-8.)

P***	$n_{\text{Spez}}$ (Schwefel)			$n_{\text{Spez}}(\text{Fe})$	$x(\text{FeS}_x)$
	Sulfd	$\Delta\text{SO}_4$	Netto		
	mol/m <sup>2</sup>			mol/m <sup>2</sup>	1
P213	318	-1665	-1347	-1729	0,78
P221	115	-3504	-3389	-1972	1,72
P222	494	-2062	-1568	-1482	1,06
P223	106	-106	0	0	-
P231	680	-5276	-4595	-2178	2,11
P232	1063	-5680	-4617	-2728	1,69
P233	735	-2838	-2102	-1406	1,49
P31	212	-1343	-1131	-797	1,42
P32	663	-4140	-3476	-2284	1,52
P33	363	-3100	-2737	-2123	1,29

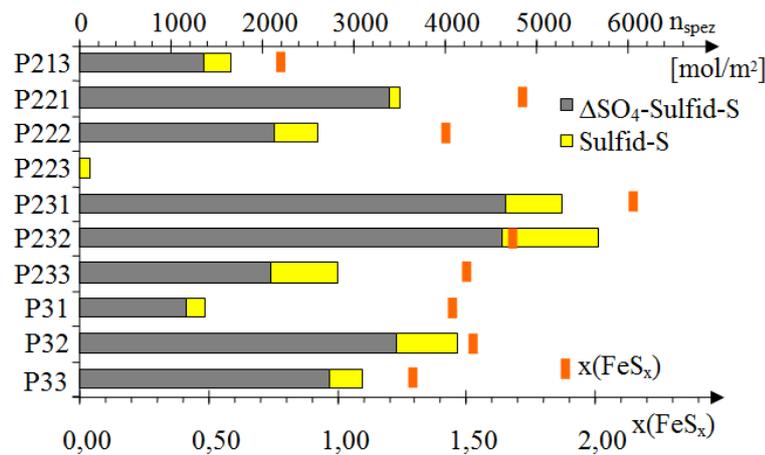


Abb. 5.4-8: Bilanzierung der entfernten Schwefelfrachten  $n_{\text{spez}}(\Delta\text{SO}_4)$  als fixierter und als mobiler Sulfidschwefel  $n_{\text{spez}}(\text{Sulfd})$ . Die orangen Balken kennzeichnen die Eisensulfidstöchiometrien  $x(\text{FeS}_x)$  auf der unteren Achse (nach Tab. 5.4-4).

#### 5.4.2.3 Sättigung mit amorphem Eisensulfid $\text{FeS}(\text{ppt})$

Der durch die Reduktion von Sulfat gebildete Sulfidschwefel soll nach Sanierungskonzept mit dem gelösten Eisen(II) als Eisensulfid ausfallen. Während der intensiven Sulfatreduktion in den Phasen E1 bis E3 stellt sich dagegen eine stabile Übersättigung von amorphem Eisensulfid  $\text{FeS}(\text{ppt})$  ein (Abb. 5.4-9). Die Übersättigungen steigen an den Messstellen P213 und P31 in den Bereich von Eisensulfidnanopartikeln Gl.(2.3-25). Mit zunehmendem Fließweg nimmt die Übersättigung ab und geht in der Transsekte P\*3\* in Untersättigung über.

Die Eisensulfidfällung läuft verzögert unter Bildung im Porenengel eingebetteter leichter löslicher Modifikationen (Nanopartikel) und unter reaktionskontrollierter Übersättigung ab. Elementarer Schwefel (Sulfur) ist nach PHREEQC-Berechnungen stark übersättigt. Es wurden aber keine Hinweise auf Schwefelfällungen gefunden.

Unter Berücksichtigung der Sättigungsstatistik (Tab. 5.3-4) und der während der Sanierungsreaktion aufgetretenen stabilen Übersättigungen wird für die Fließstreckenmodellierung  $SI_{\text{FeS}(\text{ppt})} = 0,3$  als Randbedingung festgelegt (Pkt. 6.4). In der Fällungskinetik Gl.(2.3-32) entfällt der erste sulfurabhängige Term.

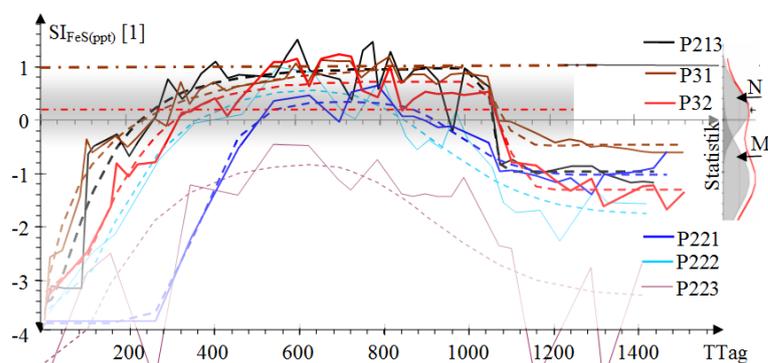


Abb. 5.4-9: Zeitliche Verläufe und deren Glättungen (gestrichelt) der Sättigungsindices von amorphem Eisensulfid  $SI_{FeS(pp)}$ . Die Häufigkeitsverteilung bezüglich der SI-Achse (Pkt. 5.3.1.4) ist rechts vertikal gekippt mit den Gleichgewichtslagen der Nanopartikel (N) und des Mackinawit (M) angedeutet.

#### 5.4.2.4 Experimentelle Überprüfung von Eisenmineralübersättigungen

Die Stabilität temporärer Eisenmineralübersättigungen wurde mittels modifiziertem Marmorlöseversuch nach Pkt. 3.2.3 mit Proben vom 04.04.2017 (TTag=866) für die Messstellen P213, P31 und P32 überprüft. Bereits über die Druckentlastung bei den Probenahmen fiel durch die geringfügige Ausgasung von  $CO_2$  ein leichter Schleier von schwarzem Eisensulfid aus. Innerhalb der darauf folgenden ca. 12-stündigen Rührphase mit Marmorpulver stellte sich die Calcitsättigung noch nicht ein. Die Sättigung mit Calcit wurde für die eingesetzten Proben und die mit Marmorpulver gerührten (Mix) Proben (MixGl.) berechnet. Für die Berechnungen wurden Na, K, Ca, Mg, Mn,  $SO_4$  und Cl der vorangegangenen kaum veränderten Beprobung verwendet. Die Sideritsättigung wurde mit  $SI_{Siderite} = 0,2$  vorgegeben (Tab. 5.4-5).

Die rechnerische Calcitsättigung stellte sich bei den Proben um  $pH = 6,2 \dots 6,6$  ein (Pkt. 6.1.2). Dazu müssen um  $7,5 \text{ mmol/L}$  Calcit gelöst werden. Die Probe P213 löste im Versuch nur wenig, während P31 und P32 knapp zwei Drittel des bis zur Sättigung erforderlichen Calcits lösten. Die Lösung von Calcit bewirkte die Ausfällung von Siderit bei einer gleichzeitig starken Übersättigung. Während der Reaktion mit Marmorpulver wurde neben Siderit Eisensulfid (FeS) um  $0,2$  bis  $0,7 \text{ mmol/L}$  gefällt. Die verbliebene Sättigung ließ sich nicht berechnen. Ausgerechnet lagen an diesem Probenahmetag keine großen Eisensulfidübersättigungen vor. Im Ergebnis erscheint eine verzögerte Sideritfällung, die sich als Übersättigung manifestiert. Eine verzögerte Eisensulfidfällung bei pH-Erhöhung ließ sich mit dem praktizierten Versuchsablauf nicht erkennen. Der Versuch wurde nicht wiederholt.

Tab. 5.4-5: Ergebnisse des Marmorlöseversuches mit Proben vom 04.04.2017 (TTag = 866) und deren Modellierung mit PHREEQC2 (Rechenwerte *Gl. kursiv*).

Parameter		P213				P31				P32			
		Probe	<i>Gl.</i>	Mix	<i>MixGl</i>	Probe	<i>Gl.</i>	Mix	<i>MixGl</i>	Probe	<i>Gl.</i>	Mix	<i>MixGl</i>
SI <sub>Calcit</sub>	1	-2,92	0,00	-0,74	0,00	-2,81	0,00	-0,24	0,00	-3,59	0,00	-0,09	0,00
ΔCaCO <sub>3</sub>	mmol/L		7,5		5,7		7,5		1,5		7,4		2,6
ΔAlk	mmol/L		9,7		7,2		13,6		2,7		8,5		1,0
pH	1	5,28	6,49	5,88	6,16	5,28	6,32	6,18	6,29	4,98	6,59	6,57	6,54
Alk	mmol/L	1,33	11,0	11,2	21,3	2,2	15,8	13,5	20,9	0,6	9,1	10,4	11,3
Ca	mmol/L	1,7	9,2	7,0	12,6	0,9	8,4	7,4	8,8	2,2	9,6	7,6	10,2
Fe(2)	mmol/L	2,70	0,10	2,19	0,13	0,81	0,11	0,21	0,12	3,17	0,09	3,17	0,09
SO <sub>4</sub>	mmol/L	4,7				1,5				6,8			
Sulfid-S	mmol/L	0,25	0,023	0	0	0,73	0,04	0,04	0,04	0,213	0,02	0	0
DIC	mmol/L	14,1	19,2	42,7	46,3	25,6	33,1	33,9	35,3	10,0	14,5	16,0	15,5
SI <sub>Siderite</sub>	1	-0,37	0,20	1,01	0,20	-0,80	0,20	0,33	0,20	-1,04	0,20	1,80	0,20
ΔSiderite	mmol/L		2,37		2,05		0,00		0,09		2,88		3,08
SI <sub>FeS(ppt)</sub>	1	-0,03	0,00	< -5	< -5	0,24	0,00	-0,06	0,00	-0,45	0,00	< -5	< -5
ΔFeS(ppt)	mmol/L		0,23		0,00		0,70		0,00		0,20		0,00

#### 5.4.2.5 Restsulfidkonzentration nach Sanierungsende

Bis zum Ende des Nachsorgemonitorings verblieben eine erhöhte Sulfidschwefelkonzentration (Tab. 5.4-3) bei noch erhöhtem pH-Wert (Tab. 5.4-1). Es ist als Arbeitshypothese zu prüfen, wie viel Fällungsprodukte ein geringfügig niedrigerer pH-Wert im Zustrom aus dem Untergrundreaktor zu lösen vermag. Die bei deren Rücklösung freigesetzten Eisenspuren von maximal 0,1 mmol/L (5,6 mg/L Fe mit 3,2 mg/L Sulfid-S) lassen sich bei mehr als 300 mg/L Fe nicht nachweisen. Auf dem Fließweg durch den Untergrundreaktor wird die Sulfidschwefelkonzentration durch Phasengleichgewichte mit den dort fixierten Fällungsprodukten begrenzt. Dazu wurden die Sättigungen mit Eisensulfid, Greigite und elementarem Schwefel im Untergrundreaktor nach TTag > 1000 bis 1550 (März/2019) statistisch ausgewertet (Abb. 5.4-10, Tab. 5.4-6). Elementarer Schwefel (Sulfur) fällt auch bei hoher Übersättigung nicht aus. Auch ist die Greigitbildung gehemmt. Das nachströmende Grundwasser ist überwiegend stark untersättigt bezüglich amorphem Eisensulfid FeS(ppt). Diese Minerale prägen also über ihre Phasengleichgewichte nicht die Grundwasserbeschaffenheit (*unplausibel*). Das Häufigkeitsmaximum um  $SI_{FeS(ppt)} = -0,09$  lässt sich dem Phasengleichgewicht mit Mackinawit zuordnen (Tab. 5.4-6).

Parallel zur hohen Schwefel- und Greigitübersättigung läuft die Alterung der Fällungsprodukte mit der Bildung schwererlöslicher Minerale bis hin zum Pyrit ab. Langfristig werden bei dem auf Zustromniveau absinkenden pH-Wert immer weniger der Sulfidphasen mobilisiert. Während des Beobachtungszeitraumes alterten die sulfidischen Fällprodukte in Richtung Mackinawit. Eine die Porenwasserbeschaffenheit prägende Weiterreaktion zu Greigite oder Pyrit lässt sich noch nicht erkennen.

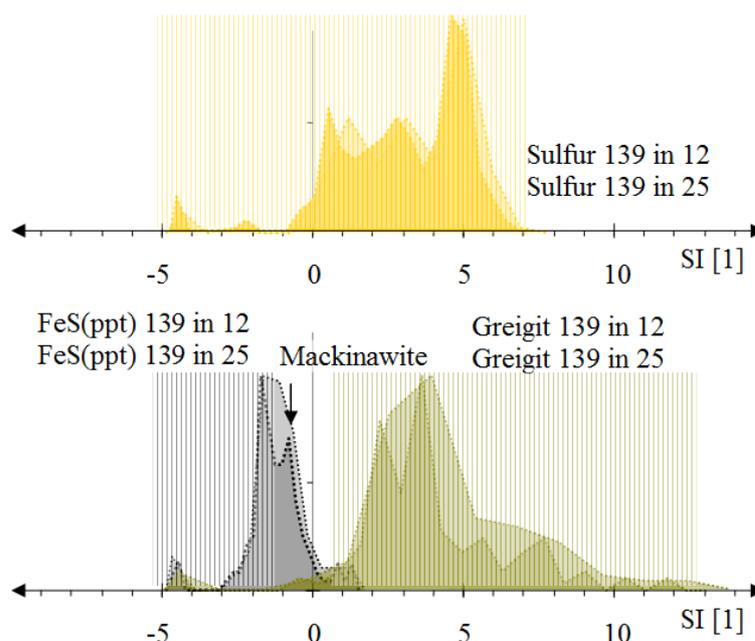


Abb. 5.4-10: Häufigkeitsverteilungen im Untergrundreaktor nach Sanierungsende von elementarem Schwefel *Sulfur* (oben) und den Eisensulfiden FeS(ppt) und Greigit. (Unplausible Sättigungsindizes *vergittert*.)

Tab. 5.4-6: Häufigkeitsmaxima der Sättigungsindizes von Sulfidmineralen und Schwefel im Untergrundreaktor nach TTag > 1000. Die nichtrelevanten Maxima (*nonsense*) sind grau.

Mineral	$x(\text{FeS}_x)$	SI <sub>1</sub>	$\sigma_1$	SI <sub>2</sub>	$\sigma_2$	SI <sub>3</sub>	$\sigma_3$
FeS(ppt)	1	-1,62	$\pm 0,12$	-0,82	$\pm 0,14$		
<i>Mackinawite</i>	1	-0,89		<b>-0,09</b>	<b><math>\pm 0,14</math></b>		
Greigit	4/3	2,16	$\pm 0,12$	3,52	$\pm 0,14$	6,20	$\pm 0,52$
Sulfur	-	0,68	$\pm 0,19$	2,72	$\pm 0,31$	4,80	$\pm 0,13$

#### 5.4.2.6 Bewertung der Schwefelbilanzdifferenzen $\Delta S$

Die gemessene Gesamtschwefelkonzentration setzt sich aus Sulfat- und Sulfidschwefel, sowie organisch gebundenem Schwefel und weiteren anorganischen Species, wie Thiosulfat zusammen. Im unbeeinflussten Grundwasser streute die Schwefelbilanzdifferenz  $\Delta S$  systematischen um 15 bis 25 mg/L S (ca. 0,6 mmol/L, Abb. 5.4-12). Diese Bilanzdifferenzen bis zu  $\pm 20\%$  folgen aus den Analysenfehlern, deren absolute Werte sich bei der Differenzbildung addieren, zuzüglich einer möglichen systematischen Komponente.

Nach dem Einsetzen der Sulfatreduktion stieg die gemessene Schwefelbilanzdifferenz vorübergehend bis über die Sulfatkonzentration im Zustrom (Abb. 5.4-11). Diese erhebliche Differenz während der Einarbeitung klang während des weiteren Verlaufes wieder bis in den markierten Fehlerbereich ab. Die zeitlichen Konzentrationsverläufe ähneln denen der Sulfidschwefelkonzentration (Abb. 5.4-7).

In der Häufigkeitsverteilung der Schwefelbilanzdifferenzen des Untergrundreaktors (Abb. 5.4-12 unten) findet sich die Verteilung des Zustroms wieder (F1), zuzüglich der Differenzen (F2, F3). Die berechneten kumulierten Schwefelbilanzdifferenzen sind nicht real und werden verworfen.

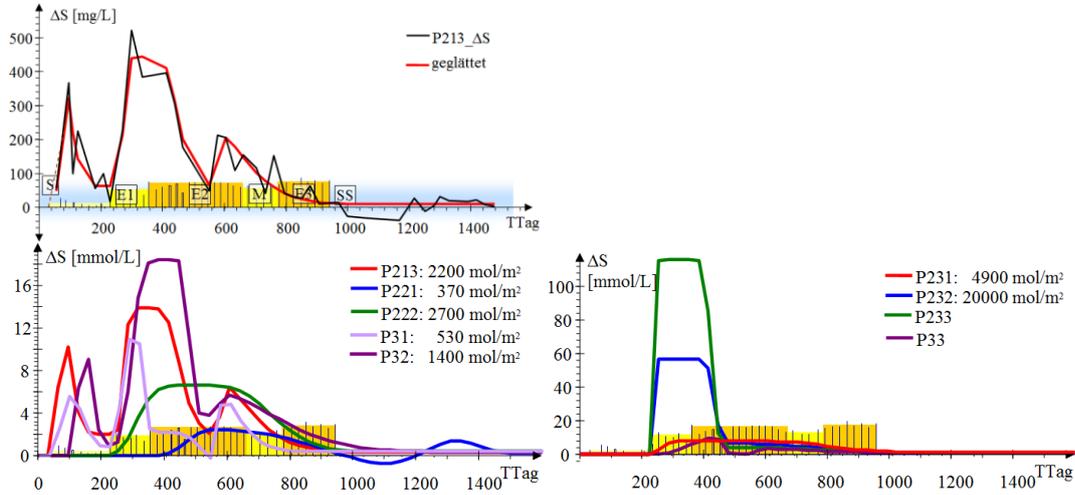


Abb. 5.4-11: Zeitlicher Verlauf der Schwefelbilanzdifferenz  $\Delta S$ [mg/L S] an der Messstelle P213 (oben). Der statistische Fehlerbereich des Zustromes (Abb. 5.4-12 oben) ist blau unterlegt. Geglättete zeitliche Verläufe der Schwefelbilanzdifferenzen  $\Delta S$ [mmol/L] an den Messstellen im Untergrundreaktor mit Angabe der kumulierten Frachten.

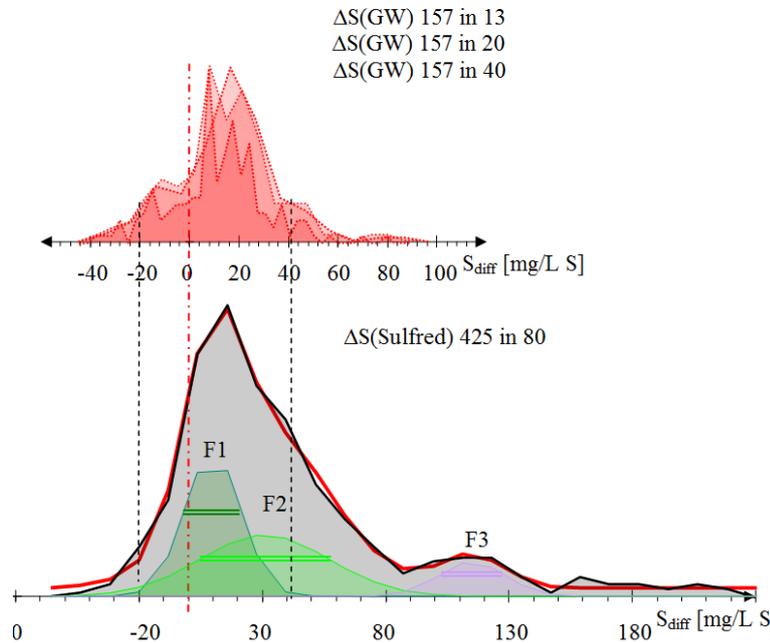


Abb. 5.4-12: Häufigkeitsverteilungen des Differenzschwefels  $\Delta S$  [mg/L S]: Grundwasserzustrom (GW) mit unterschiedlichen Klasseneinteilungen (oben) und angepasste Gaußverteilungen des Untergrundreaktors (Sulfred, unten). Die daraus separierten Gaußverteilungen sind als F1, F2 und F3 nichtmaßstäblich mit ihren Standardabweichungen als gleichfarbige Doppellinie eingetragen.

Als Ursache für die systematischen positiven Schwefelbilanzdifferenzen kommen in Betracht:

- Systematische Analysenstörungen. Das angewandte Analysenverfahren konnten allerdings nicht überprüft werden.
- Erhöhung der Gesamtschwefelkonzentration durch Schwefelmetabolite und/oder
- vorübergehende Mobilisierung von Schwefelspecies aus der Feststoffmatrix während des Sulfatreduktionsprozesses (u. a. als Thiosulfate, Organoschwefel).

An Eisen sulfidisch gebundener Schwefel liegt in der Feststoffmatrix ausreichend vor (s. Erkundung Pkt. 4.3.3). Die Mobilisierung von an der Feststoffmatrix gebundenem Schwefel durch die mikrobiologische Sulfatreduktion ist bisher nicht bekannt. Die hohe Gesamtschwefelkonzentration scheint ein vorübergehendes Phänomen im Zuge der Etablierung der Sanierungsprozesse zu sein, der die Gesamtwirkung des Verfahrens aber nicht nachteilig beeinträchtigt. Eine Differenzierte Analytik von Schwefelspecies war nicht vorgesehen und ist in Folgemaßnahmen dringend zu empfehlen.

### **5.4.3 Zeitliche Verläufe von Kat- und Anionen auf der Fließstrecke im Untergrundreaktor**

#### **5.4.3.1 Adsorptive Wechselwirkung von Kationen mit der Feststoffmatrix**

Das aus der Porenlösung durch Sulfidfällung entfernte Eisen wird anfangs durch Desorption von an der Feststoffmatrix gebundenem Eisen nachgeliefert, was die Konzentrationsabnahme des Eisens in der Porenlösung gegenüber der des Sulfates zeitlich verzögert. Die freigewordenen Adsorptionsplätze werden durch andere Kationen, wie Aluminium, Mangan und Härtebildner besetzt, deren Konzentrationen in der Porenlösung anstelle des Eisens abnehmen. Diese Prozesse laufen im Gleichgewicht mit der adsorbierten Phase am Porengel der Feststoffmatrix ab (Pkt. 2.4). Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn nach Einstellung der Sulfatreduktionsprozesse wieder Porenlösung mit hoher Eisenkonzentration in den Untergrundreaktor eintritt und das Eisen adsorbierte Kationen von ihren Plätzen (sites) verdrängt. Dabei können deren Konzentrationen vorübergehend als Verdrängungsfront über deren Zustromkonzentrationen steigen (Abb. 5.4-13, links). Auf Grund der unterschiedlichen Affinitäten zur Oberflächenphase verhalten sich die Kationenkonzentrationen bezüglich der Eisen(II)-konzentration hysteres (Abb. 5.4-13 rechts). Diese, auch aus der Chromatografie bekannten Effekte, werden in Pkt. 6.3 zur Kalibration des Fließstreckenmodells eingesetzt.

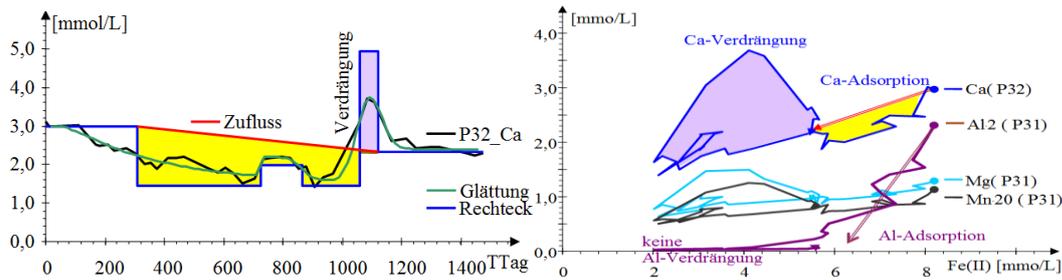


Abb. 5.4-13: Konzentrationsverlauf von Calcium an der Messstelle P32, geglättet, rechtecktransformiert und als Bilanz (links) die Zusammenhänge zwischen Kationen- und Eisen(II)konzentrationen (rechts). Für Calcium ist der hysteresse Verlauf in Adsorption (gelb) und Desorption/Verdrängung (violett) in separierten Flächen hervorgehoben, wobei deren Flächeninhalt im Gegensatz zur linken Darstellung keinen stofflichen Bezug hat.

#### 5.4.3.2 Zeitliche Konzentrationsverläufe Aluminium und Kieselsäure und deren Bilanzierung

Die verzögerte Abnahme der Eisen(II)konzentration gegenüber dem Sulfat wird durch quantitativen Austausch von an der Feststoffmatrix adsorbiertem Eisen gegen gelöstes Aluminium (Pkt. 5.4.1.2) erklärt. Das anfangs gegen Eisen ausgetauschte Aluminium wurde jedoch nach dem Sanierungsende nicht vom nachströmenden Eisen mobilisiert (Abb. 5.4-14). Auch nach Sanierungsende blieb Aluminium weit unter der zurückgegangenen Zustromkonzentration (Tab. 5.3-5). Auch fehlt das charakteristische Verdrängungsmaximum. Deshalb haben die Bilanzierungen nach Pkt. 3.1.3 und Pkt. 3.1.4.3 unter den einschränkenden Annahmen nur begrenzte Aussagekraft.

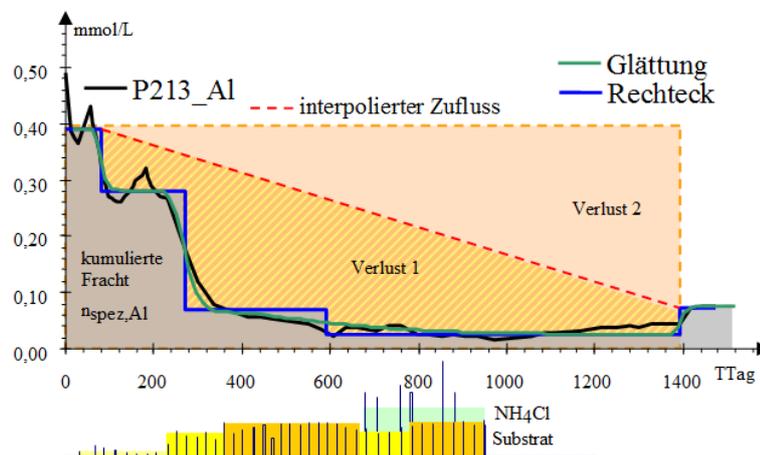


Abb. 5.4-14: Bilanzierung der Aluminiumkonzentration an der Messstelle P213 in zwei Varianten. Die Fläche unter der transformierten Rechteckfunktion gibt die kumulierte Aluminiumfracht an. Bilanzierung der Aluminiumentnahme für eine abgenommene Zustromkonzentration (Verlust 1) und konstanter Zustromkonzentration (Verlust 2). Das Betriebsregime ist darunter nichtmaßstäblich skizziert.

Die Zustromkieselsäurekonzentration  $\text{SiO}_2$  veränderte sich während des Sanierungsversuches nur wenig und schwankte statistisch um die Sättigung von amorphem  $\text{SiO}_2(\text{a})$  (Tab. 5.3-4). Nur an der Messstelle P213 deutet sich ein Verlust von Kieselsäure

während der Sanierung mit einem anschließenden Verdrängungsmaximum (Abb. 5.4-15) an.

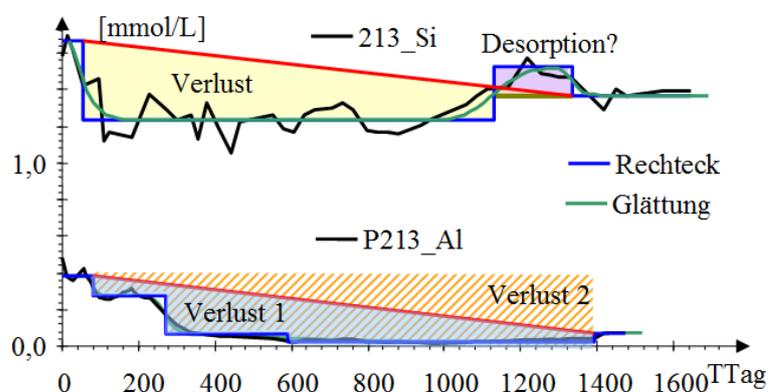


Abb. 5.4-15: Vergleich der Bilanzierungen von Si (Kieselsäure) und Aluminium an der Messstelle P213 mit Angabe der bilanzierten Verluste als Fläche.

Tab. 5.4-7: Spannbreite der kumulierten Aluminium- und Kieselsäure-Verluste an den ausgewerteten Messstellen mit dem zugehörigen Bereich der Al/Si-Stöchiometrie zum Vergleich mit Tab. 3.3-3. (unplausible Werte rot)

P***	Aluminium		Kieselsäure	Al(Verlust*)/Si	
	Verlust 1	Verlust 2	Verlust	Verlust 1	Verlust 2
	mol/m <sup>2</sup>		mol/m <sup>2</sup>	1	1
P213	105	240	155	0,68	1,55
P221	116	266	682	0,17	0,39
P31	90	165	100	0,90	1,65
P32	547	1075	299	1,83	3,59
P33	343	861	-	-	-

Die für die Messstellen P221 und P32 ermittelten Verluste sind unplausibel (Tab. 5.4-7). An den übrigen Messstellen im Untergrundreaktor lassen sich keine Zusammenhänge mit der Sanierung erkennen.

Nach dem Einsetzen der Sulfatreduktion traten hohe Aluminium- und Silizium-übersättigungen als Basaluminit bzw. Illit auf (Abb. 5.4-16), während Jurbanit leicht übersättigt und SiO<sub>2</sub>(a) gesättigt blieben (Pkt. 5.3.1.5, Tab. 5.3-4). Die hohen Übersättigungen von Basaluminit und Illit bleiben in der Transsekte P\*1\* stabil und nähern sich auf dem Fließweg zur Transsekte P\*2\* dem statistisch ermittelten Sättigungsbereich. Aluminium kann deshalb über Tonmineral- oder Alumosulfatbildungen im Porenengel fixiert worden sein, wahrscheinlich katalysiert über die adsorbierte Aluminiumphase. An der nicht im Untergrundreaktor liegenden Messstelle P11 wurde dagegen ein flaches Verdrängungsmaximum von Aluminium beobachtet (Pkt. 5.4.4.2, Abb. 5.4-28). Dieser Aluminiumverlust wird in Pkt. 6.4.3.4 vereinfacht durch die Fällung von hochübersättigtem Basaluminit formuliert.

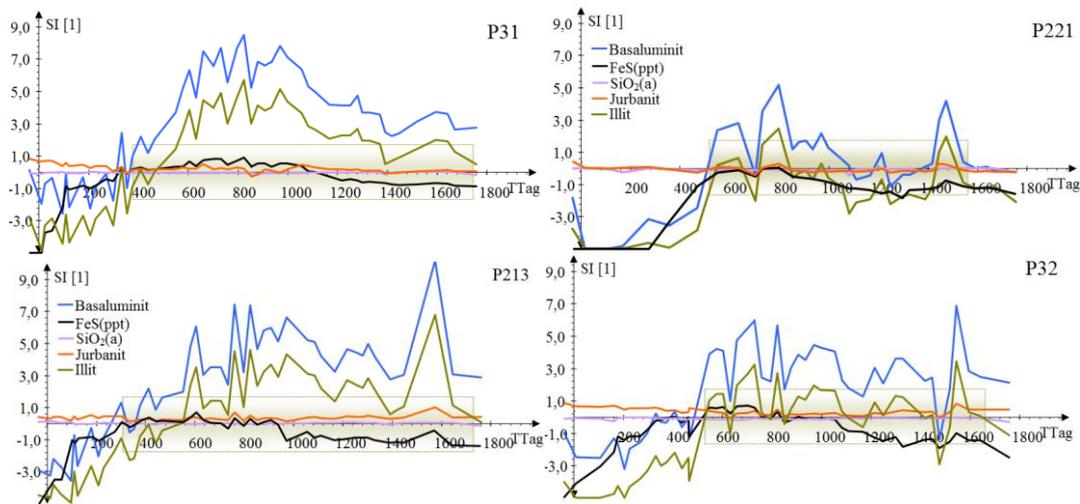


Abb. 5.4-16: Zeitliche Verläufe der Mineralsättigungen von Basaluminit, amorphem Eisensulfid und Siliziumdioxide sowie von Jurbanit und Illit im Untergrundreaktor der Messstellen P213, P31, P221 und P32. Der statistisch ermittelte Streubereich ( $\pm \sigma$ ) für die Illitsättigung (Tab. 5.3-4) wird mit den gelbgrünen Balken im Hintergrund markiert.

#### 5.4.3.3 Zeitliche Konzentrationsverläufe der Wasserstoff-Kationen

Über die geglätteten zeitlichen Verläufe der Säurekapazitäten  $K_{S4,3}$  (Abb. 5.4-3) lassen sich auch die *Wasserstoffkationen*  $-\Delta C_{H^+}$  nach Gl.(2.4-24) verfolgen und bilanzieren (Abb. 5.4-17). Mit dem Einsetzen der Sulfatreduktion wird Alkalität gebildet. Dieser Prozess bricht mit dem Sanierungsende ab. Anschließend bestimmt die Wechselwirkung der Wasserstoffionen mit der Feststoffmatrix wieder die Säurekapazität. Die Zustrombeschaffenheit erreicht retardiert die nachfolgenden Messstellen. Dabei wird ein schwach gepuffertes Niveau angestrebt.

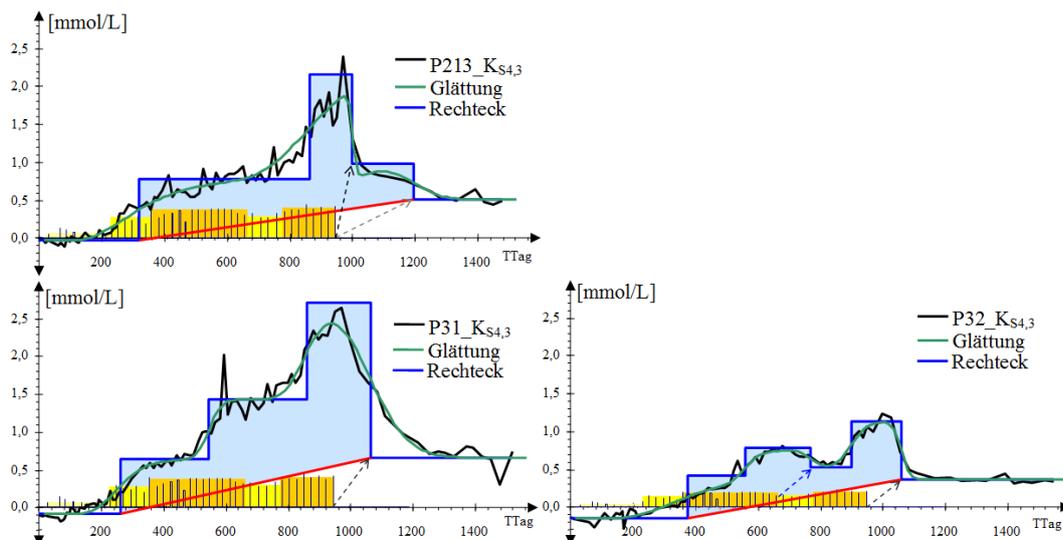


Abb. 5.4-17: Säurekapazitätsverläufe  $K_{S4,3}$  und -bilanzen (s. Tab. 5.6-3) für die Messstellen P213, P31 und P32.

#### 5.4.3.4 Zeitliche Konzentrationsverläufe des Ammoniumstickstoffs

Ammonium wird als Nährstoff von den Sulfatreduzierern benötigt, verhält sich aber auch wie ein an der Feststoffmatrix adsorbierbares Kation (Abb. 5.4-18). Die starke Abnahme der Ammoniumkonzentration während der Einarbeitung der Sulfatreduktion beruht mehr auf dem Austausch gegen Eisen(II)ionen als auf Biomassewachstum. Das belegt auch die Verdrängung (Desorption) durch Eisen(II) im unbehandelten Grundwasser nach Sanierungsende. Die vorbeugende Ergänzung der Ammoniumstickstoffkonzentration durch Ammoniumchloridzugabe ab TTag = 677 ( $5,8 \text{ mol/m}^2$ , Tab. 5.1-2) wirkte sich nicht auf die Sulfatumsätze aus und führte auch zu keinem signifikanten Ammoniumsignal an den Messstellen. Die vorübergehende Substratdosisminderung erscheint dafür an der Messstelle P213 als Zwischenmaximum *M* und korreliert nicht mit dem Beginn der Stickstoffdosierung. Dieser differenzierte Konzentrationsverlauf erschien nicht an allen Messstellen (Abb. 5.4-19 links). Dort lässt sich weder das Zwischenmaximum (*M*) noch die Verdrängung erkennen (Abb. 5.4-19 rechts, Bilanzen Tab. 5.6-5).

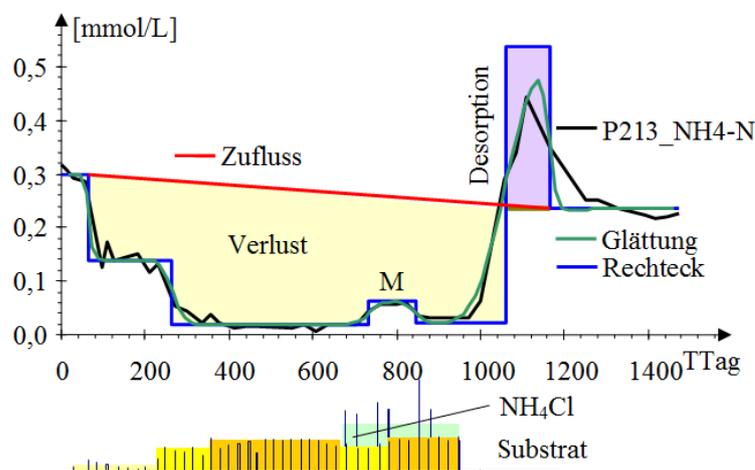


Abb. 5.4-18: Zeitlicher Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration, geglättet und rechtecktransformiert an der Messstelle P213 mit der nichtmaßstäblichen Kennzeichnung von Substrat- und Ammoniumchloriddosierung. Der Verlust (gelb) und die Verdrängung (violett) sind farblich gekennzeichnet.

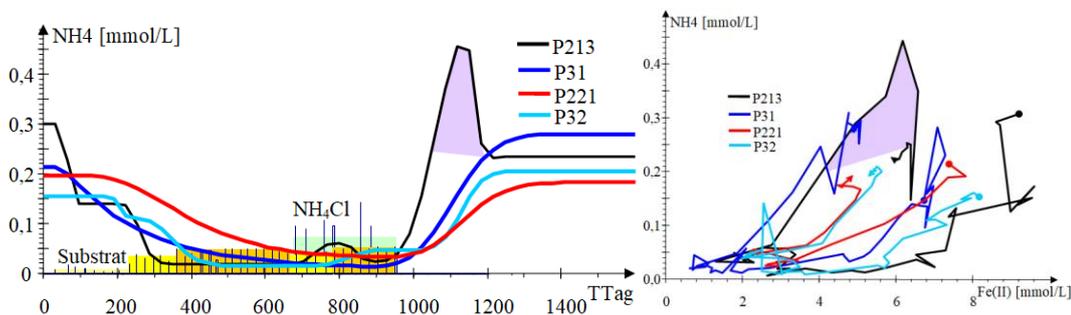


Abb. 5.4-19: Ammoniumkonzentrationsverläufe an den Messstellen P31, P221 und P32 (links), sowie deren hystereseer Verlauf bezüglich der Eisen(II)konzentration. Die Desorptionsphase an der Messstelle P213 ist violett unterlegt.

5.4.3.5 Phosphor P (O-PO<sub>4</sub>)

Phosphor wurde zunächst nur mit der ersten Infiltration zugegeben und dann erst ab TTag = 327 (kurz vor E2, Tab. 5.1-1) weitgehend kontinuierlich. Die Gesamtzugabe betrug ca. 0,9 mol/m<sup>2</sup> (Tab. 5.1-2). Die hohe Anfangszugabe erscheint verzögert als unterschiedlich verlaufendes, mit dem Fließweg sich abflachendes Maximum. An den P\*2\* und P3\* wurde dieses Maximum mit den dortig längeren Beprobungsabständen nur unvollständig erfasst. Die spätere kontinuierliche Phosphorzugabe stellte sich nachträglich als überflüssig heraus, weil befürchtete Mangelerscheinungen nicht erschienen und der überschüssige Phosphor über eine leichte Konzentrationserhöhung abfloss.

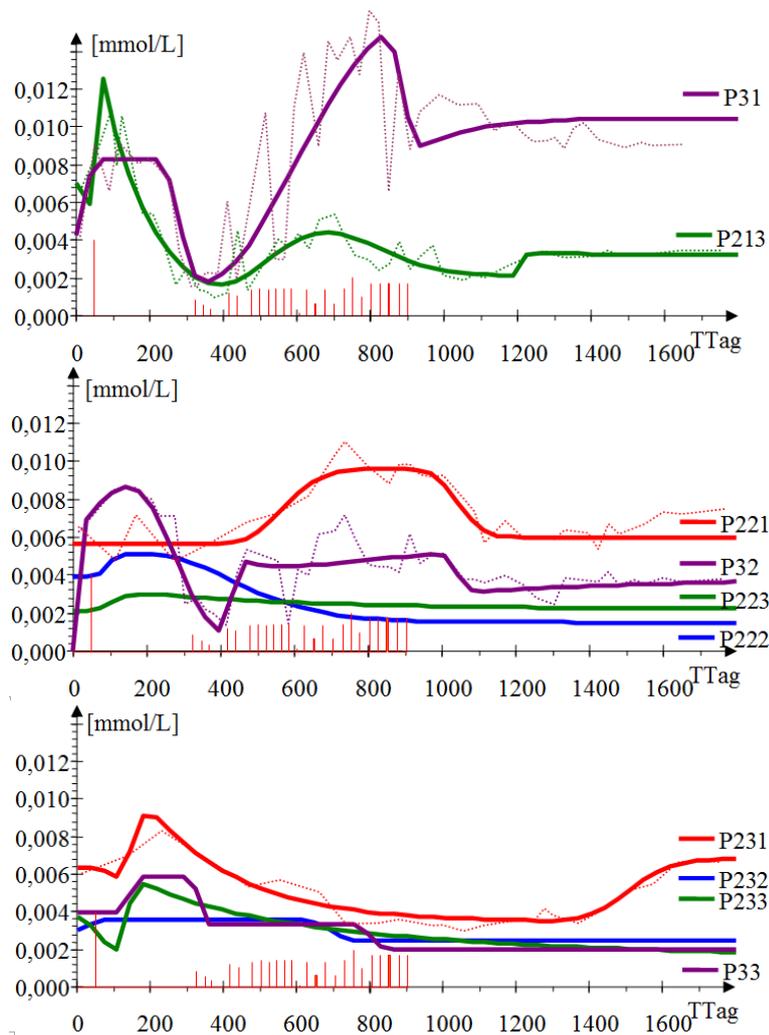


Abb. 5.4-20: Geglättete zeitliche Phosphorkonzentrationsverläufe an den Messstellen P213, P31 (oben), P22\*, P32 (mitte) und P23\*, P33 (unten). Die gemessenen Verläufe sind gepunktet um die durchgezogenen Glättungen dargestellt. Die Phosphordosierung ist jeweils unten nichtmaßstäblich markiert.

## 5.4.3.6 Acidität und Sulfatkonzentration

Die Acidität (-NP Gl.(2.2-1)) wird hauptsächlich von der Eisenkonzentration geprägt. Während der Einarbeitung nimmt die Acidität in zwei flachen, sich überlagernden Sprüngen ab, die nicht weiter interpretiert werden können. Dagegen erfolgt mit dem Sanierungsabschluss ein scharfer Sprung auf die veränderte Zustromkonzentration (Abb. 5.4-21 oben). Die während des Sanierungsversuchs abgelaufenen Reaktionen werden für die Messstelle P213 im Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagramm veranschaulicht (Abb. 5.4-21 unten). Sulfat und Acidität nehmen während der Einarbeitung bis zum stöchiometrischen Umsatz am *Umkehrpunkt* ab und steigen nach dem Sanierungsende auf die aktuelle Zustromkonzentration an. Start- (S) und Endpunkt (SS) unterscheiden sich nur durch die veränderte Zustrombeschaffenheit. Die Retardation des aciditätsbildenden Eisen(II) während des Nachströmens unbehandelten Grundwassers erscheint dabei als Hysterese. Analog dazu lassen sich die zeitlichen Verläufe der Acidität (-NP) mit den zugehörigen Aciditäts-Sulfat-Diagrammen für die Transsekten P\*1\* bis P\*3\* im Untergrundreaktor dokumentieren (Abb. 5.4-22).

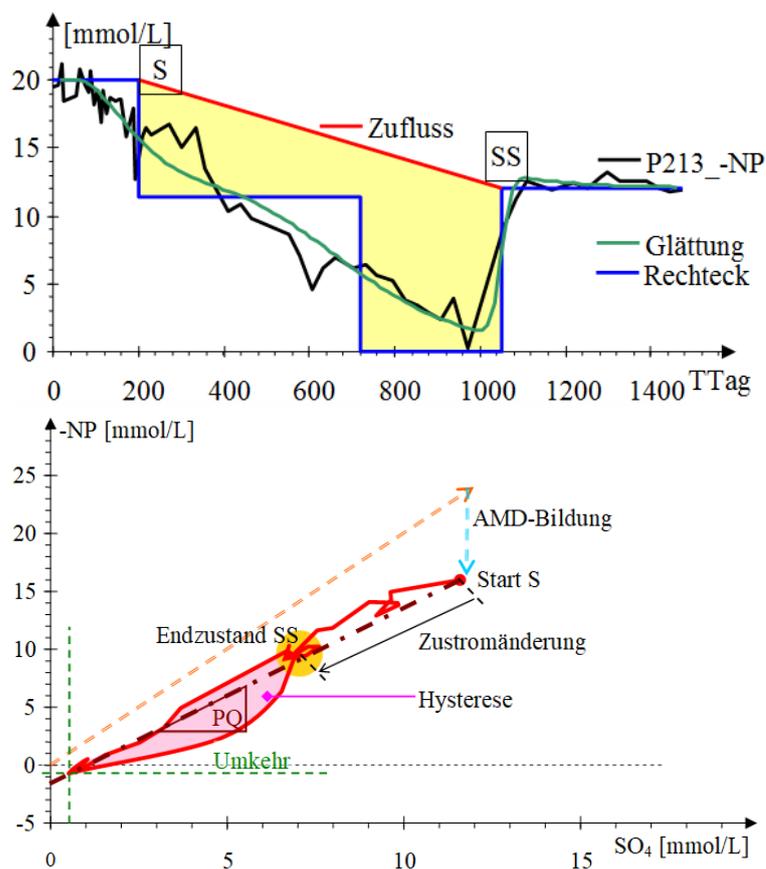


Abb. 5.4-21: Zeitlicher Verlauf der Acidität (-NP) an der Messstelle P213 (schwarz), geglättet (grün) und für die Bilanzierung rechtecktransformiert (oben). Den *Aciditätsverlust* kennzeichnet die gelbe Fläche. Schematischer Sanierungsverlauf in der Aciditäts (-NP)-Sulfat-Darstellung (unten). Die Regressionsgerade Gl.(2.2-24) mit deren Anstieg  $PQ$  (Pufferungsquotient) ist braun strichpunktiert eingetragen.

An den Messstellen P213 und P31 verlief die Sanierung bis zur schwachen Hydrogencarbonatpufferung. In der zweiten Transsekte wurden bereits geringere Abnahmen der Acidität registriert. Die Abnahme setzte, dem längeren Fließweg entsprechend später ein. Dafür erschienen am P221, P32 und P33 das Zwischenmaximum *M*, während am P231 die Substraterhöhung *E3* als Aciditätsabnahme bis zum Sanierungsende (*SS*) erscheint. Mit zunehmender Messstellentiefe ( $P2^{**}$ ) nimmt die gemessene Aciditätsminderung, wahrscheinlich durch Einmischen von unbehandeltem Grundwasser bei gleichzeitiger Zunahme der Abstandsgeschwindigkeit ab (Abb. 5.4-23). Die kumulierten entnommenen Aciditäts- und Sulfatfrachten  $n_{\text{spez}}(-\text{NP}, \text{SO}_4)$ , Tab. 5.6-3) steigen dagegen mit dem Fließweg, wie bereits für Sulfat und Eisen dokumentiert (Tab. 5.4-4, Tab. 5.2-5).

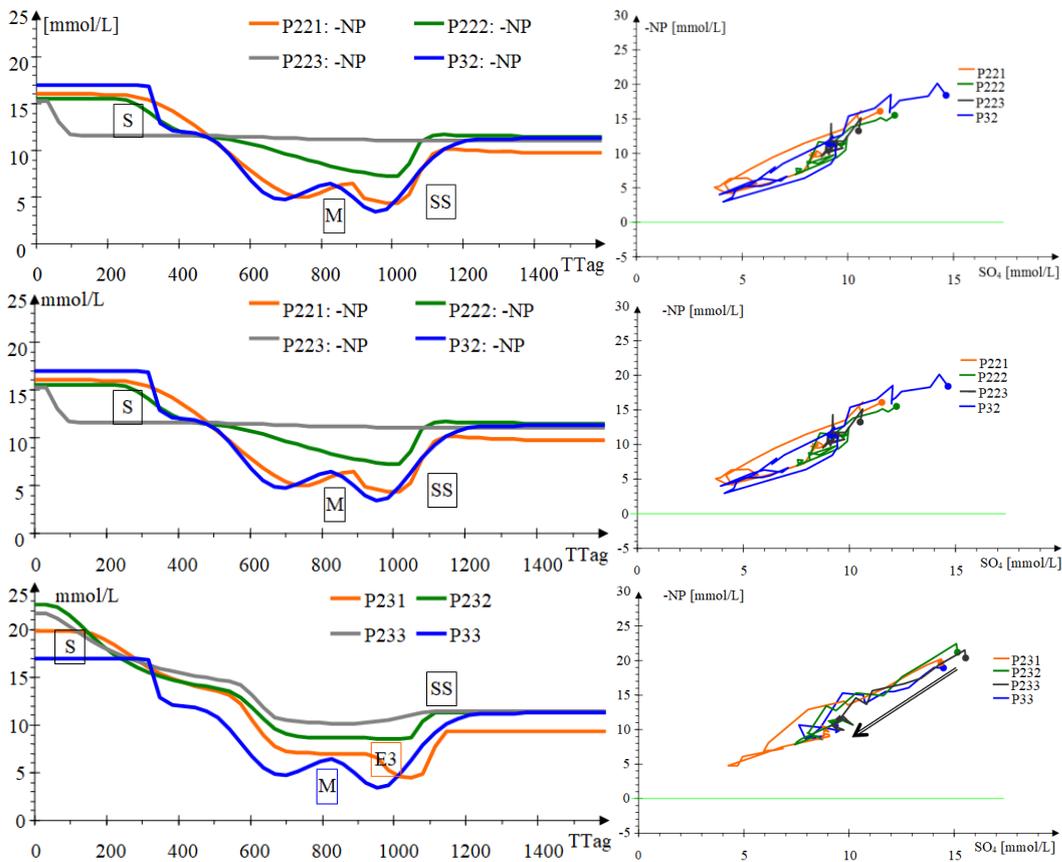


Abb. 5.4-22: Verläufe der Acidität (links) und zugehörige Aciditäts-Sulfat-Diagramme (rechts) für die Transekte P\*1\* (oben), die Transekte P\*2\* (mitte) und die Transekte P\*3\* (unten).

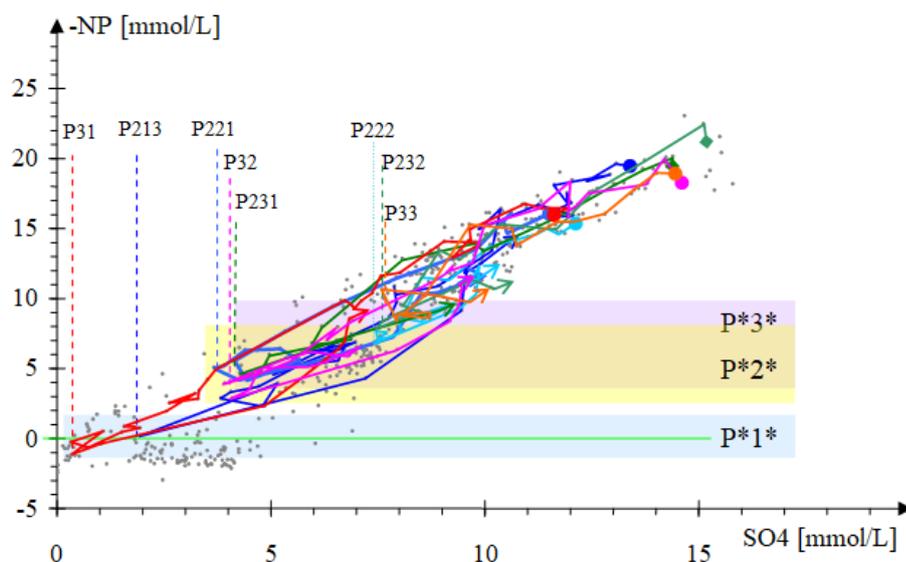


Abb. 5.4-23: Erreichte Minima von Acidität (-NP) und Sulfat an den Messstellen im Untergrundreaktor als Vorlage für Abb. 1.4-1. Alle Messwerte aus dem Versuchsgebiet sind als graue Punkte im Hintergrund eingetragen.

#### 5.4.4 Außergewöhnliche Messstellen

##### 5.4.4.1 Messstellen P211 und P212

Die Konzentrationen und deren Verläufe an den Messstellen P211 und P212 weichen erheblich von denen des Untergrundreaktors ab (Abb. 5.4-24). Die Messstelle P211 liegt in dem geringdurchlässigen Bereich, der sich bis über die Messstelle P11 erstreckt (Abb. 4.2-8 oben), die allerdings bei den Beprobungen nicht auffiel. In der Sickerstrecke und den oberen Grundwasserschichten, in der die Messstelle P211 liegt, wurden weder oxidativ mobilisierbare Acidität noch wasserlösliche Pyritverwitterungsprodukte nachgewiesen (Pkt. 4.3.2). Offenbar verhindern die geringerdurchlässigen Schichten bereits im Vorfeld der Messstelle P21\* (bzw. Lanzenreihe L1 bis hinter L20) die Einmischung der schwach mineralisierten Grundwasserneubildung in den bergbaubeeinträchtigten Grundwasserzustrom. Diese kleinskaligen Effekte lassen sich allerdings durch die Grundwasserstandsmessungen und die wenigen Schichtenprofile nicht auflösen. Die Messstelle P212 liegt im Übergangsbereich zwischen der Grundwasserneubildung und dem Grundwasserhauptstrom (Abb. 5.4-25). Die Messstelle P213 erfasst dagegen ausschließlich den Grundwasserhauptstrom.

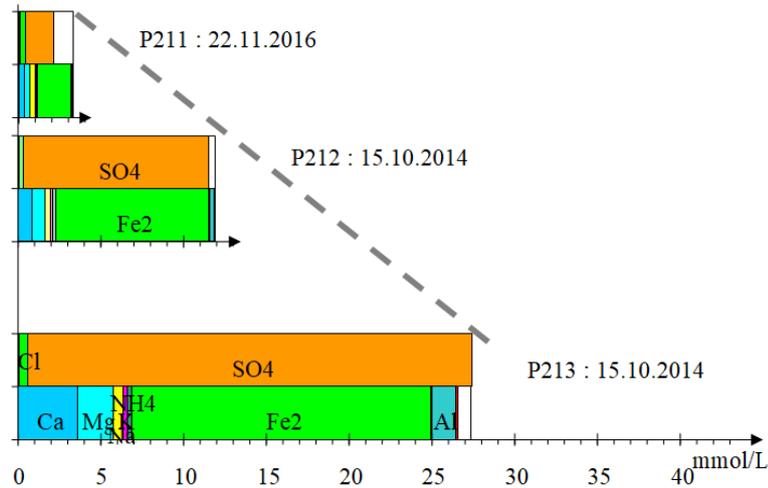
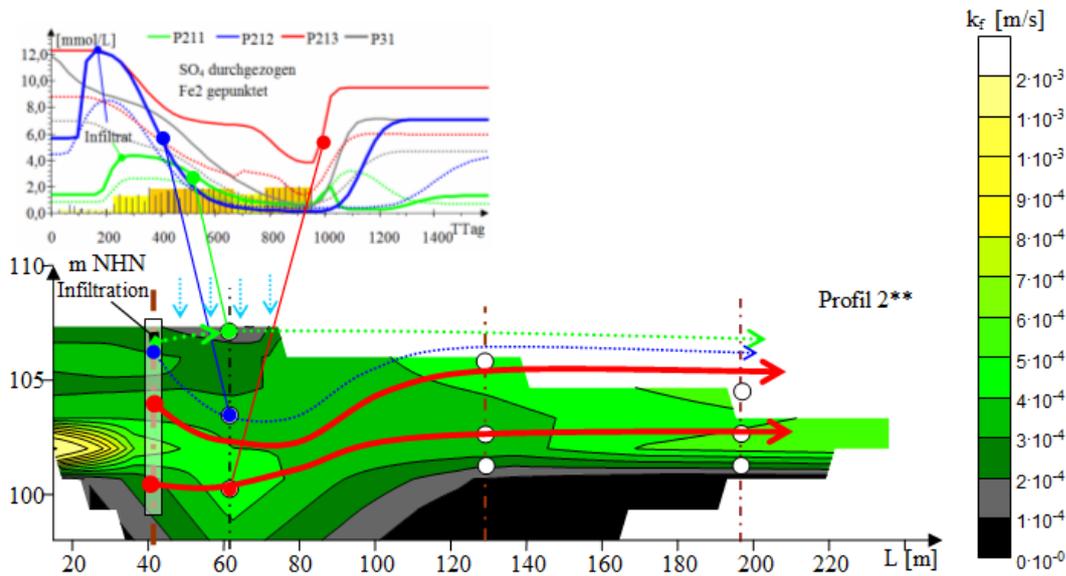


Abb. 5.4-24: Ausgewählte Ionenbilanzen des P21\*.

