

0 4 Zeit [a] 8
3

Effektiver Beitrag separater Transportgrößen an der Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe im Grundwasser

Standort Monte Scherbelino bei Frankfurt am Main

Andreas Fach



**Effektiver Beitrag separater Transportgrößen an der Ausbreitung
deponiebürtiger Stoffe im Grundwasser**

Standort Monte Scherbelino bei Frankfurt am Main

von Diplom-Ingenieur

Andreas Fach

aus Hennigsdorf

von der Fakultät VI - Institut für Angewandte Geowissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Gerhard Franz
Gutachter: Prof. Dr. Uwe Tröger
Gutachter: PD Dr. habil. Traugott Scheytt
Gutachter: Prof. Dr. Thilo Hofmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11.09.2006

Berlin 2006

D 83

Abstract

The propagation of a landfill leachate plume was analysed based on gathering long-term groundwater quality monitoring data from a landfill site near Frankfurt am Main.

A plausible prognosis of the propagation of a landfill leachate plume is necessary in order to include natural attenuation as a part of a remediation strategy for the landfill and the affected aquifer. When performing risk assessment, the effects of retardation and degradation specific to respective substances have to be considered.

Previous reports on municipal landfills studied the emission of deposited materials, presented delineations of leachate plumes with a high spatial resolution and focused on numeric simulation of chemical degradation processes. So far there are only a few other long term monitoring data pools existing with a timescale spanning more than 20 years.

On the landfill site Monte Scherbelino 18,3 Mio m³ refuse, debris and industrial waste was deposited between 1925 and 1968. In 1995 a cut off trench was built to isolate the landfill body from the adjacent aquifer. Three dumps with a maximum height of 42 m were built up on a shallow aquifer of fluvial sediments. The landfill body generally overlies the saturated zone. The aquifer consists of heterogeneous sandy layers with silt and gravel, the thickness is about 12 m below the landfill body. The subsequent underlying aquiclude consists of oligocene marl.

Two ditches drain the aquifer downstream from the landfill and thus control the dynamic of the contaminated groundwater. For many decades a lake located close to the edge of the landfill body has acted as a sink for contaminant substances. The average linear groundwater velocities range between 1 m d⁻¹ in the northwestern area and 0,01 m d⁻¹ in the eastern area close to a watershed divide.

The groundwater monitoring data from Monte Scherbelino includes semiannual chemical analyses of main cations and anions, field parameter, heavy metals,

AOC and some xenobiotic organic compounds from 1968 to 1995. Some observation wells are still being monitored.

Sensitivity tests with numeric groundwater models revealed, that transient groundwater recharge and heterogeneity of hydraulic conductivity are fundamental aspects to consider even in a comparatively simple hydrogeologic situation.

In one conclusion of this study, contrary to former reports on this site assessing a stagnant or even retrograde plume, we found that the plume length and degradation zones had been expanding until the installation of the cut off trench in 1995.

The potential of the aquifer and groundwater to diminish substances emanated from the landfill had been exceeded in about the first 100 m down gradient from the landfill. We were able to delineate the current groundwater contamination by combining different approaches of analysing monitoring data. The following issues are the major results of the respective parts.

- Seasonal and long-term variation of groundwater recharge has an important influence on the composition of a groundwater sample taken from a monitoring well with only one screen length covering the whole depth of the aquifer. The concentrations measured in these samples show seemingly stagnant plume conditions, especially after the wet periods in 1981-1983 and 1987-1988. We proved this stagnation to be an effect of stronger dilution.

The total concentration of dissolved compounds in groundwater samples is generally lower in spring than in autumn. The ratio of TDS between spring and autumn samples diverges in relation to the distance from the landfill under the increasing influence of groundwater recharge.

- Multilevel groundwater samples were taken by the application of a modified pile hammer system and the

method of simultaneous pumping rates. Both methods showed a strong vertical concentration gradient. The important flux of contaminated groundwater was detected in the lowest part of the shallow aquifer with only 10 meters of depth.

The specific vertical concentration gradients form an anaerobic reducing environment in the vertical zone with the highest TDS in the first 100 m down gradient from the landfill. The composition of redox species in different depths of the multilevel sampling did not match with the composition of the full screen monitoring samples. These mixed samples did not reveal the real redox system of the aquifer layer with the important flux of contaminants.

Due to higher hydraulic conductivity the chemical degradation, biodegradation and sorption of contaminants emanating from the landfill is limited to process in the lower third of the aquifer.

- A dimension-independent approach was developed in order to evaluate time series from monitoring data beside the calibration of the numerical groundwater flow and transport model.

Evaluating the contributing factors of diminution of concentration, the fraction of advection and dispersion versus the fraction of retardation and transformation is important in the task of analysing and forecasting transient transport. By applying the so-called „break-trough stage analysis“ (BTSA), ratios were calculated from concentrations of both conservative (chloride) and reactive substances measured in monitoring wells one after another on the same flowpath. The propagation stage of a specific plume was assessed by these ratio-graphs.

The degradation capacity for organic substances measured by the COD ceased reducing the concentration on different flowpaths down gradient from the landfill.

- These findings were proved by hydrochemical batch-simulations with the program PHREEQC.

Potential redox-sensitive reactions analogical to anaerobic zones were performed for testing their plausibility. Iron species and sulfur species were shifted sequentially down gradient in the western area. This

process correlates with an extension of the transport length of substances forming the COD.

- Increased proton concentrations were detected in observation wells located up to 400 m away from the landfill in the period between 1970 -1980. This pH-decrease is supposed to be an indication for leachate from the early acidogenic phase of the landfill body. The temporarily low pH-values reveal the flowpath of the leachate following plume in advance.

- Substance transformation catalysed by microbial activity reduce the organic load of the contaminated aquifer and produce alteration in the hydrochemical environment. Secondary redox reactions diminish the oxidation capacity in their former unaffected zones of the aquifer. Redox processes related to sulfate reduction contribute to the dominant part of electron transfer decreasing the COD most notably. Nitrate, ammonia and secondarily iron species are the important associated redox reactants. The diminishing of sulfate in the western and northwestern area down stream to the landfill was linked to decreasing redox potential with values below -200 mV.

Those substances which contribute to the COD and are dominated by DOC components undergo fractionation processes during their transport on the flowpath. The composition of DOC substances will be dominated by humic substances with a higher molecular weight due to preferred degradation of other substances which transform more easily.

- The time dependent distribution of AOC substances revealed little influence from specific retardation and transformation processes.

- Temporarily increased concentrations of ammonia caused competitive processes of sorption and ion exchange. Particularly the ions calcium and potassium were displaced from their sedimentbound exchange sites.

- The heavy metals Ni and Cr were detected in significant concentrations near the edge of the landfill body but decreased to the background level within

the first 200 m down gradient. After the installation of the cut off trench the concentration level of Ni, Cu and Zn remained constant although the TDS showed strong declining. This observation is supposed to be the result of desorption from heavy metal pools accumulated during previous decades of emission.

The result of this study gives a starting point for the analysis and interpretation of groundwater monitoring data from comparable landfill leachate plumes and enlarge the instrument for a prognosis. The limitation of the capacity of reducing leachate-substances by sorption and degradation during transient long-term propagation of the leachate plume has to be regarded as a basic component of forecasting plume behaviour.

The study presented could be carried out within the research project “Model based analysis and prediction of natural attenuation in landfill leachate plumes – Monte Scherbelino”, assigned to the funding priority “Natural Attenuation: Retention and Degradation Processes to reduce Contamination in Groundwater and Soil” (KORA) supported from the german Federal Ministry of Education and Research (BMBF).

Kurzfassung

Die Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe im Grundwasser wurde anhand des langfristigen Monitorings zur Grundwasserqualität an der Hausmülldeponie Monte Scherbelino bei Frankfurt am Main untersucht.

Jede Entscheidung im Hinblick auf natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse als Teil einer Sanierungsstrategie für einen deponiebürtigen Grundwasserschaden setzt belastbare Prognosen zum Ausbreitungsverhalten des Schadensbereiches voraus. Die Auswirkung von Retardation und Transformation muss dabei stoffspezifisch in die Abschätzung der Gefährdung angrenzender Schutzgüter einbezogen werden.

Bisherige Studien zu Hausmülldeponien prüften das Emissionsverhalten des abgelagerten Materials, gaben räumlich hoch aufgelöste Zustandsbeschreibungen deponiebürtiger Grundwasserschäden und konzentrierten sich auf die Nachbildung hydrochemischer Abbauprozesse. Für die Untersuchung der langfristigen Entwicklung der Grundwasserschäden liegen dagegen bisher kaum adäquate Beobachtungsreihen vor.

Die Deponie Monte Scherbelino wurde seit etwa 1925 bis 1968 mit etwa 18,3 Mio m³ Haus-, Gewerbemüll, Trümmerschutt und untergeordnet Industriemüll beschickt. Im Jahre 1995 wurde der Deponiekörper mit einer Dichtwand hydraulisch isoliert. Die drei maximal 42 m hohen Halden wurden über einem flachen Grundwasserleiter aus pleistozänen fluviatilen Sedimenten errichtet. Die Ablagerungen reichen größtenteils nicht bis in das Grundwasser hinein. Unter den im Bereich der Deponie maximal etwa 12 m mächtigen Kiesen und Sanden lagert als durchgehende Basis und Grundwassernichtleiter oligozäner Mergel.

Der Hegwaldgraben, ein Drainagegraben im abstromig der Deponie angrenzenden Frankfurter Stadtwald, kontrolliert maßgeblich das Strömungsregime des mit Deponiesickerwasser befrachteten Grundwassers. Der Haldenweiher, eine Grundwasserblänke am abstromigen Rand der nördlichen Halde, entwickelte sich im Lauf der Jahrzehnte zu einer Schadstoffsénke.

Die Abstandsgeschwindigkeiten des Grundwassers liegen zwischen 1 m d⁻¹ im nordwestlichen, von Kieslagen dominierten Abstrom und 0,01 m d⁻¹ im Bereich der östlich der Deponie verlaufenden Grundwasserscheide.

Der Datensatz des Grundwassermonitorings vom Monte Scherbelino enthält hydrochemische Analysen von 1968 bis zum Dichtwandbau im Jahr 1995 und teilweise darüber hinaus. Das Parameterspektrum des Monitorings mit in der Regel halbjährlichen Probenahmeintervallen umfasst die Hauptanionen und -kationen, physiko-chemische Parameter, einige Schwermetalle und neben AOX vereinzelt gemessene xenobiotische organische Verbindungen.

Sensitivitätsstudien im Rahmen der numerischen Grundwassermodellierung zeigten, dass die Instationarität der Grundwasserneubildung sowie die Heterogenität der Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeit selbst bei einem Standort mit vergleichsweise einfachen hydrogeologischen Rahmenbedingungen bei einer Analyse von Konzentrationsganglinien unbedingt zu berücksichtigen sind.

Entgegen früheren Studien am Monte Scherbelino, die eine stagnierende, teilweise rückläufige Schadensentwicklung postulierten, kommt die vorliegende Arbeit zu dem Ergebnis, dass bis zu Dichtwandbau im Jahr 1995 insbesondere abstromig der jüngeren West- und Nordhalde der Schadensbereich weiterhin expandierte. Das natürliche Potential des Grundwasserleiters und der eingetragenen Stoffmatrix zur Begrenzung und Minderung des Schadensbereiches war deponienah überschritten. Dieser aktuelle Zustand des Grundwasserschadens konnte anhand kombinierter Ansätze zur Auswertung der Monitoringdaten charakterisiert werden. Als zentrale Ergebnisse der einzelnen Untersuchungseinheiten, die zu diesem Befund führten, werden nachfolgende Punkte angesehen.

- Die saisonale und mehrjährige Variation der Neubildung hat erheblichen Einfluss auf die Zusammen-

setzung der Probe aus voll verfilterten Messstellen im Einflussbereich der Deponie. Die in diesen Proben gemessenen Stoffkonzentrationen weisen insbesondere nach den Feuchtperioden der Jahre 1981-1983 und 1987-1988 eine scheinbare Stagnation der Ausbreitung des Grundwasserschadens auf, der lediglich auf einer stärkeren Verdünnung beruht. Der Gesamtlösungsinhalt der Frühjahrsbeprobung liegt generell unter dem der Herbstbeprobung, wobei unter dem Einfluss der Neubildung mit der Entfernung vom Deponierand das Verhältnis der Gesamtlösungsinhalte von Frühjahr und Herbst divergiert.

- Tiefenorientierte Grundwasser-Probenahmen mit den Verfahren der modifizierten Rammsonde und der simultanen Pumpratzen verdeutlichten, dass deponienah die maßgeblichen Stoffströme in den kiesigen Lagen im unteren Bereich des Grundwasserleiters abfließen. Die stoffspezifischen vertikalen Konzentrationsgradienten markieren bis etwa 100 m vom Deponierand ein reduzierendes, anaerobes Milieu im vertikalen Bereich der stärksten Gesamtbelastung. Stofftransformationen und Ionenaustauschprozesse laufen überwiegend in diesem Reaktionsraum, dem unteren Teil des Grundwasserleiters, ab. Dieser hydraulische Effekt fördert die Ausbreitung des Schadensbereiches. Mit der Gegenüberstellung tiefenorientiert gewonnener Proben mit Mischproben des Monitorings aus voll verfilterten Messstellen konnte gezeigt werden, dass die Mischproben nicht die wahren Speziesverteilungen der am stärksten belasteten Tiefenlage wiedergeben.

- Neben der Transportmodellierung mit dem numerischen Finite-Elemente-Grundwasserströmungs- und -transportmodell erfolgte die Auswertung der langjährigen Zeitreihen chemischer Analysen aus dem Grundwasser-Monitoring mit einer Methode, die gemessene Konzentrationen von konservativ und reaktiv transportierten Substanzen ins Verhältnis setzt. Bei dem am Standort vorliegenden instationären Ausbreitungszustand ist die Beurteilung der Anteile von Advektion und Dispersion gegenüber denen von Retardation und Abbau bei der Konzentrationsabminderung einzelner Stoffe ein zentrales Problem. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Instrument BTSA (breakthrough stage analysis) wurden an Messstellen,

die hintereinander auf einem Strompfad liegen, Konzentrationsganglinien von dem weitgehend inerten Ion Chlorid und jeweils einem nicht konservativem Stoff auf den anteiligen Einfluss von Advektion und Dispersion sowie der zusätzlichen Transportparameter Retardation und Stofftransformation untersucht. Anhand von Referenzgraphen konnte der Status der Ausbreitung eines retardierten oder abbaubaren Stoffes abgeschätzt werden. Damit stand zusätzlich zur numerischen Transportmodellierung ein Werkzeug zur Analyse und Prognose der Ausbreitung des deponiebürtigen Grundwasserschadens zur Verfügung. Auf unterschiedlichen abstromigen Strompfaden konnte für deponienah Bereiche bestimmt werden, dass die Abbauleistung für organische Substanzen, repräsentiert durch die Veränderung des chemischen Sauerstoffbedarfs, keinen signifikanten Beitrag zur Konzentrationsminderung bildet.

- Gestützt wurde diese Beobachtung durch hydrochemische Batch-Modellierungen mit dem Programm PHREEQC. Dabei wurden potentielle redoxsensitive Reaktionen auf deponienahen Abschnitten einzelner Strompfade nachgebildet und auf ihre Plausibilität geprüft. Die Sulfat- und Eisenverlagerung im westlichen Abstrom korrelierte mit der Vergrößerung der Transportweite von Verbindungen, die zum chemischen Sauerstoffbedarf beitragen.

- Die erhöhte Emission von Protonen während der sauren Deponiephase kann gegen Ende der 70er Jahre in bis zu 400 m entfernten Messstellen als markante pH-Absenkung detektiert werden. Diese temporären niedrigen pH-Werte können in einem frühen Stadium Fließwege deponiebürtiger Substanzen aufzeigen.

- Mikrobiell katalysierte Stofftransformationen bewirken neben einer Reduzierung der organischen Belastung im Bereich des Grundwasserschadens die Veränderung des hydrochemischen Milieus und veranlassen über sekundäre Redoxreaktionen die Reduktion von Elektronenakzeptoren im vordem unbeeinflussten Grundwasserleiter. Die Reduktion von Sulfat leistet deponienah den dominierenden Beitrag zum Abbau organischer Substanz, im Monitoring nachvollzogen als Veränderung des Summenparameters COD. Nitrat und Ammonium sowie untergeordnet Eisenspezies konnten als bedeutende Redoxpartner der

ablaufenden Stofftransformationen bestimmt werden. Im westlichen und nordwestlichen Abstrom korreliert die Zehrung des deponiebürtigen Sulfats Mitte der 80er Jahre mit einem unter -200 mV absinkenden Redoxpotential.

Die zum COD beitragenden Einzelsubstanzen, vorwiegend durch den DOC repräsentiert, unterliegen einer Fraktionierung auf dem abstromigen Fließweg. Die Zusammensetzung der DOC-Komponenten wird mit voranschreitender Transformation leichter abbaubarer Strukturen von huminstoffähnlichen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht bestimmt.

- Die Entwicklung der abstromigen Verteilung von AOX lässt lediglich einen geringen Einfluss spezifischer Retardation und Transformation erkennen.
- Im nördlichen Abstrom führte eine erhöhte Immission von Ammonium zu konkurrierenden Sorptionsprozessen. Dabei wurde insbesondere Calcium und Kalium von den sedimentgebundenen Austauschplätzen verdrängt.
- Die direkt am Deponierand noch signifikante Belastung mit Schwermetallen, insbesondere mit Ni und Cr, fällt innerhalb den ersten abstromigen 200 m auf die Hintergrundwerte ab. Nach dem Bau der Dichtwand blieben Ni, Cu und Zn auf stabilem Konzentrationsniveau, obwohl die Gesamtlösungsinhalte abnahmen. Als Ursache hierfür werden Desorptionsvorgänge angesehen.

Die in dieser Studie angewandten Untersuchungsmethoden bieten Ansatzpunkte für die Übertragung auf andere Standorte. Die Beschränkung der effektiv konzentrationsmindernden Auswirkungen von Transformations- und Sorptionsprozessen während der langfristigen instationären Ausbreitung deponiebürtiger Substanzen ist als wesentliche Komponente von Prognosemodellen zu behandeln.

Diese Arbeit konnte im Rahmen des Verbundprojekts „Modellgestützte Analyse und Bereitstellung eines numerischen Prognoseinstrumentariums der Selbstreinigungsprozesse deponiebürtiger Schadstoffe im Grundwasser – Monte Scherbelino“, BMBF-Förderkennzeichen 0330503, aus dem Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau

von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung durchgeführt werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand durch die Initiative und unter Begleitung von PD Dr. habil. Traugott Scheytt. Ihm danke ich für die Anregungen, die Kritik und die Zuversicht, mit denen er mich wohl bemessen versorgte.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Projektes am Fachgebiet Hydrogeologie, die kompetent und bereitwillig ihren Anteil zum Gelingen des Projektes beitrugen. Dank an Simone Seibert, Matthias Rennoch, Robert Braatz und Dirk Radny.

Die gute Zusammenarbeit mit dem Projektpartner BGS Umweltplanung in Darmstadt förderte das sichere Vorankommen dieser Arbeit. Ich danke namentlich Anette Spinola, Dr.-Ing. Heiko Gerdes, Marion Behr und Dr.-Ing. Markus Kämpf für die bereitgestellten Daten des Monitorings und der Grundwassermodellierung.

Für die hilfreichen Korrekturen am Manuskript danke ich Thies Willerbach, Guido Blöcher und Daniela Gerstner.

Mein ganz persönlicher und herzlicher Dank für die Unterstützung während der vergangenen Monate geht an meine Familie und Freunde.

Inhalt

Abstract	3
Kurzfassung	6
Danksagung	9
Abkürzungen	13
Formelzeichen	14
1 EINLEITUNG	15
1.1 Problemstellung und Zielsetzung	15
1.2 Stand der Forschung und wissenschaftliche Grundlagen.....	16
1.3 Untersuchungskonzept und Arbeitsansätze.....	17
2 GRUNDLAGEN & KENNTNISSTAND	18
2.1 Konservativer Stofftransport im Grundwasser.....	18
2.1.1 Advektion.....	18
2.1.2 Hydromechanische und hydrodynamische Dispersion.....	18
2.1.3 Dichtegradienten.....	19
2.2 Reaktive Einflussgrößen des Stofftransports bei einem DbGWS	20
2.2.1 Retardation, Sorption.....	20
2.2.2 Transformation von Stoffen.....	26
2.2.2.1 Fällung, Lösung, Verflüchtigung in wässriger Lösung	26
2.2.2.2 Protonenpufferung.....	26
2.2.2.3 Redox-Reaktionen.....	26
3 MATERIAL & METHODEN	40
3.1 Charakterisierung des Untersuchungsraumes	40
3.1.1 Geographische Einordnung und Geologie.....	40
3.1.2 Hydrogeologie.....	42
3.1.3 Historische Entwicklung der Deponie.....	45
3.2 Altdatenbestand des langjährigen Monitorings.....	46
3.2.1 Entwicklung und Parameterspektrum des Monitorings	46
3.2.2 Analysen anorganischer Stoffe.....	47
3.2.3 Analysen organischer Stoffe.....	47
3.3 Tiefenorientierte Beprobung des Grundwassers.....	49
3.3.1 Veranlassung und Umsetzung	49
3.3.2 Methode der simultanen Pumpraten	50
3.3.3 Modifizierte Rammsonde.....	51
3.3.4 Analysemethodik.....	52
3.4 Untersuchung des Hegwaldgrabens	52
3.4.1 Motivation und Umsetzung.....	52
3.4.2 Abflussmessungen im Hegwaldgraben.....	53
3.5 Ansätze zur Auswertung von Konzentrationsganglinien.....	53

3.5.1	Analyse von Zeitreihen chemischer Grundwasser-Analysen	53
3.5.2	Analyse assoziierter hydrochemischer Parameter	58
4	ERGEBNISSE & INTERPRETATION	59
4.1.	Räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der Stoffkonzentrationen im Grundwasser	59
4.1.1	Prozessspezifische Leitparameter	59
4.1.2	Die quasipermanente Quelle - Entwicklung der Stoffkonzentration vor Dichtwandbau	61
4.1.2.1	Charakteristik der Konzentrationsentwicklung	61
4.1.2.2	Drei Halden - Zwei Systeme	62
4.1.2.3	Numerische Simulation von Grundwasserströmung und konservativem Stofftransport	64
4.1.2.4	Simulation des reaktiven Stofftransportes mit Monitoringdaten	65
4.1.3	Vertikale Konzentrationsverteilung	66
4.1.3.1	Ergebnisse der tiefenorientierten Probennahme	66
4.1.3.2	Vergleich der Methode der simultanen Pumpraten mit modifizierter Rammsondierung	71
4.1.3.3	Vergleich tiefenorientierter Probennahme mit Mischproben des Monitorings	72
4.1.4	Systematische Variation einzelner Grundwasserparameter	75
4.1.4.1	Saisonale Variation	75
4.1.4.2	Langjährige Variation	77
4.2.	Oberflächengewässer	78
4.2.1	Hegwaldgraben	78
4.2.1.1	Abflussmessungen	78
4.2.1.2	Chemische Analysen des Oberflächenwassers	80
4.2.2	Haldenweiher - Chemische Analysen aus dem Altdatenbestand	81
4.3	Ergebnisse der BTSA	81
4.3.1	Konzentrationsentwicklung in Simulationen mit synthetischen Daten - Referenzgraphen	81
4.3.1.1	Modellbeschreibung	81
4.3.1.2	Sorption	81
4.3.1.3	Abbau	83
4.3.1.4	Kombination von Abbau und Sorption	84
4.3.2	Analyse der Monitoringdaten vom Standort Monte Scherbelino mit BTSA	85
4.3.3	Kennwerte für Ratios nach BTSA	90
4.4.	Stofftransformation und hydrochemisches Millieu	90
4.4.1	Entwicklung der Zonierung nach pH-Wert, Protonenpufferung	90
4.4.2	Entwicklung der Zonierung nach dem Redoxpotential	92
4.4.3	Entwicklung der pH-E _H -Cluster	92
4.4.4	Redoxpufferung und Redoxkapazität	93
4.4.5	Indikatoren des Redoxpotentials im vertikalen Grundwasserbereich der maßgeblichen Stoffströme, Redoxsequenzen	96
4.4.5.1	Verteilung und Entwicklung von Stickstoffspezies	96
4.4.5.2	Verteilung und Entwicklung von Sulfat	97
4.4.5.3	Verteilung und Entwicklung von Eisen	97
4.4.5.4	Bedeutung des Eisen- und	98
	Sulfatrückgangs im westlichen Abstrom	98
4.4.6	Verbreitung und Transformation organischer Substanzen	100
4.4.6.1	Chemischer Sauerstoffbedarf	100
4.4.6.2	Organische Einzelverbindungen	102
4.5	Retardation durch Ionenaustausch und Komplexierung	103

4.5.1	Retardation von Kationen und Schwermetallen	103
4.5.1.1	Kationen	103
4.5.1.2	Schwermetalle	105
4.5.2	Retardation von Anionen und organischen Substanzen	106
5	DISKUSSION	108
5.1.	BTSA - Schlussfolgerungen und Grenzen	108
5.2	Einfluss hydrochemischer Prozesse auf die Transportlänge einzelner Substanzen	111
5.2.1	Zusammensetzung und Reaktivität organischer Komponenten	111
5.2.2	Aussagefähigkeit der chemischen Analysemethode COD	114
5.2.3	Beteiligung von Eisenspezies an Redoxreaktionen	114
5.2.4	Beteiligung von Schwefelspezies an Redoxreaktionen	115
5.2.5	Beteiligung von Stickstoffspezies an Redoxreaktionen	116
5.2.6	Korrelation der Entwicklung von OXC/ RDC, COD und Redoxpotential	117
5.3	Einfluss von Sorption und Komplexbildung auf den Transport von Schwermetallen	117
5.4.	Plausibilität der numerischen Modellstudien	120
5.4.1	Numerisches Strömungsmodell und Monitoringdaten	120
5.4.2	PHREEQC - Gleichgewichtsberechnungen	121
5.4.3	BTSA - Referenzgraphen und Monitoringdaten	121
	LITERATUR	123
Anhang A	Abbildungsverzeichnis	130
Anhang B	Tabellenverzeichnis	134
Anhang C	Analysemethoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Wasserproben	135
Anhang D	Datensätze Probenahme Hegwaldgraben und Referenzmessstellen	137
Anhang E	Datensätze tiefenorientierte Grundwasser-Probenahme	139
Anhang F	Das numerische Transportmodell der Sensitivitätsuntersuchungen für die BTSA	148
Anhang G1	E_n- und pH-Cluster	150
Anhang G2	OXC/RDC-Bilanzierung	153
Anhang H	Modellbeschreibung CXTFIT	157
Anhang I	Lageplan erwähnter Grundwassermessstellen	160

Abkürzungen

AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene	MP	Mischprobe aus voll verfilterter Messstelle
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	Mst	Messstelle(n)
BOD ₅	biological oxygen demand, biologischer Sauerstoffbedarf (nach 5 Tagen Reaktionszeit)	MVA	Müllverbrennungs-Anlage
BTEX	Summarische Angabe der Konzentrationen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole	NA	Natural Attenuation, natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse
BTSA	breakthrough stage analysis, Ansatz zur Bestimmung vom Status einer Konzentrations-Durchgangskurve unter Einfluss von Rückhalt- und Abbau-Prozessen	NAPL	non aqueous phase liquids, nicht mit Wasser gemischte Flüssigphasen
CEC	cation exchange capacity, Kationenaustauschkapazität = KAK	NOM	natural organic matter, natürliche organische Substanz
COD	chemical oxygen demand, chemischer Sauerstoffbedarf = CSB nach DIN 38409 H 41	OXC	Oxidationskapazität [e ⁻ meq l ⁻¹]
DbGWS	deponiebürtiger Grundwasserschaden	PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
DOC	dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff	PBC	proton buffering capacity, Protonenpufferkapazität, pH-Wert-Puffer [meq l ⁻¹]
DOM	dissolved organic matter, gelöste organische Substanz	POM	solid phase organic matter, partikuläres organisches Material
GC	Gas-Chromatographie, Analysemethode zur vor allem qualitativen Bestimmung organischer Substanzen	RDC	reduction capacity, Reduktionskapazität [e ⁻ meq l ⁻¹]
GC-MS	Gas-Chromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie, letztere zur quantitativen Bestimmung	SOC	specific organic compounds, organische Einzelsubstanzen
GWMS	Grundwasser-Messstelle	SOM	sedimentary organic matter, sedimentgebundene organische Substanz
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe	SRR	secondary redox reactions, sekundäre Redoxreaktionen
HLfB	Hessisches Landesamt für Bodenforschung	TDS	total dissolved solids, Gesamtlösungsinhalt
HLfU	Hessische Landesanstalt für Umwelt	TEAP	terminal electron acceptor processes, Netto-Reduktionsprozesse
KORA	Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden; Förderschwerpunkt des BMBF	TOC	total organic carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
LEA	local equilibrium assumption, Annahme des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts	TOP	tiefenorientiert gewonnene Grundwasserprobe
MKW	Mineralöl-Kohlenwasserstoffe	uGOK	Tiefenangabe unter Geländeoberkante
		VFA	volatile fatty acids, flüchtige Fettsäuren /Karbonsäuren
		XOC	xenobiotic organic compounds, anthropogen eingetragene, nicht natürlich biotisch vorkommende organische Verbindungen

Formelzeichen

Es gelten, unabhängig von den hier aufgeführten, stets die jeweils im Text angegebenen Dimensionen.

θ	volumetrischer Wassergehalt
ρ_b	Trockendichte
α_L	Dispersivität, longitudinal [m]
ρ_L	Dichte einer aquatischen Lösung

a_A, b_B molare Aktivitäten der Komponenten A und B in gelöster Phase

Ak Abminderungskoeffizient

C Konzentration

C_{aq} gelöste Konzentration des Sorbenten

C_s sorbierte Konzentration des Sorbenten

D_L Dispersionskoeffizient, longitudinal [m² s⁻¹]

E_H Redoxpotential [mV]

F Faradaykonstante; 96485 [Coulomb mol⁻¹]

G_r freie Bildungsenergie einer chemischen Reaktion

I Konzentration des reaktiv transportierten Stoffes; BTSA

k Geschwindigkeitskonstante, Abbaurate [Zeit⁻¹]

$K_{A/B}$ Selektivitätskonstante bei Sorptionsprozessen

K_d Verteilungskoeffizient zwischen gelöster und sorbierter Phase

K_{di} Verteilungskoeffizient der Substanz I zwischen sorbierter und gelöster Phase

K_L Langmuir-Sorptionskoeffizient

n Anzahl beteiligter Elemente oder Elektronen

N_A, N_B Äquivalent-Anteile der sorbierten Komponenten A und B

r Ratio (Kennwert der BTSA)

R universale Gaskonstante, 8,314*10⁻³ [kJ mol⁻¹ K⁻¹]

R_i spezifischer Retardationskoeffizient der Substanz i

T Temperatur; absolut [K]

t Zeit, Zeitpunkt

v_a mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers, mittlere Geschwindigkeit des konservativen Stofftransportes

v_i mittlere Abstandsgeschwindigkeit des nicht konservativ transportierten Stoffes

Superskript-Index

0 Standardwert; freie Bildungsenergie, Redoxpotential

A Kennwert an Messstelle A, BTSA

B Kennwert an Messstelle B, BTSA

C Kennwert mit Bezug auf die Messstellen A und B, BTSA

Subskript-Index

$_b$ background, Hintergrundwert; Hintergrundkonzentration

$_i$ Substanz I; Retardation, BTSA

$_j$ Zeitpunkt J; BTSA

$_{red}$ Reduktionsmittel

$_{ox}$ Oxidationsmittel

$_{RDC\ äq}$ Äquivalentbetrag des COD-Beitrages zur RDC, entspricht meq l⁻¹ COD mit Valenz +4

$_{nc}$ non conservative, reaktiv transportierter Stoff

$_0$ Eingangswert von Parametern als f (Weg oder Zeit), z.B. Quellkonzentration C_0

Kapitel 1

EINLEITUNG

Emissionen von Hausmülldeponien sind über Jahrzehnte hinaus eine potentielle Gefährdung des Schutzgutes Grundwasser. Die in dieser Arbeit analysierten langjährigen Monitoringdaten der Hausmülldeponie Monte Scherbelino bei Frankfurt am Main geben einen Einblick in die Entwicklung eines deponiebürtigen Grundwasserschadens. Dieses Kapitel umfasst die Zielsetzung, das thematische Umfeld und die Arbeitsansätze der dargestellten Untersuchungen.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Nach dem Übergang deponiebürtiger Substanzen über das Sickerwasser in das Grundwasser bewirken physikalische und hydrochemische Prozesse während des Transports eine Veränderung der Frachten und Konzentrationen. Diese Prozesse wirken meist stoffspezifisch. Vor dem Hintergrund der Gefährdungsabschätzung eines deponiebürtigen Grundwasserschadens (DbGWS) und der Prognose zur zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Grundwasserqualität in seinem Einflussbereich sind die maßgeblichen, ohne zusätzlichen menschlichen Eingriff ablaufenden Prozesse zur Schadensminderung von besonderem Interesse. Jede Prognose dieser Art wird beantworten müssen, ob das Sanierungspotential natürlicher Prozesse einen effizienten Beitrag zur Schadensminderung beinhaltet und ob diese Prozesse somit zu Komponenten eines tragfähigen Sanierungskonzeptes werden können. Andernfalls entsteht mit der Quantifizierung dieser Prozesse ein wichtiges Argument für die Durchführung einer technischen Sanierung.

Als anerkannte Grundlage für diese Prognosen gelten bisher einerseits Laborversuche zur Quellemission, welche die Mineralisierung im Deponiekörper und den Stoffaustrag über das Sickerwasser untersuchen. Andere Versuche gehen der Frage nach, welche Rückhalt- und Abbauprozesse im Grundwasserleiter statt-

finden können, die zu einer Veränderung der Schadstoffkonzentration führen würden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse der laborativen Untersuchungen zu Rückhalt- und Abbauprozessen und ihren Umsatzraten in den Feldmaßstab ist nur eingeschränkt zulässig, da die betrachteten Prozesse nicht ohne weiteres skalierbar sind. Das führte wiederum dazu, dass ein Bedarf an Studien zur Skalierbarkeit solcher Labortests entstanden ist.

Mit alternativen Ansätzen zur singulären Prozessbetrachtung im Labormaßstab, die den Aussagen der kleinskaligen, prozessorientierten Versuche Angaben zum Auftreten und zur Effektivität der betrachteten Prozesse im Feldmaßstab gegenüberstellen kann, sollte der Fundus des langjährigen Grundwassermonitorings an der Hausmüll-Deponie Monte Scherbelino im Stadtwald von Frankfurt a.M. analysiert werden. Da bei einem DbGWS durch die komplexe Zusammensetzung der Kontamination Interaktionen und Konkurrenzreaktionen zwischen einzelnen Komponenten existieren, sollten die angewandten Methoden robust genug sein, um auch ohne technisch aufwändige und kostenintensive Installationen von neuen Messnetzen und experimentellen Versuchsreihen im Labor aussagekräftige Ergebnisse zum effektiven Einfluß von NA am Standort zu erreichen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des im Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter

Grundwässer und Böden (KORA)“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) angesiedelten FuE-Verbund-Vorhabens „Modellgestützte Analyse und Bereitstellung eines numerischen Prognoseinstrumentariums der Selbstreinigungsprozesse deponiebürtiger Schadstoffe im Grundwasser - Monte Scherbelino, BMBF-Förderkennzeichen 0330503, erstellt.

1.2 Stand der Forschung und wissenschaftliche Grundlagen

Untersuchungen zur Bewertung von DbGWS zielen aufgrund des großen Stoffspektrums in Altablagerungen meist auf einzelne Gruppen von Substanzen. Häufig untersuchte Gruppen sind organische Verbindungen mit spezifischem Gefährdungspotential (XOC), die zusammengefasste Gruppe der Metaboliten und Endprodukte des Abbaus organischer Verbindungen sowie anorganische Substanzen hoher oder kritischer Konzentration. Bei der Beurteilung der Gefährdung des Grundwassers durch eine Deponie ist es zielführend, die Systeme Deponiekörper-Sickerwasser und Grundwasserleiter-DbGWS separat zu beurteilen.

Das langfristige Emissionverhalten von Deponien kann mittlerweile bei Kenntnis der Zusammensetzung der Ablagerungen konzeptionell beschrieben werden (u.a. Spillmann 1986, Kjeldsen et al. 1998a und 1998b, Lechner et al. 2001, Döberl et al. 2002). Es lassen sich Phasen der Alterung und typische Zusammensetzungen von Sickerwässern prognostizieren.

Das Transportverhalten von deponiebürtigen Schadstoffen, Prozessbetrachtungen und die Entwicklung von Zonen verschiedener charakteristischer Milieubedingungen im Grundwasserleiter war Gegenstand vieler Studien seit den 70er Jahren des 20. Jh.. Forschungsprojekte resp. Untersuchungen zu diesem Thema wurden vor allem in der BRD, Dänemark, den Niederlanden, Österreich, den USA, Kanada und Großbritannien durchgeführt (u.a. Golwer et al. 1976, Nicholson et al. 1983, Kerndorff et al. 1985, Kretschmer 1989, Christensen et al. 1994, Heron 1994, Spill-

mann 1995, Sabbas et al. 1998, Cozzarelli et al. 2000). Auf Ergebnisse dieser Untersuchungen wird noch im einzelnen im Kapitel Grundlagen eingegangen. Die seit den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts effizient einsetzbare und stets verbesserte numerische Simulation von Transport- und Transformationsprozessen ermöglicht die Nachbildung und Quantifizierung der beschriebenen Systeme Deponiekörper und DbGWS. Aktuelle Ansätze und Ergebnisse zur reaktiven Modellierung des Stofftransports berücksichtigen Dichteströmung, metabolischen und cometabolischen Abbau unter Interaktion verschiedener Spezies sowie konkurrierende Sorptionsprozesse, jeweils mit immanenter Kinetik. Stellvertretend für aktuelle Projekte sollen die Arbeiten von Kjeldsen & Christensen (2001), van Breukelen (2003) und Schreiber et al. (2004) genannt werden. Kjeldsen & Christensen (2001) stellten mit „MOCLA“ ein relativ einfaches Modell für die Ausbreitung und das Abbauverhalten organischer Substanzen vor, in dem thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen verschiedener Phasen, Abbau-Halbwertszeiten und Eigenschaften des Grundwasserleiters berücksichtigt werden.

Um eine Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Parametern zu erreichen, sind von van Breukelen (2003) Parameter für mikrobiellen Abbau von gelöstem organischem Kohlenstoff, Reduzierung von Eisenoxiden, ein kinetischer Ansatz zum Lösungsgleichgewicht von Calciumverbindungen, Kationenaustausch, pH-Pufferung sowie Entgasung flüchtiger Spezies kalibriert worden.

Schreiber et al. (2004) fokussieren in ihrem mechanistischen Modell auf die Bilanzierung verschiedener Elektronenakzeptoren der Netto-Stoffumsätze TEAP (terminal electron acceptor processes).

Die Mehrheit der erwähnten Untersuchungen und Prognosen stützten sich allerdings auf Analysedaten aus Kampagnen von unter 5 Jahren Dauer oder wenigen, räumlich hochaufgelösten Stichtagsmessungen.

1.3 Untersuchungskonzept und Arbeitsansätze

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Untersuchungskonzept folgt der Fragestellung, wie sich aus den vorliegenden Zeitreihen der chemischen Grundwasseranalysen aus einzelnen Messstellen Abschätzungen für den effektiven Einfluss von Advektion, Dispersion, Verdünnung, Retardation und Abbau auf die einzelnen Konzentrationsentwicklungen im abstromigen Grundwasserleiter einer Deponie ableiten lassen.

In dieser Arbeit werden Transformationen der abgelagerten Stoffe im Deponiekörper sowie Prozesse auf dem Sickerwasserpfad und direkt unterhalb des Deponiekörpers nicht gesondert behandelt.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Prozessen im abstromigen Grundwasserleiter. Gegenstand der Untersuchungen ist vor allem der Altdatenbestand des langjährigen Monitorings an der Deponie Monte Scherbelino von 1968 bis 2005.

Im Fall einer Altlast mit DbGWS wie beim Monte Scherbelino besteht die Gefährdung der Schutzgüter in der Befrachtung des Grundwassers mit den typischen hohen Salzfrachten, erhöhten Gehalten an Schwermetallen und einer diffusen, teils spezifisch herausragenden Belastung mit organischen Schadstoffen (AOX, adsorbierbare organisch gebundene Halogene; PAK, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Mögliche NA-Prozesse für jede einzelne Substanz konkurrieren mit Abminderungsprozessen für andere Stoffe der chemischen Grundwassermatrix. Hierin liegt die Besonderheit von NA bei einer Deponie gegenüber anderen Altlasten – die Komplexität der Prozesse legt eine andere Herangehensweise zur Bewertung von NA nahe, als bei einer eher abgrenzbaren Bearbeitung eines Schadensfalles, wie z.B. einer Havarie in einem Tanklager mit der Konsequenz eines BTEX-Eintrags.

Grundsätzlich lässt sich jeglicher Einfluss reaktiver Transportgrößen bei Sorption oder Abbau aus Felddaten nur dann plausibel abschätzen, wenn die hydraulischen Randbedingungen und der konservative Stofftransport hinreichend erfasst und berücksichtigt werden. Die Maßgabe eines tragfähigen konzeptionellen Strömungsmodells und die Umsetzung dessen

in ein kalibriertes numerisches Transportmodell sind deshalb wichtiger Bestandteil der Projektarbeit gewesen. In diesem FuE-Vorhaben wurde das Grundwasser-Strömungsmodell durch den Projektpartner BGS Umweltplanung GmbH in Darmstadt realisiert.

Mit der durch das Strömungsmodell vorgegebenen Orientierung konnte die Auswertung der langjährigen Datenreihen der chemischen Analysen strukturiert angegangen werden. Prozessspezifische Leitparameter wurden aufgestellt. Parallel dazu wurde ein Instrument zur Quantifizierung des Anteils konservativen Transports an der Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe entwickelt. Mit diesem Instrument (BTSA, breakthrough stage analysis) konnten Beobachtungsreihen einzelner Messstellen gegebenenfalls auch zur Abschätzung des Status von NA-Prozessen herangezogen werden. Die Bilanzierung von am Standort relevanten Anteilen der Redoxkapazitäten gab weiteren Aufschluss über die zeitliche und räumliche Entwicklung von abbauspezifischen Parametern. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zur Überprüfung von Interpretationen der Konzentrationsentwicklung wurden mit PHREEQC (Parkhurst & Appelo 2005) angestellt.

Ergänzende tiefenorientierte Grundwasserprobennahmen in den Jahren 2004 und 2005 sollten Aufschluß über die vertikale Konzentrationsverteilung im Abstrom der Deponie geben. Das konzeptionelle Modell zur Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe am Standort wurde durch die tiefenorientierte Probennahme entscheidend verbessert. Anhand der Ergebnisse dieser Grundwasserbeprobung mit zwei unterschiedlichen Verfahren konnte der Reaktionsraum für stattfindende NA-Prozesse genauer abgegrenzt und die Aussagekraft der Mischproben aus voll verfilterten Grundwassermessstellen (GWMS) des Monitorings eingeordnet werden.

Kapitel 2

GRUNDLAGEN & KENNTNISSTAND

Die Ausbreitung von deponiebürtigen Stoffen im Grundwasserleiter unterliegt physikalischen und chemischen Prozessen, deren Einflüsse stoffspezifisch aufzuarbeiten sind. Gleichwohl kontrollieren grundlegende Gesetzmäßigkeiten des Stofftransports im Grundwasser und der aquatischen Chemie die räumliche Verteilung der deponiebürtigen Stoffe. Der Einfluss ausschließlich hydraulischer Prozesse, wie Advektion und Dispersion, wird hier unter dem Begriff des konservativen Stofftransports zusammengefasst. Die von denen des Grundwassers abweichenden transportspezifischen Eigenschaften von Stoffen, insbesondere durch den Einfluß von Sorption und Stofftransformation, führen zu überlagernd auftretenden Transportmechanismen. Letztere werden im Sinne eines modularen Konzepts der Transportmechanismen im Abschnitt zum reaktivem Stofftransport aufgeführt. Sorptionsprozesse werden hierbei als nichtkonservativer Transport und die entsprechenden Prozesse an Festkörper- resp. Partikeloberflächen als reaktiv betrachtet.

2.1 Konservativer Stofftransport im Grundwasser

2.1.1 Advektion

Ein konservativer Stoff mit den gleichen transportspezifischen Eigenschaften wie das strömende Medium Grundwasser wird advektiv transportiert. Gleichzeitig am gleichen Ort beginnende Bewegung von Stoff und Transportmedium führt zu identischen Durchgangskurven an einem diskreten Ort der Beobachtung.

2.1.2 Hydromechanische und hydrodynamische Dispersion

Diffusion durch Brownsche Molekularbewegung gleicht Konzentrationsunterschiede zwischen benachbarten Bereichen verhältnismäßig langsam aus. In sandigen Porengrundwasserleitern ist der Anteil des diffusiven Massenflusses auf die Konzentrationsverteilung zu vernachlässigen.

Hydromechanische Dispersion zieht die Front der

Stofffahne auseinander, verzögert das Auftreten der Eingangskonzentration am Ort der Beobachtung und vermindert im Fall einer unendlichen Quelle nicht, daß die nach endlicher Zeit erreichte Konzentration der Eingangskonzentration entspricht. Die Ursache für die Aufweitung einer Konzentrationsfront durch Dispersion liegt in der Inhomogenität des Geschwindigkeitsfeldes innerhalb des Porenkanals, unterschiedlichen Fließpfaden, der Tortuosität und makroskopisch betrachtet in unterschiedlichen Porengeometrien verschiedener Sedimenteinheiten. Die analytische Beschreibung der Dispersion als Anteil des Stofftransports geht zurück auf De Josselin de Jong (1958) und Scheidegger (1961). Die folgende Glg. 1 fasst den diffusiven und dispersiven Massenfluss für den Stofftransport mit dem hydrodynamischen Dispersionskoeffizient D_L zusammen.

$$D_L = \alpha_L v_a$$

Glg. 1

D_L : *longitudinaler Dispersionskoeffizient*
[m² s⁻¹]

α_L : *longitudinale Dispersivität [m]*
 v_a : *Abstandsgeschwindigkeit des Mediums [m s⁻¹]*

Dispersion tritt in allen Raumrichtungen auf, in denen auch die mikroskaligen Geschwindigkeitsvektoren des Mediums Grundwasser existieren, insofern hat die Dispersion eine longitudinale und eine transversale Komponente. Entsprechend der hydraulischen Eigenschaften des Grundwasserleiters liegt das Verhältnis zwischen transversaler Dispersion und longitudinaler Dispersion in Poren-Grundwasserleitern gewöhnlich zwischen 1E-01 und 1E-02.

Verschiedene Untersuchungen zur Dispersion im Labor- und Feldmaßstab wurden beschrieben u.a. in Barovic et al. (1978), Brusseau & Rao (1989), Ujfaludi & Maginecz (1989), Gelhar et al. (1992) und Vereecken et al. (2000). Christensen et al. (1994) fassen verschiedene Felduntersuchungen zusammen und stellen fest, dass die Schwankungen der Dispersivität vor allem mit unterschiedlich starken Inhomogenitäten der hydraulischen Leitfähigkeiten korrelieren. Wenn bei der Probennahme, auf deren Analysen die Bestimmung der Konzentrationsdurchgänge zur Ermittlung der Dispersion beruht, große Filterstrecken ab einem Meter bepumpt werden, werden größere Werte für die Dispersion (Makrodispersivität) berechnet, als sie real auf dem Transportweg vorherrschen (Appelo & Postma 1996).

2.1.3 Dichtegradienten

Durch unterschiedliche Dichten sich überlagernder Grundwasserschichten entsteht eine gravitative Potentialdifferenz, die zusätzlich zum Potential der geodätischen Höhe und des ausschließlich daraus berechneten hydrostatischen Drucks Einfluss auf die Bewegung des Grundwassers ausübt. Die freie, auf Dichtekontrasten beruhende Konvektion wird somit dem Transportterm der Bewegung durch geodätische Gradienten hinzugefügt.

Obwohl die Dichte einer wässrigen Lösung eine Funktion der Temperatur ist, kann diese Abhängigkeit in dem betrachteten System des DbGWS am Monte

Scherbelino vernachlässigt werden. Es soll hier lediglich auf Dichteströmung bei mischbaren wässrigen Lösungen eingegangen werden. Nicht aquatische Phasen (NAPL, non aqueous phase liquid) sind in der gesamten Zusammensetzung von Deponiesickerwasser unbedeutend.

Schincariol & Schwartz (1990) stellten in Laboruntersuchungen bereits bei Dichtegradienten von 0,0008 g cm⁻³, erzeugt durch 1000 mg l⁻¹_{H₂O} NaCl, gravitativ begründete Instabilitäten unter naturnahen Grundwasser-Fließbedingungen fest. Bei einer Konzentration von 10.000 mg l⁻¹_{H₂O} NaCl als Dichtekontrast wurde die Dichteströmung noch dominanter und es erfolgte eine instabile Ausbreitung der dichteren Wasserphase in Form von Absenkungserscheinungen und „Fingering“-Effekten.

Oostrom et al. (1992) untersuchten mit Experimenten in Fließcontainern, ob nondimensionale Kennziffern den Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit, Porenraum und Dichtegradienten sinnvoll beschreiben und Mischungseffekte in natürlichen Szenarien voraussagen können. Für spezifische Sedimenteigenschaften ist demnach die Ausbildung instabiler Dichteströmung abhängig von der horizontalen Fließgeschwindigkeit, dem Volumenstrom der dichteren Lösung und dem Dichtegradienten zwischen den Medien. Bereits bei einem Volumenstrom von 0,15 m d⁻¹ und Dichtekontrast von 0,2 % bildeten sich Instabilitäten am unteren Rand der dichteren Phase (Containersediment: K_{sat} : 36 m d⁻¹, d_{50} : 0,5 mm, n : 0,35).

Koch & Starke (2001) kombinierten Experimente in einem Fließcontainer mit der numerischen Simulation dieser Experimente mit dem „SUTRA“-Code. Sie stellten, ähnlich wie auch bereits erwähnte Studien, ein stärkeres Absinken der dichteren Phase bei Verlingerung des eintretenden Gesamt-Volumenstromes fest. Gleichzeitig wurde bei stationären Bedingungen und abnehmender Eintrittsgeschwindigkeit eine zunehmende laterale Dispersivität beobachtet.

Eine in Christensen et al. (1994) veröffentlichte Korrelation zwischen Dichte des Sickerwassers und elektrischer Leitfähigkeit (Glg. 2) geht davon aus, daß insbesondere die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragenden Salze den Dichtekontrast bewirken.

$$\rho_L [g\ cm^{-3}] = 6.87E-06\ Lf [mS\ m^{-1}] + 0.9982 [g\ cm^{-3}]$$

Glg. 2

ρ_L : Dichte Sickerwasser
 Lf : spezifische elektrische Leitfähigkeit Sickerwasser

Dieser empirische formelle Zusammenhang setzt sich aus 13 untersuchten Sickerwässern zusammen; der Korrelationskoeffizient liegt bei $r^2=0,98$. Sickerwässer mit einem Gesamtlösungsinhalt (TDS) von 20000 mg l⁻¹ weisen mehr als 1% Dichtekontrast gegenüber natürlichem Grundwasser auf (TDS als NaCl bei 1.014 g cm⁻³ und 10°C). In der gleichen Veröffentlichung werden Beobachtungen von Dichteströmungen an Deponien in Borden/Kanada sowie Babylon/USA und Isip/USA erwähnt.

2.2 Reaktive Einflussgrößen des Stofftransports bei einem DbGWS

2.2.1 Retardation, Sorption

Adsorption beschreibt die Anlagerung der Sorbate - Atome, Moleküle oder Ionen - an Partikeloberflächen der Sorbenten - Gestein resp. Sediment, Moleküle, Kolloide oder Bakterien. Absorption ist darüber hinaus die Einlagerung der Substanzen in tiefere Schichten der Feststoffe und Partikel. Stumm & Morgan (1996) differenzieren Adsorptionsprozesse im Wasser in Oberflächen-Komplexierung (Oberflächen-Hydrolyse, koordinative Bindung mit Metallen und Liganden), elektrische Interaktionen, Absorption hydrophober Substanzen, Tensidadsorption sowie Adsorption von Polymeren und Polyelektrolyten (Huminstoffe, Proteine).

Die Stärke der Sorption wird generell kontrolliert durch die Sedimenteigenschaften (Korngrößenverteilung, Mineralbestand, Anteil organischer Bestandteile - insbesondere für lipophile organische Komponenten) und die spezifische Affinität des Sorbates zu diesem Sorbenten. Da Tonminerale eine allgemein negative Oberflächenladung aufweisen, ist die Affi-

nität von Kationen zur Sorption hier besonders stark ausgeprägt. Organische Substanzen, Hydroxide und Oxide können variable Oberflächenladungen besitzen. Insbesondere die Sorptions- resp. Austauschkapazitäten für Kationen sind stark abhängig von der Protonenkonzentration.

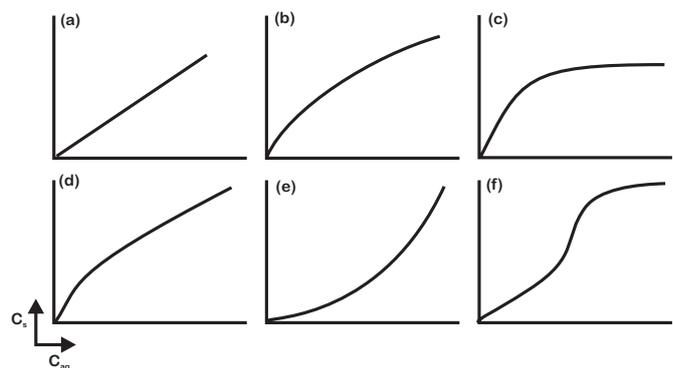
Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens hydrophober, lipophiler organischer Substanzen am Sediment kann indirekt über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient des Stoffes und den Anteil organischer Substanz im Sediment erfolgen.

Ein linearer Zusammenhang zwischen adsorbierter Konzentration C_s und Konzentration C_{aq} eines Stoffes im Wasser kann quantitativ über den Verteilungskoeffizienten zwischen sorbierter und gelöster Phase K_d in der Henry-Gleichung (lineare Adsorptionsgleichung, Glg. 3) beschrieben werden (Stumm & Morgan 1996):

$$\frac{C_s}{C_{aq}} = K_d \quad \text{Glg. 3}$$

Sorptionsisothermen, wie sie von Freundlich oder Langmuir aufgestellt wurden, verdeutlichen bereits die Nonlinearität der Konzentrationsverteilung bei unterschiedlichen Stoffkonzentrationen (Abb. 1).

Der Ansatz von Langmuir (Glg. 4) mit limitierter Sorptionskapazität berechnet C_s wie folgt (Fetter 2001):



▲ **Abb. 1:** Verteilungs-Isothermen verschiedener Bindungsarten, (a) lineare Sorption, (b) und (c) nonlineare Sorption mit limitierter Kapazität des Sorbenten, (b) und (d) mögliche Überlagerung von Bindungen verschiedener Sorbenten bei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen, (e) und (f) Anlagerung des Sorbates modifiziert Oberflächenladung und verstärkt Anlagerung; (nach Schwarzenbach et al. 2003)

$$C_s = \frac{K_L C_{s \max} C_{aq}}{1 + K_L C_{aq}} \quad \text{Glg. 4}$$

K_L : Langmuir-Sorptionskoeffizient, Verteilungskoeffizient zwischen Phasen Feststoff und Wasser

C_s : sorbierte Konzentration, Sorbent

C_{aq} : Konzentration im wässrigen Phase

$C_{s \max}$: maximal sorbierbare Konzentration am Sorbat

Bei der Beschreibung von Sorption an einem Feststoff kann die Abwesenheit eines physikalischen oder chemischen Gleichgewichtes berücksichtigt werden. Das Modell des physikalischen Ungleichgewichts beschreibt einen mobilen (im effektiv strömenden Grundwasser) und einen immobilen Anteil (Intrapartikel- und Haftwasser) des Fluids und die Austauschrate zwischen diesen Phasen (two-region-model). Das chemische Ungleichgewicht wird hervorgerufen durch gehemmte Sorption an einem Teil der Sorptionsplätze resp. mehrstufige Bindungsformen in verschiedenen Schichten der Feststoffkörperoberfläche als Kombination aus einem Gleichgewichts-Sorptionsprozess und einem kinetisch kontrollierten Sorptionsprozess (two-site-model, multi-site-model). Dieser chemische Ungleichgewichtsansatz berücksichtigt auch die Hysterese, die sich bei Desorption von gebundenen Substanzen in die Lösung ergibt. Van Genuchten & Wagenet (1989) entwickelten für beide Ungleichgewichtsfälle entsprechende Modellansätze (two-region/two-site nonequilibrium model).

Weitere Ansätze zur konzeptionellen und analytischen Beschreibung der Sorptionsprozesse berücksichtigen Verschiebungen des Gleichgewichts bei der Desorption (Hysterese; irreversible Entwicklungen von Polymerisation und Solid Solution), chemisches Ungleichgewicht aufgrund der Kinetik von Sorptionsprozessen, die begrenzte Kapazität von Anlagerungsplätzen sowie den Aufbau des Sorptions-Interfaces an den Oberflächen (Gouy-Chapmann diffuse double-layer model (Appelo & Postma 1996), Sternschicht-Modell (Scheffer et al. 2002).

Die Belegung der Sorptionsplätze kontrolliert die elektrostatischen Eigenschaften der Oberflächen von Sedimenten, suspendierten Partikeln und Kolloiden.

Die unterschiedlichen ionenspezifischen Affinitäten bei heterovalentem Ionenaustausch konkurrierender Ionen wurden von Vanselow (1932), Gaines & Thomas (1953) oder Gapon (1933) mit diversen Ansätzen beschrieben. Die Gaines-Thomas-Gleichung (Glg. 5) für heterovalenten Ionenaustausch entwickelt dazu die Selektivitäts-Konstante $K_{A/B}$ wie folgt (Bolt 1967):

$$K_{A/B} = (a_A / N_A)^b (N_B / a_B)^a \quad \text{Glg. 5}$$

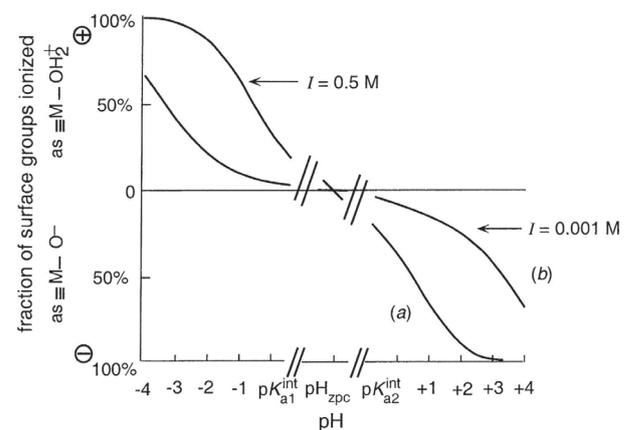
$N_A; N_B$: Äquivalent-Anteile der Komponenten A und B in fester Phase

$a_A; a_B$: molare Aktivitäten der Komponenten A und B in gelöster Phase

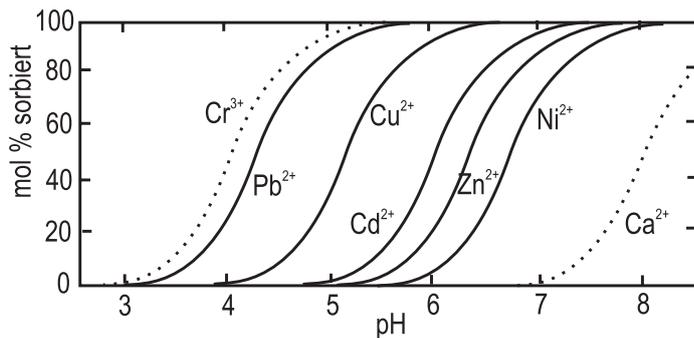
$()^a, ()^b$: stöchiometrische Anzahl der reagierenden Ionen oder Moleküle

Die Selektivitätskonstante ist von Ionenstärke und pH-Wert abhängig; experimentell bestimmte Zahlenwerte sind nicht ohne weiteres auf andere Szenarien (Konzentration, Sediment, Kationenaustauschkapazität (CEC, cation exchange capacity), Ionenstärke, chemische Grundwasser-Matrix) übertragbar.

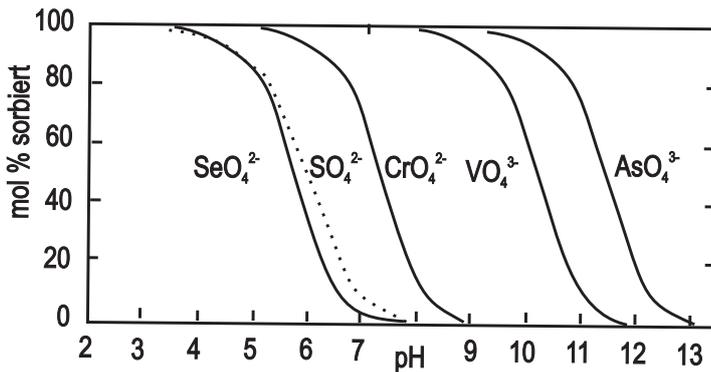
Der pH-Wert spielt eine zweifache Rolle bei der Verteilung der organischen Schadstoffe, die saure Gruppen (Carbonsäuren, Phenole) oder basische



▲ **Abb. 2:** Abhängigkeit der Art und Quantität der Bindungsplätze auf der monovalenten Oberfläche eines festen Metalloxids. Ober- und unterhalb des Bereiches der neutralen Ladung (zpc) entstehen durch (De-)Protonisierung negative resp. positive Oberflächenladungen des Sorbenten. Eine erhöhte Ionenstärke verstärkt die Protonisierung. (Schwarzenbach et al. 2003)



◀ **Abb. 3:** pH-Abhängigkeit der Oberflächen-Komplexierung von Metall-Ionen durch Liganden gelöster und fester Komponenten, TOT Fe=1E-03 M, 2E-04 mol reaktive Austauschplätze je Liter, Metall-Konzentrationen 5E-07 M (nach Daten von Dzombak & Morel (1990) aus Stumm & Morgan (1996))



◀ **Abb. 4:** pH-Abhängigkeit der Oberflächen-Komplexierung schwach konzentrierter (5E-07 M) Anionen (Liganden) durch Eisenhydroxid TOT Fe = 1E-03 M (nach Daten von Dzombak & Morel (1990) aus Stumm & Morgan (1996))

Gruppen enthalten (-NH₂). Zum einen kontrolliert die Konzentration von Wasserstoffprotonen den Anteil dissoziiert vorliegender Substanz. Darüber hinaus ist die Oberflächenladung des Sorbenten ebenfalls eine Funktion des pH-Wertes.

Für das unterschiedliche Bindungsverhalten von An- und Kationen spielt diese pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung des Sorbenten eine entscheidende Rolle. Während bei pH-Werten unterhalb der neutralen Oberflächenladung des Sorbenten (point of zero net proton charge, zpc) die Anionenbindung favorisiert wird, besteht bei pH-Werten oberhalb des zpc die Affinität zur Anlagerung von Kationen (Abb. 2). Dissoziierte organische Substanzen verhalten sich in Bezug auf die Sorption ähnlich den anorganischen Ionen resp. Säureresten (Lewandowski et al. 1997). Die Bindung organischer Substanzen, welche im Wasser unter natürlichen Bedingungen nicht oder nur sehr gering in dissoziierter Form vorliegen, ist dagegen relativ unabhängig vom pH-Wert.

Die Stärke der Sorption von Metall-Ionen als Funktion des pH-Wertes zeigt Abb. 3, die einiger Anionen Abb. 4. Deutlich zu erkennen ist die Änderung von 0 bis 100 % sorbierbarer Metall-Ionen innerhalb eines relativ kleinen pH-Intervalles von etwa 2 Einheiten. Die Komplexierung von Kationen an funktionelle

Gruppen des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC, dissolved organic carbon), dissoziierte Carboxylgruppen der Huminstoffe (-COOH + H⁺), phenolische (OH), enolische und alkoholische Gruppen (Scheffer et al. 2002) mit unterschiedlicher Säurestärke ist eine Form der Anlagerung, bei der das Sorbat nicht vollständig immobilisiert wird. Es unterliegt nunmehr den Transporteigenschaften der organischen Substanzen. Kolloidaler Transport spielt insbesondere für die Gruppe der PAK eine signifikante Rolle (Totsche & Kögel-Knabner 2004).

Die eher unspezifische Bindung von im Grundwasserleiter vorliegenden Anionen an Feststoff- bzw. Partikeloberflächen, z.B. protonierte Aluminium- oder Eisenhydroxide, ist gegenüber Sorptionskapazitäten für positiv geladene gelöste Komponenten von geringerer Bedeutung. Die Belegung negativer Feststoffoberflächen mit Kationen und die Ausbildung und Verdichtung einer charakteristischen Stern-Doppel-Grenzschicht kann allerdings die Anlagerung negativ geladener Komponenten ermöglichen (Huppert 1999).