Abb. 5.4-25: Zeitliche Verläufe von Sulfat und Eisen (oben links) am P21\* und P31 über dem  $k_f$ -Profil P2\*\* (L ab P0\* unten) mit Markierung des Grundwasserneubildungseinflusses und wahrscheinlicher Fließwege.

Der intermittierende Infiltrationsbetrieb löst im oberen Grundwasserleiter äußerst labile Strömungsverhältnisse aus. Der Zufluss von Infiltrat mit höheren Sulfat-, Eisen-, Calcium- und Substrat-(DOC)konzentrationen (Abb. 5.4-26) zeigte sich erst nach  $T_{\text{Tag}} \approx 100$  (P212) und  $T_{\text{Tag}} \approx 200$  (P211), durch Sulfidschwefelbildung. Die Abnahmen von Eisen und Sulfat unter Beteiligung sulfatreduzierender Prozesse beruhen aber überwiegend auf Mischung mit nachströmender schwachmineralisierter Grundwasserneubildung. Der vorübergehende Grundwasseranstieg nach der Sanierung könnte bei den hohen Tiefengradienten der Konzentration an der Messstelle P212 zu den Konzentrationserhöhungen von Sulfid und Calcium geführt haben. Dem stehen die zeitgleich niedrigeren Konzentrationen an der Messstelle P213 entgegen. Die Eisen- und Sulfatkonzentrationen nähern sich während der Nachbeprobung wieder ihren Anfangswerten. Das Calciummaximum an der Messstelle P212, zusammen mit dem

hier nicht dargestellten Ammoniummaximum werden auf Verdrängungseffekte zurückgeführt.

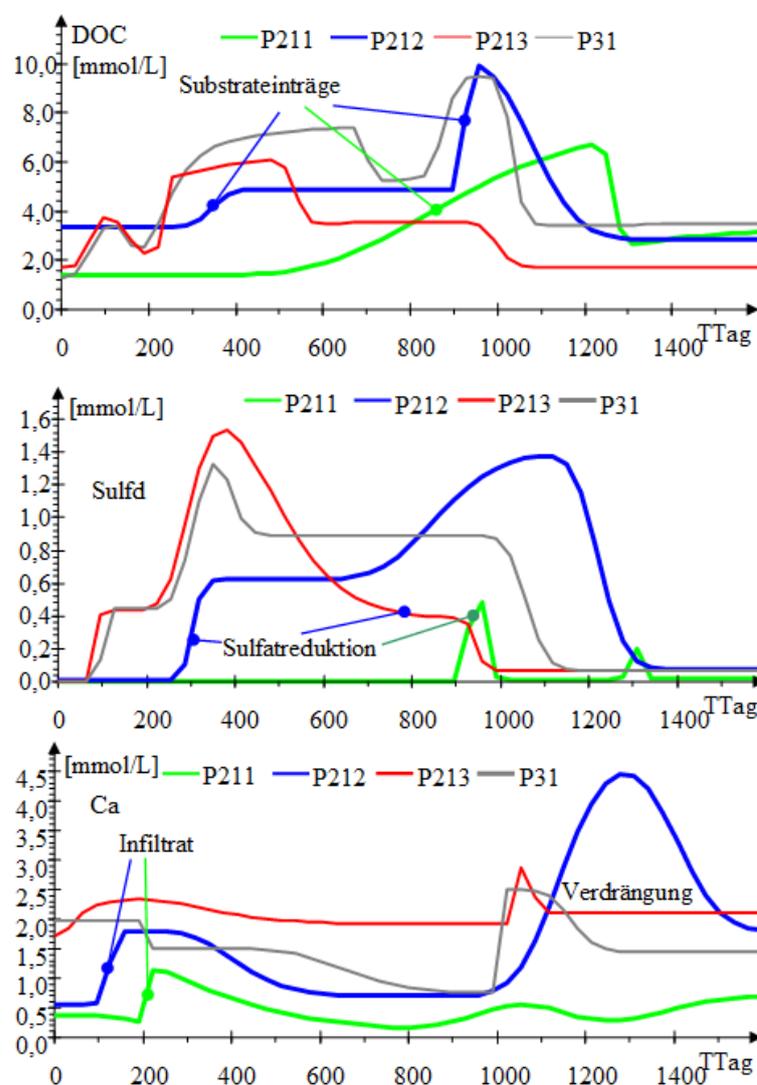


Abb. 5.4-26: Konzentrationsverläufe des organischen Kohlenstoffs (Substrat, oben), von Sulfid-schwefel (mitte) sowie Calcium (unten) der Messstellen P211 und P212. Die Verläufe am P213 und P31 aus dem Hauptstrom sind zum Vergleich als dünne Linien eingetragen.

Im Aciditäts-Sulfat-Diagramm lassen sich die Beschaffenheitsveränderungen der Messstelle P211 nicht von der Mischung mit Niederschlagswasser (Mischungslinie) unterscheiden (Abb. 5.4-27). Der durch Kationenverdrängung verzögerte Eisenanstieg an der Messstelle P212 zeigt sich als hystereres Anstieg von Sulfat und Acidität.

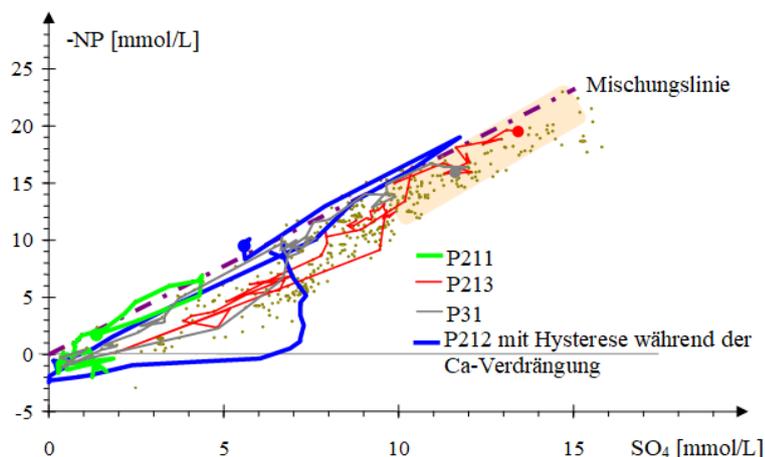


Abb. 5.4-27: Aciditäts-Sulfat-Darstellung der Messstellen mit geringen und sonderbaren Effekten vor dem Hintergrund aller Grundwassermessungen (grau). Die Mischungslinie mit Niederschlagswasser gekennzeichnet die strichpunktierte Linie.

#### 5.4.4.2 P11 am Rand des Untergrundreaktors

Die Messstellenreihe P1\* blieb von den Sanierungsreaktionen weitgehend verschont. An der Messstelle P11 wurden einige nichtauswertbare Tracerdurchgänge (Pkt. 5.2.4) erfasst. Daneben weisen die im Hintergrund von Abb. 5.4-28 dargestellten Sulfidpeaks auf sulfatreduzierende Prozesse hin. Das bestätigt der über die Glättung des Sulfatverlaufes erkennbare geringe Sulfatsprung, der sich nur marginal von der abnehmenden Zustromtendenz (s. Abb. 5.3-13) unterscheidet und auch um Aciditäts-Sulfat-Diagramm nicht auffiel (Abb. 5.3-9). Da auch FeS(ppt) nicht die Sättigung erreichte und dessen Fällung auch nicht den Verlauf der Eisenkonzentration bestimmte, liefen sulfatreduzierende Prozesse bereits vor Erreichen der Messstelle ab. Dafür traten die Sorptionseffekte, die die Eisenkonzentration stabilisieren deutlich durch Konzentrationsabnahmen in Erscheinung. Calcium, Magnesium, Mangan und Aluminium wurden an der Feststoffmatrix gegen Eisen(II) ausgetauscht und nach dem Substrateinfluss wieder durch dieses verdrängt (Abb. 5.4-28 oben). Im Unterschied zu den Beobachtungen im Untergrundreaktor wurde hier auch Aluminium verdrängt. Basaluminite erreicht nur kurzfristig hohe Übersättigung und Illite streift nur die Sättigungsgrenze. An der Messstelle P11 verhielt sich Aluminium wie ein adsorbiertes Kation, also nicht durch Mineralneubildung fixiert.

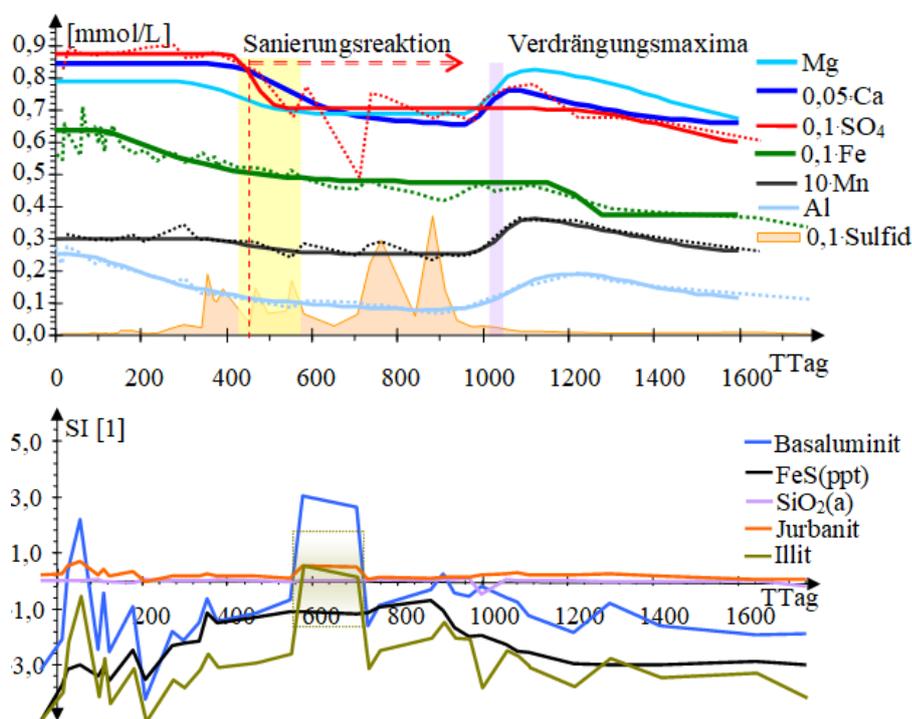


Abb. 5.4-28: Geglättete zeitliche Konzentrationsverläufe an der Messstelle P11 mit Kennzeichnung der Sanierungseinflüsse (gemessene Verläufe gepunktet, oben) und die zeitlichen Verläufe relevanter Mineralsättigungen (unten). Die Häufigkeitsverteilung um die Illitsättigung ist für TTag = 600 - 700 als unterlegt.

#### 5.4.4.3 Messstelle P43 am Rande des Untergrundreaktors

Die Messstelle P43 wurde nachträglich zur Eingrenzung des Untergrundreaktors errichtet und vom 25.10.2016 (TTag = 705) bis 22.05.2019 (TTag = 1644) beprobt. Es wurden kein Sulfidschwefel und auch kein erhöhter organischer Kohlenstoff (DOC) nachgewiesen. Auch wies der Differenzschwefel nicht auf sulfatreduzierende Prozesse hin. Die Konzentrationsverläufe ordnen sich in diejenigen von P\*3\* nach der Sanierung ein und liegen im Bereich des unbehandelten Grundwassers in der Transsekte P\*3\*. Die Messstelle P43 liegt damit außerhalb des Untergrundreaktors.

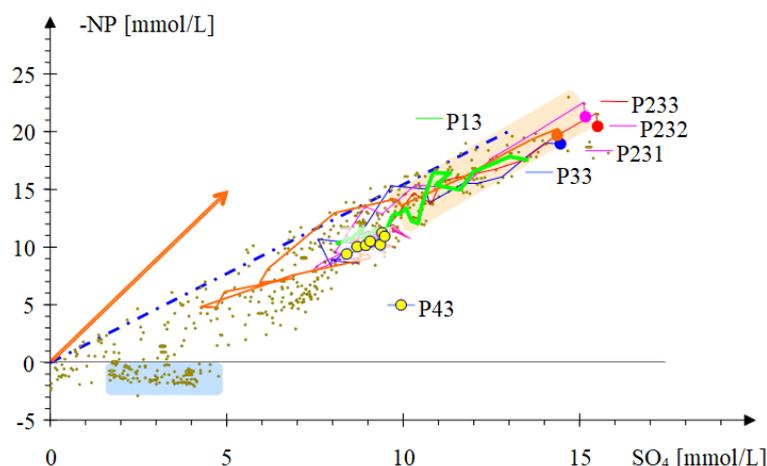


Abb. 5.4-29: Aciditäts-Sulfat-Darstellung der Messstellen P\*3\* im Zusammenhang mit P43 mit allen Daten im Hintergrund (grau, davon Spree blau unterlegt).

## 5.5 Organische Parameter

### 5.5.1 Definition von Pseudokomponenten des organischen Kohlenstoffes in Kombination mit UV/VIS-Spektren

#### 5.5.1.1 Einteilung nach der Aromatizitätsstatistik am Versuchsstandort

Der gelöste organische Kohlenstoff DOC am Versuchsstandort (Untergrundreaktor und Zustrom) setzt sich aus natürlichem organischen Material (*NOM*), also überwiegend Huminstoffen mit hoher Aromatizität und Aliphaten ohne Aromatizität zusammen. Letztere erfassen auch das zugegebene Substrat einschließlich deren Metabolite, *Met* mit niedriger bis keiner Aromatizität. Das ermöglicht die Einteilung des DOC in zwei Pseudokomponenten unterschiedlicher Aromatizität nach Gl.(2.6-5) und Gl.(2.6-6). Deren charakteristischen Aromatizitäten werden aus den Extremen der Aromatizitätsverteilung zwischen natürlicher organischer Substanz *NOM* und Glycerin und seinen Metaboliten (*Met*) gewählt (Abb. 5.5-1).

Met: Metabolite (einschließlich Restsubstrat)  $\epsilon_{\text{Met}} = 6 \text{ m}^2/\text{mol}$

NOM: Grundwasser ( $\epsilon = 40 \dots 100 \text{ m}^2/\text{mol}$ )  $\epsilon_{\text{NOM}} = 60 \text{ m}^2/\text{mol}$

Damit werden negative Rechenwerte für *NOM* und *Met* weitgehend vermieden, jedoch nicht völlig ausgeschlossen.

Die Wahl der für die Pseudokomponentenberechnung zu verwendenden Aromatizitäten tichtet sich nach deren jeweiligen standorttypischen Verteilung (Tab. 5.5-1). Die auch mögliche erweiterte Einteilung des DOC in drei Pseudokomponenten brachte keine neuen Erkenntnisse und wurde verworfen.

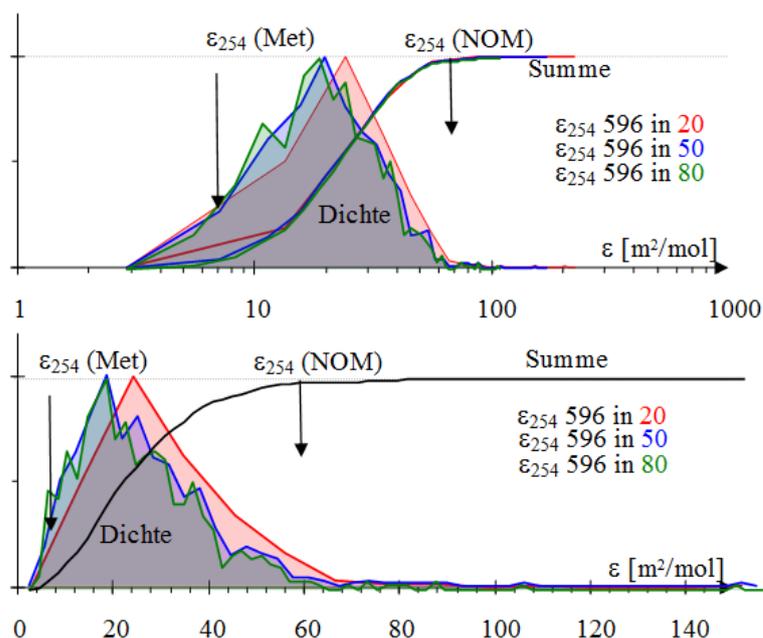


Abb. 5.5-1: Häufigkeitsverteilungen nach Pkt. 3.1.2.1 der Aromatizität in logarithmischer (oben) und linearer Klasseneinteilung (unten) und den daraus gewählten Aromatizitäten  $\epsilon_{254}$  der beiden Pseudokomponenten.

Tab. 5.5-1: Zusammenstellung charakteristischer Aromatizitäten für organische Fraktionen aus Gauß-Anpassungen (Pkt. 3.1.1), Erfahrungswerten und die Definition von Pseudokomponenten. (OW = Oberflächenwasser, Sulf = eingearbeiteter Untergrundreaktor im oberen Bereich oP und im Kernbereich mP, uP)

Wasserkörper		Klassenanzahl	$\epsilon_1$	$\pm\sigma_1$	$\epsilon_2$	$\pm\sigma_2$	$\epsilon_3$	$\pm\sigma_3$	$R^2$	KRT
			m <sup>2</sup> /mol							
FRIMMEL & KUMKE (1998)	Fulvos.		54							
	OW		64							
Skadodamm	Sulf	80	47	7,6	73	8,4			0,951	6,3
SCHÖPKE et al. (2011)	oP	50	46	6,9	73	11,1			0,950	6,7
	oP	50	46	6,9	70	8,1	91	8,1	0,978	6,7
Nachauswertung)	mP, uP	80	47	7,6	74	7,3			0,970	12,2
Pseudokomponenten	Met <sub>0</sub>		0						Postulat für das Grundwasser im Skadodamm	
	NOM <sub>110</sub>		110							
Ruhlmühle	GW	40	41	11,1	81	5,0			0,972	33,2
	GW	80	40	11,1	81	5,5			0,953	32,4
	Sulf	40	18	7,6	40	9,7			0,979	4,5
	Sulf	80	16	6,9	36	9,7			0,936	5,8
Pseudokomponenten	Met		6						Postulat für das Grundwasser der Ruhlmühle	
	NOM		60							

### 5.5.1.2 Definition von Pseudokomponenten aus UV/VIS-Spektrenverläufen

Zur weiteren Spezifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs DOC wurde in den gemessenen UV/VIS-Spektrenverläufe nach charakteristischen Banden gesucht, aus

denen sich diese additiv zusammensetzen könnten (Pkt. 2.6.3). Die Aufteilung der UV/VIS-Spektrums von Grundwässern des Skadodamms führte nicht zum erwünschten Ergebnis (SCHÖPKE 2007, SCHÖPKE et al. 2011).

Die Grundwässer im Versuchsgebiet können durch die Kombination einer kurzwelligen Bande *Kurz* mit einer längerwelligeren breiten Bande *HumKont* und zwei schmalen Banden (*Spez1*, *Spez2*) dazwischen in verfahrenstechnisch sinnvolle Pseudokomponenten zerlegt werden (Tab. 5.5-2, Abb. 5.5-2). *Kurz* und *Humkont* reichen über den unteren Messbereich  $\lambda < 200$  nm hinaus. Die den kontinuierlichen Spektrenverlauf gelegentlich störenden Maxima und Schultern werden über die zwei Störbanden *Spez1* und *Spez2* angepasst. *Spez1* lässt sich fest definieren, doch das Absorptionsmaximum von *Spez2* variiert von Probe zu Probe. Die Bandenparameter wurden an wenigen auffälligen Spektren angepasst und anschließend auf das gesamte Datenkollektiv angewendet (Tab. 5.5-2). Da außer der Wellenlänge  $\lambda_3$  alle anderen Parameter konstant bleiben, ist die Anpassung relativ unkompliziert (Abb. 5.5-2).

Tab. 5.5-2: Parameter der Gl.(2.6-2) für die Elementarbanden *Kurz*, *Spez1*, *Spez2* und *Humkont*. Die Farben entsprechen der Legende in Abb. 5.5-2.

<i>Kurz</i>		<i>Spez1</i>		<i>Spez2</i>		<i>Humkont</i>	
$\lambda_1$	diff <sub>1</sub>	$\lambda_2$	diff <sub>2</sub>	$\lambda_3$ variabel	diff <sub>3</sub>	$\lambda_4$	diff <sub>4</sub>
194	10	221	17	238 ... 243 ... 248	17	229	3,5

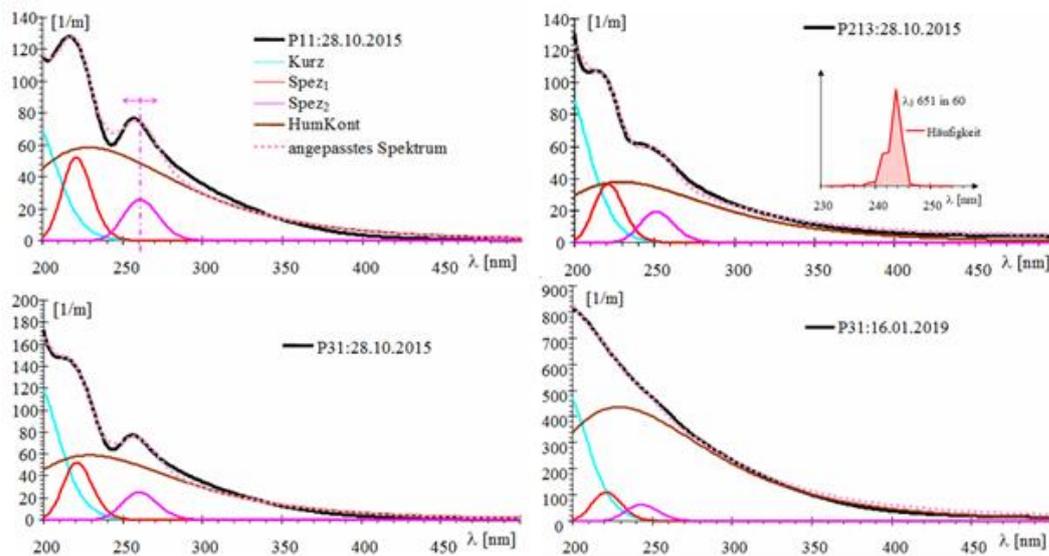


Abb. 5.5-2: Drei Kalibrationsanpassungen mit der Häufigkeitsverteilung von  $\lambda_3$  und eine damit durchgeführte Anpassung (Bestätigungsspektrum, rechts unten). Die für *Spez2* ermittelten Wellenlängen  $\lambda_3$  ist rechts oben die Häufigkeitsverteilung angegeben.

Die angepassten Extinktionsmaxima der Elementarbanden werden als integrale Extinktionskoeffizienten  $E_{\text{int}}$  mit der Dimension  $[1/(\text{nm}\cdot\text{m})]$  nach Gl.(2.6-3) angegeben.

Gelegentliche extreme Abweichungen häuften sich an einzelnen Beprobungstagen und beruhen wahrscheinlich auf gestörte Messungen an diesen Tagen und wurden ausgesondert (Tab. 5.5-4). Mit dieser für die Ruhlmühle entwickelten Methodik konnten

auch die Ergebnisse des Untergrundreaktors Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011) neu bewertet werden (Pkt. 5.5.2.3).

### 5.5.1.3 Statistische Beziehungen zwischen den Pseudokomponenten im Untersuchungsgebiet

Eine direkte stoffliche Zuordnung der einzelnen Banden ist nicht möglich, da sie farbgebende Eisen-, Schwefel und andere Komplexe mit erfassen. Die zusammengestellten Ergebnisse sind deshalb nur für den Versuchsbetrieb gültig.

Die gemessenen UV-Spektren werden zunächst nach den entnommenen Wässern, denen Messstellen zugeordnet sind, kategorisiert (Tab. 5.5-3). Davon lassen sich nur GW und Sulf im Sinne der Zielstellung auswerten.

Tab. 5.5-3: Kategorien für die Auswertung des organischen Stoffkomplexes.

Kategorie	Messstellen	Beschreibung
GW	EB*, P0*, P1*, FB*, P43	Grundwasser (ohne Substratzugabe)
Sulf	P213, P22*, P23*, P3*	Untergrundreaktor mit Sanierungsreaktionen
GWNeu	P211, P212	Außergewöhnliche Messstellen
AA	AA1, AA2	Altarm, oxidiertes GW mit Spreewasser
nix	Spreew*	Spreewasser, unberücksichtigt

Tab. 5.5-4: Ausgesonderte Probenahmetage mit dem Anpassungsfehler Gl.(3.1-2) KRT > 5%.

Sulf	Datum	Sulf	Datum	Sulf	Datum
P213	16.09.2015	P233	05.08.2015	P31	19.06.2019
P221	03.04.2019	P233	05.08.2015	P31	19.12.2016
P222	15.08.2016	P233	23.07.2015	P32	17.02.2016
P222	27.04.2016	P233	19.04.2017	P32	01.03.2016
P222	11.11.2015	P233	03.02.2016	P32	16.09.2015
P222	20.01.2016	P233	11.11.2015	P32	28.10.2015
P232	12.09.2016	P233	25.05.2016	P32	03.02.2016
P232	03.02.2016	P233	12.09.2016	P32	11.11.2015
P232	23.11.2016	P233	23.11.2016	P32	22.06.2016
		P233	31.07.2019	P32	02.12.2015
GW		P233	02.03.2016	P32	11.05.2016
P02	21.02.2017			P32	21.10.2015
P03	21.02.2017			P32	27.04.2016
P11	10.12.2014			P32	16.12.2015
P12	10.12.2014			P33	12.09.2016

Die ausgedehnten Analysen konzentrieren sich hauptsächlich auf den niedrigen *NOM*-Bereich.

Von den Datensätzen mit  $KRT < 5\%$  wurden verschiedene Zusammenhänge zwischen dem DOC, dessen Pseudokomponenten *NOM*, *Met* und den Spektralparametern *Kurz*, *Spez1*, *Spez2*, *Humkont* über Regressionsrechnungen geprüft:

- Die Substratrete ( $\epsilon_{254} \approx 0$ ) im Untergrundreaktor (Sulf) beeinflussen den Zusammenhang Gl.(5.5-1) zwischen dem DOC und den Spektralparametern.
- Zwischen der Pseudokomponente *NOM* und den Spektralparametern lassen sich für Grundwasser (GW, Sulf) Zusammenhänge finden (Tab. 5.5-5, Tab. 5.5-6).
- Obwohl der Altarm Grundwasser fasst, lässt es sich nach der Belüftung nicht gemeinsam mit den Grundwasserproben behandeln, ebenso wie das Spreewasser.
- Es lassen sich keine Zusammenhänge zwischen der Pseudokomponente *Met* und den Spektralparametern finden.

Für die Kategorien GW und Sulf lassen sich zwischen der Pseudokomponente *NOM* mit Spektralparametern und Wasserinhaltsstoffen Regressionsbeziehungen in der Form von Gl.(5.5-1) für *NOM* und den Konstanten in Tab. 5.5-5 ermitteln.

$$\begin{aligned} \text{NOM} = & A_0 + A_{\text{HumKont}} \cdot \text{HumKont} + A_{\text{Kurz}} \cdot \text{Kurz} + A_{\text{Spez}} \cdot \text{Spez} \\ & + A_{\text{Fe}} \cdot c_{\text{Fe}2} + A_{\text{Sulfid}} \cdot c_{\text{Sulfid}} \end{aligned} \quad (5.5-1)$$

Aus den Regressionskoeffizienten und den Maximalkonzentrationen der Einflussgrößen wird deren maximaler Einfluss auf den berechneten *NOM* abgeschätzt (Tab. 5.5-6).

Sulfid kann leichte Mehrberechnungen ergeben. Den kurzwelligeren Spektralanteilen lässt sich kein messbarer DOC-Anteil zuordnen. Auch der Eiseneinfluss ist für entsprechende Interpretationen zu gering. Die Relationen zwischen *NOM* und *HumKont* liegen in engen Grenzen und werden für weitere Betrachtungen mit

$$\circ \text{ NOM/HumKont} \approx 160 \text{ g-nm/m}^2$$

festgelegt. Auf organischen Kohlenstoff bezogen folgt daraus der integrale molare Extinktionskoeffizient nach Gl.(2.6-4) von

$$\circ \epsilon_{\text{int, HumKont}} = 0,075 \text{ m}^2/(\text{nm}\cdot\text{mol})$$

Für die anderen Spektralparameter lassen sich keine anwendbaren Relationen zu Pseudokomponenten des organischen Kohlenstoffs finden.

Tab. 5.5-5: Koeffiziententabelle mit deren Standardabweichungen ( $\pm \sigma$ ) für Gl.(5.5-1) und den Kategorien GW und Sulf. Für die in [mg/L C] angegebenen Pseudokomponenten des organischen Kohlenstoffs folgen Regressionskoeffizienten der Spektralparameter mit der Dimension [(mg/L)·(nm·m) = g·nm/m<sup>2</sup>] und für die in [mg/L] angegebenen Fe(II) und Sulfidschwefelkonzentrationen folgt die Dimension [1]. ( $|A_x| > \sigma$  rot).

KRT	R <sup>2</sup>	A <sub>0</sub> ± σ		A <sub>HumKont</sub> ± σ		A <sub>Kurz</sub> ± σ		A <sub>Spez</sub> ± σ		A <sub>Fe</sub> ± σ		A <sub>Sulfid</sub> ± σ	
%	1	mg/L C		g·nm/m <sup>2</sup>		g·nm/m <sup>2</sup>		g·nm/m <sup>2</sup>		1		1	
		<b>GW</b>											
9	0,979	1,00	0,17	163,2	1,8								
<b>91</b>	0,979	1,02	0,18	163,1	1,9	<b>-0,057</b>	0,144						
<b>100</b>	0,984	<b>0,07</b>	0,20	149,4	2,6			142	21				
13	0,986	-2,26	0,42	149,3	2,3			136	19	0,0075	0,0012		
16	0,982	-1,52	0,46	162,5	1,7	0,0079	0,001						
7	0,981			161,4	1,7					0,0037	0,0005		
		<b>Sulf</b>											
<b>83</b>	0,918	<b>-0,11</b>	0,18	158,5	2,3								
25	0,923	0,39	0,20	173,6	3,7	-22,4	4,4						
17	0,923	-0,69	0,21	138,6	4,4			155	30				
15	0,930	-2,80	0,39	149,4	4,5			102	29	0,0075	0,0012		
17	0,957	-0,85	0,32	140,9	3,6			185	24	0,0038	0,0009	-0,118	0,007
14	0,951	-1,00	0,35	165,6	1,8					0,0062	0,0010	-0,106	0,007
20	0,919			154,5	2,0					0,0014	0,0005		
12	0,956			138,3	3,5			189	24	0,0017	0,0005	-0,125	0,007
19	0,955	0,29	0,17	135,2	3,3			216	23			-0,120	0,007

Tab. 5.5-6: Maximaleinflüsse auf den berechneten *NOM* [mg/L C]

Zusammenf.	GW	Sulfred
HumKont	33	38-49
Fe2	4,5	0,7-2
Sulfid-S		-7 bis -9
Kurz	0	-8
Spez	4	-10 bis -16

## 5.5.2 Konzentrationsverläufe gelöster organischer Kohlenstoff(pseudo)-komponenten

### 5.5.2.1 Migration von Substrat (*Met*)

Das mit wechselnden Substratzugaben verbundene Betriebsregime findet sich in den abstromig gelegenen Messstellen in Form von DOC-Schwankungen und seiner beiden Pseudokomponenten *Met* und *NOM* wieder (Abb. 5.5-3). Auf Grund des kurzen Fließweges bis P\*1\* wirkt sich der Wechsel von Infiltration und Grundwasser-nachstrom noch durch erhebliche Schwankungen um den geglätteten Verlauf aus.

Der DOC wird während der Sanierung von der Pseudokomponente *Met* dominiert. Qualitativ bestätigen das die hohen biologisch abbaubaren Anteile des DOC in den Zehrungsversuchen für TTag = 720. Der scheinbar leichte Rückgang der *NOM* während der hohen *Met* ist wahrscheinlich berechnungsbedingt. Nach Sanierungsende zeigen

sich an der Messstelle P31 Anzeichen einer *NOM*-Mobilisierung, die sich über das Monitoringende hinaus fortsetzt.

Die *Met*-Konzentration nimmt auf dem weiteren Fließweg ab (Abb. 5.5-4). Ab der Transekte P\*2\* ist das Betriebsregime weitgehend ausgeglichen.

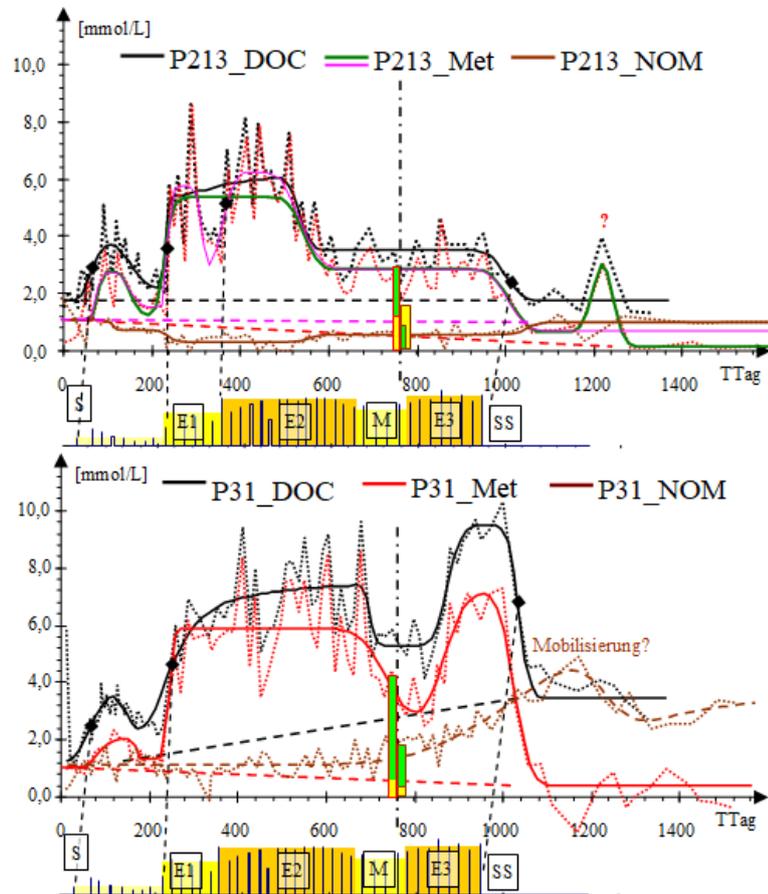


Abb. 5.5-3: Zeitliche Verläufe des DOC (schwarz) aus den Pseudokomponenten *Met* (rot) und *NOM* (braun) für die Messstellen P213 (oben) und P31 (unten). Dabei sind die Messwerte gepunktet, deren Glättung durchgezogen und der interpolierte Zustromkonzentrationsverlauf gestrichelt dargestellt. Für P213\_*Met* sind zwei Glättungen eingetragen: Mit Berücksichtigung des Peaks nach Sanierungsende (grün als Grundlage für die Substratbilanzierung in Pkt. 5.6.2) und mit Auflösung des von E1 und E2 verursachten zweiten Maximums in zwei Teilpeaks (rosa). Allerdings folgt aus dieser Glättung eine unplausibel erhöhte Restkonzentration von *Met*. Dadurch unterscheiden sich aber auch die interpolierten Verläufe (gestrichelt) der Zustromkonzentrationen von *Met*. Zusätzlich sind die Ergebnisse des Zehrungsversuches von TTag = 720 als Säulen eingefügt, mit grün = biologisch abbaubar und gelb = Rest.

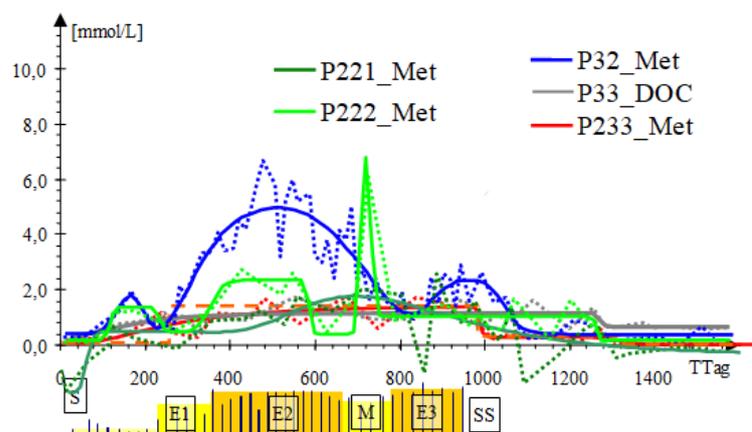


Abb. 5.5-4: Zeitliche Verläufe von *Met* und DOC an den hinteren Transsekten P\*2\* und P\*3\*(gepunktet, geglättet durchgezogen).

Mit der ersten Substratinfiltration migriert davon nichtumgesetzter organischer Kohlenstoff, messbar als DOC oder *Met* durch den Untergrund. Dieser Konzentrationsprung (Durchbruch) bleibt gegenüber dem Grundwasser geringfügig zurück (retardiert) (Tab. 5.5-7). Über die Dispersivität des Durchbruches  $\alpha_L$  im Verhältnis zum Fließweg lässt sich die Repräsentativität der Durchbruchzeit einschätzen, die bei sehr flachen Verläufen nicht gegeben ist. Das zudosierte Substrat, samt Metaboliten retardiert mit

$$R_{F, \text{Met}}(S) = 1,2 \pm 0,8$$

nicht signifikant.

Tab. 5.5-7: Durchbruchzeiten  $t(\text{Met})$  mit Standardabweichungen ( $\pm \sigma$ ), sowie daraus berechnete Retardationen  $R'_F(S)$  und Dispersivitäten  $\alpha_L$  für die erste Substratinfiltration S. Bei sehr flachen Durchbrüchen lässt sich keine Retardation angeben (**rot**, auswertbar **fett**). Für P221 und P31 berechnet sich ein unplausibler Wert ( $R'_F < 1$ ).

P***	L	$t(\text{Met})$	$\pm \sigma$	$R'_F(S)$	$\alpha_L$
	m	TTag	$d^{-0,5}$	1	m
P213	24,5	75	0,8	<b>1,20</b>	0,3
P221	90	60	1,5	<b>0,40</b>	1,7
P222	90	115	0,8	<b>1,09</b>	0,7
P223	90				
P231	196	520	3,8	3,14	<b>18</b>
P232	196	410	3,1	3,02	<b>15</b>
P233	196	250	10,8	1,19	<b>117</b>
P31	32	85	2,0	<b>0,56</b>	1,0
P32	90	140	2,3	<b>1,24</b>	4,8
P33	205	480	1,8	<b>2,67</b>	3,6

### 5.5.2.2 Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten

Von den organischen Pseudokomponenten werden die zeitlichen Verläufe folgender Parameter betrachtet (Abb. 5.5-5 bis Abb. 5.5-8):

- *NOM*: nach Pkt. 5.5.1,
- *HumKont*: umgerechnet als  $NOM = 160 \cdot HumKont$ ,
- *Met*: nach Pkt. 5.5.1 als Fläche dargestellt,
- *Kurz*: Schätzung aus *Met* mittels angepasstem Faktor.

Die Spektralparameter  $Spez = Spez1 + Spez2$  werden nicht weiter berücksichtigt.

Zunächst bestätigt sich die verwendete Relation zwischen *NOM* und *HumKont*. Die in *NOM* erfassten Huminstoffe bilden an den meisten Messstellen eine weitgehend konstante Hintergrundbelastung. An den Messstellen P31 und P211 lässt sich eine Huminstoffmobilisierung infolge steigendem pH-Wert erkennen, nicht aber für die Messstellen P213 und P32 (Abb. 5.5-5 und Abb. 5.5-7 rechts). Der Vorrat an durch steigenden pH-Wert mobilisierbarer Huminstoffe scheint begrenzt zu sein. Das erklärt deren Abnahme im weiteren Verlauf mit erhöhten pH-Werten, sowie deren Abwesenheit an den meisten Messstellen, u. a. P213 (Abb. 5.5-5 rechts oben).

Das in *Met* zusammengefasste Restsubstrat und dessen Metabolite wird, von einer Grundbelastung abgesehen, durch die Substratzugabe erhöht und nimmt nach dem Sanierungsende verzögert ab. Dabei verläuft *Kurz* zeitweise parallel zu *NOM* (mit geschweiften Klammern markiert). Für diese ergeben sich aber sehr unterschiedliche Relationen zu *Met* auch innerhalb der Versuchszeit an einer Messstelle. Im Zuge der Einarbeitung nimmt die Restsubstratkonzentration mit der Zeit (TTag) und dem Fließweg ab.

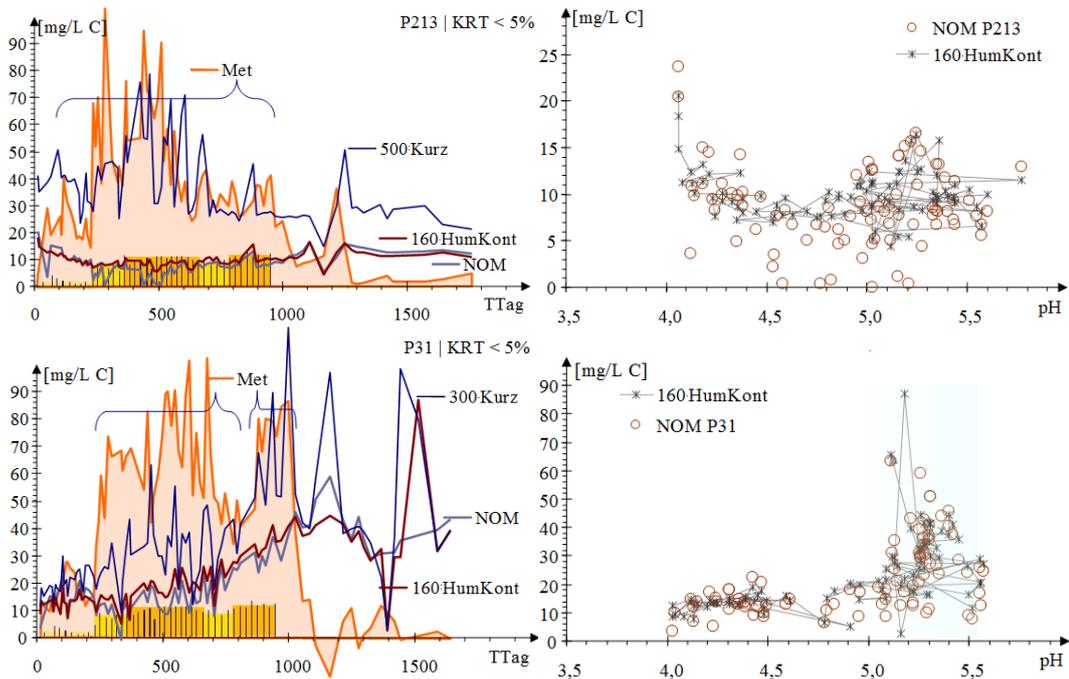


Abb. 5.5-5: Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an den Messstellen P213 und P32 mit den Versuchsabschnitten Tab. 1.3-1 (links) und die pH-Abhängigkeit von Humkont und NOM (rechts, mobilisierender pH-Bereich blau unterlegt).

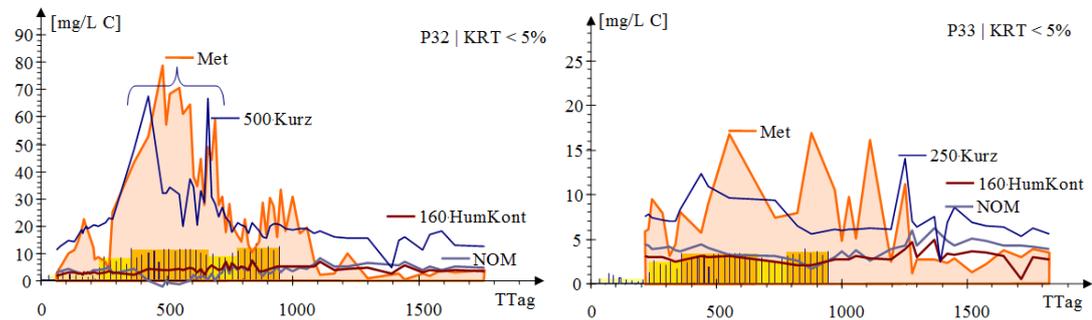


Abb. 5.5-6: Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an den Messstellen P32 und P33.

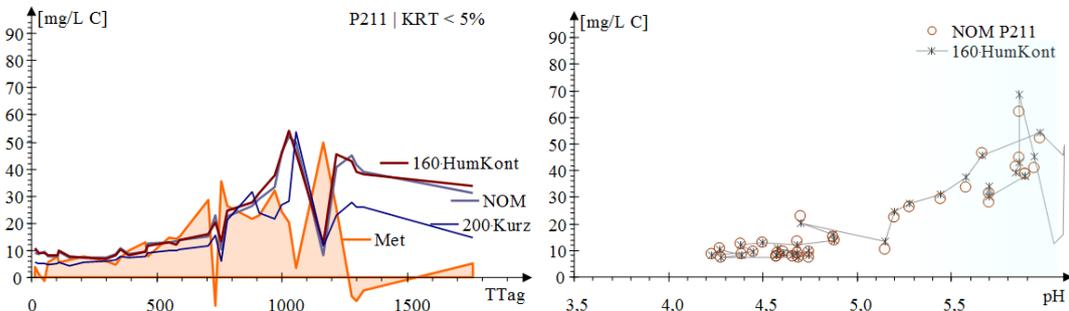


Abb. 5.5-7: Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an der Messstelle P211 (links) und mit angedeuteter Huminstoffmobilisierung bei steigendem pH-Wert (rechts, mobilisierender pH-Bereich blau unterlegt).

Die spektrale Pseudokomponente *Kurz* vereinigt wahrscheinlich sehr unterschiedliche im Kurzwelligen absorbierende Stoffe, von denen einige mit dem Substratumsatz in Verbindung stehen. Andere bilden eine variable Hintergrundbelastung (Abb. 5.5-8). Wegen dieser Vielfalt lässt sich auch keine feste Korrelation zwischen *Met*, *Kurz* und *Spez* ermitteln. Die Erhöhungen von *Kurz* und *Met* müssen erst weit über die Schwankungen der Hintergrundbelastung steigen, damit sie im Untergrundreaktor erkannt werden können. Die Pseudokomponenten sind wahrscheinlich auch in adsorptive Wechselwirkungen eingebunden. Darauf weisen deren zeitliche Verläufe der nur randlich schwach vom Sanierungsbetrieb beeinflussten Messstelle P11 (Abb. 5.5-8) in Verbindung mit den dort gemessenen Schwankungen der Kationenkonzentrationen hin (Abb. 5.4-28).

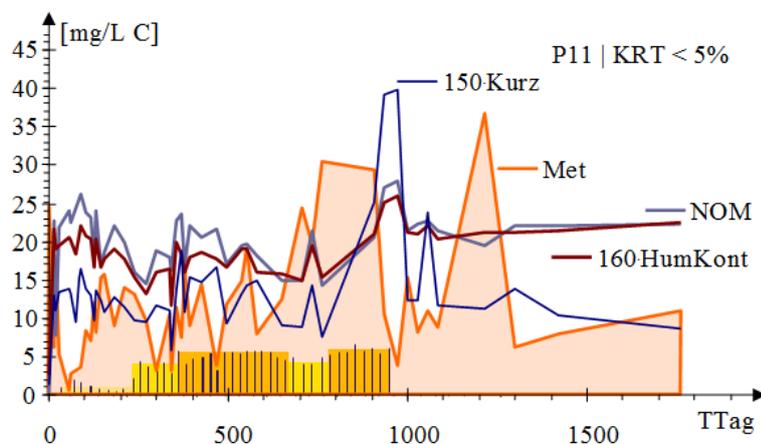


Abb. 5.5-8: Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an der Grundwasserzuströmung, Messstelle P11.

### 5.5.2.3 Verallgemeinerung der Ergebnisse im Zusammenhang mit den Versuchen am Skadodamm

Da für den Versuchsbetrieb keine LC-OCD-Untersuchungen vorgesehen waren, werden die Ergebnisse vom Standort Skadodamm in der gleichen Bergbauregion (SCHÖPKE et al. 2011) zur Bewertung der Prozesse im Untergrund hinzugezogen. Die dort ermittelten Aromatizitätsstatistiken werden mit den Ergebnissen der LC-OCD-Untersuchungen zusammengeführt (Abb. 5.5-9). Die Aromatizitätsstatistik der Grundwasser im Skadodamm weist gegenüber der der Ruhlmühle (Abb. 5.5-1) zwei Maxima auf.

Die Pseudokomponenten des DOC wurden nach Gl.(2.6-5) und Gl.(2.6-6) gewählt für:

$$\epsilon_{\text{Met}} = 0 \text{ m}^2/\text{mol} \quad \text{für Restsubstrat und Metabolite als } \text{Met}_0 \text{ und}$$

$$\epsilon_{\text{NOM}} = 110 \text{ m}^2/\text{mol} \quad \text{für das zuströmende Grundwasser als } \text{NOM}_{110}$$

Der Grundwasserzuströmung am Skadodamm enthält bereits neben verschiedenen Huminstoffen (Building Blocks + Fulvosäuren + Huminsäuren) auch variable Aliphatenanteile, die in der Pseudokomponente *Met*<sub>0</sub> mit erfasst werden. Die Mittel- und Unterpegel (mP, uP) repräsentieren den Hauptteil des sulfatreduzierenden Grundwasserstromes, während

im Oberpegelbereich (oP) zusätzliche reduktive Eisenhydroxidlösung einschließlich der Mobilisierung eisenhydroxidgebundener Huminstoffe hoher Aromatizität, vermutet wird.

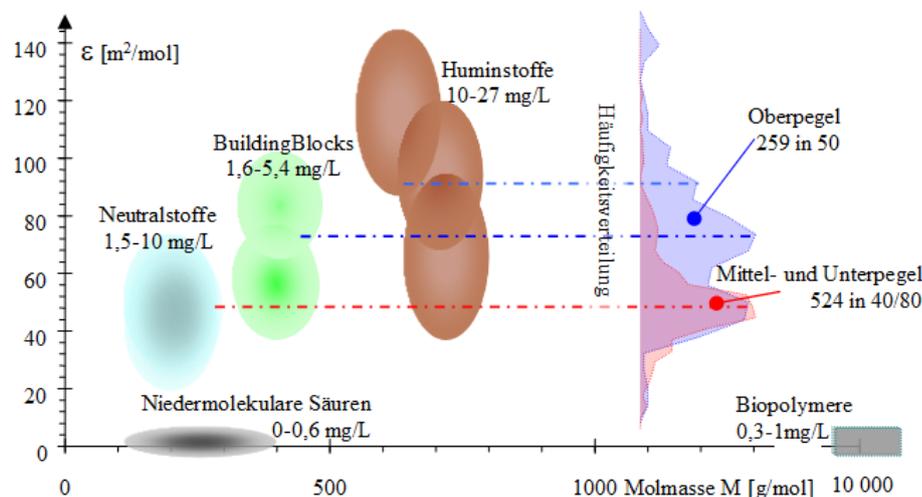


Abb. 5.5-9: Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes im Grundwasser des Skadodamms (analog Abb. 2.6-2) im Vergleich mit den um 90° gekippt dargestellten Häufigkeitsverteilungen der Aromatizitäten von zwei Grundwasserhorizonten im dortigen Untergrundreaktor (Tab. 5.5-1).

Da sich die Beschaffenheiten der Oberpegel (oP) auffällig von denen der Mittel- und Unterpegel (mP, uP) unterscheiden, werden sie separat ausgewertet. Weiterhin wird in

- unbeeinflusstes Grundwasser (GW) und dem des
- sulfatreduzierenden Untergrundreaktors (Sulf)

unterschieden.

Tab. 5.5-8: Regressionskoeffizienten für die Zusammensetzung der Pseudokomponente  $NOM_{110}$  nach Gl.(5.5-1) ( $|A_x| > \sigma$  rot).

Bereich	KRT	$R^2$	$A_0 \pm \sigma$		$A_{HumKont} \pm \sigma$						$A_{Fe} \pm \sigma$		
	%		mg/L C		g-nm/m <sup>2</sup>						1		
GW	<b>4,3</b>	0,987	1,1	0,1	84,0	0,8							
	9,2	0,990	0,7	0,1	76,0	1,3	18,3	2,6					
	23,5	0,998	0,1	0,0	76,1	0,5	3,1	1,2	125,0	4,5			
GW_oP	<b>15,0</b>	0,988	0,9	0,3	87,7	0,8							
	69,0	0,993	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	73,8	1,5	31,2	3,2					
Sulf	<b>9,3</b>	0,957	0,9	0,2	86,7	1,0							
	28,9	0,992	<b>-0,1</b>	<b>0,1</b>	67,0	0,7	44,4	1,2					
	<b>1,7</b>	0,992	<b>0,0</b>		66,8	0,7	43,9	1,1					
	27,9	0,992	<b>-0,1</b>	<b>0,1</b>	67,0	0,7	43,7	2,1	<b>8,1</b>	<b>17,3</b>			
	30,2	0,992	<b>-0,1</b>	<b>0,1</b>	67,0	0,8	44,1	2,9	<b>1,4</b>	<b>10,2</b>			
Sulf_oP	<b>11,3</b>	0,962	3,3	0,7	81,1	1,4							
	<b>3,9</b>	0,986	<b>0,0</b>		65,3	1,3	48,4	2,8					
	67,2	0,990	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	72,7	1,4	8,4	5,6				216	27

Aus Tab. 5.5-8 leitet sich ab, dass am Skadodamm  $NOM_{110}$  an *Huminkont* und *Kurz* entsprechend Gl.(5.5-2) gekoppelt ist.

$$NOM_{110} = (65 \dots 85) \cdot HumKont + (20 \dots 50) \cdot Kurz \quad (5.5-2)$$

das entspricht bezogen auf den organischen Kohlenstoff

- $\varepsilon_{int, HumKont} = 0,18 \dots 0,14 \text{ m}^2/(\text{nm} \cdot \text{mol})$  gegenüber  $0,075 \text{ m}^2/(\text{nm} \cdot \text{mol})$  der Ruhlmühle,
- $\varepsilon_{int, Kurz} = 0,60 \dots 0,24 \text{ m}^2/(\text{nm} \cdot \text{mol})$ .

Damit sind die  $NOM$  am Standort Skadodamm *farbintensiver*.

Im Gegensatz zur Ruhlmühle sind die Relationen zwischen den Pseudokomponenten zeitlich und räumlich stabil.

$Met_0$  ist von den Spektren völlig unabhängig. Mit den Parametern der Ruhlmühle ( $\lambda=6|60$ ) werden an diesem Standort unplausible negative Konzentrationen erzeugt, im Gegensatz zu den zeitlichen Verläufen der Pseudokomponenten  $Met_0$  und  $NOM_{110}$  und den umgerechneten Spektralparametern *Kurz* und *HumKont* (Abb. 5.5-10). Die zeitlichen Verläufe der Pseudokomponenten (Abb. 5.5-10) bestätigen den Zusammenhang zwischen den Spektralkomponenten und  $NOM_{110}$  nach Gl.(5.5-2). Im berechneten Wert  $Met_0$  ist der aliphatische Hintergrund des Grundwassers mit enthalten. Die Oberpegel sind damit stärker belastet. Unverbrauchtes Substrat wird im Untergrundreaktor über  $Met_0$  indiziert.

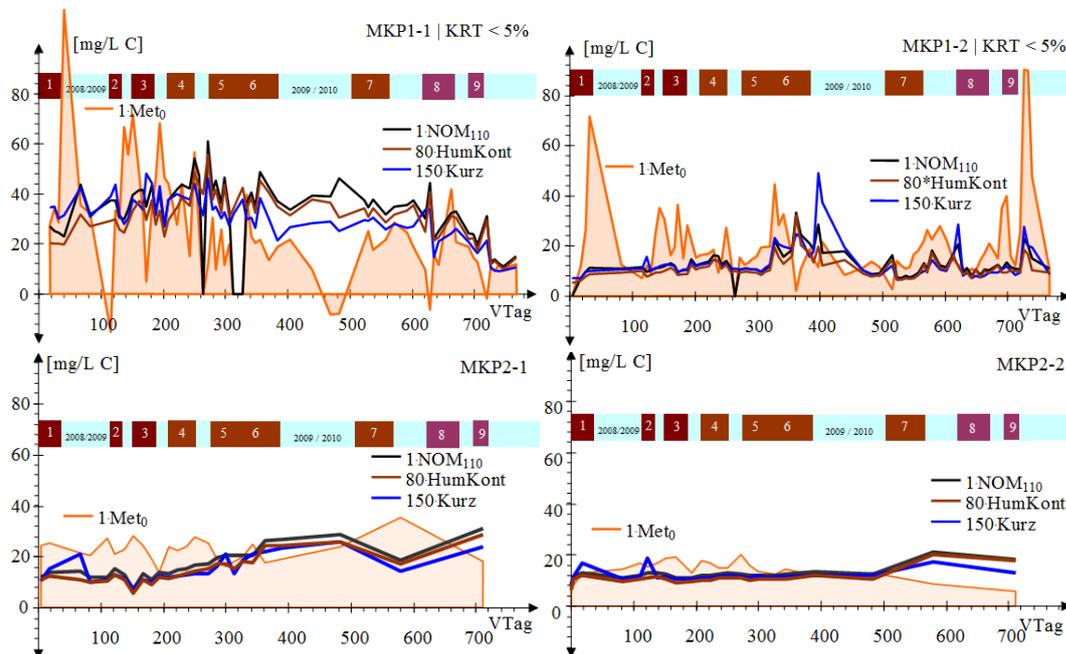


Abb. 5.5-10: Zeitliche Verläufe der Pseudokomponenten und der in organischen Kohlenstoff umgerechneten Spektralparametern für den Untergrundreaktor (oben links MKP1-1 = Sulfred\_oP, rechts MKP1-2 = Sulfred) und für das Grundwasser (unten links MKP2-1=GW\_oP, rechts MKP2-2 = GW). Die Infiltrations-(braun) und Pausenphasen (blau) sind in den Balken farbig markiert.

### 5.5.3 Konkurrierende Methanogenese

In Konkurrenz zur mikrobiellen Sulfatreduktion wird auch Methan gebildet. Die Standardredoxpotenziale beider Reaktionen unterscheiden sich nur wenig (Gl.(2.5-1)). Bei der Behandlung von saurem Tagebauseewasser (Tagebausee RL111) von PREUß (2004) und PREUß (2005) unter sommerlichen Temperaturbedingungen (Temp = 20 bis 28°C) beeinträchtigte die Methangärung erheblich die Substratverwertung.

In den untersuchten Untergrundreaktoren spielte die Methanbildung mit Methankonzentrationen im Mikrogrammbereich praktisch keine Rolle, wie auch deren Häufigkeitsverteilungen zeigen (Abb. 5.5-11). Die Methankonzentration im Zustrom schwankt um 50 µg/L. Im Untergrundreaktor treten vereinzelt höhere Methankonzentrationen bis über 150 µg/L auf, während das Häufigkeitsmaximum um 25 µg/L unter dem des Zustromes liegt. In der Spree liegen die Methankonzentrationen erwartungsgemäß weit unter 10 µg/L. Die höheren Methankonzentrationen im Altarm lassen sich nicht allein auf Methanbildung während des Sanierungsversuches zurückführen, sondern stammen zusätzlich aus dem dortigen organikreichen Sediment.

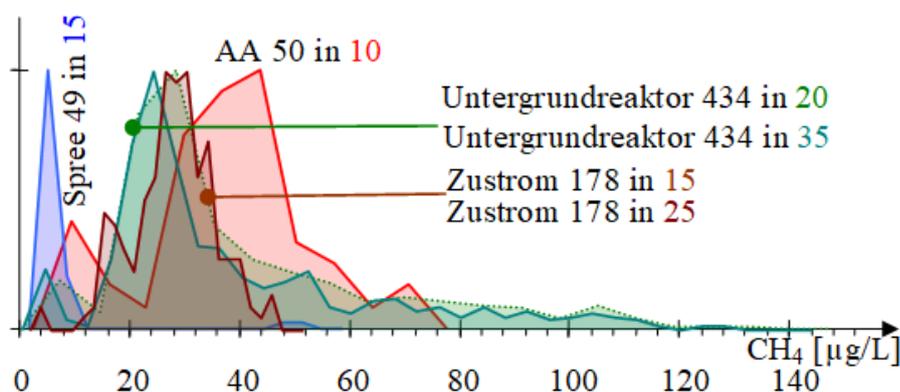


Abb. 5.5-11: Zusammenfassende Verteilungen der Methankonzentrationen vom Zustrom bis zur Spree in linearer und logarithmischer Darstellung

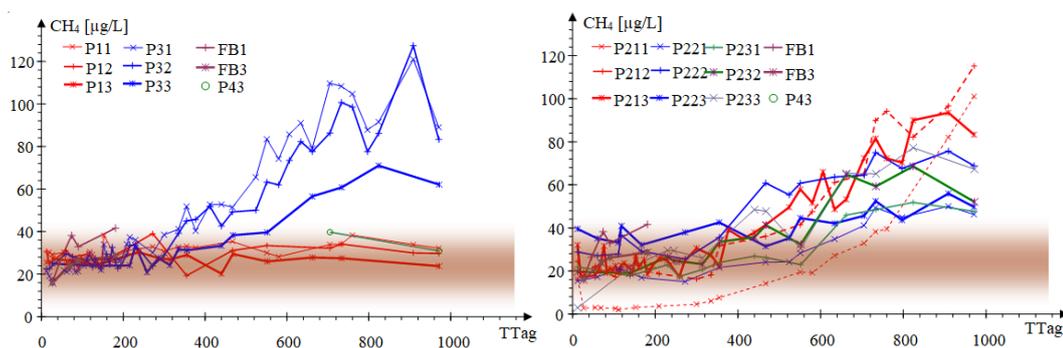


Abb. 5.5-12: Zeitliche Verläufe der Methankonzentrationen [µg/L] an den Messstellen bis Ende 2017. Der statistische Zulaufkonzentrationsbereich (Abb. 5.5-11) ist braun unterlegt.

Methan bleibt auch bei intensiver Sulfatreduktion unter 200 µg/L, die weder kritisch sind noch die Substratverwertung beeinträchtigen (Abb. 5.5-12). Mit dem Ende der

Substratdosierung deutet sich auch beim Methan ein zeitverzögerter Konzentrationsrückgang an.

#### 5.5.4 Sauerstoffzehrung und Restsubstrat nach der Behandlung

Die Erfolgskriterien ok3 (Zehrstoffe), und ok6 (organische Inertstoffe/Gesamtbelastung), sind mit dem Verschlechterungsverbot verknüpft. Die Zehrstoffe setzen sich aus zehrenden anorganischen Stoffen und biochemisch abbaubaren Stoffen, d. h. Restsubstrat zusammen. Beide ergeben den Summenparameter CSB, der nach Pkt. 2.6.8 aus der Wasseranalyse berechnet und mit den Sauerstoffzehrungsversuchen ( $BSB_t$ ) nach Pkt. 3.2.2 verglichen wird. Die organische Gesamtbelastung als DOC setzt sich aus dem natürlichen Hintergrund (Background) *NOM* und dem Restsubstrat zuzüglich Metaboliten biochemischer Reaktionen *Met* zusammen. Die verfahrensbedingte zusätzliche Sauerstoffzehrung wird dabei näherungsweise dem Restsubstrat *Met* zugeschrieben. In Einzelfällen ist auch die Mobilisierung von Huminstoffen zu berücksichtigen.

Die wenigen durchgeführten Zehrungsversuche zeigten noch widersprüchliche Ergebnisse. Grundsätzlich lässt sich damit der persistente wasserwerksrelevante Anteil der organischen Stoffe (WWR) ermitteln. Der biochemische Abbau benötigte bis zur völligen Auszehrung der Probe in bis zu zwei Abbaustufen mehr als einen Monat (z. B. Abb. 5.5-13).

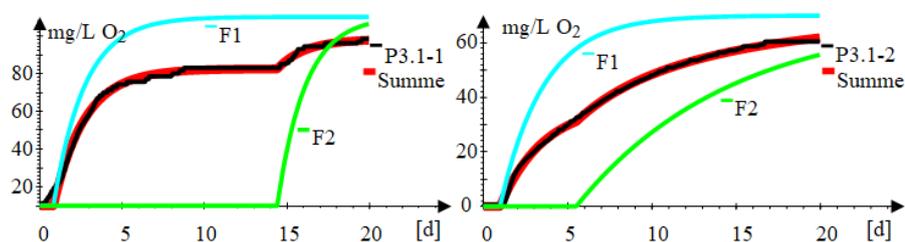


Abb. 5.5-13: Zehrungskurven der Doppelbestimmung von der Messstelle P31 vom 25.11.2015 (TTag = 370). Der Sauerstoffverbrauch wird durch die Abbaufunktionen F1 und F2 nach Gl.(3.1-23) angepasst.

Bei der Interpretation dieser Zehrungsprozesse ist zu beachten:

- Der bei der Probenvorbereitung an Eisen(II) fixierte Schwefelwasserstoff überlagert den Abbau von Restsubstrat nichtreproduzierbar.
- Die beobachteten Abbaukinetiken F1 und F2, aus denen sich die Zehrungskurve zusammensetzt, lassen sich z. Z. keinem analytischen Befund zuordnen.
- Nährstoffmangel kann den Abbau verzögern, wie eine Ergänzung von N, P in der letzten Untersuchung zeigte.
- Die für die Bestimmung von Restsubstrat und wasserwerksrelevanter Stoffe in sulfatreduzierenden Grundwässern eingesetzten Zehrungsversuche sind noch bis zur Anwendungsreife weiterzuentwickeln.

Der Chemische Sauerstoffbedarf CSB gehörte nicht zum Analysenprogramm. Bei der hohen Eisen(II)konzentration lassen sich seine Veränderungen genauer aus den Analysen reproduzieren als es die Messverfahren nach Verdünnungen zulassen (Abb. 5.5-14).

Die hohen CSB an der Transekte P\*1\* spiegeln noch das Infiltrationsregime wider. An der dritten Transekte P\*3\* lässt sich eine CSB-Erhöhung nur während der Einarbeitung erkennen (Abb. 5.5-15). Die CSB unterschreiten an der dritten Transekte bereits bevor sie das letzte behandelte Grundwasser erreicht die anfänglichen Zustromwerte. Interessant ist auch, dass auch die kaum einen Sanierungseffekt zeigende Messstelle P233 diese vorübergehende CSB-Erhöhung aufweist. Nach Einarbeitung des Untergrundreaktors und optimierter Betriebsweise hält der CSB das Verschlechterungsverbot ein.

Bei einem massiven Zufluss von Restsubstrat hätte der DOC der Altarmmessstelle AA2 signifikant über der der AA1 liegen müssen. Der Vergleich beider Altarmmessstellen lässt keinen Einfluss nicht umgesetzten Substrates aus dem Versuchsbetrieb erkennen (Abb. 5.5-16).

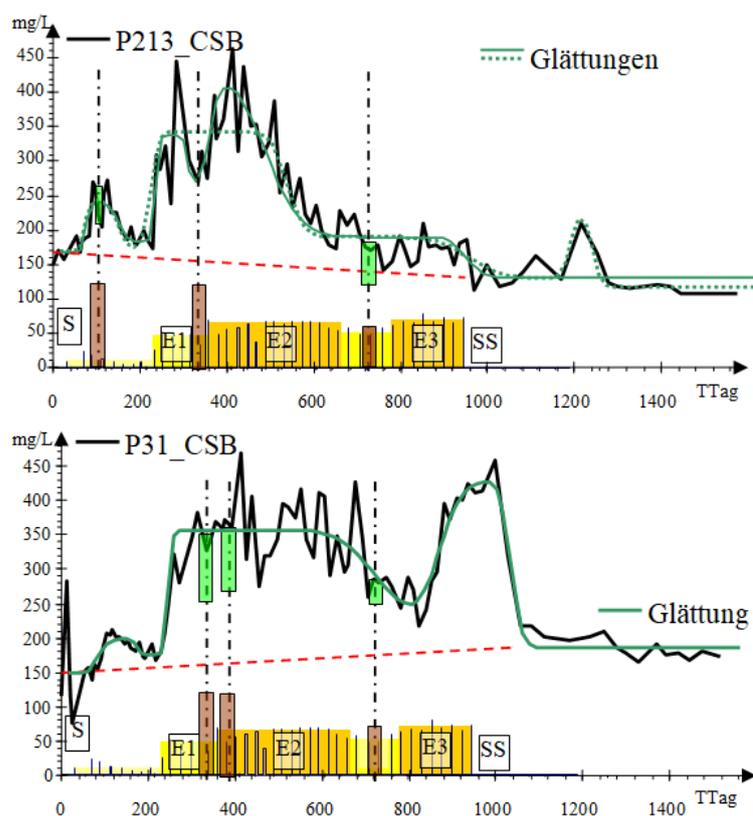


Abb. 5.5-14: Zeitliche Verläufe des berechneten CSB an den Messstellen P213 und P31. Die im Zehrungsversuch gemessenen biochemisch abbaubaren Anteile sind als grüne Säulen und die persistenten als braune Säulen eingetragen. Der dazwischen liegende Anteil wird teilweise anorganisch hervorgerufen.

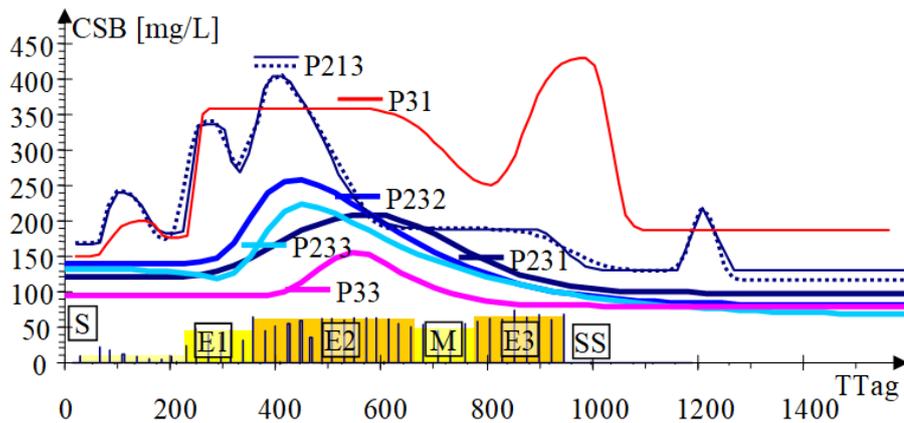


Abb. 5.5-15: Geglättete zeitliche Verläufe des berechneten CSB nahe der Infiltration (P\*1\*) und an der dritten Transsekte (P\*3\*)

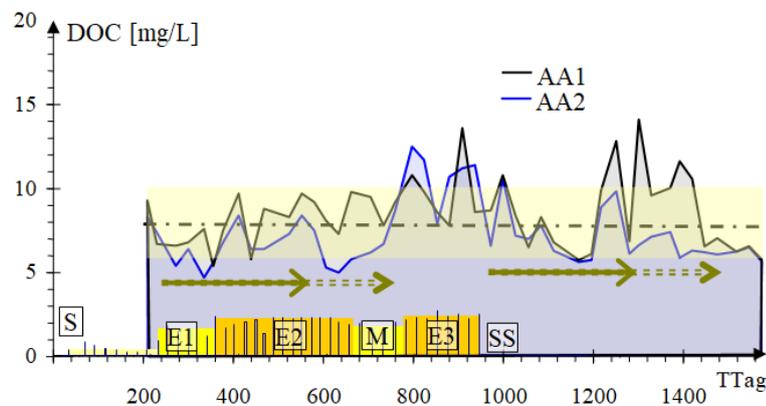


Abb. 5.5-16: Zeitliche Verläufe der DOC-Schwankungen an beiden Altarmessstellen ( $7,9 \pm 2,1$  mg/L C) mit Kennzeichnung des Mittelwertes und der Standardabweichung. Die Pfeile deuten den Fließzeitunterschied an.

## 5.6 Bilanzen und Retardationen

### 5.6.1 Bilanzen und Retardationen von Acidität und Sulfat

Die Wirkung der Sanierungsmaßnahme ist über die Senkung der Eisenkonzentration, die die Aciditätserhöhung bestimmt und mit dem Sulfatumsatz (Tab. 5.4-4) verbunden ist, bewertet (ok1). Die entnommenen kumulierten Frachten  $n_{\text{Spez}}$  von Acidität (-NP) und Sulfat nehmen entlang des Fließweges zu (Tab. 5.6-1, Abb. 5.6-1). Der die gemessenen Konzentrationsänderungen verringernde Zustrom von unbehandeltem Wasser wird dabei durch die zunehmende Abstandsgeschwindigkeit kompensiert. Der mittlere Pufferungsquotient PQ im Zustrom liegt mit  $PQ = 1,4 \pm 0,6$  unter dem theoretischen Wert für die Sulfatreduktion von  $PQ = 2$  (Pkt. 2.2.2). Das könnte mit einer nach der Fällungsstöchiometrie (Pkt. 5.4.2.2) möglichen Schwefelfällung zusammenhängen. Die Wirkungen bezüglich der Acidität treten dabei gegenüber der der Sulfatkonzentration zeitlich verzögert auf (Retardation  $R'_F(\text{SS})$ ).

Bis zur ersten Transsekte P\*1\* näherte sich der Behandlungseffekt bereits dem Maximum um  $NP \approx 0$ . Bis dahin noch nicht umgesetztes Substrat reagiert auf dem weiteren Fließweg. Dieser Effekt wird durch Mischung mit aufsteigendem unbehandeltem Grundwasser nivelliert. Die unteren Messstellen P223 und P233 sind davon besonders mit  $> 90\%$  unbehandeltem *Fremdwasser* betroffen. Die im Verhältnis zum Sulfat berechnete Retardation der Acidität ist am P23\* und P32 widersprüchlich.

Die kumulierte Aciditätsfrachterhöhung  $n_{\text{spez}}(\text{NP})$  steigt mit der Sulfatentnahmefracht  $n_{\text{spez}}(\text{SO}_4)$ . Zwischen der Neutralisationspotenzialerhöhung  $n_{\text{spez}}(\text{NP})$  und der Sulfatentnahme (brutto)  $-n_{\text{spez}}(\text{SO}_4)$  (Abb. 5.6-2) lässt sich der lineare Trend Gl.(2.2-4) erkennen.

Tab. 5.6-1: Zustromaciditäten (-NP) am Sanierungsbeginn (S) und -abschluss (SS), die kumulierte Aciditätsfrachtminderungen  $n_{\text{spez}}(-\text{NP})$ , und dem Anstieg des Sanierungsvektors (PQ nach Gl.(2.2-23)), sowie Durchbruchzeit und Retardation (Gl.(3.1-18) in Pkt. 3.1.6) der der nachströmenden Aciditätsfront. Unsichere Werte sind rot gekennzeichnet.

P***	-NP(S)	-NP(SS)	$n_{\text{spez}}(-\text{NP})$	PQ	TTag (SS)	$R'_F(\text{SS})$
	mmol/L	mmol/L	kmol/m <sup>2</sup>	1		1
P213	20,1	12,0	-4,8	2,87	1050	2,06
P221	16,0	9,6	-3,9	1,11	1075	1,13
P222	15,6	11,5	-2,9	1,42	1060	1,22
P223	15,2	11,1	x	x	685	x
P231	19,8	9,3	-5,5	1,04	1105	0,97
P232	22,6	11,3	-8,0	1,41	1075	0,96
P233	21,7	11,4	-3,9	1,39	1015	x
P31	15,4	9,7	-2,0	1,47	1100	1,23
P32	16,9	11,3	-4,1	0,98	1045	0,96
P33	19,0	11,0	-3,7	1,18	1135	1,07

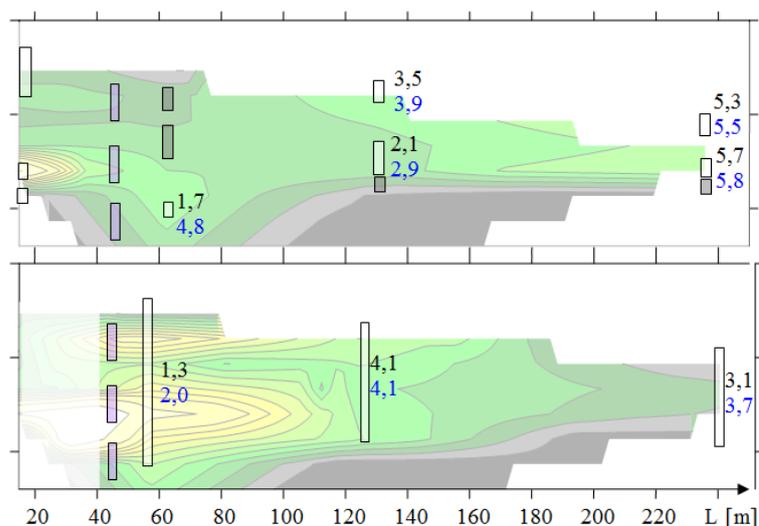


Abb. 5.6-1: In die Längsprofile P2\*\* (ab der Anstrommessstelle P0\*, oben) und P3\* (unten) der kumulierten Sulfat-(schwarz) und Aciditätsumsätze  $\Delta\text{NP}$  [kmol/m<sup>2</sup>] (blau). Angelehnt an Abb. 5.2-12.

$$n_{\text{spez}}(\text{NP}) = 1,36 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2} + 0,89 \cdot (-n_{\text{spez}}(\text{SO}_4)) \quad | \quad R^2 = 0,63 \quad (5.6-1)$$

Der scheinbare Widerspruch zu Tab. 5.6-1 wird auf die während des Sanierungsversuches noch hohe Sulfidschwefelfreisetzung zurückgeführt.

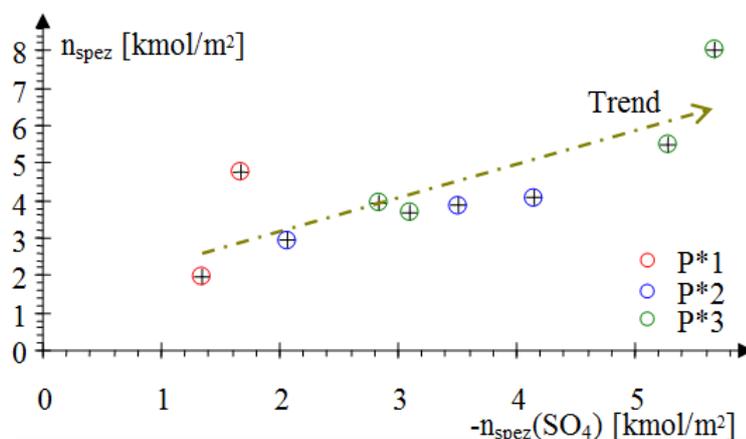


Abb. 5.6-2: Neutralisationspotenzialerhöhung  $n_{\text{spez}}(\text{NP})$  in Abhängigkeit von der Sulfatentnahme  $-n_{\text{spez}}(\text{SO}_4)$ . Der lineare Trend ist als strichgepunkteter Pfeil eingezeichnet.

## 5.6.2 Substratbilanzen

Die Substratkonzentration im Untergrundreaktor repräsentiert die Pseudokomponente *Met* abzüglich einer biologisch nicht verwertbaren Hintergrundkonzentration (background) im Grundwasserzustrom. Der Substratbilanzierung an der Messstelle P213 wird die in Abb. 5.5-3 oben grün gezeichnete Glättung unter Ausschluss des nach dem Sanierungsendes aufgetretenen Peaks zu Grunde gelegt (Abb. 5.6-3 nach Pkt. 3.1.4.3). Die Fracht der Pseudokomponente *Met* wird zwischen dem an der Messstelle aufgetretenen Sanierungsbeginn und -ende kumuliert. Dabei ist die kein Substrat repräsentierende Fracht des Grundwasserbackgroundes  $n_{\text{spez, Met}}(\text{Zustrom})$  abzuziehen. Es verbleibt die gelbe Fläche  $n_{\text{spez, Met}}$  als kumulierte Substratfracht. Die umgesetzte kumulierte Substratfracht  $\Delta n_{\text{spez, Met}}$  folgt aus der Differenz zur kumulierten Zugabemenge. Die mittlere kumulierte Substratzugabe (Tab. 5.1-2) lässt sich für jede Messstelle über die Betriebsprotokolle präzisieren. Der Substratumsatz des Versuches wird für jede Messstelle sowohl für die Gesamtfracht als auch abzüglich der Backgroundfracht angegeben (Tab. 5.6-2).

Deshalb wird die kumulierte Fracht der Pseudokomponente sowohl mit der Zustromkonzentration  $n_{\text{spez, Met}}(\text{Gesamt})$  als auch unter Berücksichtigung der sich ändernden Background(Zustrom)konzentration  $n_{\text{spez, Met}}(-\text{Background})$  berechnet (Tab. 5.6-2). Die Unterschiede zwischen beiden Berechnungsgrundlagen sind nicht erheblich.

Der Sulfatreduktionsstöchiometrie  $v_{\text{C}/\text{SO}_4}$  wurden die Schwefelumsätze (Tab. 5.4-4) zu Grunde gelegt. Diese setzen sich aus den Anteilen der Reaktionen bis zum Sulfid, Sulfur, Thiosulfat oder wenig reduziert (*wr*) zusammen und lassen sich mit den theoretischen Werten (Tab. 2.5-1) vergleichen (Tab. 5.6-2).

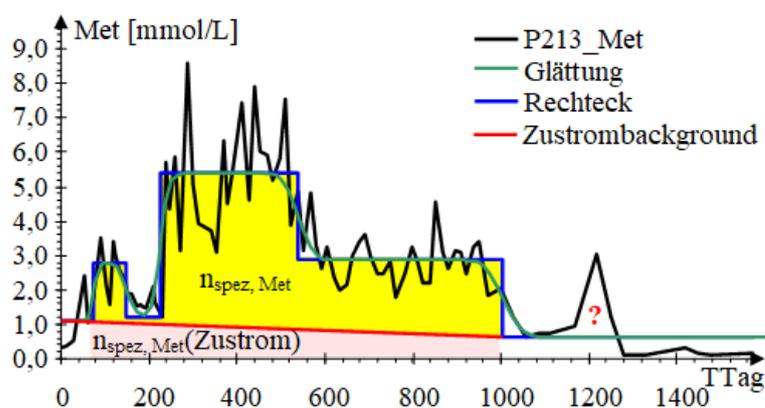


Abb. 5.6-3: Ermittlung der Substratbilanz über *Met* an der Messstelle P213 aus der Anpassung Abb. 5.5-3 oben, grün). Beschreibung im Text.

Tab. 5.6-2: Substrat/Metabolitumsätze  $\Delta n_{\text{spez, Met}}$  an den relevanten Messstellen, deren Retardation des Konzentrationssprunges am Sanierungsende und der abgeleiteten DOC-Stöchiometrie. Die Sulfatreduktionsstöchiometrie  $\nu_{\text{C/SO}_4}$  ist für beide Berechnungsgrundlagen angegeben. Die Retardation  $R_{\text{F,SS}}$  bezieht sich auf das Sanierungsende mit der Dispersivität  $\alpha_L$  des Met-Rückganges. (unplausibel, unsicher rot).

P***	$n_{\text{spez, Met}}$		$\Delta n_{\text{spez, Met}}$		$R_{\text{F,SS}}$	$\alpha_L$	$\nu_{\text{C/SO}_4}$	
	Gesamt	-Background	Gesamt	- Background			Gesamt	- Background
	mol/m <sup>2</sup>	mol/m <sup>2</sup>	mol/m <sup>2</sup>	mol/m <sup>2</sup>			1	1
P213	1704	1263	3459	3900	1,14	0,5	2,08	2,34
P221	908	1027	4255	4136	-1,79	79	1,21	1,18
P222	1496	1340	3667	3823	3,53	0,0	1,78	1,85
P223								
P231	1599	787	3564	4376	0,04	0,6	0,68	0,83
P232	2117	1143	3046	4020	0,01	0,7	0,54	0,71
P233			3931	4292	1,77	1,2	1,39	1,51
P31	1221	1027	3942	4136	3,01	0,3	2,94	3,08
P32	663	576	4500	4587	1,00	1,7	1,09	1,11
P33					0,75	3,1		
dominierend	H <sub>2</sub>  FeS		S <sup>0</sup>		wr		Stöchiometrien	
$\nu_{\text{C/SO}_4}$	>1,7		>1,3		>0,9		nach Tab. 2.5-1	

$\nu_{\text{C/SO}_4}$  wird durch weitere C-Verbräuche erhöht. In der ersten Transsekte P\*1\* reicht der Substratverbrauch zur Bildung von Sulfidschwefel (H<sub>2</sub>|FeS) und dessen Fällung aus. Im weiteren Abstrom verschiebt sich die gemessene Stöchiometrie in Richtung Schwefel-Thiosulfatbildung. Die Messstellen P231 und P232 weisen auch die höchsten Schwefel/Eisenstöchiometrien  $x(\text{FeS}_x)$  im Fällprodukt nach Tab. 5.4-4 und Abb. 5.4-8 auf und führten gleichzeitig die höchste Differenzschwefelfracht (Pkt. 5.4.2.6). Die Messstelle P221 liegt mit der Schwefelbildungsstöchiometrie dazwischen.

Die beiden in Tab. 5.6-2 gelisteten kumulierten Substratumsätze lassen sich auch in den Fließprofilen veranschaulichen (Abb. 5.6-4). Die insgesamt zugegebenen 5,2 kmol/m<sup>2</sup> Substrat-DOC wurden unter Einbeziehung der Einarbeitung nicht vollständig verwertet.

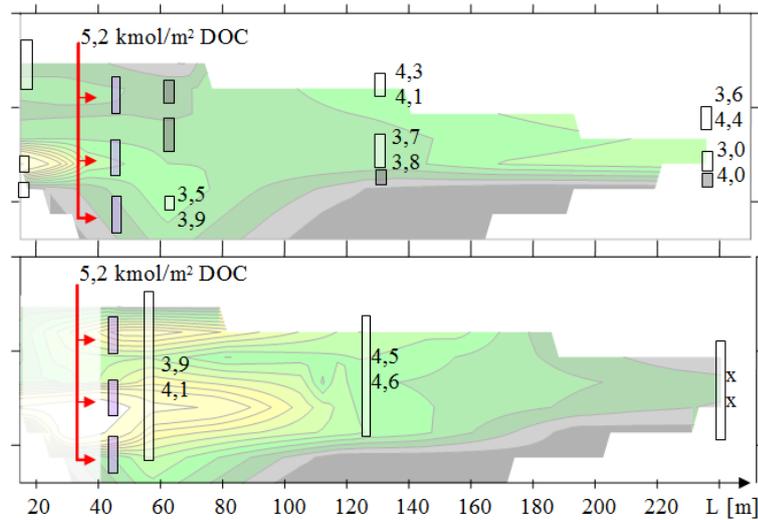


Abb. 5.6-4: Kumulierte *Met*-Umsätze der Messstellen in den Profilen P2\*\* (oben) und P3\* (unten) als Wertepaare {Gesamt;-Zustrom} der Tab. 5.6-2.

### 5.6.3 Bilanzen und Retardationen von adsorbierten Ionen

#### 5.6.3.1 Bilanzen der Stoffentnahme

Die während des gesamten Sanierungsversuches bis zu den einzelnen Messstellen entnommenen Mengen der Stoffe X werden als kumulierte Frachten  $n_{\text{Spez},X}$  mit der repräsentativen Modellierung *B8-68* nach  $L = 30 \text{ m}$  und  $L = 100 \text{ m}$  Fließweg (Pkt.6.5) verglichen (Tab. 5.6-3). Dabei werden auch das Adsorptionsplätze belegende Phosphat und die aus der Säurekapazität in Pkt. 5.4.3.2 ermittelte Wasserstoffionenbilanz in die *Kationenbilanz* mit einbezogen.

Wenn man postuliert, dass die Kationen Ca, Mg, Mn,  $\text{NH}_4$  und Al an der Feststoffphase äquimolar (Pkt. 2.4.2) gegen Eisen ausgetauscht werden, sollte deren Summe  $\text{Me}$  ungefähr der entnommenen kumulierten Eisenfracht entsprechen (Abb. 5.6-5). Die entnommene kumulierte Sulfatfracht setzt sich aus dem sulfidisch fixierten Anteil  $\text{SO}_{4,\text{fix}}$  und dem kumuliertem Austrag als Sulfidschwefel (Schlupf) zusammen. Die Modellierung einer konstanten Substratdosierung (4,1 mmol/L) zeigt, dass die Sorption der Nichteisenkationen sich nicht auf die Eisenbilanz auswirkt. Unter Berücksichtigung sich addierender Unsicherheiten lassen sich für die angegebenen Messstellen ausgeglichene Kationen/Schwefel-Bilanzen erkennen.

Unter der intermittierenden Betriebsweise überlagern sich Adsorption und Verdrängungsvorgänge auf der Fließstrecke. Dadurch stehen die nach Sanierungsende erfassten desorbierten Stoffmengen in keinem repräsentativen Verhältnis zu den Stoffentnahmen

Tab. 5.6-3: Stoffentnahmen  $n_{\text{spez},X}$  [mol/m<sup>2</sup>] auf den Fließstrecken bis zu den Messstellen P\*\*\* während des Sanierungsversuches. Entnommene Stoffe werden mit positiven Vorzeichen gelistet. Die nicht ermittelbaren Werte bleiben frei. Wegen unzuverlässiger Abstandsgeschwindigkeiten fehlen die Angaben für die Messstellen P223 und P233. Für Aluminium wird die Spanne nach Pkt. 5.4.3.2 angegeben. Me = Kationensumme. Unsichere Werte und Modellierungsergebnisse sind *kursiv* eingetragen.

P***	Fe	Ca	Mg	Mn	K	NH <sub>4</sub>	oPO <sub>4</sub>	Al	bis	H <sup>+</sup>	Me	SO <sub>4,fix</sub>	Sulfd
P213	1729	-92				94	1,3	105	240	351	2189	1347	318
P221	1972	499	146	9,5	26,6	96	-1,4	116	266		2864	3389	115
P222	1482	204			2,4	78	-0,9				1767	1568	494
P223													
P231	2178	1861									4039	4595	680
P232	2728	3173									5900	4617	1063
P233													
P31	797	75	30	1,0	5,8	55	-0,2	90	165	249	1302	1131	212
P32	2284	627	198	10,1	11,8	115	1,0	547	1075	380	4174	3476	663
P33	2123	341	166	4,9	1,8		0,0	343	861		2980	2737	363
<i>B8-68(30m)</i>	<i>2431</i>	<i>35</i>	<i>12</i>	<i>0,5</i>							<i>2780</i>	<i>2638</i>	<i>606</i>
<i>desorp</i>		<i>32</i>	<i>11</i>	<i>0,4</i>							<i>43</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>B8-68(100m)</i>	<i>2694</i>	<i>139</i>	<i>45</i>	<i>1,8</i>				<i>172</i>			<i>3050</i>	<i>2807</i>	<i>617</i>
<i>desorp</i>		<i>142</i>	<i>48</i>	<i>1,9</i>				<i>21</i>			<i>215</i>	<i>0</i>	<i>0</i>

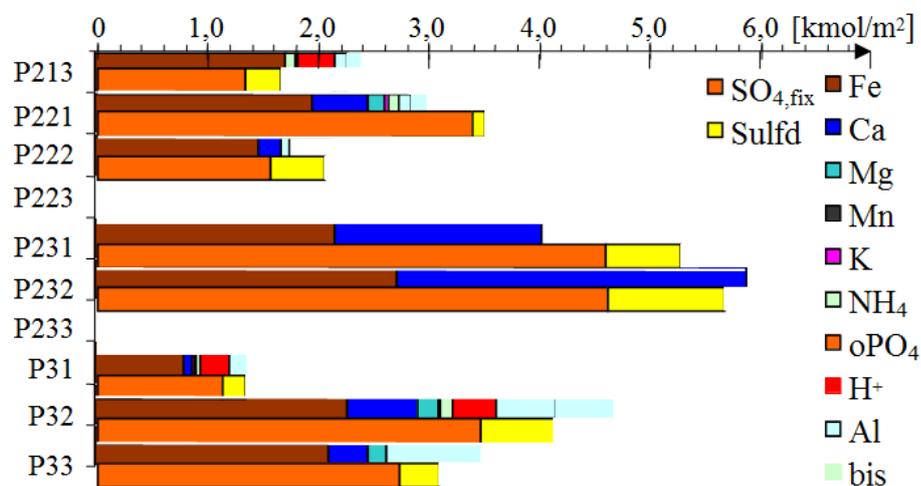


Abb. 5.6-5: Paarweise für die Messstellen gegenübergestellte kumulierte Stoffentnahmen  $n_{\text{spez},X}$  [kmol/m<sup>2</sup>] von Kationen (jeweils oberer Balken) und Schwefelverbindungen (jeweils unterer Balken). Der maximale Aluminiumaustausch ist ohne Rand eingezeichnet.

## 5.6.3.2 Retardationen von Inhaltsstoffen

Aus den Anpassungsergebnissen werden nach Gl.(3.1-18) die auf die Porenlösung bezogenen Retardationen  $R'_F$  berechnet. Diese werden für die Parameteranpassung des Fließstreckenmodells (Pkt. 6.2 bis 6.5) verwendet. Da die Abstandsgeschwindigkeiten aus dem Sulfatdurchbruch (SS) nach Sanierungsende abgeleitet worden sind, gilt für alle:

$$R'_F(\text{SO}_4) = 1,00$$

Die adsorptiven bedingten retardierenden Migrationsgeschwindigkeiten treten als verzögerte Konzentrations sprünge nach Veränderungen im Betriebsregime (Pkt. 5.1.4 und Pkt.5.4.3.1 oder 5.4) auf und werden auch auf diese bezogen. Die Konzentrationsveränderungen nach Beginn der Infiltrationen (S) werden durch die Einarbeitung der Sanierungsreaktionen überlagert. Das zeigen auch die auf die hohe Anfangsdosierung folgenden flachen Phosphatpeaks (Abb. 5.4-20), die alle zu niedrig erfasst worden sind. Dafür lässt sich die Phosphorzugabe ab TTag = 327 (E2 in Tab. 5.6-4) an einigen Messstellen als verzögerte Phosphatzunahme verfolgen. Die durch das nach Sanierungsende nachströmende Grundwasser durch Eisen verdrängten Ionen bildeten jeweils unterschiedliche Verdrängungsfronten mit einem über dem Zustrom liegenden Konzentrationsmaximum. Für das Ende dieser Front (V) lässt sich ebenfalls eine Retardation angeben (Tab. 5.6-4, Abb. 6.5-5). Calcium, Magnesium und Mangan brechen kurz vor dem Eisen durch. Kalium folgt etwas verzögert, Ammonium und Phosphat verhalten sich widersprüchlich. Das zugegebene Substrat als Pseudokomponente *Met* retardiert nicht signifikant (Pkt. 5.5.2.3).

Tab. 5.6-4: Auf die Porenlösung bezogene Retardationskoeffizienten  $R'_F$  von adsorbierten Ionen an relevanten Messstellen. Unsichere Ergebnisse sind rot eingetragen.

P***	Fe	Ca		Mg		Mn		K		NH <sub>4</sub>		K <sub>S4,3</sub>	PO <sub>4</sub>	
	SS	SS	V	SS	V	SS	V	SS	V	SS	V	SS	S	E2
P213	1,45	2,16	2,67							2,37	4,41	1,04	0,80	4,55
P221	1,22	1,18	1,72	0,82	2,75	0,91	1,76	1,36	2,66		1,67			2,23
P222	1,28	0,84	1,88					1,44	3,15		1,44			
P223											1,79			
P231	1,03	1,00	3,09											
P232	0,96	1,04	2,53											
P233	1,03	0,31	1,82											
P31	1,42	0,65	1,99	0,65	1,79	0,69	1,91	1,14	2,60		1,50	1,14	0,11	2,54
P32	1,25	1,35	1,95	1,10	1,75	1,20	2,05	1,30	2,95		2,05	1,35	0,09	1,03
P33	1,76	0,83	2,36	0,95	2,07	1,01	2,50	1,06	2,33				0,74	2,72
<b>Mittel</b>	1,27	1,04	2,22	0,88	2,09	0,95	2,06	1,26	2,74	2,37	2,14	1,18	-	2,62
±	0,25	0,52	0,47	0,19	0,46	0,21	0,32	0,16	0,32	-	1,13	±0,16	-	1,27

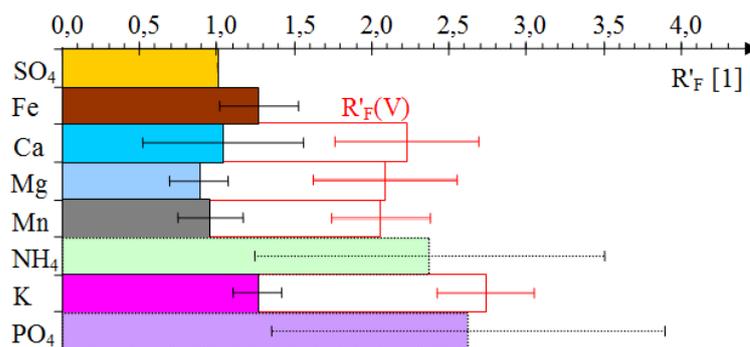


Abb. 5.6-6: Mittlere Retardationen der Migration gelöster Ionen und deren Verdrängungsfronten nach Sanierungsende (**leere rote Kästen**). Jeweils mit Standardabweichungen.

#### 5.6.4 Nährstoffumsätze bzw. -verwertung

Die aus den Konzentrationsverläufen ermittelten Verbräuche der Nährstoffe N und P im Verhältnis zur Sulfatentnahme lassen sich mit den Stöchiometriekoeffizienten (Tab. 2.5-2) vergleichen (Tab. 5.6-5). Die ermittelten einzelnen Stöchiometrien schwanken stark um den theoretischen stöchiometrischen Wert. Die beiden nichtplausiblen **negativen Stöchiometrien** für Phosphor bleiben in der Mittelwertberechnung unberücksichtigt.

Tab. 5.6-5: Nährstoffstöchiometrien [1] der Sulfatreduktion unter Berücksichtigung der Zugabemengen in Tab. 5.1-2.

Zugabe [mol/m <sup>2</sup> ]	5,81	0,89
P***	$\Delta\text{Amm}/\Delta\text{SO}_4$	$\Delta\text{P}/\Delta\text{SO}_4$
P213	0,051	0,00131
P221	0,029	<b>-0,00016</b>
P222	0,032	<b>-0,00001</b>
P223		
P231	0,001	0,00017
P232	0,001	0,00016
P233	0,002	0,00031
P31	0,044	0,00054
P32	0,029	0,00044
P33	0,002	0,00029
Mittel	0,021	0,00046
	$\pm 0,020$	$\pm 0,00040$
Theorie nach Tab. 2.5-2	0,014	0,00037

#### 5.6.5 Einfluss der Fällprodukte auf die Porenraumbilanz

Aus den auf dem Fließweg zu den Messstellen abgeschiedenen Fällprodukten lassen sich für die jeweiligen Stromröhren die Veränderungen des Porenvolumens abschätzen (Tab. 5.6-6). Die Unterschiede ergeben sich aus den verschiedenen Fließstrecken, den Abstandsgeschwindigkeiten (Tab. 5.2-5) und den mittleren Produktfällungen (Tab. 5.4-4). Es wurde die Fällung von Eisen(II) als Mackinawit, gleichmäßig verteilt über die

gesamte Stromröhrenlänge angenommen. Der durch die Fällprodukte blockierte Porositätsanteil beträgt weit unter einem Prozent und verursacht auch bei dem ungünstig niedrig angesetzten hydraulischen Partikeldurchmesser von 10  $\mu\text{m}$  einen zusätzlichen Strömungswiderstand von weniger als 2 cm Wassersäule. Daraus wird in Pkt. 6.5.3 über Modellrechnungen das hydraulische Verhalten des Untergrundreaktors für mehrere Betriebsjahrzehnte prognostiziert.

Tab. 5.6-6: Kalkulierte Auswirkung der im Versuchsbetrieb gefällten Reaktionsprodukte auf die Stromröhrenhydraulik nach Pkt. 2.1.3.3.

Parameter	P***		P213	P221	P222	P231	P232	P31	P32	P33
Länge	L	m	25,5	90	90	196	196	32	90	205
Abstandsgeschwindigkeit	$v_A$	m/d	0,50	0,81	0,99	1,22	1,50	0,26	0,90	1,18
Verweilzeit	VWZ	d	51	111	91	161	131	123	100	174
Mackinawite_FeS	$c_i$	mmol/L	68	22	16	11	14	25	25	10
	$w_i$	g/kg	1,07	0,35	0,26	0,18	0,22	0,39	0,40	0,16
	$c_i$	mmol/kg	12,2	3,9	3,0	2,0	2,5	4,5	4,6	1,9
Volumenanteil	$\varphi$	%	0,145	0,047	0,035	0,024	0,030	0,053	0,054	0,022
Filterwiderstand	$h_{f0}$	m	0,173	0,991	1,211	3,251	3,997	0,113	1,101	3,289
" beladen	$h_f$	m	0,181	1,006	1,225	3,276	4,035	0,115	1,120	3,312
	$\Delta h_f$	m	0,008	0,015	0,014	0,025	0,038	0,002	0,019	0,023

## 5.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

### 5.7.1 Kosten für den weitgehend eingearbeiteten Sanierungsbetrieb zwischen Januar und Juni 2017

Die Kosten für den weitgehend eingearbeiteten Sanierungsbetrieb (Regelbetrieb) stellten WALKO et al. (2018) auf der Grundlage der Eisen bzw. Sulfatentfernung und der Anhebung des Neutralisationspotentials zusammen. In diesem Zeitraum wurden täglich durchschnittlich 242 mg/L Eisen aus dem Grundwasser entfernt. Die Betriebskosten von 4 537 €, setzen sich aus folgenden Positionen zusammen:

- 1000 L Glycerin
- 6,5 kg Phosphordünger
- 16,25 kg Ammoniumchlorid
- 1590 kWh Energieverbrauch
- 40 h Anlagenbetrieb (inkl. Fahrten zu/von der Pilotanlage)
- EMSR-Wartung
- Wartung hydraulisches System
- Anlagensicherung.

Auf den Monat umgelegt folgen daraus:

- 3 018 € der großzügig auf 20 Jahre verteilten Investitionskosten,
- 8 421 € für das Betriebsmonitoring, sowie
- 8 112 € für die wissenschaftliche Begleitung einschließlich der hydraulischen und chemischen Modellierung.

Daraus ergibt sich eine vorläufige orientierende Kostenstruktur (Tab. 5.7-1).

Tab. 5.7-1: Kostenübersicht der Pilotanlage Ruhlmühle im weitgehend eingearbeiteten Sanierungsbetrieb (Regelbetrieb) nach WALKO et al. (2018).

Parameter	Betriebskosten	inkl. Investition	inkl. Monitoring	inkl. wiss. Begl.
1 kg entferntes Fe	6,27 €	11,00 €	22,64 €	33,85 €
1 kg ausgefälltes FeS	3,98 €	6,99 €	14,38 €	21,50 €
<b>1mol entferntes Fe</b>	<b>0,35 €</b>	<b>0,61 €</b>	<b>1,26 €</b>	<b>1,89 €</b>
1mol NP - Erhöhung	0,18 €	0,31 €	0,63 €	0,95 €
1 kg entferntes SO <sub>4</sub>	2,71 €	4,76 €	9,79 €	14,64 €
1mol entferntes SO <sub>4</sub>	0,26 €	0,46 €	0,94 €	1,41 €

Der Versuchsbetrieb hatte das Ziel, die Wirksamkeit der Untergrundsulfatreduktion als Sanierungsverfahren nachzuweisen. Die dafür eingesetzte Technologie wurde mit entsprechenden Sicherheiten konzipiert und wissenschaftlich begleitet, was die angefallenen Kosten notwendigerweise in die Höhe trieb.

## 5.7.2 Kostensenkungspotenziale

### 5.7.2.1 Erkundung Vorbereitung und Projektierung

Eine ausreichende hydrogeologische und hydrochemische Erkundung ist unumgänglich und standortspezifisch. Das geochemische Untersuchungsprogramm lässt sich auf die notwendigen Parameter reduzieren. Die Werkzeuge für die Strömungs- und Verfahrensmodellierung liegen vor und können zur Bemessung angewandt werden.

### 5.7.2.2 Substratwahl und -eintrag

Es existieren bereits Erfahrungen mit verschiedenen Substrateintragsverfahren, was deren Auswahl und Bemessung erleichtert. Voraussetzung sind dabei auch abgeschlossene Genehmigungsverfahren für die ausgewählten Substrate. Zusätzlich geforderte Labor- und Technikumsversuche erhöhen die Vorbereitungskosten.

### 5.7.2.3 Betriebs- und Monitoringregime

Die Werkzeuge zur Prozesssimulation liegen vor. Die eingesetzte Technik muss auf Unsicherheiten einer wirtschaftlichen Erkundung geologische und geochemische Probleme flexibel über das Betriebsregime reagieren können. Das erfordert eine gewisse Redundanz, die u. U. Mehrkosten erfordern, aber einem Scheitern des Projektes vorbeugen. Der Aufwand für die hier empfohlenen Tracertests (bevorzugt SF<sub>6</sub>) ist den jeweiligen Standortbedingungen anzupassen. Gegebenenfalls kann sogar darauf verzichtet werden.

#### 5.7.2.4 Wissenschaftliche Begleitung

Die Anwendung der Modellierungswerkzeuge ist Bestandteil der Betriebsführung. Eine Wissenschaftliche Begleitung mit dem Ziel, Verfahren und Technologie weiterzuentwickeln ist unbedingt wünschenswert aber kein Bestandteil der eigentlichen Sanierung mehr.

## 6 Hydrochemische Modellierung

### 6.1 Modellierungen im Batch-Ansatz

#### 6.1.1 Analysenplausibilitätsprüfungen

##### 6.1.1.1 Modellierungssoftware

Das eingesetzte geochemische Rechenprogramm PHREEQC2 (PARKHURST & APPELO (2006)) wird in der batch-Version (DOS) über makrogesteuerte Excel-Tabellen angesteuert, die gleichzeitig auch die umfangreichen Ergebnistextdateien erfassen. Verschiedene PHREEQC-Softwareversionen erwiesen sich als gleichwertig (Test ab Simulation B2-55, Tab. 6.2-1).

##### 6.1.1.2 Korrektur des gemessenen Redoxzustandes bei der Erstbewertung der Messwerte

Die Analysenplausibilität wird mittels der entwickelten Datei *Analysenfreak.xls* im Batch Ansatz überprüft. Dabei werden die Ionenbilanz (Pkt. 3.4.4.1) und alle in Betracht kommenden Sättigungsindices mit Mineralphasen berechnet sowie der über die gemessene Redoxspannung ermittelte Redoxzustand auf einen plausiblen Wert korrigiert.

Die gemessene Redoxspannung setzt sich aus der Summe von Redoxreaktionen im Wasser zusammen, deren mittleres Potenzial mit der Platinelektrode gegen eine Referenzelektrode abgegriffen wird. Die Referenz wird auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet. Die Redoxgleichgewichte stellen sich an der Platinelektrode sehr langsam ein und der Messwert entspricht nicht immer dem Gleichgewichtszustand. Deshalb weicht die aus der gemessenen Redoxspannung berechnete Elektronenaktivität (pE-Wert) häufig von den hydrochemischen Verhältnissen ab, in deren Folge rechnerisch instabile Zusammensetzungen berechnet werden. Das äußert sich in unplausiblen Reaktionen, wie der Oxidation von Eisen(II), der Übersättigung von Eisenhydroxid oder einer berechneten Sulfidschwefelbildung aus Sulfat. Um dieses zu vermeiden, bietet PHREEQC die Möglichkeit den Redoxzustand nach gemessenen Redoxpaaren zu korrigieren. Geprüft wurden von WALKO et al. (2016) die in Tab. 6.1-1 gelisteten Redoxpaare.

Tab. 6.1-1: Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes. (**Fett** markiert: angewendete Randbedingungen.)

Nr.	Bezeichner	Randbedingung
1)	# pE	gemessene Redoxspannung
<b>2)</b>	redox <b>Fe(2)/Fe(3)</b>	<b>mit Fe(3) aus dem Eisenhydroxidgleichgewicht und pH-Wert</b>
3)	redox S(-2)/S(6)	Analysendaten aus sulfatreduzierendem Milieu
<b>4)</b>	redox <b>O(-2)/O(0)</b>	<b>Analysendaten aus oxischem Milieu (Oberflächenwasser)</b>

Bei Variante 2) wird unterstellt, dass noch Eisenhydroxid in Spuren vorliegt. Damit werden anoxische Grundwässer charakterisiert. Variante 3) für sulfatreduzierende Grundwässer lässt sich nicht auf den gesamten Datensatz anwenden. Auch aus unsicher gemessenen Sulfidspuren leiten sich eher ungenaue pE-Werte ab. Plausibilitätsprüfungen ergaben häufig zu hohe Übersättigungen redoxsensitiver Schwefelminerale, wie Sulfur und Pyrit. Pyrit steht mit den Grundwässern nicht im chemischen Gleichgewicht. Durch Zulassung definierter Phasengleichgewichte in den Simulationsrechnungen werden diese Widersprüche kontrolliert vermieden. Variante 4) versagte bei der Überprüfung von Analysen des Altarms, da dieses sich bei gleichzeitigem Vorliegen von Eisen(II) und gelöstem Sauerstoff nicht im Gleichgewicht befindet. Die Eisenhydroxidfällung durfte dort nicht zugelassen werden. Nach eingehender Prüfung wurden von WALKO et al. (2016) Variante 2) für die Bewertung von Grundwässern und Variante 4) für Oberflächenwässer festgelegt.

### 6.1.1.3 Berücksichtigung der Eisensulfidkomplexierung

Die Eisensulfidkomplexierung nach Pkt. 2.3.3.2 mit den in Tab. 2.3-4 gewählten Stabilitätskonstanten wurde ab 8/2017 in den Berechnungen berücksichtigt.

- In den Simulationsrechnungen B6-63 bis B6-68 wurde die Stabilitätskonstante auf  $\log_{10} K_{\text{FeHS}^+} = 5,5$  optimiert. Nachfolgende Simulationen ab B6-89 setzten sie auf  $\log_{10} K_{\text{FeHS}^+} = 5,0$  herab (Pkt. 6.2.5).
- In Pkt.3.4.4 wurden unter Berücksichtigung dieses Komplexes die Mineralsättigungen statistisch ausgewertet.
- Diese erweiterte Aufteilung der Sulfidschwefelspecies bildete die Grundlage für alle weiteren Simulationsrechnungen, einschließlich der des Marmorlöseversuches (Pkt. 6.1.2.2).

## 6.1.2 Modellierung des Marmorlöseversuches

### 6.1.2.1 Modellansatz

Der in Pkt. 3.2.3 konzipierte Marmorlöseversuch zur Ermittlung der Sättigungsverhalten von Eisen- und Calciummineralen im sulfatreduzierendem Grundwasser wird als Titration mit Calcit oder nur als Gleichgewichtseinstellung mit einer überschüssigen Calcitphase simuliert. Anfangs wird das Calcit bei schrittweiser Zugabe vollständig gelöst und ab der Sättigung kumuliert.

- **Reaktionsterm:**

REACTION

CaCO<sub>3</sub> 1

0,01 moles in 20 steps

- **mit Gleichgewichtsphasen:**

EQUILIBRIUM PHASES 1

# Mineral	SI [1]	Anfangskonzentration [mol/L]
Calcite	0,00	0,00000000
Siderite	<b>0,20</b>	0,00000000
Gypsum	0,00	0,00000000
FeS (ppt)	0,00	0,00000000
Sulfur	0,00	0,00000000
Basaluminite	0,00	0,00000000
Mischsiderite	0,00	0,00000000

Der Sättigungsindex von Calcit wird auf  $SI_{\text{Calcite}} = 0,2$  festgelegt (Pkt. 5.3.1.3).

Bei der spontanen Gleichgewichtseinstellung werden nur der Anfangszustand mit dem Gleichgewicht in Calcitüberschuss miteinander verglichen.

- **Gleichgewichtsphasen:**

EQUILIBRIUM PHASES 1

# Mineral	SI [1]	Anfangskonzentration [mol/L]
Calcite	0,00	<b>1,00000000</b>
Siderite	<b>0,20</b>	0,00000000
Gypsum	0,00	0,00000000
FeS (ppt)	0,00	0,00000000
Sulfur	0,00	0,00000000
Basaluminite	0,00	0,00000000
Mischsiderite	0,00	0,00000000

Dabei werden dem Modellansatz die während der gesamten Bearbeitung entwickelten über den Datensatz (wateq4f) hinaus gehenden Annahmen über den Grundwasserchemismus verwendet.

#### 6.1.2.2 Simulation der Marmorlöseversuche von Pkt. 5.4.2.4

Die Simulationsergebnisse werden an der Probe der Messstelle P213 demonstriert (Abb. 6.1-1 und Abb. 6.1-2). Die Calcit und Sideritgleichgewichte wurden nicht eingestellt (Tab. 5.4-5). Die Titrationskurven mit Calcit der Proben der Messstellen P31 und P32 verlaufen ähnlich. Ein erheblicher Anteil des gelösten Sulfidschwefels liegt an Eisen als  $\text{FeSH}^+$  nach Gl.(2.3-31) vor und bestimmt darüber die Eisensulfidsättigung (Abb. 6.1-3). Der nur an einem Beprobungstag durchgeführte Marmorlöseversuch kann zu einer Methode für die Interpretation von Sulfatreduktionsprozessen weiterentwickelt werden.

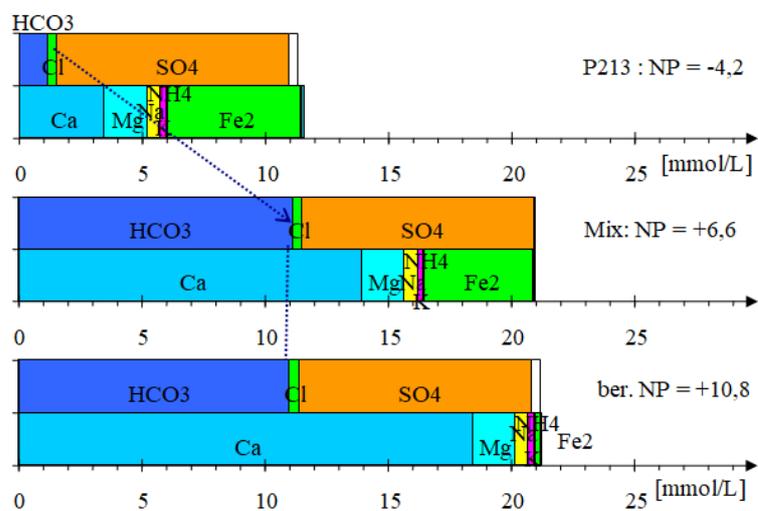


Abb. 6.1-1: Ionenbilanzen der Probe P213 (oben), des Marmorlöseversuches (Mix, mitte) und des simulierten Calcitgleichgewichtes (ber., unten). Die Änderung der Hydrogencarbonatkonzentration markieren die gepunkteten blauen Pfeile.