Organische Stoffe können aufgrund ihres anionischen Charakters an Feststoffoberflächen von Oxiden gebunden werden. Sorption spielt dennoch als signifikante effektiv konzentrationsmindernde Prozessgröße für gelöste organische Substanz DOC bei DbGWS

Tab. 1: Überblick relevanter Sorptionsprozesse

		Sorbat	Sorbent	Prozess, Anmerkung	Quelle
Elektrostatische Interaktion		Ionen	Anorganische Ionentauscher	<p>Permanente Ladung negativ, fast nur bei Schichtsilikaten; Ersatz höherwertiger Kationen durch niedrigerwertige im Kristallgitter, variable Ladung sowohl negativ als auch positiv, abhängig von pH-Wert und Ionenstärke, Dissoziation funktioneller Gruppen</p> <p>pH steigt > Protonabgabe > negative Ladung > Kationensorption pH fällt > Protonaufnahme > positive Ladung > Anionensorption: Ionenstärke steigt > Anionen/Kationensorption steigt</p> <p>Unspezifische Sorption: Ion hydratisiert und rein elektrostatisch gebunden Spezifische Sorption: Ligandenaustausch, kovalenter Charakter, relativ hohe Stabilität</p>	Scheffer et al. (2002)
		Kationen	Kationentauscher	<p>Eintauschstärke der Ionen</p> <p>- nimmt mit steigender Wertigkeit zu (Na < Mg < Al < Th) - nimmt bei gleicher Wertigkeit mit steigendem Radius zu (Li < Na < K < Rb < Cs)</p>	Scheffer et al. (2002)
		Kationen	Kationentauscher	Selektivitätskoeffizienten sind konstant und aktivitätsabhängig	Scheffer et al. (2002)
		Kationen	Huminstoffe	Die Anzahl funktioneller Gruppen (COOH) hängt von dem Kation ab, mit dem sie gemessen wird (z.B. Mg < Ba). Bei möglichen Komplexbildnern, z.B. Cu, ist sie größer.	Scheffer et al. (2002)
		Anionen	Eisen- oder Aluminiumoxide; Carbonate	Die Stärke der Sorption nimmt von PO ₄ > F > SO ₄ > HCO ₃ > Cl ab. Diese Abfolge kann durch Anwesenheit von Komplexbildnern und Kationen beeinflusst werden.	Appelo & Postma (1996)
		Anionen	Eisenoxide, Allophane	Sulfat sorbiert fester als Nitrat.	Scheffer et al. (2002)
		Metalle	Eisenoxide	Ionenspezifisch existieren Fenster im pH-Wert, in denen die Sorption bei einer pH-Wert-Steigerung um 1-2 Einheiten von 0 auf beinahe 100% zunimmt.	Stumm & Morgan (1996)
		Metalle	Polare Sorbenten	Verminderung der Adsorptionsfähigkeit von Metallen bei hohen Sulfatgehalten.	Benjamin & Leckie (1982)
		Schwermetalle	Carbonate	Eher Einbau in Kristallgitter als Adsorption.	Bourg (1988)
	Einzelionen	Na, Ca, Al	Polare Sorbenten	Anlagerung von Na bevorzugt in diffuser Schicht (vollhydratisiert). Ca und Al (generell höherwertige Kationen) finden sich eher in Sternschicht auf (vermutlich teilhydratisiert).	Scheffer et al. (2002)
		Zn, Cd, Pb, As	Eisen-/ Manganoxide/-hydroxide	Trotz deutlich niedrigen pH-Werten (bis pH=3,5) wird die Möglichkeit von Adsorptionsvorgängen vermutet.	Achten & Altenbockum (2003)
		Cu, Pb, Zn, Cd	Polare Sorbenten	Eine Erniedrigung des pH-Wertes von pH 7 auf pH 4 verursacht eine Erhöhung der Löslichkeit um mehrere Zehnerpotenzen.	Sabbas et al. (1998)

Fortsetzung **Tab. 1:** Überblick relevanter Sorptionsprozesse

	Sorbat	Sorbent	Prozess, Anmerkung	Quelle
elektrostat. Interaktion	Einzelionen Cd, Pb, Zn	Calciumsilikahydrat /Goethit/Ton	Cd: elektrische Interaktion auch unter basischen Bedingungen	Kerstensen et al. (1995)
			Pb: In schwach alkalischem Milieu kann Adsorption, besonders an Goethit, zu Konzentrationen unter PbO-Sättigung führen.	
		Zn: In alkalischem Milieu führt die Zn-Adsorption bis unterhalb der CdO-Sättigungsgrenze.		
	Polare Substanzen	natürliches organisches Material (NOM)	Bei natürlichen pH-Werten dient NOM meist als Kationentauscher. Die negative Ladung wird vorwiegend durch Carbonsäuregruppen verursacht.	Schwarzenbach et al. (2003)
Komplexbildung	Metallkomplexe	amorphes Siliciumdioxid	Unter Anwesenheit von 2,2 Bipyridyl und Ethylendiamin wurde ein schwermetallähnliches Adsorptionsverhalten von Cu-Komplexen beobachtet.	Bourg (1988)
	Cd, Ni, Zn	DOC	Komplexbildung ist pH-abhängig	Christensen & Christensen (2000)
	Cu	DOC	Komplexbildung vermutet.	Johnson et al. (1996a)
	Cd, Cu, Ni	Komplexbildner	Cd: Komplexbildung bei hohen Cl-Konzentrationen Cu, Ni: Sensibilität in Bezug auf Organische Komplexbildung	Van der Sloot et al. (1997)
Hydrophobe Sorption	unpolare/schwach polare Substanzen	anorganische Inhaltsstoffe	untergeordneter Sorptionsprozess, 1) linearer sowie nicht linearer Zusammenhang, Ursache noch ungeklärt, jedoch nicht elektrostatisch 2) Elektronen-Donoren/-Akzeptoren-Interaktion; kann Wassermoleküle verdrängen	Schwarzenbach et al. (2003)
	unpolare/schwach polare Stoffe	dissolved organic matter (DOM)	DOM-Gehalte vergrößern die scheinbare Löslichkeit der organischen Substanzen. Die Henrykonstante wird vermindert und der mikrobiologische Abbau kann vermindert werden.	Schwarzenbach et al. (2003)
	unpolare/schwach polare Stoffe	solid phase organic matter (partikulär, POM)	Einfluss von pH-Wert und Ionenstärke auf die Sorptionseigenschaften der organischen Phase ist vernachlässigbar. Sehr hohe Salzkonzentrationen haben jedoch Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten der gelösten organischen Substanz.	Schwarzenbach et al. (2003)
	unpolare/schwach polare Stoffe	POM	Zunahme des Sorptionskoeffizienten etwa um Faktor 2 bei einer Temperaturabnahme um 10°C. Es wird angenommen, daß die Nichtlinearität mit Temperaturabnahme zunimmt.	Schwarzenbach et al. (2003)

eine untergeordnete Rolle (Christensen et al. 1994). Potentiell sorbierbare deponiebürtige Komponenten sind in Tab. 1 dargestellt. Eine vertiefende Beschreibung findet sich in den jeweils angegebenen Quellen. Die Abhängigkeit der Kationenaustausch-Kapazität (CEC, cation exchange capacity) eines Sedimentes

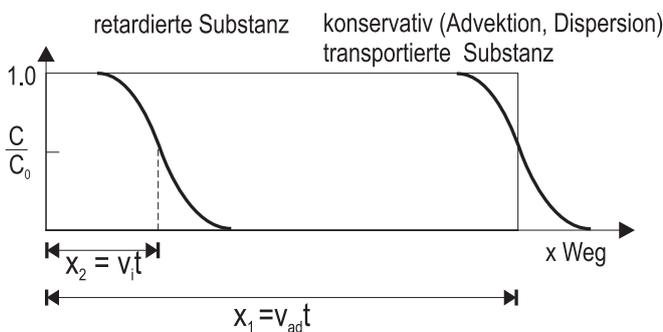
vom Anteil organischer Substanz und vom Tonanteil beschreibt der empirische Zusammenhang in Glg. 6 (Appelo & Postma, 1996).

$$CEC[meq\ 100g^{-1}] = 0.7(\%Ton) + 3.5(\%C_{org}) \quad \text{Glg. 6}$$

Retardation als Transportparameter

Retardation als Phänomen, welches auf Sorptionsvorgängen basiert, verzögert bei limitierter Sorptionskapazität des Sorbats den Anstieg der am Beobachtungspunkt gemessenen Durchgangskurve, verhindert jedoch im Idealfall nicht ein finales Erreichen der Eingangskonzentration. Im Bezug auf den Massenfluss eines Stoffes mit der Grundwasserströmung bewirkt die Sorption an immobile Feststoffoberflächen (Adsorption, Absorption, Ionenaustausch) eine Verlagerung von mobilen Komponenten aus dem Transportmedium an oder in Feststoffoberflächen des Grundwasserleiters. Damit erfolgt eine zumindest temporäre Immobilisierung.

Die effektive Verzögerung der Ausbreitung einer Stoffkonzentration I gegenüber dem Transportmedium kann mit dem Retardationsfaktor R_i beschrieben werden. Gewöhnlich wird bei der Auswertung von Säulen- oder Technikumsversuchen das Verhältnis zwischen der mittleren Transportgeschwindigkeit des strömenden Mediums resp. des idealen Tracers v_{ad} und der retardierten Substanz v_i als Kriterium der Retardation gewertet (Freeze & Cherry 1979, Käss 1992, Domenico & Schwartz 1998). Für die Bestimmung der mittleren Transportgeschwindigkeit werden die Zeitpunkte t_{med} bei 50 %- Massendurchgang (mediane Abstandsgeschwindigkeit), t_{max} bei maximaler Konzentration (dominante Abstandsgeschwindigkeit) und t_a als durchschnittliche Abstandsgeschwindigkeit berechnet (Käss 1992).



▲ **Abb. 5:** Unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten durch Einfluss von Retardation in zwei Entfernungen mit jeweils $0,5 C/C_0$ (nach Domenico & Schwartz 1998)

Die Verringerung der Transportgeschwindigkeit durch Retardation kann durch folgende Beziehung (Glg. 7 und Abb. 5) ausgedrückt werden:

$$v_i = \frac{v_{ad}}{R_i} \quad \text{Glg. 7}$$

- v_i : Transportgeschwindigkeit des retardierten Stoffes i
 v_{ad} : konservative Transportgeschwindigkeit unter Advektion und Dispersion
 R_i : spezifischer Retardationskoeffizient für den Stoff i

Bei der Auswertung von Durchgangskurven im Feldmaßstab, insbesondere bei einem DbGWS der Dimension und den hydraulischen Randbedingungen des Standortes Monte Scherbelino, erreichen die nach einigen 10er Metern gemessenen Konzentrationen schon bei konservativem Transport nicht die Marke $0,5 C/C_0$; Glg. 7 kann dann nicht ohne Einschränkungen genutzt werden.

Die Retardation R_i kann weiterhin mit Glg. 8 auf die stoffspezifischen Verteilungskoeffizienten K_{di} bezogen werden.

$$R_i = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_{di} \quad \text{Glg. 8}$$

- ρ_b : Trockendichte des Sedimentkörpers
 θ : volumetrischer Wassergehalt im Sedimentkörper
 K_{di} : Verteilungskoeffizient der Substanz I zwischen sorbierter und gelöster Phase

Das Verhältnis von Trockendichte zu Wassergehalt variiert gewöhnlich zwischen 4 und 10; für sandige Porengrundwasserleiter kann die Glg. 8 vereinfacht werden zu

$$R_i = 1 + 5 K_{di} \quad \text{Glg. 9}$$

2.2.2 Transformation von Stoffen

2.2.2.1 Fällung, Lösung, Verflüchtigung in wässriger Lösung

Die bei einem DbGWS im abstromigen Bereich vorliegenden Substanzen sind bereits durch Lösung und Transport durch das Sickerwasser mobilisiert worden. Auf das Auslaugungsverhalten der einzelnen abgelagerten Materialien wird hier nicht weiter eingegangen. Es wird stellvertretend für eine Vielzahl von Untersuchungen auf die DFG-Forschungsberichte zum Schwerpunkt Deponien, Spillmann (1986) und Spillmann (1995), auf Bilitewski et al. (1990), Christensen et al. (1992) und Sabbas et al. (1998), sowie auf das IMMO-Projekt an der Universität für Bodenkultur in Wien verwiesen.

Die Entgasung gelöster leichtflüchtiger Substanzen und gasförmiger Reaktionsprodukte, insbesondere von CO_2 , CH_4 , N_2 und H_2S , wird in dieser Arbeit nicht als eigenständiges Thema behandelt.

Die Konzentrationsveränderung hydrochemisch reaktiver Schadstoffe auf dem weiteren Fließweg außerhalb des Deponiekörpers wird vorwiegend durch Milieuveränderungen auf Grund von Transformationsprozessen kontrolliert. Einen Überblick dieser Prozesse geben die folgenden Abschnitte.

2.2.2.2 Protonenpufferung

Die Aktivität von Wasserstoffionen steht in Interaktion mit fast allen Reaktionen gelöster Komponenten im Grundwasser; sie kontrolliert die Dissoziation resp. die Salzbildung, Redoxprozesse und Sorptionsprozesse.

Verschieden Puffersysteme verhindern in natürlichen Systemen die Absenkung des pH-Wertes bei Zufuhr von Säuren. Nacheinander agieren dazu der Carbonatpuffer (pH 8,2-6,2) Silicate (pH >5), verschiedene Austauscher (pH 5-4,2: Tonminerale, Mn-Oxide, Al-Hydroxid), Aluminium (pH 4,2), Al/Fe (pH <3,8) und Eisen (pH <3,2) (Mattheß 1994).

Die Gehalte an carbonatischen und anderen Puffer-substanzen im Bereich eines DbGWS im Fall gewöhnlichen Haus- und Gewerbemülls sorgen für

eine weitgehende Stabilisierung des pH-Wertes im neutralen Bereich. Wenn Sickerwässer verstärkt mit anorganischen Säuren, wie z.B. aus Rückständen der Metallverarbeitung, belastet sind, und diese auf einen Grundwasserleiter mit vorbelastetem oder gänzlich ohne pH-Puffer-System treffen, ist eine pH-Absenkung zu erwarten. Der pH-Wert des Niederschlagswassers liegt in der Bundesrepublik Deutschland durchschnittlich bei $\text{pH} < 5$ (Scheffer et al. 2002), was vor allem durch den gelösten Anteil von atmosphärischem CO_2 (pH 5,65), aber auch durch die Lösung von SO_2 und NO_x (pH $\sim 4,5$) aus Emissionen der Verbrennung fossiler Brennstoffe erklärt werden kann (Mattheß 1994).

Der Kohlendioxidanteil der Bodenluft in der ungesättigten Zone (0,7 kPa) ist, bedingt durch die Aktivität von Bodenorganismen und Wurzelatmung, gewöhnlich sehr viel größer als der Kohlendioxid-Partialdruck der Luft an der Erdoberfläche (0,035 kPa) (Scheffer et al. 2002). Versickerndes Niederschlagswasser kann in der ungesättigten Bodenzone dann mehr Hydrogencarbonat aufnehmen und das Potential zur Lösung von z.B. Erdalkali-Carbonaten nimmt zu.

Im DbGWS kann vor allem der Abbau organischer Substanz und die Oxidation von Sulfiden durch die Entstehung von Säuren zu einer Absenkung des pH-Wertes führen.

2.2.2.3 Redox-Reaktionen

Chemische und biochemische Reaktionen, bei denen anorganische und organische Substanzen von ihrem ursprünglichen Zustand im Deponiesickerwasser in andere Formen umgewandelt werden, greifen unter den hier beschriebenen Transportparametern am signifikantesten in die Stoffstrombilanz des gesamten Reaktionsraumes Grundwasserleiter ein. Die Transformation gelöster deponiebürtiger Substanzen vollzieht sich zum großen Teil über Oxidation und Reduktion der einzelnen Reaktionsteilnehmer, insofern ist die Untersuchung und Bilanzierung der Redox-Systeme im abstromigen GWL ein zentraler Bestandteil der Bewertung von NA-Kapazitäten.

Der Abbau des transportierten Stoffes während des

Transportvorganges vermindert die auftretenden Konzentrationen des Eduktes, wobei die Konzentration der Produkte durch abweichende Mobilität oder Stabilität (Ausgasung, Ausfällung, weitere Reaktion) nicht in gleichem Maße steigen muß.

Redoxpufferung

Der Begriff der Redoxpufferung beschreibt Vorgänge, die zum thermodynamischen Ausgleich aller Redoxpotentiale führen, welche durch die in gelöstem, festem und gasförmigen Zustand vorliegenden redoxsensitiven Spezies gegeben sind. Ein ausgereiftes Konzept zur Beschreibung von Redox-Prozessen in aquatischen Lösungen wie Grundwasser dokumentierten Scott & Morgan (1990).

An dieser Stelle soll nur ein Überblick der Funktionsweisen von Redoxprozessen im Grundwasser, speziell unter Einfluss von Deponiesickerwasser, gegeben werden. Relevant ist für diese Arbeit vor allem der sequentielle Charakter der Interaktionen zwischen verschiedenen Redoxpaaren und deren Kinetik. Eine umfassende Beschreibung geben u.a. Stumm & Morgan (1996) und Appelo & Postma (1996).

Redoxpotential – Elektronenaktivität

Die im dreiphasigen System des Grundwasserleiters (Wasser mit gelösten Substanzen, Gase, Feststoff mit Sediment und ungelösten Substanzen) befindlichen Substanzen und Verbindungen haben eine unterschiedlich stark ausgeprägte Affinität, Elektronen aufzunehmen resp. abzugeben.

Die Bilanzierung aller vorliegenden potentiellen Elektronenübergänge lässt sich mit dem Redoxpotential ausdrücken. Ein System, in welchem ein starker Druck besteht, Elektronen abzugeben, besitzt einen reduzierenden Charakter. Das Redoxpotential ist in diesem Fall niedriger, als bei einem System, welches von oxidierten Spezies dominiert wird und potentiell zur Aufnahme von Elektronen bereit ist.

Redoxreaktionen lassen sich formell wie folgt beschreiben (Appelo & Postma 1996, Stumm & Morgan 1996).



Die Halbgleichungen einer Redoxreaktion (Glg. 10, 11) nebst der Anzahl von n Elektronenübergängen können mit Glg. 12 gemeinsam bilanziert werden.



Für diese Reaktion lässt sich die Gibbsche Energie wie folgt berechnen:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R T \ln \frac{[D_{ox}]^d [G_{red}]^g}{[B_{red}]^b [C_{ox}]^c} \quad \text{Glg. 13}$$

G_r : freie Bildungsenergie der chemischen Reaktion

G_r^0 : standardfreie Bildungsenergie

R : universale Gaskonstante
($8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : absolute Temperatur in Kelvin

Die Gibbsche Energie (Glg. 13) steht in Zusammenhang mit der elektrochemischen Energie, welche in einer Redoxzelle umgesetzt wird. Mit n als Anzahl der transferierten Elektronen, F als Faradaykonstante ($96485 \text{ [Coulomb mol}^{-1}\text{]}$) und E° als Standard-Redoxpotential [V] gilt

$$\Delta G_r^0 = n F E^\circ \quad \text{Glg. 14}$$

Wird die Reduktionshalbgleichung Glg. 10 mit der Oxidation von Wasserstoff unter Standardbedingungen kombiniert,



so erhält man für die umgeformte Nernstsche Gleichung

$$E_H = E_H^\circ + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[D_{ox}]^d}{[B_{red}]^b} \quad \text{Glg. 16}$$

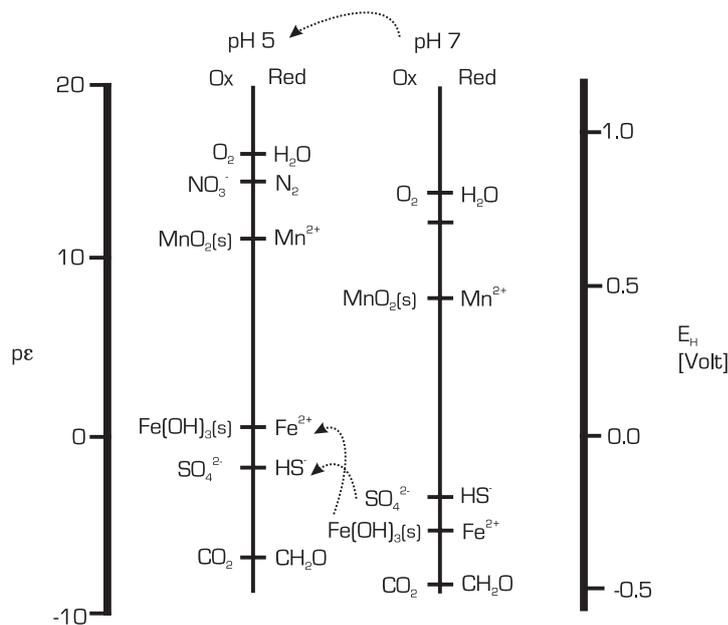
und mit dekadischem Logarithmus unter Standardbedingungen von 25°C

$$E_H = E_H^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[D_{ox}]^d}{[B_{red}]^b} \quad \text{Glg. 17}$$

Hierbei symbolisiert der Subskript-Index des Redoxpotentials H das elektrische Potential bezogen auf die Wasserstoffoxidation unter Standardbedingung.

Sequentieller Charakter der Redoxreaktionen

Betrachtet man Redoxpaare in wässriger Lösung, so könnte nach rein thermodynamischen Kriterien jede Redoxspezies mit einer höheren Standard-Elektronenaktivität $p\varepsilon^\circ$ jede andere Spezies mit einem geringeren $p\varepsilon^\circ$ oxidieren (Abb. 6). Reduziert vorliegende Spezies mit dem geringstem $p\varepsilon^\circ$ werden unter aeroben Bedingungen bevorzugt oxidiert, da sie an alle



◀ **Abb. 6:** Redoxpotentiale für verschiedene Spezies, Zustände gleicher Aktivität der oxidierten und reduzierten Spezies ($[Ox]=[Red]=1$) für pH 5 und pH 7; ein Absenken des pH-Wertes von 7 auf 5 führt zu einem Wechsel der Reihenfolge bei sequentiellen Reduktion von $Fe(OH)_3$ und SO_4^{2-} (nach Stumm & Morgan 1996)

▼ **Abb. 7:** Staffelung der Redoxreaktionen über ihre Standardpotentiale (Christensen et al. 2000)

$\Delta G^\circ(w)$	$E_H(v): -0.5$	0	50	100	$kJ \cdot eq^{-1}$	Redox half-reaction	$p\varepsilon^\circ(w)$	
	-10	-5	0	$+5$	$+10$			
						O ₂ red.	$\frac{1}{4} O_2(g) + H^+(w) + e^- = \frac{1}{2} H_2O$	+ 13.75
						Denitrificat.	$\frac{1}{5} NO_3^- + \frac{9}{5} H^+(w) + e^- = \frac{1}{10} N_2(g) + \frac{3}{5} H_2O$	+ 12.62
						Mn(IV) red.	$\frac{1}{2} MnO_2(s) + \frac{1}{2} HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2} H^+(w) + e^- = \frac{1}{2} MnCO_3(s) + H_2O$	+ 8.9
						Fe(III) red.	$FeOOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+(w) + e^- = FeCO_3(s) + 2H_2O$	- 0.8
						Org.C red.	$\frac{1}{2} CH_2O + H^+(w) + e^- = \frac{1}{2} CH_3OH$	- 3.01
						SO ₄ ²⁻ red.	$\frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+(w) + e^- = \frac{1}{8} HS^- + \frac{1}{2} H_2O$	- 3.75
						CO ₂ red.	$\frac{1}{8} CO_2(g) + H^+(w) + e^- = \frac{1}{8} CH_4(g) + \frac{1}{4} H_2O$	- 4.13
						OrgC→CO ₂	$\frac{1}{4} CH_2O + \frac{1}{4} H_2O = \frac{1}{4} CO_2(g) + H^+(w) + e^-$	- 8.20
						OrgC→VFA	$\frac{1}{2} CH_2O + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{2} HCOO^- + \frac{3}{2} H^+(w) + e^-$	- 7.68
						Sulfide ox.	$\frac{1}{8} HS^- + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{8} SO_4^{2-} + \frac{9}{8} H^+(w) + e^-$	- 3.75
						Fe(II) ox.	$FeCO_3(s) + 2H_2O = FeOOH(s) + HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+(w) + e^-$	- 0.8
						CH ₄ ox.	$\frac{1}{2} CH_4(g) + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{2} CH_3OH + H^+(w) + e^-$	+ 2.88
						Nitrificat.	$\frac{1}{8} NH_4^+ + \frac{3}{8} H_2O = \frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5}{8} H^+(w) + e^-$	+ 6.16
						Mn(II) ox.	$\frac{1}{2} MnCO_3(s) + H_2O = \frac{1}{2} MnO_2(s) + \frac{1}{2} HCO_3^-(10^{-3}) + \frac{3}{2} H^+(w) + e^-$	+ 8.9

a. $p\varepsilon^\circ(w)$ is the standard electron activity of the halfreaction at pH = 7.

anderen Spezies mit höherem $p\varepsilon^0$ Elektronen abgeben können. Werden reduzierende wässrige Lösungen mit oxidierenden vermischt – dieser Fall liegt vor, wenn sich deponiebürtiges Sickerwasser mit niedrigem $p\varepsilon^-$ -Wert mit unbelastetem, aerobem Grundwasser mischt – werden im Idealfall die oxidierten Spezies des aeroben Milieus sequentiell nach abnehmendem $p\varepsilon^0$ reduziert (Abb. 7).

Da Redoxreaktionen in natürlichen Systemen eher langsam ablaufen und darüber hinaus mikrobiell katalysiert werden, befinden sich die redoxsensitiven Spezies im Grundwasserleiter selten im chemischen Gleichgewicht und ihre Verteilung ist sehr inhomogen. Zudem weisen die im Grundwasserleiter vorhandenen Spezies abhängig von den vorherrschenden Milieubedingungen unterschiedliche Reaktivitäten auf. Die in einer Grundwasserprobe analysierten Redoxspezies spiegeln daher nicht immer die ideale Abfolge der Reaktionen und Verteilung der Spezies wieder. Die Werte $p\varepsilon^0$ sind eine Funktion des pH-Wertes, da die Konzentration von Wasserstoffprotonen direkt an die Elektronenübergänge gekoppelt ist.

Relevante Redoxspezies im Grundwasser

Im folgenden werden Redoxspezies beschrieben, welche nach veröffentlichten Untersuchungen zum

Abbau von anorganischen und organischen Schadstoffen auch am Standort Monte Scherbelino zu betrachten sind. Beobachtungen der Redoxprozesse im Feldmaßstab sind bei Nicholson et al. (1983), Albrechtsen & Christensen (1994), Christensen et al. (1994), (2000), (2001), Heron (1994) und Heron et al. (1994), Heron & Christensen (1995), Higgo et al. (1996), Basberg et al. (1998), Richnow et al. (2003) und van Breukelen et al. (2004) beschrieben.

Folgende kommentierte Tabellen 2 bis 7 enthalten die im abstromigen Bereich einer Hausmülldeponie potentiell auftretenden Spezies und ihre Reaktionen.

Sauerstoff und Wasserstoff

Da alle betrachteten Transformationen in wässriger Lösung stattfinden, sind die Komponenten Sauerstoff und Wasserstoff grundsätzlich involviert. Oxidationshalbreaktionen unter Reduktion gelösten Sauerstoffs sind nur in aeroben Bereichen relevant. Diese befinden sich bei älteren DbGWS in der Bodenzone, die von Grundwasserneubildung beeinflusst wird und grundsätzlich an den seitlichen, ober- und unterstromigen Rändern der hochbelasteten Bereiche des Grundwasserleiters.

Tab. 2: Reaktionen mit Sauerstoff und Wasserstoff

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quellen
O ₂ (gelöst)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$		
OH ⁻ -Gruppe,	Abspaltung von Hydroxiden		
H ⁺	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (log(K)= - 13,998)		Schäfer et al. (1998)
O ₂ (gelöst)	Reduktion: $O_2(g) + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2O$ (E _H = + 0,82 V bei pH 7)		Scott & Morgan (1990) Tratnyek & Macalady (2000)
H ₂ O ₂	Zersetzungsreaktion $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$ Reduktion $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$ (E _H = +1,35V bei pH 7)	Mn ²⁺ , OH ⁻ katalysiert	Tratnyek & Macalady (2000)
H ₂	Oxidation $H_2(g) \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ (E _H = - 0,42 V bei pH 7) Reduktion $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2(g)$	mikrobiell katalysiert	Ehrlich (2002) Tratnyek & Macalady (2000)

Tab. 3: Reaktionen mit Stickstoff

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quellen
Aminosäure zu NH ₃	Ammonifikation: (Recycling-Prozess) Deaminierung von Aminosäuren $NH_2=RCHCOOH + NAD^+ \rightarrow NH=RCCOOH + NADH + H^+$ $NH=RCCOOH + H_2O \rightarrow O=RCCOOH + NH_3$	heterotrophe Mikroorganismen	Ehrlich (2002)
NH ₃ zu NH ₄ ⁺	Ablauf der Harnstoff-Hydrolyse $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ $NH_2CONH_2 + H_2O \rightarrow 2 NH_4^+ + CO_3^{2-}$	Enzym (Urease) katalysiert	Ehrlich (2002)
Allgemein	Nitrifikation: Oxidation von NH ₃ zu HNO ₂ , Oxidation von NO ₂ ⁻ zu NO ₃ ⁻	nitrifizierende Bakterien (Nitrosomonas, Nitrosocystis) (Nitrobacter, Nitrococcus)	Ehrlich (2002)
NH ₄ ⁺	Nitrifikation (Gesamtreaktion): $NH_4^+ + 1,83 O_2 + 1,98 HCO_3^- \rightarrow 0,021 C_5H_7O_2N + 0,98 NO_3^- + 1,041 H_2O + 1,88 H_2CO_3$	nitrifizierende Bakterien aerob	Buss et al. (2004)
NH ₄ ⁺	Nitrifikation (Gesamtreaktion): $NH_4^+ + NO_3^- \rightarrow 4 N_2 + 9 H_2O + 2 H^+$ $NH_4^+ + 3 MnO_2 + 4 H^+ \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O + 3 Mn^{2+}$	anaerob	Buss et al. (2004)
NH ₄ ⁺ zu NO ₃ ⁻	Ammonium-Oxidation (wesentlicher Abbauprozess des NH ₃) $NH_4^+ + 1,5 O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2 H^+$ $NO_2^- + 0,5 O_2 \rightarrow NO_3^-$ Gesamtreaktion: $NH_4^+ + O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2 H^+$		Rügner et al. (2004)
NO ₃ ⁻ to NH ₃	Nitrat Ammonifikation $NO_3^- + 8(H) + H^+ \rightarrow NH_3 + 3 H_2O$	anaerobe Bakterien	Ehrlich (2002)
NH ₃ zu HNO ₂	Ammoniak Oxidation (mit Zwischenprodukt NH ₂ OH) $NH_3 + 0,5 O_2 \rightarrow NH_2OH (\Delta G^\circ = +3.21 \text{ kJ})$ $NH_2OH + O_2 \rightarrow HNO_2 + H_2O (\Delta G^\circ = -260.9 \text{ kJ})$	Ammoniak-oxidierende Bakterien	Ehrlich (2002)
NO ₂ ⁻ zu NO ₃ ⁻	Nitrit Oxidation $NO_2^- + 0,5 O_2 \rightarrow NO_3^- (\Delta G^\circ = -76.0 \text{ kJ})$		Ehrlich (2002)
NH ₃ zu NO ₃ ⁻	Heterotrophe Nitrifikation	heterotrophe Organismen	Ehrlich (2002)
NH ₄ ⁺ zu N ₂	Anaerobe Ammonium Oxidation $NH_4^+ + 3 NO_3^- \rightarrow 4 N_2 + 9 H_2O + 2 H^+ (\Delta G^\circ = -1483.5 \text{ kJ})$	nicht identifizierte anaerobe	Ehrlich (2002)
Allgemein	Denitrifikation: Reduktion von NO ₃ ⁻ zu NO, N ₂ O und/oder N ₂ NO ₃ ⁻ reduziert zu NO ₂ ⁻ (Dissimilatorische NO ₃ ⁻ Reduktion), NO ₃ ⁻ reduziert zu NH ₃ (Assimilatorische NO ₃ ⁻ Reduktion)	Nitrat-respirierende Bakterien anaerobe	Ehrlich (2002)
Allgemein	Denitrifikation: (Gesamtreaktion) $10 CH_2O + 17/5 NO_3^- \rightarrow C_5H_7O_2N + 5 CO_3^{2-} + 6/5 N_2 + 33/5 H^+ + 16/5 H_2O$		Brun & Engesgaard (2002)
NO ₃ ⁻	Nitrat Reduktion $NO_3^- + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$	Nitrate reductase	Ehrlich (2002)
NO ₃ ⁻	Nitrat Reduktion $1/5 NO_3^- + 6/5 H^+ + e^- \rightarrow 1/10 N_2 + 3/5 H_2O$		Scott & Morgan (1990)
NO ₂ ⁻	Nitrit Reduktion $NO_2^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$ $NO + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow N_2O + H_2O$ $N_2O + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow N_2 + H_2O$	organische Metabolite oder reduzierter S	Ehrlich (2002)
NO ₂ ⁻ zu NH ₃	Nitrit Reduktion $NO_2^- + 7 H^+ + 6 e^- \rightarrow NH_3 + 2 H_2O$	organische Metabolite	Ehrlich (2002)
N ₂ zu NH ₃	Stickstoff Fixierung: (Gewinnungsprozess) $N_2 + 6 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 NH_3$	Nitrogenase katalysiert Prokaryoten	Ehrlich (2002)

Stickstoff

Stickstoff liegt in Form gelöster Ionen und als Bestandteil organischer Verbindungen im DbGWS vor. Gasförmig tritt es in der frühen und sehr späten Auslaugungsphase als N₂ im Deponiegas auf. Nitrat wird gewöhnlich beim Durchlaufen der deponienahen Reduktionszone vollständig reduziert, kann aber im weiteren Abstrom durch sekundäre Oxidation reduzierter Stickstoffspezies neu gebildet werden.

Ammonium dominiert die Stickstoffspezies ab dem Übergang zur stabilen Methanphase und bildet auch

wegen seiner geringen Reaktivität und der Eigenschaft als Sorbent zusammen mit dem gesamten gelösten organischen Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) langfristig bedeutende Komponenten des Grundwasserschadens bei Hausmülldeponien (Christensen et al. 2000).

Ammonium konkurriert bei relativ kleinem Ionenradius mit Kalium um Austauscherplätze an Tonmineralen (Scheffer et al. 2002, Christensen et al. 1994).

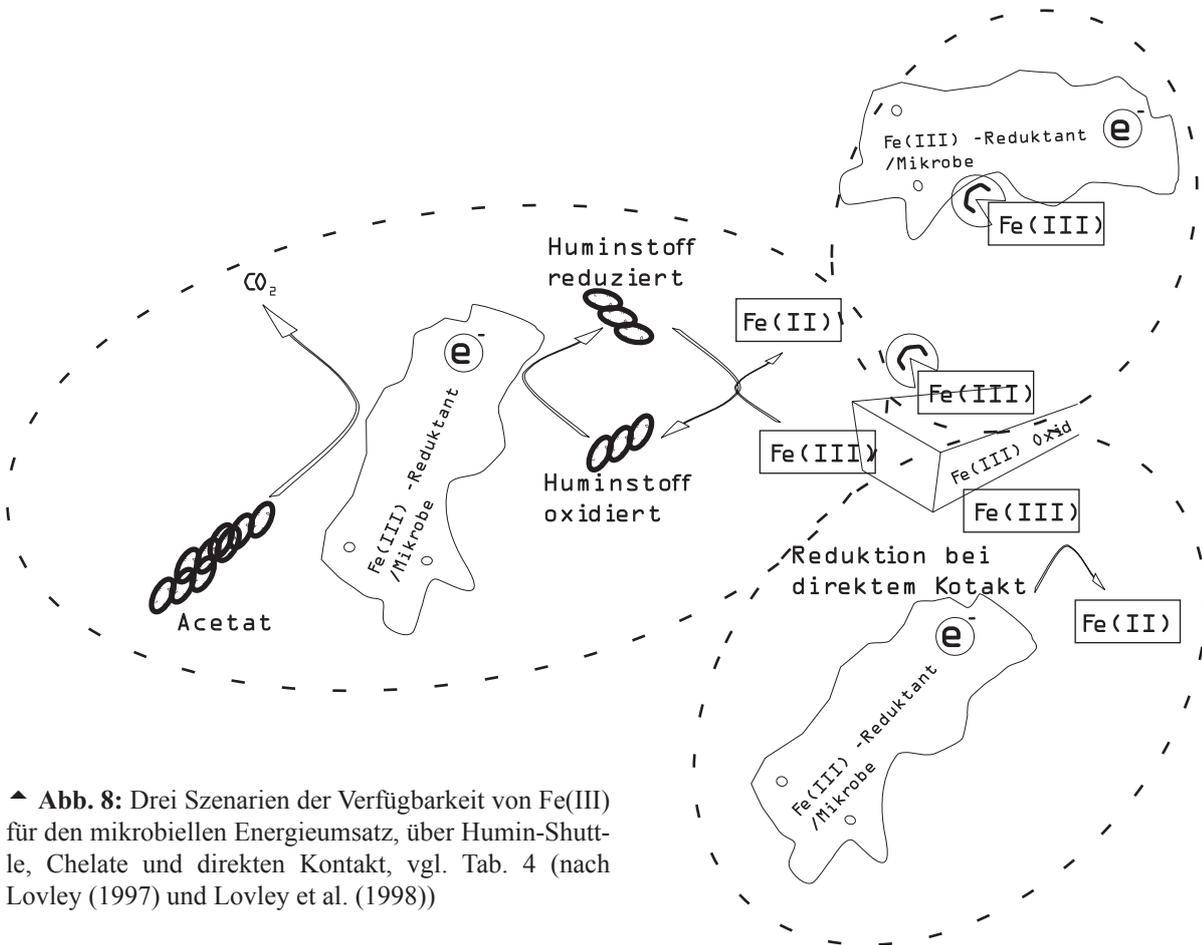
Tab. 4: Reaktionen mit Eisen

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quellen
Allgemein	Elektronenakzeptoren-Prozesse und Produkte: Gelöste Spezies: Fe ²⁺ , Fe ²⁺ -Komplexe Festphasen: FeCO ₃ , FeS, FeS ₂ , Fe ²⁺ (Ionenaustausch) Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ (E _H = + 2,77 V bei pH 7)	anaerob	Ludvigsen et al. (1998)
Fe(III)	Reduktion 0,5 H ₂ + Fe ³⁺ + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + Fe ²⁺ Fe(OH) ₃ + 3 H ⁺ + e ⁻ → 3 H ₂ O + Fe ²⁺		Scott & Morgan (1990)
Fe(II)	Fällung von Sulfiden		
Fe(II)	Fällung durch Oxidation zu Fe(OH) ₃		
Fe(II)	Sorption Ionenaustausch CEC		
Fe(II)	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻ (E _H = +0,77 V bei pH 7)	mikrobiell katalysiert	Ehrlich (2002)
Fe(II)	Oxidation an Mineraloberflächen Fe(II) _{surf} → Fe(III) _{surf} + e ⁻		Tratnyek & Macalady (2000)
Fe(II)	FeCO ₃ + ¼ O ₂ + 1 ½ H ₂ O → Fe(OH) ₃ + CO ₂ (ΔG _r ^o = -468 kJ)	aerob	Hartog et al. (2002)
Fe(II)	FeS ₂ + 3 ¾ O ₂ + 3 ½ H ₂ O → Fe(OH) ₃ + 2 SO ₄ ²⁻ + 4 H ⁺ (ΔG _r ^o = -477 kJ)	aerob	Hartog et al. (2002)
Fe(II)	FeS ₂ + 3 ¾ O ₂ + 1 ½ H ₂ O + 2 CaCO ₃ → Fe(OH) ₃ + 2 SO ₄ ²⁻ + 2 Ca ²⁺ + 2 CO ₂ (ΔG _r ^o = -507 kJ)	aerob	Hartog et al. (2002)
Fe(II)	(mit Eisenaustauschplatz X ₂) Fe X ₂ + ¼ O ₂ + 1 ½ H ₂ O + CaCO ₃ → Fe(OH) ₃ + Ca X ₂ + CO ₂	aerob	Hartog et al. (2002)
Fe-Oxide	Halbreaktionen: Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 Fe ²⁺ + 3 H ₂ O (E _H = - 0,35 V bei pH 7) FeO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 3 e ⁻ → Fe ³⁺ + 4 H ₂ O (E _H = + 2,59 V bei pH 7) FeOOH + 3 H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 2 H ₂ O (E _H = - 0,34 V bei pH 7)		Tratnyek & Macalady (2000)
Fe(III) Oxide, Huminsäuren, Chelate	Fe(III)-Oxide werden durch Elektronenshuttle über Oxidation und Reduktion von Huminstoffen den mikrobiellen Stoffumsätzen verfügbar (Abb. 8); durch Chelat-Brücken, z.B. über Nitrilo-Tri-Essigsäure, kann Fe(III) der durch Mikroorganismen katalysierten Reduktion zugänglich werden		Lovley (1997) Lovley et al. (1998)

Eisen

Die Konzentration von gelöstem Eisen unterliegt maßgeblich den vorherrschenden Redoxbedingungen. Bei aerobem Redoxpotential liegt Eisen praktisch nur in dreiwertiger Form vor und ist damit kaum mobil.

Für die Verfügbarkeit von dreiwertigem Eisen für Redoxprozesse ist von Bedeutung, in welcher mineralischen Form Fe(III) vorliegt. Da amorphe und schwach kristalline Zwischenstufen von Eisenoxiden leichter zu lösen und zu reduzieren sein können, als die kristallinen Oxide Goethit und Hämatit (Lovley



▲ **Abb. 8:** Drei Szenarien der Verfügbarkeit von Fe(III) für den mikrobiellen Energieumsatz, über Humin-Shuttle, Chelate und direkten Kontakt, vgl. Tab. 4 (nach Lovley (1997) und Lovley et al. (1998))

Tab. 5: Reaktionen mit Mangan

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quelle
Mn(IV)	Elektronenakzeptoren-Prozesse und Prozesse: Gelöste Spezies: Mn^{2+} -Komplexe Festphasen: MnCO_3 , Mn^{2+} (Ionenaustausch) $\text{Mn}^{4+} + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	anaerob	Ludvigsen et al. (1998)
Mn-Oxid Mn(IV)	Reduktion von Mn-Oxid: $\frac{1}{2} \text{MnO}_2 + 2 \text{H}^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$		Scott & Morgan (1990)
Mn^{2+}	Oxidation $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^-$ ($E_{\text{H}} = +0,46$ bei pH 7)	mikrobiell katalysiert	Ehrlich (2002)
Mn-Oxide	Halbreaktionen: $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = +0,58$ V bei pH 7) $\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = +1,14$ V bei pH 7) $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = +0,84$ V bei pH 7) $\text{MnOOH} + 3 \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = +0,49$ V bei pH 7)		Tratnyek & Macalady (2000)

& Phillips 1986), sind spezifische Feststoff-Analysen zur genauen Bestimmung der Redox-Pufferkapazität nötig. Die Reduktion von Fe(III) kann nach Lovley (1997) über die in Abb. 8 dargestellten Mechanismen erfolgen. Die mikrobiell katalysierte Fe(III)-Reduktion und die Dissimilation organischer Substanz findet dabei am Aufenthaltsort der Mikroben statt, vorwiegend in einem Film direkt auf den Sedimentoberflächen.

Mangan

Gegenüber der bedeutend höheren Konzentration von Eisen in den Sedimenten der Lockergesteins-Grundwasserleiter nimmt der Anteil der Manganspezies an der Oxidationskapazität (OXC) nur bis zu 2% ein (Heron 1994). Manganoxide existieren mit den Speziationen von Mn(II) bis Mn(IV), Mn(II) ist die singuläre gelöste Form. Die gelöste Mn-Spezies ist mobiler als Fe(II) (Stumm & Morgan 1996).

Tab. 6: Reaktionen mit Schwefel

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quellen
Sulfat	mikrobielle Reduktion von Sulfat zum Abbau von C _{org} (Desulfurikation bei $p_e < -2$) oder Reduktion schwefelhaltiger organ. Substanz $\rightarrow \text{H}_2\text{S}$	Desulfobacter (komplette Mineralisierung zu CO_2), Desulfovibrio (bis Acetat-Stufe)	Stumm & Morgan (1996)
Sulfid	Fällung in reduzierendem Milieu $\text{H}_2\text{S} + \text{M} \rightarrow \text{M-S} + 2 \text{H}^+$ //(M = Metall)//, insbes. FeS (amorph oder Mackinawit; $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{H}^+$, später zu stabileren Disulfiden (FeS ₂ , Pyrit und Markasit) und Polysulfide (Fe ₃ S ₄ , Greigit)	anorganisch	Scheffer et al. (2002)
S	Umsatz von H ₂ S zu instabilem Thiosulfat S ₂ O ₃ ²⁻ oder Oxidation elementaren S zu H ₂ SO ₄	Thiobacillus	Scheffer et al. (2002)
H ₂ S Mineralisation	Reduktion $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ($E_{\text{H}} = -0,27$ bei pH 7)	Schwefel-bakterien	Ehrlich (2002)
Organisch gebundene S-Fractionen	Reduktion mit C-S Bindung (direkt an Kohlenstoff gebunden und an organische Sulfatester)		Scheffer et al. (2002)
Okklusion	in mineralischer Form als Sulfat in Carbonaten und Fe-Oxiden	anorganisch	Scheffer et al. (2002)
Sorption	in saurem Milieu insbesondere bei pH < 4	anorganisch	Scheffer et al. (2002)
Sulfat	Elektronenakzeptoren-Prozesse und Produkte: Gelöste Spezies: H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ , S ⁰ Festphasen: FeS, FeS ₂ , S ⁰ $\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$		Ludvigsen et al. (1998)
SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Halbreaktionen $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = -0,41 \text{ V}$ bei pH 7) $\text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{SH}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{H}} = -0,21 \text{ V}$ bei pH 7)		Tratnyek & Macalady (2000)
S ⁰ , SO ₄ ²⁻	Schwefel Oxidation: $\text{S}^0 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ ($E_{\text{H}} = -0,20$ bei pH 7)	mikrobiell katalysiert	Ehrlich (2002)
Sulfide (und Polysulfide)	Oxidation $\text{SH}^- \rightarrow \text{S}^0 + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$		Tratnyek & Macalady (2000)
SO ₄ ²⁻	Reduktion $\frac{1}{8} \text{SO}_4^{2-} + \frac{9}{8} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{8} \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		Scott & Morgan (1990)
S ²⁻ , HS ⁻ , H ₂ S	$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HS}^-$ ($\log(K) = -12,918$) $\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ($\log(K) = -6,994$)		Schäfer et al. (1998)

Genau wie Eisen unterliegt Mangan Komplexierungsprozessen mit organischen Verbindungen und steht unter Einfluß der CEC am Sediment. MnO_2 (Pyrolusit) und $MnCO_3$ (nur stabil in stark basischer Umgebung nach Stumm & Morgan, 1996) erscheinen als feste Phase des Mangans. Mn(IV)-Reduktion kann sowohl mikrobiell katalysiert als auch abiotisch chemisch durch Fe(II)-Oxidation erfolgen (Burdige et al. 1992).

Schwefel

Neben dem Austrag von Sulfat über das Deponiesickerwasser können durch Lösung von Sulfiden (z.B. Pyrit, Markasit, Mackinawit) und Gips aus natürlichen oder bereits durch den DbGWS angelegten Depots im Grundwasserleiter gelöste Schwefelspezies auftreten.

In saurem, reduzierendem Milieu ausfallende Sulfide können Senken für Nickel, Eisen und andere Schwermetalle bilden. Die Löslichkeit und Mobilität von Sulfiden wird kontrolliert durch Niederschlag amorpher FeS (Nicholson et al. 1983) und FeS_2 (Heron et al. 1994). Salze der Schwefelsäure bilden sich bevorzugt im oxidierenden Milieu (Scheffer et al. 2002).

Im reduzierenden Milieu stattfindende Reduktion des Sulfats steht in Konkurrenz zur Methanfermentation. Um 1 mg l^{-1} Sulfat zu reduzieren, verminderten Bakterien in Säulenversuchen von Koydon (2004) mit häuslichen Abwasser substratabhängig den chemischen Sauerstoffbedarf (COD, chemical oxygen demand) um $36\text{-}63 \text{ mg l}^{-1}$ unter Zusatz eines Stoffes, der die methanabbauenden Bakterien hemmt (wegen der den Sulfatabbau hemmenden Interaktionen zwischen Sulfatreduzenten und Methanproduktion in Konkurrenz um Wasserstoffprotonen). Ohne diesen Zusatz wurden dennoch $31\text{-}74 \text{ mg l}^{-1}$ COD abgebaut. Bei ausreichender Verfügbarkeit von Elektronendonatoren und entsprechender Nachlieferung von Sulfat (Sulfat $> 3 \text{ mM l}^{-1}$) konnte eine erhöhte Sulfatreduktionsaktivität beobachtet werden (Koydon 2004).

In sekundären Redoxprozessen (SRR, secondary redox reaction) reduziertes Sulfat kann zur Ausfällung von Sulfiden führen (Christensen et al. 1994). Sulfatreduzierende Bakterien können in relativ

großen Spannbreiten von pH-Werten, Salinitäten und Temperaturen existieren und verschiedene Substrate benutzen.

Kohlenstoff

Durch den großen Anteil von organischen Substanzen und deren Metaboliten am Gesamtlösungsinhalt und insbesondere durch die den Abbau begleitenden Milieuveränderungen nehmen Transformationsprozesse mit Kohlenstoffverbindungen eine zentrale Stellung bei der Abschätzung von NA bei DbGWS ein. Organische Verbindungen halten den Großteil der mit dem Sickerwasser emittierten Reduktionspotentiale eines DbGWS.

Abbau gelöster organischer Substanz

Beobachtungen und systematisierte Interpretationen zur Dissimilation gelöster organischer Substanz (DOM) bei DbGWS sind in Christensen et al. (2001), Baun et al. (2003), Hartog (2003), van Breukelen (2003) beschrieben.

Die größtenteils mikrobiell katalysierten Prozesse, bei denen höherwertige Kohlenstoffverbindungen organischer Substanzen abgebaut werden, hinterlassen als primäre Produkte zum einen unvollständig reduzierte organische Substanzen - niedere Carbonsäuren, niedere Alkohole, u.a. (Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Ethanol, div. Derivate) oder auch gegenüber mikrobiellem Abbau stabilere Formen (huminstoffähnliche Substanzen, Lignin, Phenole).

Andererseits entstehen bei vollständiger aerober Mineralisierung vor allem die finalen primären Produkte Kohlendioxid und Wasser; bei anaerober Mineralisierung sind als Zwischenstufen zusätzlich Methan und Wasserstoff von Relevanz. Substanzen mit phenolischen Gruppen können sowohl beim aeroben als auch beim anaeroben Abbau organischer Substanz als Zwischenprodukte neu entstehen (Spillmann 1986).

Ein weiteres, sekundäres Ergebnis dieser Stoffumsätze sind die cometabolischen Abbauprodukte sowie die reduzierten Spezies der umgesetzten

Tab. 7: Reaktionen mit Kohlenstoff

Spezies	Beschreibung, Reaktions-Konzept	Katalyse, Mikrobiologie	Quellen
C_{anorg}	gelöster anorganischer Kohlenstoffgehalt (DIC), CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} Produkte der Mineralisation org. Substanz, zusätzliche Aktivierung aus festen Carbonaten mit Ca, Fe, Mg u.a. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Eintrag durch GW-Neubildung	mikrobiell katalysierter Stoffumsatz,	
HCO_3^-	Reduktion $HCO_3^- + 9 H^+ + 8 e^- \rightarrow CH_4 (g) + H_2O$ ($E_H = -0,22$ V bei pH 7)		Tratnyek & Macalady (2000)
CO_2 (gelöst)	Reduktion $CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$		Thornton et al. (2001)
Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ ($\log(K) = -8,475$) $H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ ($\log(K) = -10,330$) $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$ ($\log(K) = -6,351$)		Schäfer et al. (1998)
C_{org}	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (TOC, DOC) in der Lösung, Alkohole, Carboxyl-Verbindungen, Esther, AOX, PAK, BTEX, MKW, HKW: hydrophile Fraktion Fulvinsäuren, Huminsäuren Σ als $CH_2O / \pm 0$ / sowie sedimentgebundenes organisches Material TOC_{sed} Σ als $CH_2O / \pm 0$ /		Christensen et al. (1998)
C_{org}	$C_9H_{10}O_5 + 9 O_2 \rightarrow 9 CO_2 + 5 H_2O$ ($\Delta G_r^\circ = -433$ kJ)	aerob	Hartog et al. (2002)
$C_{\text{org}}, \text{Lactat}$	$C_3H_5O_3^- (\text{lac}) + 3 O_2 \rightarrow 3 HCO_3^- + 2 H^+$ ($\Delta G^\circ = -108$ kJ)	mikrobiell aerob	Schäfer et al. (1998)
$C_{\text{org}}, \text{Lactat}$ mit NO_3^-	Denitrifikation: $5 C_3H_5O_3^- (\text{lac}) + 12 NO_3^- \rightarrow 6 N_2 + 15 HCO_3^- + 6 H_2O$ ($\Delta G^\circ = -103$ kJ)	mikrobiell anaerob	Schäfer et al. (1998) (LfUG 2001)
C_{org} mit SO_4^{2-} Lactat	Sulfatreduktion: $C_2H_{12}O_6 + 3 SO_4^{2-} \rightarrow 6 HCO_3^- + 3 H_2S$ oder $4 C_3H_5O_3^- (\text{lac}) + 3 SO_4^{2-} \rightarrow 3 HS^- + 4 HCO_3^- + H^+ + 4 C_2H_3O_2^- (\text{ac})$ ($\Delta G^\circ = -5$ kJ)	mikrobiell anaerob	Schäfer et al. (1998)
$C_{\text{org}}, \text{Formaldehyd}$	Methanbildung (Methanphase): Komplexer mehrstufiger Prozess $CH_2O \rightarrow CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ ($\Delta G^\circ = -22$ kcal/mol) CH_4 -Oxidation $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow HCO_3^- + H^+ + H_2O$ ($\Delta G^\circ = -196$ kcal/mol)	mehrere Gruppen anaerober Mikroorganismen	Schäfer et al. (1998), Christensen et al. (2001)
$C_{\text{org}}, \text{Lactat}$ Lactat Propionat Acetat)	$3 C_3H_5O_3^- (\text{lac}) \rightarrow 2 C_3H_5O_2^- (\text{prop}) + C_2H_3O_2^- (\text{ac}) + HCO_3^- + H^+$ ($\Delta G^\circ = -31$ kJ) $C_3H_5O_3^- (\text{lac}) + H^+ \rightarrow C_3H_6O_3$ (Milchsäure) $C_3H_5O_2^- (\text{prop}) + H^+ \rightarrow C_3H_5O_2$ (Propionsäure) $C_2H_3O_2^- (\text{ac}) + H^+ \rightarrow C_2H_4O_2$ (Essigsäure)	enzymatisch	Schäfer et al. (1998)
$C_{\text{org}}, \text{Propionat}$ mit Mn(IV)	Mangan Reduktion: $C_3H_5O_2^- (\text{prop}) + 7 MnO_2 + 12 H^+ \rightarrow 3 HCO_3^- + 7 Mn^{2+} + 7 H_2O$ ($\Delta G^\circ = -100$ kJ)	Mangan reduzierende	Schäfer et al. (1998)
$C_{\text{org}}, \text{Propionat}$ mit Fe(III)	Eisen Reduktion: $C_3H_5O_2^- (\text{prop}) + 14 FeOOH + 26 H^+ \rightarrow 3 HCO_3^- + 14 Fe^{2+} + 21 H_2O$ ($\Delta G^\circ = -46$ kJ)	Eisen reduzierende	Schäfer et al. (1998)
C_{org} Phenol Kresol Xylenol	$C_6H_6O + 11 H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 28 e^- + 28 H^+$ $C_7H_8O + 13 H_2O \rightarrow 7 CO_2 + 34 e^- + 34 H^+$ $C_8H_{10}O + 15 H_2O \rightarrow 8 CO_2 + 40 e^- + 40 H^+$		Christensen et al. (1998)

Elektronenakzeptoren. Die verhältnismäßigen Anteile schwerer abbaubarer Stoffgruppen, wie Phenole oder chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), erhöhen sich durch den fokussierten Abbau der leichter abbaubaren Verbindungen indirekt.

Während beim aeroben Abbau von Kohlenhydraten keine Veränderung der stöchiometrischen Anzahl der Gasmoleküle stattfindet ($C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 2,8 \text{ mJ mol}^{-1}$), der Respirationskoeffizient RQ ist $1 \text{ mol CO}_2 \text{ mol O}_2^{-1}$, kommt es beim anaeroben Abbau zu einer Neubildung von Gasmolekülen und einer Erhöhung des Gasdruckes ($C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3 CO_2 + 3 CH_4 + 188 \text{ kJ mol}^{-1}$). Generell wird der mikrobiologische Abbau organischer Substanzen durch die Anwesenheit von Phenolen, Cyaniden, Pestiziden oder Galvanikschlämmen im aeroben Bereich weniger stark negativ beeinflusst als im anaeroben Bereich (Ehrig 1986).

Die Desorptionskinetik der komplexierten Schwermetalle ist abhängig von den Reaktivitäten der Trägersubstanzen sowie vom pH-Wert und beeinflusst ebenfalls deren Transportweite.

Die Reaktivität von sedimentgebundener organischer Substanz gegenüber den dominierenden effektiven Redoxprozessen (TEAP) ist, abgesehen von der unzureichenden Bestimmung der zur Verfügung stehenden Stoffmenge an organischer Substanz, nach Heron (1994) nicht von signifikantem Einfluss.

Nährstoffversorgung der Mikroben mit Stickstoff und Phosphor

In der Abwassertechnik wird als optimiertes Verhältnis $BOD_5(\text{biochemical oxygen demand}):N:P$ für einen effektiven aeroben mikrobiellen Abbau organischer Substanz die Reihe 100:5:1 angesetzt (Ehrig 1986). Mit der Dokumentation von Untersuchungen zum mikrobiologischen Abbau von organischen Substanzen in Müllsickerwässern fasst Ehrig (1986) dritte Studien zusammen. Dort gelten $BOD_5:N:P$ -Verhältnisse der gleichen Größenordnung für den aeroben Abbau. Ohne ausreichende begleitende Phosphorkonzentration kann bei hohen Konzentrationen potentiell mikrobiologisch abbaubarer organischer Substanzen keine schnelle und effektive Abbauleistung erfolgen. Die Ablaufkonzentra-

tionen vom COD betragen bei den Abbauprozessen mit Phosphorzugabe zwischen etwa 1/2 bis 1/10 der Ablaufkonzentration ohne ausreichende Zugabe von Phosphor. Bei einer Temperatur von 10°C wurden in Batchversuchen mit und ohne Phosphorzugabe höhere Unterschiede in der TOC-Abbaugeschwindigkeit erreicht (4,5-6,5 zu 1), als bei Temperaturen um 10°C . Als Ergebnis der Batch-Versuche dieses DFG-Forschungsprojektes „Untersuchungen über die biologische Abbaubarkeit von Sickerwässern aus Lysimetern“ wurden $BOD_5:P$ -Verhältnisse zwischen $> 100/0,5$ und $100/1$, bei Temperaturen $< 20^\circ\text{C} > 100/1$ für einen effektiven mikrobiologischen Abbau von TOC aus mit Hausmüll gefüllten Lysimetern festgestellt (Ehrig 1986).

Kinetik von Abbauprozessen

Die mikrobielle Katalyse von Teilreaktionen ist notwendige Voraussetzung für den Ablauf bestimmter - thermodynamisch grundsätzlich möglicher - Reaktionen. Das Potential, freie Energie bei diesen Prozessen umzusetzen, reicht alleine nicht aus, um die Prozesse ablaufen zu lassen. Die Substanzen bleiben so lange stabil und können weiter transportiert werden, bis Milieubedingungen, Mikroben und Co-Substrate vorhanden sind, die gemeinsam den mikrobiellen Katalyseschritt ermöglichen. So können Aktivitäten der Redoxspezies in Umgebungen, welche thermodynamisch eine bestimmte Speziesverteilung im Gleichgewicht erwarten lassen würden, andere Verhältnisse annehmen und Koexistenzen markieren. Eine Komplexierung der Fe(III) Spezies mit EDTA z.B. erhöht die Stabilität der oxydierten Spezies gegenüber pE -Absenkung (Heron 1994).

Die Quantifizierung von Abbauleistungen diskreter Zeiträume und Zonen des Grundwasserleiters setzt den Kenntnis der Geschwindigkeit der Stofftransformation voraus. Da der überwiegende Teil der Abbauleistung in Bezug auf organische Stoffe mikrobielle Aktivität voraussetzt und sich darüber hinaus das thermodynamische Gleichgewicht bei assoziierten hydrochemischen Prozessen nicht sofort einstellt, muß die Kinetik des Netto-Abbauprozesses beachtet werden. Ausschlaggebend für die Abbaurrate ist dabei jeweils der langsamste Teilprozess, resp. Katalyseschritt. Die

Leistung einer Stofftransformation kann, analog zum radioaktivem Zerfall durch Abbaugleichungen erster Ordnung beschrieben werden. Bei Berücksichtigung mehrerer limitierender Parameter kann eine Abbaugleichung höherer Ordnung, wie die Monod- oder Michaelis-Menten-Kinetik, angesetzt werden.

Die Stofftransformation kann über Abbaugleichungen beschrieben werden, wobei die Abbaugeschwindigkeit als Funktion der Konzentration des Stoffes (Edukt) in erster oder höherer Potenz (Ordnung) angesetzt wird. Verschiedene Gleichungen wurden für den Abbau unter limitiertem Wachstum mikrobieller Kulturen und Verfügbarkeit von Substrat und Co-Substrat aufgestellt. Der vereinfachte Fall der Abbaugleichung erster Ordnung stellt sich formell wie folgt dar:

$$C_{it} = C_{it_0} e^{-kt} \quad \text{Glg. 18}$$

C_{it} : Konzentration des Stoffes i zum Zeitpunkt t

t_0 : Zeitpunkt $t = 0$

k : Geschwindigkeitskonstante, Abbaurate [t^{-1}]

Die Monod-Kinetik (Monod 1949) berücksichtigt für den Fall des metabolischen Abbaus neben der Substratkonzentration eine maximale spezifische Wachstumsrate μ_{\max} und die Substratkonzentration, bei der die halbe μ_{\max} erreicht wird - die Halbsättigungskonstante K_s . Nach Monod-Kinetik besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Substratabbau und Populationsdichte der Mikroben und eine nichtlineare zwischen Abbau und Substratkonzentration (LfUG 2001).

Die cometabolische Abbaukinetik nach Michaelis-Menten (Michaelis & Menten 1913) berücksichtigt eine spezifische Reaktionsrate, über welche die Kinetik der Prozesse eingeht, welche die Gesamtreaktion limitieren. Solche „Flaschenhalse“ (Schwarzenbach et al. 2003) können enzymatisch katalysierte Prozesse, Beiträge zum Elektronentransfer oder auch Prozesse an reaktiven Oberflächen von Festkörpern sein.

Reaktionskinetiken höherer Ordnung ermöglichen bei der Prognoseberechnung die Einbeziehung der spezifischen mikrobiellen Parameter wie Population und Wachstumsrate. Da die Ausbreitung der Komponenten des Deponiesickerwassers im Grundwasserleiter meist über einem Zeitrahmen von Jahrzehnten

hinaus betrachtet wird, ist die Einstellungszeit für mikrobielle Populationen dabei nicht der limitierende Faktor. Während der konkurrierenden Stofftransformationen eines DbGWS nimmt die Verfügbarkeit von Oxidationsmitteln eine am ehesten messbare Schlüsselstellung ein.

Oxidations- und Reduktionskapazität

Das volumen- oder massenbezogene Potential, die reduzierten Spezies in einem Reaktionsraum zu oxidieren, lässt sich unter dem Begriff Oxidationskapazität (OXC) zusammenfassen. Analog dazu wird das Potential, die oxidierten Spezies im Reaktionsraum zu reduzieren, als Reduktionskapazität definiert. In einem Lockergesteins-Grundwasserleiter setzen sich OXC und RDC aus Komponenten zusammen, welche in gelöster Phase, als mobile Partikel oder als gelöste Gase im Grundwasser und in fester Phase am und im Sediment vorkommen. Die Komponente mit dem größten Beitrag zur OXC bzw. RDC bestimmt maßgeblich den pE -Wert, da sie unter dem Aspekt der thermodynamischen Energiebilanz in der Lage ist, durch ihre Elektronen-Aktivität sämtliche anderen Redoxpaare zu beeinflussen.

Obwohl die Summenparameter OXC und RDC sich aus Analysen des Grundwassers oder von Untersuchungen der Sedimente bestimmt werden, sind die aus ihnen abgeleiteten Aussagen bedingt hypothetisch. Die OXC, mehr noch als die RDC, gibt eine quantitative Abschätzung der potentiell zur Verfügung stehenden e^- -Akzeptor- bzw. e^- -Donator-Äquivalente, die bei Redoxreaktionen im betrachteten Bereich des Grundwasserkörpers umgesetzt werden können. Bei sequentiellen Redoxreaktionen, bei denen diese Kapazitäten zum Einsatz kommen, müssten allerdings sämtliche Niveaus des Redoxpotentials durchlaufen werden, für die das Spektrum von OXC und RDC aufgestellt wurde – gewöhnlich vom Potential der aeroben Zone mit Nachlieferung von Sauerstoff bis zum Potential der niedrigsten Redox-Stufe des Systems, hier meist die Stufe der Methanogenese.

Prinzipiell verringert eine steigende Protonenkonzentration die Beständigkeit der oxidierten Spezies

Tab. 8: Exemplarische Zusammensetzung von Deponie-Sickerwasser der sauren und methanogenen Phase mit und ohne beobachtete Veränderung, alle Werte in [mg l⁻¹], außer pH und BOD₅/ COD (aus Kjeldsen et al. 2002)

Parameter	Saure Phase		Methanogene Phase		Durchschnitt
	Durchschnitt	Variationsbreite	Durchschnitt	Variationsbreite	
pH	6,1	4,5 – 7,5	8	7,5 - 9	
BOD ₅	13000	4000 - 40000	180	20 - 550	
COD	22000	6000 - 60000	3000	500 - 4500	
BOD ₅ / COD	0,58		0,06		
Sulfat	500	70 - 1750	80	10 - 420	
Calcium	1200	10 - 2500	60	20 - 600	
Magnesium	470	50 - 1150	180	40 - 350	
Eisen	780	20 - 2100	15	3 - 280	
Mangan	25	0,3 - 65	0,7	0,03 - 45	
Ammonium-N					740
Chlorid					2120
Kalium					1085
Natrium					1340
Phosphor, total					6
Cadmium					0,005
Chrom					0,28
Cobalt					0,05
Kupfer					0,065
Blei					0,09
Nickel					0,17
Zink	5	0,1 - 120	0,6	0,03 - 4	

bei konstanten pe-Werten - die Reaktivität der vorhandenen OXC-Komponenten gegenüber der RDC wächst. Der Anteil von Methan an der RDC unterliegt dem limitierenden Einfluss des Gleichgewichtes vom Gaspartialdruck des Methans im Grundwasser und der Bodenluft (Heron 1994).

Die Dezimierung der OXC in einem Bereich des Grundwasserleiters reflektiert stets die Veränderung des Massenflusses der RDC.

Heron & Christensen (1995) stellten an der Deponie Vejen (Dänemark) fest, daß der innerhalb von 15 Jahren für die Mineralisation von 7 mM DOC verbrauchte OXC-Anteil von sedimentgebundenen Eisenoxid-Fe(III) die DOC Konzentration von 10 mM auf 3 mM verringerte (auf 200 m Fließweg über einen Flussquerschnitt von 1 m²).

Dynamik der Redox-Zonierung, Deponiephasen

Deponiesickerwasser weist eine hohe Konzentration an reduzierten Spezies auf, deren Verteilung vom Abbaustadium der abgelagerten Substanzen und der Ausbildung von Zonen verschiedenen Milieus im Grundwasserleiter kontrolliert wird. Das in einen bis

dahin unbeeinflussten natürlichen Grundwasserleiter eintretende Deponiesickerwasser aktiviert sequentiell die dort vorhandenen Oxidationsmittel.

In der frühen sauren Deponiephase werden für gewöhnlich hohe Gehalte an BOD, COD, SO₄²⁻ und NO₃⁻ im direkten Abstrom gefunden. Einen Vergleich der Stoffkonzentrationen in saurer und methanogener Phase zeigt Tab. 8. Nach dem Verbrauch von e⁻-Akzeptoren des aeroben Bereiches (O₂, NO₃⁻) entwickelt sich entsprechend der Angebote an Substrat und e⁻-Akzeptoren der anaerobe Abbau. Nach der Reduktion von Eisen, Mangan und Sulfat in der Übergangsphase folgt die methanogene Phase, in welcher im stark reduzierenden Bereich das Abbauprodukt CO₂ zu Methan dissimiliert wird (Schwarzenbach et al. 2003). Ab dieser Phase treten bei DbGWS höhere Konzentrationen von Ammonium auf (Christensen et al. 2001).

Nach Heron (1994) ist der Fe(II)-Gehalt in Sickerwasser aus der sauren Deponie-Reaktorphase ein bis zwei Zehnerpotenzen höher, als in der Methanphase (vgl. Tab. 8).

Abhängig von der Beschickungsrate, dem Aufbau der Schichten einer Deponie und der endgültigen Höhe des Deponiekörpers können die Phasen bis zur

stabilen methanogenen Phase bis zu 10er Jahren andauern (Christensen & Kjeldsen 1989). Aufgrund der Dynamik der Mobilität verschiedener Stoffe während der Alterung einer Deponie kann das Sickerwasser als Eintragsquelle für anorganische Stoffe (Ammonium, Chlorid, Schwermetalle) und abbauresistente Endprodukte der Dissimilation organischer Stoffe noch über Zeiträume von Dekaden bis hunderten von Jahren fungieren (Belevi & Baccini 1992).

Die Sequenzen in Abb. 9 zeigen exemplarisch die beschriebene Entwicklung der Konzentration abbausensitiver Stoffe sowie deren Verbreitung.

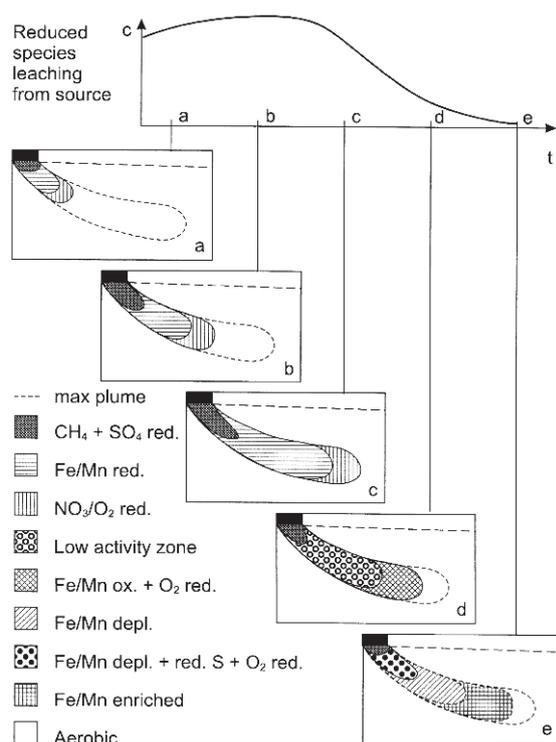
Plausibilität der Messwerte des Redoxpotentials

Die in Grundwässern gemessenen Redoxpotentiale sind allgemein eine Zusammensetzung der einzelnen Potentiale verschiedener Redox-Paarungen, die nicht notwendigerweise im Gleichgewicht stehen müssen. Standard-Kombinations-Elektroden sind nicht in der Lage, Elektronenübergänge von NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_4 und N_2 zu detektieren (Heron 1994), somit sind die potentiellen Einflüsse der Aktivitäten dieser Spezies nicht

exakt im gemessenen E_H -Wert repräsentiert. Die Einstellung der Aktivitäten der assoziierten Spezies aller Redox-Paarungen im System Grundwasserleiter entsprechend einem konkreten pe -Niveau benötigt relativ viel Zeit - z. B. im Vergleich zur Einstellung eines Gleichgewichtes in einem aquatischen Säure-Base-System. Das Redoxsystem in der Grundwasserprobe wird durch folgende Größen kontrolliert:

- Heterogenität der Milieubereiche (Redox-Mikrokosmen im Gleichgewicht, LEA = local equilibrium assumption)
- Reaktivität der verschiedenen Redox-Paarungen (rein chemische Gleichgewichtsprozesse oder mikrobiologisch katalysiert)
- der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers
- zusätzliche Mischung bei der Probennahme

Für die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung des Redoxpotentials an einem Ort und für Vergleiche zwischen zwei Bereichen unter dem Aspekt möglicher Redoxprozesse ist es von Bedeutung, ob die Aufstellung der Komponenten der OXC und RDC alle relevanten Spezies enthält. Es ist demnach nicht zielführend, betrachtet man in einem natürlichen Grundwasser im pe -neutralen Milieu nur die Redox-Paarungen $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, NO_3^-/N_2 und $\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{O}$, da in diesem Fall die maßgeblichen pe -bestimmenden Einflüsse von z.B. den - vorausgesetzt vorhandenen - Spezies Fe(III)/(II) , Mn(IV)/Mn(II) und $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ nicht beachtet werden würden.



◀ **Abb. 9:** potentielle Entwicklung von Konzentrationen relevanter Redoxspezies im Abstrom einer Altdeponie (aus Christensen et al. 2000)

Kapitel 3

MATERIAL & METHODEN

In diesem Kapitel wird der Untersuchungsraum und der vorliegende Altdatenbestand vorgestellt. Am Standort der Altablagerung „Monte Scherbelino“ liegen langjährige Monitoringdaten zur Grundwasserqualität vor. Tiefenorientierte Grundwasser-Probenahmen fanden in den Jahren 2004 und 2005 statt. Technik und Ergebnisse der Probenahmeverfahren werden verglichen. Ein Ansatz zur Auswertung von langjährigen Konzentrationsganglinien assoziierter Messstellen - BTSA - wird am Ende des Kapitels eingeführt. Zur besseren Orientierung findet sich im zusätzlich Anhang I ein Lageplan der besprochenen Messstellen.

3.1. Charakterisierung des Untersuchungsraumes

3.1.1 Geographische Einordnung und Geologie

Die Deponie Monte Scherbelino befindet sich wenige Kilometer südlich des Stadtgebietes von Frankfurt a.M. im Frankfurter Stadtwald. Der Standort wird an seiner östlichen Seite umgeben vom Offenbacher Autobahnkreuz (Abb. 10). Im Bereich westlich der Deponie erstreckt sich ein Forstgebiet mit Fahrschneisen, welches teilweise nicht öffentlich zugänglich ist. Mit Ausnahme der gerodeten Flächen (vgl. Abb. 10) ist das Gelände mit einem bewirtschafteten Mischwald bewachsen, der lokal durch einige Hektar Ackerfläche und Schonungen unterbrochen wird.

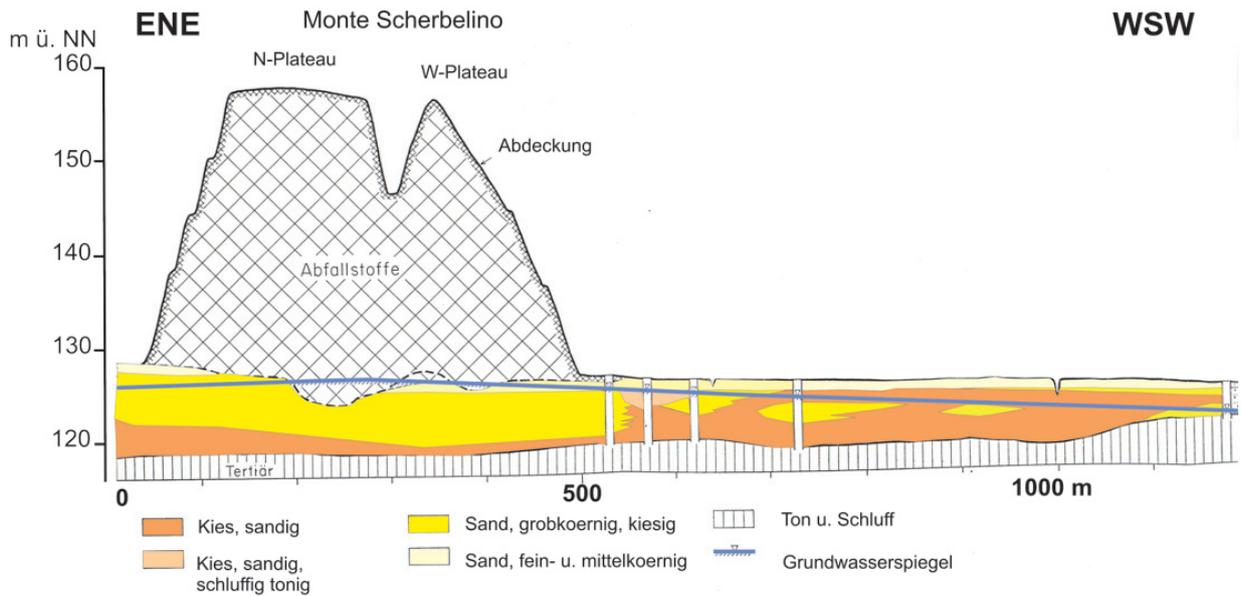
Das Relief in diesem Bereich ist sehr eben, die Geländeoberfläche weist westlich der Halden Höhen von 127,5 mNN bis 125 mNN und einen Einschnitt am Vorfluter Hegwaldgraben mit leichter Neigung von ENE nach WSW auf.

Der Frankfurter Raum ist geprägt durch die südwestdeutsche milde Form der gemäßigten Klimazone mit warmen Sommern und milden Wintern. Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt in der Luft bei ca. 10 °C. Im langjährigen Mittel wurden etwa 600 mm a⁻¹ Niederschläge gemessen. Die Deponie befindet sich am

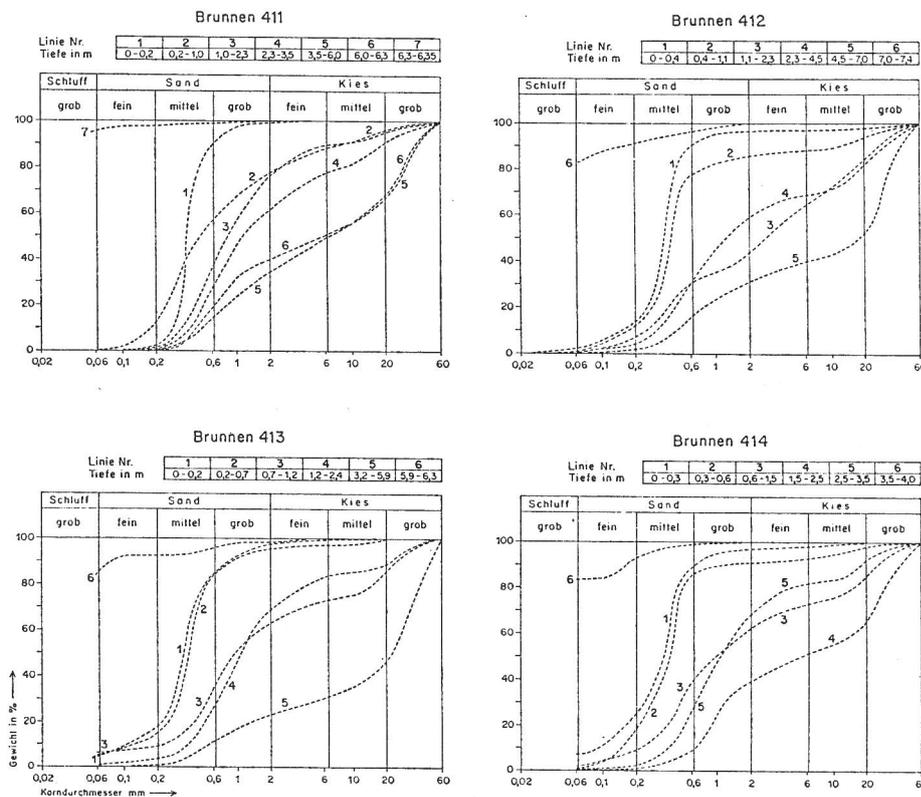
nördlichen Rand der von W nach E verlaufenden Neu-Isenburger Quersenke, welche im Pliozän und Altpleistozän vom Main durchflossen wurde. In den während des damaligen Verlaufs des Mains abgelagerten kiesigen und sandigen fluviatilen Terrassen-Sedimenten sind lokal schluffige und tonige, bis zu Dezimetern mächtige Linsen eingeschaltet (Abb. 11). Die fluviatilen, meist grobkörnigen Sande und Kiese werden von einer nur wenige Zentimeter mächtigen Flugsandschicht überlagert.



▲ **Abb. 10:** Deponie Monte Scherbelino (Luftbild, Anfang 90er Jahre) mit Nord, West- und Südhalde, Haldenweiher, Offenbacher Autobahnkreuz, Stadtwald und Dichtwand ab 1995 (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung)



▲ **Abb. 11:** Charakteristischer Profilschnitt vom Standort, überhöht (nach Golwer et al. 1976)



◀ **Abb. 12:** Kornsummenkurven der Mst 411, 412, 413, 414 aus verschiedenen Teufenlagen (aus Golwer et al. 1976)

Im unteren Bereich der fluviatilen Sedimente dominieren grobsandige und kiesige Lockersedimente, die als weit verbreitete, jedoch nicht durchgängige Schicht im Untersuchungsgebiet angetroffen werden. Die Kornsummenkurven aus verschiedenen Teufenlagen in Abb. 12 geben diese Schichtung wieder. Unter den am Deponiekörper etwa 10 m mächtigen, nach W auf etwa 3 m auslaufenden fluviatilen Sedimenten, schließt eine bis zu 80 m mächtige Schicht

von oligozänem Cyrenenmergel an. Der Cyrenenmergel ist durchzogen von schluffigen und tonigen Lagen und wird unterlagert von einer mächtigen Rupeltonlage.

Im Westen des Untersuchungsgebietes erreichen die miozänen Cerithienschichten, teilweise stark detritische Kalk- und Mergelsteine, eine oberflächennahe Lagerung, so dass die pleistozänen fluviatilen Sedimente ohne die beschriebene Mergelbasis diskordant

auf ihnen lagern. Durch postglaziale Bodenbildung entstand die im Gebiet auflagernde Braunerde. Im Untersuchungsgebiet befinden sich mehrere Entwässerungsgräben, teilweise ausgebaut als Trapezgerinne, die in westlicher Richtung fließen und über den Hegwaldgraben (Abb. 13) und anschließend den Luder-Bach in den Main entwässern. Die Basis dieser Gräben liegt i.A. oberhalb der mittleren Grundwasserstände.

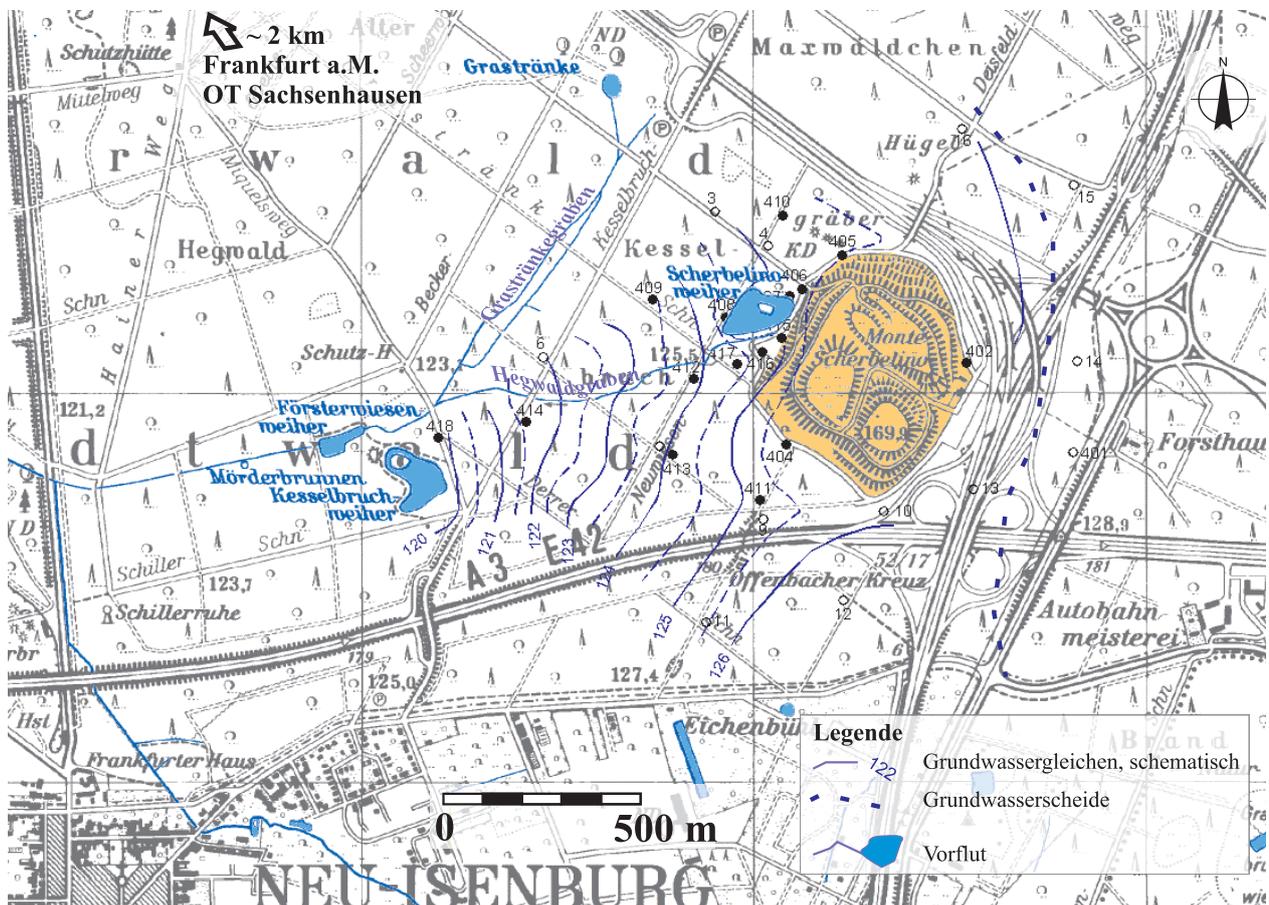
3.1.2 Hydrogeologie

Der Hegwaldgraben, ein ausgebauter kleiner Vorfluter, verläuft vom westlichen Deponierand in Richtung W zum Försterwiesenweiher und drainiert in Abhängigkeit von saisonalen Grundwasserständen das Gebiet im westlichen Abstrom der Halden (Abb. 13). Der von der Grastränke kommende Graben fällt häufig trocken und drainiert sonst den dort bereits auslaufenden, sehr flachen Porengrundwasserleiter.

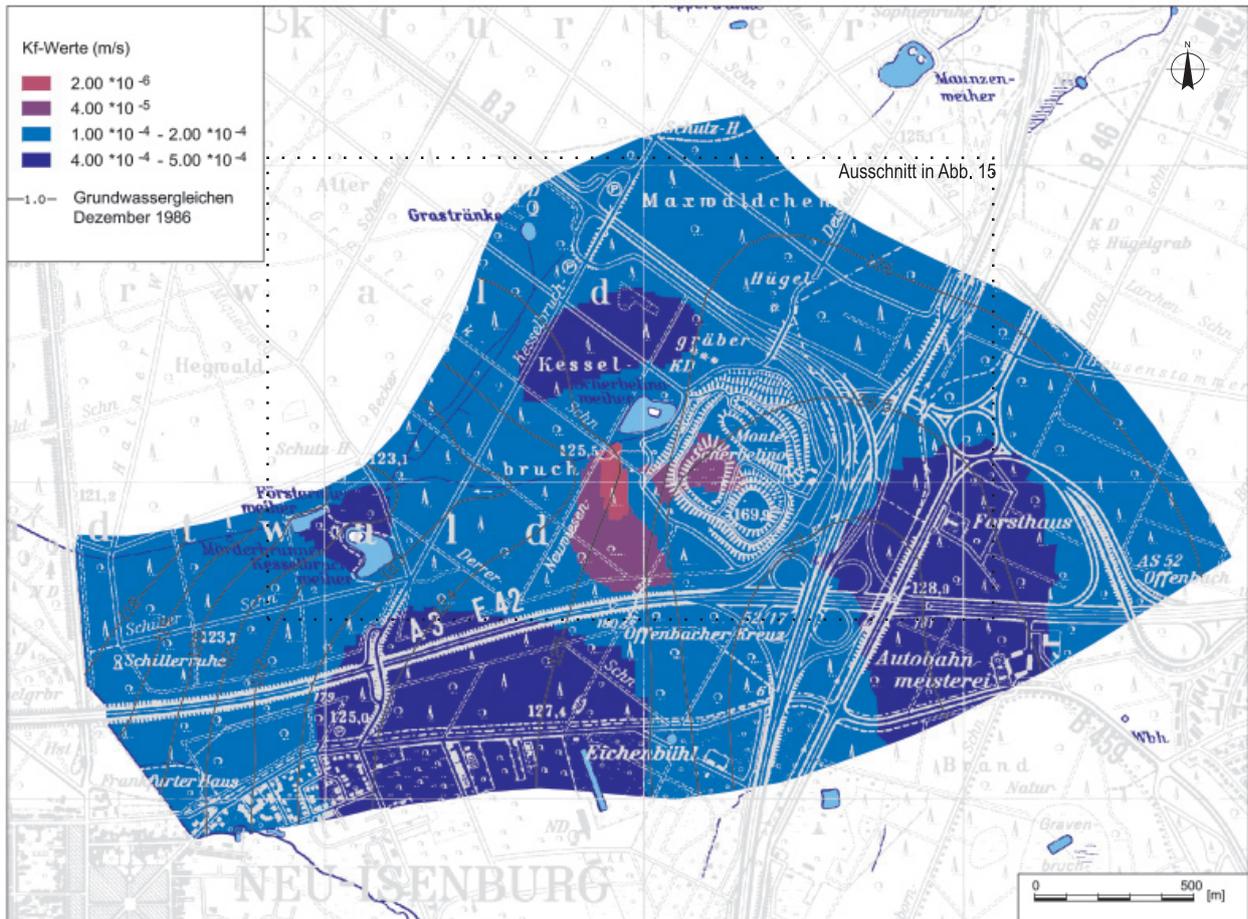
Die kleineren Seen Försterbruchweiher, und Kesselbruchweiher im weiteren westlichen Abstrom werden von den gemeinsamen Abflüssen von Grastränke- und Hegwaldgraben gespeist. Direkt am nordwestlichen Deponierand befindet sich der 1960 als Kiesgrube ausgehobene Haldenweiher. Als eine Grundwasser-Blänke wird er von Grundwasser durchflossen, welches zuvor die Deponie unterströmte.

Saisonale Schwankungen der Grundwasseroberfläche führen zu starken Schwankungen der Abflussraten des Hegwaldgrabens, da die Grabensohle deponienah mit der mittleren Grundwasseroberfläche auf etwa gleicher Höhe liegt. Erst ab etwa 200 m westlich der Westhalde wurde der Graben ganzjährig wasserführend beobachtet. An einem Messpunkt direkt oberstromig vor dem Zusammenfluss von Hegwaldgraben und Grastränke-Graben wurde der Abfluss im Hegwaldgraben 1997 im März mit $2,0 \text{ l s}^{-1}$ und im September zu $0,4 \text{ l s}^{-1}$ bestimmt (HLfB 1999).

Der durch die Deponie beeinflusste Grundwasserleiter besteht aus mittel- bis grobsandigen pleistozänen

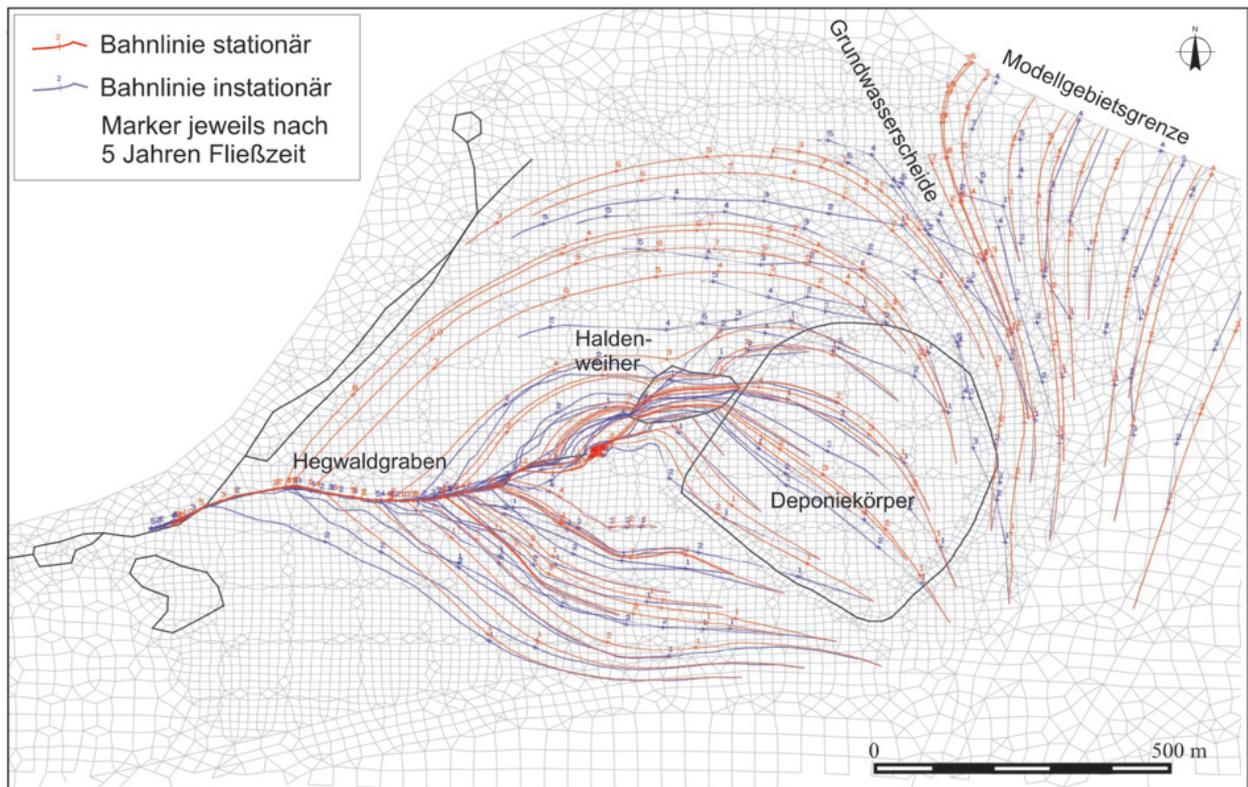


▲ Abb. 13: Lage der Deponie Monte Scherbelino im Frankfurter Stadtwald (nach HLfB 1999)



▲ **Abb. 14:** Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte k_f innerhalb der Grenzen des Modellgebiets nach instationär kalibriertem Modelllauf mit dem Programm SPRING (SPRING 2003), Isohyphen Dezember 1986 (aus KORA TV4.3 2005)

▼ **Abb. 15:** Bahnlinien beliebiger Partikel im Bereich der Deponie (stationär im Jahr 1986, instationär im Zeitraum 1968-1994, Einfluß der Vorflut, Gitternetz im Bereich des Modellgebietes - vgl. Abb. 14 (aus KORA TV4.3 2005))



Sedimenten mit Kies- und Feinsandlagen. Dieser oberflächennahe Grundwasserleiter ist im E etwa 10 m mächtig und nimmt im W auf ca. 3 m ab. Der darunter liegende Cyrenenmergel wird wegen seiner sehr geringen hydraulischen Leitfähigkeit von $10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ bis - in schluffigen Lagen - 10^{-7} m s^{-1} als Grundwassernichtleiter bis Grundwassergeringleiter angesprochen. Im Kontrast zu den durch die Einschaltungen und Linsen recht heterogenen Leitfähigkeiten des oberen flachen Grundwasserleiters von zwischen $1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ bis bereichsweise $1 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ wird die Cyrenenmergel-Schicht als abschließende Basis des betrachteten oberflächennahen Grundwasserleiters angesehen. Die Oberfläche des Mergels weist ein starkes Relief mit Rinnen und Mulden auf, welches die Bahnlinien des basisnahen Grundwassers kontrollieren.

Die Grundwasserströmung ist abstromig der Deponie hauptsächlich nach W gerichtet (Abb.13). Eine nahegelegene Grundwasserscheide verläuft östlich der Autobahn, die im E an der Deponie vorbeiführt (Abb. 14, Abb. 15). Aus SSE strömt dem Untersuchungsgebiet Grundwasser zu; die Fließrichtung dreht dann im Bereich unterhalb der Deponie in westliche Richtung. Die Bahnlinien orientieren sich durch den entlastenden Einfluß der Vorflut in Richtung Haldenweiher (auch Scherbelinoweier genannt) und Hegwaldgraben. Die maximale Tiefe des Haldenweihers beträgt etwa 4,5 m.

Das Deponiegelände befindet sich innerhalb der Trinkwasser-Schutzzone IIIb für das etwa 6 km entfernte Wasserwerk Neu-Isenburg.

Für den Zeitraum 1968 bis 2002 wurde mit einer 1-D-Bodenfeuchte-Simulation eine mittlere Grundwasserneubildung auf dem Gelände direkt abstromig der Deponie von 70 mm a^{-1} berechnet (Spinola et al. 2004). Die Schwankungsbreite der Jahreswerte liegt zwischen einer negativen Neubildung von -168 mm a^{-1} im Jahr 1976 und positiven 380 mm a^{-1} im Jahr 1981. Aufgrund der geringen Geländeneigung und der guten Durchlässigkeit von Bodenzone und Grundwasserleiter kommt es im Untersuchungsgebiet auch bei Starkregenereignissen kaum zu direktem Oberflächenabfluss. Die saisonal variierenden Flurabstände liegen bei wenigen Dezimetern im westlichen und bis über 2 m im nördlichen Abstrom.

Numerische Simulation der Grundwasserströmung

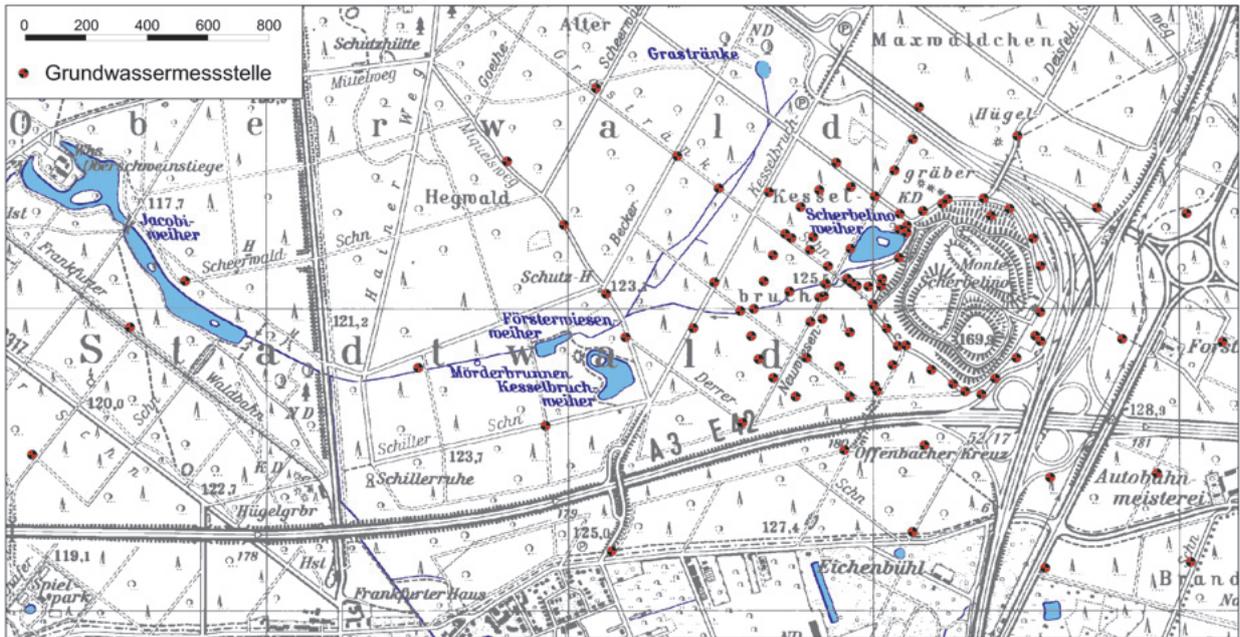
Im BMBF-Projekt „Monte Scherbelino“ wurde durch die BGS Umweltplanung mit dem Finite-Elemente-Programm SPRING (delta h Ingenieurgesellschaft mbH; König 2003) ein numerisches, instationäres 2-D Grundwasserströmungs-Modell für das Untersuchungsgebiet im Modellzeitraum von 1969 bis 2002 aufgebaut (Abb. 14, 15). Datengrundlage für das numerische Modell sind Bohrprofile von Grundwassermessstellen, langjährige Klimadaten und Stichtagsmessungen der Grundwasserstände am Standort.

Im Verlauf der Projektarbeit wurde dieses Modell anhand neuer Erkenntnisse und Fragestellungen aktualisiert und erweitert. In der zweiten Hälfte der Projektlaufzeit wurden Simulationen des Stofftransportes durchgeführt.

Aus der Nähe der östlichen Grundwasserscheide resultieren im östlichen Modellgebiet, in Bereichen unter dem Deponiekörper, sehr niedrige Potentialgradienten. Die Verteilung der Kies- und Feinsandlagen sowie das Relief der Basis des oberflächennahen Grundwasserleiters bedingen heterogen verteilte Abstandsgeschwindigkeiten von 0,05 bis etwa $0,5 \text{ m d}^{-1}$. Dadurch werden im nordwestlichen Abstrom konservativ modellierte Partikel auf ihren Bahnlinien gegenüber denen im direkten westlichen Abstrom schneller in größere Entfernungen vom Deponierand transportiert.

Im instationären Modelllauf konnten saisonale Schwankungen der Standrohrspiegelhöhen zwischen 0,5 m und 1,5 m nachgebildet werden. Die überdurchschnittlichen Grundwasserstände in der Feuchtperiode 1981-1983 und die Tiefststände während der Trockenperioden 1971-1975 sowie 1989-1993 konnten im Modell umgesetzt werden, wobei sich die Trockenperiode in den 70er Jahren in den Grundwasserständen am deutlichsten abzeichnet.

Aufgrund der geringen Flurabstände im Untersuchungsgebiet besteht eine direkte Kopplung zwischen saisonal variierender Neubildung und Standrohrspiegelhöhen.



▲ **Abb. 16:** Messstellen-Netz am Standort Monte Scherbelino (aus KORA TV4.3 2005)

3.1.3 Historische Entwicklung der Deponie

In der Nutzungsphase des Monte Scherbelino wurden zwischen 1925 und 1968 ca. 18,3 Mio. m³ Abfallstoffe auf drei zusammenhängenden Halden von aktuell 35 - 42 m Höhe abgelagert. Dies umfasste den Großteil der in dieser Zeit im Stadtgebiet von Frankfurt am Main angefallenen Abfallstoffe. Zur Ablagerung kamen Hausmüll, Gewerbemüll, Trümmerschutt und untergeordnet Industriemüll. Die älteste und mit über 40 Metern höchste Halde ist die Südhalde. Von 1956 - 1968 wurden die West- und die Nordhalde verfüllt. Die Westhalde wurde zu einem großen Anteil mit Sperrmüll beschickt. Dies führte zu starken Setzungen in dieser Halde (Golwer 1995).

Im Dezember 1967 wurde das derzeit, im Jahre 2006 noch modifiziert weitergeführte Grundwassermonitoring begonnen. Nach Beendigung einer Abdeckung der Halden mit einer etwa 5 m mächtigen Lage aus tertiären Mergeln und der Rekultivierung der Oberfläche wurde das Gelände der Altablagerung im Jahr 1972 als Erholungsgebiet Monte Scherbelino genutzt. Im Anschluß an eine Erweiterung des Analyse-Spektrums des Monitorings um organische Parameter sowie nach Bodenuntersuchungen und Deponiegasanalysen stellten die verantwortlichen Behörden ein Sanierungserfordernis fest. Bis Ende der 80er Jahre wurde mit neuen Grundwassermessstellen das Be-

obachtungsnetz verdichtet und den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen angepasst. Im November 1986 wurde der zum Hegwaldgraben führende Überlauf des Haldenweihers verschlossen und der erste 250 m lange Grabenabschnitt verfüllt.

Nachdem 1989 die Deponie als Altlast eingestuft wurde und eine bereits geplante Erweiterung nicht zur Umsetzung gelangte, wurde 1995 mit dem Bau einer Dichtwand die Emissionsquelle vom umliegenden Grundwasserkörper isoliert. Die Dichtwand wurde bis über 10 m tief in die Sohle des Grundwasserleiters, den Cyrenenmergel, installiert und verfügt über eingehängte Folien zwischen den Profilelementen der Spundwand. Eine geregelte Grundwasserhaltung verhindert über einen geringen Gradienten zum Inneren des Dichtwandtopfes, dass kein weiterer Eintrag deponiebürtiger Stoffe in das Grundwasser stattfindet.

Im Jahr 2003 wurden eine Anlage zur Aufbereitung des anfallenden Sickerwassers und zwei Brunnen zur Sanierung des kontaminierten Grundwasserleiters in Betrieb genommen. Ebenfalls im Jahr 2003 wurde begonnen, die Oberfläche der Deponie mit einer kombinierten Deckschicht aus Kapillarsperre und Geotextil abzudecken. Niederschläge werden über Rigolen und Draingräben abgeführt und tragen somit nicht mehr zum Sickerwasser bei.

Im Zuge von Rodungsarbeiten und Baumaßnahmen der Sanierung wurden einige Messstellen zerstört resp. unbrauchbar. Es existieren derzeit noch 85 Messstellen unterschiedlichen Ausbaus mit einem Durchmesser von 2" bis 6" (Abb. 16). Die älteren 400er, die 500er und 600er Messstellen sind generell voll verfiltert. Neuere Rammfilterlanzen, die Messstellen der M-Reihe (vgl. Anhang I), wurden je nach Bohrfortschritt nicht bis zum Mergel abgeteuft.

3.2. Altdatenbestand des langjährigen Monitorings

3.2.1 Entwicklung und Parameterspektrum des Monitorings

Die umfangreiche Datengrundlage zur Altablagerung Monte Scherbelino beinhaltet in unterschiedlicher Anzahl u.a. Analysen von Grundwasser, Oberflächenwasser, Deponie-Sickerwasser, Seeboden-Schlamm, Bodenluft und Sediment. Die Dokumentation dieser Daten liegt größtenteils in analoger Form bei beteiligten Institutionen, zuständigen Behörden und der Stadt Frankfurt a.M. vor und wurde von ihnen archiviert. In der vorliegenden Arbeit werden nur die Datensätze dargestellt, die zur Bearbeitung der jeweiligen Fragestellung notwendig sind. Für eine umfassendere Dokumentation wird auf die Archive der Stadt Frankfurt und des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung (HLfB) in Wiesbaden verwiesen.

Die Gesamtheit der bis zum heutigen Tag aufgelaufenen Messdaten enthält mehr als 3470 Datensätze von Einzelproben mit verschieden großem Analysespektrum und insgesamt über 50 000 Einzelanalysen.

Im Rahmen der Untersuchungen durch das HLfB wurden von 1970 bis 1972 in mehrmonatigen Abständen Grundwasserprobennahmen durchgeführt. In den folgenden Jahrzehnten wurde im Auftrag der zuständigen Behörden, insbesondere der Stadt Frankfurt a.M., ein Monitoring mit turnusmäßiger Beprobung eingerichtet und durchgeführt. Aus dem Grundwassermonitoring liegen in der Regel halbjährliche Analysen der Beschaffenheit des Grundwassers von 1967 bis 1995 und teilweise fortgesetzt über den Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit hinaus vor. Ziel des

Monitorings war es, die Reichweite und Qualität der Beeinflussung durch deponiebürtige Stoffe zu erfassen.

Einrichtungen zur direkten Nutzung des abstromigen Grundwassers befinden sich nicht in unmittelbarer Nähe der Deponie; über den Kontaminationspfad Grundwasser - Oberflächenwasser besteht jedoch ein zusätzliches Gefährdungspotential des Schutzgutes Oberflächenwasser (vgl. Abschnitt 3.1.2). Dementsprechend wurden die Wasserproben auf ein Parameterspektrum untersucht, welches etwa dem später in Arneht et al. (1986), Brill et al. (1986) und Voigt (1998) zusammengefassten Altablagerungsdatensatz für deponiebürtige anorganische und organische Substanzen entspricht.

Mit Screening-Methoden, GC-Fingerprints und Listen- oder Problemstoffanalytik wurde in den Jahren 1984-1986 die Belastung des abstromigen Grundwasserkörpers insbesondere mit organischen Einzelstoffen untersucht (Brill 1986). Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden im direkten Abstrom der Deponie neben einem eindeutigen organoleptischen Befund - „Die Wässer sind gelb bis rotbraun gefärbt, riechen nach Müll und Lösemittel und schäumen stark.“ (Brill 1986) – u.a. stark erhöhte Konzentrationen der Summenparameter TDS (Gesamtlösungsinhalt), AOX (bis 1540 µg l⁻¹ und halogenfreien organische Substanzen (GC-Flächenwerte) festgestellt. Die Grundwasserprobennahme erfolgte mit Mischproben (MP) aus den überwiegend voll verfilterten Messstellen.

Über die gesamte Zeit des Grundwasser-Monitorings wurden die physikochemischen Parameter Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen; mit einer Unterbrechung von 1975 bis 1985 der Parameter Redoxspannung.

Vereinzelt liegen Wasser- und Sediment-Analysen der Teiche und Weiher im Abstrom der Deponie vor. Im Jahre 1981 wurde durch die Stadt Frankfurt a. M. im Haldenweiher das freie Wasser und die Schlamm-schicht an der Basis beprobt. Bereits ab 1,0 m unter der Wasseroberfläche war kein Sauerstoff mehr nachweisbar. Die analytischen Befunde dieser Schlammproben belegen, dass sich der Haldenweiher durch die dort veränderten chemischen Milieubedingungen und mikrobiologischen Prozesse gegenüber dem Grundwasser zu einer Schadstoffsinke entwickelte

(u.a. 215 mg kgTS⁻¹ Zink, 103 mg kgTS⁻¹ Chrom, 21000 mg kgTS⁻¹ Eisen). Im Haldenweiher werden Grundwässer verschiedener vertikaler und lateraler Herkunft durchmischt. Dennoch wurde eine deutlich steigende Tendenz der Stoffkonzentrationen zur Basis hin festgestellt.

Das Parameterspektrum des Monitorings entsprach in seiner ursprünglichen Ausrichtung nicht der Beobachtung von Rückhalt- und Abbauprozessen im Grundwasser, sondern wurde lediglich zur Beobachtung der Ausbreitung einer vermeintlichen Fahne sowie zur Sicherung einer tolerierbaren Grundwasserqualität im entfernteren Abstrom konzipiert. Auf chemische Transformationen und spezifische reaktive Transportprozesse fokussierte Untersuchungen waren nicht Bestandteil des Monitorings.

Für eine detaillierte Beschreibung des Emissionsspektrums der Deponie wird insbesondere auf Golwer et al. (1976) verwiesen; die Analysenergebnisse der verschiedenen Probennahme-Kampagnen sind in Brill (1986), Golwer (1995) sowie diversen Gutachten für das HLFB und die Stadt Frankfurt a. M. beschrieben. Entsprechend ihrer chemischen Bestandteile können die im Grundwasser gelösten Stoffe des DbGWS am Monte Scherbelino in vier Hauptgruppen eingeteilt werden (teilw. nach Christensen 1992):

- Die Summenparameter COD und DOC umfassen gelöste Ausgangsformen, Zwischen- und Endprodukte der ins Sickerwasser gelangten organischen Komponenten.
- Spezielle organische Substanzen mit erhöhter Toxizität werden unter verschiedenen Aspekten zusammengefasst. Häufig auch als XOC (xenobiotic organic compounds) bezeichnete synthetische Substanzen umfassen u.a. aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzen, Toluol, Xylen, Phenole, PAK) und chlorierte Aliphaten (auch als AOX; adsorbierbare organisch gebundene Halogene).
- Als anorganische Hauptkomponenten treten im Sickerwasserbeeinflussten Grundwasserkörper vor allem Chlorid, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Ammonium, Nitrat, Eisen, Mangan, Sulfat und Hydrogencarbonat auf. Cyanide sind am Standort von untergeordneter Bedeutung.
- Schwermetalle und Spurenelemente bilden eine anorganische Stoffgruppe, in der bereits geringe Ein-

zelkonzentrationen eine hohe Toxizität aufweisen können. Im einzelnen sind Nickel, Zink, Blei, Kupfer, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Bor und Arsen von Bedeutung.

Die veränderlichen Parameterspektren und Analyseverfahren während des langjährigen Monitorings erforderten die Aufbereitung und Vereinheitlichung der Datensätze für die Datenbankhaltung (z.B. für COD, Eisen- und Manganspezies, organischen Kohlenstoff). Die zeitliche Entwicklung der Ausbreitung einzelner Substanzen wird in Abschnitt 4.1 eingehend behandelt.

3.2.2 Analysen anorganischer Stoffe

Für die Grundwasserproben des Monitorings liegen langjährige Analysenreihen für die in Tab. 9 aufgeführten Parameter vor. Diese Tabelle bietet gleichzeitig eine kompakte statistische Übersicht der Datensätze. Der DbGWS am Monte Scherbelino ist im anorganischen Bereich vor allem durch die hohe Salzfracht und Konzentration an reduzierten Spezies gekennzeichnet. Besonders hohe Konzentrationen erreichen neben Chlorid und Natrium das aus Bauschutt (u.a. Gips), Aschen und teilweise organischen Ablagerungen stammende Sulfat. Ebenfalls stark erhöhte Werte zeigen Kalium, Ammonium, teilweise Nitrat, Eisen, Mangan und Bor. Die abstromige Calciumkonzentration wird kontrolliert vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Ionenaustauschprozessen und erreicht nicht diese hohen Werte.

Die gelösten Gehalte der Gase Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und teilweise Methan (vgl. Tab. 9, 10) bei deponienahen Messstellen Anfang der 70er Jahre weisen auf stark reduzierende Bedingungen und aktive Stoffumsätze im Grundwasserkörper hin. Dabei dominierte offensichtlich Sulfatreduktion die Redoxprozesse im nahen Abstrom.

3.2.3 Analysen organischer Stoffe

Bis auf die Parameter COD und AOX wurden die in Tab. 10 aufgeführten Substanzen nur in kürzeren Perioden oder einmaligen Kampagnen untersucht.

Tab. 9: Anorganische Parameter, langjährige Analysedaten im Monitoring vorhanden

Parameter (Zeitraum)		Maximum	Anstrom Mst 429	5%- Perzentil	95%- Perzentil	Median	Proben- anzahl
Sauerstoff (O ₂)	[mg l ⁻¹]	14,0	2,0	0,1	6,0	0,5	1293
Natrium (Na ⁺)	[mg l ⁻¹]	2832,0	64,0	6,1	1904,0	171,0	1042
Kalium (K ⁺)	[mg l ⁻¹]	1839,0	3,5	1,7	1057,8	13,0	1040
Calcium (Ca ²⁺)	[mg l ⁻¹]	750,0	32,0	30,0	551,0	141,0	960
Magnesium (Mg ²⁺)	[mg l ⁻¹]	380,0	9,0	4,6	200,0	34,0	957
Ammonium (NH ₄ ⁺)	[mg l ⁻¹]	4867,0	0,8	0,04	1405,0	5,0	1309
Gesamthärte	[dH°]	172,0	6,6	6,1	131,0	47,0	769
Chlorid (Cl ⁻)	[mg l ⁻¹]	4030,0	43,0- 118,0	11,0	2743,0	280,0	1370
Nitrat (NO ₃ ⁻)	[mg l ⁻¹]	10600,0	12,4	0,1	1030,0	3,2	1283
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	[mg l ⁻¹]	2225,0	101,0	44,0	1266,0	154,6	1287
Schwefelwasserstoff (H ₂ S, 1968-1972)	[mg l ⁻¹]	40,0	-	0,05	15,8	0,16	124
Hydrogencarbonat (HCO ₃ ⁻)	[mg l ⁻¹]	12580,0	8,5	1,0	6206,0	689,0	867
Hydrogenphosphat (HPO ₄ ²⁻)	[mg l ⁻¹]	53,6	0,12	0,01	10,4	0,403	599
Kieselsäure (SiO ₂)	[mg l ⁻¹]	308,0	18,0	6,8	58,0	18,0	618
Cyanid, gesamt	[mg l ⁻¹]	1,3	0,005	0,003	0,21	0,015	421
Eisen, gesamt	[mg l ⁻¹]	83,0	0,3	0,09	33,0	2,7	1081
Mangan, gesamt	[mg l ⁻¹]	24,0	2,0	0,05	4,0	1,1	809
Chrom (Cr)	[mg l ⁻¹]	0,61	0,008	0,003	0,17	0,02	471
Nickel (Ni)	[mg l ⁻¹]	1,07	0,04	0,004	0,205	0,028	525
Blei (Pb)	[mg l ⁻¹]	0,3	0,002	0,001	0,1	0,01	302
Cadmium (Cd)	[mg l ⁻¹]	0,02	0,0012	0,0003	0,01	0,001	459
Arsen (As)	[mg l ⁻¹]	0,11	0,0008	0,0006	0,045	0,01	479
Bor (B)	[mg l ⁻¹]	62,62	0,2	0,05	38,6	0,84	519

Tab. 10: Organische Parameter im Monitoring

Parameter (Zeitraum)		Maximum	An- strom Mst 429	5%- Perzentil	95%- Perzentil	Median	Proben- anzahl
COD _{K₂Cr₂O₇} (1967-1995/2005)*	[mg O ₂ l ⁻¹]	3896,0	20	12,9	1981,0	117,0	1128
DOC (1984-1986, 1993)	[mg l ⁻¹]	945,0	4,7	2,7	571,0	12,0	70
TOC (1970, 1972, 2004-2005)	[mg l ⁻¹]	580,0	-	4,8	361,0	42,0	93
AOX	[mg l ⁻¹]	36,0	0,03	0,01	1,9	0,099	547
BTX (1997-2003)	[mg l ⁻¹]	0,193	0,03	0,001	0,044	0,011	72
Benzol (1997-2005)	[mg l ⁻¹]	0,033	0,001	0,001	0,0189	0,001	169
HKW (1997-2003)	[mg l ⁻¹]	0,15	0,0016	0,00016	0,0327	0,001	104
PAK (1997-2004)	[mg l ⁻¹]	0,964	0,00004	0,00002	0,0196	0,00027	78
Phenole Summe (1968-1973, 1984, 1986)	[mg l ⁻¹]	344,0	0,158	0,008	5,33	0,145	191
Methan (1970-1971)	[Vol %]	0,05	-	-	0,05	0,02	9
LHKW (BBodSchV, 2003-2004)	[mg l ⁻¹]	0,12655	-	-	0,0886	0,00044	16
Fluoranthen (1984-2004)	[mg l ⁻¹]	0,00046	-	0,00001	0,00044	3,4E-05	53
cis-Dichlorethen (2004, 2005)	[mg l ⁻¹]	0,027	<0,001	0,001	0,012	0,001	21
Trichlormethan (1984, 1986, 2004, 2005)	[mg l ⁻¹]	0,15	0,001	0,0001	0,025	0,001	66
Dichlormethan (1984, 1986, 2004, 2005)	[mg l ⁻¹]	0,033	0,001	0,001	0,0083	0,001	60
Vinylchlorid (1986, 2004-2005)	[mg l ⁻¹]	0,007	0,001	0,0005	0,0014	0,0005	73

* nach dem Dichtwandbau 1995 wurde nur noch eine eingeschränkte Anzahl der Messstellen beprobt

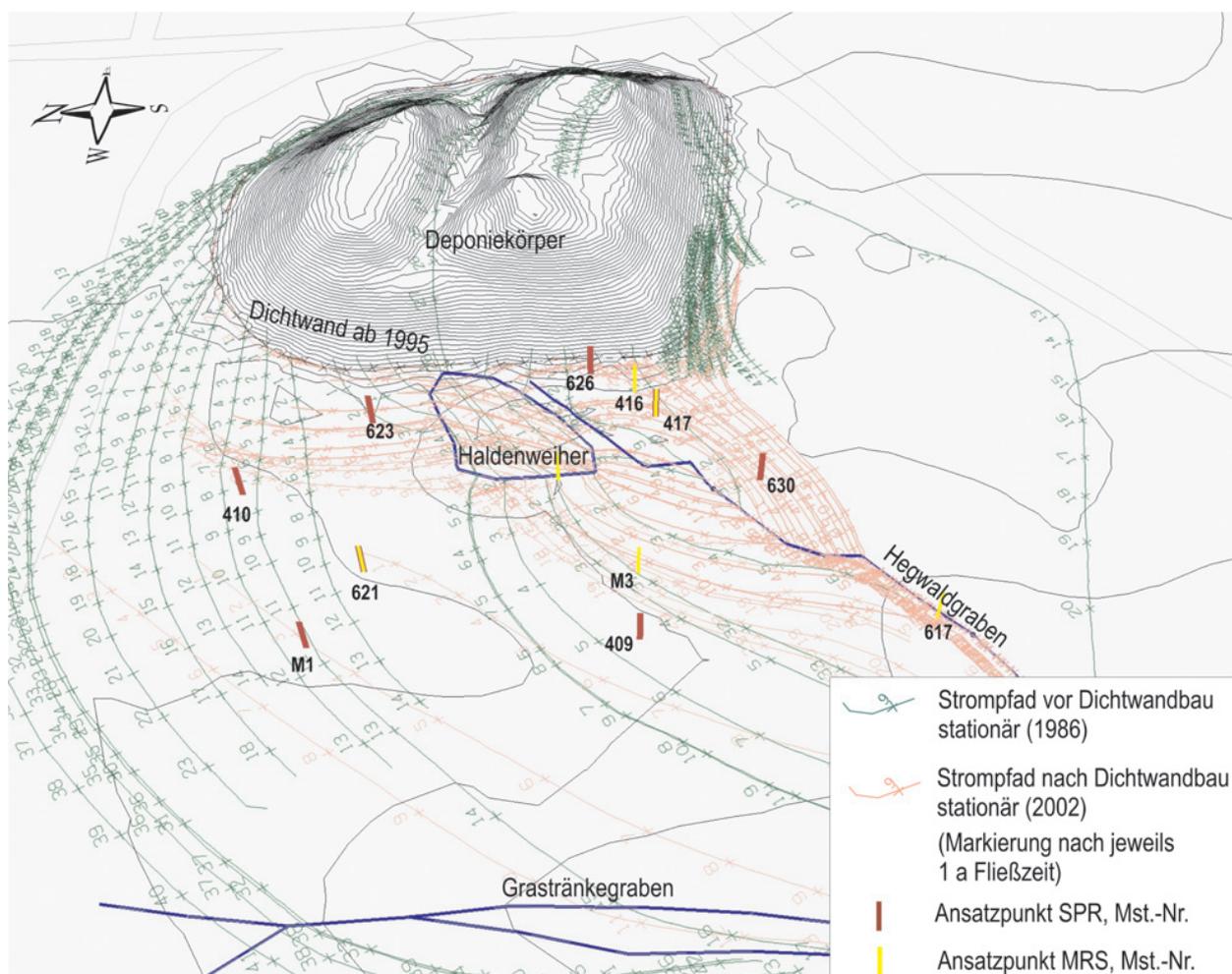
Die in den einzelnen Kampagnen analysierten Stoffe umfassen die wichtigsten, nach gekoppelter Bewertung von Emissionskonzentration und Nachweis häufigkeit bei deponietypischen Emissionen beobachteten organischen Stoffe (Voigt 1998). Die Analysen der Kampagnen der Jahre 1984 bis 1986 ergaben zwar direkt am Deponierand stark erhöhte Konzentrationen für insbesondere BTX, AOX, PAK und LHKW. Diese konnten jedoch nicht mit Einzelstoffanalysen erklärt werden und wurden im weiteren Abstrom nicht mehr beobachtet.

3.3 Tiefenorientierte Beprobung des Grundwassers

3.3.1 Veranlassung und Umsetzung

Die tiefenorientierte Grundwasserprobennahme auf der Deponie Monte Scherbelino sollte die Beschrei-

bung der Tiefenzonierung der Grundwasserbelastung ermöglichen. Die langjährigen Datenreihen der Probenanalysen aus voll verfilterten Messstellen geben nur bedingt Aufschluss über die integrale Fracht am Punkt der beprobten Messstelle und erlauben keine Aussage zur vertikalen Konzentrationsverteilung. Mit der 3-D Verteilung der Grundwasserbelastung im Abstrom der Deponie ließen sich genauere Aussagen zum Einfluss von Dichteströmung, zur integralen Stofffracht und zum potentiell zur Verfügung stehenden Raum für Prozesse wie Retardation und Abbau treffen. Darüber hinaus bot sich Gelegenheit, über einen Methodenvergleich zweier Verfahren zur tiefenorientierten Grundwasser-Probennahme eine Einordnung der Qualität der Ergebnisse durchzuführen. Dafür wurde erst neben einer ausgebauten Messstelle das Verfahren der modifizierten Rammsonde (MRS) eingesetzt und danach das Verfahren der simultanen Pumpraten (SPR) in der Messstelle. Bei wenigen Messstellen



▲ **Abb. 17:** Ansatzpunkte von SPR und MRS-Probennahme im April 2004; veränderte Grundwasserfließrichtung zwischen vor und nach Dichtwandbau

ergab sich die Möglichkeit, die gewonnenen Analysewerte mit denen der turnusmäßigen Messungen aus dem anhaltenden Monitoring zu vergleichen.

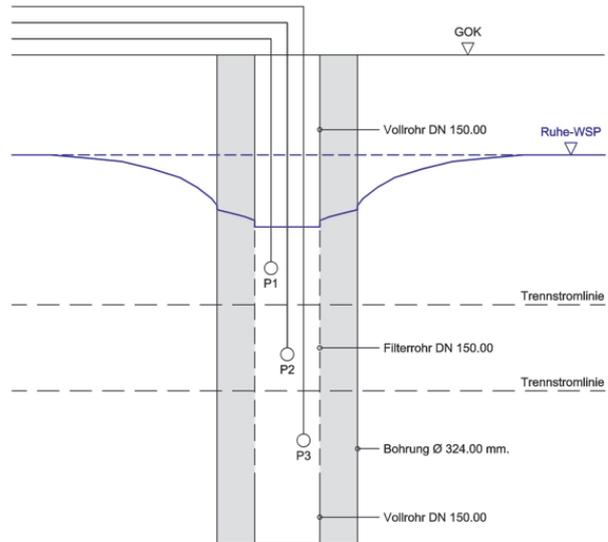
Durch die veränderte Grundwasserströmung nach dem Bau der Dichtwand war bei der Probennahme im April 2004, 9 Jahre nach Dichtwandschluss, deponienah mit modifizierten Konzentrationsverteilungen zu rechnen. Die Ansatzpunkte für die SPR und die MRS zeigt Abb. 17 vor dem Hintergrund zweier stationär modellierter Strömungszustände der Jahre 1986 und 2002. Im Zustrom zum Weiher, im nördlichen Abstrombereich, treten deutlich Änderungen der Orientierung der Stromlinien auf. Teilbereiche des Grundwasserkörpers, die vormals auf parallelen Strombahnen lagen, werden nunmehr hintereinander bewegt. Im direkten Zustrom zum Hegwaldgraben, westlich des abstromigen Ufers vom Haldenweiher, sind die Auswirkungen des Dichtwandbaus auf die Orientierung der Strömung nicht so stark.

Die Grundwasserproben wurden auf Vorort-Parameter, Hauptionen, einige Schwermetalle, COD, DOC und AOX analysiert (vgl. Abschnitt 3.3.4).

3.3.2 Methode der simultanen Pumpraten

Die „Simultane-PumpRaten-Methode“ (SPR) wurde vom Mannheimer Verkehrsverbund MVV entwickelt (Melzer 1997, Robold & Piroth 1997). Zur Durchführung der SPR werden zwei bis vier getrennt regelbare 2"-Unterwassermotorpumpen gestaffelt in die Messstelle mit Durchmesser >4" eingebaut. Bei simultaner Förderung mit identischen Pumpraten bilden sich im umgebenden Grundwasserleiter und zwischen den einzelnen Pumpen getrennte anströmende Horizonte aus. Unter Kenntnis der Verteilung der hydraulischen Durchlässigkeiten im Bereich der Messstelle kann aus den Analysen resp. physikochemischen Messungen des gepumpten Wassers auf die vertikale Verteilung der Konzentrationen im Grundwasserkörper geschlossen werden.

In Abb. 18 ist das Verfahren SPR für einen homogenen Fall vereinfacht dargestellt. Durch die simultane Förderung von Grundwasser aus drei Tiefen der meist voll verfilterten Brunnen wird der innerhalb eines



▲ **Abb. 18:** Schema der SPR, Förderpumpen P1-3, Trennstromlinien stark vereinfacht (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung)



▲ **Abb. 19:** Rammgerät im Einsatz (Foto: Anette Spinola)



▲ **Abb. 20:** Vor-Ort-Analytik mit Messgeräten, Vakuumflaschen, Durchflusszelle und Schlauchpumpe (Foto: Anette Spinola)

Brunnens entstehende Zustrom vertikal dreigeteilt. Die Förderraten der einzelnen Pumpen werden untereinander angeglichen. Für den Idealfall des homogenen isotropen Grundwasserleiters würde eine vergleichbar gute Aufteilung des äußeren Zustroms zum Brunnen abgebildet werden. Diese Aufteilung würde bei Schichtung verschiedener Transmissivitäten gestört. Die am Standort weit verbreitete Kieslage im unteren Bereich des Grundwasserleiters beeinflusst mit ihrer erhöhten hydraulischen Durchlässigkeit zusätzlich die gemessenen Konzentrationsprofile.

Am Standort Monte Scherbelino wurde in den voll verfilterten Messstellen mit drei Pumpen gearbeitet, von denen die oberste mit einem Mindestabstand von 1 m zur Filteroberkante bzw. dem Ruhewasserstand eingebaut wurde. Die unterste Pumpe wurde etwa 1 m über dem Ende der Filterstrecke bzw. dem Sandfang eingehängt; die dritte mittig dazwischen. Bei kürzeren Filterstrecken wurden diese Abstände angepasst. Um die natürliche Stoffverteilung und Hydraulik nicht zu stark zu modifizieren wurden die Pumpraten generell möglichst niedrig gehalten.

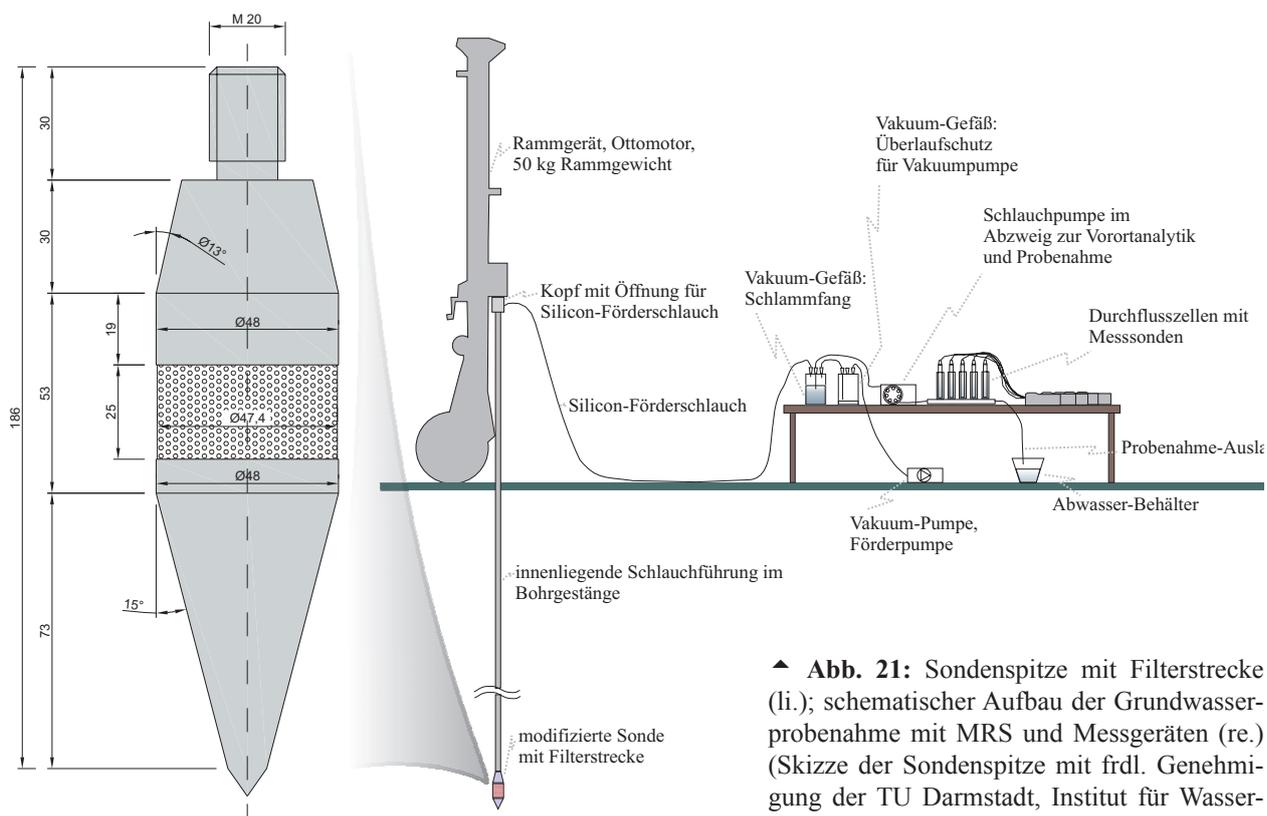
3.3.3 Modifizierte Rammsonde

An einer herkömmlichen Rammsonde (Abb. 19) wurde ein speziell an der TU Darmstadt, Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft, gefertigter Rammkopf mit einer Filterstrecke von 25 mm Länge installiert. Die Detailzeichnung des Sondenkopfes in Abb. 21 zeigt die Kunststoff-Filterstrecke mit Öffnungsweiten von 0,7 mm an der Sondenspitze.

Der Förderstrom war wegen der geringen Gesamtfläche der Filteröffnungen und der Sedimentzusammensetzung am Standort auf ca. 0,1 – 0,15 l min⁻¹ begrenzt. Das Grundwasser wurde mit einer Vakuumpumpe gefördert und über einem Schlammfang mit einer Schlauchpumpe weitergeleitet (Abb. 20).