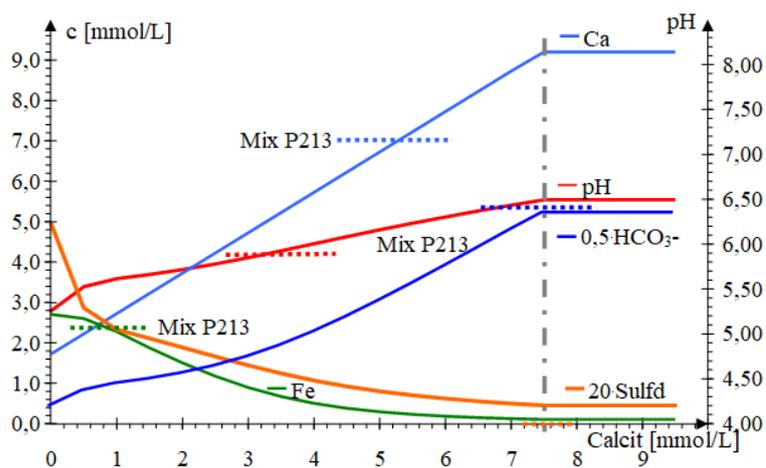


Abb. 6.1-2: Gleichgewichtseinstellung der Probe P213 durch Titration mit Calcit. Die Messergebnisse (Mix) sind durch gepunktete Linien markiert.

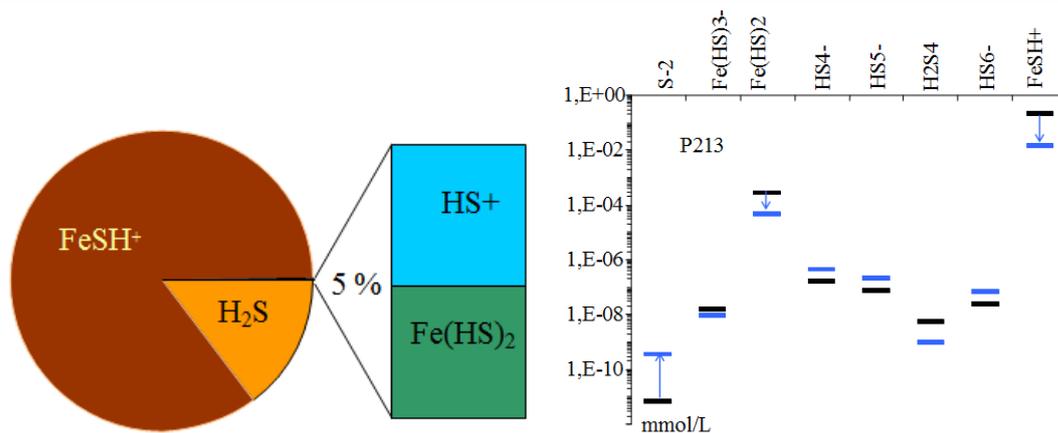


Abb. 6.1-3: Berechnete Aufteilung der Sulfidschwefelspecies in der Probe P213 (links), sowie deren logarithmische Konzentrationen (rechts, schwarz) und deren Konzentrationen in der berechneten Calcitsättigung (blau).

### 6.1.3 Modellvorstellung zur Genese der Zustrombeschaffenheit

#### 6.1.3.1 Modellansatz

Ziel dieser orientierenden Modellierung war es zunächst die in Pkt. 2.2.2 postulierte Bildung von anoxischem AMD-Grundwasser über die Reaktionsvektoren

*PyrOx*: Pyritoxidation und

*Neut*: Neutralisation

nachzuvollziehen und dabei eine der Zustrombeschaffenheit ähnliche Zusammensetzung mit hoher Aluminiumkonzentrationen zu erzeugen.

Der Aciditätseintrag *PyrOx* wird über das Oxydationsmittel Sauerstoff vorgegeben. Die Neutralisation erfolgt über Gleichgewichtseinstellung mit vorgegebenen Mineralphasen.

Das im Grundwasserzustrom gelöste Aluminium kann u. a. aus der Verwitterung von Kaolinit Gl.(2.2-15) und/oder Albit Gl.(2.2-19) stammen. Kaolinit trägt nicht zur Neutralisation bei ( $\Delta_{RNP}=0$ ) und Albit setzt dabei Natrium frei. Die niedrigen gemessenen Natrium- (und auch Kalium-)konzentrationen legen jedoch nahe, dass Natron- und Kalifeldspäte wenig zur Neutralisation beigetragen haben. Chlorite 7A, Gl.(2.2-17) setzt dagegen bei seiner Reaktion mit Wasserstoffionen (Verwitterung) Aluminium und Magnesium frei. Es wird deshalb als Repräsentant für neutralisierende Alumosilikate eingesetzt. Die Aluminiumbilanz wird durch die Möglichkeit zur Fällung von amorphem Aluminiumhydroxid ausgeglichen, obwohl Gleichgewichte mit Gibbsit oder Boehmit wahrscheinlicher sind (Abb. 5.3-4, Tab. 5.3-4). Die hohe Konzentration gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) wird auf die Lösung von Calcit und biochemischem Abbau von organischen Stoffen zurückgeführt.

Daraus ergeben sich folgende Vorgaben für die Mineralphasengleichgewichte des Neutralisationsvektors (*Neut*):

- Calcit => Calcium,
- Chlorite7A => Magnesium und Aluminium,
- Al(OH)3(a) => Ausgleich der Aluminiumbilanz,
- CO2(g) => anorganischer Kohlenstoff aus biochemischem Abbau,
- Siderit => Ausgleich der Eisen und DIC-Bilanz,
- Fe(OH)3(s) => Ausgleich der Eisenbilanz
- SiO2(a) => Ausgleich der Siliziumbilanz.

Alternativ zur inversen Modellierung wird der Geneseweg getrennt für beide Reaktionsvektoren simuliert. *PyrOx* als Titration mit Sauerstoff und *Neut* als Gleichgewichtseinstellung mit schrittweise zugegebenen Mineralen (ebenfalls Titration).

Es wird angenommen, dass im Verlaufe des Grundwasserwiederanstieges und Neutralisation auch Siderit ausgefällt worden ist. Der eingesetzte Sideritvorrat bestimmte letztendlich den sich einstellenden pH-Wert. Der Sättigungsindex wird leicht übersättigt mit  $SI_{\text{Siderite}} = 0,3$  vorgegeben. Der rückzulösende Sideritvorrat wird iterativ an den gemessenen pH-Wert angepasst. Amorphes Siliziumdioxid liegt in den AMD in Gleichgewichtsnähe (Pkt. 5.3.1.5) und dessen Fällung wird ebenfalls zugelassen. Mangan wird der Vollständigkeit halber als Birnessit in Höhe der gemessenen Mangankonzentration angenommen.

### 6.1.3.2 Aciditätsbildungspotenzial des Absenkungstrichters

Während der bergbaubedingten Grundwasserabsenkung sank der Pyritverwitterungshorizont bis 107 m NHN ab. Die dort gebildeten Pyritverwitterungsprodukte gelangten mit dem Sickerwasser ins Grundwasser. Der ehemalige Verwitterungshorizont und mit restlichem Pyrit liegt gegenwärtig wieder im anoxischen Grundwasser. Die mittlere Acidität der Feststoffmatrix schwankt im Bereich  $NP_{\text{ox}} = -45$  und  $-76$  mmol/kg (Tab. 4.3-3).

Legt man davon nur einen

- Aciditätseintrag von  $NP_{\text{ox}} = -20$  mmol/kg

während der belüfteten Zeit im Absenkungstrichter zu Grunde, lässt sich die Belastung des initialen Porenwassers aus der Grundwasserneubildung  $NP_{\text{aq}}$  nach Gl.(6.1-1) abschätzen.

$$NP_{\text{aq}} = \frac{NP_{\text{ox}}}{z} = \frac{\text{kg}}{0,18\text{L}} \cdot -20 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} = -111\text{mmol} / \text{L} \quad (6.1-1)$$

Mit dem Phasenverhältnis  $z = 0,18$  L/kg (Tab. 4.6-5), entsprechen das theoretisch über 3000 mg/L Eisen und bei einem typischen Pufferungskoeffizienten  $PQ = 1,5$  über Eisenhydroxidlösung (Gl.(2.2-9)) sogar über 7000 mg/L Fe im initialen Porenwasser. Unter Annahme von Verdünnungseffekten sind die gemessenen Eisenkonzentrationen im Zustrom um 500 mg/L plausibel.

### 6.1.3.3 Simulationsergebnisse

Den Simulationsrechnungen wurden Beschaffenheitsdaten aus dem Grundwasserzustrom bis Juni/2017 zu Grunde gelegt. Das während der AMD-Genese ausgefällte Eisenhydroxid wird langfristig, NP-neutral, zu einem Sideritvorrat reduziert. Die Gipssättigung wird bis zur gemessenen Grundwasserbeschaffenheit nicht erreicht (Abb. 6.1-4). Die simulierten Aciditäten und Sulfatkonzentrationen bestätigen das Schema Abb. 2.2-1. Dieser Modellansatz lässt sich auf für AMD-Grundwasserbildungen verallgemeinern, wie z. B. für den Skadodamm. Unter Einbeziehung von Schwermineralen ließen sich sogar Untersuchungen von RYBNIKOVA & RYBNIKOV (2017) mit diesem Ansatz nachvollziehen.

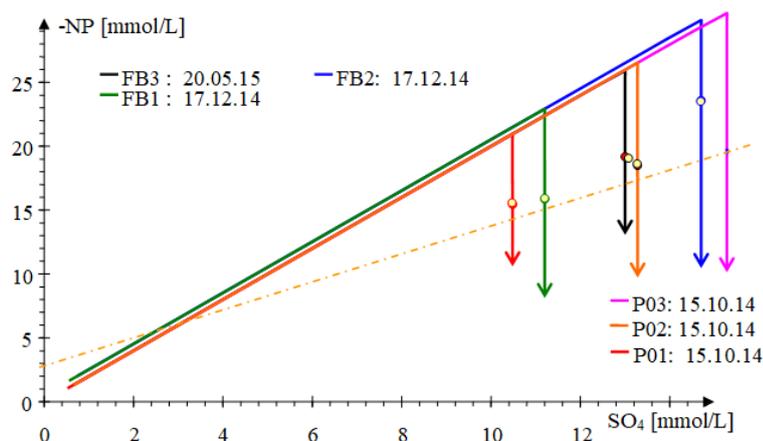


Abb. 6.1-4: Simulierte Genese des Grundwasserzustromes über die Förderbrunnen FB\* zu den Anstrommessstellen P0\* im Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagramm. Die als Kreise eingezeichneten Messwerte liegen nahe der gestrichelt eingezeichneten Regressionsgeraden Gl.(2.2-24) aus Daten bis Juni/2017.

## 6.2 Eindimensionale Fließstreckenmodellierung

### 6.2.1 Aufbau und Dimensionierung

Auf der Grundlage von Pkt. 2.1.4 wird *mixed-cell*-Stromröhre für den Abstrom einer Infiltrationslanze mit der vertikalen Filterstrecke  $L_{inf}$  [m] konzipiert um damit die Prozesse nach der Substratzugabe modellieren zu können. Dem Betriebsregime entsprechend wechseln sich die Infiltration substratangereichten Förderbrunnenwassers mit nachströmendem anstehendem Grundwasser ab (Abb. 6.2-1). Das Infiltrationsregime wird auf eine Abfolge strömender Quader als Infiltrationsfiguren idealisiert (Pkt. 4.6.1 und Pkt. 5.1). Während der relativ kurzen Infiltrationszeit  $t_{inf}$  werden virtuelle Quader durch substratangereichtes Förderbrunnenwasser verdrängt ( $shift_{inf}$ ), die zusammen die Infiltratwassersäule  $H_{inf}$  nach Gl.(6.2-1) ergeben.

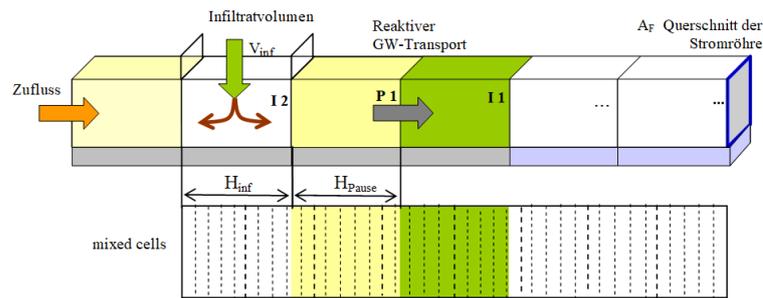


Abb. 6.2-1: Mixed-cell-Modell mit Infiltration und Grundwassernachfluss.

Da sich die Infiltratwolken auch gegen den Grundwasserstrom ausbreiten, verschiebt sich der Zeitmaßstab jeweils um die Hälfte der Abströmzeit. Diese Zuordnung zu den Messwerten wird bei der Auswertung pauschalisiert, da bereits bei kleinen Unregelmäßigkeiten im Betriebsregime keine eindeutige Zuordnung mehr möglich ist.

Für die Breite des virtuellen Quaders wird der Abstand  $a$  zwischen zwei im gleichen Tiefenbereich liegenden Infiltrationslanzen (Abb. 4.6-2 rechts) postuliert, nach denen bereits das Infiltrationsregime bemessen worden ist.  $H_{\text{inf}}$  berechnet sich nach Gl.(6.2-1) aus dem Infiltratvolumen  $V_{\text{inf}}$ , der Makroporosität  $n_{\text{Pm}}$  ( $n_{\text{P}}$  tottraumkorrigiert) und dem Lanzenabstand  $a$ .

$$H_{\text{inf}} = \sqrt{\frac{V_{\text{inf}}}{n_{\text{Pm}} \cdot a}} \quad (6.2-1)$$

Daraus folgt der Fließquerschnitt  $A_{\text{Fi}}$  der betrachteten Stromröhre nach Gl.(6.2-2).

$$A_{\text{Fi}} = L_{\text{inf}} \cdot a \quad (6.2-2)$$

Die infiltratgefüllten Zellen müssen zunächst abströmen bevor das anstehende Grundwasser nachströmen kann. Für den Infiltratquader ergibt sich die Abströmzeit mit der Abstandsgeschwindigkeit  $v_{\text{A}}$  Gl.(6.2-3).

$$t_{\text{abst}} = \frac{H_{\text{inf}}}{v_{\text{A}}} \quad (6.2-3)$$

Während der Infiltrationspause  $t_{\text{Pause}}$  strömt anschließend eine Grundwassersäule  $H_{\text{Pause}}$  nach.

$$H_{\text{Pause}} = v_{\text{A}} \cdot t_{\text{Pause}} \quad (6.2-4)$$

Die Differenz aus nachgeströmter Wassersäule  $H_{\text{Pause}}$  und der Infiltratwassersäule  $H_{\text{inf}}$  entspricht der in der Infiltrationspause nachgeströmten Grundwassersäule  $H_{\text{GW}}$  nach Gl.(6.2-5).

$$H_{\text{GW}} = v_{\text{A}} \cdot t_{\text{Pause}} - H_{\text{inf}} \quad (6.2-5)$$

Diese Parameter müssen als Eingangswerte für das mixed-cell-Modell diskretisiert werden. Daraus berechnen sich die Anzahl der Zellverschiebungen  $\text{shift}_{\text{inf}}$  für die Infiltration nach Gl.(6.2-6) und  $\text{shift}_{\text{GW}}$  für das nachströmende Grundwasser entsprechend Gl.(6.2-7) in den Infiltrationspausen.

$$\text{shift}_{\text{inf}} = \text{RUNDEN} \left( \frac{H_{\text{Inf}}}{L_{\text{cell}}} \right) \quad (6.2-6)$$

$$\text{shift}_{\text{GW}} = \text{RUNDEN} \left( \frac{H_{\text{GW}}}{L_{\text{cell}}} \right) \quad (6.2-7)$$

Die zugehörigen Zeitschritte werden nach Gl.(6.2-8) und Gl.(6.2-9) in Sekunden dem Inputfile übergeben.

$$\Delta t_{\text{inf}} = \frac{t_{\text{inf}}}{\text{shift}_{\text{Inf}}} \quad (6.2-8)$$

$$\Delta t_{\text{GW}} = \frac{t_{\text{Pause}}}{\text{shift}_{\text{GW}}} \quad (6.2-9)$$

Die longitudinale Dispersivität  $\alpha_L$  [m] wird durch Mischungsschritte benachbarter Zellen untereinander (*mixrun*) zwischen zwei Transportschritten unter Berücksichtigung des Kriteriums Gl.(6.2-10) für die numerische Stabilität entsprechend Vorgaben von PARKHURST & APPELO (1999) über  $(\Delta t)_D$  eingestellt.

$$(\Delta t)_D \leq \frac{(\Delta L)^2}{3 \cdot D_L} \quad (6.2-10)$$

Die Zeitschritte für den dispersiven Transport sind meist kleiner als die für den longitudinalen Transport. In diesem Fall führt PHREEQC die Rechnung *mixrun*-mal für einen Transportschritt entsprechend Gl.(6.2-12) durch.

$$\text{mixrun} = \text{int} \left( \frac{3 \cdot \alpha_L}{\Delta L} \right) + 1 \quad (6.2-11)$$

Durch die Anzahl der zwischengeschalteten Mischungsschritte lässt sich die Dispersivität in diskreten Schritten erhöhen, Gl.(6.2-12).

$$\alpha_L = \text{mixrun} \cdot \frac{\Delta L}{3} \quad (6.2-12)$$

Das biochemische Prozessmodell wurde in Pkt. 2.5 vorgestellt, wie auch die zu beachtenden Mineral- (Pkt. 2.3) und Oberflächenphasen (Pkt. 2.4).

### 6.2.2 Stoffeinträge

Über das Verhältnis der Wassersäulen von Infiltrat und Grundwasser und dem nachströmenden Grundwasser berechnet sich die für eine mittlere Konzentrationserhöhung erforderliche Infiltratkonzentration über Gl.(6.2-13).

$$\text{Dosierfaktor} = \frac{H_{\text{Inf}} + H_{\text{GW}}}{H_{\text{Inf}}} \quad (6.2-13)$$

Unter den Versuchsbedingungen schwankt dieser Faktor und wird deshalb jeweils aus den jeweiligen Betriebsdaten neu ermittelt.

Bei der Abschätzung des fließquerschnittsbezogenen Stoffeintrages ( $\Delta n/A_{Fi}$ ) wird vom quaderförmigen Infiltratvolumeneintrag nach Gl.(6.2-1) und dem zugehörigen Fließquerschnitt nach Gl.(6.2-2) ausgegangen. .

$$\frac{\Delta n}{A_{Fi}} = \frac{\Delta c \cdot V_{inf}}{\sqrt{\frac{V_{inf} \cdot L_{inf}}{n_{Pm}}}} = \frac{\Delta c}{\sqrt{\frac{L_{inf}}{V_{inf} \cdot n_{Pm}}}} = \Delta c \cdot \sqrt{\frac{V_{inf} \cdot n_{Pm}}{L_{inf}}} = n_{spez} \quad (6.2-14)$$

Bei der Bewertung des Substrateintrages als  $\Delta DOC$  ist der brunnenabhängige DOC des Infiltratwassers zu berücksichtigen. Das Integral der Konzentration ( $c$  [mol/m<sup>3</sup>]) unter der abgeflossenen Wassersäule ( $H$  [m]) stellt den kumulierten Stoffdurchgang  $n_{spez}$  [mol/m<sup>2</sup>] Gl.(2.1-6) dar.

### 6.2.3 Stromröhren

Die Stromröhren werden in einen heterogenen Untergrundreaktor gelegt. Das zweidimensionale Strömungsfeld (Abb. 5.2-11) ist auch horizontal strukturiert (Abb. 5.2-12), so dass jede Messstelle am Ende ihrer individuellen Stromröhre liegt. Aus der Nullbeprobung lässt sich keine für den gesamten Untergrundreaktor gültige Anfangsbeschaffenheit formulieren, so dass der Nullzustand der jeweiligen Messstelle der sie erreichenden Stromröhre zugeordnet werden musste. Die Zuordnung von Messstellen entlang der Längsprofile ist damit bis zur zweiten Transsekte P\*2\* nur bedingt möglich. Auch der Zufluss von *Fremdwasser* unbekannter Beschaffenheit ließ sich nicht berücksichtigen (Abb. 6.2-2), In die Anpassungsrechnungen wurden zunächst die Fließstrecke bis P\*1\* ( $L=25$  m) und später bis P\*2\* ( $L=100$  m), eingeteilt in maximal 100 *mixed cells*, einbezogen (Abb. 6.2-2 unten). Die Fließzeiten, bzw. Abstandsgeschwindigkeiten richten sich nach den Tracerdurchgängen.

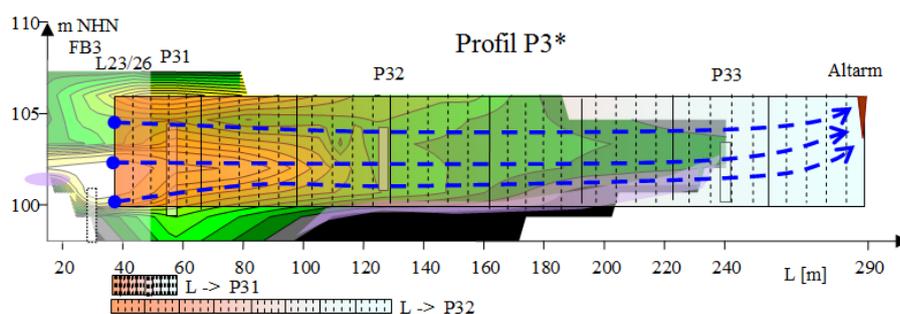


Abb. 6.2-2: Simulierte Fließwege am Beispiel des Profils P3\* mit der  $k_f$ -Verteilung im Hintergrund. Die Anzahl der *mixed cells* ist in der Darstellung übersichtshalber auf  $n_{cell} = 40$  begrenzt. Die Messstellen P31, P32 und P33 erfassen eine fließgeschwindigkeitsgewichtetes Beschaffenheitsmittel des Tiefenprofils, an das die Modellparameter angepasst werden.

### 6.2.4 Randbedingungen des Betriebsregimes

Über das Betriebsregime wurde der Eintrag von Substrat und Nährstoffen in den Grundwasserstrom geregelt. Die Stoffstrombilanz berechnet sich dann aus den Infiltrateinträgen, der Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$ , der Zustrom- und Förderbrunnenbeschaffenheit und dem sich aus der Makroporosität  $n_{Pm}$  ergebenden Volumenverhältnis aus Infiltrat und abströmendem Grundwasser. Dabei wurden für die Abstandsgeschwindigkeiten, die Makroporosität und die Zulaufbeschaffenheit die aktuellen Daten des jeweiligen Bearbeitungsstandes eingesetzt (Tab. 6.2-1). Die Stromröhre P1\*, sowie P211 und P212 werden in der Betrachtung der Sanierungsergebnisse nicht berücksichtigt.

- Für die räumlich und zeitlich veränderliche Zustrombeschaffenheit während der Infiltrationspausen (Stromröhren P2\*\*, P3\*) wurde eingesetzt:
  - o Betriebsmodellierung (B0-\* bis B7-\*): Beschaffenheiten der Nullbeprobung
  - o Abschlussmodellierungen: Die Zustrombeschaffenheit wird zwischen der Nullbeprobung und dem nachgeströmten unbehandelten Grundwasser zeitlich linear interpoliert.
- Die Förderbrunnenbeschaffenheit wird zeitlich den Messergebnissen angepasst und den Stromröhren wie folgt zugeordnet:
  - o FB1 für P3\*
  - o FB3 für P2\*
- Die eingesetzten Abstandsgeschwindigkeiten orientierten sich jeweils am aktuellen Bearbeitungsstand.
- Die das Infiltrat/Grundwasser-Verhältnis bestimmende Makroporosität wurde variiert:
  - o  $n_{Pm} = 0,3$  entspricht dem Planungswert.
  - o variables  $n_{Pm}$  simuliert bevorzugte Fließwege im Abstrom.
- Den Messstellen werden bei  $\Delta L = 1$  m folgenden Zellen zugeordnet:
  - o P\*1\* => cell 25
  - o P\*2\* => cell 100
  - o P\*3\* => cell 200

Diese Zuordnung von Messstellen ist nur bedingt mit Monitoringergebnissen vereinbar.

### 6.2.5 Durchgeführte Fließstreckensimulationen

#### 6.2.5.1 Ablauf (Übersicht)

Während der Projektlaufzeit wurden zahlreiche Fließstreckenmodellierungen zur Modellentwicklung, Parametrisierung und Prozesssteuerung durchgeführt und mit Buchstaben-Zahlenkombinationen bezeichnet (Tab. 6.2-1). Für jede grundlegende in den *inputfiles* formulierten Reaktionen wurde ein neuer Bezeichnungstamm verwendet.

Tab. 6.2-1: Übersicht der Simulationsrechnungen. Die zahlreichen mit Irrtümern versehenen Simulationen sind nicht aufgeführt.

Rg.	vom	Zielstellung Kommentar	v <sub>A</sub>	L	cell	α <sub>L</sub>	
			m/d	m	l	m	
B0-01	20.03.2015	Modell aus der Planungsphase weiterentwickelt					
B0-08	23.03.2015	Orientierungsrechnungen	0,66	40	40	0,67	
B0-09	15.07.2015	Nitratprüfungen					
B2-01	17.07.2015	Tracervorbereitungen	0,6	25	40	0,08	
B2-17	22.07.2015	Anpassungen an Monitoring P31 und P213					
B2-55	12.11.2015	Vergleich von PHREEQC-Softwareversionen					
BT-01	20.11.2015	Simulation und Anpassung des Tracerversuches					
BT-96	25.02.2016		0,6	40	100	0,67	
B3-00	25.06.2016	Änderungen im file	0,6	100	100	0,67	
B3-01	26.06.2016						
C0-00	30.04.2016	Modellrechnungen zur Organik	0,6	25	100	0,17	
C2-06	23.10.2016						
B5-00	04.10.2016	neue pH-Funktion für das Biomassewachstum	0,6	100	100	0,33	
B5-67	25.11.2016	Rest-DOC-Problem, Infiltratanteil, Wachstumskinetik	0,6	100	100	2,00	
B6-00	16.12.2016	Sulfatreduktionskinetik mit Metaboliten	0,6	100	100	2,00	
B6-90	03.10.2017	Prognoserechnungen	1,0	300	300	2,00	
End-00	26.06.2017	Durchbruchprognosen des unbehandelten Grundwassers	0,6	25,5	100	2,00	
End-73	26.06.2017	nach dem Sanierungsende	1,0	90	100	2,60	
B7-00	07.10.2017	Sulfidfällungskinetik,	0,6	100	100	1,00	
B7-15	05.11.2017	Anpassung Betriebsabschluss					
B7-59	11.12.2017	Restsubstrat bei unterschiedlichen Makrodispersivitäten	0,6	100	100	1,00	
B7-77	06.10.2018	Optimierung des Rechenalgorithmus					
WEnd-00	21.02.2019	Durchbruchsimulationen des unbehandelten Grundwassers.	P213	0,50	25,5	100	2,00
WEnd-97	06.03.2019		P31	0,26	32	100	
WEne-01	07.03.2019	Versuche zur Anpassung der	P32	0,90	90	100	
WEne-04	07.03.2019	Oberflächenkonfiguration	P221	0,81	90	100	3,00
B8-00	30.04.2019	Abschlussoptimierungen			40	40	2,00
B8-49	28.05.2019				100	100	2,00
B8-50	28.05.2019	Weitgehend optimiertes Fließstreckenmodell	P32	0,90	100	100	2,00
B8-51	29.05.2019	Auflösung ΔL=0,4m	P31	0,27	40	100	2,00
B8-52	29.05.2019		P32	0,90	100	100	2,00
B8-53	29.05.2019	Auflösung ΔL=0,4m	P213	0,50	40	100	2,00
B8-60	03.06.2019		P213	0,50	100	100	2,00
B8-61	03.06.2019	P31 auf der Fließstrecke zum P32	P31	0,90	100	100	2,00
B8-62	09.06.2019	Vergleich von Betriebsregimen <i>Was wäre wenn</i>		0,50	100	100	2,00
B8-68	22.07.2019	für P213 kontinuierlich	0	0,50	100	100	2,00
B8-70	22.07.2019	langperiodisch	1	0,50	100	100	2,00
B8-71	22.07.2019	nach B8-60 kurzperiodisch	k	0,50	100	100	2,00
B8-72	23.07.2019	sehr langperiodisch	ll	0,50	100	100	2,00
B8-73	31.07.2019	B8-68 mit Zulauf-pH-Korrektur auf $SI_{Siderite}=0,2$	0	0,50	100	100	2,00
B8-74	16.10.2019	Feste Lösung FeS(ppt)/Mackinawite	P213	0,50	40	100	2,00

Das erste Modell (B0-\*) wurde aus der Planungsphase übernommen und entsprechend der Erkundungsergebnisse präzisiert. Mit den ersten Monitoringergebnissen begann anschließend die schrittweise Anpassung der Modellparameter.

#### 6.2.5.2 Prüfung einer möglichen pH-Erhöhung durch Nitratzugabe

Bei der Nitratreduktion werden Protonen verbraucht, was ohne Schwefelwasserstoffbildung zu einer pH-Erhöhung führt. Über die Modellrechnungen B0-8/9 wurde ermittelt, dass nicht zu vertretende hohe Nitratzugaben erforderlich wären, um den pH-Wert auf ein für die Sulfidfällung günstigeres Niveau zu heben. Auch eine lange Einarbeitungszeit mit vorübergehend hohen Sulfidschwefelkonzentrationen ergaben die Simulationen.

#### 6.2.5.3 Vergleich verschiedener PHREEQC-Versionen

Mit dem Vergleich verschiedener Softwareversionen von PHREEQC2 konnten frühere Berechnungen bestätigt werden.

#### 6.2.5.4 Überhöhte DOC auf der Fließstrecke

Für die hohen an der Messstelle P31 über die Einarbeitung hinaus gemessenen DOC (Pkt. 5.5.2) wurden verschiedene modelltechnische Interpretationen gesucht, darunter eine komplexere Reaktionskinetik (Pkt. 6.4.1.2), eine geringere Makroporosität (Pkt. 6.4.1.3) oder die Mobilisierung von adsorbierten organischen Stoffen von der Feststoffmatrix.

Die in Pkt. 5.5.2 vermutete Lösung von Huminstoffen ließ sich noch nicht in das Prozessmodell einfügen. Die Lösung von Huminstoffen bei ansteigendem pH-Wert aus SOLID\_SOLUTIONS (*Humstoff*, *Fulvos*, *Bblocs*) im Porengel (B5-01 bis B5-11) wurde verworfen. Auch eine sorptive Wechselwirkung des Substrates mit der Feststoffmatrix an dem ladungsneutralen Adsorptionsplatz *Sand\_o* als Oberflächenkomplex *Sand\_oSubstrat* bestätigte sich nicht. Dadurch hätte sich anfangs Substrat auf der Fließstrecke anreichern müssen, dass später mobilisiert wird.

Mit der nach Sanierungsende erfolgten Korrektur der Fließgeschwindigkeiten ließen sich einige Widersprüche weitgehend klären.

#### 6.2.5.5 Einfluss adsorptiver Effekte

Nach Ende der Substratzugabe dominierten die Adsorptionsprozesse an der Festphasenoberfläche die Beschaffenheitsverhältnisse im Untergrundreaktor. Aus den Nachbeprobungsergebnissen ließen sich aus der Erkundung ermittelte Parameter präzisieren. Mit den bis B7-77 und WEnE-04 ermittelten/optimierten Reaktionsparametern wurden die abschließenden Modellrechnungen durchgeführt. Der Vorteil einer niedrigeren Adsorptionskapazität deutete sich an. Aus den z. T. widersprüchlichen Monitoringdaten ließ sich kein befriedigendes Parametersystem ableiten

Die verzögerte Eisenabnahme durch Kationenaustausch an der Feststoffphase bestätigten die Modellierungen. Der Verbleib von Aluminium nach Sanierungsende lässt sich nur durch verschiedene Arbeitshypothesen erklären.

Über Simulationsrechnungen konnte auch der hohe Ammonium- und Phosphatverbrauch im Untergrundreaktor auf deren Austausch gegen Eisen(II)-Ionen an der Feststoffmatrix zurückgeführt werden. Dem möglichen Nährstoffmangel wurde durch die nachträglich genehmigte Ammoniumchloridzugabe vorgebeugt.

## 6.3 Nachkalibration über den Durchbruch unbehandelten Grundwassers nach dem Sanierungsende

### 6.3.1 Fließstreckenmodellierung des Grundwassernachstromes

Während der den Sanierungsbetrieb begleitenden Simulationen wurden vereinzelt auch Oberflächenkomplexbildungskonstanten variiert. Dabei überlagerten sich stets Adsorptionsprozesse mit dem biochemischen Reaktionssystem. Nach der letzten Substratzugabe, dem Sanierungsende (SS), strömte unbehandeltes Grundwasser nach und löste dabei Sorptions- und Desorptionsprozesse auf der Fließstrecke aus. Die biochemische Kinetik fiel weg, wodurch *nur noch* chemische Gleichgewichte zu berücksichtigen waren. Für die Durchbruchsimulationen wurde die bis dahin optimierte Fließstreckenkonfiguration eingesetzt und darüber hinaus postuliert:

- Am Sanierungsschluss SS befindet sich die gesamte Stromröhre im Gleichgewicht mit dem bis dahin sanierten Grundwasser  $P^{***}_{min}$ .

$P^{***}_{min}$ : Beschaffenheit der eingearbeiteten Sanierungsreaktion mit minimalen Eisen- und Sulfatkonzentrationen.

- Da sich die Zustrombeschaffenheit während des Sanierungsbetriebes verändert hat, wird die sich wieder eingestellte unbehandelte Grundwasserbeschaffenheit  $P^{***}_{=}$  als Zulauf für die Stromröhre eingesetzt:

$P^{***}_{=}$ : Beschaffenheit des nachgeströmten Grundwassers in zeitlich stabiler Konzentration.

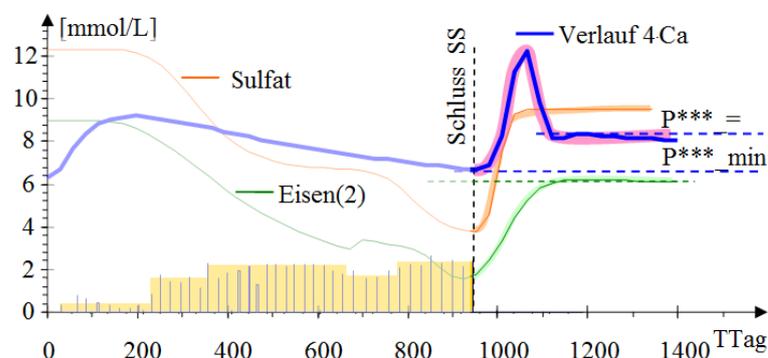


Abb. 6.3-1: Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe (nach Abb. 1.3-3 P213,  $L = 25,5$  m). Die für die Modellierung des Calciumdurchbruches verwendeten Konzentrationen sind hervorgehoben.

Die Beschaffenheiten der Orientierungsrechnungen (End-00 bis End-73) vom Juni/2017 wurden für die Simulationen (WEnd-00 bis WEnd97 und WEn01 bis WEn04) aktualisiert. Dabei erreichen der pH-Wert und die Aluminiumkonzentration noch nicht die stationäre Zustromkonzentration.

Ohne Einfluss löslicher Mineralphasen lässt sich die Verdrängungssorption mathematisch reversibel über das Phasenverhältnis  $z$  orts- und zeitunabhängig nach Pkt. 3.1.5 beschreiben. Die Fließstrecken wurden dafür in jeweils 100 Zellen aufgeteilt. Mit  $n_{\text{shift}} = 500$  wird deren Porenlösung fünfmal ausgetauscht. Die gemessenen Daten werden für den Vergleich über Gl.(6.3-1) in die Austauschverhältnisse  $z$ (Versuch) transformiert.

$$z(\text{Versuch}) = \text{Faktor} \cdot \frac{v_A \cdot (t - t_0)}{L} \quad (6.3-1)$$

Über den iterativ ermittelten *Faktor* werden die simulierten Verläufe eines Tracers an die gemessenen Daten angepasst. Die höchste Auflösung wird bei der Diskretisierung  $n_{\text{cell}} = 100$  erreicht. Diese reversiblen Durchbruchskurven wurden in Abhängigkeit vom Phasenverhältnis  $z$  aus den zeitlichen Verläufen zusätzlich an den in Gl.(6.3-2) vorgegebenen Zellen konstruiert.

$$n_{\text{cell}} = \{2, 5, 10, 40, 100\} \quad (6.3-2)$$

Mit  $n_{\text{cell}} < 100$  werden bei geringerer Auflösung Langzeiteffekte dargestellt.

Nach Sanierungsende stellt Sulfat einen weitgehend konservativen Tracer für nachströmendes Grundwasser dar. Über die Anpassung des *Faktors* wurden die Abstandsgeschwindigkeiten (Tab. 5.2-5) präzisiert. Der Zeitpunkt  $t_0$  entspricht dem Dosierschluss SS (Tab. 1.3-1). Im Verhältnis zum Sulfatdurchbruch werden die Retardationen der anderen Parameter ermittelt.

### 6.3.2 Vorbereitung der Simulationen

Die Auflösung simulierter Durchbruchskurven hängt von der Anzahl der Zellen  $n_{\text{cell}}$  und der eingesetzten longitudinalen Dispersivität  $\sigma_L$  ab.

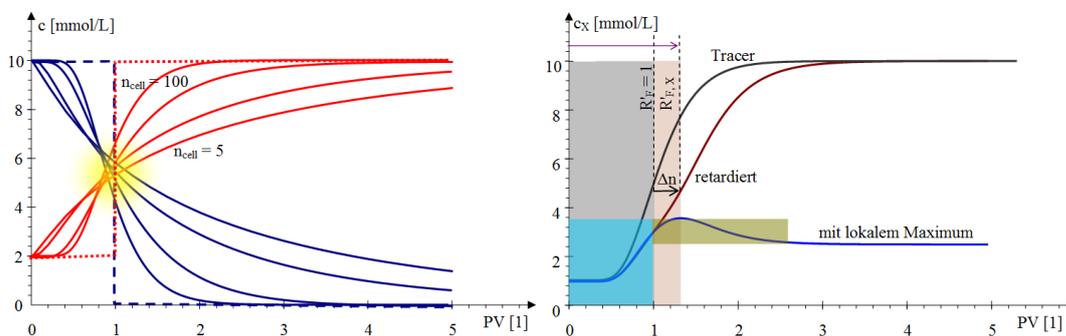


Abb. 6.3-2: Simulierte Durchbruchskurven in Abhängigkeit der ausgetauschten Porenvolumen PV für unterschiedliche Auflösungen und  $R'_F = 1$  (links) und Durchbruchskurven mit Retardation und lokalem Maximum durch Verdrängungssorption (rechts). Alle Kurven sollten sich im Idealfall bei  $PV = 1$  in einem Punkt schneiden (gelber Fleck, links).

Im Idealfall erscheinen Rechteckfunktionen als Konzentrationssprünge. Übergänge müssen approximiert und damit in die Rechteckform transformiert werden. Es fällt auf, dass bereits unter den angewandten Modellkonfigurationen rechnerische Unschärfen auftreten (Abb. 6.3-2, links).

### 6.3.3 Ermittlung der longitudinalen Dispersivität $\alpha_L$ und der Abstandsgeschwindigkeiten $v_A$

Der Sulfatdurchbruch wird am Beispiel der Messstelle P213 in Abhängigkeit von den ausgetauschten Porenvolumen PV und für unterschiedliche Dispersivitäten  $\alpha_L$  demonstriert (End-11 bis End-14,  $v_A = 0,6$  m/d, Abb. 6.3-3). Mit der Dispersivität  $\alpha_L = 0$  m verläuft die Simulationsrechnung häufig instabil, was sich über die Einstellung von  $\text{mixrun} \geq 1$  in der PHREEQC-Eingabe ( $\alpha_L > 0$ ) vermeiden lässt. Der konservative Tracer Sulfat bricht theoretisch ( $\alpha_L = 0$ ) nach Austausch eines Porenvolumens ( $PV = 1$ ) durch. Die Anpassung des Faktors an den gemessenen Sulfatdurchbruch erweist sich für  $\alpha_L = 2,0$  m als optimal. Aus weiteren Vergleichsrechnungen wurden die Abstandsgeschwindigkeiten  $v_A$  ermittelt (Tab. 5.2-5).

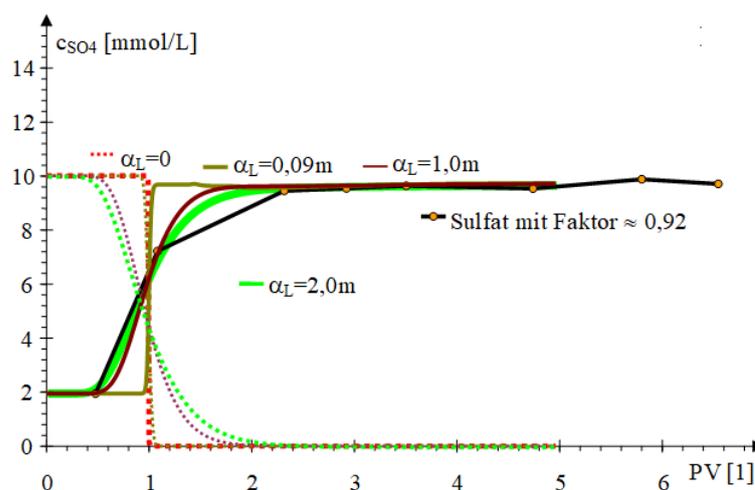


Abb. 6.3-3: Vergleich des gemessenen Sulfatdurchbruches am P213 (schwarz) mit unterschiedlichen Dispersivitäten. Die virtuellen Tracerdurchbrüche (von 10 auf 0 mmol/L) sind gleichfarbig gepunktet dargestellt.

### 6.3.4 Konfiguration der komplexbildenden Oberfläche

Das Oberflächenkomplexmodell vom Skadodamm (SCHÖPKE et al. 2011) wurde zunächst übernommen und über die Simulationsrechnungen an die Verhältnisse an der Ruhlmühle angepasst. Die grafische Beurteilung der Anpassungsgüte konnte über mittleren Abweichungen unterstützt werden. Diese wurden aus den Abweichungsquadratsummen zwischen den Messwerten und deren nächstgelegenen Simulationsergebnissen berechnet, woraus die Standardfehler folgten. Anstelle der Freiheitsgrade erfolgte der Bezug auf die Datenanzahl. Eine Übertragung dieser Verfahrensweise auf

die Anpassung der wesentlich umfangreicheren Konzentrationsverläufe war technisch nicht möglich.

Mit den ersten Anpassungsrechnungen End-01 bis End-73 zwischen Mai und September 2019 wurden zunächst nur die Abstandsgeschwindigkeiten präzisiert. (12.05.2018 bis 13.09.2018). Die gemessenen Beschaffenheiten hatten allerdings noch nicht eine stabile Zustromqualität erreicht, weshalb die Präzisierung der eingesetzten Adsorptionsparameter erst in der Endauswertung mit WEnd-00 bis WEne-04 erfolgte.

Analysen- und Simulationsergebnisse werden über die ausgetauschten Porenvolumen PV nach Gl.(6.3-3) verglichen (PHREEQC-kompatibel).

$$PV = \frac{v_A \cdot t}{L} \quad (6.3-3)$$

Gl.(6.3-3) folgt aus der Kombination von Gl.(2.1-11) mit Gl.(2.1-4) und Gl.(2.1-12).

Die Durchbruchsimulation erfolgte nur für die Messstellen der ersten beiden Transekten mit wenig Fremdwasserzustrom:

- P213, P221, P31, P32

und dabei wurden

- pH, K, Ca, Mg, Fe(2), Mn, Amm, S(6), Al

bewertet.

Simulations- und Analysenergebnisse werden hier nur für die Messstelle P213 (WEnd-48, Abb. 6.3-4) verglichen. Mit den getroffenen Vereinfachungen ist eine vollständige Übereinstimmung von Monitoring- und Simulationsverläufen nicht zu erwarten. Es werden deshalb auch qualitative Verlaufseigenschaften, wie das Verdrängungsmaximum einiger Inhaltsstoffe (Abb. 6.3-1), beachtet. Die Verdrängung weniger stark gebundener Stoffe erfolgt hauptsächlich während des Konzentrationsanstieges des fester gebundenen Stoffes. Verallgemeinert lässt sich der Konzentrationsverlauf auch in Abhängigkeit der weitgehend inerten Sulfatkonzentration darstellen (Abb. 6.3-4 rechts).

Nach der Normierung der Abstandsgeschwindigkeit über den Sulfatdurchbruch stimmt dieser mit der Simulation recht gut überein. Der ohne Verdrängungsmaximum verlaufende Eisendurchbruch verläuft niedriger und später als gemessen. Die unterschiedlichen Verdrängungsmaxima für Calcium sind als qualitative Differenz markiert. Auch mit den zahlreichen Anpassungsrechnungen ließ sich kein für alle betrachteten Inhaltsstoffe und Messstellen optimaler Parametersatz für die Adsorptionsoberfläche ermitteln.

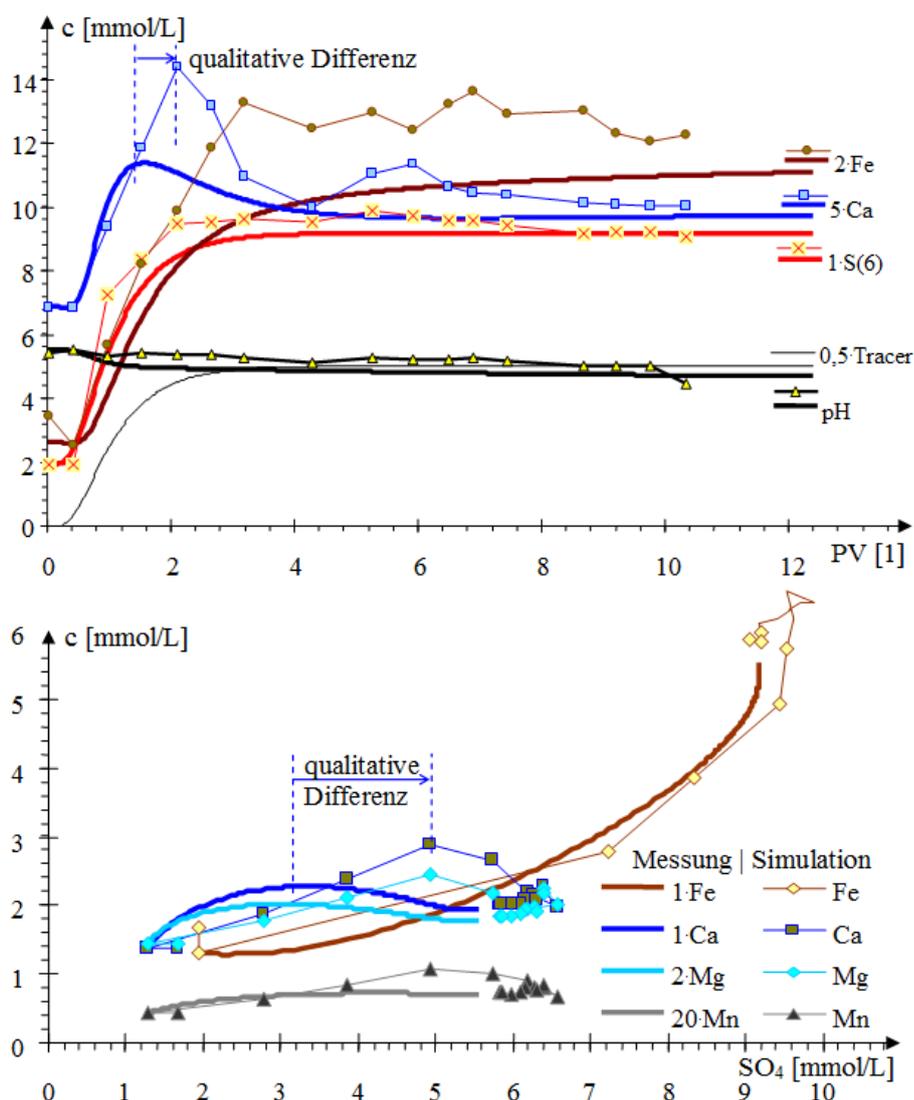


Abb. 6.3-4: Vergleich von Analysen- und Simulationsergebnissen des Durchbruches unbehandelten Grundwassers an der Messstelle P213 (WEnd\_48), einschließlich virtuellem Tracer. Die jeweiligen Analysendaten sind mit gleichfarbigen Symbolen und dünnen Verbindungslinien eingezeichnet. Die Konzentrationen wurden mit den in der Legende angegebenen Faktoren für die gemeinsame Darstellung multipliziert.

#### Ergebnisse:

- Präzisiertes Oberflächenkomplexdatensatz (Tab. 6.3-1) für die Anwendung des Fließstreckenmodell Pkt. 6.5.
- Die Konzentration der Adsorptionsplätze kann auf 5 mmol/kg, nahe dem geometrischen Mittel der Erkundung (Abb. 4.3-12), gesenkt werden.
- Die optimale Adsorptionsplatzdichte wird auf  $0,6 \text{ nm}^{-2}$  präzisiert.

Bei Berücksichtigung der verminderten Adsorptionskapazität erhöht sich dadurch die Vorgabe für die Adsorptionsoberfläche gleicher Ladungsdichte von  $6,1 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $12,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Während der verkippte Grundwasserleiter vom Skadodamm Schluffe, z. T. in

Form von Pseudopartikeln enthält, dominieren im gewachsenen Grundwasserleiter der Ruhlmühle Quarzkörner. Daraus resultieren auch die Unterschiede zwischen beiden Konstantensätzen. Die Reaktion des Grundwasserleiters mit alkalischem Kraftwerksascheeluat (KOCH et al. 2006) lässt sich nicht auf Reaktionen im schwach sauren Milieu der mikrobiellen Sulfatreduktion übertragen (Tab. 6.3-1).

Tab. 6.3-1: Optimierte Oberflächenkomplexbildungskonstanten  $\log_K$  der Ruhlmühle im Vergleich mit denen des *Untergrundreaktors* Skadodamm und der *Aschewand* Skadodamm. (# nicht verwendet, **fett** erheblicher Unterschied)

Oberflächengruppe	Adsorptionsdefinition	Ruhl	Skado	Skado-A
Sand_o	Sand_o = Sand_o	nicht	#	#
Sand_oSubstrat	Sand_o + Substrat = Sand_oSubstrat	bewährt	#	#
Sand_IOH	Sand_IOH = Sand_IOH	#	#	0
Sand_IO-	Sand_IOH = Sand_IO- + H+	#	#	-6
Sand_IOC <sub>Ca</sub> OH	Sand_IO- + Ca <sup>2+</sup> + OH- = Sand_IOC <sub>Ca</sub> OH	#	#	4
Sand_IOMgOH	Sand_IO- + Mg <sup>2+</sup> + OH- = Sand_IOMgOH	#	#	#
Sand_wOH	Sand_wOH = Sand_wOH	0	0	#
Sand_wOH <sub>2+</sub>	Sand_wOH + H+ = Sand_wOH <sub>2+</sub>	5,50	5,50	4,5
Sand_wO-	Sand_wOH = Sand_wO- + H+	-8,20	-8,20	-7,2
Sand_wOAl <sup>3+</sup>	Sand_wOH + Al <sup>3+</sup> = Sand_wOAl <sup>3+</sup> + H+	<b>5,20</b>	<b>9,50</b>	#
Sand_wOAmH	Sand_wOH + AmH <sup>+</sup> = Sand_wOAmH + H+	<b>0,00</b>	<b>-3,99</b>	#
Sand_wOCa <sup>+</sup>	Sand_wOH + Ca <sup>2+</sup> = Sand_wOCa <sup>+</sup> + H+	#	#	-3
Sand_wOFe <sup>+</sup>	Sand_wOH + Fe <sup>2+</sup> = Sand_wOFe <sup>+</sup> + H+	#	#	-3
Sand_wOMg <sup>+</sup>	Sand_wOH + Mg <sup>2+</sup> = Sand_wOMg <sup>+</sup> + H+	#	#	#
Sand_wOMn <sup>+</sup>	Sand_wOH + Mn <sup>2+</sup> = Sand_wOMn <sup>+</sup> + H+	#	#	#
Sand_wONa	Sand_wOH + Na <sup>+</sup> = Sand_wONa + H+	-5,27	-5,27	#
Sand_wOK	Sand_wOH + K <sup>+</sup> = Sand_wOK + H+	-4,02	-4,02	#
Sand_wOH <sub>2</sub> Cl	Sand_wOH <sub>2+</sub> + Cl- = Sand_wOH <sub>2</sub> Cl	<b>0,00</b>	<b>0,54</b>	#
Sand_wOH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Sand_wOH <sub>2+</sub> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Sand_wOH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	<b>0,50</b>	<b>1,61</b>	#
Sand_wOH <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub>	Sand_wOH <sub>2+</sub> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = Sand_wOH <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub>	0,86	0,86	#
Sand_wOH <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>	Sand_wOH <sub>2+</sub> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Sand_wOH <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>	#	#	#
Sand_wOHSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Sand_wOH + SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> = Sand_wOHSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	-3,76	-3,76	1
Sand_wOH <sub>3</sub> S	Sand_wOH + H <sub>2</sub> S = Sand_wOH <sub>3</sub> S	<b>1,75</b>	#	#
Sand_wOHCa <sup>2+</sup>	Sand_wOH + Ca <sup>2+</sup> = Sand_wOHCa <sup>2+</sup>	<b>7,00</b>	<b>7,50</b>	1
Sand_wOHFe <sup>2+</sup>	Sand_wOH + Fe <sup>2+</sup> = Sand_wOHFe <sup>2+</sup>	7,54	7,54	1
Sand_wOHMg <sup>2+</sup>	Sand_wOH + Mg <sup>2+</sup> = Sand_wOHMg <sup>2+</sup>	<b>6,75</b>	<b>7,25</b>	#
Sand_wOHMn <sup>2+</sup>	Sand_wOH + Mn <sup>2+</sup> = Sand_wOHMn <sup>2+</sup>	<b>6,80</b>	<b>7,30</b>	#
Ruhl	Optimierungsergebnis Ruhlmühle			
Skado	SCHÖPKE et al.(2011)			
Skado-A	SCHÖPKE et al. (2007)			

Mit dem optimierten Parametersatz (Tab. 6.3-1) lässt sich für den Versuchsbeginn der Kationenbelag berechnen und mit den gemessenen Kationenbelägen der Erkundung (Abb. 4.3-14 und Abb. 4.3-15) vergleichen (Abb. 6.3-5). Freie und protonierte Adsorptionsplätze können nicht gemessen werden. Für Natrium und Kalium berechnen sich sehr niedrige Konzentrationen. Dafür ist der berechnete Eisenanteil gegenüber den adsorbierten Erdalkalitionen größer als in den gemessenen Kationenbelägen. Über die

Messung des Kationenbelages lässt sich die Adsorptionsoberfläche nicht konfigurieren (Pkt. 2.4.4).

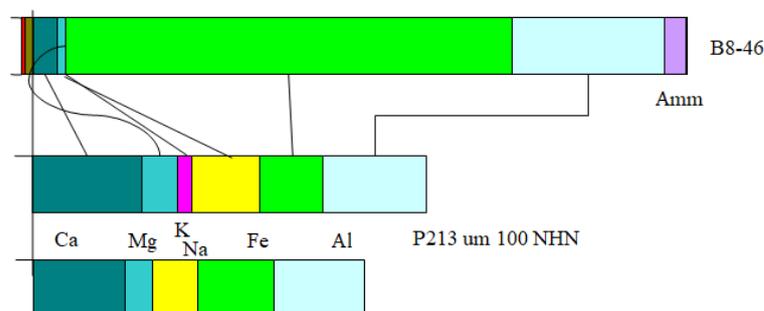


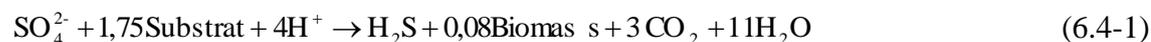
Abb. 6.3-5: Nichtmaßstäblicher Vergleich des simulierten Kationenbelages an der Messstelle P213 (B8-46) mit zwei Erkundungsuntersuchungen aus den Schichten des P21.

## 6.4 Optimierung des Fließstreckenmodells

### 6.4.1 Sanierungsreaktion mikrobielle Sulfatreduktion

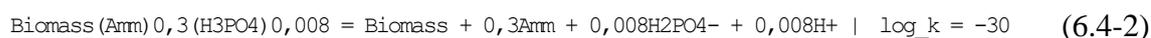
#### 6.4.1.1 Umsetzung der Reaktionskinetik

Das in Pkt. 2.5 beschriebene biochemische Reaktionssystem wurde auf das Fließstreckenmodell übertragen und im Zuge der prozessbegleitenden Simulationen ständig optimiert. Die Sulfatreduktion mit Glycerinsubstrat beschreibt die Reaktion Gl.(6.4-1).