Die Analyse der physikochemischen Vor-Ort-Parameter erfolgte im strömenden Probenwasser, nahezu druckfrei in einer WaTerra-Lfc-Durchflusszelle. Das Fördervolumen im als Schlammfang dienenden ersten Vakuum-Gefäß wurde entsprechend des suspendierten Feinkornanteils verworfen.

Der Grundwasserleiter wurde generell von oben nach unten bis zu einer Teufe beprobt, bei der durch die



▲ **Abb. 21:** Sondenspitze mit Filterstrecke (li.); schematischer Aufbau der Grundwasserprobenahme mit MRS und Messgeräten (re.) (Skizze der Sondenspitze mit frdl. Genehmigung der TU Darmstadt, Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft)

empfindliche Filterstrecke und die relative große Sondenspitze kein weiterer Bohrfortschritt erreicht werden konnte.

Eine Verschleppung und dadurch Verfälschung der Analysen tieferer Horizonte konnte wegen der i.A. mit der Tiefe ansteigenden Lösungsgehalte vernachlässigt werden.

Maximal wurde in den grobsandigen bis kiesigen Sedimenten eine Tiefe von etwa 6 m uGOK angefahren. Die modifizierte Rammsonde (MRS) ist sehr mobil und konnte auch zur Verdichtung des Messnetzes eingesetzt werden. Die Ansatzpunkte wurden direkt während der Probennahmekampagne nach den Ergebnissen der laufenden Arbeiten angesetzt und korrigiert. Über Schlagzahldiagramme und die Berücksichtigung von lithologischen Profilen nahegelegener Bohrungen bestand die Möglichkeit einer indirekten lithologischen Beschreibung der durchteuften Sedimentlagen.

3.3.4 Analysemethodik

Während der Beprobungsarbeiten wurden unter Luftabschluss die physikochemischen Vor-Ort-Parameter Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Redoxpotential mit entsprechenden Sonden, Elektroden und Messgeräten der Firma WTW bestimmt. Probennahme, Bestimmung der physikochemischen Parameter, Aufbewahrung und Analyse erfolgte nach DVWK 128 (DVWK 1992), DVWK 245 (DVWK 1997), DIN EN 27888 (DIN 2005) bzw. DIN 38404 (DIN 2005).

Die geringen Förderraten der MRS erforderten eine dafür speziell ausgelegte Dimensionierung der Durchflusszelle. Die modular aufgebaute Durchflusszelle „Sheffield-Lfc“ von WaTerra wurde bei der MRS eingesetzt. Die Bestimmung der physikochemischen Parameter erfolgte bei der SPR in einer gewöhnlichen, größeren Überlauf-Messzelle. Die Analytik auf AOX und COD wurde von der SGS Institut Fresenius GmbH in Taunusstein geleistet. In den Tabellen C1 und C2 im Anhang C sind die Merkmale der Probenahme und Analysegeräte aufgeführt. Die Tabellen C3 und C4 geben einen Überblick der Nachweisgren-

zen und Messtoleranzen der benutzten Analysegeräte im Labor des Fachgebietes Hydrogeologie der Technischen Universität Berlin.

Analysen auf chemische Vor-Ort-Parameter wurden an nicht konservierten Proben mit Schnelltestkästen (Fa. Merck; Carbonathärte, Gesamthärte, Chlorid, Calcium) und photometrischen Feld-Analysegeräten (Fa. Hach; Fa. Lange; Ammonium, Eisen(II), Nitrat) durchgeführt. Die Analysemethoden sind in Anhang C zusammengestellt.

3.4. Untersuchung des Hegwaldgrabens

3.4.1 Motivation und Umsetzung

Die Grundwasserströmung abstromig der Deponie wird in Abhängigkeit von der Lage der Grundwasser Oberfläche von der Drainage durch den Hegwaldgraben beeinflusst. Bei mittleren Grundwasserständen ist der Graben wasserführend und zeigt insbesondere in Deponienähe am organoleptischen Befund deutlich den Einfluß der Deponie auf.

Im Mai 2003 und im April 2004 wurden im Hegwaldgraben Abflussmessungen und Probennahmen durchgeführt. Ergebnisse dieser Kampagnen sind in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die Qualität des Ober-



▲ **Abb. 22:** Abflussmessung Hegwaldgraben, Grabenprofil bei Lokalität HGW01, Mai 2003, 3-Lochwehr (Foto: Marion Behr)



▲ **Abb. 23:** Abflussmessung Hegwaldgraben, Lokalität HGW03, Mai 2003, 2-Lochwehr, Aufstauphase bei sehr geringer Durchflussrate (Foto: Marion Behr)

flächenwassers im Hegwaldgraben sollte auf die räumliche Entwicklung im Vorfluter untersucht und mit Analysen aus nahegelegenen Grundwassermessstellen verglichen werden. Mit der tiefenorientierten Beprobung des Grundwassers lag ein weiteres Kriterium für die Beschreibung der Ausrichtung der Grundwasserströmung im Einzugsbereich des Hegwaldgrabens vor.

3.4.2 Abflussmessungen

Die Abflussmessungen erfolgten je nach Durchflussrate mit einem 2- oder 3-Loch-Wehr. Dieses wurde bis auf die Tiefe der Betonhalbschalen in die Kolmationsschicht aus Schlamm, Algen und Makrophyten eingebaut und abgedichtet (Abb. 22, 23).

Der Zeitraum nach dem Einbau des Wehres bis zur Einstellung stationärer Strömungsbedingungen betrug etwa 30 bis 45 min. Aufgrund der geringen Durchflussraten des Hegwaldgrabens erbrachten die Durchflussmessungen erst nach dieser Frist reproduzierbare Ergebnisse.

3.4.3 Analysen des Oberflächenwassers im Hegwaldgraben

Beginnend am Austritt der Rohrfassung nahe der Mst M7 wurden an den Punkten HWG02, HWG03 und



▲ **Abb. 24:** Messung physikochemischer Parameter Hegwaldgraben, Lokalität HGW3, Mai 2003 (Foto: Marion Behr)

HWG01 (vgl. Abb. 34, Abschnitt 4.2.1) in den Jahren 2003 und 2004 Proben vom Oberflächenwasser des Hegwaldgrabens genommen. Die Messung der physikochemischen Parameter konnte im Bereich der sehr schwachen Strömung erfolgen (Abb. 24).

Probenbehandlung und chemische Analysen in den Messkampagnen am Hegwaldgraben in den Jahren 2003 und 2004 erfolgten nach den gleichen Methoden wie bei der tiefenorientierten Grundwasserprobenahme 2004 (vgl. Anhang C).

3.5 Ansätze zur Auswertung von Konzentrationsganglinien

3.5.1 Analyse von Zeitreihen chemischer Grundwasser-Analysen

Die Konzentrationsganglinien der Messstellen aus dem langjährigen Monitoring geben Aufschluss über die Auswirkungen des reaktiven Transports von deponiebürtigen Stoffen für einen begrenzten Zeitraum an diskreten Beobachtungspunkten. Ohne detaillierte Angaben zur Historie des Deponiebetriebes und zur Grundwasserströmung kann nicht konkret bestimmt werden, unter welchen Randbedingungen und Eingangsgrößen des Stofftransports diese Konzentrationsverteilungen entstanden sind. Für die Entwicklung der emittierten Stoffströme durch das Sickerwasser liegen keine Daten vor. In einer Konzentrationsver-

ringerung entlang des Fließweges können sich verschiedene Transportparameter gemeinsam manifestieren; die Ausbreitung des DbGWS am Standort Monte Scherbelino ist zudem nicht in einem stationären Zustand. Ein kurzfristiger Tracerversuch zur Bestimmung konservativer Transporteigenschaften im Grundwasserleiter ist nicht geeignet, bereits zurückliegende Transportvorgänge nachzubilden.

Die Bestimmung der Anteile der einzelnen Transportgrößen an der Konzentrationsänderung durch eine inverse Modellierung des reaktiven Stofftransports ist für den Zeitraum von 50 Jahren in einem Gebiet von der Größe des Einflussbereiches der Deponie nicht sinnvoll. Eine direkte numerische Lösung durch iterative Anpassung der einzelnen Parameter erreicht bei heterogenen Grundwasserleitern nur eine sehr begrenzte Übereinstimmung mit den Messdaten aus dem Monitoring.

Bei der Beurteilung des Sanierungserfordernisses eines DbGWS und der Quantifizierung von NA ist nach heutiger behördlicher Sicht entscheidend, ob die stoffspezifische Schadensgeometrie progressiv, stationär (stabil) oder regressiv ist. Eines der zentralen Kriterien eines Langzeitmonitorings im Zusammenhang mit einer Sanierung ist die Frage, ob sich diese Geometrie so verhält, wie es prognostiziert wurde. Die Interpretation und Bewertung der Felddaten für die Beurteilung des Ausbreitungszustandes des DbGWS ist nur dann möglich, wenn die gekoppelten Effekte von Grundwasserströmung und einzelnen reaktiven Transportparametern, die zum aktuell gemessenen Zustand beitragen, richtig erkannt werden und somit die plausible Grundlage für die Prognose bilden. Dafür müssen die Einflüsse verschiedener Parameter, wie Quellstärke, Neubildung, Retardation oder Abbau, voneinander getrennt werden.

Um auf der Datenbasis des Monitorings am Standort Monte Scherbelino den Einfluss von Abbau- und Rückhalteprozessen stoffspezifisch untersuchen zu können, wurde das Instrument BTSA (breakthrough stage analysis) eingeführt. Dieser mit der vorliegenden Arbeit entwickelte Ansatz zur Bestimmung des Durchbruchstadiums erlaubt die Differenzierung der zusammen auftretenden Einflüsse stoffspezifisch wirksamer Transportgrößen aus Zeitreihen von Stoff-

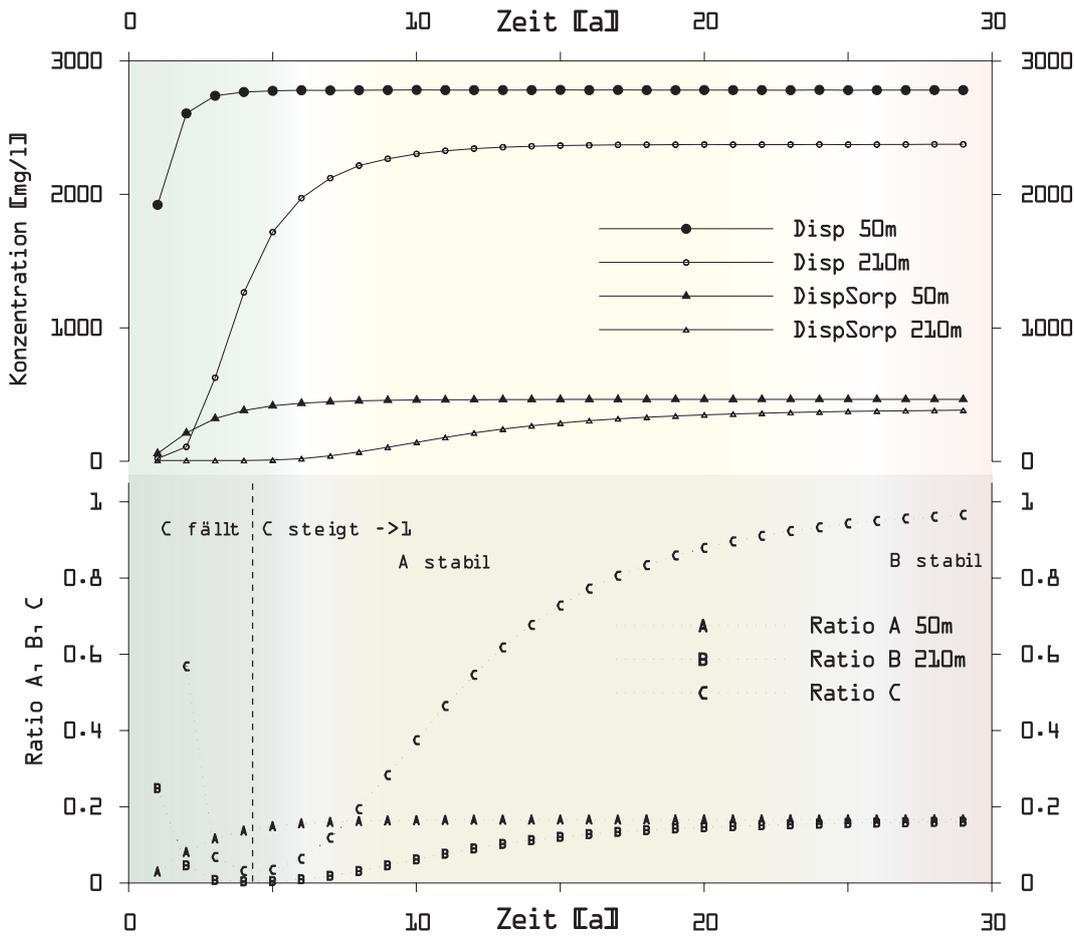
konzentrationen. Betrachtet werden dabei Konzentrationsentwicklungen auf Abschnitten von Strompfaden im Abstrom der Deponie; Prozesse im oder unter dem Deponiekörper werden vernachlässigt.

Im idealen Fall einer stationären Grundwasserströmung im homogenen, isotropen Grundwasserleiter mit parallelen Stromlinien zeigt sich der Einfluss der einzelnen Transportgrößen in bekannten, charakteristischen Kurvenverläufen. Im Fall einer konstanten unendlichen Quelle, wie sie vereinfacht angenommen bei den Dimensionen der Messwerte von Zeit (40 Jahre Beobachtung), Entfernung (bis ca. 700 m) und Abstandsgeschwindigkeit ($< 1 \text{ m d}^{-1}$) am Standort vorliegt, können an einem Ort der Beobachtung im Abstrom charakteristische Durchgangskurven aufgezeichnet werden.

Bekanntlich führt dabei die Dispersion zum früheren Ansteigen der gemessenen Stoffkonzentrationen am Ort der Beobachtung. Retardation durch Sorption verzögert den Konzentrationsanstieg am Ort der Beobachtung, führt aber langfristig bei kurzem Fließweg nicht zu einer Verringerung der maximal erreichten Konzentration gegenüber advektiv-dispersivem bzw. konservativem Transport. Abbau vermindert in diesem Szenario effektiv die langfristig auftretenden Konzentrationen. Komplexere Ansätze zur Beschreibung von nichtlinearer Sorption ohne Gleichgewichtsannahme und Abbau höherer Ordnung (Interaktion der Spezies, Limitierung durch Abhängigkeit von Elektronenakzeptoren, Kinetik mikrobieller Katalyse) führen grundsätzlich zu den gleichen Phänotypen der langfristigen Konzentrationsentwicklung.

Das Instrument der BTSA setzt die Konzentrationsentwicklung einer konservativ und einer reaktiv transportierten Substanz ins Verhältnis. Mit diesem Verhältnis werden konservative Einflussgrößen, wie variierende Grundwasserneubildung, Dispersion und Variation der Quellfunktion beider Substanzen bei der Beurteilung der NA-Prozesse berücksichtigt.

Da kein Tracereperiment unter natürlichem Gradienten des Grundwasserflusses zur Bestimmung von Advektion und Dispersion herangezogen werden kann, muss die Bestimmung der realen Größen im instationären Fall durch die Auswertung deponiebürtiger inerter Stoffe erfolgen, welche die Eigenschaften eines Markierungstoffes besitzen. Chlorid wird für



◀ **Abb. 25:** Referenzgraphen für konservativen (Disp) und reaktiven Stofftransport unter Sorption (DispSorp); totale Konzentrationen oben; Ratio-Graphen nach BTSA unten

folgende Betrachtungen als konservativer Tracer angesehen. Es werden die Konzentrationsganglinien von Chlorid und von einem weiteren Stoff von zwei Grundwassermessstellen im Abstrom der Deponie verglichen. Diese Messstellen liegen hintereinander auf dem gleichen betrachteten Strompfad. Diese Bedingung impliziert, dass die an beiden Punkten detektierten Durchgangskurven Stofffrachten aus der gleichen oberstromig lokalisierten Emissionsquelle sind. Die Konzentration eines gelösten Stoffes I zur Zeit t_j , $[C_{ij}]$, wird ins Verhältnis gesetzt mit der Konzentration von Chlorid der selben Probe, $[Cl_{A,j}^-]$. Dieses Verhältnis wird an der quellnäheren Messstelle A (Ratio A, r^A , Glg. 19) und an der quellferneren Messstelle B (Ratio B, r^B , Glg. 20) aufgestellt. Die Konzentrationsangabe erfolgt einheitlich mit Bezug zur Gesamtlösungsmenge in (mg/l), (mol/l) oder (ppm).

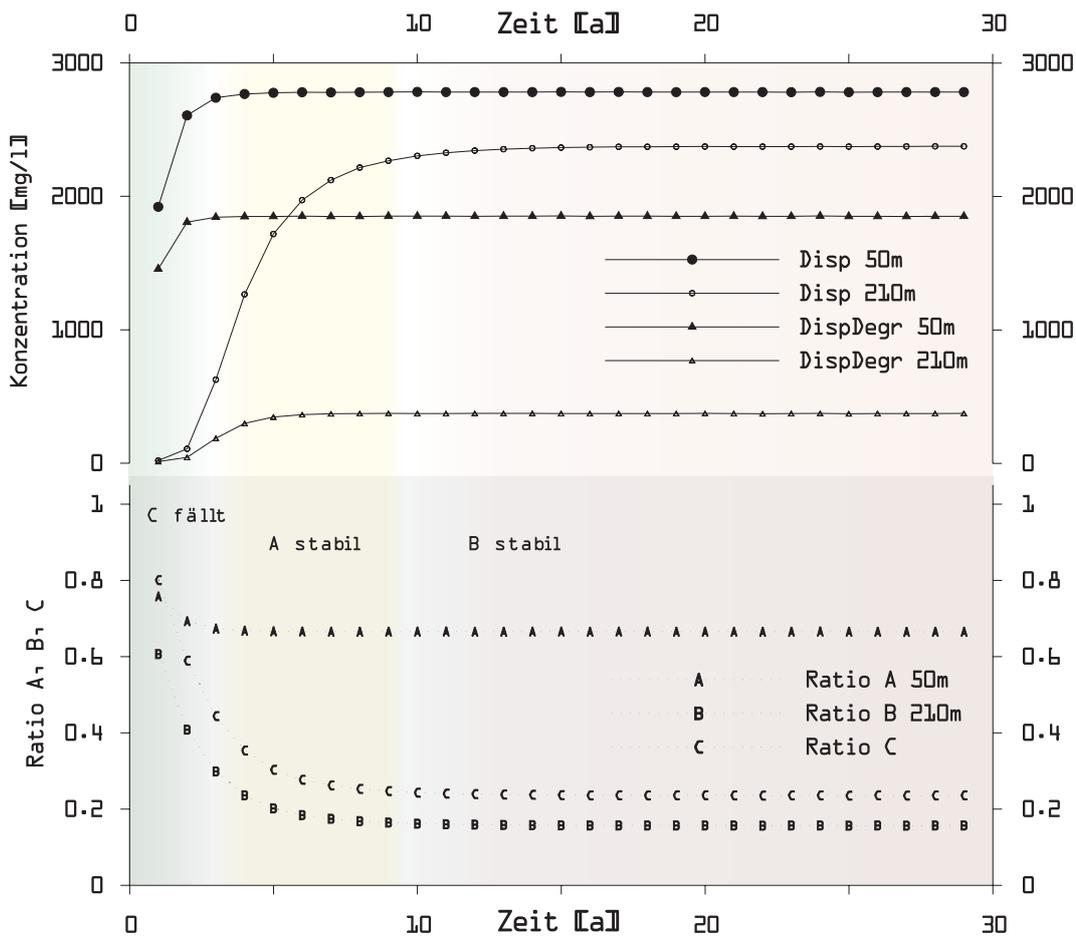
Ratio A entspricht
$$r_{I,Cl^-,j}^A = \frac{[I_{A,j}]}{[Cl_{A,j}^-]} \quad \text{Glg. 19}$$

Ratio B entspricht
$$r_{I,Cl^-,j}^B = \frac{[I_{B,j}]}{[Cl_{B,j}^-]} \quad \text{Glg. 20}$$

Eine Änderung vom Konzentrationsverhältnis zwischen betrachtetem reaktivem (hier I) und konservativem Stoff (hier Chlorid) entlang des Fließweges ist dann auf den Einfluss stoffspezifischer Transportparameter, z.B. Retardation oder Abbau, zurückzuführen. Ratio C (r^C , Glg. 21) sei das Verhältnis B/A, in diesem Fall also bezogen auf die Messungen zum gleichen Zeitpunkt t_j .

Ratio C entspricht
$$r_{I,Cl^-,j}^C = \frac{r_{B,I,Cl^-,j}^C}{r_{A,I,Cl^-,j}^C} \quad \text{Glg. 21}$$

Die Entwicklung von Ratio C ($r_{I,Cl^-,j}^C$) birgt die Normierung auf die effektive dispersions- und verdünnungsbedingte Konzentrationsabnahme auf dem Fließweg zwischen den Messstellen A und B auf beide betrachtete Substanzen. Der Ratio C zweier konservativer Substanzen gleicher Quellfunktion



◀ **Abb. 26:** Referenzgraphen für konservativen (Disp) und reaktiven Stofftransport unter Abbau erster Ordnung (DispDegr); totale Konzentrationen oben; Ratio-Graphen nach BTSA unten

müsste demnach auf dem ganzen Fließweg zu jedem Zeitpunkt 1 bleiben und ist somit weder eine Funktion der Zeit, noch des Ortes. Die Änderung der Stoffkonzentration durch Retardation oder Abbau hingegen ist abhängig von den Konzentrationsänderungen während der vorangegangenen Transportschritte.

Die durch Änderung von Ratio C markierten Einflüsse anderer Transportgrößen lassen sich für den betrachteten nicht konservativen Stoff unter wenigen maßgeblichen Prozessen zusammenfassen. Sind die theoretischen oder durch laborative Tests nachgewiesenen Prozesse bekannt, in die der nicht konservative Stoff involviert ist, kann die Änderung von Ratio C als Größe für die Intensität bzw. den Status dieser Prozesse angesehen werden.

Den charakteristischen Verlauf von Durchgangskurven einer konservativen und jeweils einer sorbierten und abgebauten Substanz zeigen Abb. 25 und Abb. 26. Diese idealen Ganglinien wurden mit einem an Modflow (PMWIN, Chiang & Kinzelbach 2001) gekoppelten MT3DMS-Modell (Zheng & Wang 1998)

berechnet. Der Transport aller Spezies umfasst Advektion und Dispersion. Zusätzlich wurde jeweils lineare Sorption oder Abbau erster Ordnung berechnet. Eine detaillierte Beschreibung des angewandten Strömungsmodells und die Transportparameter der einzelnen Spezies finden sich im Anhang F.

In Abb. 25 und Abb. 26 deutlich erkennbar ist der unterschiedliche Verlauf von r^C im Fall von Sorption und Degradation. Unter dem Einfluss von Sorption strebt r^C nach einem anfänglichen Abfallen des Graphen dem stabilen Niveau von 1 entgegen. Im Fall des Abbaus, hier 1. Ordnung, stabilisiert sich r^C nach anfänglichem Absinken viel früher auf einem Niveau unterhalb von 1; speziell im modellierten Fall von Abb. 26 etwa um 20 Jahre.

Der reaktiv transportierte Stoff (Abbau, Abb. 26) erreicht unter den aufgeführten Randbedingungen früher eine stabile Konzentration als der konservative Stoff. Dieses unterschiedliche Verhalten von r^C entspricht auch dem Umstand, dass die Konzentrationsminderung durch Sorption an die Bindungskapazität der

vor allem immobilen Feststoffoberflächen und somit an den durchströmten Reaktionsraum gekoppelt ist. Bei quasipermanenter Quelle mit relativ hoher Eintrittskonzentration ist nach einer endlichen Zeit die Konzentration an einem Punkt keiner weiteren Verringerung durch Sorption unterzogen. Dagegen wird die Verringerung der Konzentration durch chemische Transformation 1. Ordnung oder je nach Mechanismus und Kinetik des Abbaus vorrangig durch die Zeit bestimmt, welche die Substanz im Grundwasserleiter transportiert wird.

Treten beim Abbau limitierende Größen auf, wie begrenzte Verfügbarkeit von Substrat oder Energielieferanten, entwickelt sich der Graph r^C ab diesem Zeitpunkt bedingt analog zum abgesättigten Sorptionsfall und steigt u.U. gegen den Wert 1.

Zur Markierung der beschriebenen Phasen wurde in Abb. 25 und Abb. 26 der Zeitraum vor der Stabilisierung von r^A grün, der Zeitraum des Überganges bis zur Stabilisierung von r^B gelb und die nachfolgende Phase des kompletten Durchbruches der reaktiv transportierten Substanz bei B ($r^C \sim 1$) in rot unterlegt.

Liegt zwischen den Beobachtungspunkten A und B ein Fließweg, der zeitlich sehr viel größer ist, als der Abstand der Messwerte, so kann Ratio C zeitversetzt und nicht per Stichtagsmessung gebildet werden. Um Variationen von Quellstärken zu berücksichtigen, kann Ratio C in diesem Fall mit Ratio B und dem um die Fließzeit älteren Ratio A gebildet werden. Langfristige Trends werden jedoch auch ohne diese Korrektur durch die Entwicklung von Ratio C kenntlich. Eine Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration der betrachteten Substanzen erhöht die Qualität der Aussage zum Status der Durchgangskurven; insbesondere bei sehr großen Fließwegen, starker Sorption und intensivem Abbau werden geringe Änderungen markanter. Folgende Gleichungen der BTSA enthalten die Korrekturen mit Hintergrundkonzentrationen (Subskript b) für beide Substanzen und den Zeitversatz der konservativen Durchgangskurven ($t_{j1} < t_{j2}$).

$$r_{I,CI}^A \frac{1}{j^1 j^2} = \frac{[I_{A,j1} - I_b]}{[CI_{A,j1} - CI_b]} \quad \text{Glg. 22}$$

$$r_{I,CI}^B \frac{1}{j^1 j^2} = \frac{[I_{B,j2} - I_b]}{[CI_{B,j2} - CI_b]} \quad \text{Glg. 23}$$

$$r_{I,CI}^C \frac{1}{j^1 j^2} = \frac{[I_{B,j2} - I_b] [CI_{A,j1} - CI_b]}{[I_{A,j1} - I_b] [CI_{B,j2} - CI_b]} \quad \text{Glg. 24}$$

In Glg. 24 für r^C entspricht dann der rechte Term dem Verdünnungsfaktor, wie er in Lyngkilde & Christensen (1992) und assoziierten Veröffentlichungen zur Abschätzung der konservativen Verringerung (advektiver Transport mit 3D-Dispersion und Verdünnung) der Quellkonzentration angesetzt wird (vgl. Abschnitt 5.1). Als Randbedingungen für eine eindeutige plausible Interpretation müssen folgende Punkte angenommen werden:

- Die verglichenen Messstellen müssen auf einem Strompfad liegen oder die Stoffkonzentrationen müssen auf breiter (transversaler) Front hinreichend homogen sein.
- Die untersuchten Abminderungsfaktoren - Dispersion, Abbau und Sorption - dominieren die Konzentrationsentwicklung. Weitere Faktoren, z.B. nicht berücksichtigte Ausfällungsprozesse, sind zwischen den Messstellen vernachlässigbar oder müssen separat quantifiziert werden.
- Der nicht-konservative Stoff unterliegt dem gleichen Einfluss von Advektion, Dispersion und Verdünnung, dem auch der konservative Stoff unterliegt.
- Es gibt keine unbekanntten Quellen zwischen den Messstellen. Für Produkte von Abbauprozessen, wie Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat ist die jeweilige Quellfunktion zu berücksichtigen. Desorptionsprozesse stellen ebenfalls Quellen dar und müssen berücksichtigt werden. Andernfalls ist die Zuweisung der Konzentrationsänderung zu einem vermeintlichen Prozess nicht zulässig.
- Der generelle Trend der Quellfunktion der konservativen und reaktiven Substanz weicht nicht drastisch voneinander ab. Bei lediglich kurzfristig auftretenden Gehalten der reaktiven Komponente würde bei entsprechend langen Fließwegen kein signifikanter Durchbruch erfolgen.

Chlorid wird für die Auswertung nach BTSA als konservativer Tracer angesehen. Setzt man die Konzentrationen eines nicht konservativen Stoffes (C_{nc})

entlang einer Fließbahn in das Verhältnis zur Konzentration von Chlorid (C_{Cl}) der selben Proben, so beinhaltet dieses Verhältnis den effektiven Einfluss von Advektion und Dispersion auf die Änderung von C_{nc} (Normierung auf Chlorid). Eine Veränderung des Verhältnisses C_{Cl}/C_{nc} über die Zeit an einem festen Punkt der Beobachtung weist den Einfluss von weiteren Transportgrößen nach.

3.5.2 Analyse assoziierter hydrochemischer Parameter

Entsprechend der Stoffumsätze im Grundwasser entwickeln sich Änderungen der Verhältnisse von Konzentrationen der an den jeweiligen Reaktionen beteiligten Substanzen oder der physikochemischen Parameter in Zeit und Raum.

Da Konzentrationsänderungen durch biochemischen Stoffumsatz Einfluß auf die Intensität von Sorption oder Ionenaustausch ausüben können, spielt die Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes oder eine beschränkte Verfügbarkeit beteiligter Komponenten dieser Prozesse eine entscheidende Rolle.

Es kann exemplarisch für jeden, vor dem Hintergrund des Massenumsatzes relevanten Stoff, eine Auswertung der Konzentrationsveränderung seiner Reaktionspartner erfolgen. So lassen sich einerseits die jeweiligen Verhältnisse der einzelnen Teilnehmer des Stoffumsatzes auf den Chloridwert beziehen, wodurch der Anteil der Konzentrationsveränderung

durch Advektion und Dispersion herausgestellt wird (Abschnitt 4.6.1). Zum anderen kann die Korrelation zu in chemischen Prozessen assoziierten Substanzen überprüft werden (stöchiometrische Verhältnisse). Die Qualität dieser nicht um den gegebenenfalls sich noch ändernden Status der Konzentrationsganglinie bereinigten Korrelationen gibt zumindest einen qualitativen Aufschluss über die effektiven Stoffumsätze. Somit können, auch wenn das Parameterspektrum des langjährigen Monitorings nicht alle Stoffe zur Bilanzierung bestimmter Reaktionen enthält, Abschätzungen über Stoffumsätze angestellt werden. Untersucht wurden Parameter, die in Abschnitt 3.2.2 für am Standort relevante Transformationen erwähnt (prozessspezifische Leitparameter) und durch das Analysespektrum des Monitorings abgedeckt werden (Tab. 11). Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.1.1 dargestellt.

Tab. 11: Anwendungsbeispiele für Verhältnisse assoziierter Parameter

Prozess	Assoziierte Parameter	Aussage des Verhältnisses
Ionenaustausch	K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+	
Abbau organischer Substanz	CSB, TOC vs. O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}	Verfügbarkeit und Reduzierung von Elektronenakzeptoren bei der Transformation organischer Substanz,
Abbau organischer Substanz	CSB, TOC vs HCO_3^- , H_2S , Fe(II)	Anwesenheit von Produkten der vollständigen Mineralisation und prozessbegleitender Reduktionsvorgänge
Milieuveränderung	E_H , pH vs. HCO_3^- , CSB, TOC	Status des Puffervermögens gegen E_H - und pH-ändernde Prozesse

Kapitel 4

ERGEBNISSE & INTERPRETATION

Die den Untersuchungen zugrunde liegenden Datenreihen des langjährigen Monitorings zur Grundwasserqualität abstromig der Hausmülldeponie Monte Scherbelino wurden in Bezug auf die zeitlichen Veränderungen der Kapazitäten für Stofftransformation und Retardation ausgewertet. Dabei galt es, die verschiedenen Einflussgrößen der Konzentrationsentwicklung systematisch herauszuarbeiten. Bereits die unterschiedliche Historie der drei Halden führt zu verschiedenen abstromigen Konzentrationsentwicklungen. Die progressive Konzentrationsentwicklung einzelner reaktiv transportierter Substanzen konnte nachgewiesen und ihr aktueller Verbreitungsstatus anhand der BTSA klassifiziert werden. Ionenaustauschprozesse infolge veränderter Zusammensetzung der imitierten deponiebürtigen Wässer kontrollieren die Transportweiten betroffener Substanzen im weiteren Abstrom. Die Bilanzierung von Redoxkapazitäten erbrachte Aufschluss über Interaktionen zwischen redoxsensitiven Parametern sowie zur Entwicklung des Abbaus organischer Substanzen. Zur besseren Orientierung findet sich im Anhang I ein Lageplan der besprochenen Messstellen, der ausgeklappt werden kann.

4.1. Räumliche Verteilung und zeitliche Entwicklung der Stoffkonzentrationen im Grundwasser

4.1.1 Prozessspezifische Leitparameter

Die Untersuchung der Ausbreitung des DbGWS am Standort Monte Scherbelino erfordert aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Deponie-Sickerwassers eine Fokussierung auf Leitparameter. Diese müssen für eine Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Ausbreitung sowie der diese Entwicklung verursachenden Prozesse gleichermaßen aussagefähig sein.

Am Standort Monte Scherbelino sind ausgehend vom Grundwasserschaden die Schutzgüter Grundwasser, Oberflächenwasser, Boden und Bodenluft betroffen, wobei der Schwerpunkt eindeutig auf dem Grundwasser liegt. Eine detaillierte Schutzgutbetrachtung ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Dennoch werden als kritische, umweltrelevante Parame-

ter die bereits in Abschnitt 3.2 genannten Gruppen Salzfracht, AOX, PAK, DOC, COD und Schwermetalle sowie veränderte Milieubedingungen (pH, E_H) angesehen (vgl. Abschnitt 4.1). Zur Beschreibung der Ausbreitung des DbGWS kann auf eine begrenzte Anzahl an Substanzen aus dem Monitoring-Spektrum zurückgegriffen werden, für die lange Datenreihen existieren. Eine Abgrenzung des deponiebürtigen Einflusses von Hintergrundkonzentrationen ist insbesondere für die Bestimmung maximaler Ausbreitung anhand konservativ transportierter inerter Substanzen unerlässlich. Kontaminanten-Muster und Indikatoren für deponiebürtigen Einfluss auf das Grundwasser werden hier nicht gesondert definiert, da über deponienahe Messstellen und eine Sickerwasserfassung die chemische Matrix der Deponie-Emission bekannt ist und nicht von parallelen Quellen abgegrenzt werden muss.

Das differenzierte Transportverhalten anorganischer und organischer deponiebürtiger Substanzen wurde exemplarisch an den in Tab. 12 aufgeführten Stoffen untersucht. Die Begründung für die Auswahl dieser

Tab. 12: Leitparameter am Standort Monte Scherbelino

Leitparameter	Fokussierte Prozesse	Gekoppelte Themen
<u>Anorganik</u>		
Cl ⁻	Advektion, Dispersion, Verdünnung, maximale Ausbreitung (räumlich, zeitlich)	Immissionsentwicklung, Fließwege, Modellkalibrierung
K ⁺	Kationenaustausch/ CEC/ Retardation	Sorptionskonkurrenz, Sedimenteigenschaften
Ca ²⁺	Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, pH-Pufferung, CEC	Sorptionskonkurrenz, Sedimenteigenschaften
HCO ₃ ⁻	Abbau organischer Substanzen, pH-Pufferung	Sedimenteigenschaften
SO ₄ ²⁻	Redoxreaktionen, E _H -Pufferkapazität	Sedimenteigenschaften, initiale Festphasen (Sulfide)
Fe-Spezies (II, III)	Redoxreaktionen, E _H -Pufferkapazität	Sedimenteigenschaften, initiale Festphasen (Hydroxide, Oxide)
N-Spezies (NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺)	Redoxniveau, OXC, RDC	Sorption bei Ammonium, Leichte analytische Bestimmung, häufig nicht im Gleichgewicht
Cr, Ni	Schwermetall-Retardation und Mobilisierung	am Standort relativ hohe Konzentration, pH-Wert, Festlegung auch an festen organischen Substanzen
B	Ausweitung des DbGWS in Zeit und Raum	Indikator für Sickerwassereinfluss aus Hausmülldeponie
<u>Organik</u>		
COD	Redoxzustand, OXC, RDC, Potential zur Transformation organischer Verbindungen	Vorbelastung des weiteren Abstroms durch SRR
DOC	Transformation (insbes. Mineralisierung) organischer Verbindungen, Transportweite der Zwischen- und Endprodukte	Entwicklung der Relation zu COD
AOX	Transformation toxischer Organika, Sorption	Summenparameter relevant, Einzelanalytik liefert nur Bruchteile des Spektrums der AOX
<u>Hydrochemisches Milieu</u>		
pH	Protonenpufferung, Säure-Basen-Reaktionen	Deponiephasen (saure Phase, Methanphase)
Redoxpotential	Redoxprozesse, Plausibilität der Speziesverteilung und deren Interpretation	Messergebnisse sind kritisch zu betrachten, besondere Stabilitätsfelder in komplexer chemischer Matrix
Temperatur	exotherme Stofftransformation, saisonale Variation	

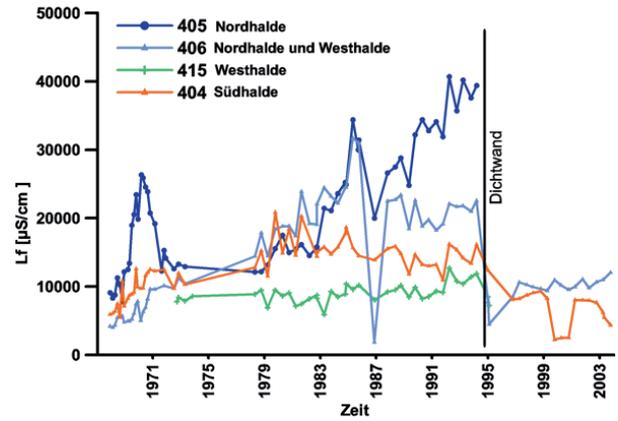
Parameter, die den oben beschriebenen Kriterien entspricht, finden sich ebenfalls in dieser Tabelle. Die folgenden Kapitel befassen sich vorwiegend mit den aufgeführten Parametern.

4.1.2 Die quasipermanente Quelle - Entwicklung der Stoffkonzentration vor Dichtwandbau

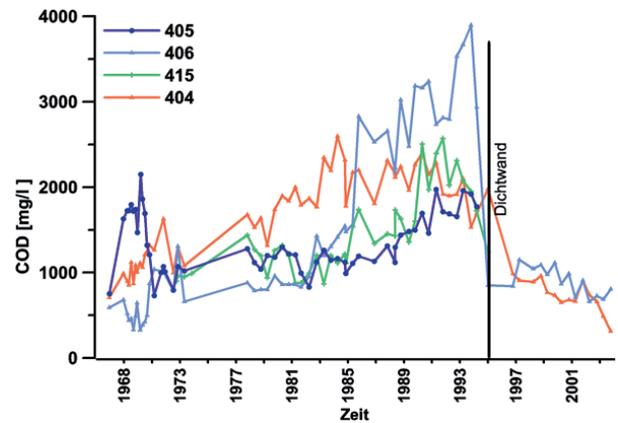
4.1.2.1 Charakteristik der Konzentrationsentwicklung

Seit Beginn der Ablagerung von Reststoffen auf dem Gelände der Deponie Monte Scherbelino in den zwanziger Jahren des 20. Jh. entwickelte sich ein Grundwasserschaden, der bis 1995 letztendlich aus drei Halden emittierende Substanzen umfasst. Die aufbereiteten Datensätze des Grundwasser-Monitorings weisen eine ungleichmäßig wachsende stoffspezifische Ausbreitung des DbGWS nach. Anhand der Ganglinien der elektrischen Leitfähigkeit wird in Abb. 27 die Entwicklung der Salzfracht deutlich (vgl. Lageplan Abb. 29). Der zunehmende Trend geht im südwestlichen Abstrom bei Mst 404 Anfang der 80er Jahre in eine stabile Plateauphase über und nimmt dann leicht ab. Die elektrische Leitfähigkeit im westlichen Abstrom bei Mst 406, nordwestlich des Haldenweihers, erreichte ein lokales Maximum Ende der 80er Jahre. Ob dieses Niveau bereits eine langfristige Stagnation der Ganglinie ist, kann wegen des Dichtwandbaus nicht beurteilt werden. Offensichtlich sind vor allem die aus den zersetzten Ablagerungen stammenden, leicht löslichen Salze für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich und durch ihre hohe Mobilität bewirken sie am ehesten diese Trendumkehr. Für die anderen Halden-Bereiche kann bis zum Dichtwandbau noch keine Trendumkehr der Leitfähigkeit festgestellt werden.

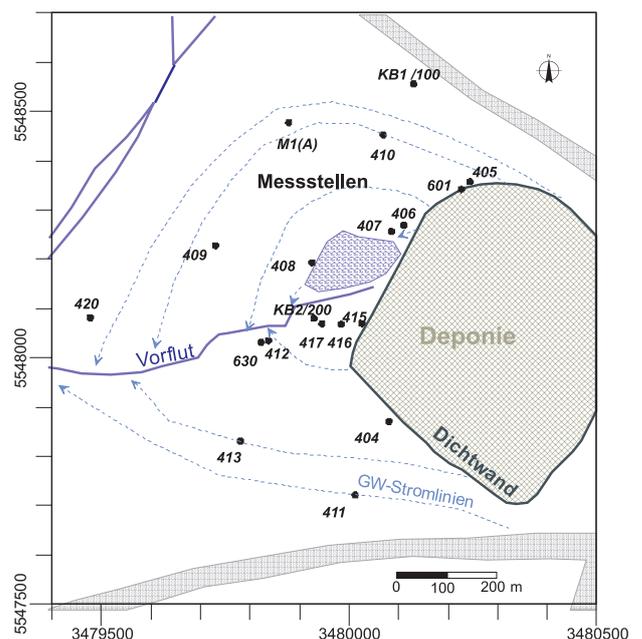
Für die Betrachtung von Transportprozessen im nahen Abstrom - bis ca. 100 m vom Deponierand - kann mit den gegebenen Abstandsgeschwindigkeiten von 0,05 m d⁻¹ bis 1 m d⁻¹ und der Emissionsdauer von bis zu 60 Jahren (~1935-1995) somit eine quasi unendliche Quelle angenommen werden. Es liegen zwar keine Angaben zur langzeitlichen Entwicklung der



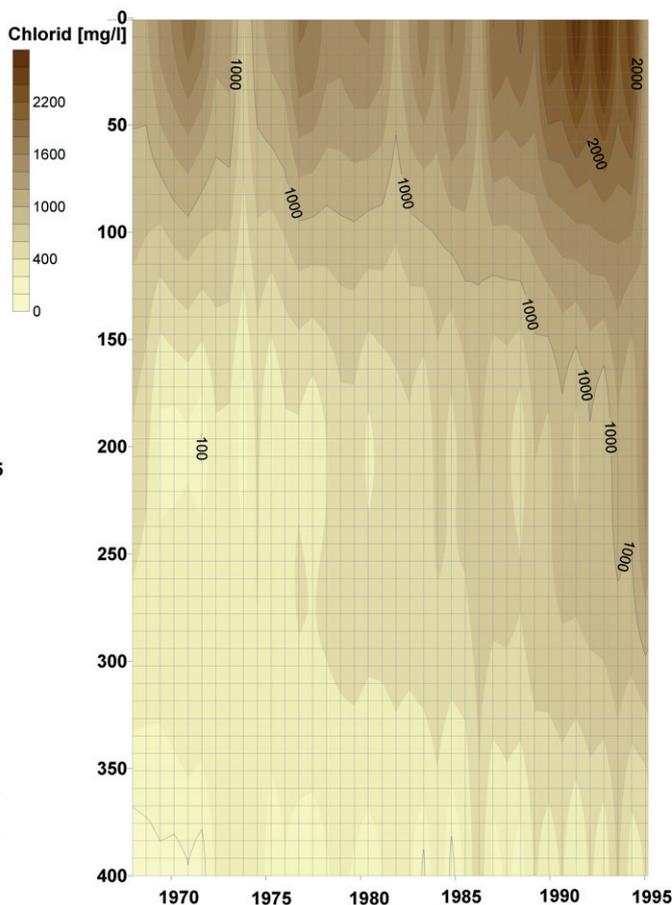
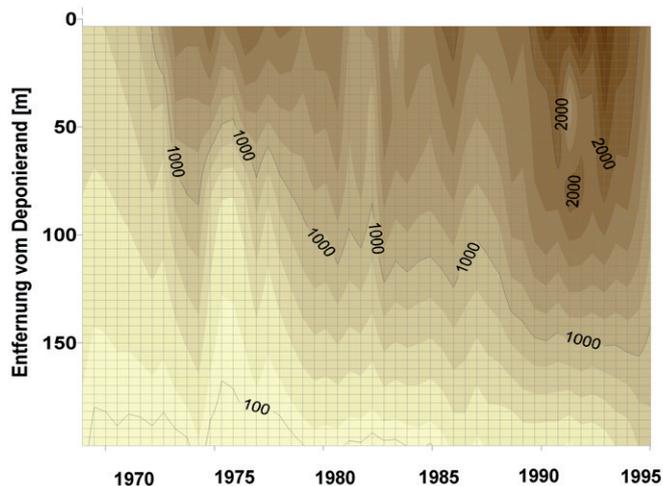
▲ Abb. 27: Elektrische Leitfähigkeit, deponienahe Messstellen verschiedener Abstrombereiche



▲ Abb. 28: COD, deponienahe Messstellen verschiedener Abstrombereiche



▲ Abb. 29: Lageplan der im Text erwähnten Messstellen



▲ **Abb. 30:** Instationäre Ausbreitung von Chlorid bis zum Dichtwandbau 1995, westlicher Abstrom (li.) Strompfad Mst 415-417-412, nördlicher Abstrom (re.) Strompfad Mst 405-410-M1, Zeitraum 1968-1995

Emissionsstärke vor. Jedoch konnte in verschiedenen Modellszenarien eines numerischen 2D instationären Strömungs- und Transportmodells mit einem konstanten Quellterm seit dem Jahr 1968 bereits eine gute Übereinstimmung mit Messwerten für Chlorid aus dem Monitoring erzielt werden. Auf diese und weitere Modellierungen und Szenarien einer Sensitivitäts-Analyse der Transportparameter wird in Abschnitt 4.1.2.3 und Abschnitt 4.1.2.4 näher eingegangen.

Der Summenparameter COD zeigt in seinem Verlauf lediglich im südlichen Abstrom bei Mst 404 gegen Ende der 80er Jahre eine Stagnation (Abb. 28; vgl. Abschnitt 4.4.6). Alle anderen Messstellen weisen für den COD ungebrochen steigende Trends auf.

Auf mehrjährige Phasen scheinbar stationärer Konzentrationsverteilung folgen sequentielle Anstiege der Stoffkonzentrationen. Die variable Neubildung verursacht als entscheidende Größe eine über die Jahre unterschiedliche Verdünnung der deponiebürtigen Frachten. Die Belastung des abstromigen Grundwassers mit deponiebürtigen Stoffen befindet sich nicht in einem stationären Zustand.

Die Konzentrationsveränderungen in Proben aus den voll verfilterten Messstellen beruhen auf zwei gemeinsam auftretenden Phänomenen - der unterschiedlichen Durchmischung der Sickerwasseranteils mit Grundwasser als dem gewöhnlichen Verdünnungseffekt und den veränderlichen Anteilen verti-

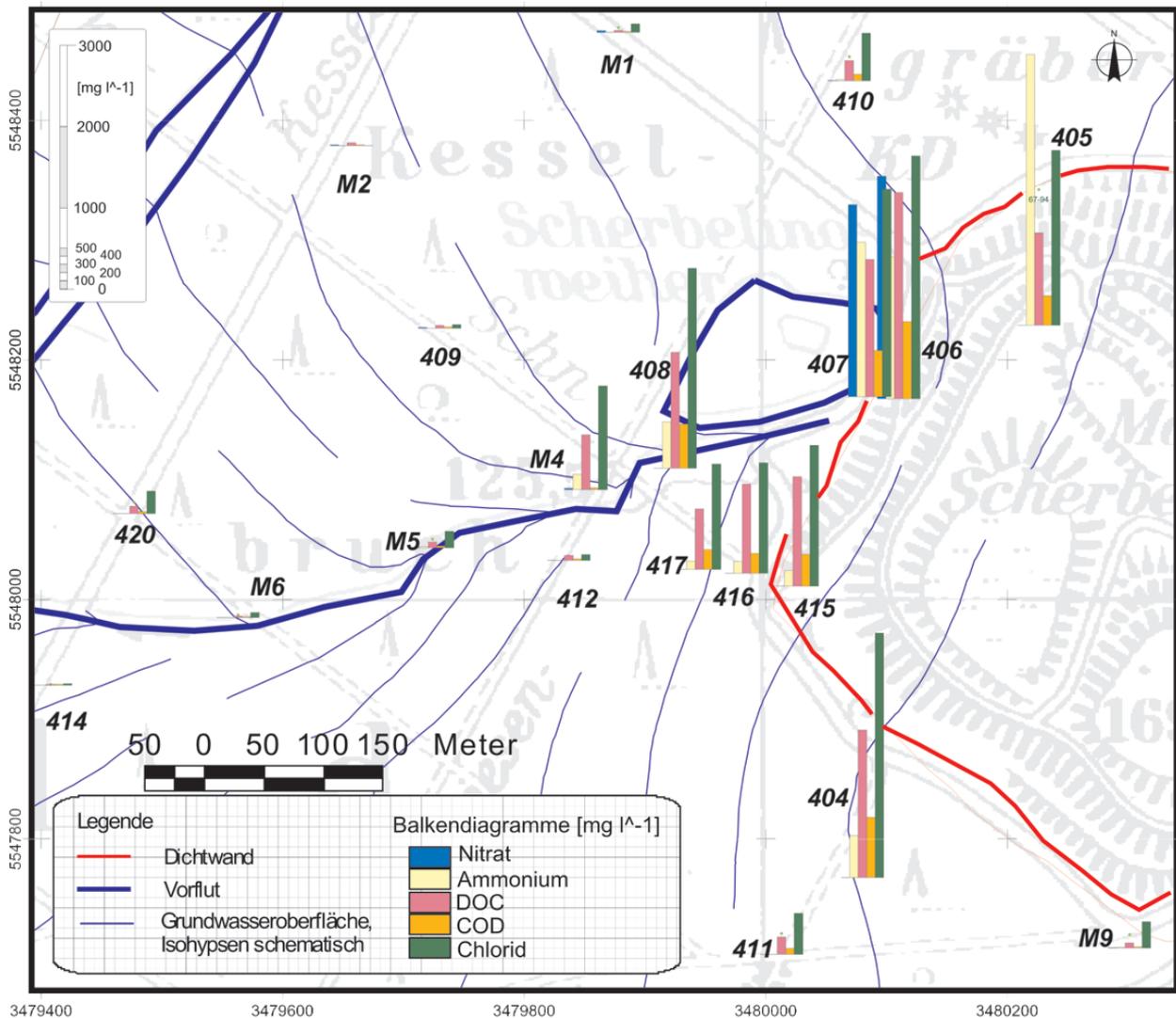
kal getrennter Grundwasserzonen bei wechselnden Grundwasserständen. Der Einfluss von letzterem ist nur bei starkem vertikalen Gradienten der Konzentrationen, wie er deponienah vorliegt, relevant. Geringe Kontraste der Transmissivität zwischen den hoch und niedrig belasteten Sedimentschichten des Grundwasserleiters sind dafür ebenfalls Voraussetzungen, da sonst hochdurchlässige und kaum belastete Schichten stets dominieren könnten.

Die Bedeutung systematischer saisonaler und langjähriger Variationen der Stoffkonzentrationen wird in Abschnitt 4.1.5 beschrieben.

Am Beispiel von Chlorid sind in Abb. 30 die instationären Muster der abstromigen Konzentrationsentwicklung zu erkennen, welche hier als konservative Referenz angesehen werden.

4.1.2.2 Drei Halden – Zwei Systeme

Im Jahr 1968 wurden alle drei Halden geschlossen. Der direkte südliche Abstrom war noch in den 70er



3479400 3479600 3479800 3480000 3480200

Jahren so stark belastet wie der nördliche Abstrom. Mitte der 80er Jahre entwickelt sich ein signifikant steigender Trend der Leitfähigkeit im nördlichen Abstrom, dort finden sich ab diesem Zeitpunkt die höchsten Stoffkonzentrationen (Abb. 26, Mst 405, voriger Abschnitt).

Der Einfluss des Vorfluters Hegwaldgraben spiegelt sich in der lateralen Verteilung der Stoffkonzentrationen im Grundwasser eindeutig wieder. Südlich des Hegwaldgrabens markieren die Konzentrationsgradienten den kurzen direkten Fließweg des deponiebür-tig belasteten Grundwassers in den Hegwaldgraben. Die hohen Stoffkonzentrationen erreichen in westlicher Richtung nicht die starke Ausdehnung wie nördlich des Hegwaldgrabens. Das liegt zum einen an der späteren Emission, zum anderen sind die Fließgeschwindigkeiten im nördlichen Abstrom teilweise bis zu einem Faktor 10 höher. Darüber hinaus ist im

▲ **Abb. 31:** Konzentrationsverteilung für Nitrat, Ammonium, DOC, COD und Chlorid, Nov./ Dez. 1986 (Messstellen liegen im Zentrum des jeweiligen Balkendiagramms, vgl. Anhang I)

nördlichen Abstrom der Grundwasserleiter lokal um drei bis vier Meter mächtiger, da die Basis tiefer liegt (vgl. Abb. 46 in Abschnitt 4.2.1). Dies führt zu stärkerer natürlicher Verdünnung und erhöhter Dispersion in gleichen betrachteten Emissionszeiten.

In der Zeit von 1975 bis 1995 ist die 1000 mg l⁻¹-Chloridfront auf dem nördlichen Strompfad Mst 405-410-M1 um 200 m und auf dem westlichen Mst 415-417-412 um 100 m vorangeschritten (Abb. 28). Die Gesamtlösungsinhalte der deponienahen Mst 404 und Mst 415 werden zu Beginn der 80er Jahre von den nördlicheren Mst 406 und Mst 405 übertroffen.

Die Reduzierung des Sickerwasseranteils durch die Abdeckung der Halden und die Abführung von Niederschlagswasser nach 1968 erfolgte für die Nord-

und die Westhalde zu einem früheren Stadium der Alterung des Deponiekörpers als bei der Südhalde. Damit wurden Transformationen gebremst, die ursprünglich unter Zehrung von Elektronenakzeptoren unter dem Milieu der Sauerstoffnachlieferung durch versickernden Niederschlag abliefen. Das Verhältnis zwischen Chloridgehalt und COD ist zwischen der Mst 404 im Süden mit etwa 3/1 und der Mst 405 im Norden mit etwa 5/1 signifikant unterschiedlich (vgl. Abb. 31). Trotz der höchsten Werte der Leitfähigkeit bei Mst 405 ($>40000 \mu\text{S cm}^{-1}$) liegt der COD unter denen der anderen Messstellen am Deponierand.

Die AOX-Konzentrationen sind ab den 80er Jahren im westlichen (Mst 415) Abstrom mit langjährig über 5 mg l^{-1} gegenüber dem nordwestlichen (Mst 406) und nördlichen (Mst 405) mit 1,5 bis $2,5 \text{ mg l}^{-1}$ am höchsten (Abb. 29, vgl. Abb. 79 Abschnitt 4.4.6). Inwiefern die unterschiedliche Zusammensetzung der Ablagerungen der West- und der Nordhalde diese Verteilung der AOX-Konzentrationen beeinflussen ist nicht bekannt. Genau wie die COD-Werte und die Salzfracht befinden sich die AOX-Gehalte im nördlichen Abstrom noch in einem ansteigenden Trend. Geringere Transmissivität im direkten westlichen Abstrom wird als Teilursache dieser Konzentrationserhöhung angesehen. Die maßgebliche Erklärung für die verschiedenen Stoffkonzentrationen liegt aber in der Orientierung der Strompfade unterhalb des Deponiekörpers und der entsprechend differenzierten Befruchtung des Grundwassers mit Sickerwasseranteilen.

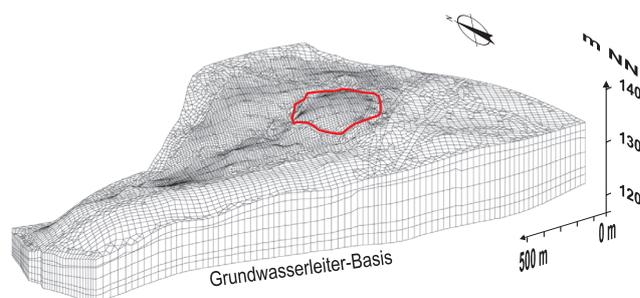
4.1.2.3 Numerische Simulation von Grundwasserströmung und konservativem Stofftransport

Der Projektpartner im BMBF-Vorhaben KORA TV4.3, die BGS Umweltplanung in Darmstadt, erstellte ein 2-D instationäres Grundwasser-Strömungsmodell mit dem Programm SPRING der delta h Ingenieurgesellschaft mbH (SPRING 2003). In der letzten Projektphase wurde begonnen, ein instationäres 3D-Strömungsmodell aufzubauen (Abb. 32). Daraus wurde seitens der BGS Umweltplanung exemplarisch ein 2D-Vertikalschnitt-Transportmodell zur Bestimmung der Sensitivität gegenüber Dichteströmung,

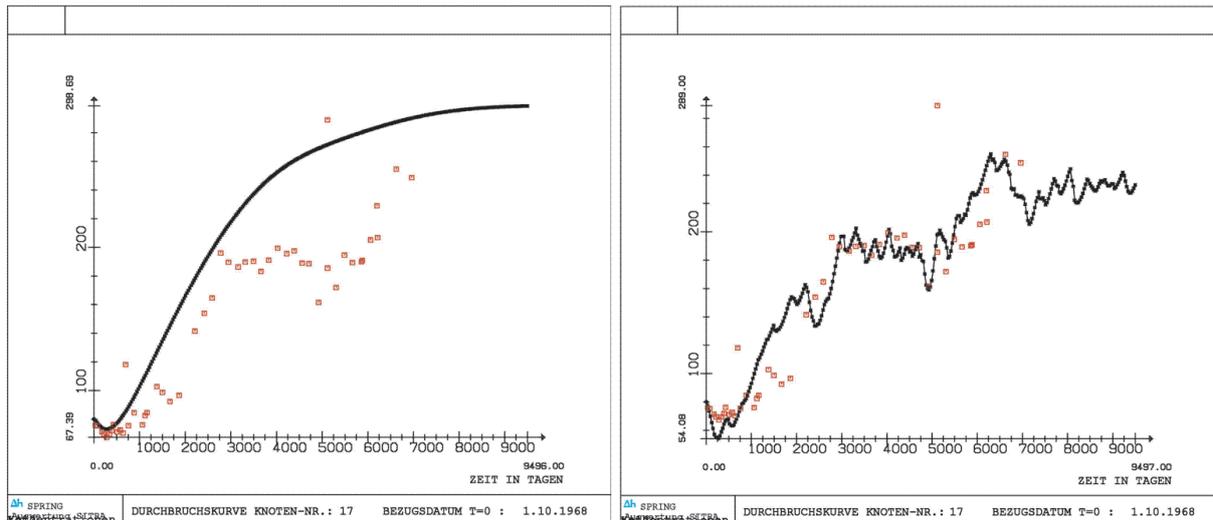
Heterogenität der hydraulischen Durchlässigkeit und transversaler Dispersion erstellt (vgl. Abb. 40). Die Bahnlinien und Geschwindigkeiten des horizontalen konservativen 2D-Modells wurden als Grundlage für die Auswertung der Monitoringdaten herangezogen. Hydrologische Eingangsgrößen für das Strömungsmodell wurden anhand von Monatssummen eines Bodenfeuchte-Modells auf Tageswertbasis und mit Klimadaten von 1969 bis 2002 bestimmt. Die Grundwasserneubildung auf dem Gebiet liegt zwischen -168 mm (Neubildungsdefizit) im Jahr 1976 und 380 mm im Jahr 1981 bei einem Mittelwert von 70 mm a^{-1} .

Stichtagsdaten aus dem Messstellennetz auf dem Deponiegelände und umliegender Landesmessstellen konnten als Randbedingung genutzt werden. Zentrale Ergebnisse der numerischen Simulation der Grundwasserströmung mit dem instationären 2D-Transportmodell sind Aussagen zum Einfluss der instationären Neubildung auf die Entwicklung der abstromigen Konzentrationsverteilung. Der Vergleich stationärer und instationärer Modellierung zeigt bereits stark abweichende Ausbreitung bei konservativ transportierten Substanzen.

Die instationäre Modellierung des Transportes von Chlorid zeigte, dass bereits mit einer angepasst heterogenen Verteilung der Transmissivität, instationären Neubildungsraten und konstantem Quellterm eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten aus dem Monitoring möglich ist (Abb. 33). Als Quellterm von Chlorid wurde dabei für die Westhalde 6000 mg l^{-1} , für die Südhalde 4000 mg l^{-1} und für die Nordhalde 5000 mg l^{-1} angesetzt.



▲ **Abb. 32:** Finite Elemente 3D-Netz im SPRING-Grundwasserströmungs-Modell, überhöht, Deponiekörper auf roter Umrandung (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung)



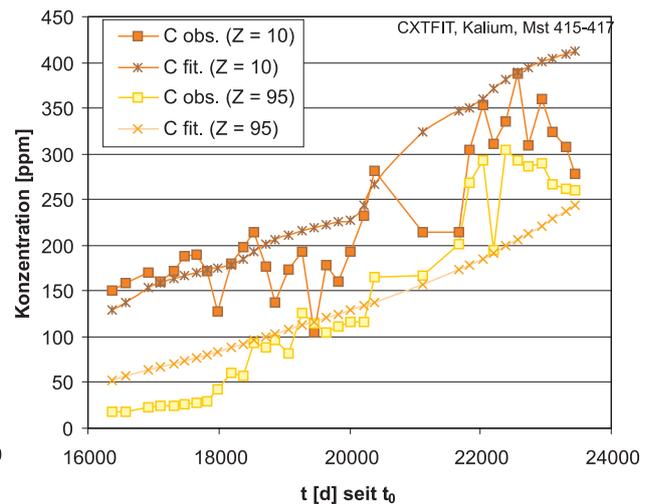
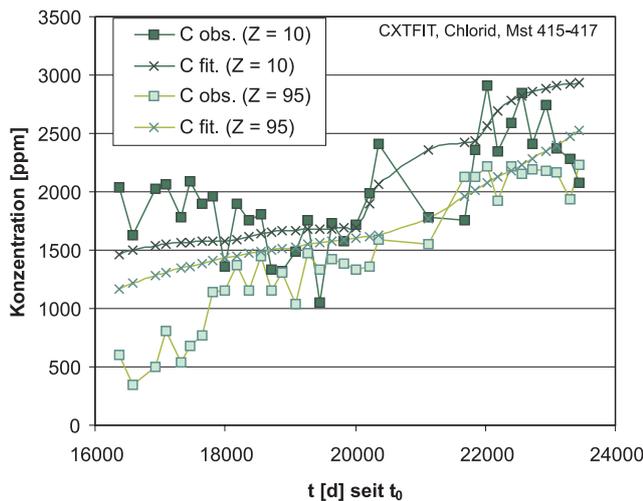
▲ **Abb. 33:** Stationär (li.) und instationär (re.) modellierter Transport von Chlorid mit konstantem Quellterm, Mst 407, Messwerte rot, berechnet schwarz (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung)

In den Jahren zwischen 1977 und 1984 führte überdurchschnittliche Grundwasser-Neubildung zu Konzentrationsplateaus, die als scheinbar stagnierende Ausbreitung oder bei anderen Substanzen als Retardation oder Transformation fehlinterpretiert werden könnten (Fach et al. 2005). Gegenüber den stationären Strömungsverhältnissen bedingen die instationären lokal höhere Abstandsgeschwindigkeiten und abweichende Strompfade einzelner modellierter Partikel um bis zu 100 m lateral. Die veränderte Geometrie der Strompfade ist insbesondere in Randbereichen von Bedeutung. Dort, wo im stationären Fall keine signifikante Beeinflussung durch Deponiesickerwasser berechnet wurde, zeigen sich jedoch im instationären und in den Monitoringdaten schwache deponiebürtige Veränderungen der Grundwasserqualität. Im zentralen Abstrombereich führten die abweichenden Strompfade nicht zu signifikanten Konzentrationsänderungen.

4.1.2.4 Simulation des reaktiven Stofftransportes mit Monitoringdaten

Die Konzentrationsentwicklung auf abstromigen Strompfaden am Standort sollte, aufbauend auf den

zuvor beschriebenen Ergebnissen, mit den Programmen PHREEQC (Parkhurst & Appelo 1999) und CXTFIT (Toride et al. 1995) unter den Aspekten des reaktiven Transportes nachgebildet werden. Dafür wurden die Strompfade ausgewählt, für die langjährige durchgehende Analysen der betrachteten Parameter vorliegen. Es stellte sich sehr schnell heraus, dass die Analysen von Grundwasserproben aus voll verfilterten Messstellen (Mischproben, MP), wie sie aus dem Monitoring vorliegen, ungeeignet für die Berechnung von Gleichgewichtsprozessen in PHREEQC sind. Diese Grundwasserproben befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ursache dafür sind die Durchmischung verschiedener Milieubereiche während der Probennahme und die extremen hydrochemischen Bedingungen im nahen Abstrom. Die Zusammensetzung der Redox-Spezies der Analysen entspricht nicht den theoretischen Stabilitätsfeldern, ist aber entscheidend für die mit PHREEQC berechneten Reaktionen. Zudem sind neben den hydrochemisch relevanten Sedimenteigenschaften bei den heterogenen hydraulischen Gegebenheiten am Standort die jeweiligen Grundwasser-Massenströme und Reaktionsräume als Randbedingung des reaktiven Transportes nötig. Diese Angaben, die über das instationäre 3D-Transportmodell abgeschätzt werden sollen, liegen für die Monitoringdaten noch nicht vor. Die Modellierung mit PHREEQC führte mit den notwendigen Einschränkungen und zusätzlichen Annahmen (u.a. Anpassung der Spezieskonzentrationen) zu keiner höherwertigen Aussage gegenüber qualitativen



▲ **Abb. 34:** Konzentrations-Ganglinien gemessener und mit CXTFIT berechneter Werte für Chlorid (li.) und Kalium (re.); Konzentration gemessen $C_{obs.}$, Konzentration berechnet $C_{fit.}$, Länge Fließweg Z [m], Quellterm seit 1930 in Tagen

hydrochemischen Betrachtungen, wie der Bilanzierung von Oxidations- und Reduktionskapazitäten (Abschnitt 4.4.4). Dennoch wurde PHREEQC zur Plausibilitätskontrolle bei der Interpretation der tiefenorientierten Grundwasserprobennahme eingesetzt (Abschnitt 4.1.3).