Die dabei gebildete Species *Biomass* kondensiert zur Phase *Biomasse*.

$\text{Biomass}(\text{Amm})_{0,3}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,008}$  mit dem Gleichgewicht Gl.(6.4-2) in PHREEQC-Formulierung.



Über die P- und Amm(N)-Stöchiometrien können deren Verbräuche auf der Fließstrecke eingestellt werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Adsorption an der Festphasenoberfläche die Veränderungen der Nährstoffkonzentrationen dominiert (Pkt. 5.4.3.3 und Pkt. 5.4.3.5), sich jedoch noch nicht mit befriedigender Genauigkeit modellieren lässt.

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass die Berücksichtigung von *mixrun* nach Gl.(6.2-11) bei den Reaktionsschritten bereits von den eingesetzten aktuellen PHREEQC2-Versionen berücksichtigt wird. Bei den verwendeten meist unveränderten Stromröhrenkonfigurationen fiel das bis zu den Abschlussimulationen nicht weiter auf. Im nachhinein mussten deshalb die verwendeten kinetischen Konstanten entsprechend korrigiert werden. Das führte dazu, dass deren Werte in einzelnen Simulationen voneinander leicht differieren können.

Die Veränderung der Adsorptionskapazität (einschl. Oberfläche) und die Verschiebung ihres isoelektrischen Punktes, sowie der Wachstums- und Zerfallskonstanten ( $\mu_0$  und B)

brachten keine Verbesserung (B5-26 bis B5-67). Die Biomassezusammensetzung mit doppeltem P-Anteil (B5-59 gegen B5-60) zeigte keinen Einfluss. Auch eine drastische Sulfidinhibierung nach Gl.(2.5-21) bewährte sich nicht (B5-53).

#### 6.4.1.2 Prüfung eines zweistufigen Substratumsatzes mit Metabolitenkomplexierung

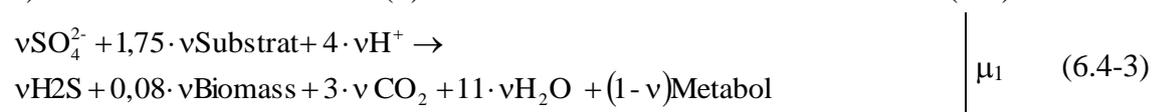
Die hohen Konzentrationen organischen Kohlenstoffs (DOC) an der Messstelle P31 (Pkt. 5.4.4, Abb. 5.5-9) ließen sich nicht mit der einfachen Sulfatreduktionskinetik Gl.(2.5-13) erklären. Deshalb wurde ein zweistufiger Glycerinabbaumetabolismus konzipiert (WALKO et al. 2017).

Die Sulfatreduktion wird dabei in zwei Teilreaktionen aufgespalten:

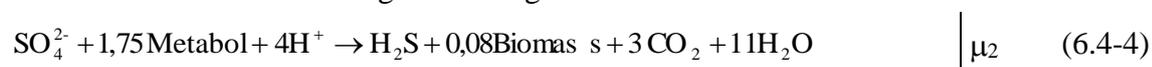
1. Substratumsatz mit Anteilen entstehendem Metaboliten **Metabol**
2. Sulfatreduktion durch Metabolitumsatz programmtechnisch in der nicht genutzten Kinetik *Fered* formuliert.

Die Reaktionskinetik beschreibt beide Teilreaktionen Gl.(2.5-13), allerdings mit *Metabol* anstelle von *Substrat* in der Teilreaktion 2, Metabolitenumsatz.

- 1) Direkter Substratumsatz ( $v$ ) mit Anteilen entstehendem Metaboliten  $(1-v)$  **Metabol**



- 2) Und anschließender Sulfatreduktion durch Metabol mit gleicher Stöchiometrie aber abweichender Reaktionsgeschwindigkeit.



In der Reaktionskinetik unterscheiden sich beide Teilreaktionen nur in den Geschwindigkeitskonstanten  $\mu_1$  und  $\mu_2$ . Theoretisch lassen sich die Fälle a bis f unterscheiden.

- a Die Sulfatreduktion erfolgt ausschließlich über den Metaboliten, der erst gebildet werden muss.
- b Es wird nur Substrat zum Metaboliten umgesetzt. - Trivialvariante
- c Substrat wird vollständig zur Sulfatreduktion umgesetzt. Vergleichsvariante
- d Substrat bildet Metabolit und beide reduzieren Sulfat mit gleicher Geschwindigkeit.
- e Wie d, nur mit verlangsamten Metabolitenumsatz

f-g Kombinationen

Daraus leiten sich die Prozessparameter ab (Tab. 6.4-1), die im Batch-Ansatz simuliert wurden (Abb. 6.4-1). Dabei zeigt sich, dass die direkte Sulfatverwertung (c) zu bevorzugen ist.

Tab. 6.4-1: Dimensionslose Parameter für die Fallunterscheidung und Simulationen der Abb. 6.4-1.

Variante	a	b	c	d	e	f	g	h	i
$\mu_1$	1	1	1	1	1	0,2	1	1	1
v	1	1	0	0,5	0,5	0,5	0,8	0,2	0,2
$\mu_2$	1	0	1	1	0,2	1	1	1	0,2
Simulation B6-	01	-	00	02	03			04	05
Bewertung	-		++	+	-			-	-

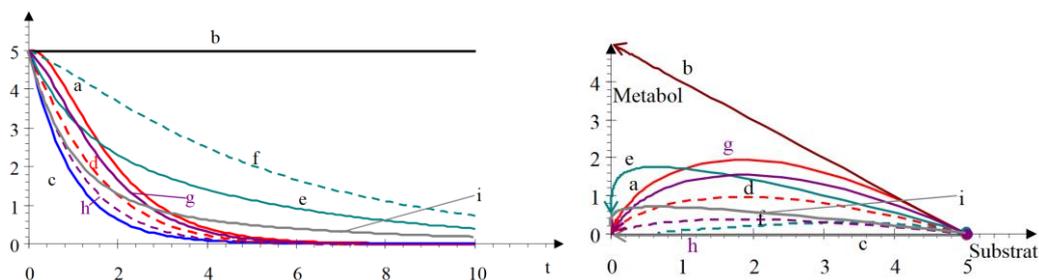


Abb. 6.4-1: Zeitliche Batch-Verläufe (links) und Substrat-Metabolit-Verläufe (rechts).

Zusätzlich wurde den Metaboliten dabei eine Komplexbildung mit zweiwertigen Kationen zugeschrieben. Dabei wird sich an der 1:1-Komplexierung von Lactat, allerdings ohne Protolyse, orientiert (Tab. 6.4-2). Auch dieser komplizierte zweistufige Mechanismus beschrieb die hohen organischen Kohlenstoffkonzentrationen DOC an der Messstelle P31 nicht adäquat. Der entwickelte Modellierungsansatz mit Metabolitenkomplexierung steht für die Anwendung auf andere Sanierungsmaßnahmen zur Verfügung.

Tab. 6.4-2: Metabolitkomplexe mit Lactatanalogie.

Komplex	Komplexbildung	log <sub>k</sub>
MgMetabol+2	Metabol + Mg+2 = MgMetabol+2	1,37
CaMetabol+2	Metabol + Ca+2 = CaMetabol+2	1,48
MnMetabol+2	Metabol + Mn+2 = MnMetabol+2	1,43
FeMetabol+2	Metabol + Fe+2 = FeMetabol+2	1,67
AlMetabol+3	Metabol + Al+3 = AlMetabol+3	3,24

### 6.4.1.3 Einfluss der Makroporosität auf die simulierte organische Belastung

Eine weitere Möglichkeit, die hohe organische Belastung an der Messstelle P31 zu erklären, besteht in der Annahme von Totraumbereichen, die die Makroporosität  $n_{pm}$  senken. Über die Makrodispersivität  $n_{pm}$  lässt sich bei gleich bleibender Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  das Infiltrat- Grundwasser-Verhältnis nach Gl.(4.6-1) und Gl.(6.2-13) formal verändern. Bei höherem Infiltratanteil steigt die effektive Substratdosis mit erhöhten DOC auf der anschließenden Fließstrecke.

Mit der Berücksichtigung einer Makroporosität, dem zweistufigen Sulfidmetabolismus und der Komplexbildung des hypothetischen Metaboliten an der Messstelle P31 (cell 30, Tab. 6.4-3) lassen sich die hohen gemessenen DOC und berechneten CSB mit zeitlicher Verzögerung nachvollziehen. Der Infiltratanteil im abstömenden Grundwasser

steigt dabei von den in der Planung vorgesehenen 33 % auf unrealistische 50 % bis 60 %. Den gleichen Effekt erhält man mit der präzisierten niedrigeren Abstandsgeschwindigkeit  $v_A$  (Tab. 5.2-5). Damit entfällt die Interpretation über die Makroporosität.

Tab. 6.4-3: Simulationen für die Messstelle P31 mit zweistufigem Substratumsatz unter Berücksichtigung der Makroporosität und Metabolitkomplexen.

Simulation	vom	$n_{Pm}$	$\mu_0$	$\mu_2$	$v$
B6-15	21.12.2016 08:05	0,10	25,2	0,34	0,90
B6-16	21.12.2016 10:58	0,10	25,2	0,34	0,80
B6-17	21.12.2016 12:56	0,15	25,2	0,34	0,80

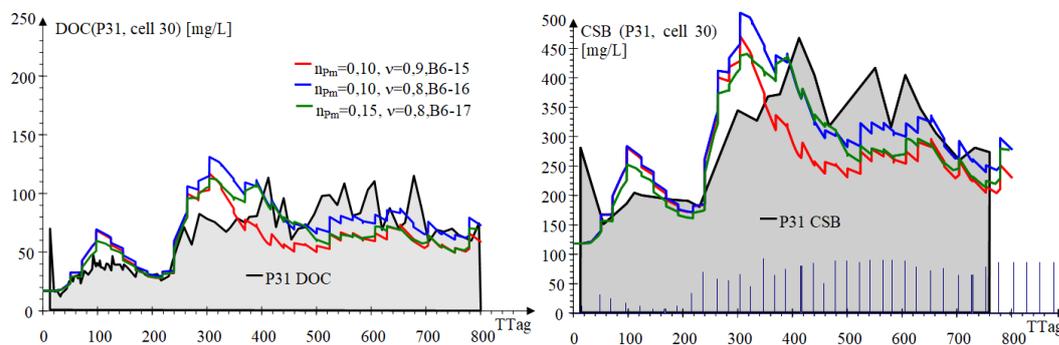


Abb. 6.4-2: Zeitliche Verläufe des DOC (links) und des berechneten CSB (rechts) im Vergleich mit den Daten der Messstelle P31 und der Substratdosierung (rechts, nichtmaßstäblich) bis  $T_{Tag} = 900$ .

## 6.4.2 Fällung der Reaktionsprodukte

### 6.4.2.1 Kinetische Ansätze für die Fällung von Eisensulfiden

Die temporären hohen Eisensulfidübersättigungen mit den Verläufen der Sulfid-schwefelkonzentrationen konnten nur zum Teil durch Bildung von Eisensulfidkomplexen (Tab. 2.3-4) erklärt werden. Die Simulation der Sulfidfällungskinetik von RICKARD & MORSE (2005) (Pkt. 2.3.3.3, Gl.(2.3-32)) wurde mit den dort angegebenen Prozesskonstanten und unterschiedlichen Randbedingungen für die Messstellen P213, P31 und P32 geprüft (B8-14 bis B8-45). Im weiteren Abstrom stört der zunehmende Fremdwasseranteil den Vergleich mit dem Monitoringergebnissen. Bereits auf der längeren Fließstrecke zur Messstelle P32 beeinträchtigten Chromatografieeffekte die Interpretation. Dabei wurde u. a. auch die Sulfur-Fällung zugelassen und das unlösliche Mineral *Fallg* anstelle von  $FeS(ppt)$  und identischer Zusammensetzung als Reaktionsprodukt ( $FeS_2$ ) eingesetzt.

```
Phases
Fallg
EQUILIBRIUM_PHASES
Fallg 0 0
```

Die Zuschreibung einer geringen Löslichkeit oder Reaktivität bewährte sich nicht. Mit den modifizierten kinetischen Ansätzen wurden Konzentrationsverläufe berechnet, die der Gleichgewichtseinstellung  $SI_{FeS(ppt)} = 0,5$  während der Sanierung weitgehend über-

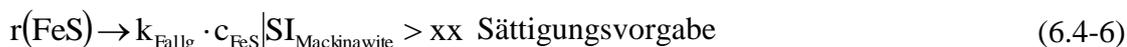
einstimmten. Die Konzentrationsverläufe von Sulfat und zweiwertigen Kationen  $Me^{2+}$  veränderten die eingesetzten Kinetikansätze nicht. Allerdings widersprach die sich anschließende Rücklösung von Sulfiden infolge der geringfügigen pH-Wert Abnahme den Beobachtungen. Dazu traten numerische Probleme mit überlangen Rechenzeiten und vorzeitigen Abbrüchen auf. Die Sulfidfällungskinetik nach RICKARD & MORSE (2005) ließ sich nicht umsetzen.

#### 6.4.2.2 Vermeidung von simulierten Rücklösungseffekten durch eine Alterungskinetik

Die Alterung von amorphem Eisensulfid wird durch Reaktion zu dem nicht mit der Porenlösung wechselwirkenden Mineral *Fallg* Gl.(6.4-5) beschrieben. Diese Reaktion erster Ordnung nach Gl.(6.4-6) setzt erst beim Überschreiten der Mackinawitsättigung über die Vorgabe *xx* ein. Mackinawit selbst steht nicht im Gleichgewicht mit der Porenlösung.



Damit wird nur der zur Rücklösung nach der Sanierungsreaktion verfügbare amorphe Eisensulfidvorrat beschränkt, der entgegen den Monitoringergebnissen ein Rücklösemaximum nach Sanierungsende simulierte. (Die Reaktion wurde technisch bedingt als Reaktionsbezeichner *Nitred* definiert und in Pkt. 8.6.3.4 auch so dokumentiert.)



Die Konzentrationen von Sulfat und Eisen verlaufen während der Sanierung unabhängig von der Umwandlung des Fällproduktes gleich (B8-46 bis B8-53). Die Umwandlungskonstante  $k_{\text{Fallg}}$  begrenzt das simulierte Rücklösungsmaximum nach Sanierungsende. Die verbleibende Restsulfidschwefelkonzentration wird dadurch nicht kausal begründet.  $k_{\text{Fallg}} > 1 \text{ d}^{-1}$  hat keinen nennenswerten Einfluss mehr und  $k_{\text{Fallg}} = 0,1 \text{ d}^{-1}$  wurde im *weitgehend optimierten Fließstreckenmodell* eingesetzt. Für die Fällproduktalterung und -rücklösung wurde keine befriedigende Modellbeschreibung gefunden.

#### 6.4.2.3 Modellvorstellung fester Lösungen als Erklärung für die hohen Eisensulfidübersättigungen

Dafür wurde eine binäre *solid\_solution* von Mackinawit und FeS(ppt) in B8-74 geprüft, und zwar im Vergleich mit der weitgehend optimalen Anpassung der Messstelle P213 (B8-53).

Für die beiden Eisensulfidminerale wurden die optimierten Sättigungen

$$\text{SI}_{\text{FeS(ppt)}} = 0,30$$

$$\text{SI}_{\text{Mackinawite}} = -0,10$$

eingesetzt. Daraus ergab sich die Formulierung einer idealen *solid solutions Niederschlag* nach Gl.(2.3-7).

---

SOLID SOLUTIONS	1-100
Niederschlag	
-comp FeS (ppt)	0
-comp Mackinawite	0

Die Simulation B8-74 erreichte numerisch nicht mehr die Nachströmphase. pH und Sulfidverläufe bilden die Monitoringergebnisse schlechter als das optimierte Modell ab. Eisen, Sulfat und die zweiwertigen Kationen verlaufen analog dem optimierten Modell. Auch mit dem Modellansatz der *solid\_solutions* lassen sich die Sulfidverläufe nicht genauer nachvollziehen.

#### 6.4.2.4 Prüfung der Möglichkeit eines Pyritkristallwachstums

Der Untergrundreaktor enthält nach Tab. 4.3-3 mit  $34 \pm 26$  mmol/kg (überwiegend) fossilen Pyritschwefel, was 2 g/kg oder 0,23 Vol-% der Feststoffphase ausmacht. Den elektronenmikroskopischen Befunden entsprechend lassen sich den Konkretionen äquivalente Kugeldurchmesser zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$  mit einer spezifischen Oberfläche von jeweils 120 bzw. 24  $\text{m}^2/\text{kg}$  zuordnen. Im Grundwasserleiter verteilen sich 0,25 bzw. 0,05  $\text{m}^2/\text{kg}$  Kristallfläche auf  $780 \cdot 10^9$  bzw.  $6,2 \cdot 10^9$  Konkretionen pro Kilogramm.

Pyrit ist während der Sanierung mit  $SI_{\text{Pyrite}} = 9$  bis 15 stark übersättigt. Das Zeitgesetz Gl.(2.3-33) kann wegen der unbekanntenen Geschwindigkeitskonstante nicht angewandt werden. Alternativ wird das angegebene Intervall der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit von 2 bis 18  $\text{mmol}/(\text{m}^2\text{-d})$  eingesetzt (Tab. 6.4-4).

Demnach wäre auch ein Wachstum fossiler Pyritkonkretionen anstelle der Ausfällung von Eisenmonosulfiden denkbar. Die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich über Gl.(2.1-17) mit dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta = 0,029$  m/d für den Sanierungsbetrieb (Tab. 4.6-10) abschätzen. Setzt man die Konzentrationsdifferenz zwischen Kristalloberfläche und strömender Porenlösung mit  $\Delta c = 1$  mmol/L an folgt daraus nach Gl.(2.1-17) für das Kristallwachstum die zu hohe Reaktionsgeschwindigkeit  $r_0 = 29$   $\text{mmol}/(\text{m}^2\text{-d})$ . Für die niedrigeren Pyritkristallisationsgeschwindigkeiten von 2 und 18  $\text{mmol}/(\text{m}^2\text{-d})$  lassen sich verschiedene Szenarien für die Sulfidabnahme im Grundwasser (= Pyritbildung) berechnen, die ebenfalls nicht mit den Beobachtungen übereinstimmen (Tab. 6.4-4). Als Ursache kommen dafür in Frage:

- Die Kristallisationsreaktion liegt außerhalb der dafür erforderlichen, jedoch unzureichend bekannten Randbedingungen.
- Die Pyritoberflächen sind passiviert, in dem sie in organischen Matrices eingebettet, überwiegend in Toträumen vorliegen.

Die Alterung der primären Fällprodukte bzw. die Pyritbildung lässt sich mit den Versuchsergebnissen nicht klären.

Tab. 6.4-4: Szenarien für ein transportkontrolliertes Pyritkristallwachstums im GWL bei einer konstanten Konzentrationsdifferenz von  $\Delta c = 1$  mmol/L (Sulfid-S).

c <sub>Pyrite-S</sub>	mmol/kg	34		80	
w <sub>Pyrite</sub>	g/kg	2,05		4,8	
φ <sub>Pyrite</sub>	Vol-%	0,23		0,53	
d <sub>Pyrite</sub>	μm	10	50	10	50
O <sub>sp,Pyrite</sub>	m <sup>2</sup> /kg	120	24	120	24
O <sub>sp,Pyrite(GWL)</sub>	m <sup>2</sup> /kg	0,25	0,05	0,57	0,11
O(Porenlösung)	m <sup>2</sup> /L	1,36	0,27	3,19	0,64
r <sub>Pyrit</sub> [mmol/(m <sup>2</sup> ·d)]					
	2	2,7	0,5	6,4	1,3
	18	24,6	4,9	57,5	11,5

### 6.4.3 Diskussion des weitgehend optimierten Fließstreckenmodells

#### 6.4.3.1 Bewertung von Vergleichsszenarien

Die gemessenen Konzentrationsverläufe an den Messstellen P213, P31 und zum Teil P32 wurden mit den repräsentativen Parametersatz nutzenden Vergleichssimulationen B8-52 bis B8-61 verglichen (Tab. 6.2-1). Die mit der besseren Längenauflösung  $\Delta L = 0,4$  m simulierten Verläufe B8-53 und B8-51 differierten nur wenig von B8-52 bzw. B8-50 mit  $\Delta L = 1,0$  m. Die Simulation B8-61 mit der Abstandsgeschwindigkeit bis zur Messstelle P32 ergab den Verlauf der Messstelle P32 nach  $L = 30$  m.

In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 6.4-3 bis Abb. 6.4-6) werden die gemessenen Konzentrationsverläufe jeweils durch eine schwarze Linie dargestellt. Die simulierten Verläufe stellen die verschiedenfarbigen Kurven dar.

#### 6.4.3.2 Bewertung der pH-Wert-Verläufe

Die simulierten pH-Verläufe liegen in der Sanierungsphase systematisch bis zu  $\Delta pH \approx 0,5$  unter den Messwerten. Während der Einarbeitung werden vorübergehend höhere pH-Werte berechnet. Die gewählte Silikatoberflächenkonfiguration beschrieb trotzdem die Verläufe noch am besten. Auch nach Durchbruch unbehandelten Wassers nach Sanierungsende beharrten die gemessenen pH-Werte noch auf höherem Niveau (Pkt. 5.4.1.1). Für weitere Anwendungen sollte die gesamte Oberflächenkonfiguration mit unterstützenden Laboruntersuchungen überarbeitet werden.

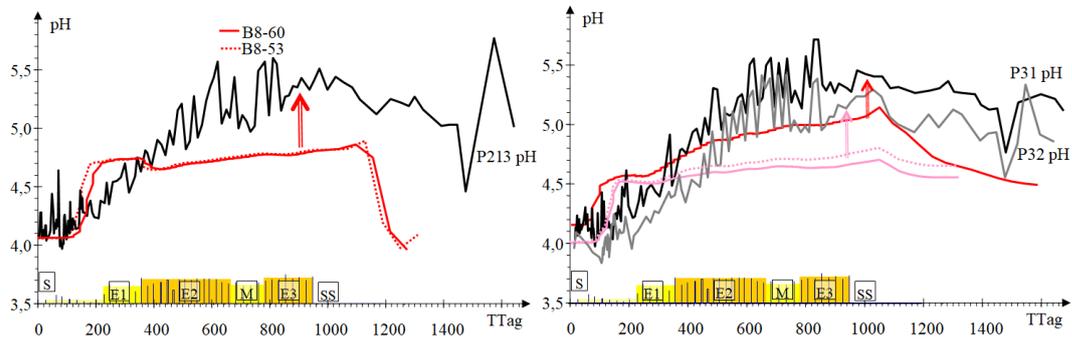


Abb. 6.4-3: Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher pH-Verläufe für die Messstellen P213 (links) und P31 (rechts).

#### 6.4.3.3 Sanierungswirkung bezüglich Sulfat und Eisen

Die über die Sulfatreduktion beabsichtigte Senkung der Eisenkonzentration bestätigten auch die Simulationen. Dabei ergibt auch eine höhere Längenauflösung (B8-53 mit  $\Delta L = 0,4$  m) vergleichbare Werte. Die Sulfat- und Eisenverläufe werden recht gut nachvollzogen, wobei die vorübergehende Substratdosisreduktion in der Phase *M* sich in den Simulationen stärker auswirkt. Der Eisendurchbruch wird an der Messstelle P31 verspätet simuliert, was sich auf reale Fließstreckeneigenschaften zur Messstelle P31 erklären lässt.

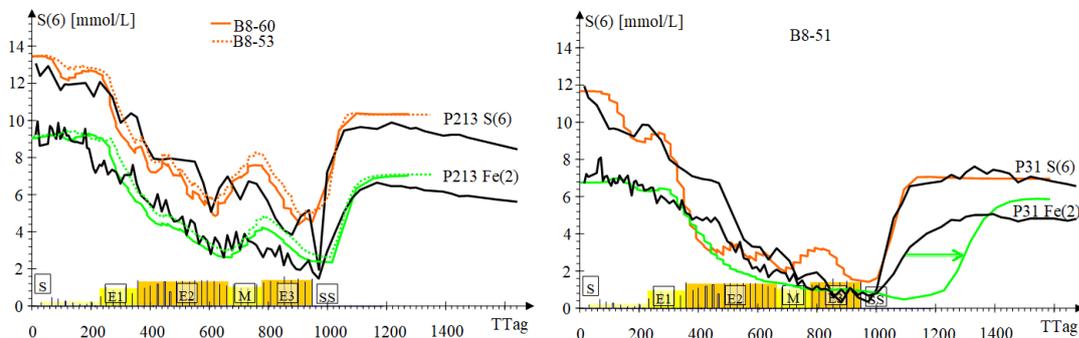


Abb. 6.4-4: Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher Sulfat-(orange) und Eisenverläufe (grün) mit den zeitlichen Konzentrationsverläufen an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts).

#### 6.4.3.4 Sorptive Nebenwirkungen

Die in konkurrierenden Sorptionsgleichgewichten stehenden Kationen reagieren meist ähnlich auf die Schwankungen der Eisenkonzentrationen. Stellvertretend werden hier die zeitlichen Calcium-, Aluminium- und Ammoniumverläufe betrachtet.

Der Austausch von Aluminium gegen Eisen sorgte während der Einarbeitung für den verzögerten Rückgang der Eisenkonzentration (Pkt. 5.4.3.1). Nach Sanierungsende hätte die ausgetauschte Aluminiummenge wieder durch Eisen verdrängt werden müssen, was

nicht beobachtet wurde (Abb. 6.4-5). Deshalb wurde eine Aluminiumfixierung als Basaluminat geprüft. Gegen die Bildung von Tonmineralen sprechen die weitgehend konstanten Siliziumkonzentrationsverläufe. Selbst das unter diesen Randbedingungen simulierte niedrige Verdrängungsmaximum konnte nicht beobachtet werden (Abb. 6.4-5).

Die Unterschiede in der Retardation und der Konzentrationsmaxima von Calcium, Ammonium und der hier nicht dargestellten weiteren Kationen bestätigen die Schwierigkeiten bei der Konstantenanpassung im Zusammenhang mit der heterogenen Beschaffenheit des Untergrundreaktors (Pkt. 6.3).

Der beobachtete Rückgang der Ammoniumkonzentration lässt sich über Simulationsrechnungen durch Adsorption an der Feststoffmatrix erklären. Die erfolgte präventive Ammoniumchloridzugabe wird nur an der Messstelle P213 sowohl beobachtet als auch simuliert. An der Messstelle P31 erscheint dagegen die Ammoniumchloridzugabe nicht. Mit dem Sanierungsende bricht auch die höhere Ammoniumkonzentration des Zustroms durch. Auch das ließ sich nur für die Messstelle P213 simulieren (Abb. 6.4-6, Abb. 5.4-19).

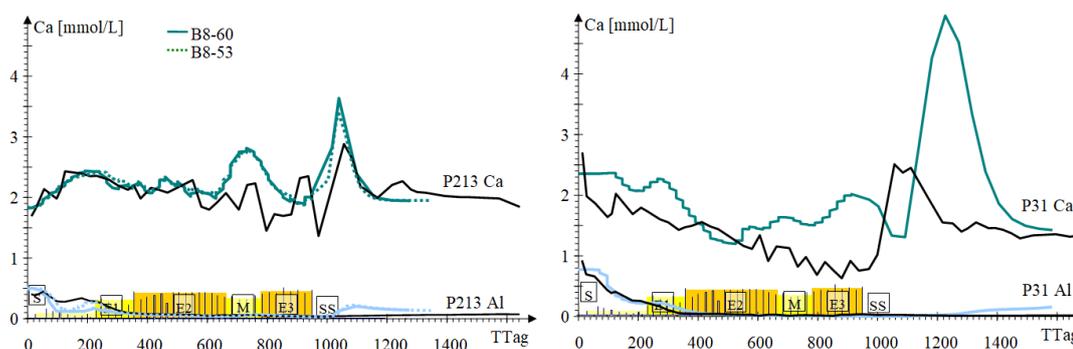


Abb. 6.4-5: Vergleich simulierte und gemessene zeitliche Konzentrationsverläufe von Calcium (blaugrün) und Aluminium (hellblau) an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts).

#### 6.4.3.5 Sulfidschwefel

Sulfidschwefel wird in zu hoher Konzentration simuliert (Abb. 6.4-6). Die zulässige Eisensulfidübersättigung wurde innerhalb des statistischen Streubereiches auf  $SI_{FeS(ppt)} = 0,3$  anstelle des statistischen Wertes von  $SI_{FeS(ppt)} = 0,2$  (Pkt. 5.3.1.4, Tab. 5.3-4) optimiert. Nach Einsetzen der Sanierungsreaktionen verbleiben die Simulationen auf der Plateaukonzentration (HSP in Pkt. 5.4.2.2, Abb. 5.4-7). Im Versuchsbetrieb sorgten Alterungsprozesse bis zur Messstelle P213, P222 und andeutungsweise bis zu den Messstellen P231 und P32 zu einer Abnahme der Sulfidkonzentration unter das simulierte Plateau. Je länger Fließweg und Fließzeit, eine desto niedrigere Plateaukonzentrationen HSP stellten sich ein. Innerhalb der Nachbeprobungsphase sank die Eisensulfidübersättigung in den Bereich von

- $SI_{FeS(ppt)} \approx -0,82$  (Tab. 5.4-6).

Diese, wie auch die nach Sanierungsende durch Mobilisierung bei leichter pH-Absenkung verbleibende Restkonzentration, konnten noch nicht in die Simulationsmodelle integriert werden.

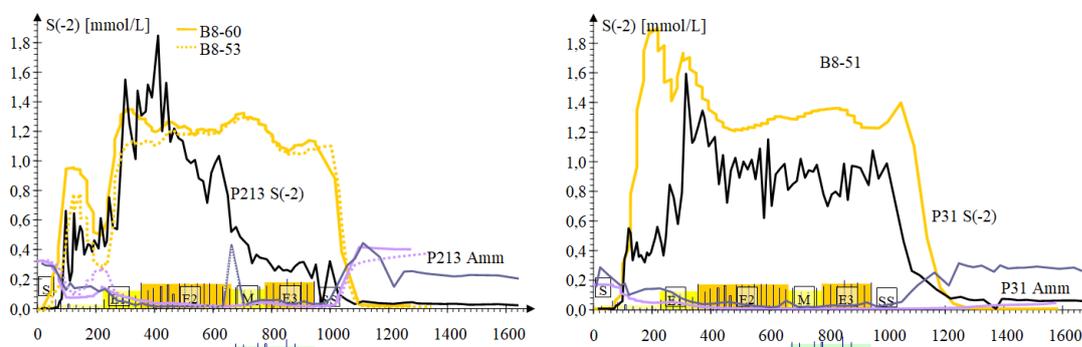


Abb. 6.4-6: Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher Konzentrationsverläufe von Sulfid-schwefel-(gelb) und Ammonium (violett) an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts). Die Ammoniumchloriddosierung ist mit dem zusätzlichen unteren Balken nichtmaßstäblich gekennzeichnet.

## 6.5 Anwendung des Fließstreckenmodells

### 6.5.1 Simulation verschiedener Betriebsregime

#### 6.5.1.1 Anwendungsbereich

Auch mit den verbliebenen systematischen Abweichungen (pH-Wert) lassen sich das Langzeitverhalten und die Auswirkung von nicht untersuchten Veränderungen im Betriebsregime prognostizieren (Was-wäre-wenn-Simulationen). Die Basis bildet dafür die optimierte Simulation B8-60 für die Messstelle P213, die auch als Grundlage für die Übertragung der untersuchten Sanierungsprozesse auf andere Standorte eingesetzt werden kann.

#### 6.5.1.2 Repräsentative Betriebsweisen (-regimes)

Die Infiltrationseinrichtungen waren als Konstruktion vorgegeben. Darüber wurde das Betriebsregime mit den jeweiligen Infiltrationsvolumina von 70 m<sup>3</sup> und den sich anschließenden Nachströmpausen festgelegt (Pkt. 4.6). Im abgelaufenen Versuchsbetrieb überlagerten sich die langsame Einarbeitung des Untergrundreaktors mit notwendigen Änderungen der Substrat- und Hilfsstoffdosen, deren Wirkung erst mit mehrmonatiger Verzögerung gemessen werden konnte (Minderung der Substratdosis *M*). Dadurch war es nicht möglich auch das vorgegebene Betriebsregime zu optimieren. Die Häufigkeit der Infiltrationsphasen und deren Länge im Verhältnis zu den Infiltrationspausen als Nachströmpausen bestimmt die erforderliche Pumpenergie. Für die Minimierung des Förderaufwandes wurden Betriebszenarien mit gleicher mittlerer Substratdosis simuliert.

Der in seiner Dosierung unregelmäßige Versuchsbetrieb wird dazu mit regelmäßigen Infiltrations-Pausen-Phasen, angefangen bei einer kontinuierlichen Zugabe (0) bis zu

einer jährlich dreimaligen Infiltration (**II**) verglichen (Tab. 6.5-1, Abb. 6.5-1). Dabei wurde ein effektiver Substrateintrag von 4,1 mmol/L (377 mg/L Glycerin) vorgegeben. Im intermittierenden Betrieb konzentriert sich die Zugabe auf die Infiltrationsphasen. Die dann zuzudosierende Substratkonzentration wird mit dem Dosierfaktor Gl.(6.2-13) multipliziert. Jeder Sanierung schließt sich eine Nachströmphase bis zur Erreichung der Zustrombeschaffenheit an.

Tab. 6.5-1: Simulationen verschiedener Betriebsregime für die Fließstrecke P2\*\* (P213) im Vergleich mit dem Versuch.

Szenario	Dosis mmol/L	$t_{\text{Inf}}$	$H_{\text{Inf}}$	$t_{\text{Pause}}$	HGW	eff. Dosis mmol/L	Dosierfaktor	Sim
		h	m	h	m			
<b>Versuch</b>	variabel	7	4,96	20...34	5...12	Versuch	Vorgabe $\approx 3$	B8-60
<b>0</b>	4,1	kont	4,68	-	-	4,1	1	B8-68
<b>k</b>	8,3	7	4,96	476	5,1	4,1	2	B8-71
<b>I</b>	16,6	7	4,96	360	15,01	4,1	4	B8-70
<b>II</b>	49,3	7	4,96	2855	54,66	4,1	12	B8-72

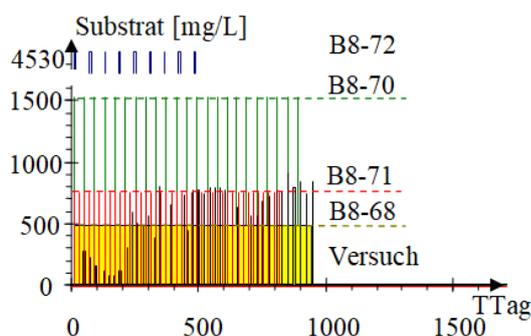


Abb. 6.5-1: Varianten des Betriebsregimes. Im Hintergrund ist der Versuchsablauf als Referenz schwarz dargestellt. Die simulierten Szenarien enden nicht synchron.

### 6.5.1.3 Konzentrationsverläufe mit unterschiedlichen Infiltrationsintervallen

Der Wechsel von Infiltration und Nachstrom führt auf den ersten 30 Metern Fließweg noch zu starken Konzentrationsschwankungen, die bis  $L = 100$  m, abgesehen von **II** (B8-72), fast vollständig gedämpft werden. Im stationären Betrieb erreichen alle Szenarien etwa die gleiche stabile mittlere Konzentration (Abb. 6.5-2).

Die Sulfidkonzentrationen erreichen während der Sanierung bis auf Szenario **II** ein etwa zeitlich konstantes Niveau. Sulfid wird zu hoch berechnet, da die in Pkt. 5.4.2.5 beschriebenen Alterungsprozesse der Fällprodukte nicht berücksichtigt werden können. Im DOC ist nach 30 Metern Fließweg noch reichlich unverbrauchtes Substrat enthalten. Dieses nimmt auf der weiteren Fließstrecke fast vollständig ab. Die modellverursachten Sulfid- und DOC-Spitzen am Sanierungsende entsprechen nicht den Beobachtungen.

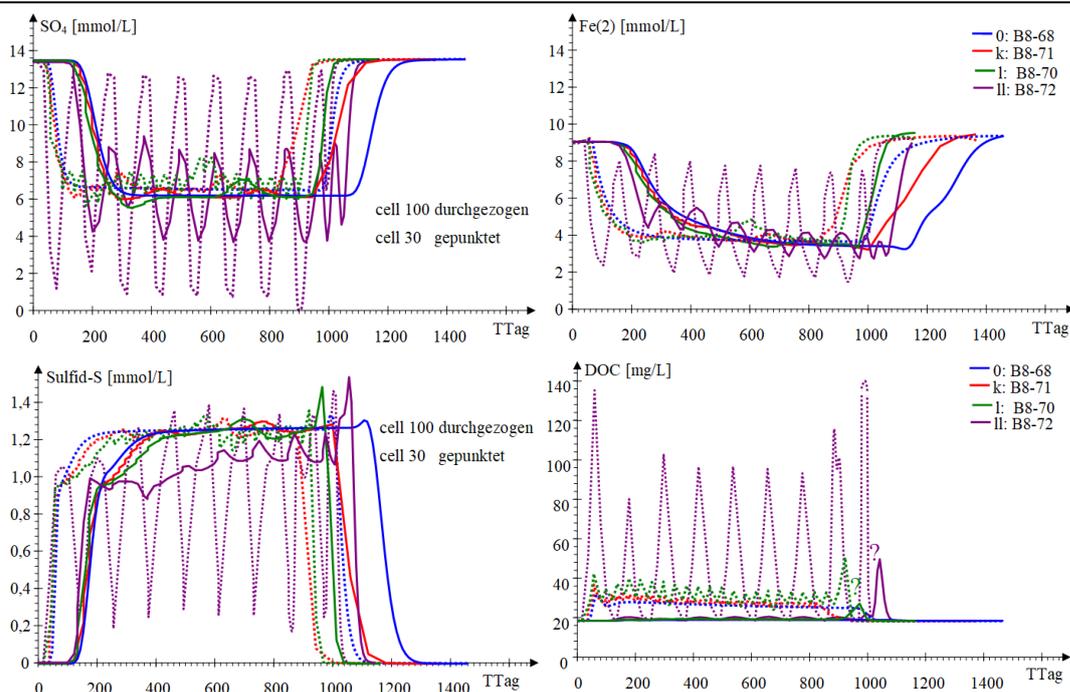


Abb. 6.5-2: Simulierte Verläufe von Sulfat, Eisen (oben) und Sulfidschwefel und DOC (unten) nach der Fließstrecke von 30 m (gepunktet, P\*.1\*, n<sub>cell</sub> = 30) und nach einer Fließstrecke von 100 m (durchgezogen, P\*.2\*, n<sub>cell</sub> = 100).

#### 6.5.1.4 Veranschaulichung der Prozesse über die kontinuierliche Dosierung

An einer kontinuierlichen Dosierung (B8-68) lassen sich die im Untergrund ablaufenden Prozesse am besten veranschaulichen. Bei kontinuierlicher Substratzugabe stabilisieren sich die Ablaufwerte während der Einarbeitung (TTag = 300 - 600). Die mikrobielle Sulfatreduktion konzentriert sich auf eine sich ständig verkürzende Schicht am Anfang der Fließstrecke (Abb. 6.5-4 links). Als Eisensulfid gefälltes Eisen(II) wird in der Porenlösung durch Austausch gegen andere Kationen (Härtebildner, Aluminium, Ammonium, ...) ergänzt. Dadurch verzögert sich die Abnahme der Eisenkonzentration gegenüber der Sulfatabnahme.

Mit dem nachströmenden unbehandelten Grundwasser nach Betriebsende (TTag = 950) stellen sich wieder die ursprüngliche Grundwasserbeschaffenheit mit der zugehörigen Adsorberkonfiguration ein. Im Übergang verdrängt Eisen(II) die vorher ausgetauschten Kationen wieder von ihren Adsorptionsplätzen. Die verdrängten Kationen durchlaufen ein vorübergehendes Konzentrationsmaximum. (Abb. 6.5-4 rechts).

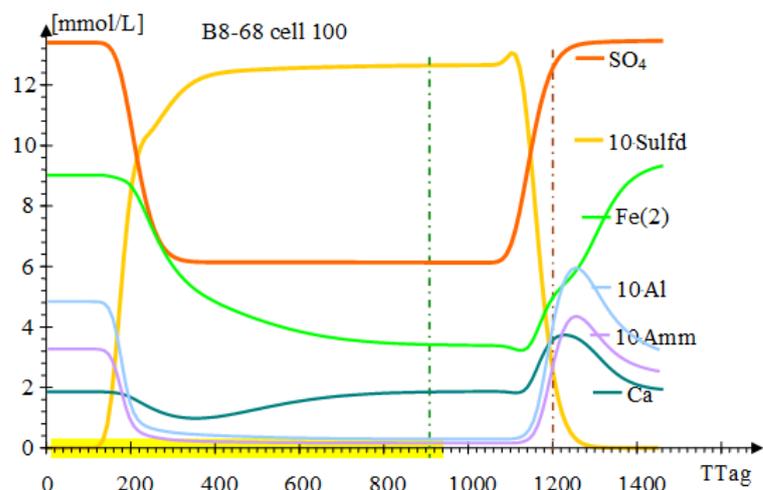


Abb. 6.5-3: Zeitliche Konzentrationsverläufe nach 100 m Fließstrecke. Die Substratdosierung markiert der gelbe Balken auf der Zeitachse. Die strichpunktlinien kennzeichnen die Zeiten für die Längsprofile Abb. 6.5-4.

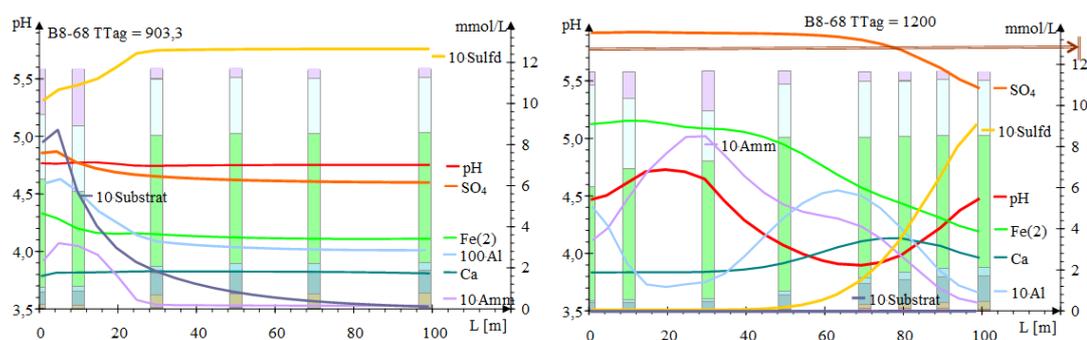


Abb. 6.5-4: Konzentrationslängsschnitte während der stabilen Arbeitsphase (links, TTag = 900) und nach dem Sanierungsende (rechts, TTag = 1200). Die Säulen im Hintergrund geben die Belegung der Adsorptionsoberfläche mit den verschiedenen Kationen in der jeweiligen Strichfarbe an. Der braune Pfeil am oberen Rand (rechts) kennzeichnet die durchgeflossene Grundwassersäule.

### 6.5.1.5 Retardationen

Im simulierten kontinuierlichen Betrieb (B8-68) wird Eisen nur während der Einarbeitung (S) aus dem Kationenbelag der Festphase gegen Kationen ausgetauscht und zum umgehrten Vorgang kommt es nur nach Betriebsende (SS) in der Desorptionsphase V (Abb. 6.5-5 oben). Bei etwa gleich gebliebener Zustromkonzentration wird die am Anfang (S) gegen Eisen ausgetauschte Kationenmenge nach dem Betriebsende wieder gegen nachströmendes Eisen ausgetauscht; hier am Calcium demonstriert. Beim angewandten intermittierenden Betrieb wechseln und überlagern sich diese Ad- und Desorptionsphasen laufend, weshalb sie sich während des Sanierungsbetriebes nicht aus den Monitoringdaten zu erkennen sind. Die Abfolge der Konzentrationsprünge wird erst durch die Simulation mit konstanter Dosierung deutlich. Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Kationen ad- bzw. desorbiert werden, hängt von ihren Adsorptionsgleichgewichten (Tab. 6.3-1) ab. Die mit dem

weitgehend optimierten Parametersatz berechneten Retardationen liegen im Schwankungsbereich der aus den Versuchsdaten ermittelten Werte (s. auch Tab. 5.6-4).

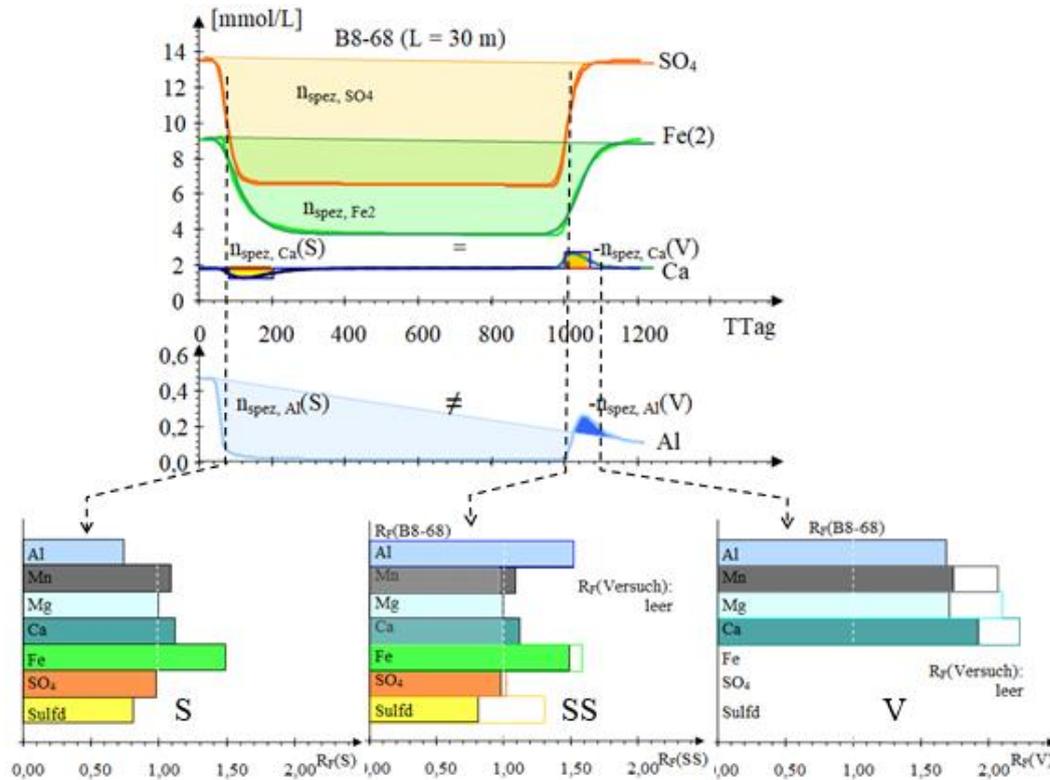


Abb. 6.5-5: Zeitliche Konzentrationsverläufe und Stoffbilanzen von Sulfat, Eisen(II), Calcium und Aluminium der Simulation B8-68 (oben). Die kumulierten Stoffentnahmen ( $n_{\text{spez}}$ ) sind getönte markiert. Unten die Vergleiche der simulierten Retardationen ( $R_r$ ) des Starts S (links), des Sanierungsendes SS (mitte) und der Verdrängungsfront V (rechts). Die im Versuch ermittelten Retardationen (Tab. 5.6-4) sind als leere Balken eingezeichnet.

## 6.5.2 Wirkung einer pH-Korrektur im Grundwasserzustrom

Die verhältnismäßig niedrigen pH-Werte im Zustrom beeinträchtigen die biochemische Umsatzgeschwindigkeit und erlauben höhere Sulfidschwefelkonzentrationen im Gleichgewicht mit den Eisensulfidfallprodukten. Mit der Simulation B8-73 wurde die Möglichkeit der pH-Anhebung für die Messstelle P213, bzw. die Fließstrecke P2\*\* simuliert. Der Zulauf-pH während der Sanierung wird dazu von  $\text{pH} = 4,06$  auf  $\text{pH} = 5,45$  mit  $1,4 \text{ mmol/L}$  Natriumhydroxid (berechnete Titrationskurve Abb. 6.5-6) angehoben. Bis zur stabilen Sideritübersättigung von  $\text{SI}_{\text{Siderit}} \leq 0,2$  werden keine Ausfällungen erwartet. Die Simulation B8-68 wird mit kontinuierlicher pH-Korrektur des Zustromes als Simulation B8-73 wiederholt.

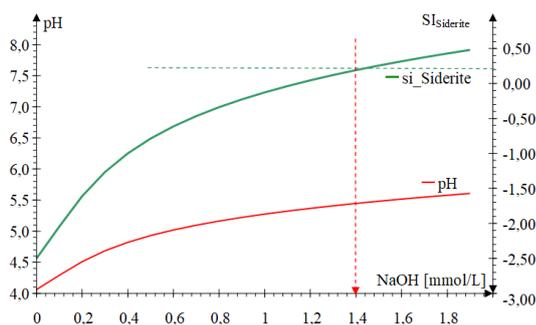


Abb. 6.5-6: Berechnete Titrationskurve des Grundwasserzustromes an der Messstelle P213 (Nullbeprobung) mit Natronlauge bis über die Sideritsättigung.

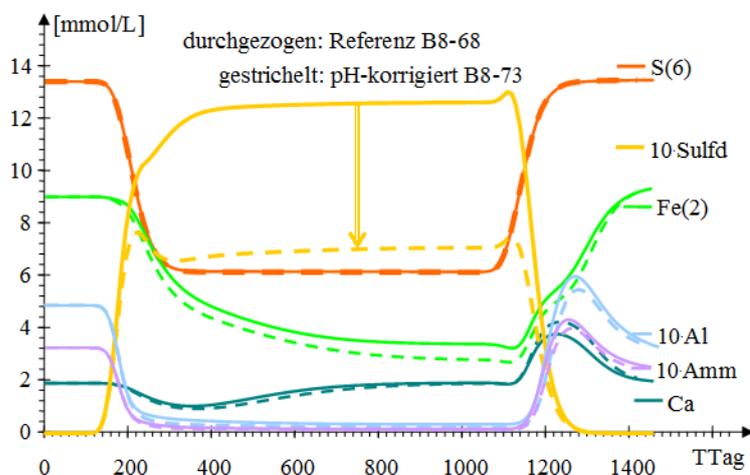


Abb. 6.5-7: Simulierte Konzentrationsverläufe nach einer Fließstrecke von  $L = 100$  m und kontinuierlicher Substratdosierung (B8-68, durchgezogen) und mit pH-Korrektur (B8-73, gestrichelt).

Die pH-Erhöhung im Zustrom ändert den Sulfatumsatz praktisch nicht und die Eisentnahme nur wenig. Die geringfügig niedrigere Eisenkonzentration wird auf bessere Fällungsbedingungen des Eisensulfids bei dem leicht erhöhten pH-Wert zurückgeführt, was bereits die Halbierung der Sulfidschwefelkonzentration bewirkt. Das Fließstreckenmodell berücksichtigt die Alterung der Fällprodukte unzureichend, die nach Einarbeitung ebenfalls einen Rückgang der Sulfidschwefelkonzentration nach sich ziehen könnten, wie z. B. an der Messstelle P213 beobachtet wurde. Eine pH-Erhöhung des Zustromes scheint die Sanierungsleistung nur wenig verbessern zu können. Die pH-Erhöhung wird durch einsetzende Mineralfällungen begrenzt.

### 6.5.3 Beeinflussung der Strömungshydraulik durch Fällprodukte

#### 6.5.3.1 Anwendung der theoretischen Grundlagen Pkt. 2.1.3.3

Da nach dem Versuchsbetrieb weder nennenswerte Fällprodukte (Pkt. 4.4) noch darauf beruhende hydraulische Effekte (Pkt. 5.2) nachgewiesen werden konnten, lassen sich

langfristige strömungshydraulische Beeinträchtigungen durch die Sanierungsreaktionen nur über Simulation abschätzen.

Die hydraulische Durchlässigkeit der Fließstrecke kann durch Reaktionsprodukte (Tab. 6.5-2) gemindert werden:

- Eisensulfide, darunter das virtuelle Mineral *Fallg* (Pkt. 6.4.2.1). Diesen wird das Molvolumen des amorphen Eisensulfids (FeS(ppt)) zugeordnet.
- Elementarer Schwefel (Sulfur, in den repräsentativen Modellen kein Fällprodukt).
- Aluminium in der Fixierung als Basaluminit.
- Biomasse als Mineralphase. Aus der gerundeten Biomasseformel  $\{CH_{2,67}O\}$  unter Vernachlässigung von P und N wird deren Molvolumen mit

$$V_{\text{Biomasse}} = 0,33 \text{ L/mol für}$$

$$\rho_{\text{Biomasse}} = 1,10 \text{ kg/L festgelegt.}$$

Daraus folgt für ein Kohlenstoffäquivalent mit einem geschätzten Faktor = 10 für eingebundenes Wasser die Molmasse

$$M_{\text{Biomasse}} = 358,84 \text{ g/mol .}$$

Fällprodukte konnten in den elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht identifiziert werden. Einzelkristalle in Pyritkonkretionen (Abb. 4.4-2, Abb. 4.4-4) erreichten Durchmesser über 10  $\mu\text{m}$ . Für die hydraulische Bewertung werden diese als Ausgangskristalle für sulfidische Mineralneubildungen mit Partikeldurchmessern von 10  $\mu\text{m}$  definiert.

Die Biomasse wird als Porengelfilm auf der Scherfläche betrachtet, die über den äquivalenten Korndurchmesser ( $d_w = 0,314 \text{ mm}$ ) der Feststoffmatrix festgelegt ist (Pkt. 2.1.3.3). Über die Molvolumen [L/mol] und den simulierten Mineralabscheidungen [mmol/L] werden die Porenraumbelegungen  $\phi$  [1] nach Gl.(2.1-31) berechnet. Deren Partikeldurchmesser  $d_s$  [mm] gehen über Gl.(2.1-34) in die  $k_f$ -Wertberechnung [m/s] in der Auswertung der Simulationsrechnungen ein.

Tab. 6.5-2: Molvolumen  $V_s$  und Partikeldurchmesser  $d_s$  der die Fließstrecke blockierenden Fällprodukte.

Mineralfällungsprodukte	$V_s$	$d_s$
	L/mol	mm
Eisensulfide als FeS(ppt)	0,0214	0,01
Sulfur	0,0155	0,01
Basaluminit	0,1600	0,01
Biomasse	0,3300	0,30

### 6.5.3.2 Hydraulische Wirkung der Fällprodukte

Die auf der Fließstrecke abgeschiedenen Reaktionsprodukte erreichen am Ende des Sanierungsbetriebes ihr Maximum (Längsprofile Abb. 6.5-8). Zwischen  $L(\phi_{\text{max}}) = 2 \text{ m}$  und 15 m liegt dann das Maximum der Porenraumbelegung  $\phi$ . Je niedriger die

Abstandsgeschwindigkeit (B8-51), desto näher liegt das Maximum am Anfang der Stromröhre (Infiltration). Simulationen mit kleinerer Längendiskretisierung ( $\Delta L = 0,4 \text{ m}$   $L = 40 \text{ m}$   $n_{\text{cell}} = 100$ , B8-53 und B8-51) lösen diesen Bereich auf (Abb. 6.5-8). Die über die Oxidationstests am P41 (Pkt. 4.4) nach dem Sanierungsbetrieb bestimmten Sulfidbeladungen liegen im Bereich der Simulationsergebnisse. Die Szenarien von Betriebsregimen zeigen auch dass, sich bei längeren Infiltrationspausen die Fällprodukte auf der Fließstrecke weiter verteilen (Abb. 6.5-9). Bei der kontinuierlichen Substratdosierung verblockt das Lanzenumfeld recht schnell.

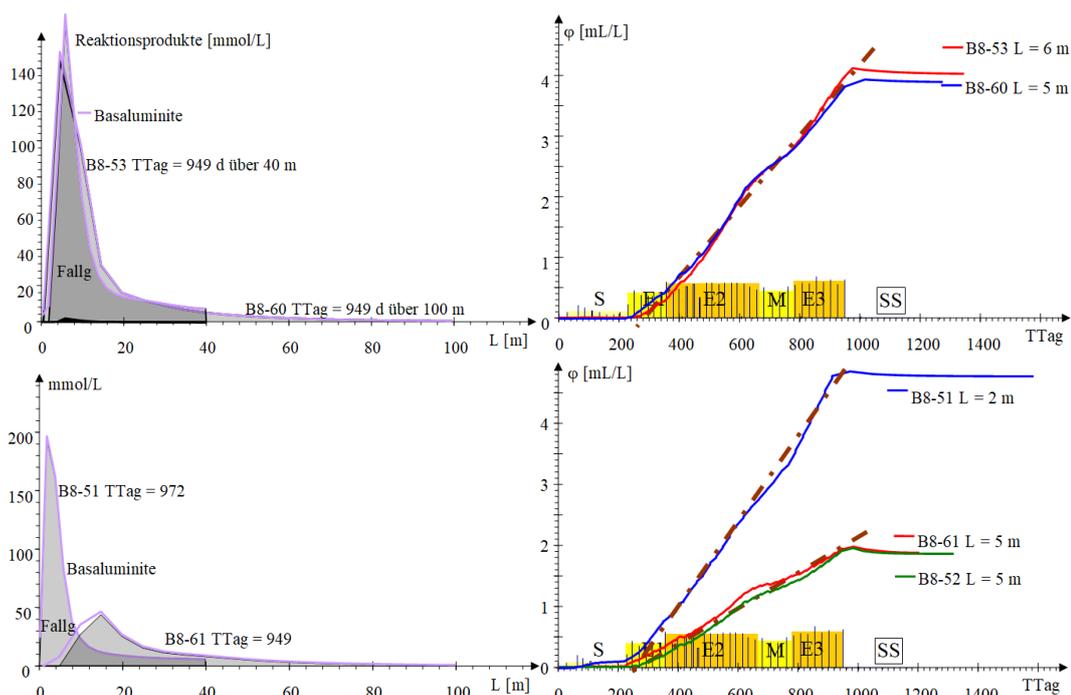


Abb. 6.5-8: Simulierte Profile der maximalen Mineralfällungen [mmol/L] (links) für P2\*\* (oben) und P3\* (unten), sowie rechts jeweils die Entwicklungen der Porenraumbelegungen  $\phi$  an den angegebenen Fließstrecken L.

Nach der Einarbeitung entwickelt sich die Porenraumbelegung  $\phi$  zeitproportional (Abb. 6.5-8). Da sich die Durchlässigkeit ( $k_f$ ) bei Einlagerung von Partikeln  $d_p < 20 \mu\text{m}$  erst ab Porenraumbelegungen  $\phi > 2\%$  halbiert (Abb. 4.4-8), ist über mindestens ein Betriebsjahrzehnt keine nennenswerte hydraulisch nachteilige Beeinflussung zu befürchten (Tab. 6.5-3). Einzelne Bereiche im Untergrundreaktor (P31) würden zu Gunsten durchlässigerer Bereiche weniger stark durchflossen werden. Die Reaktionszone würde sich dort weiter stromab verlagern. Die kontinuierliche Substratdosierung (0) kann bereits nahe der Infiltration zu einer starken Durchlässigkeitsminderung führen. Je länger die Nachströmpausen ( $k \rightarrow I \rightarrow II$ ) bei gleicher Substratdosis gestaltet werden, desto weiter erstreckt sich der Abscheideraum für die Reaktionsprodukte und desto geringer sind die Durchlässigkeitsminderungen.

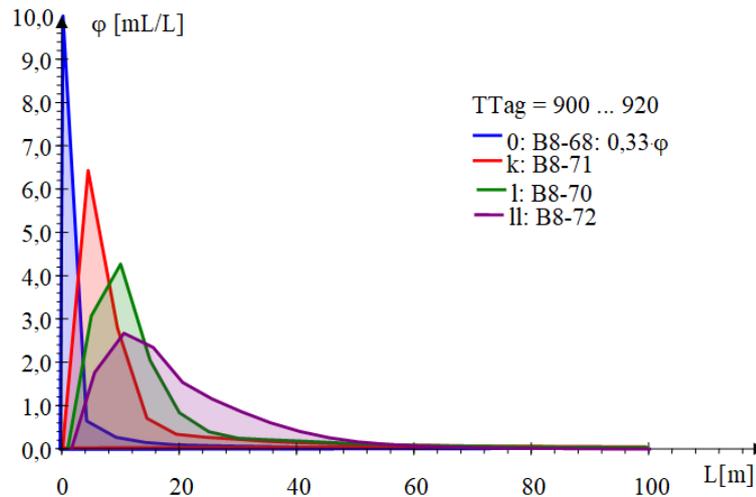


Abb. 6.5-9: Verteilung der simulierten Porenraumbelegungen ( $\varphi$ ) auf der Fließstrecke  $L$  in Abhängigkeit vom Betriebsregime (Tab. 6.5-1).

Tab. 6.5-3: Hydraulische Auswertung der Abschlussimulationen als Zunahme der Porenraumbelegung in Abhängigkeit von der Zeit ( $d\varphi/dt$ ) und der durchflossenen Wassersäule ( $d\varphi/dH$ ) für die Simulationen Tab. 6.5-1.

Simulation	L	$v_A$	$L(\varphi_{\max})$	$d\varphi/dt$	$d\varphi/dH$	$\varphi = 2\%$	
	m	m/d	m	$10^{-6}/d$	$10^{-6}/m$	d	m
<b>P213</b>							
B8-60	100	0,50	5	5,8	11,6	3450	1725
B8-53	40	0,50	6	5,8	11,6	3450	1725
<b>P31</b>							
B8-61	100	0,90	5	2,9	3,3	6900	6060
B8-51	40	0,27	2	7,1	27,5	2800	730
B8-52	100	0,90	5	2,9	3,3	6900	6060
<b>Prognosen</b>							
0: B8-68	100	0,50	1	38,9	77,8	514	257
k: B8-71	100	0,50	5	8,1	16,3	2462	1231
l: B8-70	100	0,50	10	5,0	10,0	4000	2000
ll: B8-72	100	0,50	12	3,0	6,0	6667	3333

#### 6.5.4 Beeinträchtigungen durch Gasausscheidungen auf dem Fließweg (clogging)

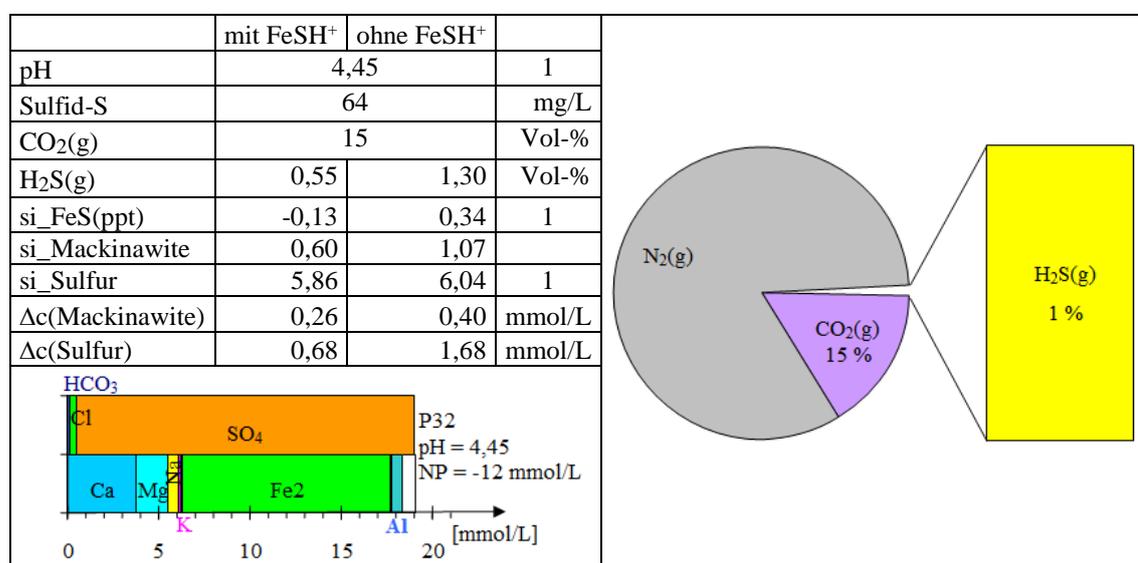
Gasphasen können sich in der Porenlösung erst bilden, wenn die Summe der Partialdrücke aller gelösten Gase im Wasser den Gesamtdruck überschreitet. Der Gesamtdruck besteht aus dem Luftdruck (1 atm) zuzüglich des jeweiligen Wasserdrucks. Nur annähernd bekannt ist die Konzentration, bzw. der Partialdruck des gelösten Stickstoffs. Die Simulationen gehen von Luftsättigung (ca. 78 %  $N_2$ ) während der Grundwasserneubildung aus. Sauerstoff wird durch Kohlenstoffdioxid ersetzt (bei  $pH \approx 4$  gleich dem DIC). Über diese Anfangsbedingung berechnet sich der Gaspartialdruck im Grundwasserzustrom auf ca. 0,9 atm, unwesentlich verschieden vom Atmosphärendruck. Die Partialdruckerhöhung im Grundwasser wird somit auf Stoffeinträge durch

die Sanierungsreaktion zurückgeführt, also Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff. Spurengase, wie das als Tracer eingesetzte Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub> brauchen nicht weiter berücksichtigt werden.

Das Grundwasser der Messstelle P32 vom 02.12.2015 (TTag = 377, Tab. 6.5-4) zeigte eine erhöhte Konzentration von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff. Der berechnete Überdruck der Gasphase beträgt aber nur 54 cm. Bei dem Gegendruck in mehreren Metern Tiefe im Grundwasser besteht keine Gefahr von Gasausscheidungen.

Die eingeführte Komplexierung des Sulfidschwefels als FeSH<sup>+</sup> wirkt sich dabei unwesentlich auf die Gasphase aber erheblich auf mögliche Mineralfällung aus. Ohne Berücksichtigung der FeSH<sup>+</sup>-Komplexierung berechnet sich der doppelte Partialdruck für das Schwefelwasserstoffgas.

Tab. 6.5-4: Berechnete Gasphasenzusammensetzung von P32 (TTag = 377) und Eisensulfidsättigung mit und ohne Berücksichtigung von FeSH<sup>+</sup>-Komplexen und den theoretischen Abscheidekapazitäten  $\Delta c$ . Die Zusammensetzung ist als Ionenbilanz dargestellt (unten).



Auch die simulierten Gasdrucke an den Messstellen P213, P31 und P32 und deren Fließweglängsschnitte für zwei hochbelastete Betriebsituationen weisen nicht auf mögliches clogging hin. Der kalkulierte Gesamtpartialdruck steigt nicht über 1,2 m Wassersäule. Das bedeutet, dass bereits ab 2,5 Metern, bzw. mit Sicherheit ab 4 Metern, Grundwasserüberdeckung kein clogging durch Gasblasen zu befürchten ist. Sollte doch clogging im oberen Grundwasserleiter auftreten, wird damit der streng anaerobe Reaktionsraum zusätzlich von der Atmosphäre abgeschirmt. Nach dem Ende der Sanierung stellt sich auch der Ursprungszustand wieder ein.

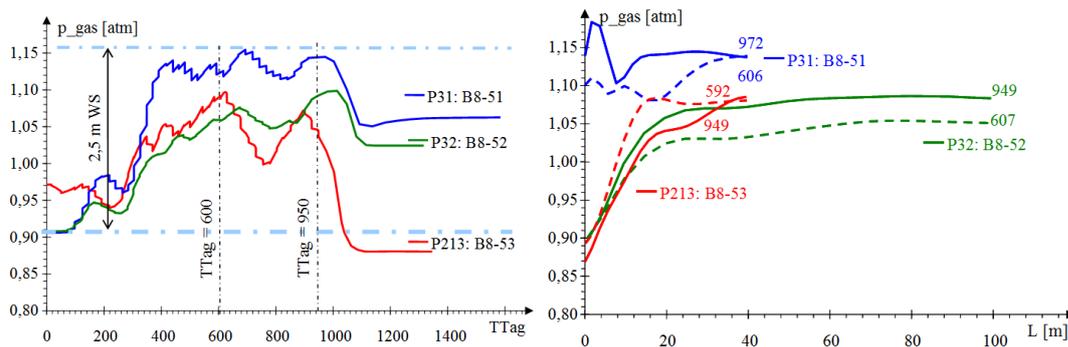


Abb. 6.5-10: Links: Simulierte Gasdrucke im Grundwasser für die Simulationen B8-53 (P213), B8-51 (P31), B8-52 (P32) und rechts deren Längsschnitte über  $L = 100$  m für  $T_{\text{Tag}} \approx 600$  und  $T_{\text{Tag}} \approx 950$ .

## 7 Bemessung der mikrobiellen Untergrundsulfat-reduktion in Porengrundwasserleitern

### 7.1 Auswahl der Technologie auf der Grundlage politisch-wirtschaftlicher Zielvorgaben

#### 7.1.1 Grundsatzentscheidung

Die Landesregierung verpflichtete sich in ihrem Landtagsbeschluss (Landesregierung Brandenburg 2017) die bergbaubedingten Stoffeinträge von Eisen und Sulfat in die Spree und deren Zuflüsse in der Lausitz zu reduzieren. UHLMANN et al. (2010) verorten in das aus der Altlastenbehandlung bekannte Konzept fünf Kategorien möglicher Eingriffe zwischen der Quelle über den Transport zum Schutzgut Oberflächenwasser.

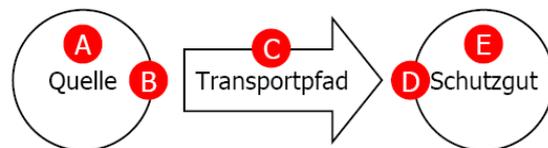


Abb. 7.1-1: Maßnahmekategorien, nach UHLMANN et al. (2010) mit

- A Quelle, d. h. Kippen oder Pyritverwitterung im belüfteten Absenkungstrichter,
- B Barriere an der Quelle, d. h. Verhinderung der Ausbreitung,
- C Transportpfad, d. h. Abstrom durch den Grundwasserleiter zur Vorflut
- D Barriere zum Schutzgut, d. h. Verhinderung des Schadstofftransportes,
- E end of pipe Behandlung in der Vorflut (Schutzgut).

Unter den Maßnahmen für die Beherrschung der bergbaubedingten Belastungen in den Oberflächengewässern der Lausitz werden von der LANDESREGIERUNG BRANDENBURG (2017) u. a. die Eisen- und Sulfatreduktion im Grundwasser an so genannten Hotspots als zielführend angesehen. Der Schutz von Oberflächengewässern erfolgt dabei über die Behandlung des Schutzgutes Grundwasser. Die Maßnahmen B und D sind hydrogeologischer oder bergmännischer Natur. Zu den *End of pipe* Behandlungen (E)

gehören Flusskläranlagen oder Seekalkungen. Die Verfahren der mikrobiologischen Untergroundsulfatreduktion sind den Kategorien A und C zuzuordnen, d. h. sie können bereits an der Quelle, dem Kippengebirge oder, wie hier untersucht auf dem Transportpfad zu den Oberflächengewässern eingesetzt werden.

### 7.1.2 Technologiewahl

Das strömende Grundwasser ist anaerob und die Acidität liegt hauptsächlich als Eisen(II) vor. Die Behandlung über mikrobielle Sulfatreduktion erfordert den Eintrag von leichtverwertbaren Substraten mit Hilfsstoffen. Dafür ist unter folgenden Eintragsmethoden zu unterscheiden (Abb. 7.1-2):

- 1 Untergrundbehandlung durch Injektion von Reagenzien, auch als Herdbehandlung.
- 2 Reaktive Wände mit anschließender Nachreaktion im Untergrund.

Sulfatreduzierende Prozesse lassen sich durch Reaktion mit injizierten Reagenzien (1) oder beim Passieren einer passiven reaktiven Wand (2) auslösen. Bei beiden Verfahren bildet sich abstromig ein Bereich im Grundwasserleiter (diffuser Untergrundreaktor) aus, in dem die verschiedenen Folgereaktionen ablaufen.

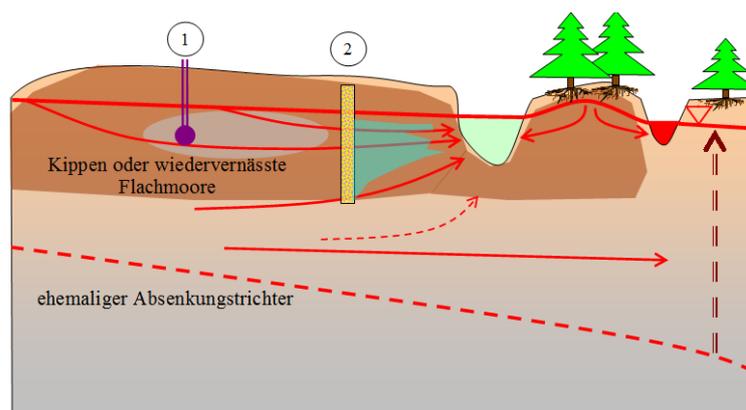


Abb. 7.1-2: Verfahren zur Behandlung von bergbauversauertem Grundwasser vor dem Eintritt in die Vorflut.

- (1) In den Grundwasserstrom injizierte Reagenzien,
- (2) Reaktive Wand.

Auf Grund der sehr vielfältigen geologischen, hydrochemischen und weiteren Standortbedingungen kann jede Anwendung nur individuell gestaltet werden.

### 7.1.3 Ablauf der Bemessung einer Untergroundsulfatreduktion

Zunächst ist die regionalen Hydrogeologie und Hydrochemie auszuwerten, woraus der Standort- und Substratdosisvorschlag folgt. Daran schließt sich die in Pkt. 7.2 detailliert beschriebene hydrogeologische und hydrogeochemische Erkundung des vorgesehenen Untergrundreaktors an, wobei auch die in Pkt. 3.2 vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden eingesetzt werden. Die Bemessung des Untergrundreaktors baut auf die hydraulische Grundwasserströmungsmodellierung auf. Aus den Erkundungsergebnissen werden charakteristische Stromröhren formuliert und als Filterstrecken verfahrens-

technisch modelliert (*mixed cells*, PHREEQC). Die dabei zu berücksichtigenden Problemfelder sind in Abb. 7.1-3 und Tab. 7.1-1 mit den hier dokumentierten Anwendungen zusammengestellt.

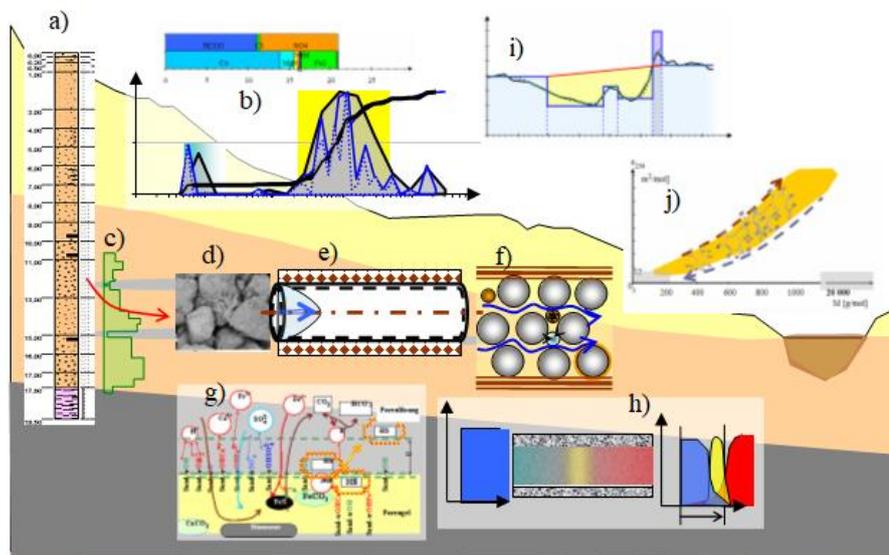


Abb. 7.1-3: Verfahrenstechnische Problemfelder des Untergrundreaktors

Tab. 7.1-1: Verfahrenstechnische Problemfelder mit deren theoretischen Beschreibungen und deren Anwendung beim Sanierungsversuch

	Problemfeld	Theorie	Beispiel
a)	Hydrogeologische Struktur aus Recherchen	1.2	4.2.1
	Erkundungen	3.3	4.1, 4.2
	Strömungsmodell mit Stromröhrendefinition	2.1, 2.1.5	4.1, 4.2
b)	Regionale hydrochemische Situation		5.3, 6.1
	Grundwasseranalysen	3.2	5.3
	Prognose der Beschaffenheitsentwicklung		6.1.3
	Substrat- und Dosiervorschlag	2.5	4.6.3
	Regionale Statistiken von Mineralsättigungen	3.1.2	5.3.1
c)	Reaktionsräume, Dispersivitätsschätzung	3.3.4	4.2.3
d)	Korngefüge und Porenstruktur	2.1.2	4.2
e)	Porenströmung	2.1.3	4.4.2
f)	Durchlässigkeitsänderungen durch Porenraumverblockung	2.1.3.3	4.4, 6.5.3
g)	Biogeochemische Prozesse im Porenraum	2.1.5-2.5	6
h)	Reaktiver Stofftransport, <i>mixed cell</i> -Fließstreckenmodell	2.7.2	4.6.2, 6.2
i)	Konzentrationsverläufe über Sprungfunktionen(Glättung)	3.1.4	5.4
	Stoffstrombilanzierung	3.1.3, 3.1.4	5.4.1, 5.4.3.1
j)	Mobilisierung von Huminstoffen als Nebenwirkung	2.6.4	5.5

Bei der Auswahl und Genehmigung von Substraten sind die Kriterien von Pkt. 1.1.4 zu berücksichtigen. Gute Erfahrungen liegen mit den bisher genehmigten Substraten Methanol und Glycerin vor. Es können aber auch sekundäre Kohlenstoffquellen eingesetzt werden, die außer ihrer nachgewiesenen Wirksamkeit keine toxischen, eutrophierenden und sauerstoffzehrenden Wirkungen im sanierten Abstrom hinterlassen. Die noch existierenden rechtlichen Probleme müssen in Zusammenarbeit mit den Genehmigungsbehörden ausgeräumt werden, z. B. wie in GAST et al. (2007) durchgeführt.

## 7.2 Hydrogeochemische Standorterkundung

Die hydrogeologische Standorterkundung wird durch ein geochemisches Programm ergänzt. Hierbei ist zweistufig vorzugehen:

1. Vorerkundung, auf deren Basis die Anlage, einschließlich der Messstellen konzipiert wird (Vorplanung). Die dazu eingerichteten Grundwassermessstellen bilden die Grundlage für das spätere Messstellennetz.
2. Detailerkundung im Zuge des Anlagenbaus und der Errichtung der Messstellen.
  - Der Bereich der für die Substratzugabe vorgesehen ist, sollte gründlicher erkundet werden.
  - Kernbohrungen zur Messstellenerrichtung mit denen die Vorerkundungsergebnisse präzisiert werden.

Darauf aufbauend wird die Anlage, einschließlich der restlichen Messstellen, projektiert und über erste Modellrechnungen das Betriebsregime konzipiert.

Die Strömungsmodellierung erfolgt nach Stand der Technik. Die aus den Erkundungsergebnissen abgeleiteten Parameter für die zu bemessenden Stromröhren weichen meist von denen mit der üblichen hydrogeologischen Methodik (Korngrößenanalysen, Pumpversuche) ermittelten geringfügig ab:

- Durchlässigkeiten ( $k_f$ ) über den aus Korngrößenanalysen ermittelten äquivalenten Korndurchmesser (Pkt. 3.3). Dem stehen eine konsistente Scherfläche (Besiedlungsfläche für Biofilm, Porengeloberfläche) und Durchlässigkeitsfunktion der Porenraumbelegung gegenüber.
- Abgleich mit Pumpversuchsergebnissen und Labordurchlässigkeitsuntersuchungen.
- Elektronenmikroskopie wünschenswert für Porenraumvermessung und differenzierte Mineralogie.
- Einschätzung von Toträumen (Makroporosität) aus den Schichtenverzeichnissen.
- Schätzung der longitudinalen Dispersivität  $\alpha_L$  aus der  $k_f$ -Statistik nach Pkt. 3.3.4.
- Orientierungsbatchversuche mit quantitativen Oxidationstests nach Pkt. 3.3.5.
- Bestimmung der Feststoffzusammensetzung ( $\text{SO}_4\text{-S}$ , S, Fe, Mn, C, P, N, ...) und statistische Auswertung sowie Profildarstellungen.
- Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) mit Quantifizierung der Kationenbeläge an einer Probenauswahl. Die Übertragung der gemessenen Kationenaustauschkapazitäten auf die tatsächlichen Adsorptionseigenschaften der Feststoffmatrix des untersuchten GWL stellt nach wie vor ein Forschungsthema dar.
- Liegen mobile Schwermetalle vor, so ist deren für die Bemessung relevante Konzentration den Kationenbelägen zu entnehmen, da die Königswasseraufschlüsse auch den immobilen, nicht verfahrensrelevanten Anteil enthalten. Zusätzlich sind Laborversuche zum Migrationsverhalten der Schwermetalle zu konzipieren.

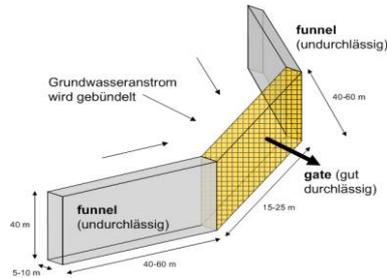
Auf dieser Grundlage wird das (bereits genehmigte) Substrat ausgewählt, und die erforderliche Dosis nach Pkt. 2.5.2 ermittelt.

### 7.3 Technologien der Substratzugabe

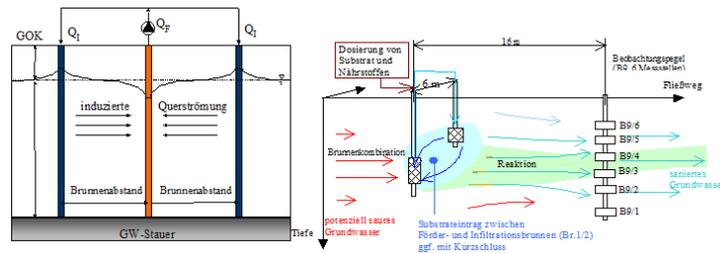
Die Technologie der Substratzugabe richtet sich nach den geologischen Randbedingungen. Tab. 7.3-1 enthält die möglichen Eintragsverfahren.

Tab. 7.3-1: Auswahl von Substrateintragsmöglichkeiten (Stand Abschluss der Bearbeitung).

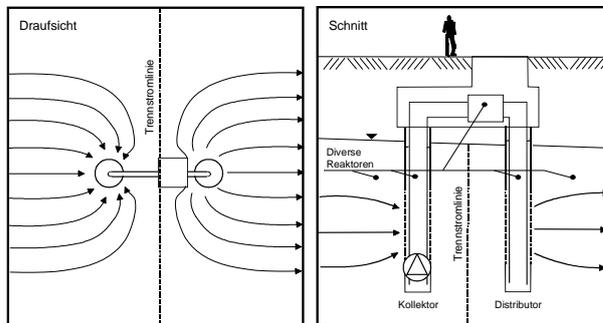
Reaktive Wand in einem Funnel and Gate-System



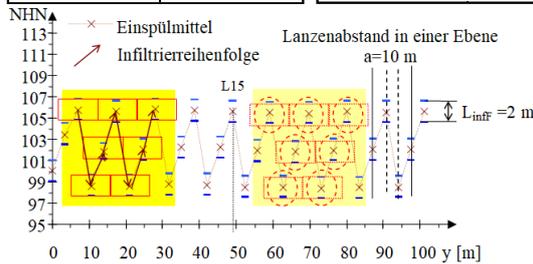
Infiltr-System nach DE 0001036704 A1 (2005)



ADAG mit technischen Reaktoren nach DE 198 59 862 A1 (2000)



DSI-Lanzenreihe



- Die Reaktiven Wände

werden häufig zur Spurenstoffentfernung oberflächennaher Altlastenschadstoffherde eingesetzt. Ergänzen lassen sie sich durch Dichtwände (*funnel and gate*-System). Auch in der passiven AMD-Behandlung zielen sie auf die Entfernung von Spurenstoffen, wie toxischen Schwermetallen. Eingesetzt werden verschiedene feste Substrate, deren

Eintrag in den Grundwasserstrom praktisch nicht geregelt werden kann (KOCH & SCHÖPKE 2006). Die Vorgaben ok2 bis ok6 lassen sich damit nicht einhalten.

- Das Infilt-System nach DE 00010360704 A1 (2005)

wurde am Skadodamm unter ungünstigen geologischen Bedingungen erfolgreich eingesetzt. Die Bemessung sollte über Modellrechnungen, z. B. nach MODFLOW-Ansätzen von KOCH (2002) erfolgen.

- Die ADAG-Systeme

mit technischen Reaktoren nach DE 198 59 862 A1 (2000).

- Die hier angewandte DSI-Lanzenreihe

wird nach Pkt. 4.6 bemessen.

## 7.4 Bemessung und Betrieb des Untergrundreaktors

Über die Zusammenfassung der Erkundungsergebnisse wird die Reaktorbeschreibung nach Pkt. 4.6.2 erarbeitet. Durchfluss und geografischer Verlauf der Stromröhren werden dabei aus dem hydraulischen Modellierung auf das Fließstreckenmodell übertragen. Über orientierende Modellrechnungen lässt sich die Wirkung unter verschiedenen Betriebsbedingungen prognostizieren.

Nach Fertigstellung der oberirdischen Anlagen und des Monitoringsystems sollten die Ergebnisse der hydraulischen Modellierung über einen Tracerversuch präzisiert werden. Der Einsatz von SF<sub>6</sub> ist eine Möglichkeit für Tracerversuche in Lockersedimenten. Abweichend vom dokumentierten Sanierungsbetrieb wird eine Tracerzugabe vor der ersten Substratdosierung empfohlen. Die Einarbeitung der mikrobiellen Sulfatreduktion sollte mit niedriger Substratdosis beginnen, die anschließend unter Begleitung von Monitoring und Prozessmodellierung auf die vorgesehene stöchiometrische Dosis erhöht wird. Dabei werden im Abstrom der Dosierung charakteristische zeitliche Konzentrationsverläufe erwartend (Abb. 7.4-1)

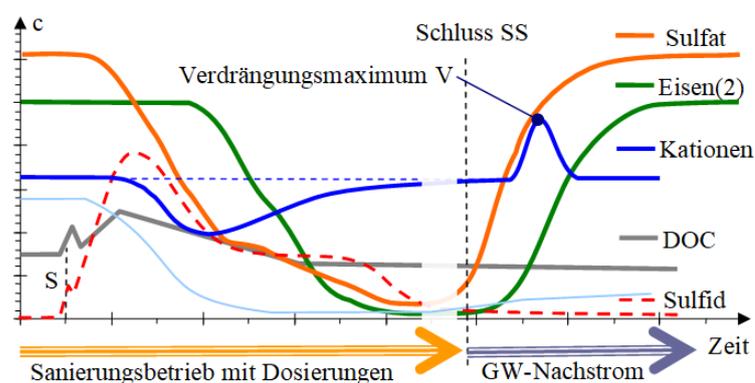


Abb. 7.4-1: Zeitliche Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe (nichtmaßstäblich) während des Betriebes eines sulfatreduzierenden Untergrundreaktors und nach dessen Abschluss.

- Der Einarbeitungsprozess wird durch den pH-Wert des anströmenden Grundwassers bestimmt.
  - Bei niedrigen pH-Werten steigen zunächst die Sulfidschwefelkonzentrationen stark an.
  - Eine pH-Korrektur des Infiltrationswassers wird im Grundwasserleiter schnell abgepuffert und birgt die Gefahr der Verstopfung der (Lanzen-)filter durch Ausfällungsprodukte. Der pH-Wert steigt während der Einarbeitung langsam infolge der sich etablierenden Sulfatreduktion an.
  - Das Einbringen eines Inokulums ist zu prüfen. Dazu liegen keine Erfahrungen vor. Es besteht dabei das Risiko stärkerer Ausfällungen in Infiltrationsnähe, was langfristig die hydraulischen Reserven mindert.
- Einarbeitungsbetrieb
  - Zur Vermeidung überhöhter Substratrestkonzentrationen im Abstrom, sollte die zudosierte Substratdosis stufenweise der sich entwickelnden Sulfatreduktionsrate angepasst werden.
  - Die Abnahme der Eisenkonzentration verzögert sich durch Desorption von der Feststoffmatrix gegenüber der Abnahme der Sulfatkonzentration. Hohe Aluminiumkonzentrationen im Zustrom begünstigen die Verzögerung. Die Retardation des Eisens hängt u. a. von der Kationenaustauschkapazität des Grundwasserleiters ab.
  - Die Nährstoffkonzentrationen (N, P) können aus gleichem Grund im Abstrom in den Mangelbereich der Sanierungsreaktionen gelangen und sind in diesem Fall zu ergänzen. Die kritischen Konzentrationen von N und P sind noch nicht bekannt. Im Zweifelsfall ist aber nur die aufgetretene Konzentrationsabnahme auf der Fließstrecke durch zusätzliche Gaben auszugleichen.
- Sanierungsbetrieb
  - Der ansteigende pH-Wert vermag in einzelnen Bereichen des GWL Huminstoffe zu mobilisieren, die bei der Analyseninterpretation (DOC) nicht mit Restsubstrat verwechselt werden sollten.
  - Infolge der langsamen Alterung der gefällten Eisensulfide und dem gemächlichen pH-Anstieg fällt auch die Restsulfidkonzentration im Abstrom.
  - Abhängig von den hydraulischen Strömungsbedingungen des Standortes kann sich *Fremdwasser* abstromig in den behandelten Grundwasserstrom einmischen. Diese Einflüsse sind bei der Bilanzierung des Behandlungseffektes mit zu berücksichtigen.
  - Bei kontinuierlicher Substratzugabe nähert sich die Hauptreaktionszone zunehmend den Dosierstellen, was langfristig hydraulische Probleme auslösen kann. Dagegen hilft ein intermittierender Betrieb. Die optimalen Zugabe- und Nachströmphasen richten sich nach der Dispersivität und Länge der anschließenden Fließstrecke. Sie können durch Simulationsrechnungen annähernd vorgegeben werden.
  - Bei optimierter Betriebsweise ist langfristig mit einer praktisch nicht messbaren hydraulischen Beeinträchtigung der Fließstrecke zu rechnen.

- Betriebsabschluss
  - Infolge Rücktauschs von Eisen an der Feststoffmatrix verzögert sich der Wiederanstieg der Eisenkonzentration auf das Zustromniveau gegenüber dem des Sulfates.
  - Zwischen den Wiederanstiegen der Sulfat- und der Eisenkonzentration durchlaufen die Konzentrationen der vorher ausgetauschten Kationen ein Maximum (Verdrängungsmaximum). Da es sich hauptsächlich um Härtebildner, Ammonium und Mangan handelt, kommt diesem Effekt keine praktische Bedeutung zu.
  - Es stellt sich eine langfristig stabile Sulfidschwefelkonzentration ein, die in ihrer Höhe durch die Löslichkeit gealterter Fällprodukte bestimmt wird.

Die Bemessung und der Betrieb naturnaher technischer Sulfatreduktionsfilter können auf analoge Weise erfolgen. Bei dem erheblichen Vorbereitungs- und Betriebsaufwand wird eine wissenschaftliche Begleitung empfohlen, auch um die noch vorhandenen Wissenslücken zu schließen.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Abkürzungen und Symbole

Symbol	Einheiten	Parameter	Wo
a	m	Abstand der Infiltrationslanzen	Pkt. 4.6.1.3
AA*		Messstelle Altarm	Tab. 1.2-1
AF	m <sup>2</sup> , dm <sup>2</sup>	Fläche des Strömungsquerschnittes	Tab. 2.1-1
BV	l	Anzahl der durchflossenen Bettvolumen	Tab. 2.1-1
c <sub>ads</sub>	mol/kg	Oberflächenplätze der Festphase	Tab. 2.4-1
c <sub>i</sub>	mmol/L	Konzentration bzgl. Porenlösung	Tab. 2.1-2
c <sub>surf,i</sub>	mol/L	Oberflächenspecies i	Tab. 2.4-1
D <sub>f</sub>	m <sup>2</sup> /s	Molekularer Diffusionskoeffizient	Pkt. 2.1.1.2
diff	l	Bandenbreite (Reziprokwert der Standardabweichung)	Pkt. 2.6.3
d <sub>K</sub>	mm	Kugeldurchmesser, Korndurchmesser	Tab. 2.1-3
D <sub>L</sub>	m <sup>2</sup> /s	Axialer Diffusionskoeffizient	Pkt. 2.1.4.1
d <sub>p</sub>	mm	Durchmesser einer Zylinderpore	Tab. 2.1-3
d <sub>w</sub>	mm	wirksamer Korndurchmesser	Tab. 2.1-3
E1		1. Substratdosiserhöhung	Tab. 1.3-1
E2		2. Substratdosiserhöhung	Tab. 1.3-1
E3		3. Substratdosiserhöhung	Tab. 1.3-1
EB*		Erkundungsbrunnen	Tab. 1.2-1
E <sub>int</sub>	l/(nm·m)	Integraler Extinktionskoeffizient der Absorptionsbande	Pkt. 2.6.3
F	J/(V·mol)	Faradaykonstante	Tab. 2.4-1
FB*		Förderbrunnen	Tab. 1.2-1
f <sub>K,X</sub>	l	Komplexbildungsfaktor X	Pkt. 2.3.1.1
f <sub>L</sub>	l	Umwegfaktor, Tortuosität	Tab. 2.1-3
f <sub>o</sub>	l	Formfaktor (Oberflächenäquivalenz)	Tab. 2.1-3
H	m	durchgeflossene Wassersäule	Tab. 2.1-1
h <sub>f</sub>	m	Filterwiderstand, Druckhöhendifferenz	Tab. 2.1-2
<i>Humkont</i>	g·nm/m <sup>2</sup>	Elementarbande, humincharakteristisch	Pkt. 5.5.1.2
I	l	Potentialgefälle, Druckgradient	Tab. 2.1-2
I*	d	Infiltrationsphase	Pkt. 5.1.2
IAP	l	Ionenaktivitätsprodukt	Pkt. 2.3.1.1
t <sub>Pause</sub>	d	Pausenzeit	Pkt. 6.2.1
KAK	mmol/kg	Kationenaustauschkapazität	Pkt. 2.4.4
k <sub>f</sub>	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert	Tab. 2.1-2
KRT	l, %	Anpassungskriterium	Pkt. 3.1.1
<i>Kurz</i>	g·nm/m <sup>2</sup>	Elementarbande, kurzwellig	Pkt. 5.5.1.2
L	m, dm	Länge, Fließweg ab Lanzen (y-Koordinate)	Tab. 2.1-1
L*		Infiltrationslanze Nr.	
L <sub>cell</sub>	m	Zellenlänge	Pkt. 2.1.4.1
LC-OCD		Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection	Pkt. 2.6.2
L <sub>inf</sub>	m	Tiefe der zu behandelnden Grundwasserlamelle	Pkt. 4.6.1.3
L <sub>p</sub>	m	Porenlänge	Tab. 2.1-3
M		Substratdosisreduzierung	Tab. 1.3-1
<i>Met</i>	mg/L C	Pseudokomponente für Substrat und Metabolite	Pkt. 5.5.1
m <sub>Pr</sub>	kg	Feststoff-(Probe-)masse	Tab. 2.1-2
n	mol, mmol	Stoffmenge	Pkt. 2.1.4.4
Δn	mol, mmol	Stoffmengendifferenz, -änderung	Pkt. 2.1.4.4
n <sub>cell</sub>	l	Anzahl der Zellen <i>mixed cells</i>	Pkt. 2.1.4.1

Symbol	Einheiten	Parameter	Wo
<i>NOM</i>	mg/L C	Pseudokomponente für Natural Organic Matter	Pkt. 5.5.1
NP	mmol/L, mmol/kg	Neutralisationspotenzial	Pkt. 2.2.1
$n_P$	1	Porosität	Tab. 2.1-2
$n_{PG}$	1, %	Gerüstporosität	Pkt. 2.1.3.3
$n_{Pm}$	1, %	Makroporosität	Pkt. 2.1.1.1
$n_{PW}$	mol/m <sup>2</sup>	kumulative Stofffracht	Pkt. 3.1.3
$n_{spez,i}$	mol/m <sup>2</sup>	durchgeflossene Stoffmenge (kumulierte Fracht) von i	Pkt. 3.1.3.1
$n_{spez,i}$	mol/m <sup>2</sup>	kumulierte (integrale) Fracht des Stoffes i	Tab. 2.1-1
$n_{spez,i}$	mol/m <sup>2</sup>	kumulierte (integrale) Fracht des Stoffes i	Tab. 2.1-1
ok*		Erfolgskriterien	Pkt. 1.1.4
O <sub>R</sub>	m <sup>2</sup>	Grenzfläche zwischen mobiler und immobilisierter Phase	Tab. 2.1-2
O <sub>R</sub>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	Kornoberfläche der Schüttung	Tab. 2.1-2
O <sub>Sp</sub>	m <sup>2</sup> /kg	spezifische Kornoberfläche der Schüttung	Tab. 2.1-3
O <sub>Sp(ads)</sub>	m <sup>2</sup> /g	spezifische Adsorptionsoberfläche	Tab. 2.4-1
P**		Infiltrationspause	Pkt. 5.1.2
P***		Grundwassermessstelle	Tab. 1.2-1
PQ	1	Pufferungsquotient	Pkt. 2.2.1
PV	1	Anzahl der durchflossenen Porenvolumen	Tab. 2.1-2
Q <sub>R</sub>	m <sup>3</sup> /d	Volumenstrom, Durchfluss	Tab. 2.1-1
q <sub>v</sub>	mmol/L	Volumenbezogene Sorptionskapazität	Pkt. 3.1.6
R <sub>F</sub>	1	Retardationskoeffizient	Pkt. 3.1.6
R' <sub>F</sub>	1	Retardationskoeffizient	Pkt. 3.1.6
rH <sub>2</sub>	1	rH <sub>2</sub> -Wert	Pkt. 2.5.1
r <sub>O</sub>	mol/(m <sup>2</sup> s)	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit	Pkt. 2.1.1.2
S		Start mit niedriger Dosis	Tab. 1.3-1
shift <sub>[X]</sub>	1	Anzahl der Zellverschiebungen ( <i>mixed cells</i> ) [Phase X]	Pkt. 6.2.1
SI	1	Sättigungsindex	Pkt. 2.3.1.1
sites	1/nm <sup>2</sup>	Bindungsplatzdichte <i>site density</i>	Tab. 2.4-1
<i>Spez1</i>	g nm/m <sup>2</sup>	Elementarbande	Pkt. 5.5.1.2
<i>Spez2</i>	g nm/m <sup>2</sup>	Elementarbande, variabel	Pkt. 5.5.1.2
Spree*		Messstelle Spree	Tab. 1.2-1
SS		Sanierungsende	Tab. 1.3-1
t <sub>Abst</sub>	d	Abströmzeit	Pkt. 6.2.1
t <sub>R</sub>	d	Raumzeit	Tab. 2.1-1
T <sub>Tag</sub>	d	Tage ab Tracerinfiltration 20.11.2014	Tab. 1.2-1
TWR		Trinkwasserrelevante Stoffe	Pkt. 2.6.1
U <sup>o</sup> <sub>H</sub>		Standardpotenzial	Pkt. 2.5.1
UT	Masse %	Feinfraktion	Pkt. 2.1.3.4
v <sub>A</sub>	m/d	Abstandsgeschwindigkeit	Tab. 2.1-2
v <sub>f</sub>	m/d	Filtergeschwindigkeit	Tab. 2.1-1
V <sub>Inf</sub>	m <sup>3</sup>	Infiltrationsvolumen	Pkt. 4.6.1.4
V <sub>R</sub>	m <sup>3</sup> , dm <sup>3</sup>	Reaktorvolumen	Tab. 2.1-1
V <sub>Tag</sub>	d	Versuchstage ab 13.10.2014	Tab. 1.2-1
VWZ	s, h, d, a	Fließzeit (Verweilzeit)	Tab. 2.1-2
w <sub>i</sub>	g/kg, mmol/kg	Konzentration bzgl. der Feststoffmasse m <sub>Pr</sub>	Tab. 2.1-2
WWR		Wasserwerksrelevante Stoffe	Pkt. 2.6.1
z	dm <sup>3</sup> /kg	Phasenverhältnis	Tab. 2.1-2
Δc <sub>e</sub>	mol/kg	Ladungsbilanz	Tab. 2.4-1
Ψ <sub>S</sub>	V	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbilanz	Tab. 2.4-1
α <sub>L</sub>	m	Kongitudinale Dispersivität	Pkt. 2.1.4.1

Symbol	Einheiten	Parameter	Wo
$\alpha_T$	m	Transversale Dispersivität	Pkt. 2.1.4.1
$\beta$	m/s	Stoffübergangskoeffizient	Pkt. 2.1.1.2
$\delta$	$\mu\text{m}$	Filmdicke	Pkt. 2.1.1.2
$\delta$	m	Elektrische Doppelschicht	Tab. 2.4-1
$\varepsilon$	l	relative Dielektrizitätskonstante für Wasser (25°C)	Tab. 2.4-1
$\varepsilon_{254}$	$\text{m}^2/\text{mol}$	Aromatizität, molarer Extinktionskoeffizient bzgl. DOC	Pkt. 2.6.2
$\varepsilon_0$	As/(Vm)	Dielektrizitätskonstante für Vakuum	Tab. 2.4-1
$\varepsilon_\lambda$	$\text{m}^2/\text{mol}$	Molarer Extinktionskoeffizient für $\lambda$	Pkt. 2.6.2
$\eta$	l	Abklingfaktor	Pkt. 4.6.1.3
$\varphi$	l, L/L	Volumenanteil von Mineralabscheidungen	Pkt. 2.1.3.3
$\lambda_{\text{max}}$	nm	Wellenlänge des Maximums der Absorptionsbande	Pkt. 2.6.3
$\nu_i$	l	Stöchiometrieoeffizient i	Pkt. 2.3.1.1
$\mu$	1/d	Wachstumskonstante	Pkt. 2.5.3
$\rho_S$	$\text{kg}/\text{dm}^3$	Schüttdichte	Tab. 2.1-2
$\rho_{SS}$	$\text{kg}/\text{dm}^3$	Feststoff-(Korn-)dichte	Tab. 2.1-2
$\sigma_{H, \text{Excel}}$	$\text{m}^{0,5}$	Dispersion der zug. Excelfunktion	Pkt. 2.1.4.3
$\sigma_{t, \text{Excel}}$	$\text{d}^{0,5}$	Dispersion der zug. Excelfunktion	Pkt. 2.1.4.3

## 8.2 Literatur

- APPELO & POSTMA APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; (1993) A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD
- BÉNÉZETH et al. BÉNÉZETH, P.; DANDURAND, J.L.; HARRICHOURY, C. (2009): Solubility product of (2009) siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) as a function of temperature (25-250 °C); Chemical Geology 265, pp. 3-12
- BIRKEL (2001) BIRKEL, U. (2001): Transformation organischer Schadstoffe und abiotische Bildung von Huminstoffen in Böden durch oberflächeninduzierte Reaktionen an Tonmineralen; Dissertation der Georg-August-Universität zu Göttingen
- BURTON et al BURTON, E. D.; BUSH, R. T.; JOHNSTON, S. G.; SULLIVAN, L. A.; KEENE, A. F. (2011) (2011): Sulfur biogeochemical cycling and novel FeS mineralization pathways in a tidally re-flooded wetland; Geochimica et Cosmochimica Acta 75, pp. 3434-3451
- BUSCH et al. BUSCH, K. F.; LUCKNER, L.; TIEMER, K. (1993): Geohydraulik; 3.neubearbeitete (1993) Auflage; Gebr.Bornträger Berlin Stuttgart
- DAVID et al.(1998) DAVID A.; FOWLE, D.A.; FEIN, J.B. (1999): Competitive adsorption of metal cations onto two gram positive bacteria: testing the chemical equilibrium model; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 63, Issues 19-20 (October 1999), Pages 3059-3067
- DE 00010360704 SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; KOCH, C.; ASENBAUM, H.-J. (2005): [DE] Anordnung und (2005) A1 (2005) Verfahren zum Einbringen von Reagenzien in einen Grundwasserstrom; Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 00010360704A1, 19.05.2005
- DE 198 59 862 A1 DE 198 59 862 A1 (2000): Verfahren und Vorrichtung zur Grundwassersanierung (2000) mittels Dichtwand-Heber-Reaktor Deutsches Patent- und Markenamt (Anmeldg. 23.12.1998, Offenlegung 20.08.2000)
- DESCOURVIERS et DESCOURVIERS, C.; PROMMER, H.; OLDHAM, C.; GRESKOWIAK, J.; HARTOK, N. (2010) al. (2010) (2010): Kinetic Reaction Modeling Framework for Identifying and Quantifying Reductant Reactivity in Heterogeneous Aquifer Sediments; Environ. Sci. Technol., 44, pp.6698-6705
- DFG (1993) DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft (1993): Refraktäre organische Säuren in (1993) Gewässern; VCH Weinheim 1993

- DIEZ-ERCILLA et al. (2018) DIEZ-ERCILLA, M.; FALAGÁN, C.; YUSTA, I.; SÁNCHEZ-ESPAÑA, J. (2018): Metal mobility and mineral transformations driven by bacterial activity in acidic pit lake sediments: evidence from column experiments and sequential extraction; *Journal of Soils and Sediments*; <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2112-2>; Received: 20 April 2018 /Accepted: 9 August 2018
- ENZMANN (2000) ENZMANN, F. H. (2000): Modellierung von Porenraumgeometrien und Transport in korngestützten porösen Medien; Dissertation Uni Mainz, FB Geowissenschaft
- Filter4 SCHÖPKE, R. (2017): Filtrationsprozesse in Natur und Technik- Arbeitsfassung 01/2019; interne Arbeitsgrundlage LS Wassertechnik& Siedlungswasserbau - unveröffentlichte Entenwurfsfassung -
- FRIMMEL & KUMKE (1998) FRIMMEL, F. H.; KUMKE, M. U. (1998): Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser; Postprints der Universität Potsdam Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe ; 25
- GAST et al. (2007) GAST, M.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2007): Nachweis der Genehmigungsfähigkeit des Substrates Glycerin für die Grundwasserbehandlung durch Laborversuche (Pilotvorhaben Düseninjektion Skadodamm zur in-situ Grundwassersanierung Z 169.001.00); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. und LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau, BTUC -unveröffentlicht-
- GIMBEL (1984) GIMBEL, R. (1984): Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Tiefenfiltern; Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, ZfGW-Verlag Frankfurt
- HUBER (2003) HUBER, S. (2003): LC- OCD : Method and Applications; v. 8 (1/ 2003); DOC-LABOR DR. HUBER, Karlsruhe, Germany; [www.doc-labor.de](http://www.doc-labor.de)
- HUBER et al. (2011) HUBER, S. A.; BALZ, A.; ABERT, M.; PRONK, W. (2011): Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND); *Water Research Volume 45*, pp. 879 -885
- JENSEN et al. (2002) JENSEN, D. L.; BODDUM, J. K.; TJELL, J. K.; CHRISTENSEN, T. H. (2002): The solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>) in anaerobic aquatic environments; *Applied Geochemistry 17*, pp.503-511
- JOHANNESSON et al. (2019) JOHANNESSON, K. H.; YANG, N.; TRAHAN, A. S.; TELFEYAN, K.; MOHAJERIN, T.; ADEBAYO, S. B.; AKINTOMIDE, O. A.; CHEVIS, D. A.; DATTA, S.; WHITE, C. D. (2019): Biogeochemical and reactive transport modeling of arsenic in groundwaters from the Mississippi River delta plain: An analog for the As-affected aquifers of South and Southeast Asia; *Geochimica et Cosmochimica Acta 264*, pp.245-272
- KAMYSHNY et al. (2004) KAMYSHNY, A., GOIFMAN, A., GUN, J., RIZKOV, D., LEV, O. (2004): Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25°C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria; *Environ. Sci. Technol. 38 (24)*, 6633-6644
- KIRBY & CRAVOTTA (2005) KIRBY, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005): Net alkalinity and net acidity 1: Theoretical considerations; *Applied Geochemistry, Volume 20, Issue 10*, Pages 1920-1940
- KIRBY & CRAVOTTA (2005a) KIRBY, C. S.; CRAVOTTA, C. A. (2005): Net alkalinity and net acidity 2: Practical considerations; *Applied Geochemistry, Volume 20, Issue 10*, Pages 1941-1964
- KOBUS (1992) KOBUS, H. (1992): Stofftransport im Untergrund, Forschungsbericht; DFG Schadstoffe im Grundwasser Bd.1; VCH-Verlagsgesellschaft
- KOCH & SCHÖPKE (2006) KOCH, R.; SCHÖPKE, R. (2006): Recherche zu innovativen Entwicklungen und Verfahren zur in-situ-Grundwassersanierung; Prof.Dr.-Ing.habil.R.Koch, Bad Muskau für die Wismut AG, Chemnitz, Vertragsnummer: 3080615-U10 - unveröffentlicht-
- KOCH (2002) KOCH, C. (2002): Sanierung von Kippengrundwasser durch Neutralisation und Sulfatreduktion mittels in-situ-Reaktionswänden am Beispiel des Tagebausees Nordrandschlauch (Restseekette Spreetal-Bluno); Diplomarbeit BTU Cottbus LS Wassertechnik, 9/2002 -unveröffentlicht-

- KOCH et al. (2006) KOCH, R.; SCHÖPKE, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN A. (2006): Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Untergrundsäuerung von Kippengrundwässern; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.11; ISBN 3-934294-17-0; <https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft11.pdf>
- Köhler & VÖLSGEN (1998) Köhler, M.; VÖLSGEN, F.(1998): Geomikrobiologie; Grundlagen und Anwendungen; WILEY-VCH Weinheim Berlin New York ...
- KÜMMEL & PAPP (1990) KÜMMEL,R.; PAPP,S. (1990): Umweltchemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- Landesregierung Brandenburg (2017) Landesregierung Brandenburg (2017): Bericht der Landesregierung zum Beschluss des Landtags Brandenburg "Strategischer Gesamtplan zur Senkung der bergbaubedingten Stoffeinträge in die Spree und deren Zuflüsse in der Lausitz" vom 17. Dezember 2015 (LT-Drs.6/3203-B) Stand: 12.09.2017". Ministerium für Wirtschaft und Energie (MWE) mit dem nachgeordneten LBGR, MLUL
- LUG (2013) LUG Engineering GmbH (2013): Vorplanung zur technischen Umsetzung der mikrobiell induzierten Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle; Erläuterungsbericht für Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (001760.00 vom 31.05.2013) - unveröffentlicht-
- MAZUR (2019) MAZUR, K. (2019): Protokoll der Vorstellung des Abschlussberichtes zum Pilotvorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle am 18.12.2018, 10:00; LMBV mbH, Bereich Technik, VT1 - Grundsätze Geotechnik/Wasserwirtschaft vom 15.01.2019; 20181218 Protokoll externe Vorstellung PuD Ruhlmühle.pdf -unveröffentlicht-
- MILNE et al. (2003) MILNE, C.; KINNIBURGH, D. G.; VAN RIEMSDIJK; TIPPING, E. (2003): Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances; Environ. Sci. Technol. 37 pp.958-971
- NORDSTROM (2012) NORDSTROM D. K. (2012): Models, validation, and applied geochemistry: Issues in science, communication, and philosophy. Appl Geochem 27:1899—1919, doi:10.1016/j.apgeochem.2012.07.007
- NORDSTROM (2019) NORDSTROM, D. K.: Geochemical Modeling for Mine Site Characterization and Remediation In: KHAYRULINA, E.; WOLKERSDORFER, C.; POLYAKOVA, S.; BOGUSH, A. (2019): Proceedings of the IMWA 2019 Conference Mine water: Technological and Ecological Challenges 15-19 July 2019 Perm, Russia; IMWA, ISBN 978-5-91252-145-4; <http://toc.proceedings.com/13587webtoc.pdf>
- OHELKA, G. et al. (2014) OHELKA, G. et al. (2014): Ausführungsplanung LOS 2: "Bau- und Ausrüstungstechnik" zur technischen Umsetzung der mikrobiell induzierten Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle vom 28.03.2014" LUG Engineering GmbH für Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. -unveröffentlicht-
- 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
- PARKHURST & APPELO (2006) PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer programm for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report , S. 99-4259
- PARKHURST & APPELO, (2013) PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations; U.S. Geological Survey, Denver, Colorado; Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques; Phreeqc\_3\_2013\_manual.pdf