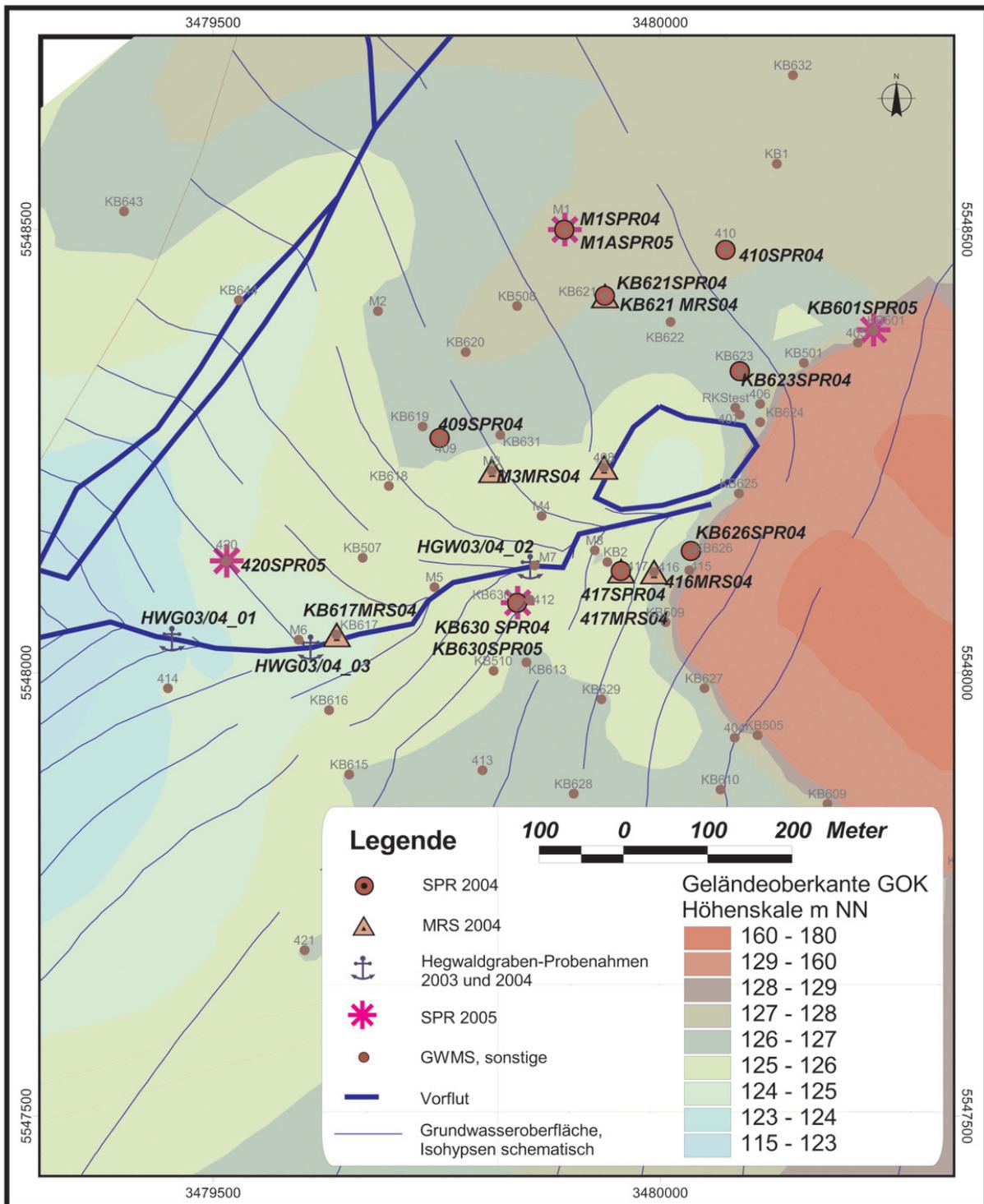
Mit dem Programm CXTFIT und dem Interface VisualCXTFIT (Nützmann et al. 2005) wurden auf Basis der Fließgeschwindigkeiten aus dem hydraulischen Modell und der Messdaten aus dem Monitoring exemplarisch für den Strompfad Mst 415-417 auf dem westlichen Abstrom Variationen eines eindimensionalen Transportmodells für Chlorid und Kalium untersucht (Abb. 34). Mit der Methode „inverse deterministic equilibrium model“ wurde dabei erst die Durchgangskurve für Chlorid als konservative Substanz berechnet, um daraus die Transportparameter Geschwindigkeit und Dispersivität iterativ anzupassen. Für Kalium wurde nachfolgend mit den ermittelten Transportparametern zusätzlich der Wert der Retardation angepasst. Als Quellterm wurde die „multiple pulse“-Variante, eine sequentielle Aufteilung des Stoffeintrages gewählt, um den Vorlauf der Emission in der Zeit vor Beginn des Monitorings zu simulieren. Der Aufbau der Modellläufe ist im Anhang H zusammengefasst dargestellt. Die Berechnungen mit CXTFIT hatten eher experimentellen Charakter. Die für diese Modellläufe eingehende Fra-

gestellung, ob mit derart geradlinigen analytischen Werkzeugen das Verständnis der Konzentrationsentwicklung am Standort erweitert werden kann, muss verneint werden. Die Ergebnisse zeigen aufgrund unzureichender Möglichkeiten der Umsetzung des notwendigen konzeptionellen Modells inkl. Neubildung, beschränkter Sorptionskapazität sowie Interaktionen und Konkurrenzverhalten zwischen mehreren Ionen nur grobe Anpassungen zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen. Eine Gegenüberstellung dieser Einflussgrößen wird in Abschnitt 4.5 gegeben. Der mit CXTFIT für Kalium berechnete bzw. angepasste Retardationsfaktor von $R_{K^+} = 2,46$ scheint zu hoch angesetzt (vgl. Abschnitt 5.4.2).

4.1.3 Vertikale Konzentrationsverteilung

4.1.3.1 Ergebnisse der tiefenorientierten Probennahme

Im April 2004 und im Mai 2005 fanden auf dem Gebiet der Deponie im Frankfurter Stadtwald tiefenorientierte Probennahmen mit den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren SPR und MRS statt. Die beprobten Messstellen für die SPR und die Ansatzpunkte für die MRS sind in Abb. 35 eingetragen. Deponienah tritt ein steiler vertikaler Gradient des Lösungsinhaltes auf, der belegt, dass die maßgebliche Stofffracht in den unteren 2 - 4 m des Grundwasserleiters transportiert wird. Die Ergebnisse der beiden Kampagnen sind ausführlich mit Tabellen und Dia-

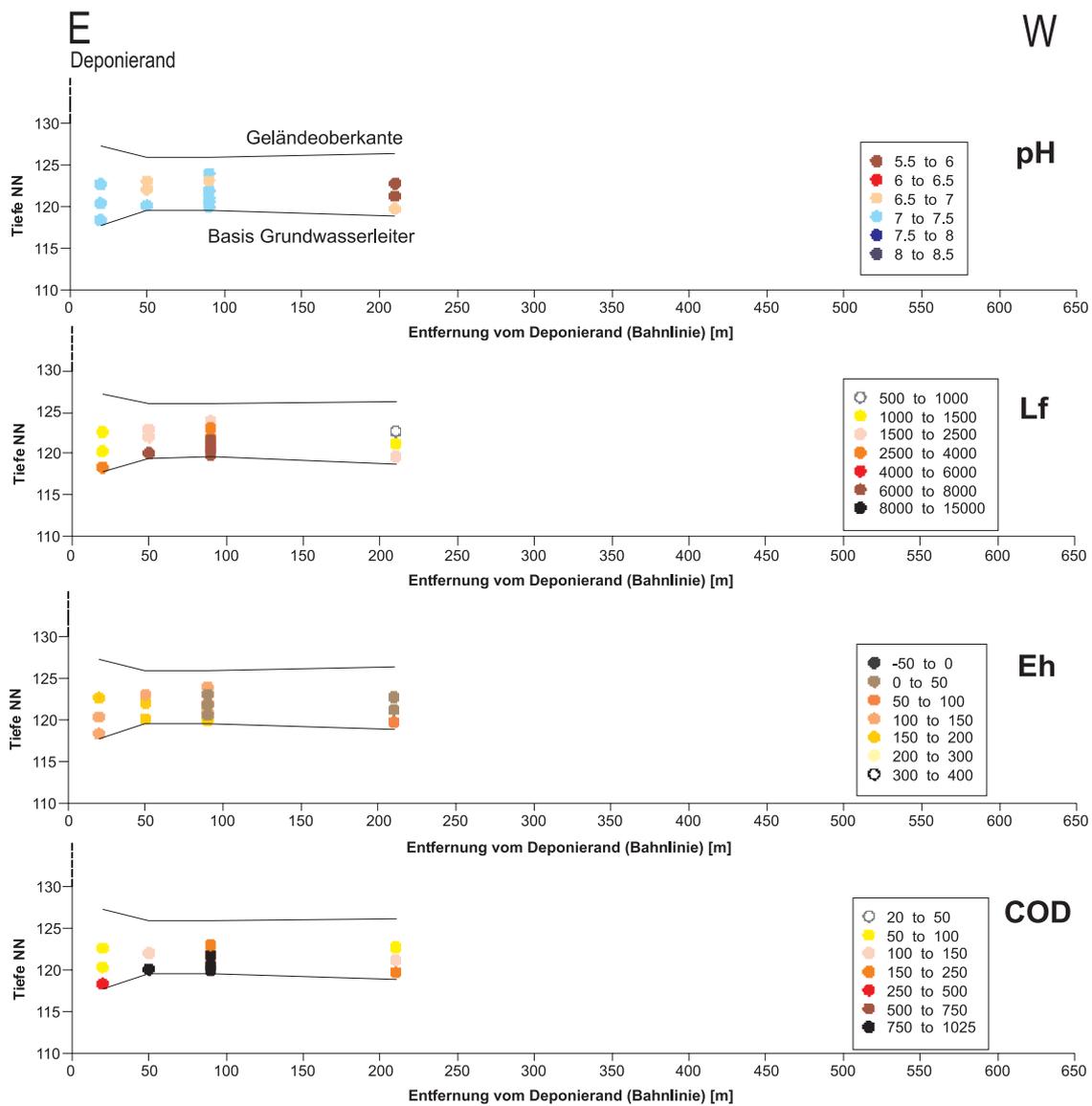


▼ **Abb. 35:** Lage der Probenahmepunkte für tiefenorientierte Probenahme 2004/05 und Hegwaldgraben 2003/04 (HWG03/04_xx)

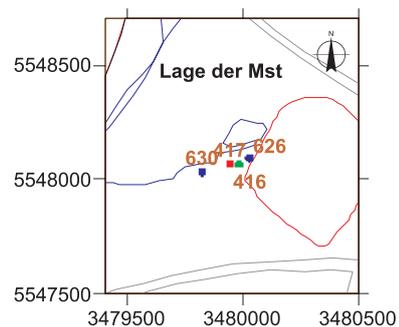
grammen in Anhang E beschrieben. Für einen detaillierten Einblick in die räumliche Verteilung der vertikalen Gradienten wird dorthin verwiesen. An dieser Stelle werden nur die zentralen Ergebnisse der Kampagnen aufgeführt.

Einen ersten Eindruck geben die Profile von elektrischer Leitfähigkeit, pH, Redoxpotential und COD

in Abb. 36 und Abb. 37. Im nordwestlichen Abstrombereich zwischen Mst 621 und 623 ist der Konzentrations-Tiefengradient noch stark ausgebildet; die Leitfähigkeit ist zusammen mit dem Bereich um Mst 417 von den in dieser Kampagne gemessenen Werten am höchsten. Im Abstrom des Haldenweiher bei Mst 408 sind die Tiefengradienten stark abgeschwächt. Mit größerer Entfernung vom Deponierand und abnehmender Mächtigkeit des Grundwasserleiters

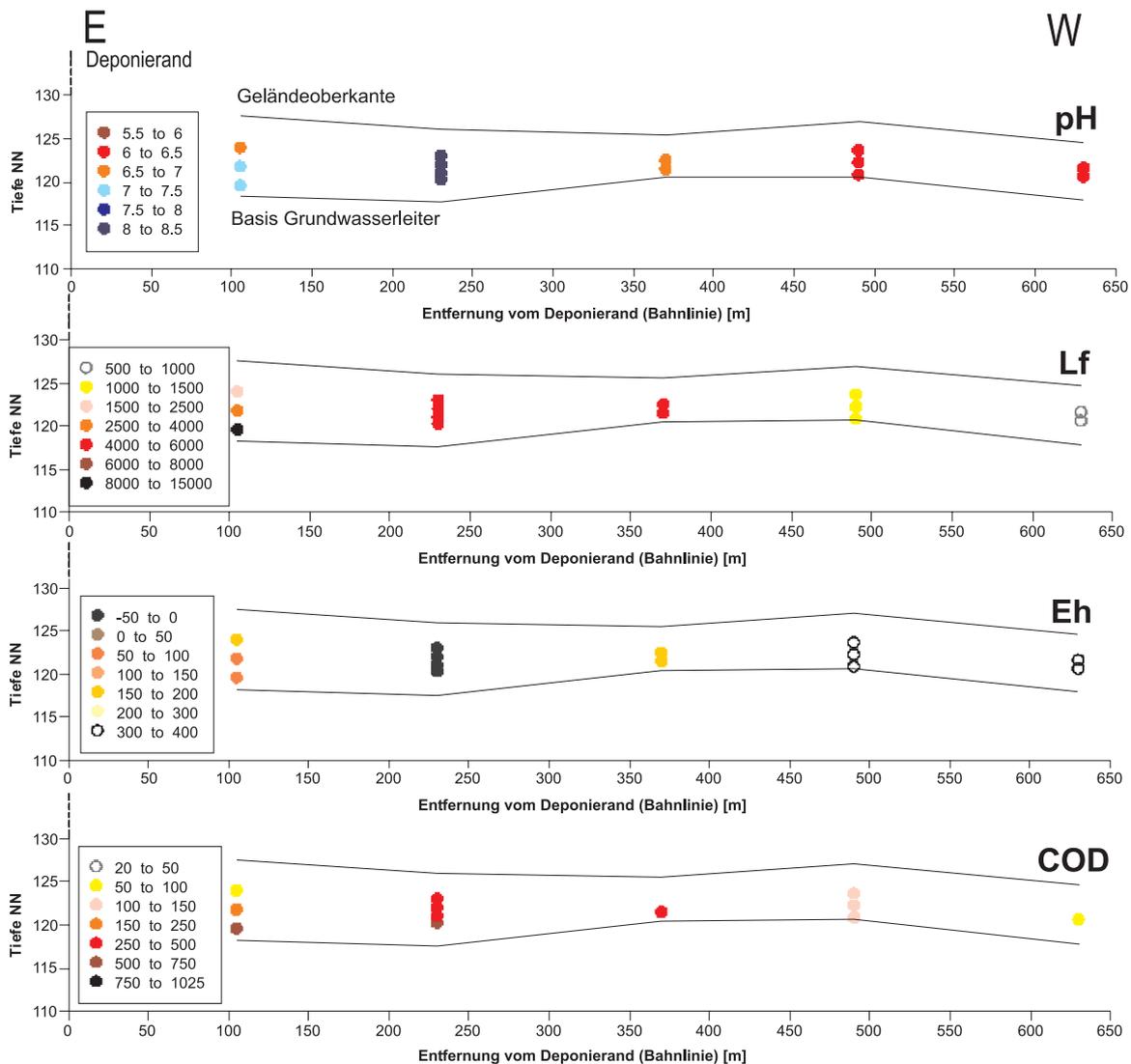


▲ **Abb. 36:** Ergebnisse der SPR und MRS, Profile auf Bahnlinie Mst 626-416-417-630, Mst projiziert, horizontale Begrenzungslinien Geländeoberkante und Basis des Grundwasserleiters, elektrische Leitfähigkeit Lf [$\mu\text{S cm}^{-1}$], Redoxpotential E_H [mV], COD [mg l^{-1}], 04/2004; Lageplan

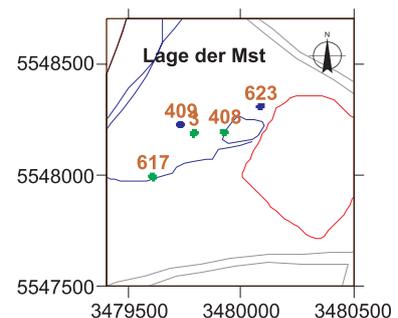


nehmen auch die Konzentrationsgradienten ab. Der pH-Wert korreliert deponienah mit der elektrischen Leitfähigkeit, er belegt das Protonen-Puffervermögen durch die alkalischen und erdalkalischen Ionen. Der COD zeigt ebenfalls eine deutliche Korrelation mit der elektrischen Leitfähigkeit. Insbesondere im

westlichen Abstrom südlich des Hegwaldgrabens (Abb. 36) wird nach 1995 die Reduktionszone vom Zustrom unbeeinflusst, die Dichtwand umfließenden Grundwassers aufgelöst. Die Werte des COD reagieren dabei träger als der E_H -Wert bei Mst 626 und 416. Auswirkungen der technischen Maßnahmen im



▲ **Abb. 37:** Ergebnisse der SPR und MRS, Profile auf Bahnlinie Mst 623-408-M3-409-617, Mst projiziert, horizontale Begrenzungslinien Geländeoberkante und Basis des Grundwasserleiters, elektrische Leitfähigkeit Lf [$\mu\text{S cm}^{-1}$], Redoxpotential E_H [mV], COD [mg l^{-1}], 04/2004; Lageplan



Zusammenhang mit dem Dichtwandbau, wie Schachtung und Wasserhaltung, müssen hier allerdings als Störquelle berücksichtigt werden.

Im langjährigen Monitoring war Mst 408 bereits eine der Lokalitäten mit dem geringsten Redoxpotential. Die Analysen der vertikal zonierten Probennahmestellen deutlich heraus, dass der Haldenweiher auch weiterhin eine Quelle für Stoffausträge sein wird und die Milieubedingungen in seinem abstromigen Bereich nachhaltig beeinflusst (vgl. Tab. 13).

Die Tiefengradienten von NPOC (non purgeable organic carbon), Fe(II), NO_3^- und Redoxpotential sind invers zu denen der Leitfähigkeit und der Hauptionen. Allerdings befindet sich der maximale Wert des NPOC meist in einem Tiefenniveau des Grundwasserleiters, das noch oberhalb der maximalen elektrischen Leitfähigkeit und des maximalen COD liegt (Tab. 13). Die niedrigsten Redoxpotentiale wurden bei starkem Gradienten der Gesamtkonzentration meist in Tiefenstufen oberhalb der maximalen Leitfähigkeit

Tab. 13: Auszug Analysedaten Probennahme 2004

Mst ID	Art	Tiefe	Lf	pH	E _H	FeII	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	COD	AOX	NPOC	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Fe _{ges}	K ⁺	Ni	Cr
		m	μS/cm		mV	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
		uGOK	Feld	Feld	Feld	Feld	Feld	Feld										
408	MRS	3	4820	8.3	-25	0.29	18.12	0.3	382	-	38.73	952.24	276.99	56.41	0.3688	390	0.0535	0.066
408	MRS	4	4850	8.3	-14	0.27	18.45	0	387	0.29	78.06	882.07	243.71	57.23	1.373	391	0.2198	0.062
408	MRS	5	5150	8.1	-35	0.35	36.9	0	402	0.1	26.92	938.65	254.49	62.57	1.76	404	0.2223	0.065
408	MRS	5.75	5960	8.1	-47	0.32	69	0	510	-	38.47	1095.3	289.58	74.04	1.955	465	0.6888	0.072
417	MRS	1.95	2200	7.3	180	0.27	40.55	0	-	-	217.6	197.86	112.97	144.5	2.116	81	0.0349	0.01
417	MRS	3.95	2560	7.1	113	1.05	43.3	0	186	0.09	94.8	176.13	275.27	146.2	3.818	87	0.5783	0.017
417	MRS	4.95	4820	7.2	90	1.35	73.6	0	503	0.35	164.9	605.59	242.00	145.3	3.709	183	0.2381	0.055
417	MRS	5.95	6280	7.3	114	1.47	165.5	0	805	0.76	143.2	912.76	245.46	228.3	3.495	191	0.2091	0.086
621	MRS	3	1066	7.3	230	0.34	34.6	0	-	-	14.99	111.50	105.65	26.05	0.0533	45	0.054	<0,005
621	MRS	4	2800	7.6	106	0.47	11.6	0	154	-	16.15	352.03	130.19	73.28	9.648	121	0.0459	0.01
621	MRS	5	6020	7.5	107	2.57	18.7	0	468	-	47.99	881.38	201.10	170.3	5.072	220	0.2349	0.032
621	MRS	6	14230	8	39	0.38	602	0	945	-	67.01	1829.9	621.20	416.8	0.8933	570	0.3213	0.072
409	SPR	3.3	1431	6.1	361	0.01	0.16	1.7	125	0.11	183.9	348.30	85.23	72.51	0.3163	3	0.3101	0.005
409	SPR	4.7	1493	6.1	351	0.11	0.09	1.3	123	0.15	154.6	351.99	83.84	82.08	0.3915	5	0.3895	0.006
409	SPR	6.1	1470	6.2	343	0.12	0.15	0.4	125	0.14	156	339.31	84.26	98.31	0.3762	9	1.306	0.011
410	SPR	3	1563	6.6	276	0.13	11.1	3.5	44	0.04	244.1	225.39	80.33	73.36	0.1602	16	0.0382	<0,005
410	SPR	6	3340	6.7	223	1.62	41.3	0.4	170	0.11	145.2	487.69	130.76	163.6	1.657	45	0.0814	0.01
410	SPR	9	8430	6.6	252	0.31	281	0.3	737	0.76	339.4	1316.3	252.38	322.9	0.447	212	0.2962	0.066
417	SPR	3	2630	6.8	32	2.09	42.5	1.5	190	0.16	279.1	225.97	183.27	160.7	4.074	82	0.4218	0.017
417	SPR	4.3	6650	7	2	1.80	85.2	0.5	845	0.9	134.1	957.38	242.11	258.9	5.353	176	0.5201	0.071
417	SPR	5.5	7090	7	25	1.25	131.2	0	1020	1	142.0	1127.7	237.28	325.9	6.525	175	0.3276	0.088
621	SPR	3.6	1251	6.8	261	0.08	21.6	12.5	40	0.04	288.1	114.27	104.90	29.55	0.1221	48	0.0141	<0,005
621	SPR	5.1	3550	7	150	2.25	81.9	1.2	233	0.13	336	441.69	149.95	80.11	6.948	157	0.0557	0.017
621	SPR	6.6	5760	7	165	2.45	204	60.5	358	0.33	165	776.34	214.92	132.7	5.461	222	0.4285	0.025
623	SPR	3.6	1548	6.7	54	2.98	28.4	1.6	76	0.06	58.20	178.44	67.39	90.35	4.967	39	0.0179	0.005
623	SPR	5.8	3140	7	71	2.06	108	2.1	176	0.21	274.0	417.57	238.42	80.26	4.044	102	1.276	0.015
623	SPR	8	9770	7.4	178	0.80	673	0.3	712	0.81	171.2	936.66	590.40	101.2	2.391	513	1.238	0.079
626	SPR	4.7	1262	7	143	0.19	2.9	1.6	61	0.04	40.54	118.31	68.58	131.6	0.2026	19	0.024	0.005
626	SPR	7	1462	7	108	0.19	6.03	0.1	89	0.07	66.51	78.16	483.31	144	0.2258	17	0.0233	0.01
626	SPR	9	2930	7	195	1.81	41.1	0	435	0.52	40.85	114.08	145.09	239.7	3.46	58	0.3759	0.042
630	SPR	3.6	859	5.8	72	12.40	0.83	1.7	73	0.06	95.69	122.73	43.38	64.51	16.35	10	0.0622	0.005
630	SPR	5.1	1168	5.9	41	15.00	2.35	1.8	113	0.1	51.58	97.31	234.52	89.69	24.74	16	0.0552	0.009
630	SPR	6.6	2040	6.6	39	12.9	8.4	2.2	225	0.31	46.60	291.24	374.39	178.6	27.46	14	0.0459	0.013
M1A	SPR	3	823	6.4	329	0.00	<1	3.1	21	0.02	31.31	173.65	64.06	48.33	0.0217	5	0.0228	<0,005
M1A	SPR	4	1814	6.6	266	0.31	3.73	1.5	57	0.05	42.90	180.22	118.40	126.3	0.3268	11	0.0335	<0,005
M1A	SPR	5	2590	6.6	272	0.16	10.32	3.5	116	0.1	41.69	383.96	118.69	198.9	0.2545	18	0.0618	0.005

angetroffen. Entsprechend differenziert verteilen sich redoxsensitive Spezies wie Nitrat, Ammonium, Sulfat, Eisen (II) und andere anorganische Ionen.

Der höhere NPOC am oberen Rand des hochbelasteten Bereiches steht im Widerspruch zum konzeptionellen Ansatz, wonach an Fahnenrändern durch die Durchmischung und die daraus generierte Verfügbarkeit neuer Oxidationsmittel, der größte Stoffumsatz erfolgt.

Die relativ zum zentralen belasteten Bereich erhöhte Konzentration des organische Kohlenstoffes wird mit

einer geringeren Transformationsleistung an dieser oberen Randzone des Haupttransporthorizontes in Verbindung gebracht. Eine Verdünnung durch unterströmendes Grundwasser vom Anstrom der Deponee würde auch die Leitfähigkeit herabsetzen. Diese erreicht erst nahe der Basis ihr Maximum. Das dort wieder leicht ansteigende Redoxpotential kann gekoppelte Ursachen haben.

Der beginnende Einfluss von Verdünnung durch die Deponee umströmendes, unbelastetes Grundwasser macht sich in der hochdurchlässigen grobsandig-

kiesigen Lage als erstes bemerkbar. Es erfolgt dort eine größere horizontale Nachlieferung von Oxidationsmitteln als in der sandigen Schicht darüber. Der ursprünglich noch stärker ausgebildete Gradient der Gesamtbelastung wird durch die neue Verdünnung zwar abgeschwächt, kann aber noch in seiner damaligen relativen Ausbildung erhalten bleiben. Die Zufuhr von e⁻-Akzeptoren mit der Verdünnung macht sich für den Abbau organischer Substanz (NPOC) in viel stärkerem Maße bemerkbar als für die Salzkonzentration, da zusätzlich zur Verdünnung noch die Stimulation der Stofftransformation erfolgt. Während der konservativen Verdünnung, die genauso für NPOC gilt, besteht zwischen Massenstrom und Konzentration nur ein linearer Zusammenhang.

Die Probennahme mit SPR im Jahr 2005 brachte in den schon im Vorjahr beprobten Mst 630 und M1 konsistente Ergebnisse ohne signifikante Änderungen. Die Mst 420 und 601 ergänzten das Bild der Tiefenverteilung. Bei Mst 420, in über 700 m Entfernung vom Deponierand, ist kein Gradient mehr zu erkennen.

Aufgrund der seit Dichtwandbau fortgeschrittenen Verdünnungseffekte sind im nördlichen und im südwestlichen Bereich bereits neue laterale und vertikale Konzentrations- und Milieuverteilungen existent. Im direkten Strömungsschatten der Dichtwand, dem nahen westlichen Abstrom zwischen Haldenweiher und Deponierand, bleibt die starke Belastung am

längsten erhalten. Dagegen wird im nördlichen Bereich bei Mst 405 und im südwestlichen Bereich bei Mst 404 am ehesten die vorhandene Kontamination verdünnt.

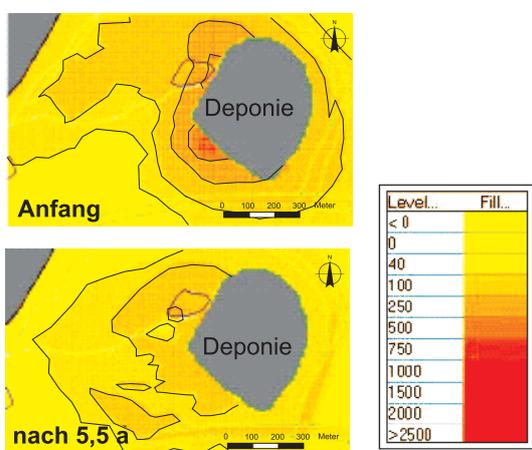
Transportsimulationen mit Chlorid aus Thiel (2003) ergaben für die Jahre 1996 bis 2003 eine räumliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung, bei der im südwestlichen Bereich bei Mst 413 durch die neue Situation der Umströmung der Dichtwand eine Auftrennung des hochbelasteten Abstrombereiches erfolgt (Abb. 38). Diese neuartige Strömungssituation wurde bei der Auswahl der Lokalitäten für die Probennahme berücksichtigt, um möglichst vom Dichtwandbau unbeeinflusste Gradienten der vertikalen Verteilung antreffen und messen zu können.

4.1.3.2 Vergleich der Methode der simultanen Pumpraten mit modifizierter Rammsondierung

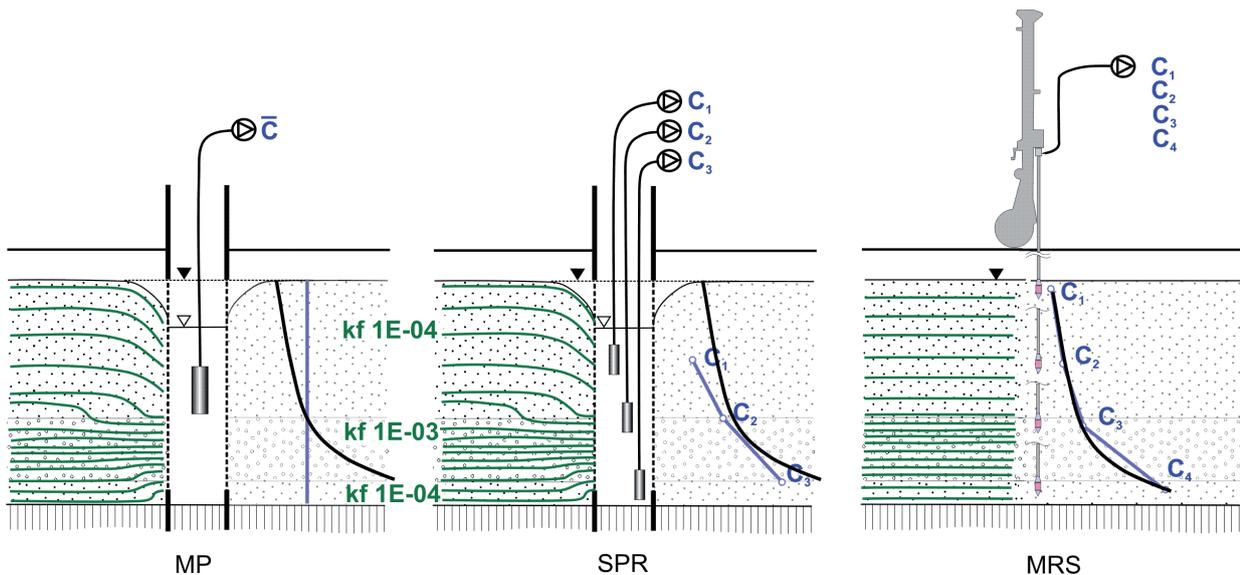
Die beiden Probennahme-Verfahren sind unter verschiedenen Aspekten auszuwerten, da sie sonst nicht zu konsistenten Ergebnissen führen. Die Proben der Simultane-Pumpraten-Methode (SPR) repräsentieren einen größeren Teufenbereich als die Proben der modifizierten Rammsonde (MRS). Das SPR-Verfahren ist sehr robust und lässt sich bei gutem technischem Zustand der Messstelle schnell installieren und durchführen, erzeugt jedoch mehrdeutige Ergebnisse.

Über die Förderströme und die entsprechenden Konzentrationen ist eine Abschätzung der integralen Fracht am Ansatzpunkt möglich. Eine typische voll verfiltrierte 6" Messstelle im etwa 10 m mächtigen Grundwasserleiter vom Standort liess sich in 1 h bis 1½ h beproben.

Der Einsatz der MRS ist begrenzt durch die geringeren Teufen, die aufgrund der relativ großen und empfindlichen Rammspitze maximal erreicht werden können. Durch die permanente Förderung auch während der Rammphase konnte die sich leicht zusetzende Filterstrecke frei gehalten werden. Die Messung der physikochemischen Parameter ist wegen der geringen Förderraten eingeschränkt aussagekräftig. Die Temperaturwerte einiger MRS während der Probennahme im April 2004 wurden durch Einfluss einer



▲ **Abb. 38:** Modellrechnung Transport Chlorid, Start nach Dichtwandbau 1996 (oben) und Zustand 2002 (unten) bei stationärer Grundwasserneubildung, Deponiebereich grau (aus Thiel 2003)



▲ **Abb. 39:** Schematische Verteilung der Anstromlinien sowie der realen Konzentration (schwarzes Profil) und der Messungen (blaues Profil) bei Mischproben in voll verfilterten Messstellen (MP), SPR und MRS

der Sonneneinstrahlung ausgesetzten Schlauchtour verfälscht. Im Vergleich zur SPR sind die Arbeiten pro Messpunkt einer 4-Teufen-MRS mit einem größeren zeitlichen Aufwand (2½ h - 3 h) verbunden.

Sind keine Daten zur Lithologie am Ansatzpunkt vorhanden, so kann auch die Konzentrationsverteilung aus der MRS nur bedingt zur Abschätzung der Verteilung des Massenflusses der Schadstoffe ausgewertet werden. Schlagzahldiagramme oder eine parallele Kernsondierung können die Qualität dieser Aussagen verbessern. Die geringe Förderrate der MRS gewährleistet eine kleinräumige Entnahme des Probenwassers und damit eine präzise Zuordnung der Analyse zum Horizont des Grundwasserleiters.

Die beiden Probennahme-Verfahren führen bedingt durch Pumprate und Anströmung zur Filterstrecke zu abweichenden Ergebnissen (Abb. 39).

Die SPR- Proben repräsentieren jeweils einen größeren Teufenbereich. Insbesondere bei der tiefsten SPR-Probe weicht je nach Lage des Stauers und nach Gradient der Konzentration in diesem Bereich die Konzentration der Probe von einer vergleichbaren MRS-Probe ab (Tab. 13; vgl. Anlage E, Tab. E-1, Mst 417 und Mst 621).

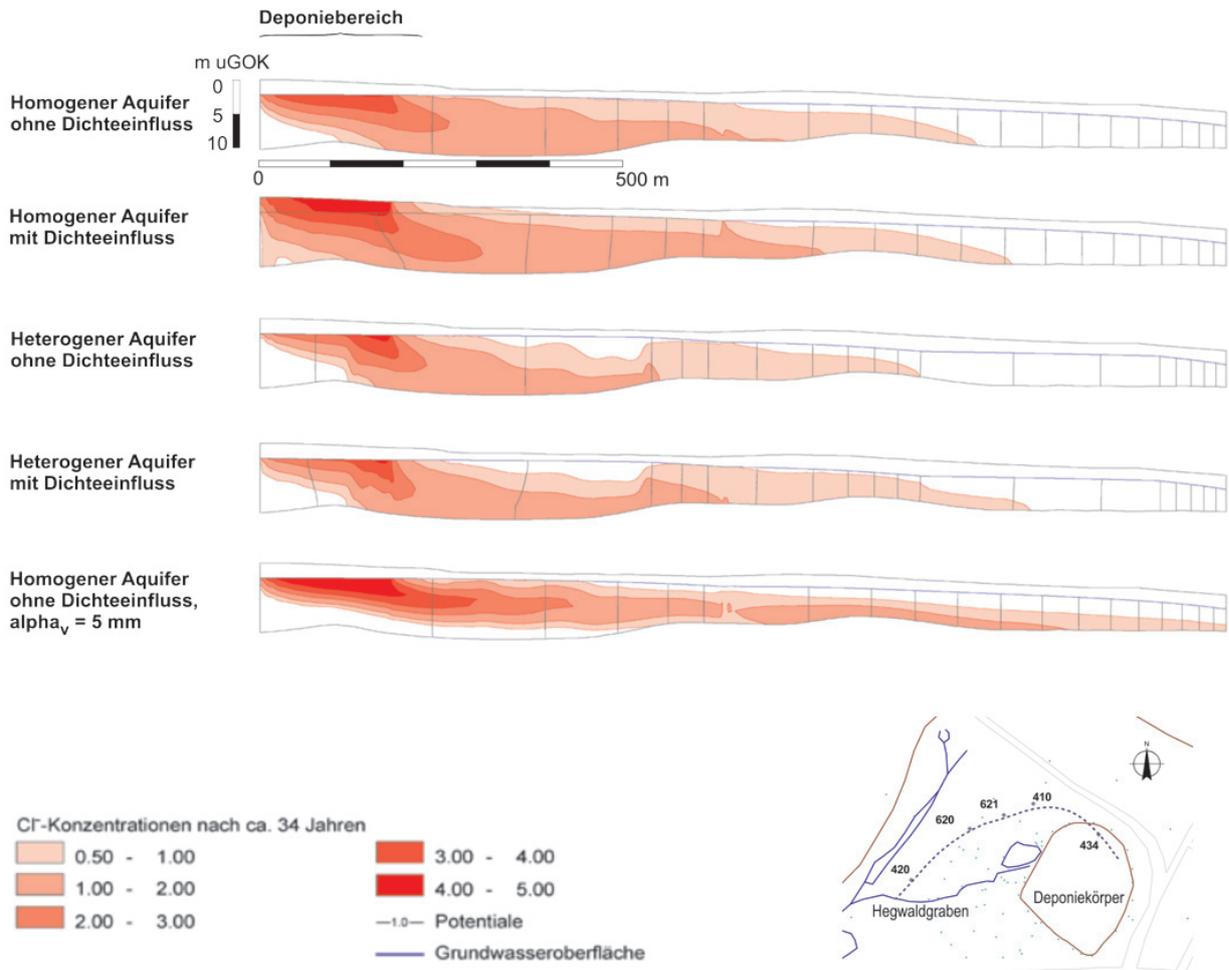
Mit der Methode SPR wird durch Pumpen aus voll verfilterten Messstellen eine Durchmischung verschiedener Milieus in vertikaler Abfolge und von

ober- und unterstromigem Grundwasser in longitudinaler Richtung ausgelöst. Dabei werden Wässer mit unterschiedlichem Redox-Alter und Abbau-Status gemischt, was in den Analysen Redoxspezies in Zusammensetzungen wiedergibt, die nicht im Gleichgewicht und außerhalb der Stabilitätsfelder der gemessenen Milieuparameter sind.

4.1.3.3 Vergleich tiefenorientierter Probennahme mit Mischproben des Monitorings

Die Mischproben bisheriger Probennahmen wurden den in früheren Untersuchungen und den während der tiefenorientierten Probennahme 2004 gewonnenen Profilen gegenüber gestellt. Es wurde der Frage nachgegangen, ob die Mischprobe repräsentative bzw. korrelierbare Werte für die integrale Belastung des Grundwassers über die gesamte Tiefe gibt.

Die Ergebnisse der Auswertung weisen darauf hin, dass die tiefenorientiert bei etwa 2/3 der Tiefe der Messstellen gewonnenen Konzentrationswerte am ehesten den langjährigen Mittelwerten der Mischproben entsprechen. Dort entsteht bei der Probennahme mit SPR das äquivalente Verhältnis des Zustromes aus der hochbelasteten, unteren kiesigen Lage und der aufliegenden, geringer belasteten sandigen Lage. Eine Sensitivitätsstudie der BGS Umweltplanung mit einem Vertikalschnitt-Modell untersuchte den Ein-



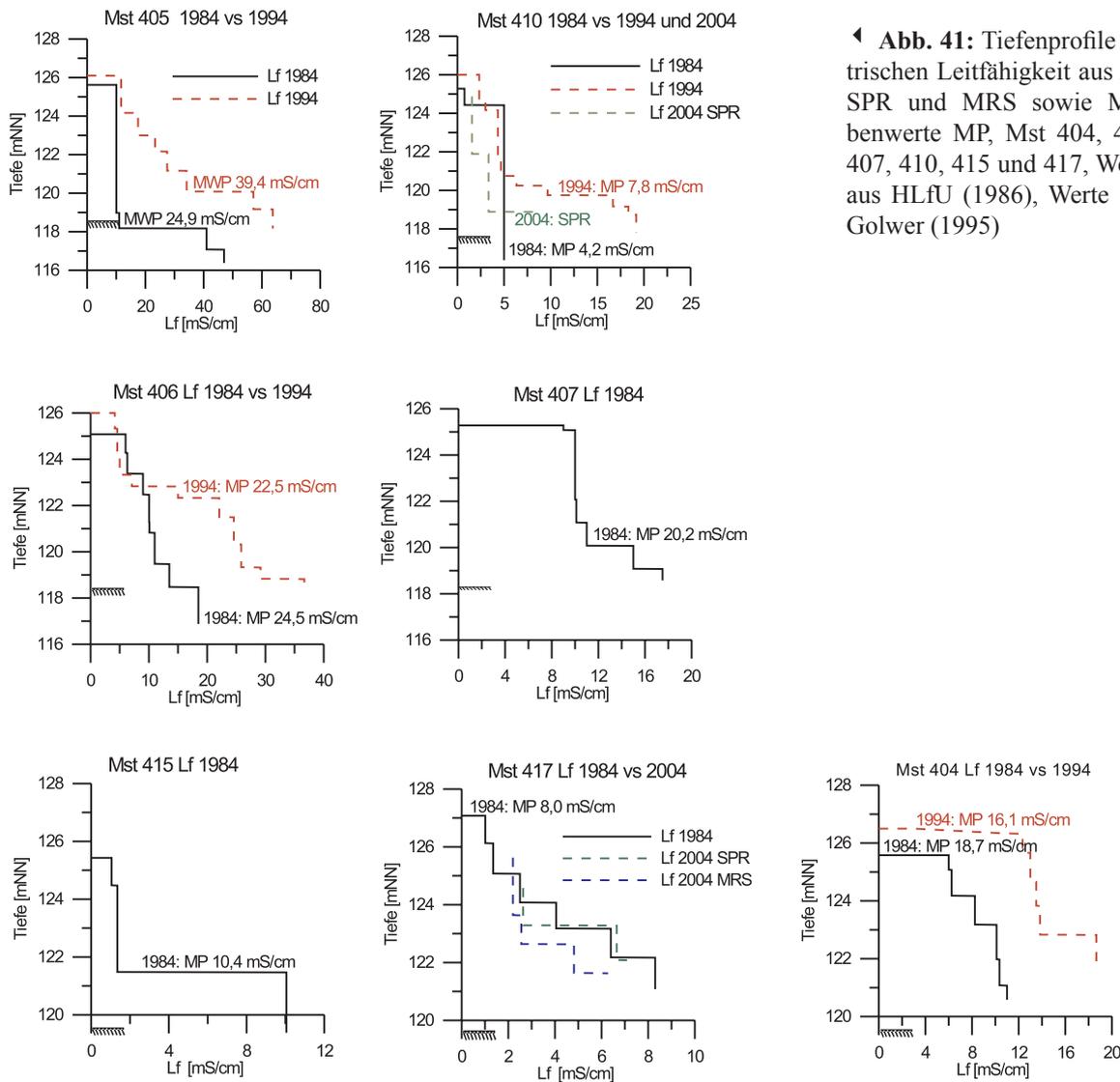
▲ **Abb. 40:** Sensitivitätsstudie zur Ausbreitung eines exemplarischen konservativen Stoffes entlang einer Bahnlinie im nordwestlichen Abstrom (Mst 434-410-621-620-420), Zustand nach ca. 34 Jahren im instationären Vertikalmodell, Profilschnitt überhöht, Lageplan (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltsplanung)

fluss von Dichteströmung, Heterogenität der k_f -Verteilung und transversaler Dispersion (Abb. 40).

Die vereinfacht beschriebene zweistufige k_f -Wert-Verteilung in der Vertikalen bedingt eine vorwiegend im unteren Drittel transportierte deponiebürtige Stofffracht und eine geringe Durchmischung innerhalb der gesamten Mächtigkeit.

Der Einfluss eines Dichtekontrastes von etwa 2 % aus circa 18 mg l⁻¹ Abdampfückstand ist ebenso wie die verstärkte vertikale Ausbreitung von Stoffen durch transversale Dispersion nicht als maßgebliche Ursache der realen vertikalen Konzentrationsverteilung am Standort anzusehen. Ausschlaggebend für die begrenzte Geometrie der Stoffausbreitung im unteren Bereich des GWL ist der Kontrast der Transmissivitäten der Sedimentschichten. Die Abnahme der Gesamtmächtigkeit des GWL, insbesondere im nordwestlichen Abstrombereich, bedingt eine Zunahme

der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Dies führt zu steigenden Dispersionskoeffizienten und zu einer verhältnismäßig schnelleren Ausbreitung der Stoffe bei geringeren totalen Konzentrationen und nach vergleichbaren Zeiträumen. Die Profile in Abb. 41 verdeutlichen, dass der Gradient der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Anstieg der maximalen Leitfähigkeit in der entsprechenden Teufenlage über die Jahre ansteigt. Die Mischprobe liegt dann bei einem geringeren Wert, als bei dem Wert von 2/3 der Teufenlage. Signifikant ist dieser Anstieg z.B. in Mst 410. Die Profile in Abb. 41 wurden auf der Grundlage von Diagrammdarstellungen in HLFU (1986) erstellt, ohne Zahlenwerte zur Verfügung zu haben. Diese Werte sind wegen der Differenz zwischen der maximalen Leitfähigkeit des Tiefenprofils und dem höheren Wert der Mischprobe zum vergleichbaren Zeitpunkt als unsicher einzustufen. Die Höhenangabe über NN ist



◀ **Abb. 41:** Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeit aus Altdaten, SPR und MRS sowie Mischprobenwerte MP, Mst 404, 405, 406, 407, 410, 415 und 417, Werte 1984 aus HLFU (1986), Werte 1994 aus Golwer (1995)

ebenfalls kritisch zu bewerten. Deutlich erkennbar ist die Vergrößerung des hochbelasteten vertikalen Bereiches nach oben hin.

Verschiedene Mischungsverhältnisse der tiefenorientiert gewonnenen Grundwasserprobe aus den Mst 601, 630 und M1 aus der Kampagne vom 12.04.2005 wurden mit Mischproben (MP) dieser Messstellen vom 28.03.2005 verglichen, um die Mischungsverhältnisse der einzelnen Anteile in den Mischproben zu bestimmen. Die Variation der Anteile wurde über virtuelle Batch-Versuche in PHREEQC berechnet, da sich in den Wässern der Mischproben vor der Analyse neue Gleichgewichte einstellen konnten. Eine tabellarische Übersicht einiger Variationen befindet sich in Tab. E3 im Anhang E. PHREEQC berechnet mit der dem Programm zugrunde liegenden Gleichgewichtsannahme für die einzelnen Wässer abweichende

Redox- und pH-Bedingungen. Die Mst 601 weist in der Mischprobe (MP) eine geringere Leitfähigkeit als in der geringsten tiefenorientiert gewonnenen Probe (TOP) auf, deshalb ist keine Zusammenstellung der MP über die gewichteten TOP möglich. Die Mst 601 zeigt in der tiefsten TOP die maximale Ionenstärke. Bei den Mst M1 und Mst 630 ergibt sich bei einer stärkeren Wichtung der unteren TOP eine bessere Anpassung an die Konzentrationen der MP. Die MP der Mst M1 kann mit einem Verhältnis von 4:3:3 der TOP von 5 m, 4 m und 3 m uGOK abgebildet werden. Damit dominiert der Zustrom aus dem unteren Bereich des Filters die chemische Zusammensetzung der MP. Für die Mst 630 ergibt sich bei einer Aufstellung von 1:5:4 der TOP von 6,6 m, 5,0 m und 3,6 m uGOK eine annähernd gute Abbildung der MP. Hier wird der Einfluss des Vorfluters Hegwaldgraben deutlich, der

bei effluenten Verhältnissen zu einem aufsteigenden hochbelasteten Grundwasserstrom führt.

Die Ammonium- und Nitratkonzentrationen der MP liegen weder in den Einzelwerten noch als gesamter Stickstoff in guter Übereinstimmung mit den Werten, die eine Zusammenstellung aus den entsprechenden TOP ergeben würde. Insbesondere Ammonium bleibt in den MP unterhalb der aus den TOP zusammengestellten Werten. Diese Ergebnisse geben einen Eindruck, wie weit die Speziesverteilung aus voll verfilterten Messstellen in den Analysen des Monitoring für eine Beschreibung der Redoxsysteme belastbar sind. Durch die langjährigen Zeitreihen werden diese unzulänglichen Methoden der Probennahme insofern kompensiert, als dass relativen Veränderungen während der Ausbreitung der Deponiesickerwässer trotz Vermischung in den voll verfilterten Messstellen sichtbar werden.

Zur Beschreibung des Redoxsystems allein mit einer einmaligen Probennahme als MP wäre dieses Verfahren jedoch unzureichend. Für eine Frachtenbilanzierung ist die vertikale Verteilung von Konzentrationen und Transmissivitäten ebenso von Bedeutung. Die Qualität einer Transportmodellierung und der auf ihr basierenden Aussagen hängt für vergleichbare Standorte entscheidend von dem Verständnis der 3-D-Entwicklung der Ausbreitung ab.

4.1.4 Systematische Variation einzelner Grundwasserparameter

4.1.4.1 Saisonale Variation

Die Konzentrationsganglinien deponienaher Messstellen zeigen nicht die gleichmäßigen, systematischen saisonalen Schwankungen, welche die Ganglinien entfernter Messstellen aufweisen. Am Deponierand sind eher mehrjährige Variationen nachvollziehbar. Im weiteren Abstrom liegen die Stoffkonzentrationen der Probenahmen im Herbst (September-November) grundsätzlich höher als die der Frühjahrmessungen (März-Mai). Die Stetigkeit der saisonalen Schwankungen nimmt mit dem Abstand zur Deponie zu. Als Ursache dafür wird der deponienah saisonal konstant bleibende Einfluss hoher Frachten gegenüber

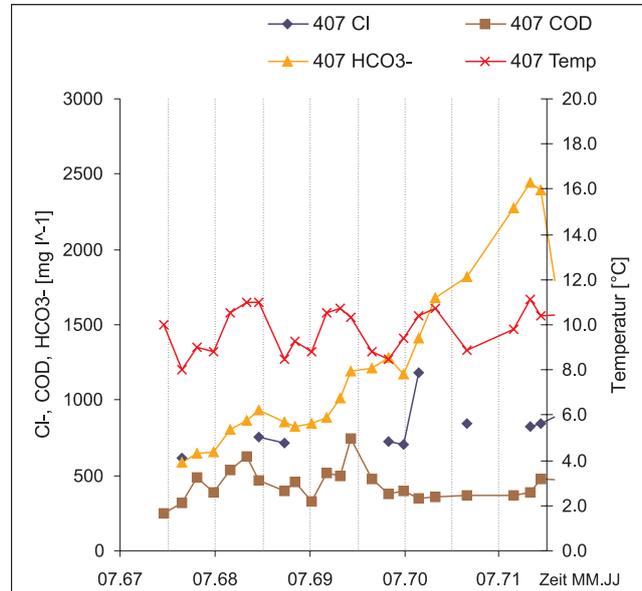
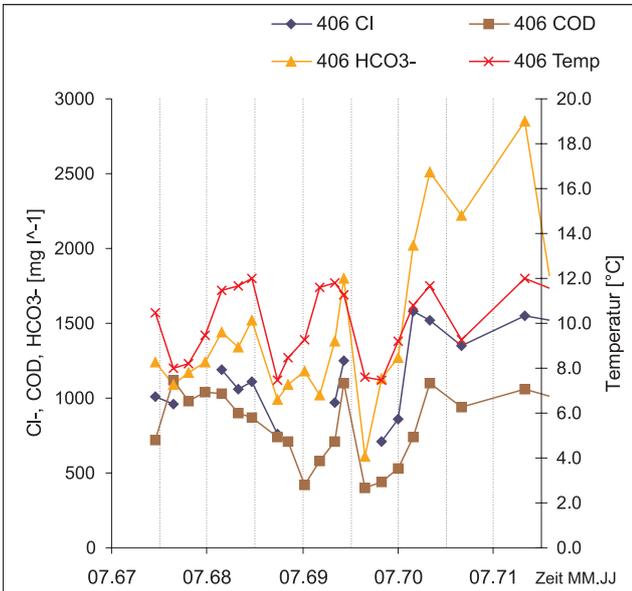
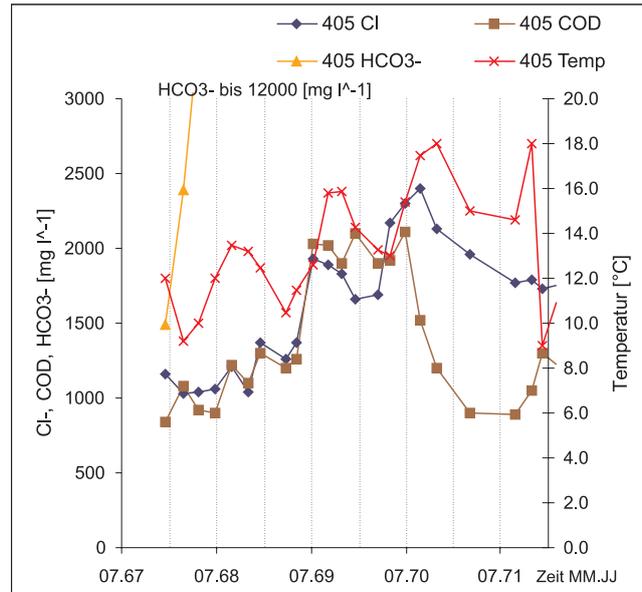
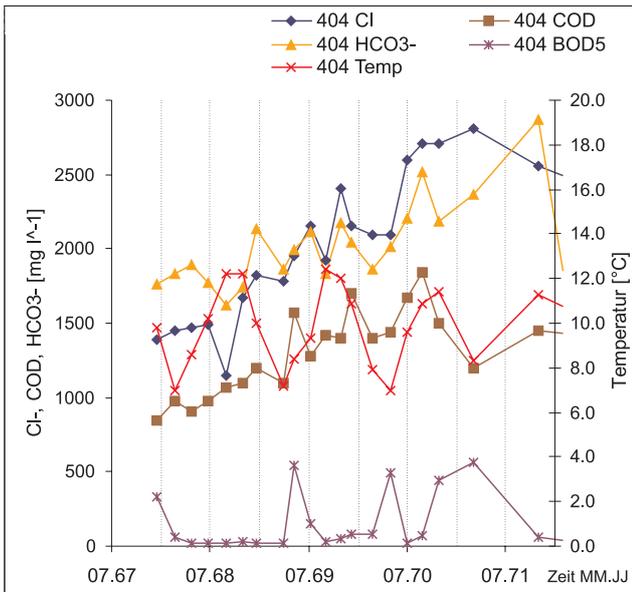
einem geringerem Verdünnungsanteil angesehen. Im entfernteren Abstrom dominiert bei geringeren totalen Konzentrationen die saisonale Schwankung des Grundwasserspiegels von 0,5 m bis 1,5 m und in den betreffenden Bereichen die geringere Mächtigkeit des Grundwasserleiters. Die saisonalen Schwankungen der in voll verfilterten Messstellen am Standort gemessenen Stoffkonzentrationen können von 20% bis zu 50% des Herbstwertes erreichen. Der Schwankungsbereich liegt in Messstellen und bei Parametern am höchsten, bei denen sich erste Anstiege über die Hintergrundkonzentration ergeben. Aus den ersten Jahren des Monitorings liegen mehrmonatige Messergebnisse vor, die den typischen Verlauf der saisonalen Schwankungen in der Nähe des Deponierandes zeigen (Abb. 42). Bei diesen Messstellen sind bis auf den Verlauf der Temperatur die Variationen undeutlich erkennbar, da sie von einem stark steigenden Trend überdeckt werden. Zu erkennen sind jedoch bei Mst 406 und 407 die Versätze zwischen dem Erreichen der stoffspezifischen Maxima.

Bei den Beprobungen im Monitoring liegen die Herbstwerte in der Regel über den Frühjahrswerten, die Maxima und Minima werden jedoch dadurch nicht erfasst (vgl. Abb. 63 pH-Exzess Abschnitt 4.4.1). Nach diesen Messergebnissen erreicht Chlorid sein Maximum bereits im August, während COD und HCO_3^- erst zum Jahresende zum Maximum ansteigen. Der COD scheint träger zu reagieren als HCO_3^- und Chlorid.

Die Kenntnis der saisonalen Schwankungen und ihrer Entstehung ist damit Grundlage für die Interpretation von scheinbaren Konzentrationstrends, da geringe klimatische Veränderungen bereits signifikanten Einfluss (10er %-Bereich) auf die gemessenen Konzentrationen haben können.

Grundwassertemperatur

Die Grundwassertemperatur im direkten abstromigen Bereich der Deponie (Mst 405, 406, 415) variiert saisonal stärker und auf einem höheren Niveau zwischen 8 °C und 13 °C, als an entfernteren Punkten oder im unbeeinflussten Bereich (Mst 413, 414, 418) zwischen 7 °C und 11 °C.



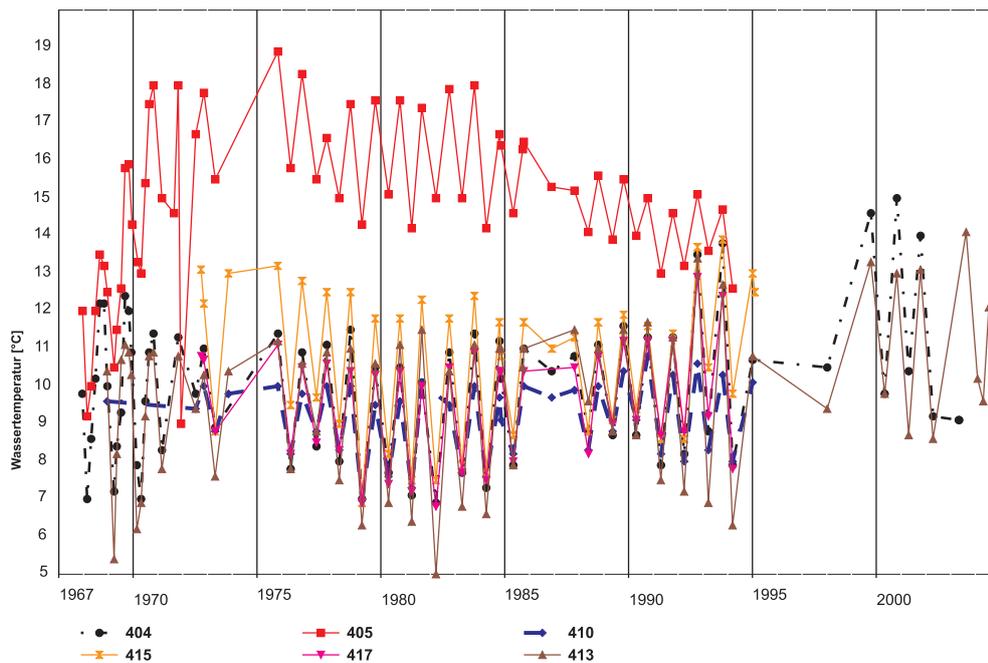
▲ **Abb. 42:** Saisonale Variation von Chlorid, Hydrogencarbonat, COD und Temperatur in hoher zeitlicher Auflösung

An der langjährigen Temperaturanglinie von Mst 405 zeigt sich noch deutlich der Einfluss des Reaktorcharakters der nördlichen Deponiehalde (Abb. 43). Die Mst 405 nimmt eine besondere Stellung ein, da hier die Temperaturen mit 12 °C bis 19 °C deutlich über der durchschnittlichen Grundwassertemperatur der anderen Abstrombereiche liegen.

Die Grundwassertemperatur im flacheren und geringer durchlässigen südwestlichen Abstrombereich um die Mst 412-613-413 schwankt stärker als im übrigen entfernteren Abstrom und auf tieferem Niveau zwischen 5,5 °C und 12 °C. Die größere Mächtigkeit des Grundwasserleiters im nördlichen Abstrom (vgl. Abschnitt 3.1.2 und Abb. 46) wirkt sich offensichtlich

ausgleichend auf die in voll verfilterten Messstellen gemessene saisonale Temperaturschwankung des Grundwassers aus.

Im Bereich der Mst 408 manifestiert sich der ausgleichende Einfluss des Haldenweihers mit sommerlichen Grundwassertemperaturen von im langjährigen Mittel zwischen 13 °C und 14 °C. Direkt abstromig der weiter südlich gelegenen älteren Haldenbereiche bei Mst 404 ist das Grundwasser auch aufgrund der weiter abgeklingenden Stoff- und Energieumsätze (vgl. Abschnitt 4.1.2.2) generell kälter (7-12 °C). Der Zustrom aus dem unbeeinflussten Bereich kontrolliert hier die Temperaturentwicklung stärker als im Norden. Am Monte Scherbelino treten die maximalen



◀ **Abb. 43:** Systematische saisonale Variation der Grundwasser-Temperatur, langjähriger Trend, 1967-2004

Temperaturen nach den Messungen Anfang der 70er Jahre erst in den letzten Monaten des Kalenderjahres auf. Das häufigste Maximum befindet sich zwischen Oktober und November. Inwieweit die mikrobiellen Stoffumsätze diese Verzögerung noch verstärken, kann nicht sicher bestimmt werden.

In Baumann et al. (1993) sind ähnliche saisonale Temperaturdifferenzen des Grundwassers im Abstrom einer Hausmülldeponie beschrieben, die mit 2 bis 3 Monaten Verzögerung zur Variation der Lufttemperatur erfolgen und maximal 5 K über der umgebenden Grundwassertemperatur liegen.

4.1.4.2 Langjährige Variation

Die langjährige Variation der Stoffkonzentrationen im weiteren Abstrom wird maßgeblich durch die variierende Grundwasserneubildung ausgelöst und ist von der Lage der Messstelle sowie der Reaktion von Geschwindigkeit und Orientierung der Grundwasserströmung abhängig. Die Variation der aus dem Deponiekörper austretenden Sickerwassermenge und der entsprechenden Stoffkonzentration sind zwar ebenfalls Funktionen des Niederschlags. Anhand der deponienahen Messstellen kann aber festgestellt werden, dass dieser Einfluss nicht dominant ist. Auf temperaturabhängige Prozesse und das Redoxmilieu

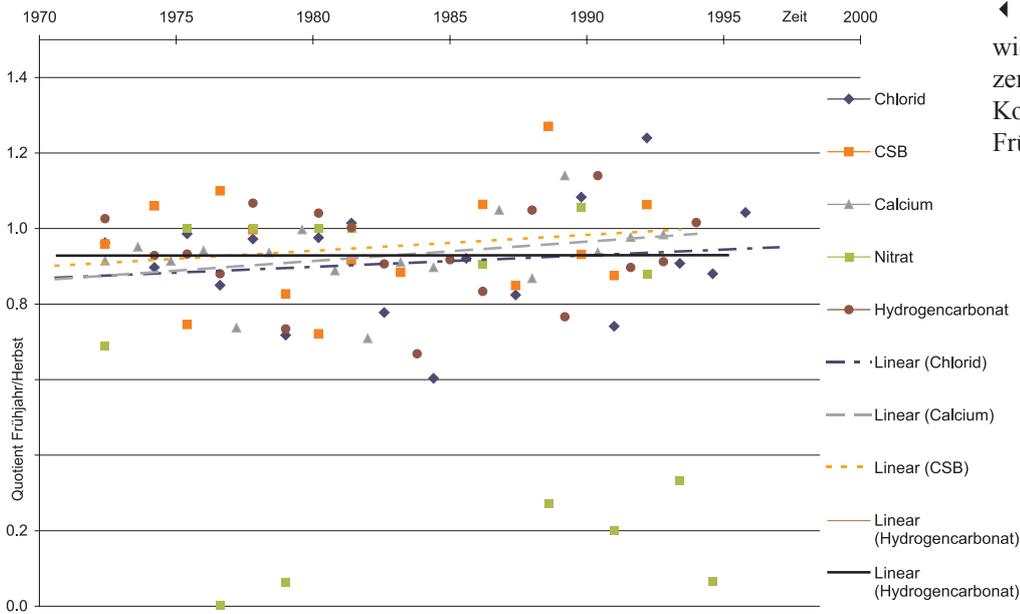
haben diese Neubildungsvariationen nur dann signifikanten Einfluss, wenn es zu einer verstärkten Durchmischung von neugebildetem Grundwasser und dem stark belastetem Grundwasser der tieferen Sedimentlagen kommt.

Mit der weiteren Ausbreitung der Kontamination verändern sich stoffspezifisch die saisonalen Schwankungen einzelner Konzentrationen. Für die Mst 415 und 412 im westlichen Abstrom ist diese Entwicklung von 1970 bis 1995 in Abb. 44 und Abb. 45 dargestellt. Am Deponierand liegt das Verhältnis von Herbst- zu Frühjahrswerten etwa bei eins. Mit steigender Entfernung nimmt dieses Verhältnis ab.

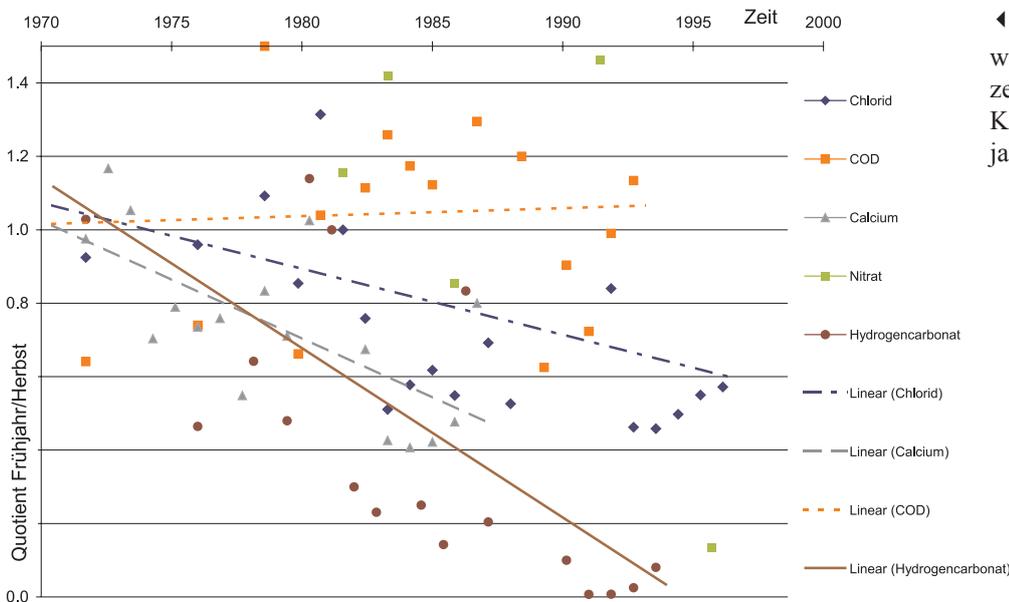
Den stärksten Anstieg der höheren Herbstkonzentrationen gegenüber den Frühjahrskonzentrationen weist von den dargestellten Parametern Hydrogencarbonat auf. Der COD schwankt ohne direkte Kopplung an die Variation inerter Stoffe wie Chlorid. Bei geringer Übersteigerung der jeweiligen Hintergrundkonzentration ist diese Entwicklung schwerer ersichtlicher, da sie von langjährigen Auswirkungen der variierenden Neubildung überlagert wird.