- PREUB (2004) PREUB, V. (2004): Entwicklung eines biochemischen Verfahrens zur Aufbereitung sulfathaltiger Wässer am Beispiel der Entsäuerung schwefelsaurer Tagebaurestseen; Dissertation BTU Cottbus, LS Siedlungswasserwirtschaft und 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 bergbaubeeinflusste Wässer; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 56. Hüttenmännischer Tag
- PREUB et al. (2006) PREUB, V.; SCHÖPKE, R.; KOCH, R. (2006): Laboruntersuchungen zur Stabilität von Eisensulfidschlamm; In: Merkel, Schaeben, Wolkersdorfer, Berger (Hrsg.) Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer; TU Bergakademie Freiberg -Tagungsband; 57. Hüttenmännischer Tag
- RICHTER & SCHÄFER (2014) RICHTER, G.; SCHÄFER, K. (2014): Braunkohletagebau Burghammer-Abschlussbetriebsplanergänzung. Pilotvorhaben an der Ruhlmühle - Minderung von Eiseneintrag in die Spree; Antrag auf wasserrechtliche Erlaubnis mit Schreiben vom 26.03.2014; Landratsamt Bautzen; 140522-Stellungnahme uWB zum Antrag auf wasserrechtliche Erlaubnis\_Schäfer.pdf -unveröffentlicht-
- RICKARD & LUTHER (2007) RICKARD, D.; LUTHER III, G.W. (2007): Chemistry of Iron Sulfides; Chem. Rev. 2007, 107, 514-562
- RICKARD & MORSE (2005) RICKARD, D.; MORSE, J. W. (2005): Acid volatile sulfide; Marine Chemistry 97 pp. 141-197
- RYBNIKOVA & RYBNIKOV (2017) RYBNIKOVA, L.; RYBNIKOV, P. (2017): Water Quality Of The Abandoned Sulfide Mines Of The Middle Urals (Russia). – In: WOLKERSDORFER, C.; SARTZ, L.; SILLANPÄÄ, M. & HÄKKINEN, A.: Mine Water & Circular Economy (Vol II). – p. 753 – 761; Lappeenranta, Finland (Lappeenranta University of Technology). S. 753
- SAITO et al. (2004) SAITO, T.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S.; KOOPAL, L. K. (2004): Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid; Radiochim. Acta 92, 567-574
- SCHAEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) SCHAEFFER, SCHACHTSCHABEL (1992): Lehrbuch der Bodenkunde; Stuttgart
- SCHOENHEINZ & WORCH (2005) SCHOENHEINZ, D.; WORCH, E. (2005): Exportorientierte Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Wasserver- und -entsorgung; Teil I: Trinkwasser: Uferfiltration Schlussbericht Teilprojekt B4:DOC-Entfernung bei der Uferfiltration unter Berücksichtigung extremer Temperaturbedingungen und Belastungsschwankungen; BMBF 02WT0277; TU Dresden, Institut für Wasserchemie
- SCHÖPKE & PIETSCH (1999) SCHÖPKE, R.; PIETSCH, W. (1999): Chemisch bedingte Beschaffenheitsveränderungen des Sicker- und Grundwassers (Zwischenbericht Teilprojekt 10); In: HÜTTL, R.; KLEM, D.; WEBER, E. (Hg.) (1999): Rekultivierung von Bergbaufolgelandschaften; Walter de Gruyter Berlin New York
- SCHÖPKE & PREUB (2012) SCHÖPKE, R.; PREUB, V. (2012): Bewertung der Acidität von bergbauversauerten Wässern und Anwendung auf die Sanierung; Grundwasser, Volume 17, Number 3, S.147-156
- SCHÖPKE & PREUB (2013) SCHÖPKE, R.; PREUB, V. (2013): Beschreibung der Hydrochemie von potenziell saurem Kippengrundwasser bei der Migration durch unterschiedlich beschaffene Grundwasserleiter. In: MERKEL, B.; WOLOSZYN, I.; SIELAND, R.: Mine Water Symposium; Wissenschaftliche Mitteilungen der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie Heft 44
- 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 (2007) SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.14; <https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft14.pdf>
- SCHÖPKE (2011) SCHÖPKE, R. (2011): Anwendung partikulärer Lösungsansätze zur Beschreibung von Filterprozessen; In WITTMANN, J.; WOHLGEMUTH, V. (Hrsg.): Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Berlin 2011; Shaker Verlag, Aachen
- SCHÖPKE (2012) SCHÖPKE, R. (2012): Entwicklung eines Verfahrenskonzeptes zur Untergrundsulfatreduktion in der Spreeaue (Verfahrenskonzept 1) (Zuarbeit zur Antragstellung) -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (2013) SCHÖPKE, R. (2013): 4. Verfahrenskonzept zur Untergrundsulfatreduktion in der Spreeaue/Ruhlmühle auf der Grundlage der Erkundung; Zuarbeit für FIB und Projektpartner -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (2015) SCHÖPKE, R. (2015): Der Grundwasserleiter der Versuchsanlage (Zusammenfassung der Erkundungsergebnisse GWL Ruhlmühle 30.01.2015) -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE (2015a) SCHÖPKE, R. (2015): Zwischenbericht 4/2015 zum Tracereinsatz an der Versuchsanlage Ruhlmühle -Entwurf-; Zuarbeit, -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE et al. (2011) SCHÖPKE, R.; GAST, M.; WALKO, M.; REGEL, R.; KOCH, R.; THÜRMER, K. (2011): Wissenschaftliche Auswertung von Sanierungsversuchen zur Untergrundsulfatreduktion im ehemaligen Lausitzer Bergbaurevier; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.21; ISBN 3-934294-28-6; <https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft21.pdf>
- SCHÖPKE et al. (2007) SCHÖPKE, R.; KOCH, R.; MANGOLD, S.; REGEL, R.; STRIEMANN, A. (2007): Herstellung passiver reaktiver Wände (PRW) aus Braunkohlefilterasche mittels Rütteldruckverfahren im Skadodamm; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt Bd.15; ISBN 3-934294-21-9; <https://www-docs.b-tu.de/fg-wassertechnik/public/Publikationen/Schriftenreihe/Heft15.pdf>
- SCHÖPKE et al. (2012) SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; THÜRMER, K. (2012): Bericht: On-site-Versuche zur technischen Anwendung biologischer Sulfatreduzierungsprozesse; Wissenschaftliches Consulting; Zuarbeit für Bioplanta GmbH, Leipzig; im Auftrag der LMBV -unveröffentlicht-
- SCHÖPKE et al. (2016) SCHÖPKE et al. (2016): Modelling the changes in water quality of AMD along the flow path. In: DREBENSTEDT, C.; PAUL, M. (Hg.): Mining Meets Water - Conflicts and Solutions; IMWA Leipzig; Proceedings, IMWA 2016 in Leipzig, Germany, July 11-15
- SCHÖPKE et al. (2017) SCHÖPKE, R.; PREUB, V.; THÜRMER, K.; ZAHN, L.; WALKO, M.; TOTSCHKE, O. (2017): Control of the remediation of anoxic AMD groundwater by sulphate reduction in a subsoil reactor. – In: WOLKERSDORFER, C.; SARTZ, L.; SILLANPÄÄ, M. & HÄKKINEN, A.: Mine Water & Circular Economy (Vol I). – p. 502 – 510; Lappeenranta, Finland (Lappeenranta University of Technology). S. 502
- SMEATON, & VAN CAPELLEN (2018) SMEATON, C. M.; VAN CAPELLEN, P. (2018): Gibbs Energy Dynamic Yield Method (GEDYM): Predicting microbial growth yields under energy-limiting conditions; Geochimica et Cosmochimica Acta 241 pp.1-16
- STEINBERG (2002) STEINBERG, C. (2002): Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen; Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, <http://www.igb-berlin.de>
- SUN et al. (2009) SUN, W.; NESIC, S.; WOOLLAM, R. C. (2009): The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO<sub>3</sub>) solubility limit; Corrosion Science 51, pp. 1273-1276
- TIPPING et al. (2011) TIPPING, E.; LOFTS, S.; SONKE, J. E. (2011): Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances; Environmental Chemistry 8(3) pp.225-235; <https://doi.org/10.1071/EN11016>
- TIPPING (1998) TIPPING, E. (1998): Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances; Aquatic Geochemistry 4: 3–48

- UHLMANN & PEZENKA (2014) UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2014): 1. Teilbericht: Erstellung des geohydraulischen Modells; P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; AP6: Geohydraulische und Stofftransportmodellierung; Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann für LMBV; Auftrag 45047980 der LMBV; vom 06.05.2013; Auftrag des FIB vom 31.05.2013; Projektnummer IWB Dr. Uhlmann: 01/13; 20140210\_IWB\_HydrModell\_Feretent\_Teilbericht1.docx -unveröffentlicht-
- UHLMANN & PEZENKA (2014a) UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2014): 2. Teilbericht: Dreidimensionales geohydraulisches Modell; P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; AP 6: Geohydraulische Modellierung; IWB Für die LMBV mbH, 15.04.2014; Auftrag 45047980 der LMBV vom 06.05.2013; Auftrag des FIB vom 31.05.2013; Projektnummer IWB Dr. Uhlmann: 01/13; 20140415\_IWB\_HydrModell\_Feretent\_Teilbericht2.pdf -unveröffentlicht-
- UHLMANN & PEZENKA (2015) UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2015): P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern Arbeitspaket 6: Geohydraulische Modellierung. 3. Teilbericht: Aktualisierung des dreidimensionalen geohydraulischen Modells; Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann für Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH und Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB) -unveröffentlicht-
- UHLMANN & PEZENKA (2016) UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2016): 4. Teilbericht: Aktualisierung des dreidimensionalen geohydraulischen Modells. P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern. Arbeitspaket 6: Geohydraulische Modellierung; IWB Dr. Uhlmann (Nr. 01/13) im Auftrag 45047980 der LMBV vom 06.05.2013, Auftrag des FIB vom 31.05.2013, 20161020\_IWB\_HydrModell\_Feretent\_Teilbericht4.pdf -unveröffentlicht-
- UHLMANN & PEZENKA (2016a) UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2016): Standpunkt zur scheinbaren Diskrepanz der Grundwasserfließrichtung nach den Ergebnissen des geohydraulischen Modells und nach den Befunden des Tracertests und des Versuchsbetriebs: P&D-Vorhaben: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; IWB für LmbV mbH -unveröffentlicht-
- UHLMANN et al. (2010) UHLMANN, W.; SEILER, D.; ZIMMERMANN, K.; THEISS, S.; ENGELMANN, C.; LOMMATZSCH, P. (2010): Studie zu den Auswirkungen des Grundwasseranstiegs auf die Beschaffenheit der Oberflächengewässer in den Sanierungsgebieten B1 (Seese/Schlabendorf) und B2 (Greifenhain/Gräbendorf); IWB für LMBV, BstNr.45043144 vom 14.10.2009 Studie\_2010\_fuer\_LMBV\_zum\_Nordraum\_Spree.pdf
- UHLMANN et al. (2015) UHLMANN, W.; LINDIG, Y.; SEILER, D.; PREUß, V.; SCHÖPKE, R. (2015): Maßnahmen gegen die Kippenwasserversauerung in Bergbaufolgelandschaften der Braunkohle. Teil 2: Abschlussbericht zu den Behälterversuchen (letzte Entwurfsfassung); Institut für Wasser und Boden Dr. Uhlmann und BTU Cottbus-Senftenberg für das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie & die Vattenfall Europe Mining AG -unveröffentlicht-
- WALKO et al. (2015) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R. (2015): Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle. 1. Zwischenbericht; FIB Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. für die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH vom 14. September -unveröffentlicht-
- WALKO et al. (2016) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; UHLMANN, W.; PEZENKA, C.; REGEL, R. (2016): Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle. 2. Zwischenbericht. FIB Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V.; Zwischenbericht2\_Version 20.5.2016.pdf -unveröffentlicht-

- WALKO et al. (2013) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; OCHELKA, G. (2013): Minderung von Eiseneintrag in die Spree Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; Ergebnisse der Standorterkundung | Entwurfs- und Genehmigungsplanung (Pilotvorhaben); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V.; BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau; LUG Engineering GmbH; Institut für Wasser und Boden für LMBV -unveröffentlicht- Standorterkundung\_EntwurfsGenehmigungsplanung\_b\_20131210.pdf
- WALKO et al. (2014) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; OCHELKA, G. (2014): Aktualisiert 7/2014: Minderung von Eiseneintrag in die Spree Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern; Ergebnisse der Standorterkundung | Entwurfs- und Genehmigungsplanung (Pilotvorhaben); Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V.; BTU Cottbus, Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau; LUG Engineering GmbH; Institut für Wasser und Boden für LMBV -unveröffentlicht-
- WALKO et al. (2017) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R.; UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2017): Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle. 3. Zwischenbericht; FIB Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. -unveröffentlicht-
- WALKO et al. (2018) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R.; UHLMANN, W.; PEZENKA, C. (2018): Abschlussbericht: Mikrobiell induzierte Eisenretention im Grundwasseranstrom zu Bergbaufolgeseen und Fließgewässern am Standort Ruhlmühle, Abschlussbericht; FIB Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V.(federführend); FeRetentFin\_cp.pdf -unveröffentlicht-
- WALKO et al. (2019) WALKO, M.; HILDMANN, C.; SCHÖPKE, R.; REGEL, R. (2019): Bericht zum Nachsorgemonitoring des Pilotprojektes *Mikrobiell induzierte Eisenretention am Standort Ruhlmühle*; Stand 23.12.2019; Forschungsinstitut für Bergbaufolgelandschaften e.V. (FIB) für die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft mbH -unveröffentlicht-
- WEBER et al. (2019) WEBER, A.; BILEK, F.; LÜNICH, K. (2019): Biological Treatment of Mining Impacted Groundwater and Streams – an Option to Meet European Legal Standards? In: KHAYRULINA, E.; WOLKERSDORFER, C.; POLYAKOVA, S.; BOGUSH, A. (2019): Proceedings of the IMWA 2019 Conference Mine water: Technological and Ecological Challenges 15-19 July 2019 Perm, Russia
- Wiki Schwefelhexafluorid; <http://de.wikipedia.org/wiki/Schwefelhexafluorid>
- WILS & WILS (2007) WILS, A.; WILS, W. (2007): Verfahren und Düsen-Saug-Infiltrations-System "Werner Wils" zur Entnahme und/oder Verbringung flüssiger Medien in einem Grundwasserleiter; Offenlegungsschrift; Deutsches Patent und Markenamt DE102006039141A1 vom 19.4.2007
- WORKBENCH (2016) The Geochemist's WORKBENCH (2016): The Geochemist's WORKBENCH; The Geochemist's WORKBENCH; software for Generation Earth; <https://www.gwb.com/> [https://www.gwb.com/Student/data/thermo\\_minteq.tdat](https://www.gwb.com/Student/data/thermo_minteq.tdat)
- YAN et al. (2013) YAN, M.; DRYER, D.; KORSHIN, G.V.; BENEDETTI, M.F. (2013): In situ study of binding of copper by fulvic acid: Comparison of differential absorbance data and model predictions; Water Research Volume 47, Pages 588-596
- ZIECHMANN (1996) ZIECHMANN, W. (1996): Huminstoffe und ihre Wirkungen; Spektrum Verlag Heidelberg Berlin Oxford

### 8.3 Abbildungen

- Abb. 1.1-1: Übertragung der mikrobiologischen Sulfatreduktion in einem Filter (oben) auf den Grundwasserstrom durch den Untergrundreaktor mit der Lage der Messstellen (mitte) und als geologischer Längsschnitt unten. (Details in Pkt. 1.2.2) ..... 2
- Abb. 1.2-1: Lage des Versuchsgebietes (aus WALKO et al. (2015) zusammengestellt). ..... 7

Abb. 1.2-2:	Altarm im Bereich der (Messstelle AA2, F1.301 (links) und mit Eisenhydroxid-ablagerungen an der Furt zum Wehr Ruhlmühle (Messstelle AA2, F1.302 rechts)).....	8
Abb. 1.3-1:	Lanzenanordnung im Querschnitt gegen die Grundwasserströmung und oberirdischem Panorama. Die <i>Infiltratfiguren</i> sind für L4 bis L9 realitätsnah und L25 bis L30 nach der Bemessung in Pkt. 4.6.1 skizziert. ....	11
Abb. 1.3-2:	Dosierung von Substrat (Glycerin), Phosphor und Ammoniumstickstoff während des Sanierungsbetriebes. ....	13
Abb. 1.3-3:	Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe, einschließlich dem Tracer T, während der Sanierungsversuches nach 25,5 m Fließweg durch den Grundwasserleiter. Die Substratzugaben sind analog Abb. 1.3-2 als Balken nichtmaßstäblich markiert und mit den Versuchsabschnitten (Tab. 1.3-1) beschriftet. ....	15
Abb. 1.3-4:	Längsprofile P2** der elektrischen Leitfähigkeit zu drei charakteristischen Zeitpunkten. Die konstruierte Beschaffenheitsanomalie ist gelb umrandet. ....	16
Abb. 1.4-1:	Idealisierte Wirkung des Sanierungsversuches (links) im Vergleich mit vorangegangenen Maßnahmen (rechts). ....	17
Abb. 2.1-1:	Überführung einer Grundwasserfließstrecke (Stromröhre) in die Filterstrecke einer Stromröhre .....	22
Abb. 2.1-2:	Skalensprünge vom Korngerüst über die kleinskalige Porenströmung (Stromfadenbündel) zum Grundwasserleiter .....	23
Abb. 2.1-3:	Ausgrenzung von schwach durchflossenen Schichten als Toträume aus dem Schichtenverzeichnis als Kombination von Stromröhrenporosität und Makroporosität .....	25
Abb. 2.1-4:	Schnitt durch ein Korngerüst (EB2 19,2 - 19,8 m u. G.) mit Kennzeichnung von Reaktionsräumen und Oberflächen.....	27
Abb. 2.1-5:	Durchströmte ideale Kugelschüttung und äquivalentes Rohrbündel .....	28
Abb. 2.1-6:	Geometrische Mittel der Quotienten zwischen berechnetem und gemessenen $k_f$ -Wert und ihrer geometrischen Standardabweichung für variable Porositäten $n_p$ und Formfaktoren $f_o$ . ....	29
Abb. 2.1-7:	Strömungsrrohr mit Rückvermischung .....	32
Abb. 2.1-8:	<i>mixed-cell</i> -Modell zur Simulation des Stofftransportes mit dem Grundwasserstrom....	33
Abb. 2.1-9:	Schematische Verläufe der Konzentration nach der Fließstrecke $L = 0,4$ m für eine punktuelle Stoffzugabe (a) und einen Konzentrationssprung (b) in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule $H$ .....	34
Abb. 2.1-10:	Wechselwirkungen zwischen Porengel und Porenwasser im Grundwasserleiter mit Sulfatreduktion (SRB-Sulfatreduzierer). ....	38
Abb. 2.1-11:	Formen von Phasengleichgewichten zwischen Porengel und Porenlösung .....	38
Abb. 2.2-1:	Prinzipielle Entwicklung eines Kippengrundwassers aus ionenarmen Ausgangswasser (Niederschlag) durch Kombination säurebildender und puffernder Reaktionsvektoren (SCHÖPKE & PIETSCH 1999).....	40

Abb. 2.3-1:	Zusammenhang zwischen den Differenzen (pK-pH) bzw. (pK-pε).....	46
Abb. 2.3-2:	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Sideritlöslichkeitskonstante im PHREEQC-Datensatz <sup>a)</sup> wateq4f mit Ergebnissen von <sup>b)</sup> BÉNÉZETH et al. (2009) und <sup>c)</sup> SUN et al. (2009) .....	48
Abb. 2.3-3:	Schema der Eisen-Sulfidschwefelumsätze zwischen aerobem und anaerobem Milieu (links) und die Redoxabläufe entlang eines Tiefenprofils vom oxischen zum anoxischen Sediment (rechts). (modifiziert nach RICKARD & LUTHER 2007) .....	49
Abb. 2.4-1:	Diffuse layer - Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator aber diffuse Ladungsverteilung .....	53
Abb. 2.5-1:	Vergleich der bisherigen pH-Funktionen Gl.(2.5-25) mit der Neuformulierung über Gl. (2.5-15) und Gl.(2.2-16) für die angewandten Parameter (links) und einer auf pH <sub>0</sub> = 8,5 angehobenen essentiellen Schwelle. ....	63
Abb. 2.6-1:	UV-VIS-Spektren von unbehandeltem Grundwasser (P11), sulfatreduzierenden Grundwässern (P213, P32) und Oberflächenwasser (AA2, Spree) vom 15.08.2017.....	66
Abb. 2.6-2:	Zusammenfassung der organischen Pseudokomponenten (Tab. 2.6-2) mit den Vorgängen im Huminsystem nach HUBER (2003) in der Darstellung von Aromatizität gegen die Molmasse.....	67
Abb. 2.6-3:	Zusammensetzung eines gemessenen Spektrums aus drei berechneten Elementarbanden B0, B1 und B2.....	68
Abb. 2.6-4:	Strukturelemente, die über Wasserstoffbrücken verknüpft eine Fulvosäure bilden (nach Recherche von BIRKEL 2001). Die aromatischen π-Elektronen sind durch orange Ringe markiert, sowie aromatische Carboxylgruppen rot und aromatische Hydroxylgruppen blau unterlegt. ....	69
Abb. 2.6-5:	Komplexbildungskonstanten mit Lactat in der 4. Periode mit den gelb unterlegt interpolierten Konstanten für Eisen. ....	72
Abb. 2.7-1:	Erweitertes Volumenelement (mixed cell) mit zu berücksichtigenden Phasen und Wechselwirkungen.....	76
Abb. 3.1-1:	Häufigkeitsverteilungen der Gipssättigungen für saure Kippeneluate (oben) und der bergbaubeeinflussten Region um die Ruhlmühle mit angepassten Gauß-Verteilungen.	79
Abb. 3.1-2:	Integrale Stoffdurchgänge $n_{spez,i}$ in Abhängigkeit von der durchflossenen Wassersäule H bei der Mobilisierung von Stoffen (oben) und bei Durchbruch eines konservativen Tracers (unten).....	80
Abb. 3.1-3:	Bilanzierung der Eisen(2)entwicklung am P213 mit Markierung der Substratdosierung.....	81
Abb. 3.1-4:	Überlagerung von drei Funktionen als Konzentrationen und als deren Summe (Schema). ....	82
Abb. 3.1-5:	Dimensionslose Sprungfunktionen für t = 100 und t = 500 und dimensionslose $\sigma_{t,Excel} [1]$ .....	83
Abb. 3.1-6:	Calciumkonzentrationsverlauf am P221 (schwarz, P221_Ca), geglättet (grün gepunktet) und in eine Rechteckfunktion (blau) transformiert. Die die kumulierte Calciumfracht	

	repräsentierende Fläche unter der Rechteckfunktion ist hellblau und die die Calciumentnahme repräsentierende Fläche gelb gefüllt. ....	84
Abb. 3.2-1:	Eisenbelastete Grundwasserproben vor- und nach der Wasserstoffperoxidzugabe sowie nach der Titration (von links nach rechts) .....	88
Abb. 3.2-2:	Vorbehandelte Grundwasserprobe nach Eisenhydroxidfällung und Sedimentation mit der Lokalisierung zehrender Stoffe.....	90
Abb. 3.3-1:	Darstellung einer Zusammensetzung der Probe P21(102,4 m NHN) nach Ausblenden der kohlenstoffhaltigen Matrix (links) und weiterer Ausblendung von Sauerstoff (mitte) und Silizium (rechts).....	97
Abb. 3.3-2:	<i>Imagtool</i> - Histogramme der Schnittbilder P0(102,8 NHN, a) und P2.1(101 m NHN, b). Bei a lassen sich über Threshold a Partikel- und Hohlraum voneinander trennen. Für b sind die in Tab. 3.3-5 ausgewerteten Helligkeitsbereiche b1 bis b4 blau gepunktet markiert. ....	100
Abb. 3.4-1:	Wasserprobenahme und Tracerbeobachtung mit Gasmaus (rechts oben) .....	102
Abb. 3.4-2:	Zeitlicher Verlauf der Vor-Ort-Parameter beim Abpumpen der Grundwasser-messstellen vor der Probeentnahme von ausgewählten Beprobungen ([Messstelle]_[Datum]).....	103
Abb. 3.4-3:	Häufigkeitsverteilungen der Bilanzdifferenzen (links) und der Ionenstärke (rechts) von 442 Grundwasseranalysen. ....	105
Abb. 3.4-4:	Häufigkeitsverteilungen nach Pkt. 3.1.2 der Konzentrationsdifferenzen zwischen Gesamteisen Eisen(II). Der nichtplausible Bereich $Fe_G < Fe^{2+}$ ist rosa unterlegt. ....	106
Abb. 3.4-5:	Häufigkeitsverteilung der Stickstoffdifferenzen (oben) und Zusammenhang zwischen $NH_4$ -Stickstoff und Gesamtstickstoff an den Messstellen [mg/L] (unten).....	106
Abb. 3.4-6:	Verläufe der Differenzen TOC-DOC bis zum Sanierungsende an den Messstellen P213, P31 und P32 im Vergleich mit den grundwasserführenden Messstellen P11 und P12 (links) und Zusammenhang zwischen dieser Kohlenstoffdifferenz und der Eisen(II)konzentration. Der Bereich unbehandelter Grundwässer ist dunkel unterlegt. ....	108
Abb. 4.1-1:	Beispiele der im Versuchsgebiet erbohrten Sedimente. Linerproben vom FB3 (links) und Geschiebe aus dem Bereich der Anstrommessstellen (P0*, 6439) (rechts). ....	109
Abb. 4.2-1:	Aus der geologischen Erkundung (UHLMANN & PEZENKA 2014) zusammengestellte Schnitte durch die Spreewitzer Rinne (oben) mit dem Versuchsgebiet als Ausschnitt (mitte, unten). Grundwasserleiter sind nach LMBV-Nomenklatur bezeichnet.....	111
Abb. 4.2-2:	Sieblinienschar im Untersuchungsgebiet mit Hervorhebung der typischen Körnungen neben einigen Abweichungen. ....	113
Abb. 4.2-3:	Häufigkeitsverteilung der Feinkornkornanteile UT .....	113
Abb. 4.2.4:	Pumprate und Absenkung von EB1 und EB2 während er Pumpversuche (Übernommen aus REGEL 2014).....	115

Abb. 4.2-5:	Häufigkeitsverteilungen der Durchlässigkeiten des Grundwasserleiters und Vergleich mit den Pumpversuchen. Der Hauptstrom ist gelb und das <i>Schluffband</i> grau unterlegt. ....	116
Abb. 4.2-6:	Zusammenfassende Überlagerung der $k_f$ -Tiefenprofile der Transekte P*1* mit den Infiltrationsbereichen der Lanzen (links) und Vergleich der berechneten $k_f$ -Werte mit den gemessenen am P41 (rechts). ....	117
Abb. 4.2-7:	Längsprofile der Durchlässigkeit $k_f$ [m/s] vom Anstrompegel P0* bis zur dritten Transekte P*3*. Für die ersten 30 Meter liegen nur die Erkundungsdaten der Reihe P*2* vor. ....	118
Abb. 4.2-8:	Querprofile von $k_f$ [m/s] der drei erkundeten Transekten unter dem Panorama der oberirdischen Anlagen und gegen den Grundwasserstrom betrachtet, d. h. die Breitenkoordinate $y$ läuft von rechts (L1) nach links (L30). Zum Profil P*1* ist das Profil der Vorerkundung verkleinert hinzugefügt (Legende wie Abb. 4.2-7). ....	119
Abb. 4.2-9:	Grundwassergleichen im Bereich der Pilotanlage (Juli 2017) mit aufgehellt markiertem Untergrundreaktor und orange gestrichelt eingezeichneten Transskten P*1*, P*2* und P*3*. ....	120
Abb. 4.2-10:	3D-Plot des Grundwasserstauers mit Projektion der Grundwassermessstellen P0* und P2** (rot) mit Skizzierung der Strömung (blau) und Darstellung des Untergrundreaktors (grün). ....	121
Abb. 4.3-1:	Histogramme verschiedener Schnitte durch ungestörte Proben aus dem Grundwasserleiter (farblich markiert). ....	121
Abb. 4.3-2:	Elektrische Leitfähigkeiten im Orientierungsbatchversuch ( $LF_{2h}$ ) als Maß der Beladung mit wasserlöslichen Stoffen (oben) und Acidität ( $-NP_{ox}$ ) nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid (potenziell säurebildende Stoffe, unten). Der Grundwasserstand ist orientieren stichpunktartig gekennzeichnet, wie auch die Lage des Schluffbandes. ....	123
Abb. 4.3-3:	Häufigkeitsverteilungen der $LF_{2h}$ und der $-NP_{ox}$ . Die Beladungsbereiche (oben) sind gelb, violett und grau unterlegt. Die Beladung des P41 mit potenziell säurebildenden Stoffen ist unten markiert. ....	124
Abb. 4.3-4:	$NP_{ox}$ der Längsschnitte für die Profile 1* und 2*. (Mit den gemessenen Daten lassen sich nur diese zwei Längsprofile konstruieren). ....	125
Abb. 4.3-5:	Tiefenprofile des Kohlenstoffes an den Grundwassermessstellen. Die Filterbereiche sind fett gepunktet. ....	126
Abb. 4.3-6:	Häufigkeitsverteilungen der Gehalte von Kohlenstoff, Gesamtschwefel, Calcium und Eisen. ....	126
Abb. 4.3-7:	Zusammenhang zwischen Gesamtschwefel- und Eisengehalt in den Feststoffproben. ....	127
Abb. 4.3-8:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit ausgewiesenen Mineralen. ....	128
Abb. 4.3-9:	Oberflächen von EB2 102,5 m NHN im Schnitt und in einem Oberflächenausschnitt eines Quarzkorns. ....	128
Abb. 4.3-10:	Schnitt durch das Korngefüge P21 102,4 NHN mit Detailansicht des Porengels in den Porenzwischenräumen (C, O ausgeblendet). ....	129

Abb. 4.3-11:	Profil durch den Kornzwischenraum (C, O ausgeblendet) mit deren Elementgehalten (Atom-%). Die rechte Achse gibt nur den Siliziumanteil an. ....	130
Abb. 4.3-12:	Verteilung der Adsorptionskapazitäten $c_{ads}$ mit dem geometrischen Mittel von 4,74 mmol/kg. Der Hauptstrom ist gelb und die kohligen und schluffigen Proben (Schluffband) sind violett unterlegt. ....	131
Abb. 4.3-13:	Zusammenhänge zwischen der Adsorptionskapazität und der spezifischen Partikeloberfläche der Kornfraktion $d_K < 1...2 \mu\text{m}$ aus der Schlämmanalyse. ....	131
Abb. 4.3-14:	Balkendiagrammdarstellungen der Kationenbeläge entlang der Längsprofile P2** (oben) und P3* (unten). Die rote Linie markiert den Grundwasserstand und die graue Linie das <i>Schluffband</i> . ....	132
Abb. 4.3-15:	Kationenbeläge aus dem <i>Schluffband</i> im Vergleich zum <i>Hauptstrom</i> ....	132
Abb. 4.4-1:	Bohrkerne von P41 mit markierten Sulfidschwärzungen ....	136
Abb. 4.4-2:	Streuprobe nach dem Versuchsbetrieb P41_105NHN (links) mit Pyritkonkretion (rechts). Quarzpartikel sind nicht markiert. ....	136
Abb. 4.4-3:	Oberflächenzusammensetzung der Pyritkonkretion (links) und Ilmenitpartikels (rechts). Der ilmenitgebundene Sauerstoff ist aufgehellt. ....	137
Abb. 4.4-4:	Streuprobe der Fraktion $< 60 \mu\text{m}$ von P41_105 m NHN mit Alumosilikaten, Eisensulfiden neben Quarzpartikeln (links) und der Pyritkonkretion (mitte) nebst Zusammensetzung (rechts). ....	137
Abb. 4.4-5:	Tiefenprofile der aus den Korngrößenverteilungen am P41 für verschiedene Porositäten $n_P$ berechneten $k_f$ -Wert mit den Labormesswerten (links) und deren Gegenüberstellung (rechts). ....	138
Abb. 4.4-6:	Tiefenprofile des an der Feststoffmatrix gebundenen Schwefels: Vergleich mit den Oxidationstests an der Messstelle P41 (oben) und Vergleich mit den Tiefenprofilen der Schwefelgehalte (über $NP_{ox}$ ) der Transsekte P*1* sowie der Erkundungsbohrung EB2 (unten). Die wahrscheinliche Beladung mit Reaktionsprodukten ist grau unterlegt. ...	139
Abb. 4.4-7:	Tiefenprofile des nach Gl.(4.4-1) am P41 belegten Porenraums $\phi$ (oben) und die daraus folgenden $k_f$ -Werte (unten). Die an den Linern beobachteten Schwärzungen und die Lage der Infiltrationslanzen sind markiert. Eine Schwärzung ist als Bild dokumentiert. ....	141
Abb. 4.4-8:	Zusammenhang zwischen Porenraumbelegung $\phi$ und der Durchlässigkeit $k_f$ für die Schicht um 105 NHN und verschiedenen Partikeldurchmessern. Die in der Adsorptionswasserschicht liegenden und darum nicht permeabilitätswirksamen Partikelgrößen $d_P = 0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ sind zum Vergleich eingezeichnet. ....	141
Abb. 4.5-1:	Versuchsanlagen (Entwurfs- und Genehmigungsplanung LUG 2013 und WALKO et al. 2013). Die für die Tracerinfiltration eingesetzten Infiltrationslanzen sind mit einem violetten Strich markiert. ....	142
Abb. 4.6-1:	Schnitt durch den Grundwasserleiter quer zur Grundwasserströmung ( $v_A$ ) mit zwei Infiltrationslanzenhorizonten im Abstand $a$ [m] und sich ausbildenden rotationssymmetrischen Infiltratfiguren nach Einbringen von zwei Infiltrationswasservolumina ( $V_{inf}$ ). ....	144

Abb. 4.6-2:	Infiltration in zwei und in drei Horizonten .....	145
Abb. 4.6-3:	Vorzugsvariante mit Infiltrationshorizonten: 99,1-101 NHN, 102,6-104,5 NHN und 106,1-108 NHN nach Schichtungen von EB1 und EB2 und $\eta=0,6$ . Die erforderliche transversale Dispersion ist mit $\alpha_T$ markiert.....	148
Abb. 4.6-4:	Längsschnitt entlang der Lanzenreihe mit idealisierten Infiltrationsfiguren als Quader (links) oder Rotationsellipsoide (rechts). Die Reihenfolge der Infiltration ist für die Lanzen L03 bis L9 durch braune Pfeile angezeigt .....	150
Abb. 4.6-5:	Abhängigkeit der zugänglichen Porosität $n_P$ und der zugehörigen Oberfläche $O_R$ [ $m^2/m^3$ ] vom Durchmesser eines reaktiven Partikels in der mobilen Phase. Toträume ( $d \gg 1$ mm) bleiben unberücksichtigt.....	152
Abb. 4.6-6:	Berechnete Konzentrationssprünge unter den Bedingungen der relevanten Messstellen und verschiedenen Dispersivitäten bei einem <i>input</i> -Sprung von Eins auf Null.....	155
Abb. 5.1-1:	Zeitliche Verläufe der $SF_6$ -Konzentrationen der Förderbrunnen während der ersten vier Infiltrationsphasen (Tab. 5.1x2) links und Infiltrationsbereiche der ersten (T) und der nachfolgenden unbeabsichtigten Zugaben (ab I1).....	157
Abb. 5.1-2:	Tracerdurchgänge am P213, P31 und P32 (links) und der Messstellen mit niedrigen Tracerkonzentrationen (rechts). Die Konzentrationsspitzen sind strichpunktiert in der jeweiligen Messstellenfarbe markiert. (Kennzeichnung der Tracerzugabe mit "T" und "I*" s. Text).....	157
Abb. 5.1-3:	Infiltrationszeitdifferenzen [d] zwischen den jeweiligen Infiltrationslanzen L* und L15 als Bezug. (Ausschluss der irregulären Infiltrationen I1 I4, I15, I6.) .....	158
Abb. 5.1-4:	Darstellung der ersten sechs Infiltrationsphasen auf der Zeitachse (oben) und als abgeströmte Grundwassersäule H (unten, Konzentration ohne Maßstab). .....	160
Abb. 5.1-5:	Infiltrationsbereich (Ausschnitt zwischen L01 bis L23 aus Abb. 4.2-9) mit skizzierten Förder- und Infiltrationsfiguren (Kugel, Zylinder und Quader) der Förderbrunnen FB1 und FB3 sowie der Infiltrationslanzen im mittleren Teufenbereich (L08 + L11 je $70$ $m^3$ ) und zwei Infiltrationen des Tracerversuches (L14 + L17 je $10$ $m^3$ ). .....	162
Abb. 5.1-6:	Detaillierter zeitlicher Ablauf der Dosierung für Substrat, Tracer, Phosphor und Stickstoff (Präzisierung von Abb. 1.3-2). .....	163
Abb. 5.2-1:	Gemessene und modellierte Wasserstandsverläufe während der ersten 150 Betriebstage (TTag) am Beispiel des Förderbrunnen FB1 und der nächstliegenden Messstelle P31 (ergänzt aus UHLMANN & PEZENKA 2016) .....	164
Abb. 5.2-2:	Kombination der hydraulischen Modellierungsergebnisse im Infiltrationsbereich aus UHLMANN & PEZENKA (2016) mit den Entnahme- und Infiltrationsfiguren der Abb. 5.1-5 (siehe Text). .....	165
Abb. 5.2-3:	Förderbereiche der Messstellen in der ersten Transsekte P*1* in Kombination des $k_f$ -Profils (Abb. 4.2-8) im Hintergrund und den Infiltrationslanzen. Die geschätzten Probenahmebereiche der Messstellen sind rot markiert der wenig durchströmte Bereich blau. ....	166
Abb. 5.2-4:	Wasserstandsentwicklungen im Untersuchungsgebiet. Die Wasserstände an den Messstellen P0* sind blau, die der Transsekte P*1* rot, der P*2* grün und der P*3* grau dargestellt. Die darübergelegten gleichfarbigen fetten Linien beschreiben den	

	Mittelwert der jeweiligen Transsekte. Im gelben Feld ist die jahresperiodische Wasserstandsschwankung der Messstelle P11 bis TTag = 1000 herausgezeichnet. ....	167
Abb. 5.2-5:	Tiefenabhängigkeit der hydraulischen Durchlässigkeiten ( $k_f$ [m/s, m/d]) an der Messstelle P0* im Vergleich mit den gemessenen Tiefenprofilen der Wasserstände bis TTag = 1000.....	167
Abb. 5.2-6:	Mittlere hydraulische Potenzialgefälle I [1] mit Standardabweichungen $\pm\sigma$ (obere Achsen) für vertikale (links) und horizontale (rechts) Fließstrecken und der daraus abgeschätzten horizontalen Abstandsgeschwindigkeit $v_A$ (Achse unten rechts). ....	168
Abb. 5.2-7:	Tracerkonzentrationsanpassung an den Messstellen P213 und P32. Der gemessene Konzentrationsdurchlauf (schwarz) ist mit der angepassten Summenfunktion nach Gl.(3.1-5) rot überlagert. Die sie bildenden Einzelnen Tracerdurchgänge sind nichtmaßstäblich farblich verschieden dargestellt und mit T (Tracerzugabe) und den anschließenden Infiltrationsphasen I01, I02 und I03 bezeichnet. ....	170
Abb. 5.2-8:	Tracerdurchgänge am P23* und P33 und unbestimmter Zuordnung der als F1, F2 und F3. ....	171
Abb. 5.2-9:	Verschiedene Anpassungen (farblich markiert) an den zeitlichen Sulfatkonzentrationsverlauf der Messstelle P32 mit nichtmaßstäblicher Zuordnung der Substratdosierungsphasen (Pkt.5.1.4). Die während der Sanierung kumulierte Sulfatfracht $n_{\text{spez, SO}_4}$ [mol/m <sup>2</sup> ] entspricht der grauen Fläche unter den Sulfatkonzentrationsverläufen. Die Zustromkonzentration wird zwischen Sanierungsbeginn und Wiederherstellung unbehandelter Verhältnisse ( $t_E$ ) linear interpoliert (rote Linie) und die gelbe Fläche zwischen dieser und der Sulfatkonzentration der entnommenen kumulierten Sulfatfracht. ....	173
Abb. 5.2-10:	Geglättete zeitliche Verläufe der Sulfatkonzentration nach Abschluss des Sanierungsbetriebes an den Messstellen P221, P222, P223 (oben), P231, P232 P233 im Vergleich zu P213 (gepunktet) (mitte) und P31, P32,P33 (unten). Die Sanierung ist orange markiert und die jeweiligen Durchbruchzeiten $t_E$ sind gestrichelt eingezeichnet. ....	174
Abb. 5.2-11:	Modelliertes Strömungsfeld von UHLMANN & PEZENKA (2016) mit dem Infiltrationsbereich des FB3 (grün) und des FB1 (orange) (links oben) sowie darin eingezeichnete Einflussbereiche der direkten Tracerzugabe (violett) (rechts oben), dem Infiltratbereich beider Förderbrunnen (links unten) und daraus abgeleiteter Stromröhren, die die Messstellen tangieren (rechts unten). ....	176
Abb. 5.2-12:	In die Längsprofile P2** und P3* gelegte Stromröhren die Messstellen miteinander verbinden mit deren Abstandsgeschwindigkeiten ( $v_A$ [m/d] <b>schwarz</b> ) und den Fließzeiten dazwischen ( $\Delta t$ [d] <b>blau</b> ). Darunter die Abstandsgeschwindigkeiten der geohydraulischen Modellierung (unten rote Pfeile).....	177
Abb. 5.2-13:	In den Probenahmehorizonten verbliebene Infiltratanteile $w$ [%] bezogen auf P213 bzw. P31(aus Tab. 5.2-5 für 2019 abgeleitet). Die geschätzten Unsicherheiten werden als Flächen skizziert und mit denen aus der hydrogeologischen Modellierung (schwarze Linie) dargestellt. ....	178
Abb. 5.2-14:	Zeitliche Verläufe der Sulfat- und Eisenkonzentrationen nach 25 m Fließweg (P213, grün) und 90 m Fließweg (P32, blau). Deren auf die intermittierende Betriebsweise zurückzuführenden Schwankungsbereiche sind farblich unterlegt. ....	178

Abb. 5.3-1:	Grundwassermessstellen, die in der Planungsphase ausgewertet wurden als Ergänzung zu Abb. 1.2-1. Die Versuchsanlagen enthält der gelbe Kasten. ....	180
Abb. 5.3-2:	Häufigkeitsverteilung (nach Pkt. 3.1.2.1) des berechneten Sättigungsindices von Siderit, einschließlich Analysenfehlerspanne (Tab. 2.3-1) mit Kennzeichnung der Lage für das Ankerit-Mischphasengleichgewicht ( $SI_{\text{Siderite}} > -2$ unten). ....	181
Abb. 5.3-3:	Verteilung des Sättigungsindices von FeS(ppt), einschließlich Analysenfehlerspanne (Tab. 2.3-1) in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle (oben) und des Skadodammes (unten). Die Sättigungen der mit gleicher Stöchiometrie ausfallenden Minerale sind bezüglich FeS(ppt) mit Pfeilen markiert. ....	182
Abb. 5.3-4:	Häufigkeitsverteilungen der Sättigungsindices des amorphen Aluminiumhydroxids, des Jurbanites und des Basaluminites, jeweils für den Untergrundreaktor, den Grundwasserzustrom und die Region. ....	184
Abb. 5.3-5:	Amorphe Kieselsäure, $SiO_2(a)$ in den Wasserkörpern der Ruhlmühle im Vergleich mit dem Skadodamm. Die Bewegung des Häufigkeitsmaximums von der $SiO_2(a)$ -Sättigung in Richtung Silicagelsättigung zeigt der rote Pfeil. ....	184
Abb. 5.3-6:	Verteilungen der Illitsättigungen (SI) in den Untergrundreaktoren der Ruhlmühle (links) und des Skadodammes (rechts). ....	185
Abb. 5.3-7:	Balkendarstellung der mittlere Grundwasserbeschaffenheit der Nullmessung. ....	186
Abb. 5.3-8:	Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeit, der Aluminium- und Ammoniumstickstoffkonzentration und des DOC der Anfangsbeprobungen, die den unbeeinflussten Zustand charakterisieren. (Zustrom P0*: rot, Förderbrunnen: rote Quadrate, P21*: blau, P22*: aquamarin und P23*: braun). ....	187
Abb. 5.3-9:	Wasserbeschaffenheiten des Untersuchungsgebietes im Aciditäts (-NP)-Sulfat-Diagramm nach Pkt. 2.2.2. Die Bildung des Grundwassers (anoxisches AMD) ist durch gestrichelte Pfeile der Pyritverwitterung und Pufferung markiert. Zwischen den gemessenen unbeeinflussten Grundwässern (P0*, P1*) und der Spree* befinden sich die Messwerte des Altarmes (AA*) innerhalb der gestrichelten Mischungslinien. Die prognostizierte Grundwasserbeschaffenheit (Pkt. 5.3.4) ist als rot umrandete Ellipse eingetragen. ....	188
Abb. 5.3-10:	Entwicklung von Sulfat und Acidität (-NP) unter Zusammenfassung der Analysen aus der Planungsphase und dem Versuchsbetrieb einschließlich Nachsorgemonitoring. Die Messstellen aus der Planungsphase (Tab. 5.3-1) sind als Kurvenschar und die aus dem Versuchsbetrieb mit Nachsorgemonitoring als Fläche dargestellt. Der Aciditätsverlauf ist für den behandelten Hotspot rechts gestrichelt eingezeichnet. ....	189
Abb. 5.3-11:	Entwicklung der Acidität und des Pufferungsquotienten einzelner Messstellen vor dem Hintergrund des gesamten Datensatzes (grau) im Aciditäts-Sulfat-Diagramm (links) und nach Pkt.2.2.2 als Darstellung des Pufferungsquotienten PQ in Abhängigkeit vom Quotienten aus Gesamthäte- und Sulfatkonzentration. ....	189
Abb. 5.3-12:	Beschreibung des Konzentrationsverlaufes des Eisen(II) am P13 durch eine Exponentialfunktion (E, rot) und zwei Rechteckfunktionen (S, blau). Die grüne Linie kennzeichnet den durch Anpassung geglätteten Verlauf. ....	191
Abb. 5.3-13:	Zeitliche Verläufe von Acidität (-NP) und Sulfat der dem unbehandelten Grundwasser zugeordneten Proben. Die angepasste Gl.(5.3-4) ist jeweils strichpunktiert eingezeichnet. ....	191

Abb. 5.4-1:	Zeitliche Verläufe der pH-Werte an den Transsekten P*1* bis P*3* und geglättet (strichpunktirt) sowie als Zusammenfassung der geglätteten Verläufe (rechts unten). .....	193
Abb. 5.4-2:	Längsprofile P2** des pH-Wertes vor der Sanierung, vor ihrem Abschluss und nach Wiederherstellung eines unbeeinflussten Zustandes (Pkt. 1.3.3). Die Anomalie der Messstellen P211 und P212 ist aufgehellt. ....	194
Abb. 5.4-3:	Zeitliche Verläufe Säurekapazitäten $K_{S4,3}$ ausgewählter Messstellen (geglättet).....	194
Abb. 5.4-4:	Zeitliche Konzentrationsverläufe an den Messstellen P213 und P31 mit unterlegten Substratzugabephassen (Tab. 1.3-1). Die molaren Konzentrationen wurden mit den angegebenen Faktoren skaliert. Die kurzperiodischen Konzentrationsschwankungen durch das Betriebsregime wurden durch die Glättung (Pkt. 3.1.4) ausgeglichen. ....	195
Abb. 5.4-5:	Konzentrationsverläufe von Sulfat an der Messstelle P32 mit differenzierter Auswirkung der Substratdosis (oben) und dem hauptsächlich Adsorptionsprozessen unterworfenen Calcium an der Messstelle P31 (unten). Die aufeinander folgenden Konzentrationssprünge sind als <i>Rechteckfunktionen</i> (blau) transformiert dargestellt. ....	196
Abb. 5.4-6:	Längsprofile P2** der Eisen(II)konzentration vor der Sanierung, vor ihrem Abschluss und nach Wiederherstellung eines unbeeinflussten Zustandes (Pkt. 1.3.3). Die Anomalie P211 und P212 ist hell markiert. ....	197
Abb. 5.4-7:	Zeitliche Sulfidschwefelverläufe an den Messstellen P213 und P31 mit Kennzeichnung der Fixpunkte Tab. 5.4-2 (oben) und deren Verläufe im Untergrundreaktor als Zusammenstellung (unten). ....	198
Abb. 5.4-8:	Bilanzierung der entfernten Schwefelfrachten $n_{spez}(\Delta SO_4)$ als fixierter und als mobiler Sulfidschwefel $n_{spez}(\text{Sulfd})$ . Die orangen Balken kennzeichnen die Eisensulfidstöchiometrien $x(\text{FeS}_x)$ auf der unteren Achse (nach Tab. 5.4-4). ....	200
Abb. 5.4-9:	Zeitliche Verläufe und deren Glättungen (gestrichelt) der Sättigungsindices von amorphem Eisensulfid $SI_{\text{FeS}(\text{ppt})}$ . Die Häufigkeitsverteilung bezüglich der SI-Achse (Pkt. 5.3.1.4) ist rechts vertikal gekippt mit den Gleichgewichtslagen der Nanopartikel (N) und des Mackinawit (M) angedeutet. ....	201
Abb. 5.4-10:	Häufigkeitsverteilungen im Untergrundreaktor nach Sanierungsende von elementarem Schwefel <i>Sulfur</i> (oben) und den Eisensulfiden $\text{FeS}(\text{ppt})$ und Greigit. (Unplausible Sättigungsindices <i>vergittert.</i> ).....	203
Abb. 5.4-11:	Zeitlicher Verlauf der Schwefelbilanzdifferenz $\Delta S[\text{mg/L S}]$ an der Messstelle P213 (oben). Der statistische Fehlerbereich des Zustromes (Abb. 5.4-12 oben) ist blau unterlegt. Geglättete zeitliche Verläufe der Schwefelbilanzdifferenzen $\Delta S[\text{mmol/L}]$ an den Messstellen im Untergrundreaktor mit Angabe der kumulierten Frachten. ....	204
Abb. 5.4-12:	Häufigkeitsverteilungen des Differenzschwefels $\Delta S [\text{mg/L S}]$ : Grundwasserzustrom (GW) mit unterschiedlichen Klasseneinteilungen (oben) und angepasste Gaußverteilungen des Untergrundreaktors (Sulfred, unten). Die daraus separierten Gauß-Verteilungen sind als F1, F2 und F3 nichtmaßstäblich mit ihren Standardabweichungen als gleichfarbige Doppellinie eingetragen. ....	204
Abb. 5.4-13:	Konzentrationsverlauf von Calcium an der Messstelle P32, geglättet, rechtecktransformiert und als Bilanz (links) die Zusammenhänge zwischen Kationen- und Eisen(II) konzentrationen (rechts). Für Calcium ist der hysteresse Verlauf in Adsorption (gelb) und Desorption/Verdrängung (violett) in separierten Flächen	

	hervorgehoben, wobei deren Flächeninhalt im Gegensatz zur linken Darstellung keinen stofflichen Bezug hat.....	206
Abb. 5.4-14:	Bilanzierung der Aluminiumkonzentration an der Messstelle P213 in zwei Varianten. Die Fläche unter der transformierten Rechteckfunktion gibt die kumulierte Aluminiumfracht an. Bilanzierung der Aluminiumentnahme für eine abgenommene Zustromkonzentration (Verlust 1) und konstanter Zustromkonzentration (Verlust 2). Das Betriebsregime ist darunter nichtmaßstäblich skizziert. ....	206
Abb. 5.4-15:	Vergleich der Bilanzierungen von Si (Kieselsäure) und Aluminium an der Messstelle P213 mit Angabe der bilanzierten Verluste als Fläche. ....	207
Abb. 5.4-16:	Zeitliche Verläufe der Mineralsättigungen von Basaluminit, amorphem Eisensulfid und Siliziumdioxide sowie von Jurbanit und Illit im Untergrundreaktor der Messstellen P213, P31, P221 und P32. Der statistisch ermittelte Streubereich ( $\pm \sigma$ ) für die Illitsättigung (Tab. 5.3-4) wird mit den gelbgrünen Balken im Hintergrund markiert. ....	208
Abb. 5.4-17:	Säurekapazitätsverläufe $K_{S4,3}$ und -bilanzen (s. Tab. 5.6-3) für die Messstellen P213, P31 und P32.....	208
Abb. 5.4-18:	Zeitlicher Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration, geglättet und rechtecktransformiert an der Messstelle P213 mit der nichtmaßstäblichen Kennzeichnung von Substrat- und Ammoniumchloriddosierung. Der Verlust (gelb) und die Verdrängung (violett) sind farblich gekennzeichnet. ....	209
Abb. 5.4-19:	Ammoniumkonzentrationsverläufe an den Messstellen P31, P221 und P32 (links), sowie deren hystereseer Verlauf bezüglich der Eisen(II)konzentration. Die Desorptionsphase an der Messstelle P213 ist violett unterlegt. ....	209
Abb. 5.4-20:	Geglättete zeitliche Phosphorkonzentrationsverläufe an den Messstellen P213, P31 (oben), P22*, P32 (mitte) und P23*, P33 (unten). Die gemessenen Verläufe sind gepunktet um die durchgezogenen Glättungen dargestellt. Die Phosphordosierung ist jeweils unten nichtmaßstäblich markiert. ....	210
Abb. 5.4-21:	Zeitlicher Verlauf der Acidität (-NP) an der Messstelle P213 (schwarz), geglättet (grün) und für die Bilanzierung rechtecktransformiert (oben). Den <i>Aciditätsverlust</i> kennzeichnet die gelbe Fläche. Schematischer Sanierungsverlauf in der Aciditäts (-NP)-Sulfat-Darstellung (unten). Die Regressionsgerade Gl.(2.2-24) mit deren Anstieg PQ (Pufferungsquotient) ist braun strichpunktiert eingetragen. ....	211
Abb. 5.4-22:	Verläufe der Acidität (links) und zugehörige Aciditäts-Sulfat-Diagramme (rechts) für die Transsekte P*1* (oben), die Transsekte P*2* (mitte) und die Transsekte P*3* (unten).....	212
Abb. 5.4-23:	Erreichte Minima von Acidität (-NP) und Sulfat an den Messstellen im Untergrundreaktor als Vorlage für Abb. 1.4-1. Alle Messwerte aus dem Versuchsgebiet sind als graue Punkte im Hintergrund eingetragen. ....	213
Abb. 5.4-24:	Ausgewählte Ionenbilanzen des P21*.....	214
Abb. 5.4-25:	Zeitliche Verläufe von Sulfat und Eisen (oben links) am P21* und P31 über dem $k_f$ -Profil P2** (L ab P0* unten) mit Markierung des Grundwasserneubildungseinflusses und wahrscheinlicher Fließwege. ....	214
Abb. 5.4-26:	Konzentrationsverläufe des organischen Kohlenstoffs (Substrat, oben), von Sulfidschwefel (mitte) sowie Calcium (unten) der Messstellen P211 und P212. Die	

	Verläufe am P213 und P31 aus dem Hauptstrom sind zum Vergleich als dünne Linien eingetragen. ....	215
Abb. 5.4-27:	Aciditäts-Sulfat-Darstellung der Messstellen mit geringen und sonderbaren Effekten vor dem Hintergrund aller Grundwassermessungen (grau). Die Mischungslinie mit Niederschlagswasser gekennzeichnet die strichpunktierte Linie.	216
Abb. 5.4-28:	Geglättete zeitliche Konzentrationsverläufe an der Messstelle P11 mit Kennzeichnung der Sanierungseinflüsse (gemessene Verläufe gepunktet, oben) und die zeitlichen Verläufe relevanter Mineralsättigungen (unten). Die Häufigkeitsverteilung um die Illitsättigung ist für TTag = 600 - 700 als unterlegt. ....	217
Abb. 5.4-29:	Aciditäts-Sulfat-Darstellung der Messstellen P*3* im Zusammenhang mit P43 mit allen Daten im Hintergrund (grau). ....	218
Abb. 5.5-1:	Häufigkeitsverteilungen der Aromatizität in logarithmischer (oben) und linearer Klasseneinteilung (unten) und den daraus gewählten Aromatizitäten $\varepsilon_{254}$ der beiden Pseudokomponenten. ....	219
Abb. 5.5-2:	Drei Kalibrationsanpassungen mit der Häufigkeitsverteilung von $\lambda_3$ und eine damit durchgeführte Anpassung (Bestätigungsspektrum, rechts unten). Die für <i>Spez2</i> ermittelten Wellenlängen $\lambda_3$ ist rechts oben die Häufigkeitsverteilung angegeben. ....	220
Abb. 5.5-3:	Zeitliche Verläufe des DOC (schwarz) aus den Pseudokomponenten <i>Met</i> (rot) und <i>NOM</i> (braun) für die Messstellen P213 und P31. Dabei sind die Messwerte gepunktet, deren Glättung durchgezogen und der interpolierte Zustromkonzentrationsverlauf gestrichelt dargestellt. Für P213_ <i>Met</i> sind zwei Glättungen eingetragen: Mit Berücksichtigung des Peaks nach Sanierungsende (grün als Grundlage für die Substratbilanzierung in Pkt. 5.6.2) und mit Auflösung des von E1 und E2 verursachten zweiten Maximums in zwei Teilpeaks (rosa), die werden. Allerdings folgt aus dieser Glättung eine unplausibel erhöhte Restkonzentration von <i>Met</i> . Dadurch unterscheiden sich aber auch die interpolierten Verläufe (gestrichelt) der Zustromkonzentrationen von <i>Met</i> . Zusätzlich sind die Ergebnisse des Zehrungsversuches von TTag = 720 sind als Säulen eingefügt, mit grün = biologisch abbaubar und gelb = Rest. ....	224
Abb. 5.5-4:	Zeitliche Verläufe von <i>Met</i> und DOC an den hinteren Transsekten P*2* und P*3*(gepunktet, geglättet durchgezogen). ....	225
Abb. 5.5-5:	Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an den Messstellen P213 und P32 mit den Versuchsabschnitten Tab. 1.3-1 (links) und die pH-Abhängigkeit von <i>Humkont</i> und <i>NOM</i> . ....	227
Abb. 5.5-6:	Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an den Messstellen P32 und P33. ....	227
Abb. 5.5-7:	Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an der Messstelle P211 (links) und mit angedeuteter Huminstoffmobilisierung bei steigendem pH-Wert (rechts). ....	227
Abb. 5.5-8:	Zeitliche Verläufe der organischen Pseudokomponenten an der Grundwasserzustrom, Messstelle P11. ....	228
Abb. 5.5-9:	Zusammensetzung des organischen Stoffkomplexes im Grundwasser des Skadodamms (analog Abb. 2.6-2) im Vergleich mit den um 90° gekippt dargestellten Häufigkeitsverteilungen der Aromatizitäten von zwei Grundwasserhorizonten im dortigen Untergrundreaktor (Tab. 5.5-1). ....	229

Abb. 5.5-10:	Zeitliche Verläufe der Pseudokomponenten und der in organischen Kohlenstoff umgerechneten Spektralparametern für den Untergrundreaktor (oben links MKP1-1 = Sulfred_oP, rechts MKP1-2 = Sulfred) und für das Grundwasser (unten links MKP2-1=GW_oP, rechts MKP2-2 = GW). Die Infiltrations-(braun) und Pausenphasen (blau) sind in den Balken farbig markiert. ....	230
Abb. 5.5-11:	Zusammengefasste Verteilungen der Methankonzentrationen vom Zustrom bis zur Spree in linearer und logarithmischer Darstellung.....	231
Abb. 5.5-12:	Zeitliche Verläufe der Methankonzentrationen [ $\mu\text{g/L}$ ] an den Messstellen bis Ende 2017. Der statistische Zulaufkonzentrationsbereich (Abb. 5.5-11) ist braun unterlegt.	231
Abb. 5.5-13:	Zehrungskurven der Doppelbestimmung von der Messstelle P31 vom 25.11.2015 (TTag = 370). Der Sauerstoffverbrauch wird durch die Abbaufunktionen F1 und F2 nach Gl.(3.1-23) angepasst. ....	232
Abb. 5.5-14:	Zeitliche Verläufe des berechneten CSB an den Messstellen P213 und P31. Die im Zehrungsversuch gemessenen biochemisch abbaubaren Anteile sind als grüne Säulen und die persistenten als braune Säulen eingetragen. Der dazwischen liegende Anteil wird teilweise anorganisch hervorgerufen. ....	233
Abb. 5.5-15:	Geglättete zeitliche Verläufe des berechneten CSB nahe der Infiltration (P*1*) und an der dritten Transsekte (P*3*) .....	234
Abb. 5.5-16:	Zeitliche Verläufe der DOC-Schwankungen an beiden Altarmmessstellen ( $7,9 \pm 2,1 \text{ mg/L C}$ ) mit Kennzeichnung des Mittelwertes und der Standardabweichung. Die Pfeile deuten den Fließzeitunterschied an. ....	234
Abb. 5.6-1:	In die Längsprofile P2** (ab der Anstrommessstelle P0*, oben) und P3* (unten) der kumulierten Sulfat-(schwarz) und Aciditätsumsätze $\Delta\text{NP}$ [ $\text{kmol/m}^2$ ] (blau). Angelehnt an Abb. 5.2-12.....	235
Abb. 5.6-2:	Neutralisationspotenzialerhöhung $n_{\text{spez}}(\text{NP})$ in Abhängigkeit von der Sulfatentnahme - $n_{\text{spez}}(\text{SO}_4)$ . Der lineare Trend ist als strichgepunkteter Pfeil eingezeichnet. ....	236
Abb. 5.6-3:	Ermittlung der Substratbilanz über <i>Met</i> an der Messstelle P213 aus der Anpassung Abb. 5.5-3 oben, grün). Beschreibung im Text.....	237
Abb. 5.6-4:	Kumulierte <i>Met</i> -Umsätze der Messstellen in den Profilen P2** (oben) und P3* (unten) als Wertepaare {Gesamt ; -Zustrom} der Tab. 5.6-2.....	238
Abb. 5.6-5:	Paarweise für die Messstellen gegenübergestellte kumulierte Stoffentnahmen $n_{\text{spez},X}$ [ $\text{kmol/m}^2$ ] von Kationen (jeweils oberer Balken) und Schwefel (jeweils unterer Balken). Der maximale Aluminiumaustausch ist ohne Rand eingezeichnet.....	239
Abb. 5.6-6:	Mittlere Retardationen der Migration gelöster Ionen und deren Verdrängungsfronten nach Sanierungsende (leere rote Kästen). Jeweils mit Standardabweichungen. ....	241
Abb. 6.1-1:	Ionenbilanzen der Probe P213 (oben), des Marmorlöseversuches (Mix, mitte) und des simulierten Calcitgleichgewichtes (ber., unten). Die Änderung der Hydrogencarbonatkonzentration markieren die gepunkteten blauen Pfeile.....	247
Abb. 6.1-2:	Gleichgewichtseinstellung der Probe P213 durch Titration mit Calcit. Die Messergebnisse (Mix) sind durch gepunktete Linien markiert. ....	247

Abb. 6.1-3:	Berechnete Aufteilung der Sulfidschwefelspecies in der Probe P213 (links), sowie deren logarithmische Konzentrationen (rechts, schwarz) und in der berechneten Calcitsättigung (blau).....	248
Abb. 6.1-4:	Simulierte Genese des Grundwasserzustromes über die Förderbrunnen FB* zu den Anstrommessstellen P0* im Aciditäts(-NP)-Sulfat-Diagramm. Die als Kreise eingezeichneten Messwerte liegen nahe der gestrichelt eingezeichneten Regressionsgeraden Gl.(2.2-24) aus Daten bis Juni/2017. ....	250
Abb. 6.2-1:	Mixed-cell-Modell mit Infiltration und Grundwassernachfluss.....	251
Abb. 6.2-2:	Simulierte Fließwege am Beispiel des Profils P3* mit der $k_f$ -Verteilung im Hintergrund. Die Anzahl der <i>mixed cells</i> ist in der Darstellung übersichtshalber auf $n_{cell} = 40$ begrenzt. Die Messstellen P31, P32 und P33 erfassen eine fließgeschwindigkeitsgewichtete Beschaffenheitsmittel des Tiefenprofils, an das die Modellparameter angepasst werden. ....	253
Abb. 6.3-1:	Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe (nach Abb. 1.3-3 P213, $L = 25,5$ m). Die für die Modellierung des Calciumdurchbruches verwendeten Konzentrationen sind hervorgehoben. ....	257
Abb. 6.3-2:	Simulierte Durchbruchkurven in Abhängigkeit der ausgetauschten Porenvolumen PV für unterschiedliche Auflösungen und $R'_F = 1$ (links) und Durchbruchkurven mit Retardation und lokalem Maximum durch Verdrängungssorption (rechts). Alle Kurven sollten sich im Idealfall bei $PV = 1$ in einem Punkt schneiden (gelber Fleck, links)...	258
Abb. 6.3-3:	Vergleich des gemessenen Sulfatdurchbruches am P213 (schwarz) mit unterschiedlichen Dispersivitäten. Die virtuellen Tracerdurchbrüche (von 10 auf 0 mmol/L) sind gleichfarbig gepunktet dargestellt. ....	259
Abb. 6.3-4:	Vergleich von Analysen- und Simulationsergebnissen des Durchbruches unbehandelten Grundwassers an der Messstelle P213 (WEnd_48), einschließlich virtuellem Tracer. Die jeweiligen Analysendaten sind mit gleichfarbigen Symbolen und dünnen Verbindungslinien eingezeichnet. Die Konzentrationen wurden mit den in der Legende angegebenen Faktoren für die gemeinsame Darstellung multipliziert. ....	261
Abb. 6.3-5:	Nichtmaßstäblicher Vergleich des simulierten Kationenbelages an der Messstelle P213 (B8-46) mit zwei Erkundungsuntersuchungen aus den Schichten des P21. ....	263
Abb. 6.4-1:	Zeitliche Batch-Verläufe (links) und Substrat-Metabolit-Verläufe (rechts). ....	265
Abb. 6.4-2:	Zeitliche Verläufe des DOC (links) und des berechneten CSB (rechts) im Vergleich mit den Daten der Messstelle P31 und der Substratdosierung (rechts, nichtmaßstäblich) bis TTag = 900.....	266
Abb. 6.4-3:	Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher pH-Verläufe für die Messstellen P213 (links) und P31 (rechts). ....	270
Abb. 6.4-4:	Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher Sulfat-(orange) und Eisenverläufe (grün) mit den zeitlichen Konzentrationsverläufen an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts).....	270
Abb. 6.4-5:	Vergleich simulierte und gemessene zeitliche Konzentrationsverläufe von Calcium-(blaugrün) und Aluminium (hellblau) an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts).....	271

Abb. 6.4-6:	Vergleich simulierter und gemessener zeitlicher Konzentrationsverläufe von Sulfidschwefel-(gelb) und Ammonium (violett) an den Messstellen P213 (links) und P31 (rechts). Die Ammoniumchloriddosierung ist mit dem zusätzlichen unteren Balken nichtmaßstäblich gekennzeichnet. ....	272
Abb. 6.5-1:	Varianten des Betriebsregimes. Im Hintergrund ist der Versuchsablauf als Referenz schwarz dargestellt. Die simulierten Szenarien enden nicht synchron.....	273
Abb. 6.5-2:	Simulierte Verläufe von Sulfat, Eisen (oben) und Sulfidschwefel und DOC (unten) nach der Fließstrecke von 30 m (gepunktet, P*.1*, n <sub>cell</sub> = 30) und nach einer Fließstrecke von 100 m (durchgezogen, P*.2*, n <sub>cell</sub> = 100). ....	274
Abb. 6.5-3:	Zeitliche Konzentrationsverläufe nach 100 m Fließstrecke. Die Substratdosierung markiert der gelbe Balken auf der Zeitachse. Die strichpunktierten Linien kennzeichnen die Zeiten für die Längsprofile Abb. 6.5-4.....	275
Abb. 6.5-4:	Konzentrationslängsschnitte während der stabilen Arbeitsphase (links, TTag = 900) und nach dem Sanierungsende (rechts, TTag = 1200). Die Säulen im Hintergrund geben die Belegung der Adsorptionsoberfläche mit den verschiedenen Kationen in der jeweiligen Strichfarbe an. Der braune Pfeil am oberen Rand (rechts) kennzeichnet die durchgeflossene Grundwassersäule.....	275
Abb. 6.5-5:	Zeitliche Konzentrationsverläufe und Stoffbilanzen von Sulfat, Eisen(II), Calcium und Aluminium der Simulation B8-68 (oben). Die kumulierten Stoffentnahmen (n <sub>spez</sub> ) sind getönte markiert. Unten die Vergleiche der simulierten Retardationen (R <sub>F</sub> ) des Starts S (links), des Sanierungsendes SS (mitte) und der Verdrängungsfront V (rechts). Die im Versuch ermittelten Retardationen (Tab. 5.6-4) sind als leere Balken eingezeichnet. ..	276
Abb. 6.5-6:	Berechnete Titrationskurve des Grundwasserzustromes an der Messstelle P213 (Nullbeprobung) mit Natronlauge bis über die Sideritsättigung. ....	277
Abb. 6.5-7:	Simulierte Konzentrationsverläufe nach einer Fließstrecke von L = 100 m und kontinuierlicher Substratdosierung (B8-68, durchgezogen) und mit pH-Korrektur (B8-73, gestrichelt). ....	277
Abb. 6.5-8:	Simulierte Profile der maximalen Mineralfällungen [mmol/L] (links) für P2** (oben) und P3* (unten), sowie rechts jeweils die Entwicklungen der Porenraumbelegungen $\phi$ an den angegebenen Fließstrecken L. ....	279
Abb. 6.5-9:	Verteilung der simulierten Porenraumbelegungen ( $\phi$ ) auf der Fließstrecke L in Abhängigkeit vom Betriebsregime (Tab. 6.5-1). ....	280
Abb. 6.5-10:	Links: Simulierte Gasdrucke im Grundwasser für die Simulationen B8-53 (P213), B8-51 (P31), B8-52 (P32) und rechts deren Längsschnitte über L = 100 m für TTag $\approx$ 600 und TTag $\approx$ 950.....	282
Abb. 7.1-1:	Maßnahmekategorien, nach UHLMANN et al. (2010) mit A Quelle, d. h. Kippen oder Pyritverwitterung im belüfteten Absenkungstrichter, B Barriere an der Quelle, d. h. Verhinderung der Ausbreitung, C Transportpfad, d. h. Abstrom durch den Grundwasserleiter zur Vorflut D Barriere zum Schutzgut, d. h. Verhinderung des Schadstofftransportes, E end of pipe Behandlung in der Vorflut (Schutzgut). ....	282
Abb. 7.1-2:	Verfahren zur Behandlung von bergbauversauertem Grundwasser vor dem Eintritt in die Vorflut. (1) In den Grundwasserstrom injizierte Reagenzien, (2) Reaktive Wand. ....	283
Abb. 7.1-3:	Verfahrenstechnische Problemfelder des Untergrundreaktors.....	284

Abb. 7.4-1:	Zeitliche Konzentrationsverläufe prozesscharakterisierender Inhaltsstoffe (nichtmaßstäblich) während des Betriebes eines sulfatreduzierenden Untergrundreaktors und nach dessen Abschluss.....	287
-------------	--	-----

## 8.4 Tabellen

Tab. 1.2-1:	Messstellen und Orientierung des Reaktors im Versuchsgebiet. Die roten Pfeile markieren jeweils perspektivisch die Grundwasserfließrichtung und die Reihe der Infiltrationslanzen ist links als gepunktete rote Linie dargestellt. Davor liegen die drei Förderbrunnen (FB1, FB2, FB3) und die Anstrommessstelle P0.	9
Tab. 1.2-2:	Mittlere Grundwasserbeschaffenheiten der Vorerkundung (Bemessungsanalyse), der Nullmessung am Beginn des Versuchsbetriebes und nach der Wiederherstellung nahezu unbeeinflusster Grundwasserverhältniss am Abschluss (s. Tab. 5.3-5)	10
Tab. 1.3-1:	Sanierungsversuch in der Übersicht mit den Bezeichnungen Versuchsabschnitte (Bez., Details in Tab. 5.1-1).	13
Tab. 1.3-2:	Dokumentationen und Berichte des Pilotbetriebes (Z Zwischenbericht)	14
Tab. 1.4-1:	Randbedingungen eigener Versuche zur Sulfatreduktion	17
Tab. 2.1-1:	Grundgrößen des gesättigten durchströmten Reaktionsraumes (Stromröhre)	22
Tab. 2.1-2:	Parameter des durchströmten Reaktionsraumes	24
Tab. 2.1-3:	Parameter der die stationäre Feststoffphase aufbauenden Partikel	27
Tab. 2.1-4:	Größen relevanter Fällungsprodukte im Grundwasserleiter	31
Tab. 2.1-5:	Näherungen für die longitudinale und transversale Dispersivität.	33
Tab. 2.2-1:	Zusammenstellung relevanter Reaktionsgleichungen der Pyritverwitterung und Folgereaktionen mit den jeweiligen $\Delta_{RNP}$ [mol/mol]	41
Tab. 2.3-1:	Geschätzte Standardabweichungen von Analysenparametern und daraus resultierende Streuung der Sättigungsindices relevanter Minerale.	47
Tab. 2.3-2:	Konstanten nach KAMYSHNY et al. (2004, Tab. 6) und daraus berechnete Gleichgewichtskonstanten $pK_n$ für $n = 2...8$ und den Konstanten im Datensatz wateq4f.	50
Tab. 2.3-3:	Ergänzende Definitionen von Hydrogenpolysulfiden bis $n = 6$	50
Tab. 2.3-4:	Stabilitätskonstanten von Eisensulfid(poly-)konstanten und deren Bestimmungsmethoden nach RICKARD & LUTHER (2007, Table 7 und Table 8)	51
Tab. 2.4-1:	Definitionen der Oberflächenparameter nach PARKHURST & APPELO (2006).	54
Tab. 2.5-1:	Stöchiometrien für die Endprodukte der Sulfatreduktion	59
Tab. 2.5-2:	Stöchiometriefaktoren der Gesamtreaktion	61

Tab. 2.5-3:	Stöchiometrikoeffizienten für den Umsatz von Sauerstoff, Eisen(II) und Eisen(III), sowie Umrechnungsfaktoren für die Angabe als BSB	61
Tab. 2.5-4:	Terme der Gl.(2.5-13) und deren in Pkt. 6.4.1 optimierte Werte.	62
Tab. 2.6-1:	Gelöster organischer Stoffkomplex und Behandlungskriterien	65
Tab. 2.6-2:	Pseudokomponenten des LC-OCD -Chromatogrammes (vereinfacht nach HUBER et al. 2011)	65
Tab. 2.6-3:	Sterische Parameter von Huminmolekülen der Modelle V und VI nach TIPPING & HURLEY (1992) und TIPPING (1998).	70
Tab. 2.6-4:	Komplexbildungskonstanten aus dem Datensatz <i>thermo_wateq4f.tdat</i> (WORKBENCH 2016) zur Anwendung in PHREEQC.	71
Tab. 2.6-5:	$\log K_{\text{Lac,v}}$ nach WORKBENCH (2016) und ergänztem Eisen(II).	71
Tab. 2.6-6:	Definition von Huminphasengleichgewichten als <i>solid_solution HumstoffFulvosBbloccs</i> zusammengefasst und Anwendungsdaten.	73
Tab. 3.1-1:	Angewandte Ansatzfunktionen zur Bestimmung von Pseudokomponenten und Prozessparametern. Die Gaußfunktionen sind über ihre Excel-Funktionen definiert.	78
Tab. 3.3-1:	Maschenweiten zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen	92
Tab. 3.3-2:	Empfohlener Tabellenkopf der Excel-Tabelle für die Auswertung	96
Tab. 3.3-3:	Zusammenstellung von Siliziummineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihren Element/Silizium-Verhältnissen (Stöchiometrie).	98
Tab. 3.3-4:	Zusammenstellung von Eisenmineralen aus dem wateq4f Datensatz mit ihrer Stöchiometrie bezüglich Schwefel.	99
Tab. 3.3-5:	Bilder der nach Abb. 4.3-1-Probe b herausgefilterten Helligkeitsbereiche und deren Schwarzanteil, der den Partikelanteil angeben sollte im Vergleich mit Probe a.	100
Tab. 3.4-1:	Zusammenstellung der Messstellen, sowie der Förder- und Infiltrationseinrichtungen mit dem kalkulierten Fließweg L ab der zugeordneten Infiltrationslanze und den Fließzeiten (VWZ) (Tab. 5.2-5).	101
Tab. 3.4-2:	Wasseranalytik des FIB	104
Tab. 3.4-3:	Sedimentuntersuchungen (FIB)	104
Tab. 3.4-4:	Parameter der Regression Gl.(3.4-1) mit $N_{\text{Ges}0}$ als Schnittpunkt mit der $N_{\text{Ges}}$ -Achse in Abb. 3.4-5 unten.	107
Tab. 4.1-1:	Zusammenstellung der elektronenmikroskopisch untersuchten Proben. Vorerkundung (E), Anlagenbau (1-5) und Nacherkundung (N1-N6).	110
Tab. 4.2-1:	Interpretation der Fließquerschnittseinengung am Beispiel des EB1	114
Tab. 4.2-2:	Vergleich der Pumpversuchsergebnissen mit aus Kornverteilungen ermittelten Werten.	115

Tab. 4.2-3:	Verschiedene Mittelungen des äquivalenten Korndurchmessers $d_K$ und unterschiedlicher $k_f$ -Wert Berechnungen. Die nicht mehr als um den Faktor 2 vom repräsentativen $k_f$ abweichenden Werte sind Fett markiert.	115
Tab. 4.2-4:	Aus den Verweilzeitverteilungen (rechts) des fiktiven Grundwasserflusses angepasste Dispersivitäten und $k_f$ -Werte (links).	116
Tab. 4.3-1:	Über Bildauswertung ermittelte Porositäten von ungestörten Proben aus dem Grundwasserleiter.	122
Tab. 4.3-2:	Materialproben außerhalb des Hauptstromes, die unberücksichtigt bleiben. Der Ausschlussgrund ist fett markiert.	133
Tab. 4.3-3:	Vergleich der verschiedenen Mittelwertbildungen	134
Tab. 4.3-4:	Zusammenstellung der Durchlässigkeitsbeiwerte $k_f$ [m/s]	135
Tab. 4.4-1:	Im Labor bestimmte $k_f$ -Werte im Vergleich zu Gl.(2.1-29) mit verschiedenen Porositäten.	138
Tab. 4.4-2:	Aciditäts (-NP <sub>ox</sub> )-Schwefel-Zusammenhang des Tiefenprofils P41 in drei Aciditätsbereichen.	140
Tab. 4.6-1:	Abgestimmte Bemessungsvorgaben für den Bau der Anlagen nach SCHÖPKE (2013)	148
Tab. 4.6-2:	Vorgaben für das Infiltrationsregime	149
Tab. 4.6-3:	Praktiziertes Infiltrationsregime (Abb. 4.6-4)	149
Tab. 4.6-4:	Dimensionen des gesamten Untergrundreaktors.	150
Tab. 4.6-5:	Dimensionierung des Korngerüstes nach Erkundungsergebnissen.	151
Tab. 4.6-6:	Parameter des Modells einer <i>idealen Kugelschüttung</i> .	151
Tab. 4.6-7:	Parameter des Modells <i>äquivalentes Rohrbündel</i> nach Pkt. 2.1.2.	151
Tab. 4.6-8:	Strömendes Medium Grundwasser.	152
Tab. 4.6-9:	Durchströmte Stromröhre (Filter) für 0,26 m/d bis 1,2 m/d Abstandsgeschwindigkeit. Das Mittel der $k_f$ -Verteilung (grau) dient dem Vergleich.	153
Tab. 4.6-10:	Parameter der Filmdiffusion. (nicht plausible Grenzschicht dicke grau).	153
Tab. 4.6-11:	Kalkulation des beladenen Filterwiderstands, bzw. des $k_f$ -Wertes über eingelagerte Mackinawit-Partikel (Pkt. 2.1.3)	154
Tab. 4.6-12:	Ergänzende Angaben zur Dispersivität.	154
Tab. 4.6-13:	Stöchiometrische Dosierung für $\Delta NP = 18,2$ mmol/L nach den Analysendaten der Vorerkundung.	156
Tab. 5.1-1:	Infiltrations- und Pausenphasen mit Dosierungen.	158
Tab. 5.1-3:	Auf den Fließquerschnitt bezogene Zugabemengen.	163

Tab. 5.2-1:	Vertikale (P*) und horizontale (Transsekten) Potenzialgradienten I [1] mit Standardabweichungen $\sigma$ , sowie der berücksichtigten Anzahl der Wasserstandsdifferenzen (Grau markiert: $I < 2 \cdot \sigma$ , s. Text).	168
Tab. 5.2-2:	Mittlere Abstandsgeschwindigkeiten für die Messstellen P213 und P32. Die repräsentativen Werte sind <b>fett</b> und die durch falsche Zuordnung un plausible Wert rot dargestellt.	170
Tab. 5.2-3:	Zusammenfassung der mittleren Verweilzeiten VWZ, Abstandsgeschwindigkeiten $v_A$ und Dispersivitäten $\alpha_L$ der Tracersignale (nicht plausibel rot).	171
Tab. 5.2-4:	Angepasste Durchbruchzeiten des nachströmenden Grundwassers und daraus abgeleitete Parameter (repräsentativen Werte <b>fett</b> markiert). Die Änderung von $v_A$ ist für den Anpassungsschritt $\Delta t = 5$ d angegeben.	173
Tab. 5.2-5:	Abstandsgeschwindigkeiten $v_A$ und Fließzeiten (VWZ) der Messstellen (P***) mit ihren zugehörigen Fließwegen L. Die repräsentativen Werte sind <b>fett</b> und Schätzungen sind rot markiert. w [%] beschreibt den Anteil der horizontal fließenden Wassermenge, die seit der ersten Messstelle verblieben ist.	175
Tab. 5.3-1:	In der Planungsphase ausgewertete Messstellen als Erweiterung von Tab. 1.2-1. Deren Ausbau konnte nicht von allen Messstellen ermittelt werden. (O Filteroberkante, U Filterunterkante) (Abb. 5.3-1).	179
Tab. 5.3-2:	Nicht beschaffenheitsbestimmende Mineralphasengleichgewichte in den regionalen Grundwässern.	180
Tab. 5.3-3:	Löslichkeitsgleichgewichtskonstanten (log K) von Modifikationen gleicher Stöchiometrie und deren Sättigungsindexdifferenzen bezüglich der leichtlöslichen (amorphen) Modifikation und dem Analysenfehler (Standardabweichung $\sigma$ ) aus Tab. 2.3-1.	181
Tab. 5.3-4:	Statistisch ermittelte Sättigungsindices für Mineralphasengleichgewichte des Aluminiums und der Kieselsäure ( <i>Abbruchkanten</i> ).	185
Tab. 5.3-5:	Repräsentative Grundwasserbeschaffenheiten ( $\pm$ Standardabweichung) des Grundwasserzustromes und der Förderbrunnen (FB1-FB3) von der Planungsphase (Bemessung) bis zur Wiederherstellung unbeeinflusster Beschaffenheitsverhältnisse (Abschluss SS).	186
Tab. 5.3-6:	Lineare Beziehungen zwischen Acidität und Sulfat nach Gl.(2.2-24). Die Parameter der nicht zustrombeeinflussten Spree sind grau eingetragen.	188
Tab. 5.3-7:	Trendparameter der Gl.(5.3-1) und Gl.(5.3-4) für die den unbeeinflussten Grundwasserzustrom repräsentierenden Messstellen [mg/L]. Vergleichbare Ergebnisse zwischen den Approximationen E und S sind <b>fett</b> hervorgehoben.	192
Tab. 5.4-1:	Start-pH-Wert $pH_s$ , maximaler Anstieg $\Delta pH_{max}$ und prognostizierter unbehandelter Zustand $pH_{SS}$ im Vergleich mit der letzten Messung (TTag=1764 am 27.09.2020).	193
Tab. 5.4-2:	Fixpunkte der geglätteten zeitlichen Sulfidschwefelkonzentrationsverläufe. TTag bezieht sich auf den ermittelten Konzentrationssprung.	198
Tab. 5.4-3:	Fixpunkte der Sulfidkonzentrationsverläufe (Tab. 5.4-2) und die kumulierte Frachten $n_{spez}$ des Sulfidschwefels und der Sulfatreduktion $\Delta SO_4$ . Für die Berechnung der	

	kumulierten Sulfidfrachtender Messstellen P223 und P233 wurde $v_A = 1$ m/d vorgegeben. (Farbmarkierung von HSP s. Text.)	199
Tab. 5.4-4:	Bilanzierung von Schwefel- und Eisen(II)abbau ( $n_{\text{spez}}$ ) mit der mittleren Stöchiometrie $x$ des Fällproduktes $\text{FeS}_x$ . (Grafisch s. Abb. 5.4-8.)	199
Tab. 5.4-5:	Ergebnisse des Marmorlöseversuches mit Proben vom 04.04.2017 (TTag = 866) und deren Modellierung mit PHREEQC2 (Rechenwerte <i>Gl. kursiv</i> ).	202
Tab. 5.4-6:	Häufigkeitsmaxima der Sättigungsindices von Sulfidmineralen und Schwefel im Untergrundreaktor nach TTag > 1000. Die nichtrelevanten Maxima ( <i>nonsense</i> ) sind grau.	203
Tab. 5.4-7:	Spannbreite der kumulierten Aluminium- und Kieselsäure -Verluste an den ausgewerteten Messstellen mit dem zugehörigen Bereich der Al/Si-Stöchiometrie zum Vergleich mit Tab. 3.3-3. (unplausible Werte rot)	207
Tab. 5.5-1:	Zusammenstellung charakteristischer Aromatizitäten für organische Fraktionen aus Gauß-Anpassungen, Erfahrungswerten und die Definition von Pseudokomponenten. (OW = Oberflächenwasser, Sulfred = eingearbeiteter Untergrundreaktor im oberen Bereich oP und im Kernbereich mP, uP)	219
Tab. 5.5-2:	Parameter der Gl.(2.6-2) für die Elementarbanden <i>Kurz</i> , <i>Spez1</i> , <i>Spez2</i> und <i>Humkont</i> . Die Farben entsprechen der Legende in Abb. 5.5-2.	220
Tab. 5.5-3:	Kategorien für die Auswertung des organischen Stoffkomplexes.	221
Tab. 5.5-4:	Ausgesonderte Probenahmetage mit dem Anpassungsfehler Gl.(3.1-2) $\text{KRT} > 5\%$ .	221
Tab. 5.5-5:	Koeffiziententabelle mit deren Standardabweichungen ( $\pm \sigma$ ) für Gl.(5.5-1) und den Kategorien GW und Sulf. Für die in [mg/L C] angegeben Pseudokomponenten des organischen Kohlenstoffs folgen Regressionskoeffizienten der Spektralparameter mit der Dimension [(mg/L)·(nm·m) = g·nm/m <sup>2</sup> ] und für die in [mg/L] angegebenen Fe(II) und Sulfidschwefelkonzentrationen folgt die Dimension [1]. ( $ A_x  > \sigma$ rot)	223
Tab. 5.5-6:	Maximaleinflüsse auf den berechneten <i>NOM</i> [mg/L C]	223
Tab. 5.5-7:	Durchbruchzeiten $t(\text{Met})$ mit Standardabweichungen ( $\pm \sigma$ ), sowie daraus berechnete Retardationen $R'_F(S)$ und Dispersivitäten $\alpha_L$ für die erste Substratinfiltration <i>S</i> . Bei sehr flachen Durchbrüchen lässt sich keine Retardation angeben (rot, auswertbar <b>fett</b> ). Für P221 und P31 berechnet sich ein unplausibler Wert ( $R_F < 1$ ).	225
Tab. 5.5-8:	Regressionskoeffizienten für die Zusammensetzung der Pseudokomponente <i>NOM<sub>110</sub></i> nach Gl.(5.5-1) ( $ A_x  > \sigma$ rot).	229
Tab. 5.6-1:	Zustromaciditäten (-NP) am Sanierungsbeginn (S) und -abschluss (SS), die kumulierte Aciditätsfrachtminderungen $n_{\text{spez}}(-\text{NP})$ , und dem Anstieg des Sanierungsvektors (PQ nach Gl.(2.2-23)), sowie Durchbruchzeit und Retardation (Gl.(3.1-18) in Pkt. 3.1.6) der der nachströmenden Aciditätsfront. Unsichere Werte sind rot gekennzeichnet.	235
Tab. 5.6-2:	Substrat/Metabolitumsätze $\Delta n_{\text{spez, Met}}$ an den relevanten Messstellen, deren Retardation des Sanierungsendes und der abgeleiteten DOC-Stöchiometrie. Die kumulierte Substratfracht im Zustrom jeder Messstelle wird dabei aus den Betriebsprotokollen ermittelt. Die Sulfatreduktionsstöchiometrie $v_{\text{C/SO}_4}$ ist für beide Berechnungsgrundlagen angegeben. Die Retardation $R_{F,SS}$ bezieht sich auf das Sanierungsende mit der Dispersivität $\alpha_L$ des Met-Rückganges. (unplausibel, unsicher rot).	237

Tab. 5.6-3:	Stoffentnahmen $n_{\text{spez},X}$ [mol/m <sup>2</sup> ] auf den Fließstrecken bis zu den Messstellen P*** während des Sanierungsversuches. Entnommene Stoffe werden mit positiven Vorzeichen gelistet. Die nicht ermittelbaren Werte bleiben frei. Wegen unzuverlässiger Abstandsgeschwindigkeiten fehlen die Angaben für die Messstellen P223 und P233. Für Aluminium wird die Spanne nach Pkt. 5.4.3.2 angegeben. Me = Kationensumme. Unsichere Werte und Modellierungsergebnisse sind <i>kursiv</i> eingetragen.	239
Tab. 5.6-4:	Auf die Porenlösung bezogene Retardationskoeffizienten $R'_F$ von adsorbierten Ionen an relevanten Messstellen. Unsichere Ergebnisse sind rot eingetragen.	240
Tab. 5.6-5:	Nährstoffstöchiometrien [1] der Sulfatreduktion unter Berücksichtigung der Zugabemengen in Tab. 5.1-3.	241
Tab. 5.6-6:	Kalkulierte Auswirkung von gefällten Reaktionsprodukten auf die Stromröhrenhydraulik nach Pkt. 2.1.3.3.	242
Tab. 5.7-1:	Kostenübersicht der Pilotanlage Ruhlmühle im weitgehend eingearbeiteten Sanierungsbetrieb (Regelbetrieb) nach WALKO et al. (2018).	243
Tab. 6.1-1:	Randbedingungen für die Festlegung des Redox-Zustandes. ( <b>Fett</b> markiert: angewendete Randbedingungen.)	245
Tab. 6.2-1:	Übersicht der Simulationsrechnungen. Die zahlreichen mit Irrtümern versehenen Simulationen sind nicht aufgeführt.	255
Tab. 6.3-1:	Optimierte Oberflächenkomplexbildungskonstanten $\log_K$ der Ruhlmühle im Vergleich mit denen des <i>Untergrundreaktors</i> Skadodamm und der <i>Aschewand</i> Skadodamm. (#- nicht verwendet, <b>fett</b> erheblicher Unterschied)	262
Tab. 6.4-1:	Dimensionslose Parameter für die Fallunterscheidung und Simulationen der Abb. 6.4-1.	265
Tab. 6.4-2:	Metabolitkomplexe mit Lactatanalogie.	265
Tab. 6.4-3:	Simulationen für die Messstelle P31 mit zweistufigem Substratumsatz unter Berücksichtigung der Makroporosität und Metabolitkomplexen.	266
Tab. 6.4-4:	Szenarien für ein transportkontrolliertes Pyritkristallwachstums im GWL bei einer konstanten Konzentrationsdifferenz von $\Delta c = 1$ mmol/L (Sulfid-S).	269
Tab. 6.5-1:	Simulationen verschiedener Betriebsregime für die Fließstrecke P2** (P213) im Vergleich mit dem Versuch.	273
Tab. 6.5-2:	Molvolumen $V_S$ und Partikeldurchmesser $d_S$ der die Fließstrecke blockierenden Fällprodukte.	278
Tab. 6.5-3:	Hydraulische Auswertung der Abschlussimulationen als Zunahme der Porenraumbelegung in Abhängigkeit von der Zeit ( $d\phi/dt$ ) und der durchflossenen Wassersäule ( $d\phi/dH$ ) für die Simulationen Tab. 6.5-1.	280
Tab. 6.5-4:	Berechnete Gasphasenzusammensetzung von P32 ( $T_{\text{Tag}} = 377$ ) und Eisensulfidsättigung mit und ohne Berücksichtigung von $\text{FeSH}^+$ -Komplexen und den theoretischen Abscheidekapazitäten $\Delta c$ . Die Zusammensetzung ist als Ionenbilanz dargestellt (unten).	281

Tab. 7.1-1:	Verfahrenstechnische Problemfelder mit deren theoretischen Beschreibungen und deren Anwendung beim Sanierungsversuch	284
Tab. 7.3-1:	Auswahl von Substrateintragsmöglichkeiten (Stand Abschluss der Bearbeitung).	286

## 8.5 **Datenverwaltung und Auswertungsprotokolle -unveröffentlicht-**

- Vollanalysendatei: Analys\_sauer.xls 1062 Datensätze
  - o grafische Auswertung der Verläufe,
  - o x-y-Darstellung,
  - o Acidität(-NP)-SO<sub>4</sub>-Darstellung
  - o Acidität(-NP)-pH-Darstellung
  - o Häufigkeitsanalysen der Gesamtdaten (geringe Relevanz)
  - o Datenübergabe an PHREEQC-Plausibilitätsprüfungen Analfreak\*.xls

- Die Traceranalysendatei Tracer.xls mit 1138 Datensätzen

enthält nur ausgewählte Parameter des Tracerversuches, die über das gesamte Monitoring erfasst worden sind. Dadurch enthält diese Datei auch eine Teilmenge der Vollanalysen.

- Die UV-Spektrendatei Spkt\_Rul.xls

enthält die Auswertung der UV-VIS-Spektren in 1093 Datensätzen.

Die Datei dient der

- o Auswertung über die Berechnung spezieller Parameter und der
- o grafischen Darstellung ausgewählter Spektrenverläufe.

Da diese Spektrendatei nur eine begrenzte Anzahl von Spektrenverläufen aufnehmen kann, sind die älteren Daten dokumentiert Ext-Ablage.xls. Dort sind die Rohdaten Beprobungsdatum (TTMMJJ) dokumentiert. Darin enthalten sind teilweise auch K<sub>S</sub> und K<sub>B</sub>-Titrationsprotokolle.

- o Anleitung zur Benutzung: manuals\_Ruhl.doc

- Hydrogeochemische Auswertung: GWL.doc
- Koordinaten und Ausbau von Messstellen, Brunnen, Lanzen: Koord.xls
- Messstellendokumentation mit geglätteten Parameterverläufen: GWBR.xls
- Betriebsdaten während der Infiltrationsphasen: Betrieb.xls
- Geglättete Parameterverläufe in der Messstellendokumentation: GWBR.xls
- Manuals für die Bearbeitungssoftware
  - o Anpassung an Summen von Ansatzfunktionen, darunter Sprungfunktionen und Häufigkeitsfunktionen
  - o Statistische Häufigkeitsauswertung
  - o Reaktordimensionierung
  - o Fließstreckenmodellierung mit PHREEQC
    - Übertragung des Betriebsregimes auf das *mixed cell* Modell
    - Generierung von *input*-files
    - Einlesen der *selected output*-files
    - Grafische Auswertung als Längsschnitte und Durchbruchkurven
    - Porenraumbelegung und Adsorbierte Phasen
    - Hydraulische Auswertung  $k_f$ (Porenraumbelegung)

## 8.6 Elemente der PHREEQC-Codes

### 8.6.1 Deklarationen

#### 8.6.1.1 Masterspecies

##### TITLE

z.B. Rul\_B8 mit Bemerkungen

##### Definitionen #####

##### SOLUTION\_MASTER\_SPECIES

Nn	Nn2	0.0	28.0134	14.0067	
Sta	Sta	0	1	1	# zur besonderen Verwendung
Stb	Stb	0	1	1	# DOC
#Edta	Edta-4	0	276	276	# nur Orientierungsrechnungen
#Acetate	Acetate-	0	9.05	59.05	# nur Orientierungsrechnungen
Huma	Huma-	0	1	1	# Humstoff
Humb	Humb-	0	1	1	# Fulvosäure
Humc	Humc-	0	1	1	# Bblocc
Aro	Aro	0	1	1	# Aromatenäquivalent
Sulf	Sulf-2	0.0	96.0616	96.0616	# Sulfidschwefel
Biomass	Biomass	0	1	1	# in Spuren gelöste Biomasse
Substrat	Substrat	0	1	1	# Glycerin
Amn	AmnH+	0.0	AmnH	17.0	# Ammoniumstickstoff
Tracer	Tracer	0	1	1	# Tracer, nichtreaktiv
Nitrat	Nitrat-	0	62	62	# Nitratstickstoff
Uv	Uv	0	1	1	# Organik E254-Äquivalent [1/m]
Metabol	Metabol	0	1	1	# Glycerinmetabolit mit Lactateigenschaften

### 8.6.1.2 Species

#### **SOLUTION\_SPECIES**

```

#Nn2 secondary master species
Nn2 = Nn2; log_K 0.0
Sta = Sta; log_k 0
Stb = Stb; log_k 0
Uv = Uv; log_k 0
Aro = Aro; log_k 0
Substrat = Substrat; log_k 0
Metabol = Metabol; log_k 0
Biomass = Biomass; log_k 0
AmmH+ = AmmH+; log_k 0.0; -gamma 2.5 0.0
AmmH+ = Amm + H+
    log_k -9.252
    delta_h 12.48 kcal
Tracer =Tracer; log_k 0
#Sulf-2 primary master species
    Sulf-2 = Sulf-2; log_k 0.0; -gamma 5.0 -0.040
    Nitrat- = Nitrat-; log_k 0.0

Huma- = Huma-; log_k 0
Humb- = Humb-; log_k 0
Humc- = Humc-; log_k 0
Metabol + Mg+2 = MgMetabol+2; log_K 1,37
Metabol + Ca+2 = CaMetabol+2; log_K 1,48
Metabol + Mn+2 = MnMetabol+2; log_K 1,43
Metabol + Fe+2 = FeMetabol+2; log_K 1,67
Metabol + Al+3 = AlMetabol+3; log_K 3,24
Fe+2 + HS- = FeSH+ ; log_K 5

```

### 8.6.1.3 Oberflächendefinition

#### **SURFACE\_MASTER\_SPECIES**

```
Sand_w Sand_wOH
```

```
Sand_o Sand_o
```

#### **SURFACE\_SPECIES**

```

Sand_wOH = Sand_wOH; log_K 0,00
Sand_wOH + H+ = Sand_wOH2+; log_K 5,50
Sand_wOH = Sand_wO- + H+; log_K -8,20
Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOHCa+2; log_K 7,00
Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOHFe+2; log_K 7,54
#Sand_wOH + Ca+2 = Sand_wOCa+ + H+; # -3,00
Sand_wOH + SO4-2 = Sand_wOHSO4-2; log_K -3,76
Sand_o = Sand_o; log_K 0,00
#Sand_loH = Sand_lo- + H+ # -6,00
#Sand_lo- + Ca+2 + OH- = Sand_loCaOH ; #4,00
#Sand_wOH + Fe+2 = Sand_wOFe+ + H+; # -3,00
Sand_wOH +Mg+2 = Sand_wOHMg+2; log_K 6,75
#Sand_wOH + Mg+2 = Sand_wOMg+ + H+; # -3,00
#Sand_lo- +Mg+2 + OH- = Sand_loMgOH; # 4,00
Sand_wOH + Na+ = Sand_wONa + H+; log_K -5,27
Sand_wOH + K+ = Sand_wOK + H+; log_K -4,02
Sand_wOH + AmmH+ = Sand_wOammH + H+; log_K 0,00
Sand_wOH2+ + Cl- = Sand_wOH2Cl; log_K 0,00
Sand_wOH2+ + H2PO4- = Sand_wOH2H2PO4; log_K 0,50
Sand_wOH2+ + HCO3- = Sand_wOH2HCO3; log_K 0,86
#Sand_wOH2+ + HSO4- = Sand_wOH2HSO4; # 1,00
Sand_wOH + Mn+2 = Sand_wOHMn+2; log_K 6,80
#Sand_wOH + Mn+2 = Sand_wOMn+ + H+; # -3,00
Sand_wOH + H2S = Sand_wOH3S; log_K 1,75
Sand_wOH + Al+3 = Sand_wOAl+2 + H+; log_K 5,20
#Sand_o + Substrat = Sand_oSubstrat; # 0,00

```

## 8.6.1.4 Mineralphasen

**PHASES**

```

Nn2(g)
Nn2 = Nn2; log_k -3.260; delta_h -1.358 kcal
#Struvite
#MgArmHPO4(H2O)6 = Mg+2 + ArmH+ + PO4-3 + 6H2O; log_k -13,26; delta_h 22,6 kcal/mol
Biomasse
Biomass(Substrat)0,33(Arm)0,3(H3PO4)0,008 = Biomass +0,3Arm + 0,008H2PO4- + 0,008H+ +
0,33Substrat; log_K -30
Arm(g)
Arm = Arm; log_k 1.7966; -analytic -1.8758e+001 3.3670e-004 2.5113e+003 4.8619e+000
3.9192e+001

Humstoff
HHuma = Huma- + H+; log_K -11
Fulvos
HHumb = Humb- + H+; log_K -10
Bblocs
HHumc = Humc- + H+; log_K -9
Fallg # Pkt. 6.4.2.1
AroH2O = Aro + H2O; log_K -40
Fe(OH)2(a)
Fe(OH)2 = Fe+2 + 2OH-; log_K -14,7
Rost # zur besonderen Verwendung
Stb2 = 2Stb; log_K -40
#Mc # Ankerit
#CaFe0.6Mg0.4(CO3)2 = Ca+2 + 0.6Fe+2 + 0.4Mg+2 + 2CO3-2; # -20
#Bio

```

## 8.6.1.5 Ausgabetabelle (SELECTED\_OUTPUT)

```

SELECTED_OUTPUT ##### Ausgabetabelle #####
-file D:\Freak\x0.prn # Vorgabe
-water true
-io true
-al true
-total Na K Ca Mg Fe Fe(2) Fe(3) Mn Arm Cl S(6) C O(0) Nn Al P S(-2) Substrat Sta Stb
Biomass Si Nitrat Uv Metabol Humb Humc
-molalities CO3-2 SO4-2 Xx ;
CaSO4 HSO4- CaHSO4+ HCO3- CO2 OH- H+ O2 CO2 H2S FeSH+;
Sand_wOH Sand_wOH2+ Sand_wO- Sand_wOHCa+2 Sand_wOHFe+2 Sand_wOCa+ Sand_wOHSO4-2 Xl1 Xl2 ;
Xl3 Sand_wOFe+ Sand_wOHMg+2 Xw1 Xl4 Sand_wONa Sand_wOK Sand_wOArmH Sand_wOH2Cl ;
Sand_wOH2H2PO4 Sand_wOH2HCO3 Xw2 Sand_wOHMn+2 Xw3 Sand_wOH3S Sand_wOAl+2 Sand_oSubstrat
MgMetabol+2 ;
CaMetabol+2 MnMetabol+2 FeMetabol+2 AlMetabol+3 X X X X Xy # Xij als Platzhalter
-eq Fe(OH)3(a) Calcite Siderite FeS(ppt) Sulfur Greigite Rhodochrosite Biomasse
Al(OH)3(a) Basaluminite Humstoff Fulvos Bblocs Fallg Mc Mackinawite

-si Fe(OH)3(a) Calcite Siderite FeS(ppt) Sulfur Greigite Rhodochrosite Biomasse
Al(OH)3(a) CO2(g) Nn2(g) H2S(g) Basaluminite O2(g) Humstoff Fulvos Bblocs Fallg Mc
Mackinawite
-k Bio Lyse Nitred
-solid_solutions Humstoff Fulvos Bblocs
END # 1. Block mit Definitionen

```

## 8.6.2 Phasen

### 8.6.2.1 Mineralphasen

Für nicht einzustellende Mineralphasen (#) werden die SI ausgegeben.

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-100 # Anfangsbedingungen für ncell = 100
#Fe(OH)3(a) -5 0
Calcite 0 0
#Siderite 0.2 0
FeS(ppt) 0.3 0 # zulässige Übersättigung
Sulfur 0.5 0
#Greigite 0 0
Rhodochrosite -0.4 0
Biomasse 0 0.00001
#Al(OH)3(a) 0 0
#CO2(g) -3.45593195564972 1
#Nn2(g) -0.102372908709559 1
#H2S(g) 0 0
Basaluminite 1 0
#O2(g) -0.698970004336019 1
##Humstoff -0.2431 0
##Fulvos -0.5441 0
##Bblocs -0.845 0
Fallg 0 0
#Mc 0 0
#Mackinawite -0.1 0

#SOLID_SOLUTIONS 1-100
# HumstoffFulvosBblocs
# -comp Humstoff 0
# -comp Fulvos 0
# -comp Bblocs 0

SOLID_SOLUTIONS 1-100 # Pkt. 6.4.2.3 geprüft/verworfen
Niederschlag
-comp FeS(ppt) 0
-comp Mackinawite 0

```

### 8.6.2.2 Oberflächenphasen

```

SURFACE 1-100 Standard # Anfangsbedingungen für ncell = 100
-equil solution 1
# sites[mol] specific_area[m²/g] mass [g]
Sand_wOH 0.0293319171829895 12.1648928544 5859.64912280702
#Sand_o 0.878947 # mögl. Substratadsorption

```

## 8.6.3 Reaktionen *RATES*

### 8.6.3.1 Sulfatreduktion nach Pkt. 6.4.1

$$\frac{\partial c_{\text{Su}}}{\partial t} = \mu_0 \cdot c_{\text{Biomasse}} \cdot f(\text{Temp}) \cdot f(\text{pH}) \cdot f_{\text{Su}}(c_{\text{Su}}) \cdot f_{\text{SO}_4}(c_{\text{SO}_4}) \cdot f_{\text{N}}(c_{\text{N}}) \cdot f_{\text{P}}(c_{\text{P}}) \cdot f_{\text{I}}(c_{\text{I}}) \quad \text{Gl. (2.5-13)}$$

nach Tab. Tab. 2.5-4

#### **RATES**

##### **Bio**

```

-start
1 rem SO4reduktion
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?

```

```

10  pH1 = ACT("H+")
20  kt =pH1 / ( 3,16227766016838E-09 + pH1)
30  my = kt * 6,30957344480193E-05 / (pH1 + 6,30957344480193E-05 ) # f(pH)
110 my = my * MOL("SO4-2") * TOT("Substrat")
115 my = my * TOT("Amm") * TOT("P")
120 my = my / (MOL("SO4-2") + 0,00009662) # = KSO4
130 my = my / (TOT("Substrat") + 0,0014493) # = KSub
135 my = my / (TOT("Amm") + 0,0000048) # = KAmm
140 my = my / (TOT("P") + 0,0000001932) # = KP
150 my = my * equi("Biomasse")
155 my = my * 0,0000187752 # = μ0(Temp)
160 Schww = MOL("H2S")
161 my = my * 0,0038648 / (0,0038648 + Schww) # = KH2S
162 if my < 0 then my= 0
163 rem my = my * 0,3162278 / (0,3162278 + Oxy) # mögl. O2-Inhibition
164 xx= 1
165 if my = 0 then goto 198 # Vermeidung von
166 xx = TOT("Substrat") / ( my * time) * 4 # Problemen bei
167 if xx < 1 then my = my * xx * 1 # Nährstoffmangel
170 xx = TOT("Amm") / ( my * time) * 1,066666667 #
171 if xx < 1 then my = my * xx #
175 xx = TOT("P") / ( my * time) * 40 #
176 if xx < 1 then my = my * xx * 1 #
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

### 8.6.3.2 Absterben und Zerfall von Biomasse

$$\frac{\partial c_{\text{Biomasse}}}{\partial t} = -b \cdot f(\text{Temp}) \cdot (c_{\text{Biomasse}} - c_{\text{Biomasse0}}) \quad \text{Gl.(2.5-23)}$$

#### Lyse

```

-start
1 rem Biomassezerfall
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
100 x =2,05353518523917E-06 * (equi("Biomasse") - 0,00001) # -b | CBiomasse0
110 if x < 0 then x = 0
111 if equi("Biomasse") = 0 then goto 198 # CBiomasse0 > 0!
115 xx = x * time / equi("Biomasse") #
116 if xx > 1 then x= x * xx * 1 #
198 moles = x
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

### 8.6.3.3 Metabolitenstoffwechsel

#### Fered

# weiterverwendeter Bezeichner

```

-start
1 rem Metabolitenstoffwechsel
2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
10  pH1 = ACT("H+")
20  kt =pH1 / ( 3,16227766016838E-09 + pH1)
30  my = kt * 6,30957344480193E-05 / (pH1 + 6,30957344480193E-05 )
110 my = my * MOL("SO4-2") * TOT("Metabol")
115 my = my * TOT("Amm") * TOT("P")
120 my = my / (MOL("SO4-2") + 0,00009662)
130 my = my / (TOT("Metabol") + 0,0014493)
135 my = my / (TOT("Amm") + 0,0000048)
140 my = my / (TOT("P") + 0,0000001932)

```

```

150 my = my * equi("Biomasse")
155 my = my * 0 # abgeschaltete Reaktion
160 Schww = MOL("H2S")
161 my = my * 0,0038648 / (0,0038648 + Schww)
162 if my < 0 then my= 0
163 rem my = my * 0,3162278 / (0,3162278 + Oxy)
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

#### 8.6.3.4 Eisensulfidalterung (nach Vergleich mit Monitoring verworfen)

```

Nitred # Pkt. 6.4.2.2 geprüft-verworfen
-start
 1 rem FeS-Alterung
10 rr = EQUI("FeS(ppt)") * 2,6455E-06
15 xx = -0,10
20 if SI("Mackinawite") < xx then rr = 0
50 moles = rr
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

#### 8.6.3.5 Reduktive Eisenhydroxidlösung (nur in der Planungsphase, dann verworfen)

```

Fered
-start
 1 rem Eisenhydroxidreduktion
 2 rem parm(1) = ? parm(2) = ?
100 rr = 0
105 if SI("Fe(OH)3(a)") < -0,2 then rr = 0
110 rr = rr * EQUI("Rost") * TOT("Substrat")
115 rr = rr / (TOT("Substrat") + 0,000966200627283579 )
120 rr = rr * TOT("P") / (TOT("P") + 0,00000096620)
198 moles = rr
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

#### 8.6.3.6 Nitratreduktion (nur Rul\_B1.xls, dann verworfen)

```

Nitred
-start
 1 rem Nitratreduktion
10 ph1 = -1 * LA("H+")
20 my = 1
110 my = my * TOT("Nitrat") * TOT("Substrat")
150 my = my * equi("Biomasse")
160 my = my * 1157,4074074074
198 moles = my
199 moles = moles * time
200 save moles
-end

```

### 8.6.4 Modelle

#### 8.6.4.1 Bildung von anoxischem AMD-Grundwasser (*Ruhl-Genese.xls*) (Pkt. 6.3)

- Vorbereitung

##### **TITLE**

Analyse

**EQUILIBRIUM\_PHASES** 1

Ralph Schöpke, Manja Walko, Ralf Regel, Konrad Thürmer

Fe(OH)3(a)	0.00	0.00000000	# Fällung möglich je nach Szenario
Calcite	0.00	0.00000000	#
Bimessite	0.00	0.00000000	#
Gypsum	0.00	0.00000000	# F
#CO2(g)	-3.46	1.00000000	# Atmosphäre je nach Szenario
O2(g)	-7.00	0.02500000	# Bodenluftvorrat 25 mmol/L
Al(OH)3(a)	0.00	0.00000000	# Fällung möglich je nach Szenario
Pyrite	0.00	0.00000000	#
Epsomite	0.00	0.00000000	#
Albite	0.00	0.00000000	#
SiO2(a)	0.00	0.00000000	#
Chloritel4A	0.00	0.00000000	#
#X14	0.00	0.00000000	# Platzhalter
#X15	0.00	0.00000000	# Platzhalter

### • PyrOx

#### Title

```
Titration 1
USE SOLUTION      1
USE EQUILIBRIUM_PHASES 1
```

```
REACTION 1
Pyrite 1 # Pyritverwitterung
Calcite 0 # mögliche Parallelreaktionen
CO2 0 # je nach Szenario
Albite 0 #
Chloritel4A 0 #
    0,01 moles in 20 steps # Eintrag von Pyritverwitterungsprodukten
```

```
SAVE SOLUTION 1
SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1
```

END

### • Neut

```
REACTION 1
Pyrite 0
Calcite 2.9822
Fe(OH)3(a) 0 # je nach Szenario
CO2 3.3587 # je nach Szenario
Albite 0 # je nach Szenario
Chloritel4A 1.2873 # je nach Szenario
    0.0015 moles in 20 steps # Neutralisationsfortschritt je nach Szenario
```

## 8.6.4.2 Transportmodellierung auf der Fließstrecke

- Analysen und Betriebsdatenumrechnungen für vorgegebene Szenarien: *PDaten.xls*
- Generierung des inputfiles *Rul\_\*.xls*, *phreeqc.exe* und Erfassung von *selected\_output*.
- Ergebnisablage in *B\*-[LfdNr.].xls*
- Grafische Auswertung in *Ergebn\_\*.xls*
- Kiunetische Vergleichsrechnungen u.a. mit Ergebnissen: *POpt.xls*

Anzahl der Zellverschiebungen  $shift_{inf}$  für die Infiltration und  $shift_{GW}$  für das nachströmende Grundwasser in den Infiltrationspausen.

$$\text{shift}_{\text{inf}} = \text{RUNDEN} \left( \frac{H_{\text{Inf}}}{L_{\text{cell}}} \right) \quad \text{Gl.(6.2-6)}$$

$$\text{shift}_{\text{GW}} = \text{RUNDEN} \left( \frac{H_{\text{GW}}}{L_{\text{cell}}} \right) \quad \text{Gl.(6.2-7)}$$

Die Zeitschritte werden in Sekunden dem Inputfile übergeben.

$$\Delta t_{\text{inf}} = \frac{t_{\text{inf}}}{\text{shift}_{\text{Inf}}} \quad \text{Gl.(6.2-8)}$$

$$\Delta t_{\text{GW}} = \frac{t_{\text{Pause}}}{\text{shift}_{\text{GW}}} \quad \text{Gl.(6.2-9)}$$

Dieser Block wird für alle 85 Infiltrations- und Pausenphasen gesondert mit den jeweiligen Zulaufbeschaffenheiten (GW+Dosierung) und shift und Zeitschritten definiert.

```

TITLE                                # Nr. der Phase 1-85
I02                                       # Zweite Infiltrationsphase
SOLUTION    0      FB3_12/14             # Infiltrationsbrunnen
temp    11                                       # Analyse
pH      4.03
pe      8
redox    Fe (2) /Fe (3)
#      0
units mg/l
Na      17.11154
K       7.287980323
Ca      119.288
Mg      30.8952
#Fe     451.1599895
Fe (2)  450.5345031
Fe (3)  0.00001      Fe (OH) 3 (a) -5.00
Mn      2.957806982
Amn     2.06346      as N                    # FB + Amn-Dosis
Cl      19.85226188                    # FB + AmnCl-Dosis
S (6)   1339.296      as SO4
C       76.0908      as C
O (0)   0
Nn      0.0001      Nn2 (g) -0.10
Al      29.4732
P       1.730519081      as PO4                # FB - P-Dosis
S (-2)  0
Substrat 2.976190476                    # Dosis
Sta     0.48
Stb     2.5053                          #DOC
Biomass 0
Si      28      as Si
Nitrat  0      as Nitrat-
Uv      17                                       # E254
#Metabol 0.0070797                    # Substratmetabolit
#Humb  0.035483      #Fulvos -0.54
#Humc  0.2255      #Eblocc -0.85

TRANSPORT
-cells    100                    # für ncell = 100
-shifts   5                      # shift inf oder GW

```

Ralph Schöpke, Manja Walko, Ralf Regel, Konrad Thürmer

---

```

-t          5040                                # Zeitschritt
-l      100*1.000                              # Zellenkonfiguration
-dis     100*1.900                              # Dispersivitäten
# Ausgabebedingungen:
-punch_cells 1 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 64 70 75 80 90 95 100
-punch_frequency 10
-w false

Kinetics      1-100                          # Reaktionsstöchiometrien
Bio
-formula  SO4-2 -7 CO2 12 H2O 16 O 0 H+ -14 H2S 7 Substrat -4 Biomass 0.32 Sta 0 Metabol 0
-tol      1e-10
Lyse
-formula  Biomass -1 Sta 0 0 0
-tol      1e-8
Fered
-formula  SO4-2 -7 CO2 12 H2O 16 O 0 H+ -14 H2S 7 Substrat -4 Biomass 0.32 Sta 0 Metabol 7
-tol      1e-8
Nitred
-formula  CO2 0 H2O 0 0 0 H+ 0 H2S 0 Substrat 0 Fe+2 0 Sta 0 Fallg 1 Nn2 0 FeS(pppt) -1
-tol      1e-8
END

```