Die Diskrepanz zwischen Frühjahr- und Herbstkonzentrationen ist ein maßgeblicher Kalibrierungsparameter.

In Abb. 33 (modellierter Piezometerstände Mst 407) wurde bereits veranschaulicht, welchen Einfluss die saisonalen klimatischen Variationen in einem 2-D-



◀ **Abb. 44:** Zeitliche Entwicklung saisonaler Konzentrationsunterschiede; Koeffizienten-Vergleich Frühjahr/Herbst, Mst 415



◀ **Abb. 45:** Zeitliche Entwicklung saisonaler Konzentrationsunterschiede; Koeffizientenvergleich Frühjahr/Herbst, Mst 412

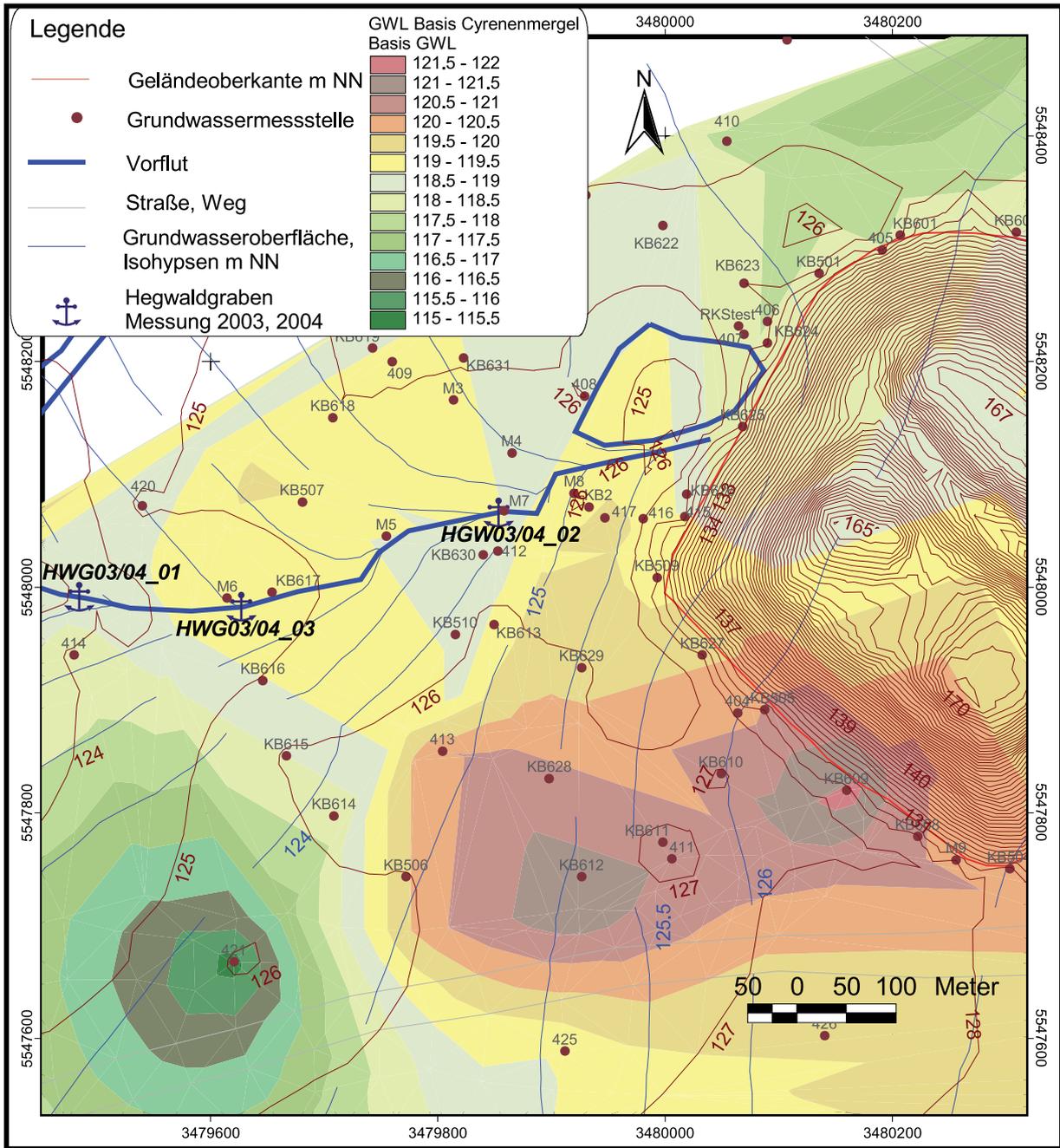
Modell haben. Die stärkere Zunahme des Herbstwertes gegenüber dem Frühjahrswert in den Mischproben von Mst 412 belegt, dass die Grundwasserneubildung im Frühjahr bei der Probennahme aus voll verfilterten Messstellen zu scheinbaren Verzögerung der Ausbreitung der Schadstoffe führen kann.

4.2 Oberflächengewässer

4.2.1 Hegwaldgraben

4.2.1.1 Abflussmessungen

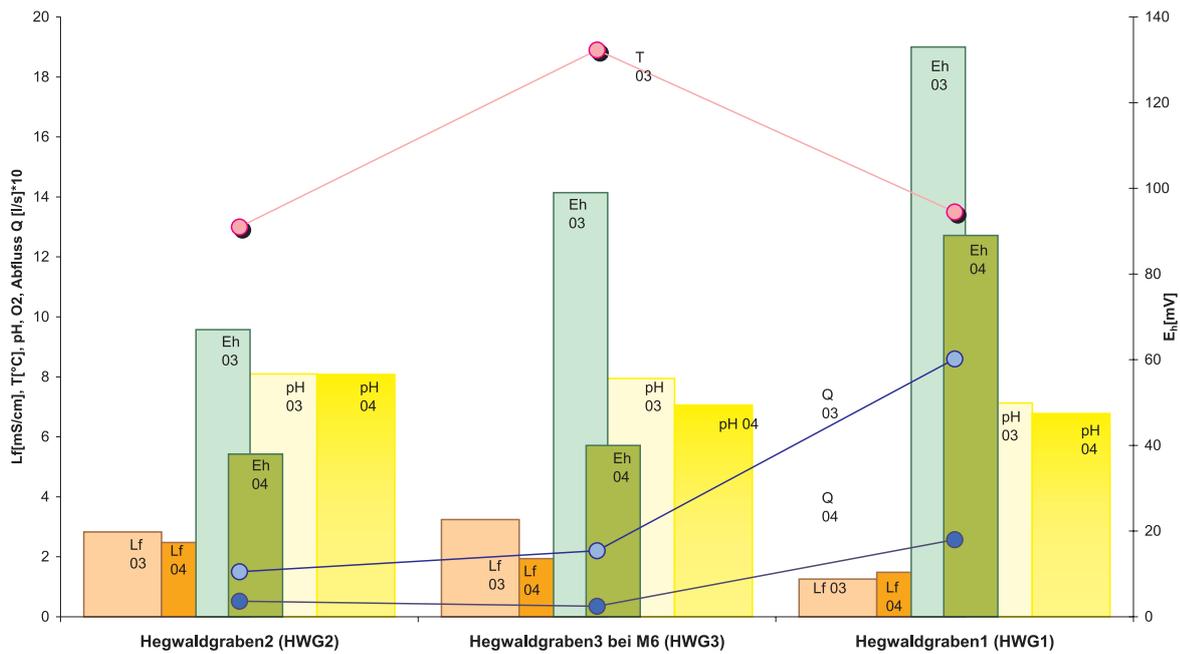
In den Jahren 2003 und 2004 lagen die Abflüsse weit unter den in HLFB (1999) für März 1997 mit $2,0 \text{ l s}^{-1}$ angegebenen Werten. Im Jahr 2003 wurden an vergleichbarer Lokalität des Baches bei HGW1 $0,86 \text{ l s}^{-1}$ und im April 2004 $0,26 \text{ l s}^{-1}$ gemessen (Abb. 46, 47, 48). Die Kombination von geringen Durchflussraten und geringen Gradienten der Grabenbasis sind generell als ungünstige Voraussetzungen für Durch-



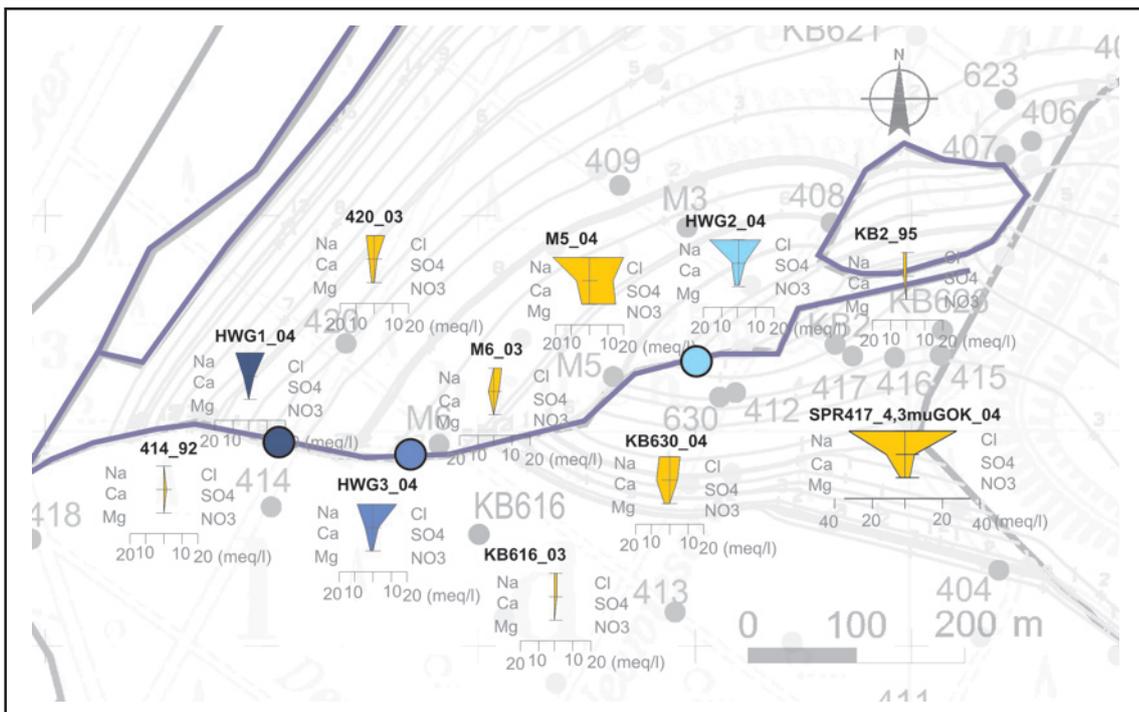
▲ **Abb. 46:** Messpunkte Hegwaldgraben und Relief der Basis des Grundwasserleiters

flussmessungen anzusehen. Der freie Wasserstand im Graben lag nur minimal unter dem freien Grundwasserspiegel im umgebenden sandigen Grundwasserleiter, die größtenteils mit Betonhalbschalen ausgekleidete Basis des Vorfluters sowie eine mehrere Zentimeter starke Kolmationsschicht darüber verringern die optimale Drainagewirkung dieses Grabens. Es ist evident, dass nicht nur der zeitliche Abstand der Messungen zum Dichtwandbau, sondern auch der variable Zustrom auf dem jeweiligen Abschnitt des Hegwaldgrabens die Stoffkonzentration im Vorflu-

ter kontrollieren müssen. Saisonale und langjährige Schwankungen des Grundwasserspiegels und technische Maßnahmen, wie der Verschluss des Überlaufes des Haldenweiher im Jahr 1986, verursachen unterschiedlich starke effluente Bedingungen entlang des Hegwaldgrabens. Der Abfluss Q im Hegwaldgraben in 2003 nimmt zwischen HWG3 und HWG1 am stärksten zu. Die Abflussmessungen im Jahr 2004 bestätigen diesen Trend, auch wenn das Verhältnis von Q zwischen HWG1 und HWG3 auf Messfehler bei geringem Abfluss zurückzuführen sein wird. Das



▲ **Abb. 47:** Physikochemische Parameter und Abfluss Q ; Hegwaldgraben, Vergleich 2003 und 2004



▲ **Abb. 48:** Stiff-Diagramme für Hegwaldgraben 2004 (HWGx_04, blau) und Referenzmessstellen (gelb), vgl. Anhang D

Relief der Geländeoberfläche korreliert mit dem Anstieg des Abflusses vor HWG1 (vgl. Abb. 35 in Abschnitt 4.1.3), da etwa auf der Höhe von HWG3 ein verstärkter Einschnitt des Grabens beginnt. Zudem steigt die Basis des Grundwasserleiters in diesem Bereich erheblich an. Abb. 46 zeigt die Geländeoberfläche als Konturlinien und die Basis als ausgefüllte Flächen.

4.2.1.2 Chemische Analysen des Oberflächenwassers

Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind tabellarisch im Anhang D und die Probennahmepunkte in Abb. 46 dargestellt. Generell ist mit der Stromrichtung eine Verringerung des pH-Wertes und ein Anstieg des Redoxpotentials festzustellen (Abb. 47). Die

elektrische Leitfähigkeit nimmt auf dem ersten Abschnitt bis HWG3 noch zu, danach exfiltriert offenbar geringer konzentriertes Wasser aus dem Grundwasser in die Vorflut. Die Stoff-Diagramme in Abb. 48 zeigen die räumliche Verteilung einiger Hauptionen. Mischproben aus nahegelegenen oberstromigen Messstellen weisen ab Höhe Mst M6 geringere Konzentrationen als die Vorflut auf.

Die Sulfatkonzentrationen von SPR 417 bei 4,3 m uGOK, KB630 und M5 finden sich nicht mehr in HWG3 bei Mst M6 (alle Abb. 48). Die beiden 2^{te}-Messstellen M5 und M6 liegen direkt auf der Uferböschung des Grabens und die Mischproben daraus sind stark unterschiedlich befrachtet. Offenbar kommt im Bereich des Hegwaldgrabens bei Mst M5 der Einfluss des stark belasteten direkten westlichen Deponieabstromes zum Tragen, während im weiteren Verlauf des Grabens vor allem deponiebeeinflusstes Grundwasser von NW exfiltriert. Der Anstieg der Grundwasserleiterbasis führt vor allem im nordwestlichen Abstrom zu einer stärkeren Vermischung der vertikalen Schichtung des Grundwassers.

4.2.2 Haldenweiher - Chemische Analysen aus dem Altdatenbestand

Als Ergebnis unregelmäßiger Untersuchungen des freien Wassers und der Schlammschicht im Haldenweiher in den Jahren 1970, 1981 und 1983 wurde festgestellt, dass diese Grundwasserblänke sehr stark belastet ist und die Konzentrationen deponiebürtiger Stoffe von Osten nach Westen und mit der Tiefe zunehmen. Bereits 1 m unter der Wasseroberfläche ist kein gelöster Sauerstoff mehr vorhanden. In 4 m Tiefe wurde 1970 das Redoxpotential (normiert auf H⁺-Elektrode) mit > -140 mV bestimmt, die gelösten Gehalte an Schwefelwasserstoff lagen bei 25 mg l⁻¹. Die maximalen Abdampfdruckstände lagen 1970 bei nahezu 10000 mg l⁻¹, im Jahr 1981 bei knapp 12000 mg l⁻¹.

Der Haldenweiher wird bei höheren Grundwasserständen stärker angeströmt und hat vor der Schließung des Überlaufes an der Südwestseite als Schadstoffsenke zur natürlichen Klärung des exfiltrierenden

Grundwassers beigetragen. Das bestätigen Analysen des Seebodens. In dem Schlamm vom Seeboden fanden sich im Jahr 1981 u.a. 21000 mg kg⁻¹ Eisen, 215 mg kg⁻¹ Zink und 103 mg kg⁻¹ Chrom.

4.3 Ergebnisse der BTSA

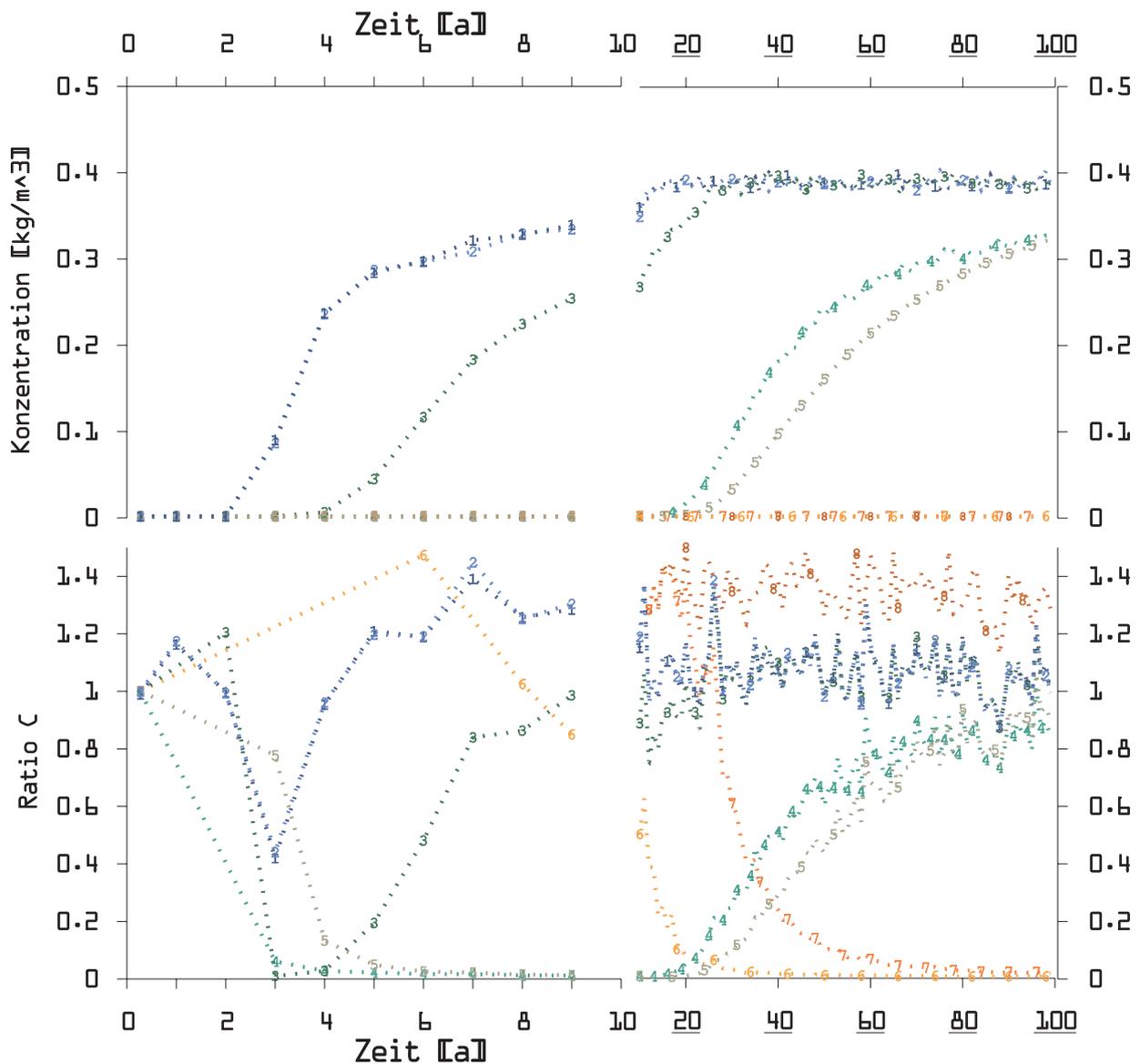
4.3.1 Konzentrationsentwicklung in Simulationen mit synthetischen Daten – Referenzgraphen

4.3.1.1 Modellbeschreibung

Mit dem Programm zur numerischen Strömungsmodellierung PMWin (Chiang & Kinzelbach 2001) und dem Transportmodul MT3DMS (Zheng & Wang 1998) und synthetischen Daten wurde die Sensitivität der Ratios r^A , r^B und r^C nach BTSA (Abschnitt 3.5.1) bei unterschiedlichen formellen Ansätzen für Sorption und Abbau untersucht. Ein konservativ transportierter Stoff wurde als Referenz lediglich unter Einfluss von Advektion und Dispersion modelliert. Das modellierte Strömungsfeld liegt als vertikaler Schnitt im nördlichen Abstrombereich am Standort Monte Scherbelino. Eine detaillierte Aufstellung der in ihren Dimensionen dem Abstrom der Deponie Monte Scherbelino nachempfundenen Modellparameter findet sich im Anhang F. Dargestellt sind in den folgenden exemplarischen Abbildungen zur BTSA (Abb. 49-51) totale Konzentrationen bei einer Entfernung vom Eintragsort $x = 210$ m im oberen Teil und Ratios r^C aus den Messstellen bei 50 m und 210 m, jeweils in der Tiefe $z = 6$ m uGOK, im unteren Teil.

4.3.1.2 Sorption

Die ideale Ausbreitung eines sorbierten Stoffes lässt die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Durchgangskurven entstehen. Eine Variation der Verteilungskoeffizienten einer Sorption mit Kinetik erster Ordnung manifestiert sich in unterschiedlichen Durchgangskurven von r^A , r^B und r^C . Gleichwohl die Interpretation von r^A , r^B und r^C nicht eindeutig sein kann, ohne dass die Untersuchung der totalen Konzentrationen dies



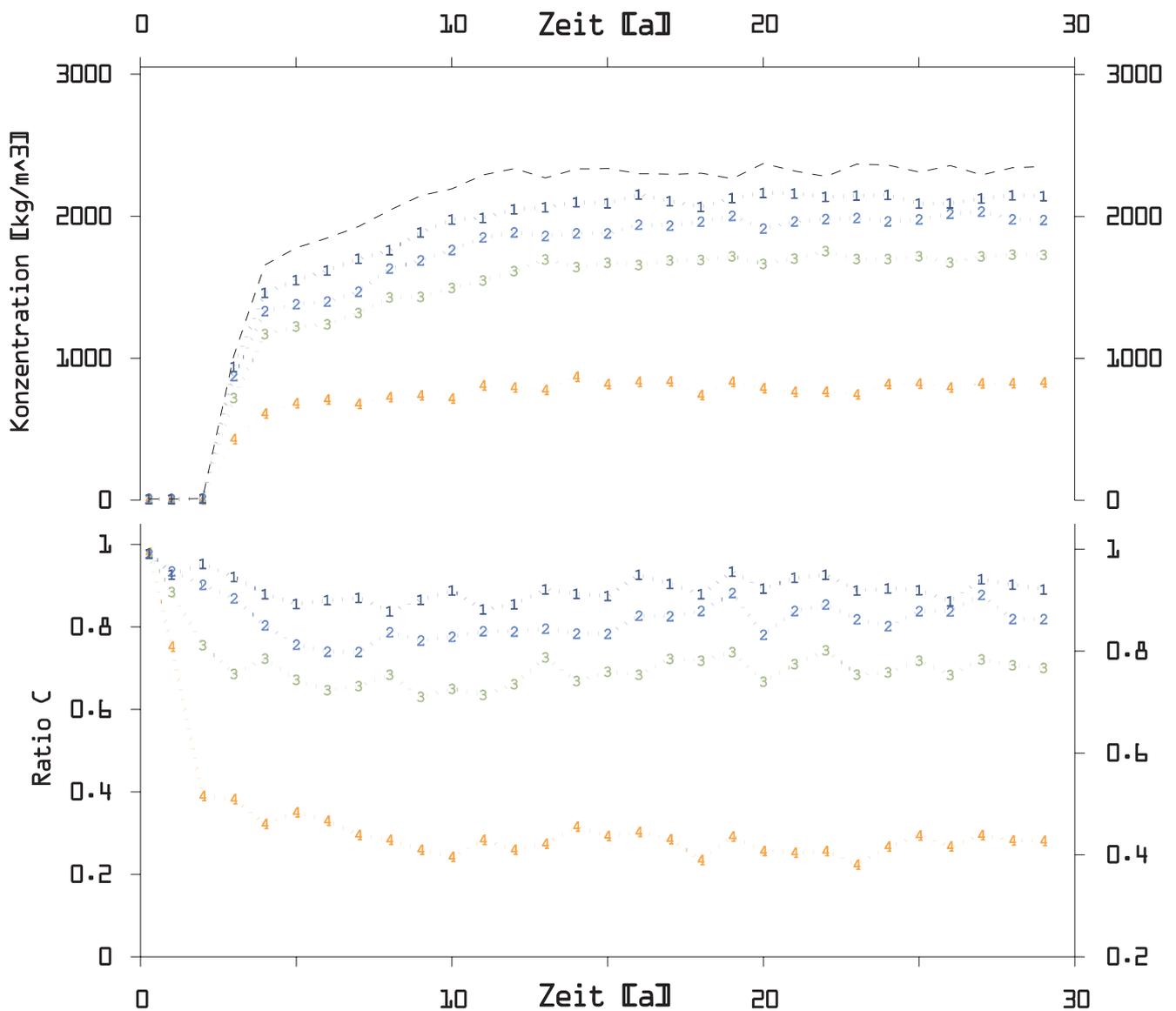
▲ **Abb. 49:** Exemplarische Durchgangskurven für kinetische Sorption (t) mit Eingangskonzentration $0.5 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$, totale Konzentrationen bei 210 m (oben) und entsprechende r^C (unten; alle $K_d \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1}\text{]}$): {1} $K_d=2\text{E-}04, t=10 \text{ [d]}$; {2} $K_d=2\text{E-}04, t=1\text{E-}06 \text{ [s]}$; {3} $K_d=2\text{E-}03, t=10 \text{ [d]}$; {4} $K_d=2\text{E-}02, t=10 \text{ [d]}$; {5} $K_d=2\text{E-}03, t=1\text{E-}06 \text{ [s]}$; {6} $K_d=2\text{E-}01, t=10 \text{ [d]}$; {7} $K_d=2\text{E-}02, t=1\text{E-}06 \text{ [s]}$; {8} $K_d=2\text{E-}01, t=1\text{E-}06 \text{ [s]}$

bestätigt, liefert der Ratio r^C einen Indikator für den Status der Durchgangskurve des unter Einfluss spezifischer Sorption transportierten Stoffes (Abschnitt 3.5.1).

In Abb. 49 sind Durchgangskurven von sorbierten Substanzen mit einer initialen Hintergrundkonzentration von $2 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ und einer konstanten gelösten Quellkonzentration von $5 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$ dargestellt.

Die Geschwindigkeit des Massentransfers zwischen gelöster und sorbierter Phase beträgt je K_d -Wert (lineare Sorption) $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $8,64 \cdot 10^5 \text{ s}$ (10 Tage). Damit ist ein Quasi-Gleichgewichtsfall mit linearer Isotherme und ein Fall mit signifikanter Verzögerung der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes gegeben.

Geringere Verteilungskoeffizienten als K_d $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Abb. 49 Graphen {1}, {2}) haben kaum konzentrationsmindernde Auswirkungen; die konservative Konzentration verläuft etwa in gleicher Höhe und die finale konservative Referenzkonzentration liegt bei $3,9 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$. Die Erhöhung von K_d $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Abb. 49 Graph {3}) auf K_d $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Abb. 49 Graph {4}) bewirkt eine signifikante Verringerung der effektiven Transportgeschwindigkeit des sorbierten Stoffes. Die initiale Phase, in welcher r^C nach kurzem steilen Anstieg die für den Sorptionsfall typische synförmige Parabel durchläuft, dauert im vorliegenden Szenario entschieden länger und die Marke von 50% der finalen totalen Konzentrationen

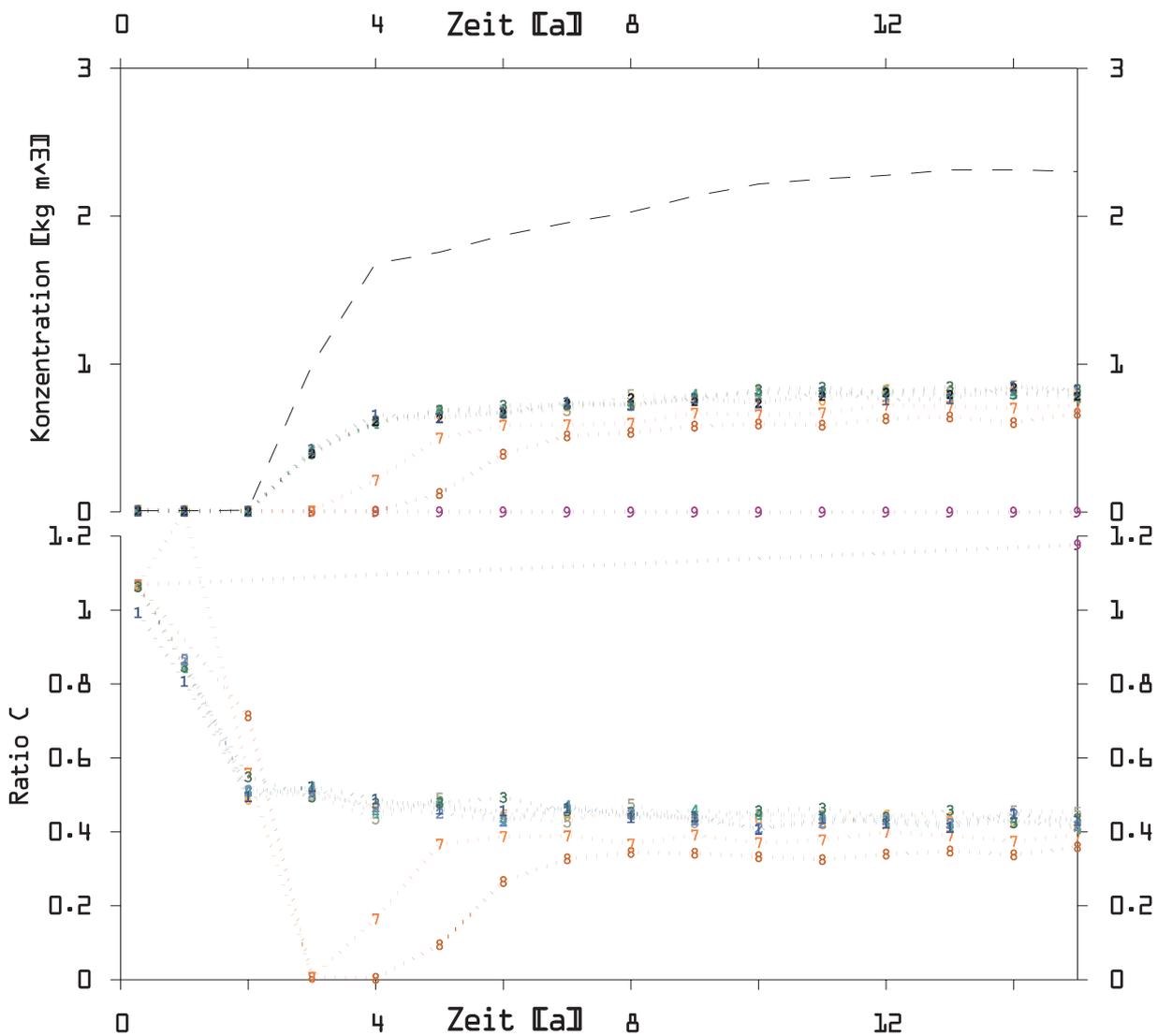


▲ **Abb. 50:** Exemplarische Durchgangskurven für Abbau 1. Ordnung mit Eingangskonzentration 3000 [mg l⁻¹], konservativer Transport: gestrichelt, totale Konzentrationen bei 210 m und entsprechende r^C bei Halbwertszeiten $t_{1/2}$: {1} $t_{1/2} = 2$ [a]; {2} $t_{1/2} = 1$ [a]; {3} $t_{1/2} = 200$ [d]; {4} $t_{1/2} = 50$ [d]

wird etwa 50 Jahre später erreicht. Allen Graphen r^C von Stoffen, die bei Beobachtungspunkt B bei 210 m in signifikanten Konzentrationen messbar sind (vgl. Abb. 49, bis auf Graphen {6}, {7}, {8}), ist der finale Anstieg gegen den stabilen Wert von 1 gemeinsam. In dieser Arbeit nicht dargestellt sind Ergebnisse von weiteren Modellläufen mit Sorption nach Langmuir-Isotherme, Freundlich-Isotherme und dualem Massentransfer. Es wurde bei diesen Modellläufen und den Auswertungen nach BTSA die gleiche Charakteristik der Graphen r^A , r^B und r^C festgestellt.

4.3.1.3 Abbau

Die Graphen der Konzentrationsdurchgänge beim mit Abbau erster Ordnung modellierten Stofftransport stellen sich im Gegensatz zum Sorptionsfall nach kurzem abfallenden Parabelast sehr zeitig auf ein stabiles Niveau ein (vgl. Abschnitt 3.5). Obige Abb. 50 zeigt Durchgangskurven mit Abbau erster Ordnung und Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) zwischen 2 Jahren und 50 Tagen. Die bei 210 m beobachtete finale totale Konzentration verringert sich durch kürzere $t_{1/2}$ von etwa 2170 mg l⁻¹ bei $t_{1/2}$ von 2 a auf etwa 820 mg l⁻¹ bei $t_{1/2}$ von 50 d. Die entsprechenden Graphen r^C zeigen die typische schnelle Absenkung auf einen stabilen



▲ **Abb. 51:** Exemplarische Durchgangskurven für Sorption nach Langmuir-Isotherme und Abbau 1. Ordnung mit Eingangskonzentration $3 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$, konservativer Transport: gestrichelt, totale Konzentrationen bei 210 m und entsprechende r^C bei diversen $K_L \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$ und $C_{s \text{ max}} \text{ [kg kg}^{-1}\text{]}$ sowie Halbwertszeiten alle $t_{1/2} = 50 \text{ [d]}$ gelöste und 75 [d] sorbierte Phase: {Nr. des Graphen} $K_L / C_{s \text{ max}}$; {1} $1\text{E-}03 / 1\text{E-}05$; {2} $1\text{E-}02 / 1\text{E-}05$; {3} $5\text{E-}02 / 1\text{E-}05$; {4} $1\text{E-}02 / 1\text{E-}04$; {5} $5\text{E-}04 / 1\text{E-}03$; {6} $1\text{E-}03 / 1\text{E-}03$; {7} $5\text{E-}03 / 5\text{E-}02$; {8} $1\text{E-}02 / 5\text{E-}02$; {9} $5\text{E-}02 / 1\text{E-}01$

Wert kleiner 1. Die vergleichbare stabile Konzentration eines konservativen Stoffes liegt hier mit etwa 2350 mg l^{-1} nur geringfügig über dem Wert der abgebauten Substanz mit $t_{1/2}$ von 2 a, 1 a und 200 d. Die entsprechenden Graphen r^C erreichen ihr stabiles Niveau folglich frühzeitig bei Werten von 0,9 bis 0,8 (Graphen {1} bis {3}) bzw. 0,4 (Graph {4}).

4.3.1.4 Kombination von Abbau und Sorption

Exemplarisch wurde für die Simulation vom Transport eines sorbierten und abgebauten Stoffes eine Abbau-Halbwertszeit $t_{1/2}$ von 50 d für die gelöste und

von 75 d für die sorbierte Phase angesetzt, wobei die Sorption über eine Langmuir-Isotherme mit variablen maximalen Sorptionskapazitäten $C_{s \text{ max}}$ (Glg. 4 und 6) berechnet wurde (Abb. 51). Der Einfluss von Abbauraten dieser Größenordnung kontrolliert maßgeblich die finale Konzentration. Zusätzliche Konzentrationsminderung durch Sorption dominiert bei den in Abb. 51 dargestellten Varianten bis zu Graph {8} mit $C_{s \text{ max}} 5 \cdot 10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$ nur in der Phase vor Einstellung des finalen Konzentrationsniveaus. Die Konzentrationsganglinien weisen in ihrer zeitlichen Entwicklung bei geringen Sorptionskapazitäten und nicht signifikanter Abminderung der finalen Konzentration eine starke Ähnlichkeit mit denen des reinen Abbaus auf.

Es wird jedoch deutlich, dass die Sorption mit maximalen Bindungskapazitäten im Intervall von $C_{s\ max}$ über $5 \cdot 10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$ bei entsprechenden K_L geringere finale Konzentrationen verursacht ($\ll 7 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$), als der Transport ausschließlich unter Abbau mit $t_{1/2}$ von 50 d, wo die entsprechende finale Konzentration bei $8.2 \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$ liegt (Abb. 51). Der Graph r^C im Fall {7} in Abb. 51 weist bei $K_L 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ und $C_{s\ max}$ von $5 \cdot 10^{-2} \text{ kg kg}^{-1}$ bereits eine deutliche Absenkung mit Wiederanstieg im frühen Durchgangsstadium auf, wie sie typisch für reine Sorption ist. Die Graphen r^C stabilisieren sich etwa bei 0,4 (außer Abb. 51 {9}). Damit bleibt bei ähnlich hohem finalen Konzentrationsniveau unter Einfluss von Abbau und Abbau mit Sorption auch der finale r^C vergleichbar. Unterschiedlich ist jedoch schon bei geringer Verminderung der vorläufigen finalen Konzentration durch Sorption der Zeitpunkt der Stabilisierung und der Verlauf der frühen Phase, jeweils abhängig von Sorptionstyp und -stärke. Graph r^C von {9}, einem Fall mit außergewöhnlich hoher Sorptionsstärke, nähert sich von $\gg 1$ dem Wert 1. Die Zeit bis zur Stabilisierung auf eine finale Konzentration liegt weit über dem dargestellten Modellausschnitt.

Wenn Konzentrationsganglinien mit ähnlichen Dimensionen vorliegen, bei denen nicht bekannt ist, ob reiner Abbau oder zusätzlich Sorption einen signifikanten konzentrationsändernden Einfluss ausübt, liefern somit zwei charakteristische Merkmale ein Kriterium zur Trennung dieser Prozessgrößen:

- Effektive Konzentrationsminderung durch Sorption (untersuchte Spezifik: Langmuir-Sorption, Dualer Massentransfer, kinetische und lineare Sorption) wird begleitet durch eine konkave Parabel im frühen Stadium von r^C (steiler Anstieg von $r^C \gg 1$, Abfall $\ll 1$, Anstieg ~ 1).
- Abbau (untersucht als Abbau erster Ordnung) wird begleitet von einem frühen Absinken und zeitiger Stabilisierung von r^C auf ein Niveau < 1 .

Die Beschreibung und Klassifikation des Verhaltens des Graphen r^C ist durch Variation und Kombination von Transportparametern weiter zu verdichten. Für die folgende Auswertung der Analysedaten aus dem

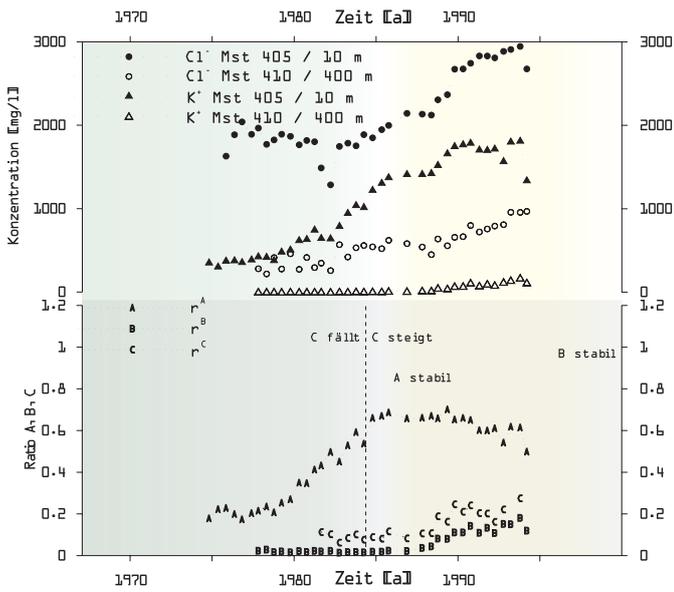
langjährigen Monitoring am Monte Scherbelino soll diese Einteilung als Orientierung dienen.

4.3.2 Analyse der Monitoringdaten vom Standort Monte Scherbelino mit BTSA

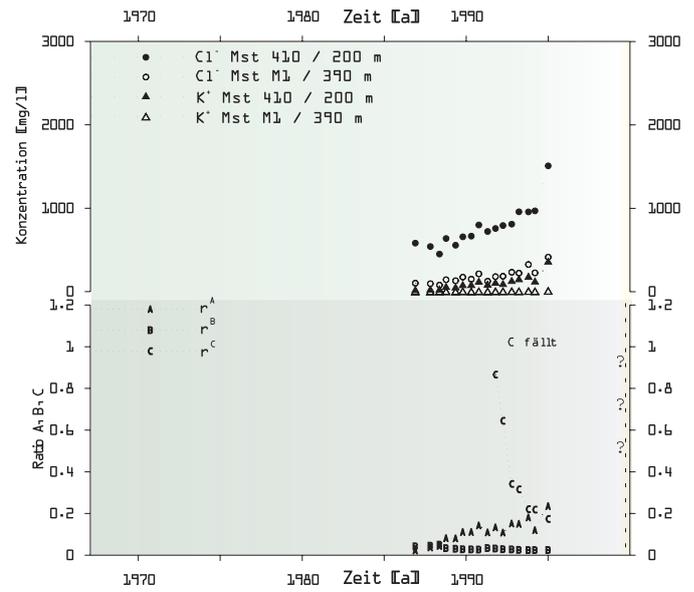
Der Datensatz des langjährigen Grundwassermonitorings auf der Deponie Monte Scherbelino wurde mit dem BTSA-Ansatz untersucht. Ziel dieser Methode ist die Differenzierung von Einflüssen der konservativen Transportparameter Advektion, Dispersion und Verdünnung gegenüber den reaktiven Transportparametern, die mit Retardation und Abbau zusammenfassend beschrieben werden können. Darüber hinaus sollte geprüft werden, unter welchen Voraussetzungen mit diesem Ansatz der Status der Rückhaltekapazität diskreter Abstrombereiche abgeschätzt werden kann. Die Analysen der Grundwasserproben wurden nach Frühjahr und Herbst getrennt betrachtet, da mehrjährige Variationen die beiden Jahreszeiten unterschiedlich stark treffen (vgl. Abschnitt 4.1.5). Zur Analyse herangezogen wurden Messstellen, die sich auf einen Fließpfad projizieren lassen und durchgehende langjährige Datenreihen aufweisen (Abb. 29). Die nachfolgend präsentierten Ergebnisse konzentrieren sich auf die Stropfde mit den Mst 405-410-M1 im nördlichen und den Mst 415-417-412 im westlichen Abstrom. Der Fließpfad mit den Mst 406-407-408-409 im nordwestlichen Abstrom ist unterbrochen durch den Haldenweiher. Zudem scheint dort der Einfluss der Vorflut – Haldenweiher und Hegwaldgraben – temporär die Grundwasserfließrichtung stark zu manipulieren, wonach die Projektion auf einen gemeinsamen Fließweg nicht immer sinnvoll erscheint.

K⁺/Cl

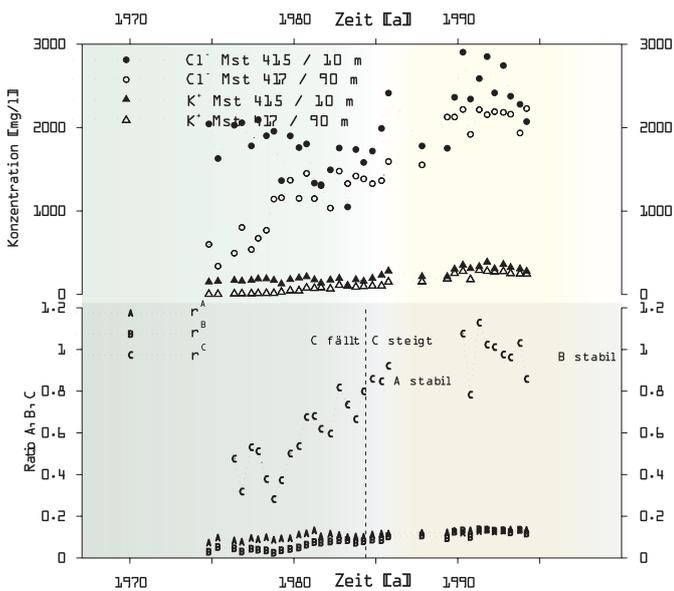
Auf den Fließwegen Mst 405-410-M1 und Mst 415-417-412 wurde die Entwicklung der Ausbreitung von Kalium untersucht. Der Transport von Kalium unterliegt stark dem Einfluss von Sorption über Kationenaustausch. Konkurrierende Substanzen in Bezug auf eine multivalente CEC sind am Standort ein- und



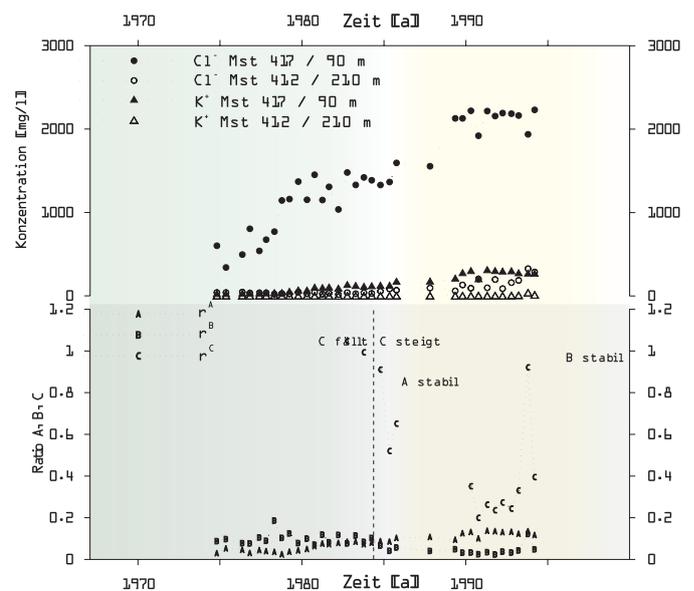
▲ **Abb. 52:** K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom



▲ **Abb. 53:** K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 410, M1; nördlicher Abstrom



▲ **Abb. 54:** K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom



▲ **Abb. 55:** K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 417, 412; westlicher Abstrom

zweiwertige Ionen, die in relativ hohen Konzentrationen vorliegen. Eine Änderung der Aktivität von K^+ ist demzufolge auch im Zusammenhang mit den Aktivitäten von Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ und H^+ zu betrachten.

Aus den totalen Konzentrationen in Abb. 52 (oberer Teil) ist lediglich erkennbar, dass die Chloridkonzentration in beiden Messstellen relativ gleichförmig ansteigt, wohingegen die Kaliumkonzentration in Mst 405 gegenüber Mst 410 scheinbar verhältnismäßig

stärker ansteigt. Wird das untere Diagramm der gleichen Abbildung betrachtet, müssen die Durchgangskurven der totalen Konzentrationen jedoch differenzierter interpretiert werden. Der vermeintlich stärkere Anstieg von Kalium bei Mst 405 korreliert lediglich normal mit dem Verlauf der Chloridkonzentration. Der Graph r^A erreicht Mitte der 80er Jahre seine Plateauphase, Ende der 80er beginnt r^B seinen Anstieg und r^C reagiert entsprechend. Der mit den vorliegenden Messdaten von Mst 405 und 410 darstellbare

Graph r^C steigt von einem Niveau ~ 0 auf 0,3 Mitte der 90er Jahre. Die weitere Entwicklung wird durch den Dichtwandbau unterbrochen.

Vor dem Hintergrund der in Abschnitt 3.5.1 und Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Referenzkurven lässt sich für den Transport von K^+ auf diesem Abschnitt des Abstroms konstatieren, dass in den frühen 90er Jahren die Kapazität des Grundwasserleiters zur proportional gleichbleibenden Retardation überschritten wurde und Kalium auf dem Weg zum stabilen Durchbruch war. Inwieweit eine limitierte CEC und konkurrierende Austauschprozesse diese Entwicklung kontrollierten, wird in Kapitel 4.5 erörtert.

Der Phänotyp vom Graph r^C ist mit der Senke zu Beginn des Durchbruchs klar der Sorption als reaktive Transportgröße zuzuordnen, was für K^+ plausibel erscheint.

Auf dem nächsten Abschnitt des gleichen Fließpfades Mst 405-410-M1, wenn man dieser Unterteilung folgen möchte, beginnt bei Mst M1 der Anstieg der Kaliumdurchbruchs mit der typischen Senkung des Graphen r^C gegen den Wert 0 (Abb. 53). Dieses frühe Stadium ist bei Abschnitt Mst 405-410 in den Messdaten seit Mitte der 70er Jahre bereits durchschritten. Das Verhältnis K^+/Cl^- auf dem westlichen Strompfad Mst 415-417 zeigt bereits einen reiferen bzw. stabileren Status der Durchbruchskurve von K^+ an. Im oberen Teil der Abb. 54 laufen Mitte der 90er Jahre die totalen Konzentrationen eines Ions in beiden Mst bereits auf jeweils ähnlichem Niveau. Durch den Graph wird allerdings erst erkennbar, welchen zeitlichen Verlauf das Durchbruchsverhalten aufwies.

Die Retardationskapazität (RC) für K^+ ist seit etwa 1990, über 60 Jahre nach Inbetriebnahme der oberstromigen Deponiehalde, komplett erschöpft. Hier wird ausdrücklich der unspezifische Term RC benutzt, darauf verweisend, dass erschöpfte Sorptionskapazität im Sinne einer K^+ -spezifischen CEC nicht allein den Durchbruch erklären kann. Entscheidendes Kriterium für diese Begriffswahl ist das Abklingen aller effektiven Rückhalte-Einflüsse für dieses Ion auf diesem Strompfad-Abschnitt.

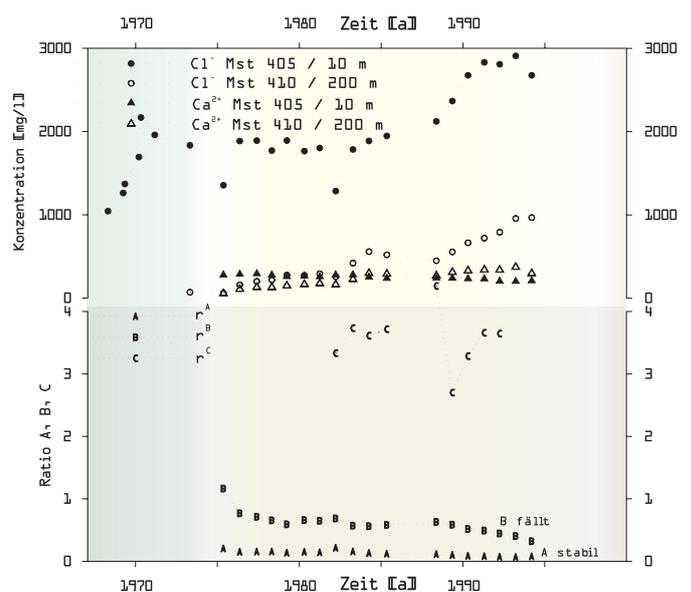
Die räumliche Fortsetzung der Ausbreitung von K^+ auf diesem Strompfad zeigt Abb. 55. Auch hier durchläuft r^C die für Sorption typische Senke und er-

reicht bereits das Niveau von 0,5. Insgesamt ist die RC für K^+ im westlichen Abstrom im Jahre 1995 in deponienahen Teilbereichen bereits erschöpft (Abb. 54, Mst 415-417, rote Phase), während im nördlichen Abstrom der Durchbruch 1995 noch nicht erfolgt war (Abb. 52, gelbe Phase).

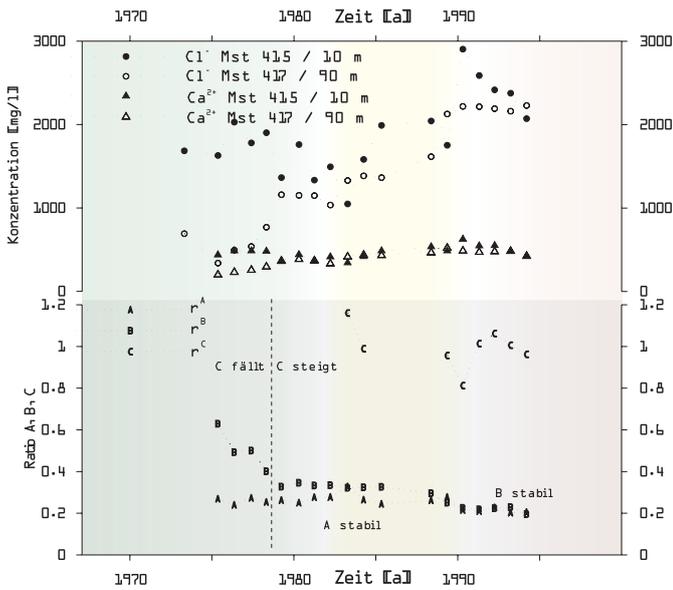
Ca^{2+}/Cl^-

Als weiteres Ion, dessen Transport potentiell von Sorption beeinflusst wird, wird in Abb. 56 und Abb. 57 Calcium vs. Chlorid nach BTSA dargestellt. Die Graphen r^A , r^B und r^C zeigen in dem dargestellten Zeitraum nicht den typischen Verlauf für einen sorbierten Stoff (vgl. Abschnitt 3.5.1).

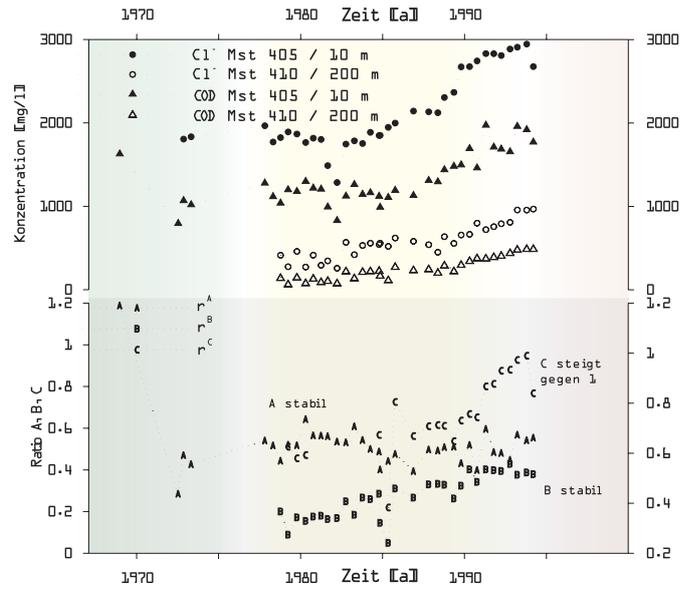
Die Calciumkonzentrationen aller deponienahen Messstellen weisen sehr schwache Anstiege, bzw. bei Mst 405 sogar eine schwache kontinuierliche Abnahme auf. Auf dem westlichen Abstrom, Pfad 415-417, liegen die Calciumkonzentrationen in den 80er Jahren etwa auf gleichem Niveau, was unter Berücksichtigung des moderaten Anstiegs anderer Kationen und des Hydrogencarbonates für eine sehr geringe Verdünnung auf diesem Abschnitt spricht. Für den Pfad Mst 415-417 zeigt r^C den Status der stabilen Verteilung von Calcium an. Insbesondere im nördlichen Ab-



▲ **Abb. 56:** Ca^{2+}/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 7a Zeitversatz; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom

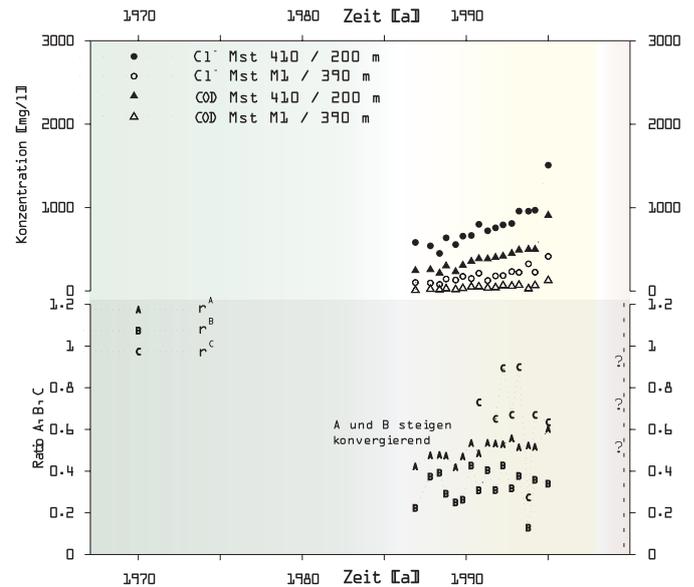


▲ **Abb. 57:** Ca²⁺/Cl⁻ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom



▲ **Abb. 58:** COD/Cl⁻ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 7 a Zeitversatz; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom

strom, Mst 405-410, beschreibt r^C einen atypischen Verlauf verglichen mit einem ideal sorbierten Stoff. In Abb. 56 ist r^C mit 7 a Zeitversatz und ausschließlich Frühjahrsmessungen berechnet worden. Die totale Konzentration in Mst 410 ist ab Ende der 80er Jahre höher als in der deponienahen Mst 405. Wie in Abschnitt 4.5 noch näher erläutert wird, kann die Begründung für steigende Calciumkonzentrationen auf diesem Strompfad in Kationenaustausch-Prozessen gefunden werden, von denen auch die Calciumkonzentration beeinflusst wird. Der Graph r^C reagiert mit einem erneuten Anstieg. In dieser Konstellation, wo bei Punkt A ein stagnierender Trend der Konzentration des reaktiven und ein steigender Trend des konservativen Stoffes vorhanden ist, müsste der zeitnormierte r^C dennoch dem idealen Verlauf entgegenstreben. Die relative Konstanz der deponienahen Calciumkonzentration tritt bei allen betrachteten Fließpfaden auf, wengleich auf unterschiedlichen Niveaus. Deshalb zeichnen die Graphen nach BTSA spezielle Formen, die von den Standardkurven in Abschnitt 4.3.1 abweichen. Neben dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht können Ionenaustausch-Prozesse im Grundwasserleiter Ursache für diese Konstanz sein.



▲ **Abb. 59:** COD/Cl⁻ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 4 a Zeitversatz; Mst 410, M1; nördlicher Abstrom

COD/Cl⁻

Zur Abschätzung des Einflusses reaktiver Prozesse auf die Konzentrationsverminderung von COD wurde dieser Parameter mit BTSA untersucht.

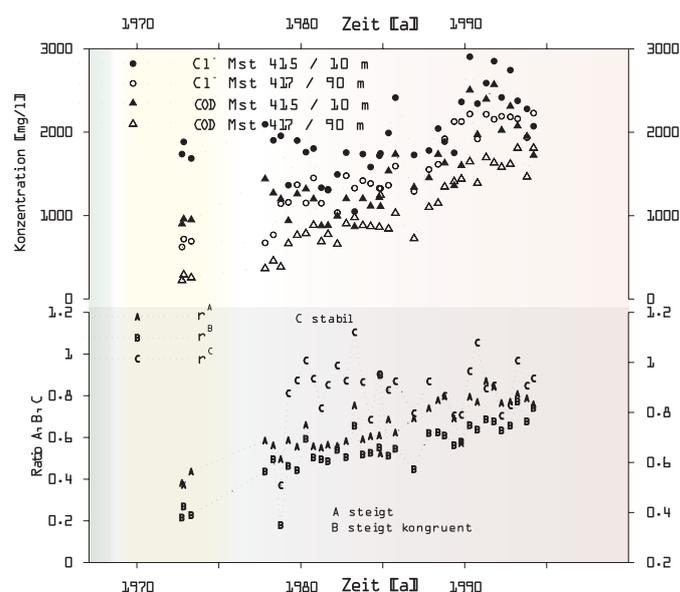
Auf dem nördlichen Abstrom (Abb. 58) gleichen sich die Konzentrationsverhältnisse Mitte der 90er Jahre an - nach ca. 50 Jahren Immission. Auf dem 200 m langen Fließweg außerhalb der Deponiefläche werden Substanzen, die zum COD beitragen, nicht mehr

signifikant verringert. Ihre Transportweite erhöht sich und damit verbundene sekundäre Redoxreaktionen (SRR) bedingen eine Veränderung des Milieus und der Redoxkapazität weiter entfernt von der Deponie. Der abfallende und stagnierende Trend der Referenzgraphen von idealisiertem Transport bei Abbau erster Ordnung in Abb. 50 berücksichtigt keine begrenzte Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren. Eine solche Zehrung von Oxidationskapazität auf dem Strompfad Mst 405-410 führt offensichtlich zum Anstieg von r^B auf das seit Ende der 70er Jahre stabile Niveau von r^A , welches ohne diese Beschränkung der Abbauleistung stets höher liegen würde.

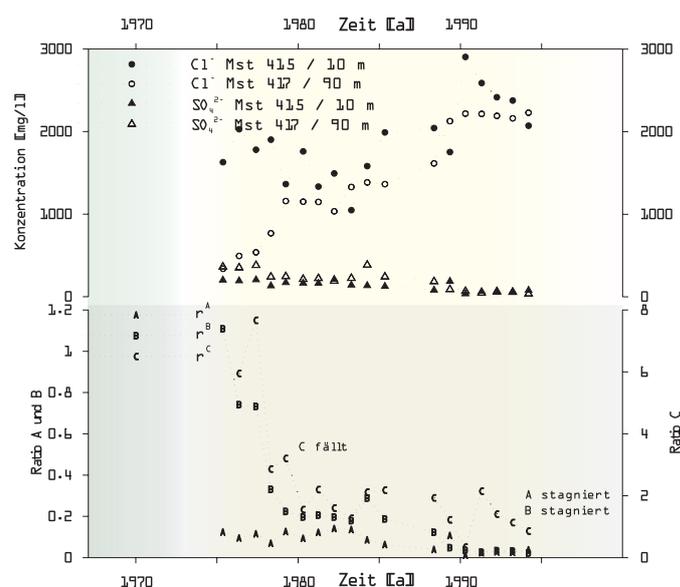
Ein Vergleich von Abb. 58 und Abb. 59 zeigt die Fortführung dieser Prozesse im weiteren Abstrom. Das Niveau von r^C stabilisiert sich auf dem Abschnitt Mst 410-M1 bei 0,6. Auf diesem Wert lag r^C auf dem Abschnitt Mst 405-410, bevor der Anstieg auf 1 begann. Die Ratios nach BTSA von Pfad Mst 415-417 weisen ein bereits seit den 80er Jahren stabiles Verhältnis COD/Cl⁻ nach (Abb. 60). Es muss daraus abgeleitet werden, dass auf diesem westlichen Strompfad mindestens seit dieser Zeit Abbauvorgänge zu keiner deutlichen Minderung des COD beitragen. Eine Veränderung der Zusammensetzung des COD ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen. Die nicht signifikant vorhandene Abbauleistung auf diesem Abschnitt korreliert mit der mangelnden Verfügbarkeit von Oxidationsmitteln, insbesondere von Nitrat und Sulfat, die hier stark reduziert sind. Weitere Ausführungen dazu folgen in Abschnitt 4.4.5.

SO₄²⁻/Cl⁻

Das Absinken des Graphen r^C auf dem Abschnitt Mst 415-417 in Abb. 61 entspricht weitestgehend dem Verlauf der Referenzkurve in Abb. 50. In diesem Fall ist jedoch die Sulfatkonzentration an der deponiefernere Mst 417 über Jahre hinweg höher, als bei Mst 415. Die Reduktion von Sulfat als TEAP bei Abbauprozessen kann allein dieses Verhalten nicht erklären. Sehr wahrscheinlich spielen sedimentgebundene Schwefelspezies in festen Phasen als Quelle für Sulfat eine Rolle. Auf die Bilanzierung der Redoxprozesse



▲ **Abb. 60:** COD/Cl⁻ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom



▲ **Abb. 61:** SO₄²⁻/Cl⁻ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom

wird in Abschnitt 5.3 weiter eingegangen.

Weitere BTSA-Auswertungen vom Pfad Mst 405-410 (hier nicht gezeigt) ergeben für Sulfat das Bild des klassischen Abbau-Graphen von r^C mit einem Niveau von etwa 0,4 Mitte der 90er Jahre. Hier wird nachgeliefertes deponiebürtiges Sulfat deponienah nicht komplett umgesetzt und erst auf dem Fließweg weiter reduziert.

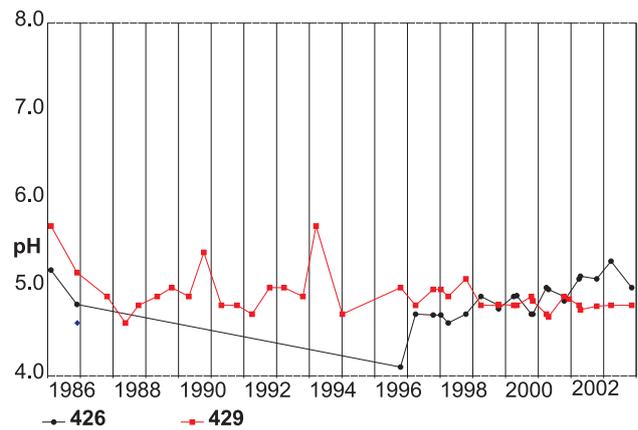
4.3.3 Kennwerte für Ratios nach BTSa

Die Beobachtung der Entwicklung der Ionenverhältnisse legt die Frage nahe, ob es möglich ist, darüber für bestimmte Stoffe oder Bahnlinien den Einfluss von Retardation oder Abbau zu quantifizieren. Gibt es vergleichbare Kennzahlen der Ratioentwicklungen auf verschiedenen Bahnlinien oder existieren stoffspezifisch ähnliche Verzögerungen? Auf ausgewählten Bahnlinien wurden die gleichen Ratio-Paare untersucht und auf die Länge der Fließwege oder die Fließzeit normiert, um die stoffspezifischen Kapazitäten für Rückhalt und Abbauprozesse vergleichen zu können und gegebenenfalls Kennwerte für diesen Standort zu erhalten. Die Normierung von r^C auf je 1 m Fließweg führte zu keinem sinnvollen Ergebnis, da die Entwicklung der Schadstoffausbreitung aufgrund der Quellterme und hydraulischen Voraussetzungen unterschiedlich weit vorangeschritten ist und die ungleichen Abstände der untersuchten Messstellenpaare untereinander sowie vom Deponierand unterschiedliche Stadien der Durchgangskurven bedingen.

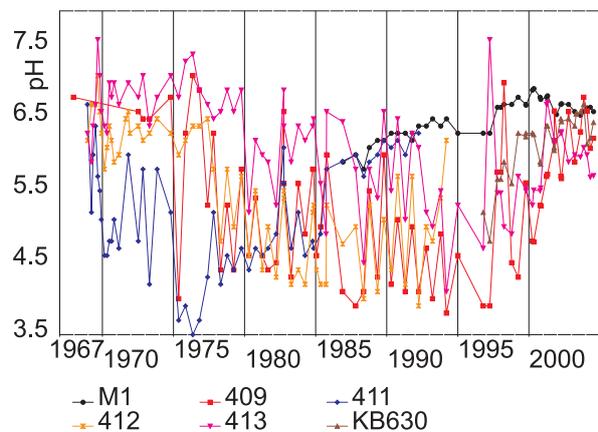
4.4. Stofftransformation und hydrochemisches Milieu

4.4.1 Entwicklung der Zonierung nach pH-Wert, Protonenpufferung

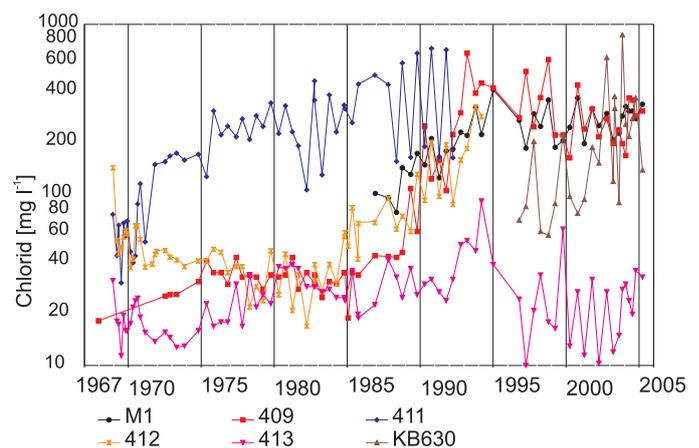
Die Ausbreitung deponiebürtiger Substanzen und ihrer Transformationsprodukte verändert das hydrochemische Milieu im vormals unbeeinflussten Grundwasserleiter. Am Standort Monte Scherbelino besteht der flache Grundwasserleiter aus pleistozänen Kiesen und Sanden und besitzt eine nur schwach ausgebildete Protonen-Pufferkapazität. Dieses lässt sich aus der Qualität der saisonalen Variation des pH-Wertes im unbeeinflussten Bereich schließen. Dort hat der pH-Wert sein Minimum jeweils im Februar bis Mai und erreicht maximale Werte zwischen September und November. Es wurden saisonale Schwankungen von $\frac{1}{2}$ bis zu 1 pH-Einheiten gemessen. Durchschnittlich lagen die pH-Werte im noch unbeeinflussten abstromigen Bereich um 6,5 sowie im Anstrom und auf der



▲ Abb. 62: Hintergrund-pH-Werte im Anstrom



▲ Abb. 63: pH-Exzess unter Einfluss der frühen sauren Deponiephase an Messstellen in mittlerer Entfernung (ca. 150 bis 400 m)



▲ Abb. 64: Entwicklung der Chloridkonzentration an den Messstellen mit pH-Exzess in Abb. 63

Grundwasserscheide bei Mst 429 und Mst 426 um pH 5 (Abb. 62). Durchschnittliche Hydrogencarbonat-Konzentrationen liegen Ende der 60er Jahre unterstromig zwischen 50 mg l⁻¹ und 120 mg l⁻¹ (Mst 411, 413, 414) und oberstromig bei 10 mg l⁻¹ (Mst 426,

429). Im abstromigen Hintergrundbereich wurden im Herbst häufig mehr als zweifache Konzentrationen der Frühjahrswerte gemessen.

In den Mst 411 und Mst 409 wurden temporär pH-Werte unter 4 gemessen. Andere Messstellen in einer Entfernung zum Deponierand von etwa 150 - 300 m zeigen in den Messdaten nach 1967 ebenfalls besonders tiefe pH-Werte unter 5.

Der Bereich um Mst 411 ist im numerischen Strömungsmodell nicht eindeutig dem vom DbGWS erfaßten Abstrom zuzuordnen, die Stoffgehalte allerdings steigen seit Beginn der 70er Jahre. Der Anstieg der Protonenkonzentration (Abb. 63: Mst 409 ~1975, Mst 411 ~1967) beginnt vor dem Zeitraum, in welchem erstmalig ein deutlicher Anstieg der Chloridkonzentration (Abb. 64) ersichtlich ist. In der Messstelle Mst 409 wird ab Ende der 80er Jahre ein Anstieg von Chlorid gemessen; in Mst 411 ist der Beginn nicht exakt bestimmbar, er liegt wahrscheinlich in den frühen 70er Jahren.

In der sauren Deponiephase kontrolliert der Gehalt an Acetat die Alkalinität (Devlin 1990). In der späteren Methanphase geht der Einfluss von Acetat als Abbauzwischenprodukt von DOM auf die Alkalinität stark zurück (van Breukelen 2003). Die Verbreitung der Sickerwässer der frühen sauren Deponiephase ist als Ursache der drastischen pH-Wert Senkung zu verstehen, welche an den erwähnten Messstellen am Standort offenbar zeitlich vor anderen gemessenen Parametern der Grundwasserqualität die Ausbreitung deponiebürtiger Einflüsse auf das Grundwasser anzeigt. Da die Hintergrundkonzentration von z.B. Chlorid bereits zwischen 30 mg l⁻¹ und 60 mg l⁻¹ liegt und das frühe Stadium des Konzentrationsanstieges sich aufgrund von Dispersion, Verdünnung und saisonalen Schwankungen mit nur schwachen Kontrasten abzeichnet, kann diese Phase nur sehr ungenau identifiziert und im Bezug zur numerischen Transportmodellierung nicht hinreichend genau bestimmt werden. Die Veränderung zwischen pH 7 und pH 4 impliziert jedoch einen Kontrast der Protonenkonzentration in mg l⁻¹ zwischen dem ppb- und dem ppm-Bereich, einem Anstieg also um den Faktor 10³. Dieser starke Kontrast, die Transporteigenschaften von Wasserstoffprotonen und die starke Nachlieferung über mehrere

Jahre verbunden mit einem geringen Puffervermögen des Grundwasserleiters ermöglichen die Detektion deponiebürtiger Veränderungen weit vor anderen inerten Substanzen wie Chlorid.

Die saisonale Variation des pH-Wertes nimmt mit seiner Absenkung stärker zu. Die tiefen Frühjahrswerte zeigen den Einfluss von saurem neugebildetem Grundwasser und den Ionen HCO₃⁻ und SO₄²⁻ aus der Atmosphäre und dem durchwurzelteten Boden. Zwar ist die Konzentration von Hydrogencarbonat im Frühjahr geringer, die hohe Protonenkonzentration wird jedoch nicht durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gepuffert, so dass der pH-Wert unterhalb 6,2 absinken kann. Mn-Oxide und Al-Hydroxide sowie verschiedene tonmineralische Ionen-Austauscher verhindern ein weiteres Absinken unter pH 4,2. Die nur sehr schwach vorhandene Protonenpufferung und die starke saisonale Variation des pH-Wertes bilden einen guten Kontrast zu Wässern mit Einfluss deponiebürtiger Stoffe.

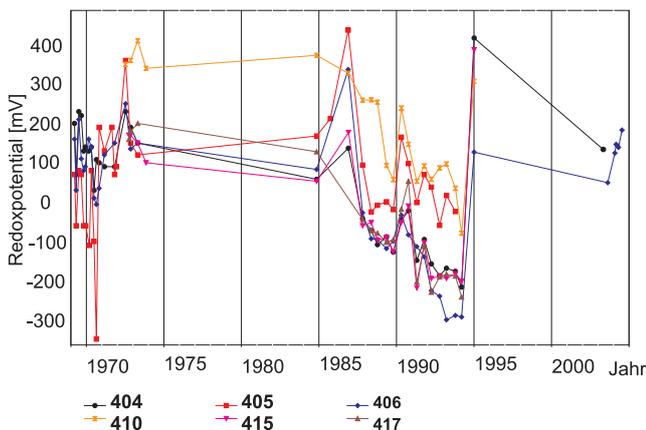
Die pH-Werte deponienaher Messstellen liegen zwischen 6,5 und 7,5 und weisen einen über die Jahre leicht steigenden Trend auf. Im südwestlichen und westlichen Abstrom, dem Bereich der älteren Halden, liegt der pH-Wert bereits wieder um 6,5 bis 7, im nordwestlichen Abstrombereich zwischen 7 und 7,5. Der pH-Exzess der frühen sauren Deponiephase ist an diesen Messstellen nicht mehr nachzuweisen. Es ist zudem nicht bekannt, ob sich auf dem kurzen Fließweg zu den deponienahen Messstellen der pH-Exzess so deutlich abzeichnet, wie deponieferner. Grundsätzlich erhöht sich bei gleichem Zeitpunkt der Emission und unterschiedlicher Mobilität der Substanzen der Abstand der Fronten mit voranschreitender Zeit.

Der beschriebene pH-Exzess kann am Referenzstandort Monte Scherbelino als Indikator für den Einfluss deponiebürtiger Substanzen und als Nachweis für existente Strombahnen von der Deponie zur entsprechenden Messstelle dienen. Damit ist ein weiteres Kriterium zur Kontrolle und Kalibrierung eines Strömungs- und Stofftransportmodells gegeben.

4.4.2 Entwicklung der Zonierung nach dem Redoxpotential

Das Redoxpotential weist mittlere Hintergrundwerte im An- und Abstrom von 300-450 mV auf. Saisonal variiert der E_H -Wert dabei um etwa 100 mV. Dies sind Werte von Beprobungen in voll verfilterten Messstellen, welche höher liegen, als das Redoxpotential im unteren, am stärksten belasteten Bereich des Grundwasserleiters. Diese Diskrepanz ist bei den folgenden Ausführungen berücksichtigt, ohne jeweils eine Abschätzung des realen Wertes vorzunehmen. Der reale Wert liegt nach den Ergebnissen der vertikalen Grundwasserprobennahme auf jeden Fall im stärker reduzierenden Bereich und es werden Redoxreaktionen ermöglicht, die aus der Spezieszusammensetzung der Mischprobe nicht in jedem Fall plausibel abzuleiten sind. Zu Beginn der turnusmäßigen Beobachtung der Grundwasserqualität Ende der 60er Jahre

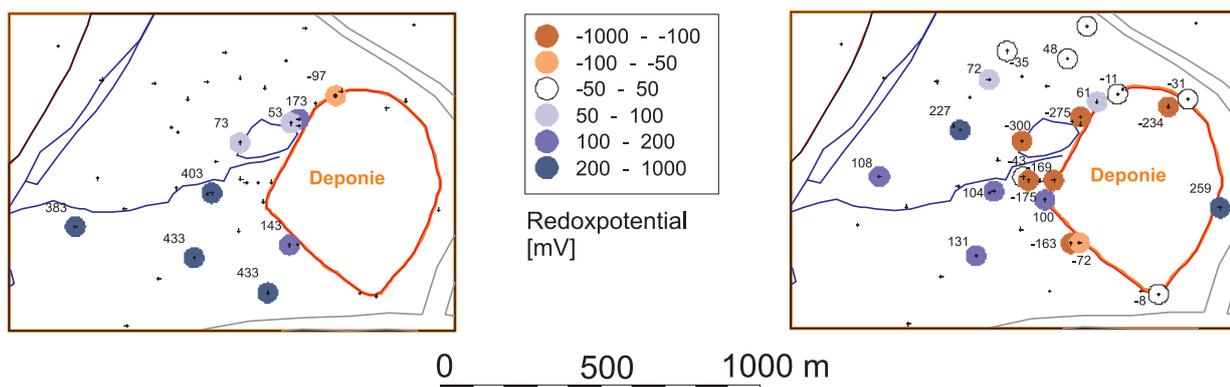
des 20. Jh. wurden in den Messstellen am westlichen Deponierand (Mst 404, 415, 406) noch Redoxpotentiale zwischen 50 mV und 200 mV gemessen, am nördlichen Rand in Mst 405 sowie im direkten Abstrom des Haldenweihers in Mst 408 bereits zwischen 100 mV und -50 mV (Abb. 65). Nach 1985 war ein starker Abfall der Redoxpotentiale am westlichen und nordwestlichen Deponierand messbar. Die räumliche Entwicklung der Redoxzonierung von 1972 nach 1992 ist aus Abb. 66 ersichtlich. Es zeigt sich, dass im direkten westlichen Abstrom bis zum Vorfluter im Jahr 1992 eine reduzierte Zone ausgebildet ist. Im nördlichen Abstrom (Mst 405, 410, M1) bildete sich hingegen eine sehr lange Zone von Redoxpotentialen um den neutralen Punkt aus. Bei Mst 405, wo Ende der 60er Jahre noch die tiefsten abstromigen E_H -Werte gemessen wurden, fällt das Redoxpotential bis 1995 wieder in den schwach reduzierenden Bereich. Damit existierte 1995 eine durch den Hegwaldgraben begrenzte stark reduzierende Zone im westlichen und eine gering reduzierende, aber sehr ausgedehnte Zone im nördlichen Abstrom. Hierin manifestieren sich die jeweiligen Alterungszustände der Halden sowie die hydraulischen Bedingungen.



▲ **Abb. 65:** Redoxpotential am Deponierand verschiedener Abstrombereiche (normiert auf Bezug Wasserstoffelektrode, pH 0), zwischen 1975 und 1985 liegen keine Messungen vor

4.4.3 Entwicklung der pH- E_H -Cluster

Die Beeinflussung des Grundwasserkörpers durch deponiebürtige Stoffe und deponieinduzierte Milieuveränderungen offenbart sich auch in der gekoppelten Betrachtung von Redoxpotential und pH-Wert. Die Signaturen der einzelnen Messstellen in Abb. 67 und Abb. 68 weisen die Verschiebung der Milieu-



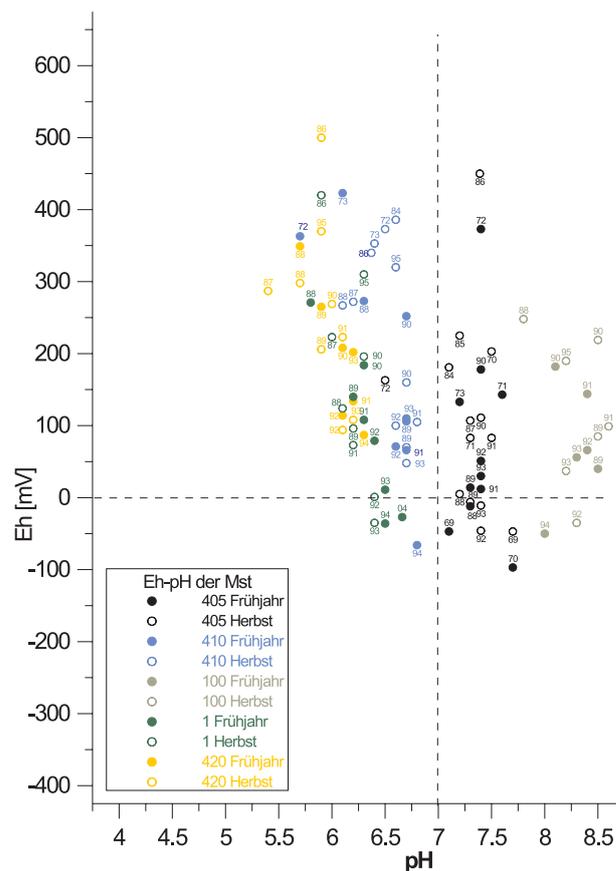
▲ **Abb. 66:** Verteilung der Redoxpotentiale 1972 (li.) und 1992 (re.)

bedingungen im Grundwasserkörper von einem gering pH-gepuffertem, oxidierendem Hintergrundmilieu zu einem gut gepufferten, pH-neutralen und zunehmend reduzierenden Milieu bei stärker werdendem deponieinduziertem Einfluss nach. Auffallend ist die geringe Veränderung des pH-Wertes deponienah über den gesamten Beobachtungszeitraum von etwa 35 Jahren; die Graphen verlaufen fast senkrecht unter Änderung des Redoxpotentials. An deponiefernere Messstellen wird zusätzlich der Anstieg des pH-Wertes beobachtet. Es existiert die generelle Tendenz, dass das Redoxpotential im Herbst tiefer liegt als im Frühjahr sowie dass der pH-Wert im Herbst höher liegt als im Frühjahr. Letzteres vor allem im weiteren Abstrom. Diese saisonale Tendenz vom Frühjahr zum Herbst entspricht auch der langfristigen Tendenz.

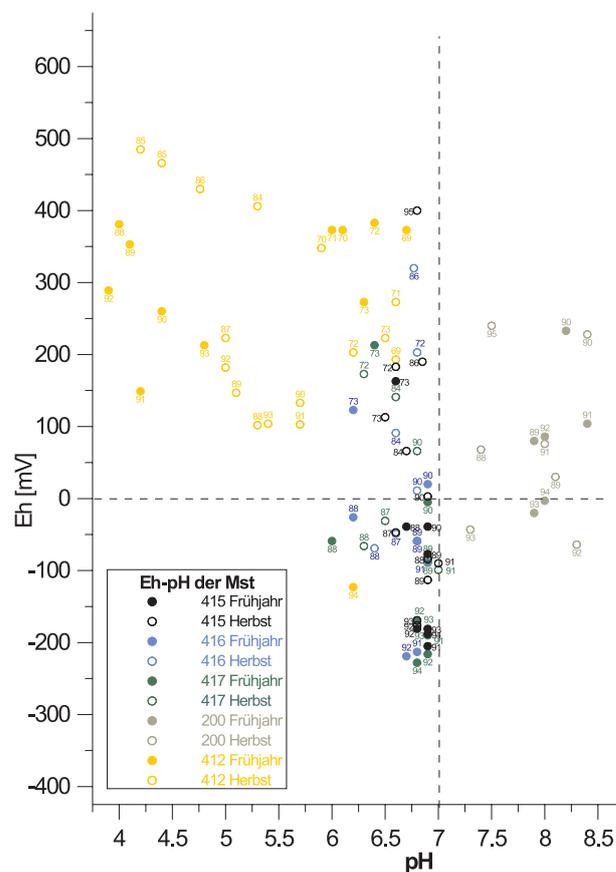
Die deponienahen Messstellen sind bereits zu Beginn des Monitorings 1967 durch ihre Belastung mit den Inhaltsstoffen des Sickerwassers stark pH-gepuffert. Deponiefern entwickelt sich erst die differenzierte Konzentrationsverteilung mit einem allmählichen Anstieg der Alkalinität. Die Abbildungen finden sich zuzüglich der des Fließweges Mst 406-407-408-409 großformatig im Anhang G1.

4.4.4 Redoxpufferung und Redoxkapazität

Die fortschreitende abstromige Ausweitung der reduzierenden Zonen ist der Tatsache geschuldet, dass die im Grundwasserkörper und Grundwasserleiter vorrätigen Potentiale zur Oxidation der reduzierten Abbauprodukte und Abbau-Nebenprodukte aufgebraucht wurden (vgl. Abschnitt 2.2.2.3). Eine Bilanzierung der potentiell oxidierend und reduzierend wirkenden Spezies gibt Aufschluss über den lokalen Zustand des Grundwasserkörpers. Auf der Bilanz-Seite der Oxidationskapazität stehen alle verfügbaren Elektronenakzeptoren in aktivierbarer gelöster und fester Phase, die Reduktionskapazität umfasst analog sämtliche Elektronendonatoren. Die Aufstellung in Tab. 14 berücksichtigt die Anzahl der Elektronenübergänge je reagierendem Mol an Ionen entsprechend der in Abschnitt 2.2 zu den potentiellen Redoxreaktionen der jeweiligen Spezies aufgeführten stöchiometrischen



▲ **Abb. 67:** pH-E_H-Cluster nach Messstellen, nördlicher Abstrom, Zahl am Symbol ist Jahreszahl



▲ **Abb. 68:** pH-E_H-Cluster nach Messstellen, westlicher Abstrom, Zahl am Symbol ist Jahreszahl

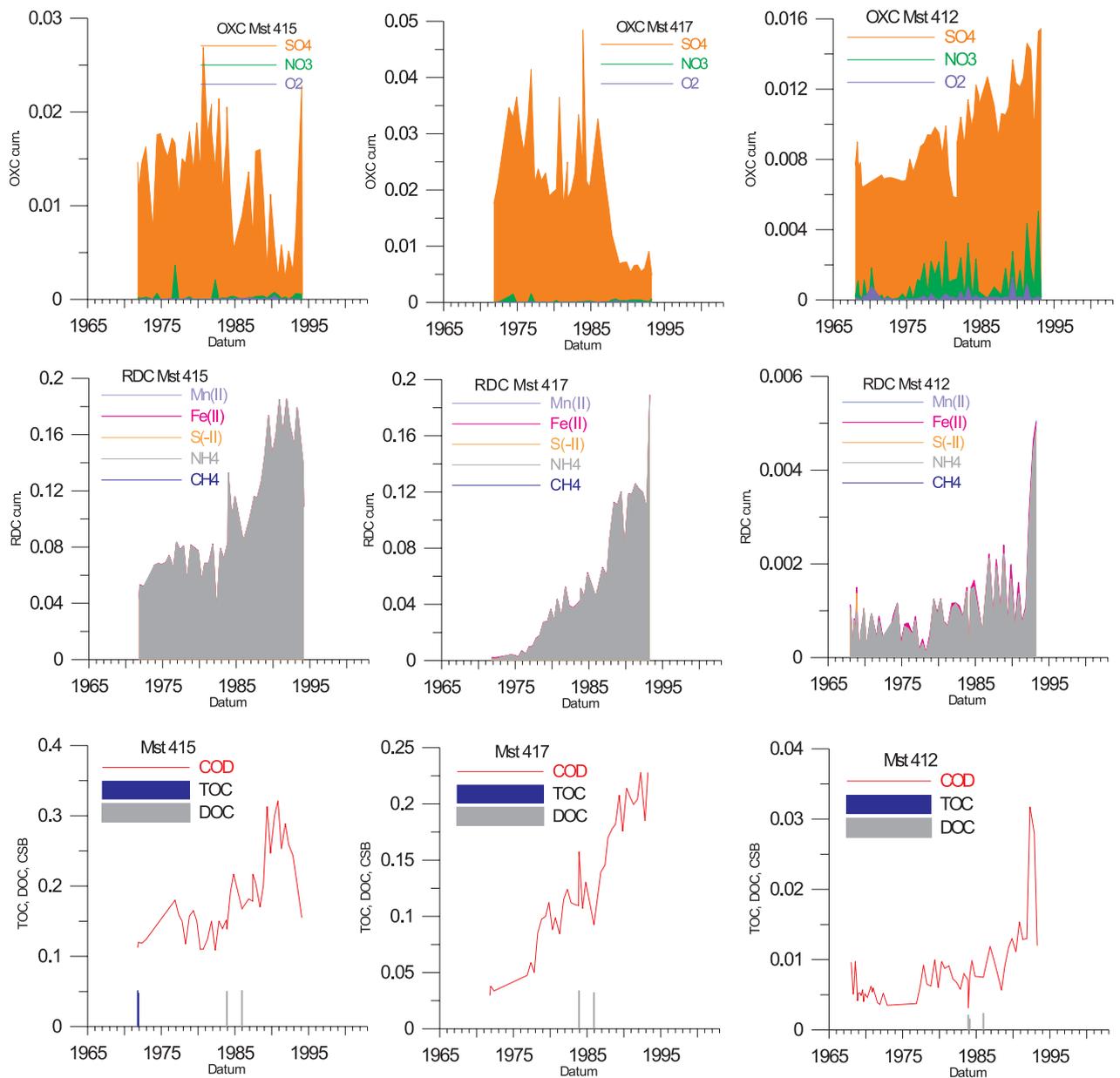
Tab. 14: Bilanzierung von OXC und RDC für den Bereich bei Mst 410

e ⁻ - Beitrag [Molalität der Spezies]	Substanz/Phase des e ⁻ -Akzeptors	Mst 410, oxidierendes Milieu, 1972, E _H ~350 mV		Mst 410, neutrales bis schwach reduzierendes Milieu, 1993, E _H ~50 mV	
		[mg l ⁻¹]	[e ⁻ eq l ⁻¹]	[mg l ⁻¹]	[e ⁻ eq l ⁻¹]
4 [DOC]*	Abbaubare, gelöste organische Verbindungen; hauptsächlich volatile Fettsäuren und niedere Alkohole	k.A.		k.A.	
4 [COD]*	sämtliche, mit dieser chemischen Methode oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen	50	6,25E-03	451	5,64E-02
8 [CH ₄]	im GW bedeutend als SRR	k.A.			
8 [NH ₄ ⁺]	Zwischenstufe der Stickstofftransformation, SRR	0,5	2,22E-04	259	1,15E-01
8 [S(-II)]	HS ⁻ , H ₂ S, Edukt für Metallsulfid-Bildung, SRR	k.A.			
7 [S(-I)]	Pyrit FeS ₂	k.A.			
[Fe(II)]	Gelöst, komplexiert oder als Sulfid	~0,02	3,58E-07	0,16	2,86E-06
2 [Mn(II)]	-	k.A.		k.A.	
Σ RDC [e ⁻ eq]			6,47E-03		1,71E-01
e ⁻ - Beitrag [Molalität der Spezies]	Substanz/Phase des e ⁻ -Akzeptors	[mg l ⁻¹]	[e ⁻ eq l ⁻¹]	[mg l ⁻¹]	[e ⁻ eq l ⁻¹]
4 [O ₂]	-	2	2,5E-04	0,3	3,75E-05
5 [NO ₃ ⁻]	-	19	1,53E-03	700	5,64E-02
[Fe(III)]	Eisenhydroxid amorph Fe(OH) ₃ , Goethit FeOOH, Hämatit Fe ₂ O ₃	k.A.		k.A.	
2 [Mn(IV)]	MnO ₂	k.A.		k.A.	
8 [SO ₄ ²⁻]	S(VI) gelöst oder aus organischer Substanz	114	9,49E-03	305	2,54E-02
4 [TOC] _{sol/sed}	Als sedimentgebundenes C _{org} (CH ₂ O) Edukt für Methanogenese in stark reduzierendem Milieu	k.A.		k.A.	
Σ OXC [e ⁻ eq]			1,13E-02		8,19E-02

* In die Bilanzierung der RDC kann der Anteil von reaktivem organischen Kohlenstoff eingehen. Alternativ dazu wird hier der COD genutzt. Letzterer überschätzt u.U. den Beitrag von organischer Substanz zur RDC, da die Bestimmungsmethode für COD mit ihrer starken Oxidation durch Dichromat unnatürliche Stoffumsätze erzwingt. k.A.: Analysenwerte gasförmiger oder fester Phasen liegen nicht vor

Gleichungen. Zwischen 1972 und 1993 fand nicht nur eine Erhöhung der Gesamtbelastung des Grundwassers bei Mst 410 statt, es vollzog sich auch ein Wechsel vom oxidierenden zum leicht reduzierenden

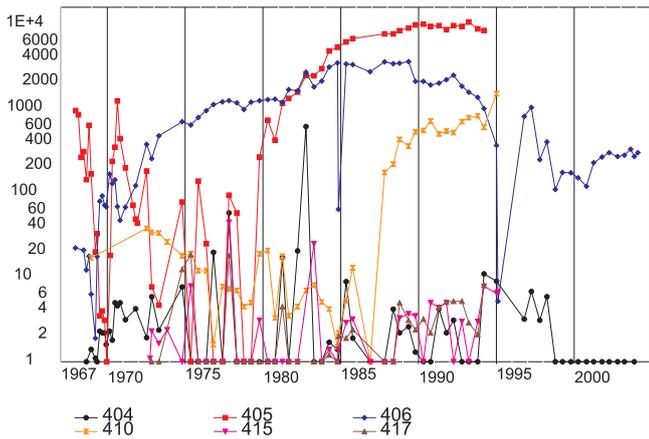
Milieu. Der Abfall des Redoxpotentials von etwa 350 mV auf den neutralen Bereich wurde begleitet von einer Umkehr der Verhältnisse von OXC und RDC. Obwohl die gesamte Konzentration an OXC von



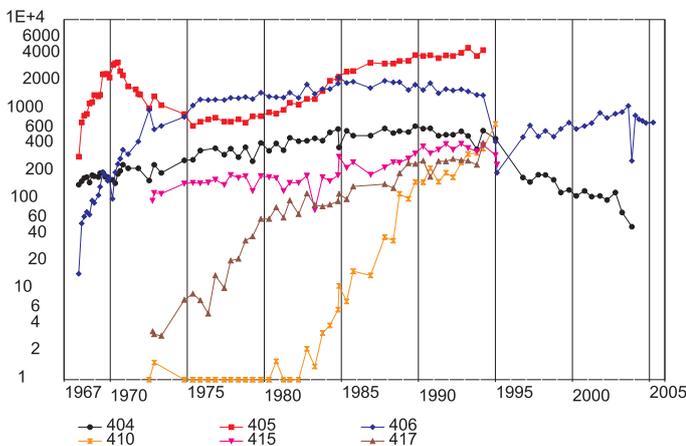
▲ **Abb. 69:** Kumulative Bilanzierung von OXC und RDC und Verlauf der COD-O₂-Äquivalente zzgl. verfügbarer Äquivalentwerte für DOC und TOC (als CH₂O); alle [e⁻ eq/l], westlicher Abstrom Mst 415-417-412

1,13·10⁻² e⁻ eq l⁻¹ auf 8,19·10⁻² e⁻ eq l⁻¹ zunahm, insbesondere durch Sulfat und Nitrat, konnte die Zunahme an RDC von 6,47·10⁻³ e⁻ eq l⁻¹ auf 1,71·10⁻¹ e⁻ eq l⁻¹, in diesem Fall vor allem durch Ammonium, nicht kompensiert werden. Diese Konzentrationen entstammen Analysen von Grundwasserproben aus einer vollständig verfilterten Messstellen. Die analysierten Konzentrationen von Nitrat und Ammonium sind kritisch zu betrachten, da während der Probennahme potentiell eine Durchmischung von Wässern aus übereinander liegenden Redoxbereichen erfolgte (vgl. Abschnitt 4.1.3). Der Beitrag der Elektronenakzeptoren aus festen Phasen, wie Fe(III), Mn(IV) oder TOC_{sed}, kann

ohne Sedimentanalysen nicht direkt ermittelt werden. Auf die Beteiligung von Eisenspezies an Redoxprozessen sowie auf die Bedeutung des COD im Zusammenhang mit der RDC wird im Abschnitt 5.2 noch separat eingegangen. Die Bilanzierung von OXC und RDC erlaubt eine Abschätzung über die maßgeblich an den Redoxprozessen beteiligten Komponenten und die Veränderung dieser über die Zeit. Nach dem Konzept der sequentiellen Redoxpufferung führt diese zum jeweiligen Zustand des Puffersystems und zum Niveau möglicher aktiver Speziesreaktionen. In Abb. 69 sind OXC und RDC für einen Fließweg im westlichen Abstrom bilanziert worden. Weitere



▲ **Abb. 70:** Nitratkonzentration [mg l^{-1}] am Deponierand verschiedener Abstrombereiche



▲ **Abb. 71:** Ammoniumkonzentration [mg l^{-1}] am Deponierand verschiedener Abstrombereiche

graphische Darstellungen der Bilanzierung der Redoxkapazitäten in obiger Form von den Mst 405, 410, M1, 406, 407, 408, 409 und 420 finden sich im Anhang G2. Für den Pfad Mst 415-417-412 ist Sulfat die dominierende Spezies der OXC, Ammonium die der RDC (Abb. 69). Die RDC übersteigt in Mst 417 bereits Ende der 70er Jahre die OXC. Sulfat ist in der deponiefernere Mst 417 zu diesem Zeitpunkt und danach konsequent höher konzentriert als in der deponienäheren Mst 415. Damit liegt ein Nachweis für eine sulfatreduzierende Zone vor. Die Diskrepanz zwischen niedrigen quellnahen und höheren quellferneren Konzentrationen von Sulfat wird später noch diskutiert. Generell ist die gelöste OXC bis zum Jahr 1995 auf diesem Pfad bis etwa 100 m vom Deponierand nahezu komplett verbraucht und erklärt zusam-

men mit der Belastung an COD und Ammonium den Abfall des E_H -Wertes von $> 50 \text{ mV}$ auf $< -50 \text{ mV}$. Auf dem Pfad Mst 405-410-M1 dominiert deponienah seit Anfang der 80er Jahre immissionsbedingt Nitrat die OXC, in 200 m Entfernung vom Deponierand wechselt erst Ende der 80er Jahre die Dominanz von Sulfat nach Nitrat, allerdings auf einem tieferen Konzentrationsniveau. Da RDC und OXC auf diesem Pfad ein ausgeglicheneres Verhältnis aufweisen als im westlichen Abstrom, liegen auch die E_H -Werte im neutralen Bereich (vgl. Abschnitt 4.3.2, 4.3.5 und 5.2). Die wenigen Messwerte für DOC und TOC sind separat aufgeführt. Die Einbeziehung in die Bilanz der RDC und OXC muss abhängig vom Redoxpotential erfolgen. Sedimentgebundener TOC kann in der Methanphase oder -zone zur OXC beitragen. In Abb. 69 wird der gelöste DOC und TOC analog zum COD als potentielle RDC angesehen. COD entspricht dort einem RDC-Äquivalent ($\text{COD}_{\text{RDC aq}}$).

4.4.5 Indikatoren des Redoxpotentials im vertikalen Grundwasserbereich der maßgeblichen Stoffströme, Redoxsequenzen

4.4.5.1 Verteilung und Entwicklung von Stickstoffspezies

Im Gegensatz zum westlichen und südwestlichen Deponierand stiegen die Nitratkonzentrationen am nordwestlichen und nördlichen Deponierand seit den 70er Jahren stark an. In Golwer (1995) wird eine Ablagerung von Düngemitteln in der Zeit 1967/68 aus einem Silo-Brand im Frankfurter Westhafen beschrieben und für diesen Stickstoffanstieg als Begründung angesehen (Abb. 70, 71). Unklar ist jedoch, welche Zusammensetzung diese Düngemittel hatten (z.B. Nitrat-Schnelldünger, Ammoniak- oder Amid-Langsamdünger). Mit der Zehrung der Nitratkonzentration auf dem Pfad Mst 406-407, anhaltend hohen Ammoniumkonzentrationen und steigendem COD zwischen 1990 und 1995 fällt das Redoxpotential drastisch ab (vgl. Abb. 65 und Anhang G2). Die Ammoniumkonzentrationen nähern sich zu Beginn der 90er Jahre auf

dem westlichen und südwestlichen Abstrom einem Niveau um 500 mg l^{-1} . Der nördlichere Abstrom wird, durch die erwähnte zusätzliche Stickstoffquelle bedingt, von stark ansteigenden Ammoniumkonzentrationen geprägt.

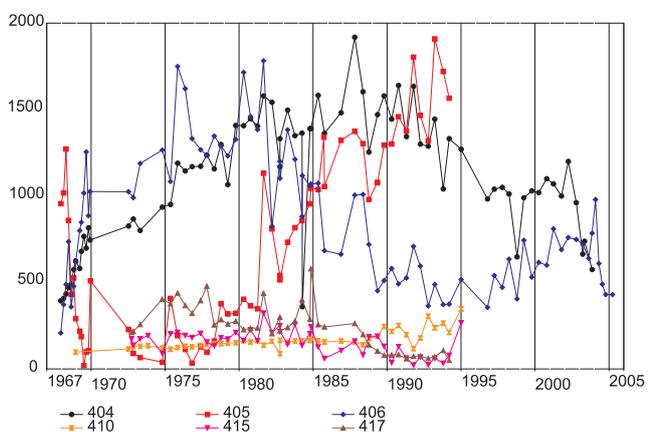
4.4.5.2 Verteilung und Entwicklung von Sulfat

Die Sulfatkonzentrationen entwickeln sich an den deponienahen Messstellen sehr differenziert (Abb. 72). Obwohl in Mst 404 kaum Nitrat nachgewiesen wurde, die E_H -Werte ab Ende der 80er Jahre unter -100 mV fallen und die Südhalde die ältesten Ablagerungen enthält, bleiben die Sulfatkonzentrationen über lange Zeit stabil auf etwa 1400 mg l^{-1} . Auch die Werte des COD stagnieren vor 1995 hier bei etwa 2000 mg l^{-1} . In Mst 405 folgt ein Sulfatanstieg mit geringer Verzögerung auf die steigenden Nitratwerte. In Mst 406 fällt die Sulfatkonzentration seit Beginn der 80er Jahre bis 1995 auf $< 500 \text{ mg l}^{-1}$. Es wurden dort im Jahr 1990 trotz niedrigem Redoxpotential von -100 mV hohe Nitratwerte um 2000 mg l^{-1} gemessen, die gegenüber hohen Ammoniumwerten um 1700 mg l^{-1} und auf $> 3000 \text{ mg l}^{-1}$ ansteigenden COD-Werten offensichtlich keine ausreichende OXC darstellen (vgl. Anhang G2). Bei pe-Werten < -2 kann Sulfat als Elektronenakzeptor aktiviert werden (vgl. Abschnitt 2.2.2.3, Tab 6). Wird der Anstieg von Sulfat in Mst 405 und Mst 407 als Referenz für die Immission der Deponie herangezogen, ist der Abfall von Sulfat bei Mst 406 auf

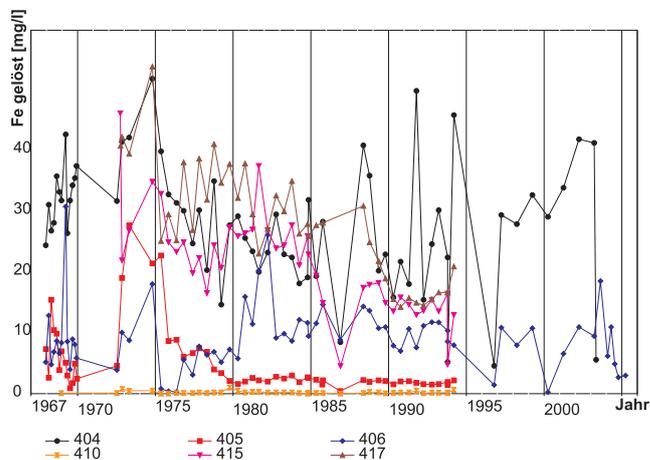
Zehrung der OXC seit Ende der 80er Jahre zurückzuführen. Besonders stabile und tiefe E_H -Werte, begleitet von langjährig geringer OXC, lassen auf dem Pfad Mst 415-417-412 im westlichen Abstrom die Sulfatwerte im abstromigen Grundwasserkörper auf $< 200 \text{ mg l}^{-1}$ absinken.

4.4.5.3 Verteilung und Entwicklung von Eisen

An den Mst 404, 415 und 417 wurden im Laufe des Monitorings gelöste Eisenkonzentrationen zwischen 20 mg l^{-1} und 50 mg l^{-1} gemessen (Abb. 73). Die Gehalte gelösten Eisens nehmen im westlichen Abstrom zur Zeit des auf $< -100 \text{ mV}$ sinkenden E_H -Wertes Ende der 80er Jahre weiter ab. Diese Korrelation indiziert eine Aufzehrung der Pufferkapazität durch Eisenreduktion. In den am nordwestlichen und nördlichen Deponierand befindlichen Mst 406, 407 und 405 lagen die Konzentrationen von Eisen dagegen durchschnittlich zwischen 2 mg l^{-1} und 15 mg l^{-1} . Obwohl das Redoxpotential auch bei Mst 406 und Mst 407 um 1985 unter -100 mV fiel, erhöhten sich die Eisenkonzentrationen dort nicht. Hohe Nitratkonzentrationen in Analysen von diesen Messstellen lassen aufgrund der beschriebenen Durchmischung von Redox-Mikrokosmen und der vertikalen Milieustruktur bei der Monitoring-Probennahme nicht auf die Verfügbarkeit dieser Konzentration im unteren Drittel des GWL schließen. Die hohen Sulfatgehalte puffern jedoch theoretisch eine Reduktion von Eisen-



▲ **Abb. 72:** Sulfatkonzentration [mg l^{-1}] am Deponierand verschiedener Abstrombereiche



▲ **Abb. 73:** Eisenkonzentration (gesamt) [mg l^{-1}] am Deponierand verschiedener Abstrombereiche

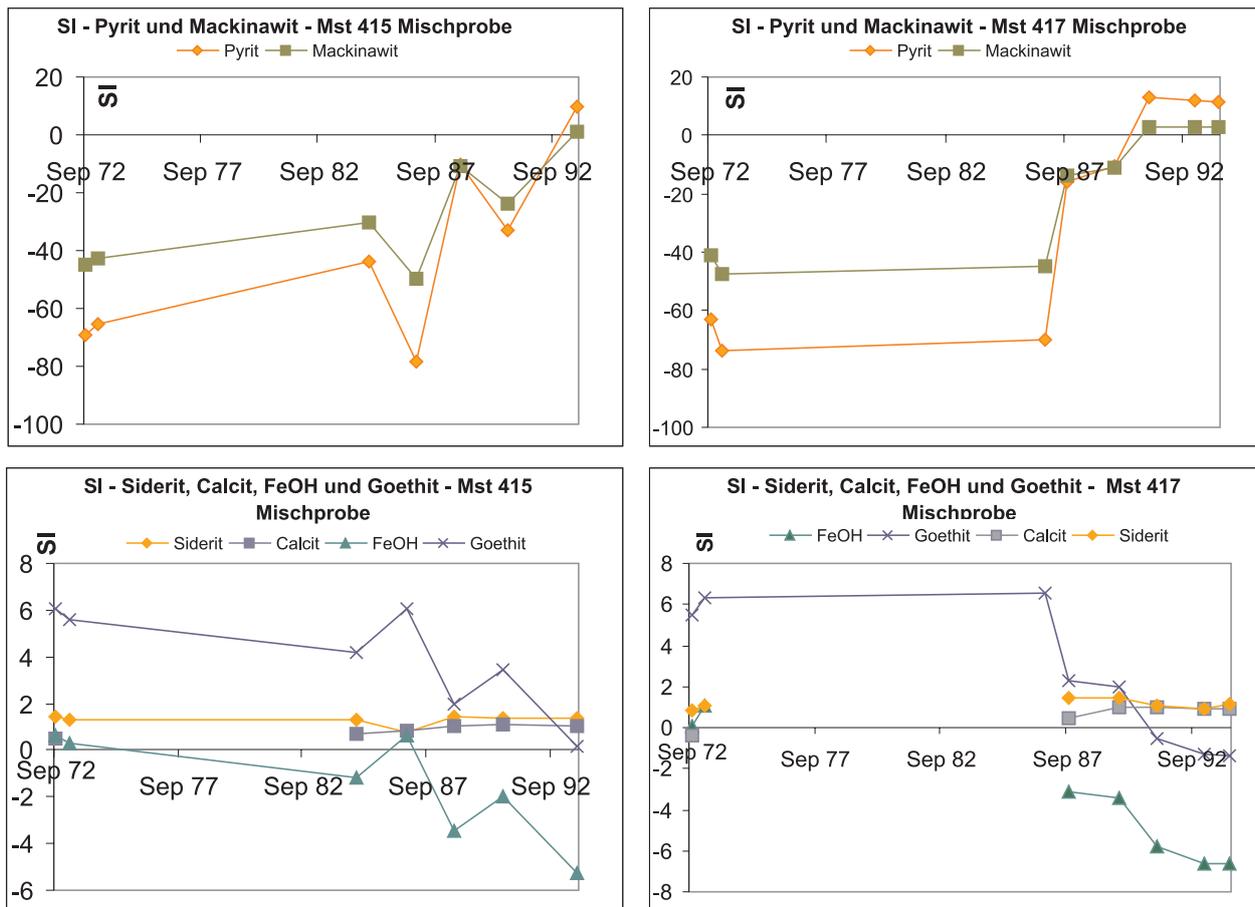
hydroxiden in einem Bereich von etwa $E_H -0,2$ V ab. Die pH-Pufferung durch die hohen Gehalte an Alkalinität verhindert u.a. ein Absinken des pH-Wertes in den Bereich, wo thermodynamisch die Reduktion von amorphem $Fe(OH)_3$ der Reduktion von SO_4^{2-} vorgezogen wird. Im neutralen pH-Bereich um 7 erfolgt unter natürlichen Bedingungen die Reduktion von Goethit ($FeOOH$) vor der von Sulfat und Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$). Goethit ist selbst bei ausreichender Verfügbarkeit nur bedingt reaktiv im Zusammenhang mit Redoxprozessen der Transformation organischer Substanzen. Danach würde anhaltende Sulfatreduktion eine Reduktion von sedimentgebundenem Eisenhydroxid puffern.

4.4.5.4 Bedeutung des Eisen- und Sulfatrückgangs im westlichen Abstrom

Auf dem südwestlichen (Mst 404) und westlichen Abstrom (Mst 415) unterscheiden sich vor allem die Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen. Auf beiden Pfaden wurden geringe Redoxpotentiale und Nitratwerte sowie erhöhte Eisenkonzentrationen gemessen. An Mst 404 wurden bereits 10 Jahre früher als bei Mst 415 COD-Werte von etwa 2500 mg l^{-1} analysiert. Trotzdem tritt an Mst 404 Sulfat bis 1995 in bis auf Werte von 2000 mg l^{-1} steigenden Konzentrationen auf. Auf dem westlichen Abstrompfad Mst 415-417-412 sind die Eisen- und Sulfatkonzentrationen in Mst 417, etwa 80 m vom Deponierand, höher als in Mst 415, beide nähern sich bis vor 1995 jedoch an. Aus dem Monitoring liegen nur Grundwasseranalysen und keine Sedimentanalysen vor. Daher wurden Stoffumsätze aus gemessenen Milieuparametern und Konzentrationsverteilungen im Grundwasser abgeleitet. Da von den vorliegenden Parametern nur Eisen und Sulfat diese umgekehrte Konzentrationsentwicklung aufweisen (Abb. 72, 73), wurde untersucht, welche möglichen Quellen für diese Ionen in Frage kommen. Eine verzögerte Konzentrationsabminderung in Mst 417 aufgrund sinkender Immissionskonzentration wird als alleinige Begründung ausgeschlossen, weil die mittleren Fließzeiten von Mst 415 nach Mst 417 mit etwa 1,5 a dafür zu kurz sind. Eine Lösung von

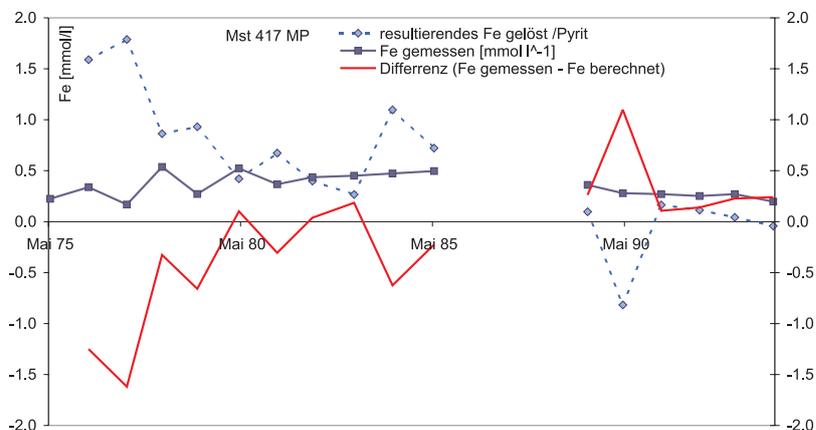
Eisensulfiden, welche ursprünglich oder durch deponiebürtige Emissionen sedimentgebunden vorliegen, würde Quelle für beide Ionen sein können. Eisen-Reduktion aus Eisenhydroxiden oder Oxiden kann eine Quelle für gelöstes Eisen sein. Sulfat allein wiederum kann in früheren Immissionsphasen bei niedrigen pH-Werten und höheren E_H -Werten sorbiert worden sein und nun desorbieren. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mit dem Programm PHREEQC (Apello & Parkhurst 1999) wurden durchgeführt, um die Plausibilität der vorangegangenen Hypothesen zu überprüfen. Bei den Gleichgewichtsberechnungen werden insbesondere die Milieuparameter und sensitive Speziesverteilungen der Mischproben-Zusammensetzung des Monitorings korrigiert. Die theoretischen Stabilitätsfelder, in denen die Proben mit ihren Konzentrationen liegen, stimmten im hochbelasteten Abstrombereich nicht mit den gemessenen Milieubedingungen überein. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Wässer deponienah im stark belasteten Horizont des Grundwasserleiters ohnehin nicht im Gleichgewicht vorliegen. Sättigungsindizes (SI) für verschiedene assoziierte Phasen und Spezies wurden mit Analysedaten der Mischproben aus dem Monitoring sowie mit einer tiefenorientiert gewonnenen Probe aus Mst 417 berechnet.

In Abb. 74 sind für Mst 415 und Mst 417 mit den Grundwasseranalysen aus dem Monitoring die SI für Pyrit (FeS_2), Mackinawit (FeS), Siderit ($FeCO_3$), Calcit ($CaCO_3$), Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$) und Goethit ($FeOOH$) dargestellt. In beiden Messstellen sind bis Anfang der 90er Jahre Pyrit und Mackinawit untersättigt. Nach diesen Berechnungen wäre eine Lösung dieser Minerale als Quelle für Sulfat und Eisen speziell im Zeitraum bis Anfang der 90er Jahre möglich. Sulfat würde nach der Lösung als Elektronenakzeptor umgesetzt werden und Eisen würde nach den berechneten SI z.B. als Siderit ausgefällt oder aber in Komplexen sorbiert werden können. Eine Gegenüberstellung von potentiell aus Pyrit gelöstem Eisen zu gemessenen Eisenkonzentrationen zeigt Abb. 75. Die Netto-Zunahme von Sulfat zwischen Mst 415 und Mst 417 wurde dafür als Pyritlösung angenommen; welche wiederum eine stöchiometrisch bestimmte Konzentration von Eisen freisetzen würde. Die



▲ **Abb. 74:** Sättigungsindizes berechnet aus Monitoringdaten für Mst 415 und Mst 417

► **Abb. 75:** Potentiell pyritbür-tige und gemessene Eisenkonzentrationen in Mst 417



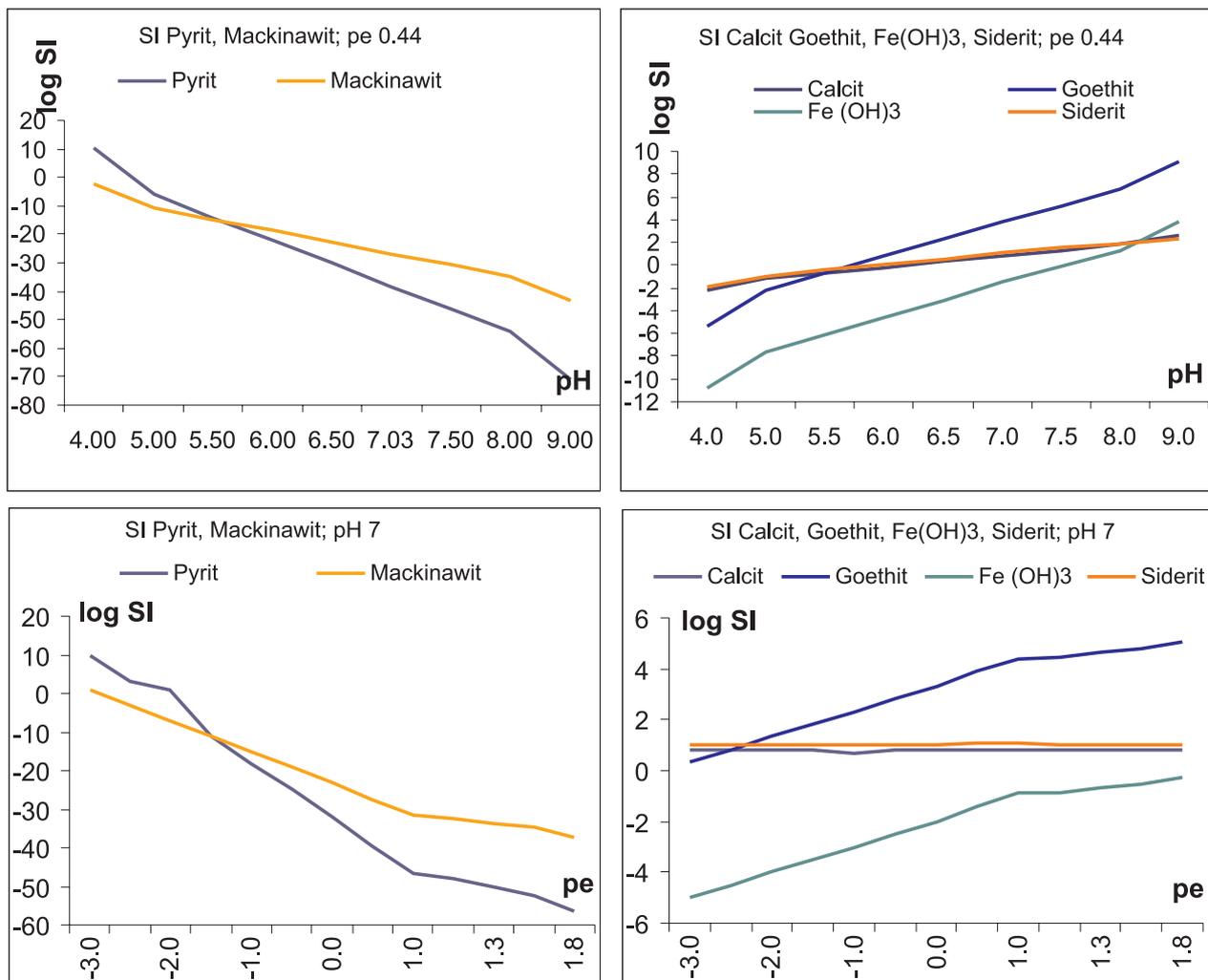
Differenz zwischen abgeschätzten und gemessenen Konzentrationen ist bis in die 90er Jahre positiv. Eine stärkere Umsetzung des Sulfats erzeugt in diesem Berechnungsschema zu niedrig abgeschätzte Eisenkonzentrationen.

Ergebnisse der Wasseranalyse von der tiefenorientierten Probennahme am 20.04.2005 in Mst 417 in 5,5 m uGOK zeigt Tab. 15. In PHREEQC-Berechnungen wurden mit der dargestellten chemischen Zusammensetzung der tiefenorientierten Probe als sensi-

tive Parameter pH- und E_H -Wert variiert. Es zeigt sich, dass unter den realen pH-Bedingungen ($> \text{pH } 6$) und einem neutralen E_H -Wert am Standort Eisensulfide stets unterschätzt sind. Eisenhydroxid ist im Gegensatz zu Calcit, Goethit und Siderit ebenfalls unterschätzt. Die Variation des E_H -wertes bei konstantem pH-Wert 7 weist auf eine mögliche Lösung von Eisensulfiden oberhalb des p_e von $-1,75$ hin (Abb. 76). Die Redoxwerte der Mischproben von Mst 415 und Mst 417 liegen im Monitoring ab Ende der 80er Jahre jedoch

Tab. 15: Mst 417 tiefenorientiert bei 5,5 m uGOK

	pH	E_H [mV]	pe	Dichte	Temp [°C]	O(0)
	7.03	25	0.44	1	9.9	0.5
Kationen	Ca	Mg	Na	K	Fe	N(-3)
[mg/l]	325.9	70.3	862.0	175.0	6.5	102.0
Anionen	HCO_3	Cl	SO_4	Br		
[mg/l]	2135.6	1127.7	79.2	5.9		



▲ **Abb. 76:** Sättigungsindizes der SPR-Grundwasserprobe (Mst 417; 5,5 m uGOK) bei pH- und E_H -Variation

unter diesem Wert (vgl. Abb. 65). Die Eingrenzung durch theoretisch plausible, höhere Redoxbereiche, als real gemessen wurden, stellt die Lösung von Pyrit als Quelle für höhere Sulfatwerte in Mst 417 als in Mst 415 in Frage. Eine aussagekräftigere Untersuchung dieser Gradientenumkehr der Eisen- und Sulfatkonzentrationen wäre jedoch nur mit Analysen von Sedimentproben möglich.

4.4.6 Verbreitung und Transformation organischer Substanzen

4.4.6.1 Chemischer Sauerstoffbedarf

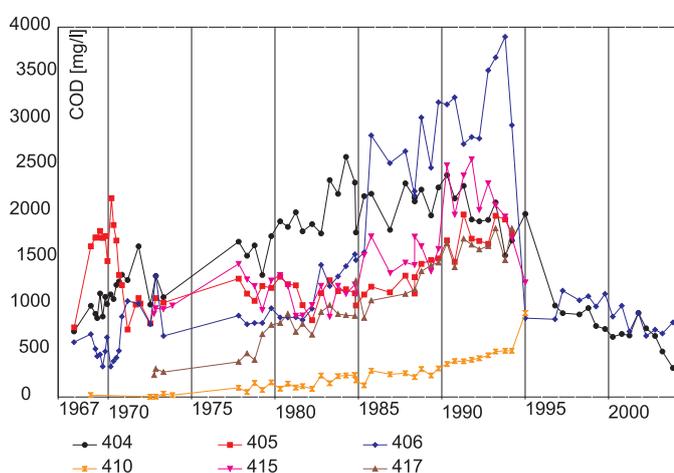
Aus dem Monitoring liegen langjährige Analysedaten für COD (mit $KMnO_4$ von 1967 bis 1977 und danach mit K_2CrO_7 bis 1995) und AOX (1984 bis 1995) vor (vgl. Abschnitt 3.2). Andere organische Substanzen wurden entweder nur in den ersten Jahren nach

Deponieschließung oder einmalig Mitte der 80er Jahre analysiert. Die Konzentrationsentwicklung des DOC wurde für die Pfade Mst 415-417 und Mst 405-410-M1 bereits in Abschnitt 4.3.2 anhand der BTSA beschrieben. Die Hintergrundkonzentration für COD aus der oberstromigen Mst liegt bei 10-20 mg l⁻¹. Die Analyseergebnisse für COD liegen um 1995 bei etwa 2000 mg l⁻¹, bei Mst 406 bis 4000 mg l⁻¹ (Abb. 77). Bis auf Mst 404 verzeichnen alle Messstellen direkt am Deponierand bis dahin noch einen ansteigenden Trend des COD. Die hohe Belastung mit organischen Substanzen führte auf allen Abstrombereichen zu starker Beanspruchung der OXC im Grundwasserkörper. Besonders im südwestlichen und im westlichen

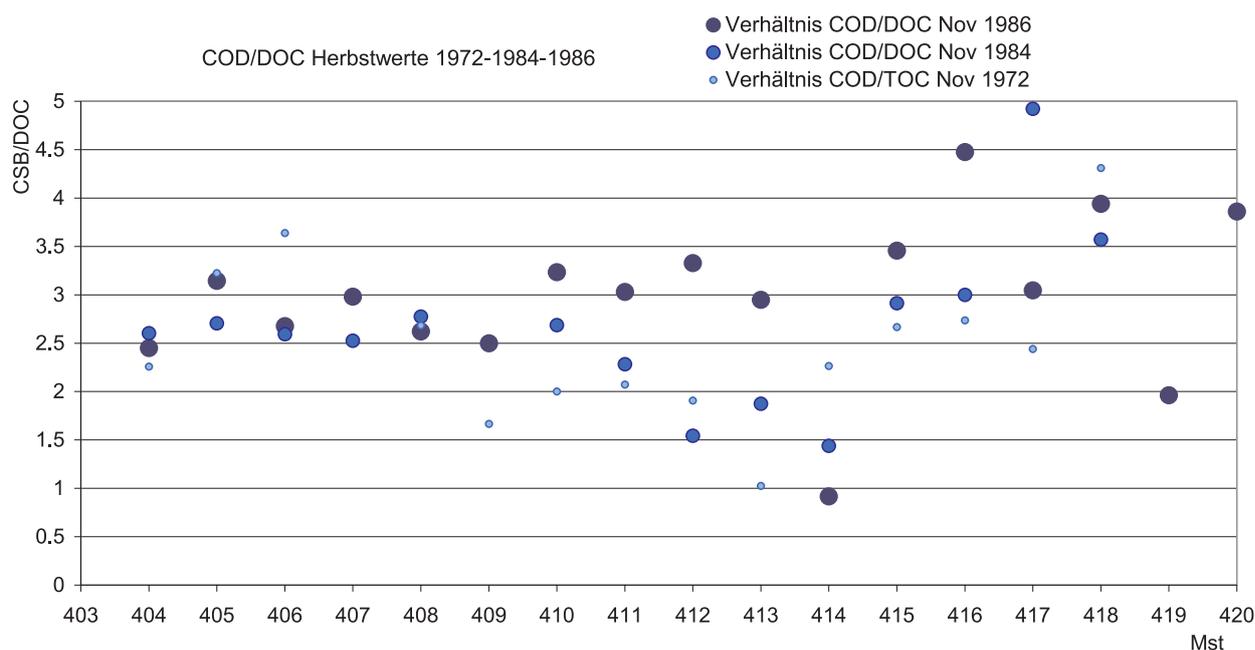
Abstrombereich fördern eine geringe OXC und niedrige Redoxpotentiale die Ausweitung der Transportlänge des DOC.

Die Zone effektiver Abbauvorgänge verlagerte sich weiter in Richtung Abstrom, wo erst durch die Durchmischung mit Wässern in eher aeroben Milieubedingungen wieder eine größere OXC zum Abbau beitragen kann. Auf dem westlichen Abstrom sind deshalb bei Mst 417 vor 1995 die gleichen relativen DOC-Werte gemessen worden wie an Mst 415 (vgl. Abschnitt 4.3.2, Abb. 60). Auf dem nördlichen Abstrom lieferten die beschriebenen günstigeren Verhältnisse zwischen OXC und RDC die Voraussetzung für einen aktiven deponienahen Abbau bis Anfang der 90er Jahre (Abschnitt 4.3.2, Abb. 58 und 59). Neben den unterschiedlichen Anteilen und Zusammensetzungen organischer Abfallstoffe sowie der Alterung der verschiedenen Halden bedingt die begleitende Immission von potentiellen Elektronenakzeptoren die Ausbreitung der COD-Substanzen im Abstrom (vgl. Abschnitt 4.4.4).

Der COD als Summenparameter gibt noch keinen Aufschluss über die Zusammensetzung der Stoffe, die nach dieser Analysemethode oxidiert werden. Die Anteile der einzelnen Komponenten, wie Huminstoffe (Huminsäuren, Fulvinsäuren), Alkohole, leichtflüchtige Fettsäuren, Milchsäure u.a. können bei



▲ **Abb. 77:** COD, verschiedene Abstrombereiche

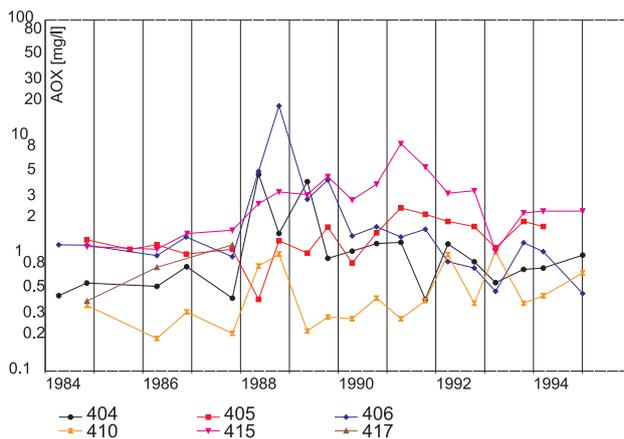


▲ **Abb. 78:** Verhältnisse COD/DOC resp. COD/TOC, verschiedene Abstrombereiche

gleichem COD verschieden verteilt sein. Während der DOC bzw. TOC streng nur die Konzentration des enthaltenen organischen Kohlenstoffs angibt, ist der COD dennoch bedingt sensibel gegenüber den Bindungsformen der einzelnen Kohlenstoffverbindungen mit unterschiedlichen Anteilen von Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Mit der Bestimmung des Verhältnisses zwischen COD und DOC (TOC) wurde der Frage nachgegangen, in welchen Bindungsformen oder aus welchen Substanzen der DOC vorliegt. Wie aus Abb. 78 hervorgeht, steigt der Ratio COD/DOC über die Jahre 1972-1984-1986 für fast alle Messstellen an. Eine größere zeitliche Auflösung des DOC/TOC liegt außer in den Jahren 1970 bis 1972, dort mit saisonaler Auflösung, nicht vor. Unter der Voraussetzung, dass sich der COD unabhängig vom Deponiealter vor allem aus dem DOC generiert, nimmt demnach im Beobachtungszeitraum der chemische Sauerstoffbedarf zur Oxidation von zumindest einem maßgeblichen Anteil des organischen Kohlenstoffes im generellen Trend zu. Ähnlich dem Ratio BOD/COD, der mit zunehmenden Deponiealter abnimmt, beschreibt der Ratio COD/DOC bei dieser langfristig aktiven Quelle der Deponie qualitativ die Entwicklung der Zusammensetzung des COD. Anteile des COD, die nicht organischen Kohlenstoff präsentieren, werden bei erhöhten SRR ebenfalls zunehmen.

4.4.6.2 Organische Einzelverbindungen

Als zweiter Summenparameter für organische Substanzen mit langjährigen Messreihen liegt AOX vor (1984 bis 1995, vgl. Abschnitt 3.2). Einzelne Komponenten des AOX (Chlor-, Brom- und Jodverbindungen) sowie halogenfreie organische Substanzen wurden in einem Screening nach typischen Listenparametern für Altablagerungen in den Jahren 1984 und 1986 untersucht. Dabei bildete die Summe der Konzentrationen der analysierten Einzelstoffe, die zum AOX beitragen, nur einen sehr geringen Anteil des analysierten AOX-Summenwertes. Die Hintergrundkonzentration für AOX aus Mst 429 liegt bei 0,02 mg l⁻¹. Die höchsten AOX-Konzentrationen wurden in Mst 415 und Mst 406 mit über 10 mg l⁻¹



▲ **Abb. 79:** AOX, verschiedene Abstrombereiche

gemessen (Abb. 79). An anderen Abstrombereichen betrug die AOX-Konzentration am Deponierand zwischen 0,5 und 5 mg l⁻¹. Deponiefernere werden in den Mst M1, 409, 420, 411 seit 1987 noch AOX-Konzentrationen von 0,1 bis 0,37 mg l⁻¹ analysiert. Verglichen mit den Werten vom Deponierand zeigt sich, dass vorliegende AOX als Gruppe relativ mobil und persistent sind. BTSA-Berechnungen ergaben mit Analysen zwischen 1988 und 1994 für den nördlichen und westlichen Abstrom dispersions- und verdünnungsbeeinträchtigte Abminderungsfaktoren von 0,23 bis 0,8 bei Mst 415-417 und bei Mst 405-410 bis 0,9.

Die Konzentrationen von cis-1,2-Dichlorethen, Tetra-, Tri- und Dichlorethen, Vinylchlorid, BTX, Dichlormethan u.a. liegen generell bereits deponienah maximal im zweistelligen µg-Bereich. Am Deponierand wurden 1986/87 bei Mst 404 und Mst 406 maximale Konzentrationen an Benzol von 20 µg l⁻¹ bzw. 6 µg l⁻¹ festgestellt. Weiterhin wurde 1,2-Dichlorbenzol in Mst 405 mit 27 µg l⁻¹ und BTX in Mst 406 mit 30 µg l⁻¹ im Jahr 2000 beobachtet. Im entfernten Abstrom aller drei Halden (> 100 m) liegen die Konzentrationen dieser letztgenannten organischen Substanzen bis auf Trichlorethen und BTX unterhalb 1 µg l⁻¹ bzw. unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze bei den Monitoring-Analysen.

4.5 Retardation durch Ionenaustausch und Komplexierung

4.5.1 Retardation von Kationen und Schwermetallen

4.5.1.1 Kationen

Die Konzentrationsganglinien von Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ wurden stellvertretend für sorbierte Kationen am Standort untersucht (Abb. 80). Bereits im Abschnitt 4.3.2 wurde mit BTSA der Transport von Ca^{2+} und K^+ dem von Chlorid gegenüber gestellt. Die Frage nach dem Status der Ausbreitung und dem Einfluss reaktiver Parameter wurde an dieser Stelle ebenfalls diskutiert. Mit dem Sickerwasser wird aus der Deponie ein breites Spektrum an Kationen und Schwermetallen ausgetragen. Besonders auffällig ist die Entwicklung von Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ im nördlichen und nordwestlichen Abstrom. Dort beginnt etwa 1978 ein drastischer Anstieg von NH_4^+ , der wahrscheinlich auf Ablagerung von Rückständen und Schutt von einem Brand im Düngemittellager im Frankfurter Hafen zurückzuführen ist (Golwer 1995). Um 1970 war über etwa 5 Jahre schon einmal ein kürzerer Konzentrationsanstieg von NH_4^+ in Mst 405 zu verzeichnen, damals ohne eine erkennbare Reaktion in Mst 410. Ob ein genereller Anstieg von NH_4^+ , wie er ab der instabilen Methanphase bei Hausmülldeponien beobachtet wird (Kjeldsen, et al. 2002), dieses Verhalten beeinflusst, ist nicht bekannt. Die Bilanzierung der Redoxkapazitäten (vgl. Abschnitt 4.4.4) deutet darauf hin, dass der RDC aus NH_4^+ bei Mst 405 schon vor diesem Anstieg um 1978 kein adäquates Oxidationspotential gegenüberstand. Die zeitgleich ansteigenden Nitratgehalte werden mit Nitrifikation und Durchmischungsphänomenen im weiteren Abstrom und bei der Probennahme erklärt. Parallel ansteigende COD-Gehalte (nicht dargestellt, vgl. Abschnitt 4.4.4) begleiten diesen Trend von NH_4^+ .

Die um die jeweilige Hintergrundkonzentration bereinigten Abminderungsfaktoren Ak sind ebenfalls in Abb. 80 dargestellt. Sie bezeichnen das Verhältnis der entfernten zur deponienäheren Konzentration, hier

in [meq l^{-1}], bei einem Zeitversatz der Fließzeit zwischen Mst 405 und 410 von etwa 7 Jahren. Der Wert Ak mit Glg. 25 enthält somit undifferenziert sämtliche stoffspezifischen Einflussgrößen des Stofftransportes (vgl. Chlorid-Verdünnungsfaktor nach Lyngkilde & Christensen (1992), Glg. 26).

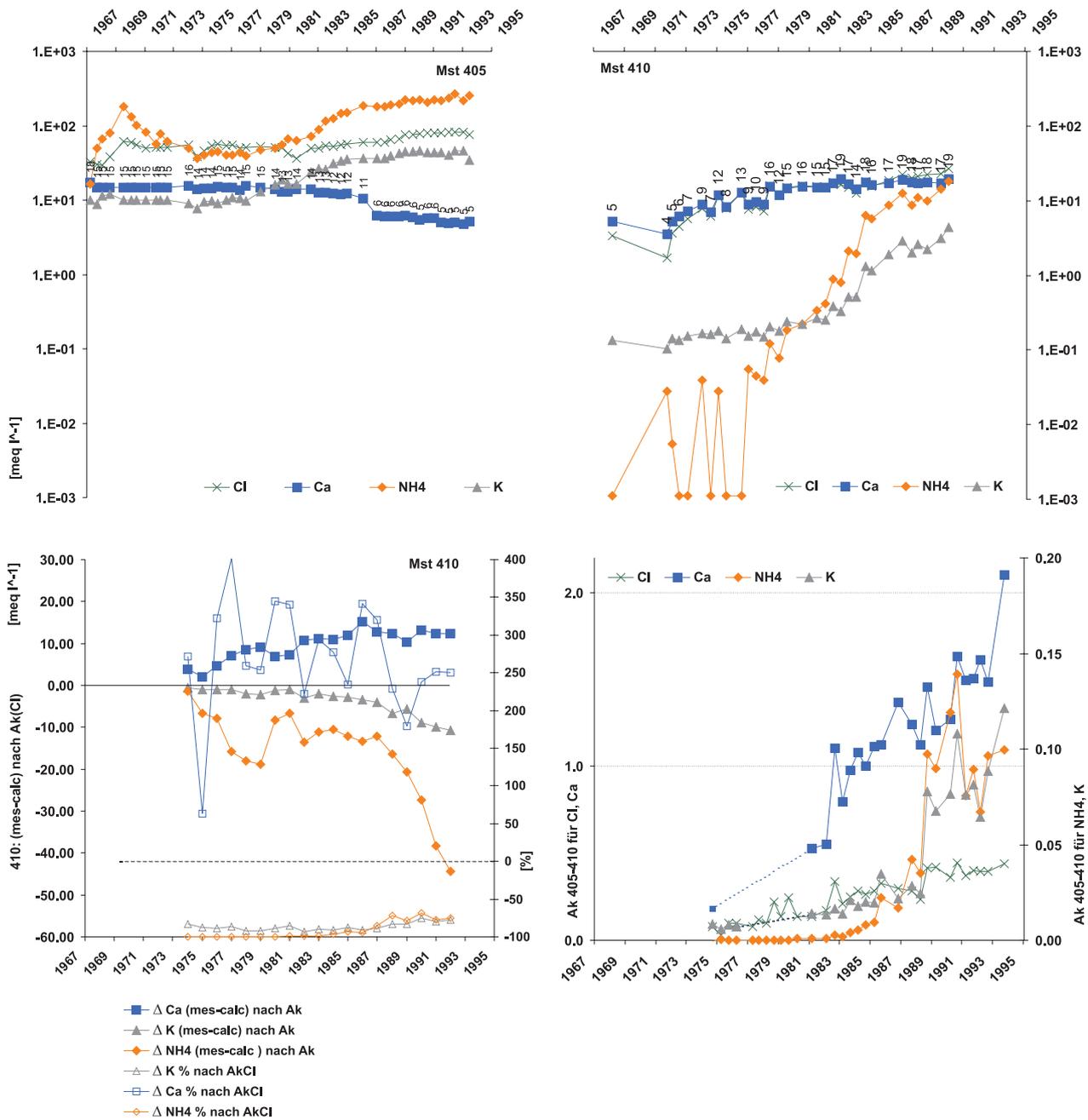
$$Ak = (C_{A(t-7a)} - C_b) / (C_{Bt} - C_b) \quad \text{Glg. 25}$$

C_{Bt} = Konzentration am Ort der Bewertung zum Zeitpunkt t

$C_{A(t-7a)}$ = Konzentration am Deponierand mit Zeitversatz

C_b = Hintergrundkonzentration, stoffspezifisch

Der Anstieg des Abminderungskoeffizienten von NH_4^+ beginnt etwa 1978. Die Vergrößerung der Transportlänge von NH_4^+ wird dabei offenbar teilweise von desorbiertem Ca^{2+} gepuffert. Der Ak von Ca^{2+} lag noch Ende der 70er Jahre auf dem Niveau von Chlorid und übersteigt um 1986 den Wert von 1. Die Gehalte an Hydrogencarbonat lagen von Mitte der 70er bis Ende der 80er Jahre auf einem relativ stabilen Niveau und der pH-Wert steigt von 6 auf 6,5 bei Mst 410. Bei Mst 405 liegt er langfristig zwischen 7 und 7,5. Eine Lösung von bereits in einer früheren Phase gefällten Calciumcarbonaten wird als Ursache für den Anstieg von Ca^{2+} demnach nicht in Frage kommen. Aus der Differenz zwischen den zeitversetzten Ca^{2+} -Konzentrationen an Mst 405 und Mst 410 ergibt sich in den Jahren 1985 bis 1992 bei Mst 410 eine als desorbierter Anteil detektierte Konzentration von etwa 4-5 meq l^{-1} Ca^{2+} . Mit dem massiven Anstieg der NH_4^+ -Konzentrationen stellt sich eine starke Konkurrenz zur Sorption anderer Kationen ein. Die Ca^{2+} -Konzentrationen bei Mst 410, die vorher einen gleichmäßig steigenden Trend aufwiesen und unter denen bei Mst 405 lagen, steigen ab Beginn der 80er Jahre über den Wert bei Mst 405 und korrelierend zu NH_4^+ an. Eine Desorption von Ca^{2+} auf dem Weg von Mst 405 zu Mst 410 wird als maßgebliche Ursache für dieses Verhalten angesehen. Ebenfalls vom steigenden Sorptionsdruck durch NH_4^+ beeinflusst, erreicht K^+ höhere Ak und mithin geringere Sorptionsraten. Da K^+ bereits bei Mst 405 eine zwischen 1977 und 1985 kurzfristig



▲ **Abb. 80:** Durchbruchverhalten von Kationen und Chlorid bei Mst 405 (oben li.) und Mst 410 (oben re.), Calcium zusätzlich mit Angabe des Konzentrationswertes, Abweichung der Messwerte von mit $Ak_{(Cl)}$ berechneten Konzentrationen von Ca^{2+} , K^+ und NH_4^+ in Mst 410 (unten li.), Abminderungskoeffizienten Ak (unten re.)

stark steigende Konzentration verzeichnet, befindet sich der K^+ -Durchgang bei Mst 410 noch nicht in einer stationären Phase (vgl. BTSA, Abschnitt 4.3.2) und der Einfluss der steigenden Konzentrationen am Deponierand überlagert sich mit der Konkurrenz durch NH_4^+ .

Die Ergebnisse dieser steigenden Konzentrationen von Kationen sind die Desorption von Ca^{2+} , die geringeren Sorptionsraten von K^+ und die dem gegenüber

stehende Sorption von NH_4^+ . Die Differenz zwischen den bei Mst 410 gemessenen und den mit dem Ak von Cl^- berechneten theoretischen Konzentrationen von Ca^{2+} (Abb. 80 unten links) zeigt eine desorbierte Konzentration von etwa 10 meq l⁻¹ Ca^{2+} in den 80er Jahren. Etwa auf dem gleichen Niveau liegen die nach Korrektur der Abminderung bei konservativem Transport (Ak_{Cl^-}) fehlenden Konzentrationen von meq l⁻¹ NH_4^+ . Gegen Ende der 80er übersteigt

die Differenz zwischen berechneter und gemessener NH_4^+ -Konzentration ($> 40 \text{ meq l}^{-1}$) die desorbierte Ca^{2+} -Konzentration. Zu diesem Zeitpunkt erreicht das Niveau der sorbierten Konzentration von K^+ ebenfalls 10 meq l^{-1} ; wobei prozentual der sorbierte Anteil sinkt (vgl. Abb. 80 unten links Graph „ $\Delta \text{K} \% \text{ nach AkCl}$ “ und „ $\Delta \text{K} (\text{mes-calc}) \text{ nach Ak}$ “).

Wie groß der nitrifizierte Anteil des bei Mst 405 fehlenden NH_4^+ ist, kann nicht genau gesagt werden, da eine Berechnung aus Nitrat nur ein ebenfalls der Transformation unterliegendes Ion berücksichtigen würde. Eine solche Abschätzung stellt jedoch, ohne Korrektur der vertikalen Durchmischung bei der Beprobung einer vollverfilterten Messstelle, einen Mindestwert für den NH_4^+ -Verlust durch anaerobe NH_4^+ -Oxidation und Nitrifikation dar. Parallel zum Anstieg von NH_4^+ in den 80er Jahren erhöhten sich auch die Nitratkonzentrationen. Die zum größten Teil aus Nitrat bestehende OXC erreichte bei Mst 405 mit etwa $0,8 \text{ e} \cdot \text{eq l}^{-1}$ knapp die Hälfte des Etats der aus NH_4^+ bestehenden RDC von etwa $1,7 \text{ e} \cdot \text{eq l}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 4.4.4 und Anhang G 2). Bei Mst 410 stieg die RDC (NH_4^+) zwischen 1985 und 1995 auf $0,3 \text{ e} \cdot \text{eq l}^{-1}$ und die OXC (überwiegend Nitrat) auf $0,14 \text{ e} \cdot \text{eq l}^{-1}$.

Für die Strompfade im westlichen und südwestlichen Abstrom der Deponie wurde die Retardation von Kationen am Beispiel von K^+ und Ca^{2+} im Abschnitt 4.3 mit BTSA untersucht. Die recht konstanten Konzentrationen von Ca^{2+} auf dem Pfad Mst 415-417 von um 500 mg l^{-1} , auf Mst 406-407 von um 300 mg l^{-1} und auf Mst 405-410 von $250\text{-}300 \text{ mg l}^{-1}$ sowie die Ergebnisse der hydrochemischen Gleichgewichtsberechnung mit PHREEQC für Mst 415-417 (vgl. Abschnitt 4.4.5.4) lassen auf eine Fällung von Calciumcarbonat schließen. Da Calciumcarbonat in fester Phase bei einer Erhöhung des pH-Wertes stabil bleibt und eher unsensibel auf die vorliegende Absenkung des Redoxpotentials reagiert, können die positiven Differenzen zwischen den gemessenen Konzentrationen und den mit einem konservativen Ak von Chlorid berechneten von Ca^{2+} (Abb. 80 unten links) auf Desorption zurückgeführt werden. Auf dem Pfad Mst 406-407 stiegen die NH_4^+ -Konzentrationen Anfang der 80er Jahre von 850 mg l^{-1} auf ein Niveau über 2500 mg l^{-1} . Auch in diesem Abstrombereich wurden deponiefernere

(Mst 407) höhere Ca^{2+} -Konzentrationen erreicht, als am Deponierand (Mst 406). Der Ratio r^C nach BTSA erreichte für K^+ in dieser Zeit einen Wert knapp unter 1 (vgl. Abschnitt 4.3.2).

Die Berechnung von Selektivitätskonstanten hätte die Verfügbarkeit von Sedimentproben zur Voraussetzung. Analysen der Art und Belegung der Austauscherplätze des Sedimentes liegen jedoch aus dem Monitoring nicht vor. Zudem ist nicht bekannt, auf welcher Länge des Abschnittes zwischen Mst 405 und Mst 410 jeweils welche Ionenkonzentrationen in Konkurrenz stehen.

Die Berechnung von Kationenverteilungen mit abgeschätzten Selektivitätskoeffizienten würde Verteilungen in einem Sorptionsgleichgewicht ergeben. Vergleichbare Retardationskoeffizienten setzen ebenfalls stationäre Bedingungen bei der Analyse der Konzentrations-Graphen bzw. ein gesättigtes Gleichgewicht voraus. Bereits aus der BTSA ist jedoch bekannt, dass sich die Gleichgewichte auf den Abschnitten der Strompfade erst über sehr lange Zeiträume einstellen und von den Interaktionen der Aktivitäten mehrerer Ionen abhängig sind.

4.5.1.2 Schwermetalle

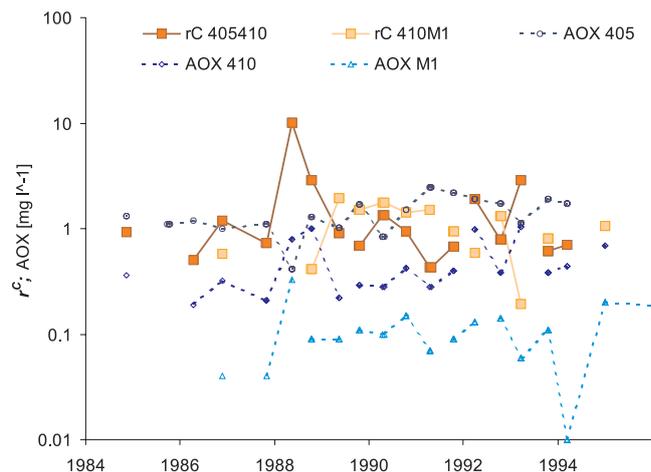
Die Konzentrationen der Schwermetalle sind schon im nahen Abstrom stark reduziert, da sie nach ihrer Lösung offensichtlich im Deponiekörper, auf dem Sickerwasserpfad und im Grundwasserleiter unterhalb der Deponie festgelegt wurden (Achten & Altenbockum 2003, Bourg 1988). Dabei spielen vor allem die Komplexierung an Oberflächen von Eisen- und Manganhydroxiden und -oxiden sowie an immobilen organischen Verbindungen, wie Sedimentüberzügen durch mikrobielle Tätigkeit, die entscheidende Rolle. Die wirksame Retention der meisten Schwermetalle kann nach der vorliegenden Konzentrationsverteilung nicht durch Komplexierung an gelöst transportierte organische Verbindungen (funktionelle Gruppen des DOC) oder Kolloide als Formen der Remobilisierung kompensiert werden.

Noch bis Anfang der 70er Jahre erreichten Schwermetalle, insbesondere Zink, Blei und teilweise

Nickel, begleitet vom auslaufenden pH-Exzess (vgl. Abschnitt 4.4.1) im Abstrom höhere gelöste Gehalte (Mst 415: $>3 \text{ mg l}^{-1} \text{ Zn}$; Mst 417: $0,69 \text{ mg l}^{-1} \text{ Zn}$). Anfang der 90er Jahre wurde im neutralen pH-Bereich im nahen Abstrom jedoch Kupfer und Nickel als relativ mobil angetroffen (Mst 405 $0,25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}$; Mst 410 $0,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}$). Neben der Veränderung der Massenanteile gelöster Schwermetalle am Deponierand verschob sich über die Jahrzehnte diese Komposition auch auf dem Fließpfad. Kupfer, Chrom und Nickel sind mit deutlichem Abstand vor Zink und Blei die mobileren Elemente im pH-neutralen Milieu. Die Tongehalte im Haupt-Transporthorizont des weiteren Abstroms sind nach den vorliegenden lithologischen Ansprachen der Bohrprofile als sehr gering bis nicht vorhanden einzuschätzen. Demnach müssen bei der Sorption der Schwermetalle Prozesse auf dem Sickerwasserpfad im Deponiekörper und die Festlegung an organischen Substanzen im Grundwasserleiter dominieren. Nach Glg. 6 (vgl. Abschnitt 2.2.1) geht der Massenanteil an organischer Substanz mit den fünffachen des Massenanteils der Tonfraktion in die Abschätzung der CEC ein (Appelo & Postma 1996). Die Schlammanalysen vom Boden des Haldenweihers zeigen denn auch deutlich erhöhte Schwermetallkonzentrationen, z.B. 215 mg kg^{-1} Zink und 103 mg kg^{-1} Chrom (vgl. Abschnitt 4.2.2). Der pH-Wert lag seit Beginn des Monitorings am Deponierand über 6,5 und unterhalb der Deponie zwischen 7 und 8, was eine Mobilisierung durch den Protoneneinfluss quellnah und in dieser Deponiephase ausschloss (Sabbas et al. 1998). Aufgrund der starken Abnahme der Schwermetallkonzentrationen auf den ersten Metern vom Deponierand und der schwachen Kontraste zu den Hintergrundwerten kann der Anteil der Sorption an der Konzentrationsabminderung nicht genauer quantifiziert werden.

4.5.2 Retardation von Anionen und organischen Substanzen

Die Sorption von Anionen ist am Standort vor allem für Sulfat von Relevanz. Auf dem Strompfad der Mst 415-417-(412) ist in diesem Zusammenhang fraglich,



▲ **Abb. 81:** AOX-Gehalte und r^C nach BTSA, nördlicher Abstrom Mst 405-410-M1

ob die Desorption von Sulfat zur OXC beitragen und den mikrobiellen anaeroben Abbau von organischen Substanzen fördern kann.

In Versuchen von Dzombak & Morel (1990) zur Sorption von Anionen an Eisenhydroxid wurde für Sulfat die Möglichkeit der Festlegung im pH-Bereich zwischen 3,5 und 8 festgestellt (vgl. Abschnitt 4.4.5). In der frühen sauren Phase der Deponiealterung können nach Bezugnahme zu den Messwerten im südwestlichen Abstrom (vgl. pH-Exzess, Abschnitt 4.4.1) deponienah pH-Werte bis $< \text{pH } 4$ vorgeherrscht haben. Bei diesem sauren Milieu ist, in Abhängigkeit von der hydrochemischen Matrix, eine Sorption von Sulfat denkbar. In der nachfolgenden Zeit stieg der pH-Wert auf über pH 7 an und die Konzentration von Sulfat fiel unter der Reduktion bei abfallendem Redoxpotential weiter ab. Es wird davon ausgegangen, dass seit dieser Umstellung der Milieuparameter keine Retardation von Sulfat stattfinden konnte.

Die Festlegung von organischen Substanzen an Metalloxiden auf dem Sedimentoberflächen verringert potentiell die Verfügbarkeit von Sorptionsplätzen für andere Anionen. Inwieweit die Immobilisierung von gelöster organischer Substanz (DOM) den mikrobiellen Abbau beeinflusst, ist nur dann bestimmbar, wenn die Art der sorbierten organischen Substanz und damit eine mögliche Transformation bekannt ist. Über die Zusammensetzung der DOM am Standort liegen jedoch keine Analysen vor. Bei dem Überangebot von

Substrat am Standort wird eingeschätzt, dass die Vergrößerung der Verfügbarkeit durch seine Festlegung jedoch kein maßgeblicher Faktor für den Abbau ist. Für die Abminderung der Konzentrationen von AOX kann Sorption als Ursache nicht ausgeschlossen werden. Jedoch lässt die Konzentrationsverteilung von AOX bis Mitte der 90er Jahre eine Ausbreitung ohne den Einfluss starker Retardation erkennen (Abb. 81). Die Koeffizienten r^C für AOX/Cl⁻ aus der BTSA liegen im westlichen Abstrom bis Mst 417 nahe am Wert 1 und im nördlichen Abstrom erreichen sie über Mst 410 nach ca. 200 m Fließweg und Mst M1 nach etwa 400 m ebenfalls Werte um 1. Bei einer Hintergrundbelastung mit AOX von etwa 0,02 mg l⁻¹ fallen die abstromigen Konzentrationen zwischen Mst 405 bis Mst M1 von 2,5 mg l⁻¹ über 1 mg l⁻¹ auf 0,1 mg l⁻¹.

Kapitel 5

DISKUSSION

Die Entwicklung der abstromigen stoffspezifischen Konzentrationsverteilung am Standort Monte Scherbelino wurde in Kapitel 4 unter Aspekten der instationären und heterogenen Grundwasserströmung sowie der reaktiven Transportprozesse dargestellt. Die spezifische Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe im Grundwasserleiter wurde skizziert. Anhand dieser Ergebnisse können vergleichende Aussagen zur Charakteristik langjähriger Entwicklungen von DbGWS getroffen werden, insbesondere zur immanenten Rückhalt- und Abbaukapazität von DbGWS sowie zu Zeitskalen und Entwicklungsmustern von stoffspezifischen Transportweiten. Zur besseren Orientierung wird hier wieder auf den Lageplan der Messstellen im Anhang I verwiesen.

5.1. BTSA - Schlussfolgerungen und Grenzen

In zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema DbGWS sind Hinweise und konzeptionelle Ansätze zur Planung und Auswertung eines Langzeit-Monitorings bis in die Nachsorgephase von Deponien beschrieben worden (z.B. Arneith et al. 1986, Spillmann 1986, LfUG 2002, Belevi & Baccini 1992, Christensen et al. 1992b, Kjeldsen 1993, LfU 1993, Spillmann 1995, Christensen et al. 2000, Rügner et al. 2004).

Ansätze, wie z.B. in Christensen et al. (1992b), versuchen, potentielle Durchbruchkurven zu klassifizieren. Der dort erwähnte Ansatz schlägt für eine Visualisierung eine auf die Hintergrundkonzentration normierte Konzentrationsganglinie vor. Diese wird über der, auf die mittlere Fließzeit zu dieser Messstelle normierte Zeitdauer aufgetragen. Der Nachteil dieser Darstellung ist, dass Effekte instationärer Grundwasserströmung und die Funktion des Quellterms der Deponie-Emission nicht sichtbar werden.

In Lyngkilde & Christensen (1992) und assoziierten Veröffentlichungen wird der Anteil des konservativen Transportes an der Abminderung der Konzentration durch einen Chlorid-Verdünnungsfaktor F abgeschätzt:

$$F = (C_0 - C_B) / (C - C_B) \quad \text{Glg. 26}$$

C = Konzentration der Probe

C_0 = Konzentration am Deponierand

C_B = Hintergrundkonzentration

Die mit diesem Verdünnungsfaktor F bereinigte Konzentrationsverteilung eines reaktiven Stoffes ergibt ein räumliches Bild, welches nicht die zeitliche Entwicklung der Chloridkonzentration abbildet. Es wird das effektive Ergebnis der zurückliegenden Transportzeit und aller darin ablaufenden Prozesse bis zum gewählten Zeitpunkt zusammengefasst. Ob die Chloridkonzentration ein quasistationäres Niveau erreicht hat, noch ansteigt, oder durch räumlich begrenzte Besonderheiten des Stofftransportes (Inhomogenitäten der Transporteigenschaften des Grundwasserleiters, Grundwasser-Neubildung) von der Entwicklung auf dem restlichen Fließweg abweicht, wird nicht berücksichtigt. Ebenso wird nicht auf den Status der Durchgangskurven der verglichenen Stoffe eingegangen. Insbesondere abweichende Anstiege des Quellterms der verglichenen Stoffe machen aber eine Berücksichtigung der Fließzeit bei der Festlegung

von Verdünnungs- resp. Abminderungsfaktoren notwendig. In diversen Gutachten zur Gefahrenbeurteilung des Stoffaustrages der Deponie Monte Scherbelino für die Stadt Frankfurt a.M. und die Hessische Landesanstalt für Umwelt (HLfU) wurde bis Anfang der 90er Jahre der Einfluss der reaktiver Transportprozesse auf die Konzentrationsverteilung unzureichend berücksichtigt. Auf den Grundwasser-Analysen der Jahre 1967-1973 basierend konstatierten Golwer et al. (1976) eine Stagnation bzw. einen rückläufigen Trend der Grundwasserbelastung am Monte Scherbelino, insbesondere die Abnahme der Konzentration organischer Verbindungen. Diese Prognose wäre bei konsequenter Bewertung der beobachteten Stagnation der Stoffkonzentrationen im nahen Abstrom mit einer konservativen Abschätzung zum langjährigen Stofftransport nicht haltbar gewesen.

In Golwer (1995) wird ein großer Teil der Veränderung von Stoffkonzentration im Abstrom vom Monte Scherbelino dem variierenden Quellterm des Abfallkörpers zugeschrieben. So wird der besondere Anstieg der Kaliumkonzentration mit Desorptionsvorgängen im Deponiekörper begründet. Eine damit korrelierende Konzentrationsentwicklung von konkurrierenden Kationen (Bjerg & Christensen 1993) wird nicht beschrieben. Eine erschöpfte Sorptionskapazität oder Austauschvorgänge würden jedoch die spezifische Retardation eines konstant immitierten Stoffes ebenso limitieren und zum Konzentrationsanstieg führen.

Die Ergebnisse der BTSA zeigen deutlich den Einfluss von reaktiven Parametern auf dem Fließweg zwischen zwei Messstellen. Dabei werden Konzentrationsveränderungen durch etwaige Variationen der Emissionsstärke über das Sickerwasser über den Bezug zur deponienäheren Messstelle berücksichtigt. Ebenso sind hydraulische Einflüsse, Neubildungsschwankungen und Änderung der Fließgeschwindigkeit einbezogen.

Der Informationsgewinn der Auswertung des Langzeitmonitorings mit dem Ansatz BTSA liegt vor allem in der Aussage über den Status des Durchbruchverhaltens eines reaktiv transportierten Stoffes. Während die Betrachtung der Konzentrationsganglinie einer Messstelle ohne Bezug zu den bereits beschriebenen instationären und reaktiven Einflussgrößen keine Aussage zur Kapazität von Rückhalt oder Abbau zulässt,

kann anhand der BTSA bei adäquater Datengrundlage eine zeitliche Einordnung in das gesamte zu erwartende oder bereits abgelaufene Durchbruchverhalten erfolgen.

Eine reaktive Langzeit-Transportmodellierung bei einer so komplexen hydrochemischen Matrix, wie sie bei DbGWS beobachtet wird, ist ohne Kenntnis des Quellterms der Deponieemission und der Sediment-eigenschaften nur unzureichend geeignet, die realen Prozesse mit einer für die Quantifizierung von hydro-geochemischen Interaktionen notwendigen Genauigkeit abzubilden. Hier setzt der BTSA-Ansatz mit seiner Betrachtung von relativen Entwicklungen auf dem Fließweg an.

Auf die Einflussgrößen und Charakteristika des Durchbruchverhaltens von Stoffen wurde in den Kapiteln 3.6 und 4.2 eingegangen. Der Vergleich der Entwicklung der Ratios nach BTSA von verschiedenen Abschnitten eines Fließweges und andererseits unterschiedlichen Fließwegen verdeutlicht die jeweils für einen Abstrombereich typischen Einflüsse von Abbau und Rückhalt auf die Ausbreitung von deponiebür-tigen Stoffen. Im Bereich des südlichen und westlichen Abstromes entstammen die in das Grundwasser immitierenden Sickerwässer aus bereits älteren Deponiekörpern. Während nahezu alle Stoffkonzentrationen bis zum Dichtwandbau im Jahr 1995 abstromig noch immer ansteigen (bis auf Mst 404, dort Stagnation), ist die jeweilige Kapazität von Retardation oder Abbau auf den ersten ca. 100 m vom Deponierand nicht mehr an einer Verringerung der Konzentrationen beteiligt (Abb. 52 bis 57 in Abschnitt 4.3.2). Ein Vergleich des westlichen Abstrombereiches Mst 415-417-412 mit dem nördlichen Mst 405-410-M1 zeigt deutlich die Chronologie von Emission und Ausbreitung.

Die Berücksichtigung des zeitlichen Versatzes der Konzentrationsdurchgänge zwischen der quellnäheren und der quellferneren Messstelle ist bei Fließabschnitten relevant, auf denen die Fließzeit zwischen den gewählten Beobachtungspunkten ein vielfaches der Probennahme-Intervalle beträgt. Bei der Konstellation von halbjährlichem Probennahme-Intervall und der Fließzeit von einem halben Jahr ist auf einem deponiefernen Abschnitt kaum mit einer signifikanten Änderung des Massenflusses zu rechnen. Hinzu

kommt, dass die saisonale Variation der Emission aus dem Deponiekörper einen geringeren Einfluss auf die deponienahen Stoffkonzentrationen hat, als die saisonal variierenden Parameter Neubildung oder Temperatur (vgl. Abschnitt 4.1.5). Kurzfristige oder saisonale Schwankungen der Niederschläge auf Deponien führen zu keiner signifikanten kurzfristigen Resonanz in den Stoffkonzentrationen des in den Grundwasserkörper eintretenden Sickerwassers. Wasserhaushalt und Lösungsprozesse im Deponiekörper wirken ausgleichend auf die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser (Oberflächenabdeckung, rekultivierte Schicht). Langfristige Veränderungen im Wasserhaushalt einer Deponie, etwa durch Änderung des Porenraumes in Folge von Zersetzungs Vorgängen in einer frühen Phase der Stabilisierung, lassen sich in mehrjährigen Tendenzen erkennen. Saisonale Schwankungen in den Stoffkonzentrationen im Abstrom reflektieren vielmehr den Einfluss des variierenden Grundwasserstroms und mithin die Verdünnung (vgl. Abschnitt 4.1.4, Abschnitt 5.3). Diese Veränderungen werden jedoch mit dem vorliegenden Probennahme-Intervall zeitlich hinreichend diskretisiert und in der BTSA berücksichtigt.

Unter Verwendung der BTSA kann alternativ zur Bestimmung der spezifischen Retardation R_i über die gemittelten Abstandsgeschwindigkeiten der Stofffrachten der Status der Retardation beschrieben werden, obwohl die Wiederfindungsraten nicht im Bereich der üblichen Größenordnungen liegen (hier $C/C_0 \ll 1$). Die Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeiten setzt bei Markierungsversuchen auswertbare Durchgangskurven der betrachteten Stoffe voraus (vgl. Abschnitt 3.5.1). Ein Tracerexperiment im Technikum-Maßstab mit Eingabe des Markierungsmittels als Dirac-Stoß oder endlicher Puls mit Massenkonzanz kann mit tolerierbarer Genauigkeit bei 50% des kumulativen Stoffmassenflusses ausgewertet werden. Bei stationären Strömungsbedingungen und symmetrischer Amplitude der Durchgangskurve kann der Zeitpunkt des maximalen Konzentrationswertes für die Bestimmung von R_i über die Transportgeschwindigkeit festgesetzt werden. Im Feldmaßstab mit einer quasi unendlichen Quelle, ohne Massenkonzanz und den Dimensionen der Deponie Monte Scherbelino

würde der Zeitpunkt von 50% C/C_0 oder 50% des kumulativen Massenflusses nur in äußerster Nähe zur Quelle hinreichend genau bestimmt werden können.

Die Abnahme des Selektionskoeffizienten für Ionenaustausch $K_{A/B}$ (Gleichgewichtsverteilung) niedrig konzentrierter Ionen beim reaktiven Transport in einem Abschnitt distal zur Quelle (Bjerg & Christensen 1993) bewirkt darüber hinaus eine scheinbare Vergrößerung des aus Transportgeschwindigkeiten bestimmten Retardationswertes. Letzterer berücksichtigt bei Berechnung über Transportgeschwindigkeiten Retardation als Funktion der Zeit, während die unter Sorption erreichte Konzentration als Funktion des Weges das aussagekräftigere Kriterium bei großen Fließwegen ist.

Eine Diskrepanz zwischen analytischem Standardansatz und langjährigen Messreihen ergibt sich besonders bei der Analyse von Durchgangskurven des Parameters COD. Die analytische Beschreibung der Konzentrationsabminderung durch den Abbau erster Ordnung liefert am Standort keine adäquaten Ergebnisse zu den gemessenen Daten. Die komplexen Interaktionen in der Grundwassermatrix erzeugen einen Graphen von r^c , welcher eher die Charakteristik eines reaktiven Transportes unter Sorption aufweist (vgl. Kap 3.6, 4.2), da die Transformationskapazitäten für COD deponienah rasch erschöpft waren. Die Begründung dieses Verhaltens liegt in der Begrenzung des Abbaupotentials durch die Limitierung mikrobiell katalysierter Stofftransformation (Aktivierung und Unterstützung der Abbauprozesse) sowie in der Dimension der COD-Konzentrationen. Eine charakteristische Durchgangskurve eines z.B. durch Langmuir-Sorption kontrollierten Stoffes kann mit der durch definierte endliche Sorptionsplätze begrenzten Konzentrationsminderung relativ steil und schnell gegen die konservative Referenzkonzentration verlaufen (vgl. Abschnitt 4.2). Ähnliches Verhalten zeigt im makroskopischen Maßstab der Graph r^c der COD-Konzentration auf den abstromigen Fließwegen am Standort in den Messstellen 405, 410, 415 und 417. Stofftransformationen der dem COD zugrunde liegenden DOM nach einfachen substratabhängigen Abbau-funktionen führen nicht zu diesem Ausbreitungsverhalten. Vielmehr ist das Zusammenspiel von Grund-

wasser-Fließgeschwindigkeit sowie konkurrierenden und fördernden Begleitreaktionen maßgeblich. Bei einer Fließweglänge, bei der die natürliche Verdünnung durch Dispersion, Streuung und Neubildung ein Konzentrationsniveau bewirken, bei dem Oxidationsmittel des unbeeinflussten Bereiches (deponieren, aerob) und abbaufähige Substanz in einem adäquaten Verhältnis für einen effektiven Abbau stehen, würde die natürliche Abbauleistung des Grundwasserkörpers die COD-Konzentration noch maßgeblich beeinflussen. Es wären jedoch nur Redoxprozesse bei relativ hohem Redoxpotential abgebildet. Die mit dem DbGWS zugeführten Oxidationsmittel Nitrat und Sulfat werden jedoch eher in neutralem bis reduzierendem Milieu umgesetzt. Dieses Abbaupotential geht damit als zweiter ortsgebundener (reduzierend, deponienah) Term in die gesamte Redoxbilanz ein.

Die Anreicherung mikrobiell schwer abbaubarer DOM im weiteren Abstrom führt zu einer Verschiebung der in Anspruch genommenen abstromigen Oxidationskapazität von primären hin zu sekundären Redoxreaktionen. Diese Fraktionierung wird dann leicht rückläufig sein, wenn deponienah im Zentrum des reduzierenden Bereiches die OXC des Grundwasserleiters und des DbGWS aufgebraucht werden und das emittierte, nicht vollständig transformierte DOM seine Transportlänge vergrößern kann. Dieser Fall kommt für sehr große und hohe Deponien mit einer anhaltenden Emission von DOM als Carbonsäuren in Betracht. Die Deponie Monte Scherbelino wird als solcher Fall angesehen. Der Graph r^C weist in dieser Phase der Erschöpfung der lokalen OXC einen Anstieg gegen den Wert 1 auf. Dieser Anstieg kann stufenförmig sein und markiert die sequentielle Beteiligung und Erschöpfung anwesender Redoxspezies.

Die über lange Zeit langsam steigenden Emissionen aus dem Deponiekörper weichen vom Szenario der unendlichen stationären Quelle ab. Durch die BTSA kann dabei eine Korrelation zwischen unterschiedlichen Trends der stoffspezifischen Konzentrationsentwicklungen erfasst werden. Am Beispiel der Sorptions-Konkurrenz Kalium vs. Ammonium oder der bedingten Stofftransformation von COD und Sulfat wurde darauf in Abschnitt 4.3.2 eingegangen.

Bewertung der Verwendung von Chlorid als Tracer

Idealerweise sollte ein Markierungsmittel im Untersuchungsgebiet nicht vorhanden sein. Für diesen Zweck würde die künstliche Injektion eine sehr sichere Interpretation positiver Messergebnisse zulassen. Als Tracer im Einsatz waren bei anderen Untersuchungen an Altablagerungen z.B. Brom, Fluor, Strontium oder Deuterium (van Breukelen 2003). Im Zusammenhang mit der Auswertung des Langzeit-Monitorings der Deponie Monte Scherbelino war allerdings ein Tracer notwendig, der das Fließverhalten der vergangenen 35 Jahre nachzeichnen kann und die gleichen Transportwege benutzt, wie die untersuchten Substanzen. Ein aktueller künstlicher Markierungsversuch war nicht zielführend. Chlorid wurde ausgewählt, da die Konzentrationsverteilung trotz Hintergrundbelastung hinreichend kontrastreich ist. Andere deponiebürtige Stoffe wurden nicht als Referenz benutzt, da der Kontrast zu den Hintergrundwerten geringer war oder ihre Reaktivität in dieser hydrochemischen Matrix nicht kalkulierbar war.

Der potentielle unbekanntete Einfluss durch andere Quellen, wie Strassensalzung (van Breukelen & Grifflon 2004) oder reduktive Dechlorierung, ist im direkten Abstrom der Deponie zu vernachlässigen.

5.2 Einfluss hydrochemischer Prozesse auf die Transportlänge einzelner Substanzen

5.2.1 Zusammensetzung und Reaktivität organischer Komponenten

Gelangen die reduzierten Spezies mit dem Grundwasserstrom in Bereiche, in denen ein potentiell stärker oxidierendes Milieu herrscht und die Konzentration der nachgelieferten reduzierten Spezies durch Verdünnung und Dispersion verringert wird, dann werden sie in sekundären Redoxprozessen wieder oxidiert. Damit mindern sie die OXC des dortigen

Reaktionsraumes noch bevor die eigentlichen Abbauprozesse deponiebürtiger organischer Substanzen im reduzierenden Milieu dort stattfinden.

Der lang anhaltend steigende Trend der Emission von COD stellt vor dem Hintergrund der Bestimmung seiner maximalen räumlichen Ausbreitung ein besonderes Problem dar. Aufgrund der Vorbelastung von weiter abstromigen Bereichen des Grundwasserleiters durch SRR und nachfolgende Ausbreitung primärer Abbauzonen wird das Potential zur Abminderung der Massenströme geringer und somit entsteht ein scheinbar beschleunigter Anstieg des COD, der jedoch nur eine verringerte Abminderung durch Mineralisation als Ursache hat.

Die Redoxkapazität der emittierten Sickerwässer wird mit der Alterung des Deponiekörpers immer mehr von der RDC bestimmt. Kompaktion und verminderte Neubildungs- und Luftsauerstoffzufuhr fördern anaerobe Bedingungen. Diese Veränderung der Quellzusammensetzung des DbGWS, die verstärkte Ammoniumbelastung und die Verschiebung der DOM-Struktur hin zu mikrobiell schwerer abbaubaren Substanzen, sind weitere Faktoren für die Vergrößerung der Transportweite von organischen Substanzen und COD bei Zehrung der abstromigen OXC.

Die Berücksichtigung von COD bei der Bilanzierung der RDC beinhaltet stets das Problem der unbekanntem Zusammensetzung und Reaktivität der durch diese Methode analysierten Substanzen. COD aus der sauren Phase ist generell als reaktiver für die Redoxsequenzen der unbeeinflussten Grundwasserbereiche zu bewerten, als COD aus der späteren Methanphase. Je deponiefern der COD gemessen wird, desto stabiler und abbauresistenter wird seine Zusammensetzung sein. Beide vorgenannten Tendenzen folgen der Alterung der Zusammensetzung des COD. Über Analysen gelöster, partikulärer und sedimentgebundener organischer Substanz könnte eine genauere Bilanzierung der ortsgebundenen Redox-Pufferkapazität erfolgen.

Die nach dem Schema in Tab. 14 (Abschnitt 4.4.4) abgeschätzten Kapazitäten OXC und RDC stellen maximale Werte dar, die sich auf den Kontrast zwischen den Milieubedingungen des anaeroben Bereichs im direkten Abstrom und dem oxidierenden

Hintergrundmilieu beziehen. Die Spannbreite der potentiellen Prozesse reicht bei der OXC vom Milieu der Probe bis zum Redoxpotential der Methanogenese als Endpunkt; bei der RDC vom Milieu der Probe bis zum Redoxpotential der aeroben Bedingungen im umgebenden Grundwasser.

Die Durchmischung von stark belastetem, reduzierendem Grundwasser mit Grundwasser eines höheren Redoxbereiches während des Transportes auf dem Fließweg veranlasst aber jeweils nur ein begrenztes Spektrum aller betrachteten Redoxreaktionen. Die geringe vertikale Durchmischung durch saisonal variiierende Grundwasserstände und Grundwasser-Neubildung konfrontiert deponienah die Redox-Kapazitäten des Grundwassers ober- und unterhalb des stark belasteten vertikalen Bereiches mit einem größeren Gradienten im Redoxpotential, als dies in longitudinaler oder lateraler Richtung gegeben ist. Dies geht aus der tiefenabhängigen Probennahme mit den Methoden MRS und SPR hervor (vgl. Abschnitt 4.1.4). Sowohl das Redoxpotential als auch die Verteilung der redoxsensitiven Spezies von Stickstoff und Schwefel zeigen eindeutig den maximal reduzierten Bereich dort an, wo auch die höchste Gesamtkonzentration vorliegt. Dies gilt für die Abstrombereiche, in denen die vertikale Konzentrationsverteilung noch nicht massiv vom unbeeinflussten, die Dichtwand umfließenden Grundwasser verändert wurde.

In den Arbeiten Heron (1994), Christensen et al. (2000) und van Breukelen (2003) werden verschiedene Ursachen der räumlichen Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe und veränderter Milieubedingungen mit den potentiellen Prozessen an den Fahnenrändern beschrieben. Zentraler Mechanismus der Ausbreitung reduzierender Bereiche ist nach den erwähnten Arbeiten die abstromige Verlagerung reduzierter Spezies, die bei der schrittweisen Mineralisierung organischer Substanz entstehen.

Grundlage für die Untersuchungen von van Breukelen waren räumlich hoch aufgelöste Grundwasser- und Sedimentbeprobungen innerhalb eines relativ kurzen Zeitraumes von ein bis zwei Jahren. An dem untersuchten Standort Banisveld (Niederlande) findet keine nennenswerte Verdünnung des DbGWS zwischen Deponierand und der Entlastung in einen Vor-

fluter statt. Diese hydraulischen Randbedingungen führen zur Ausbildung von kontrastreicher Verteilung der Stoffkonzentration und detektierbaren Fahnenrändern. Am Standort der Deponie Banisveld wird 40% des immitierten DOC innerhalb der Fahne abgebaut (van Breukelen, 2003). Van Breukelen modellierte den stationären DOM-Transport mit einer reaktiven und einer inerten DOC-Fraktion, wobei die reaktive Fraktion zu etwa einem Drittel der gesamten DOC kalibriert wurde (v_a 4 m a⁻¹, Fahnenlänge ca. 110 m, Strömungsgradient beträgt 0,003 m m⁻¹).

Die langjährig an einem abstromigen Beobachtungspunkt am Standort Monte Scherbelino steigenden notwendigen Sauerstoffäquivalente zur Oxidation des DOC (vgl. Abschnitt 4.4.6) weisen auf eine Veränderung bzw. Fraktionierung der DOM bereits am Deponierand hin. Bei anhaltend steigendem Trend des totalen COD nimmt das Verhältnis zwischen DOC und COD am Standort ab. Mit dem konzeptionellen Ansatz der abgestuft reaktiven DOM für die Transportmodellierung von van Breukelen (2003) erhöht sich dadurch zwingend die Transportweite des COD. Die Korrelation COD/DOC beschreibt damit auch den Reifegrad der chemischen Sickerwassermatrix ähnlich dem Verhältnis COD/BOD.

In Untersuchungen von Harmsen (1983) wurde die Zusammensetzung des TOC in Sickerwasser aus der sauren und aus der methanogenen Deponiephase analysiert. Im Sickerwasser der sauren Phase wurde ein hoher Gehalt an organischen Substanzen festgestellt, der hauptsächlich (> 0,95 TOC) aus volatilen Fettsäuren (VFA) bestand. Daneben wurden Amine (0,008 TOC), Ethanol (0,007 TOC) und untergeordnet Kohlenwasserstoffe, andere Alkohole, Ester, Terpene, und Phthalate analysiert. Die Analyse von Sickerwasser aus der methanogenen Deponiephase ergab relativ geringe organische Belastung, deren Molekülmasse zu einem Anteil von 32% über 1000 lag. Die organischen Substanzen in dem Sickerwasser der methanogenen Phase werden in dieser Studie den Endprodukten von Abbauprozessen zugeordnet.

Die Detektion einer Transformation organischer Substanz ist nach einer Untersuchung an Belebungsbecken von Dockhorn (1999) eher über die Bilanzierung des Kohlenstoffes als über den COD möglich. Die Koh-

lenstoffbilanz durch die Messung von freigesetztem anorganischen Kohlenstoff als Produkt sensibler und reproduzierbarer als die eduktseitige Bilanzierung von COD-Substanzen.

Experimentelle Untersuchungen zur Eliminationsleistung künstlicher Grundwasserleiter gegenüber Sickerwasserinhaltsstoffen aus Siedlungsabfalldeponien (Spillmann et al. 1995) konnten charakteristische Entwicklungen der Zusammensetzung des COD im weiteren Abstrom mit der jeweils dominierenden Abbaustufe der DOM in Verbindung bringen. Während die Sickerwasser-DOM aus aeroben Grundwasserbereichen biochemisch stabilisierter Deponien sich vor allem aus hochmolekularen, hydrophoben Substanzen zusammensetzt, besteht die organische Belastung aus anaeroben Deponien und Grundwasserbereichen nur teilweise aus hochmolekularen Substanzen. Dominiert werden die DOM dieser reduzierenden Wässer demnach von niedermolekularen Stoffen, vor allem von organischen Säuren, die erst mit zunehmender Fliessstrecke zu huminstoffähnlichen Substanzen umgebaut werden. Die vollständige Dissimilation höhermolekularer organischer Substanzen vollzieht sich dabei sehr viel langsamer, als der Umbau aus den Ausgangsformen (niedere Alkohole).

Nach Christensen et al. (2000) kann beim Übergang der Redoxstufen und dem Wechsel zur Zehrung des nächsten e⁻-Akzeptors ein temporärer Konzentrationsanstieg von organischen Abbauzwischenprodukten, den volatilen Fettsäuren, entstehen. Bei experimentellen Untersuchungen wurde beim Wechsel der TEAP von Sulfatreduktion zur methanogenen Phase ein noch lang vorhaltender Anstieg von Essigsäure beobachtet. Dieses Ergebnis der verminderten vollständigen Mineralisierung der Zwischenprodukte kann zu veränderten und untypischen Verhältnissen zwischen COD, DOC und assoziierter Redoxspezies führen.

Da die analysierten organischen Einzelsubstanzen (SOC, specific organic compounds) nur zu einem minimalen Anteil die organische Gesamtbelastung repräsentieren, kann eine Bilanzierung der Stofftransformationen der SOC über stöchiometrische Koeffizienten (Hartog et al. 2002), z.B. prozessspezifische Ratios O₂/CO₂, mit den Monitoringdaten vom Monte Scherbelino nicht erfolgen. Im Monitoring vereinzelt

bestimmte SOC, wie z.B. Phenole, ließen sich zwar theoretisch nach CO_2 - und e^- -Umsätzen bilanzieren (Thornton et al. 2001), tragen aber nur vernachlässigbar gering zum gesamten Umsatz bei.

5.2.2 Aussagefähigkeit der chemischen Analyse­methode COD

Mit dem COD-Test werden unter stark schwefelsauren Bedingungen und mit Silbersulfat als Katalysator gelöste und dispergierte Substanzen mit Kaliumdichromat oxidiert. Kaliumdichromat reagiert dabei nicht ausschließlich und auch nicht mit allen organischen Kohlenstoffverbindungen. Insofern gibt der COD ein Maß der Oxidierbarkeit an, welches nicht nur gegenüber der Menge der Kohlenstoffverbindungen, sondern auch hinsichtlich der Bindungsformen (funktionelle Gruppen) bzw. der Oxidationsstufen der Verbindungen sensibel ist.

Einige aromatische Substanzen (Pyridin) und insbesondere Carbonsäuren (niedere VFA) werden nicht vollständig durch den COD-Test erfasst (APHA 1989, WHO 1996). Große Mengen von Chlorid und chlorierten Verbindungen wirken störend bei diesem Test und werden mit Quecksilbersulfat in einem Quecksilber-Chlor-Komplex maskiert. Da organische Verbindungen auch Stickstoff und Schwefel enthalten können, beeinflussen diese Bindungspartner gegebenenfalls auch den Dichromat-Verbrauch. Ebenso können anorganische oxidierende (Nitrat) oder reduzierende Verbindungen wie z.B. Nitrit, Bromid, Iodid, Fe(II) und Sulfide (Heron 1994) den Test stören. Ammonium, ob direkt gelöst vorhanden oder gebildet aus transformierten Proteinen, reagiert im Test nicht mit Dichromat.

Die COD-Analysen am Standort Monte Scherbelino sind hinsichtlich der beschriebenen Interferenzen vor allem von hohen Chloridwerten und der unvollständigen Erfassung der VFA betroffen. Je stärker die VFA beim DOC in den Vordergrund geraten, desto weniger aussagekräftig ist der COD für Vergleiche der Abbauraten für DOM.

5.2.3 Beteiligung von Eisenspezies an Redoxreaktionen

Zur Abschätzung des RDC-Beitrages der Fe(II)-Spezies, insbesondere der sedimentgebundenen Fraktion, sind die vorherrschenden Fe-Oxide und Hydroxide zu berücksichtigen. Wie Heron & Christensen (1995) herausstellten, sind die Interaktionen zwischen Lösungs- und Fällungsprozessen von Siderit, Eisensulfiden, -oxiden und -hydroxiden für das eingestellte Redoxpotential von Relevanz. Komplexbindungen von Fe(III) können die Entstehung von Fe(II) in tiefere E_H -Bereiche verlagern und somit die Reihenfolge einer einfachen Redoxsequenz abändern (Stumm & Sulzberger 1992).

Die Reduktion von sedimentgebundenen Eisenoxiden und -hydroxiden nimmt als Beitrag der Oxidationskapazität an vielen anderen Standorten mit DbGWS im zentralen belasteten Bereich eine bedeutende Stellung ein (Heron 1994). Im abstromigen Bereich der Deponie Borden (Kanada) wurde in signifikanter Größe der Übergang von Eisenspezies zwischen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und FeCO_3 beobachtet und modellhaft nachvollzogen (Nicholson et al. 1983). Auch im DbGWS der Deponie North Bay (Kanada) wurde durch Barker et al. (1986) sedimentgebundenes Fe(III) und Mn(IV) als dominante Elektronenakzeptoren erkannt. In einem glaziofluvialen Aquifer mit durchschnittlicher Fließgeschwindigkeit von 75 m/a nahm dort der DOC in Relation zu Chlorid in 8 Jahren auf 2/3 ab.

Dagegen betrug im Fall eines Phenol-Schadens in Wolverhampton (Großbritannien) der kalkulierte Beitrag des Fe(III) der ursprünglich festen Phase im Grundwasserleiter an der für den Schadstoffabbau verbrauchten OXC lediglich 0,4% (Thornton et al. 2001).

Lovley et al. (1998) beschreiben eine die Fe(III)-Reduktion stimulierende Wirkung der Anwesenheit von Huminstoffen. Huminstoffe, repräsentiert durch das huminanalogue Anthraquinon-2,6-Disulfonat (AQDS), können danach als Elektronen-Mittler bei mikrobiologisch katalysierter Oxidation von organischer Substanz (in der Studie Acetat als Elektronendonator) zum TEAP der Reduktion Fe(III) agieren. Fe(III) kann nur von wenigen organischen Stoffen, Phenolen und Substanzen mit Sulfhydrylgruppen, abiotisch redu-

ziert werden (vgl. Reaktionen in Abschnitt 2.2.2.3). Die enzymatisch katalysierte Reduktion von Fe(III) durch Bakterien zur Dissimilation von organischer Substanz kann prinzipiell nach drei Mechanismen erfolgen. Der gewöhnliche Weg setzt voraus, daß die Bakterienkulturen direkten räumlichen Kontakt zum Fe(III) als Feststoff haben. Bei der Anwesenheit von Fe(III)-Chelaten, z.B. Nitriolo-Tri-Essigsäure, ist das komplexierte Fe(III) der mikrobiellen Reduktion zugänglicher; dies ist der zweite Mechanismus. Der dritte, in obiger Veröffentlichung erwähnte Weg, schließt den Transfer von Elektronen über die mikrobielle Reduktion von Huminstoffen und die Oxidation der Huminstoffe durch die Reduktion von Fe(III) ein. Lovley (1997) stellt fest, dass sogar die für mikrobielle Energieumsätze schwer verfügbaren kristallinen Formen Hämatit und Goethit unter Anwesenheit von AQDS signifikant zu gelöstem Fe(II) beitragen. Darüber hinaus wird ein Teil des gelösten Fe(II) an Austauschplätzen der Sedimentoberflächen fixiert – bei den Untersuchungen von Heron & Christensen (1995) bis zu 20%.

Gelöstes Fe(II) unterliegt der Bindung an organische Kolloide der Größenordnung 0,001-0,4 µm (Jensen & Christensen 1999) und ist durch diese erhöhte Mobilität befähigt, reduzierendes Potential weiter in Richtung Abstrom zu verlagern. Wird die kolloidale Bindung gelöst und das Fe(II) unter aeroben Bedingungen oxidiert, kann sich sekundär die sediment- bzw. feststoffgebundene OXC für den späteren Durchgang reduzierender Wässer erhöhen.

Die bei den genannten Prozessen beteiligten festen Phasen der Spezies sind mit den Analysen der Grundwasserprobennahme aus dem Monitoring von der Deponie Monte Scherbelino nicht direkt und eindeutig bestimmbar. Da die Masse aktivierbarer sedimentgebundener Eisenspezies und die zur Katalyse notwendigen Milieubedingungen und Substanzen gemeinsam die Fe(II)-Konzentration im Grundwasser bestimmen, sind gemessene Fe(II)-Konzentrationen nicht direkt auf sedimentgebundene Fe(III)-OXC zurückzuführen.

Aus den jeweiligen gelösten Spezies und den Speziesverteilungen anderer Redoxpaare sowie unter Berücksichtigung des gemessenen Redoxpotentials lassen sich nur potentiell bevorzugte Fällungsreak-

tionen und Speziesübergänge ableiten. Diese wurden mit PHREEQC nachgebildet und in Abschnitt 4.4.5 anhand der Sättigungsidizes und Milieuveränderungen detailliert für den westlichen Abstrom untersucht (Abb. 74 bis 76).

Mit der Fällung von Siderit ist ein Abzug von freien Fe(II)-Ionen verbunden (van Breukelen 2003). Dadurch tritt in den gemessenen Grundwasserproben das bei der Mineralisierung organischer Substanz reduzierte Eisenhydroxid nicht als freies Fe(II) in Erscheinung und Messwerte von Fe(II) können nicht unkorrigiert als Maßstab für den erwähnten Abbau benutzt werden. Die berechnete Untersättigung von Eisenhydroxid in den Mischproben nahezu über die gesamte Monitoringdauer und die dazu vergleichbar geringen Fe(II)-Konzentrationen von maximal 20 mg l⁻¹ lassen dennoch die Kapazität der Redoxpufferung durch sedimentbürtiges Eisen vor der gesamten RDC gering erscheinen. Der Beitrag zur Eisen-Sulfid-Bildung ist dementsprechend klein.

Ähnlich geringe und abklingende Fe(II)-Gehalte wurden von Lyngkilde & Christensen (1992) in Vejen (Dänemark) als Aufzehrung mikrobiell reduzierbarer sedimentgebundener Eisenverbindungen dargestellt.

5.2.4 Beteiligung von Schwefelspezies an Redoxreaktionen

Die in Kap 4.4.5 dargestellte Reduktion von Sulfat markiert den Zustand des deponienahen Redoxsystems. Die ansteigende Sulfatkonzentration von Mst 415 nach Mst 417 im westlichen Abstrom Anfang der 90er Jahre sprechen für eine Verlagerung der Schwefelspezies unter Auftreten von SRR, bei denen H₂S oder Sulfide aus lokalen und temporären Senken zu Sulfat, Sulfatsalzen oder elementarem Schwefel reoxidiert werden (Tratnyek & Macalady 2000, Scheffer et al. 2002). Auch die tiefenorientierte Probennahme in Jahre 2004 weist darauf hin (vgl. Abschnitt 4.1.3.1, Tab. 13). Während die Chloridkonzentrationen von SPR417 nach SPR630 auf der Stufe von etwa 6 m uGOK von 1100 mg l⁻¹ auf 300 mg l⁻¹ abnehmen, steigen die Sulfatwerte von 240 mg l⁻¹ auf 370 mg l⁻¹. Der Einfluss der generellen Verdünnung nach Dichtwandbau ist damit als alleinige Ursache ausgeschlossen.

Die OXC-Bilanzierung der Mst 417 und Mst 412 (Abschnitt 4.4.4, Abb. 69) lässt die abstromige Verlagerung der Sulfatkomponente resp. seine Reaktivierung erkennen. Die Sulfat-OXC beträgt bei Mst 417 Mitte der 90er Jahre um $0,005 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ und bei Mst 412 über $0,01 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$. An Mst 406 und Mst 412 (abgelöst 1995 durch Mst 630) wurden nach Dichtwandbau auf 1/3 abfallende Chloridkonzentrationen bei ansteigenden Sulfatwerten gemessen (Mst 412/630 von 150 mg l^{-1} auf 270 mg l^{-1} Sulfat, Mst 406 von 400 mg l^{-1} auf 750 mg l^{-1} Sulfat). Bei Mst 626 wurde Ende der 90er Jahre Sulfat mit $> 600 \text{ mg l}^{-1}$ gemessen, in der nahe gelegenen Mst 415 dagegen vor 1995 weniger als 100 mg l^{-1} . Diese inverse Korrelation wird als Indiz für eine Reaktivierung von Schwefelspezies aus einem reduzierten Pool angesehen. Eine solche Reaktivierung von Sulfid-Pools wäre auch konsistent zu der postulierten Redoxpufferung durch Sulfat und der Verlagerung von Reduktionspotential durch SRR vor dem Dichtwandbau.

Sulfat spielt eine wesentliche Rolle bei der Pufferung des abfallenden Redoxpotentials und wird für die OXC am DbGWS Monte Scherbelino als Schlüsselparameter angesehen. Neben der Verlagerung von Schwefelspezies weiter abstromig durch Änderung der Redoxzustände in langsamen Prozessen und Nicht-Gleichgewicht-Zuständen (Crouzet et al. 2000) entweicht Schwefel als H_2S . In Messstellen am Deponierand konnte noch bei den Beprobungen im Jahr 2004 deutliche typische Geruchsbildung festgestellt werden.

5.2.5 Beteiligung von Stickstoffspezies an Redoxreaktionen

Neben organischen Stoffen zählen Stickstoffspezies zu den lang anhaltenden Belastungen des deponiebeeinflussten Grundwassers (Berge et al. 2005, Christensen et al. 2001). Ammonium ist zwar ein hemmender Faktor für Bakterien, die in saurer Umgebung Propionat abbauen (Calli et al. 2005); das Milieu der Reduktionszonen abstromig des Monte Scherbelino ist jedoch seit mehreren Dekaden eindeutig im neutralen Bereich. Bakterienkulturen der methanogenen Phase reagieren weniger sensibel auf hohe Ammo-

niumpkonzentrationen (Calli et al. 2005) und ändern somit die Effektivität ihrer COD-Umsätze nicht. Die CEC-gebundene Sorption von Ammonium und die träge Oxidationsreaktion unter aeroben Bedingungen und bei geeigneter mikrobieller Katalysation lassen dieses Kation zu einem bedeutenden Kontaminanten in einem DbGWS werden.

Die hohen Ammoniumkonzentrationen im nördlichen Abstrom (Mst 405) korrelieren nicht mit einer sinkenden COD- oder HCO_3^- -Konzentration, wie sie bei einem Übergang in die stabile methanogene Phase zu erwarten wäre. Allerdings stagniert der Anstieg des DOC bei Mst 405 von 1984 nach 1986 und in der weiter südwestlich gelegenen Mst 406 wurde kein vergleichbar starker Anstieg von Ammonium beobachtet. Der massive Anstieg von Ammonium im nördlichen Abstrom wird aus diesen Gründen bedingt als Folge der temporär verstärkten Lösung von Stickstoffspezies, insbesondere aus der erwähnten Düngemitteldeposition, angesehen. Da die Sickerwässer der Nordhalde ein jüngeres Deponie-Stadium als die der Süd- und der Westhalde markieren, muss die unterschiedliche Zusammensetzung der Ablagerungen Ursache für diese Entwicklung sein.

Bei der Durchmischung von deponiebeeinflusstem und unbeeinflusstem Grundwasser (Umströmung der Deponie und Neubildung) kann es zu einer Oxidation von NH_4^+ zu NO_3^- kommen. Die Transformation von NH_4^+ kann aerob unter Zehrung von Sauerstoff (Rügner et al. 2004) oder zusätzlich Hydrogencarbonat erfolgen (Buss et al. 2004). In Versuchen mit Müll-Großlysimetern wurde das gleichzeitige Auftreten von Ammonium und Nitrat beobachtet (Ehrig 1986) Dieses Phänomen wird mit dem Eintritt von Luftsauerstoff in den entsprechenden Lysimeterbereich begründet und weist somit eine Analogie mit der vertikalen Durchmischung am Standort Monte Scherbelino auf.

In einer Studie zur biologischen Reinigung von Sickerwasser aus Sondermülldeponien stellte Albers (1991) heraus, dass nitrifizierende Mikroben (z.B. Nitrosomas) durch hohe Chloridgehalte und SOC in ihrer Abbauleistung stark gehemmt werden können. Der zunehmende Anteil des NH_4^+ an der RDC auf allen Strompfaden und der Einfluß auf das Sorptionsverhalten anderer Ionen abstromig des Monte Scher-

belino läßt NH_4^+ als einen Hauptkontaminanten des DbGWS erscheinen. Kruse (1994) bewertet denn auch die Stickstoff- und AOX-Gehalte in Sickerwässern von Siedlungsabfalldeponien als maßgeblich für Nachsorgeaufwand und -zeit. Letztere wird bei einer Verringerung der Belastung mit diesen Stoffen bis auf das Niveau nach einer technischen Wasseraufbereitung mit etwa 500 a angegeben.

5.2.6 Korrelation der Entwicklung von OXC/RDC, COD und Redoxpotential

Am vorliegenden DbGWS ist Sulfat offenbar der bedeutendste Redoxpuffer (vgl. Anlage G1 und G2). Im westlichen Abstrom bei Mst 415 und 417 stieg der $\text{COD}_{\text{RDC aq}}$ auf über $0,2 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ Ende der 80er Jahre. Zeitgleich sank die sulfatdominierte OXC von $0,02 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ auf unter $0,01 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ ab. Das Redoxpotential der Mischproben sank parallel auf Werte um -200 mV (Mst 417 -228 mV im Jahr 1994). Bei Mst 406 geht der Anstieg des $\text{COD}_{\text{RDC aq}}$ von $0,1 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ auf knapp $0,5 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ einher mit der Reduzierung der Sulfat-OXC von $0,1 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ auf $0,03 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$. Die Reaktivierung von Sulfat ab einem E_{H} von etwa -200 mV bei pH 7 (bei pH 6 bereits bei -100 mV) aus gelöstem S(-II) kann die Sulfat-OXC zu Lasten höherstufiger OXC verlagert werden. Die Absenkung des pH mit zunehmender Entfernung vom Deponierand kann dieses behindern, da Sulfat dadurch instabiler und leichter reduzierbar wird.

Die Entwicklung von Ammonium, welches in natürlichen Systemen erst im aeroben Millieu ab Redoxpotentialen von etwa 500 mV der vollständigen Nitrifikation unterliegt, bleibt von den SRR im Zusammenhang mit Schwefelspezies nicht unberührt. Die weitere Reaktion des Ammonium-Stickstoffs kann schon anaerob über N_2 erfolgen (Buss et al. 2004, Ehrlich 2002). Die dazu erforderliche Oxidation von Metalloxiden steht jedoch unter starker Konkurrenz mit anderen SRR.

Im nördlichen Abstrom sank das Redoxpotential bis 1995 nicht mehr unter -50 mV ; die Sulfat-OXC blieben entsprechend bei Mst 405 über $0,13 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ und bei Mst 410 über $0,02 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ - trotz eines $\text{COD}_{\text{RDC aq}}$

von $0,25 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$. Die durch Stickstoffspezies dominierten Redoxreaktionen können die Stagnation des Redoxpotentials verursachen. Die COD-Gehalte von Mst 405 liegen unterhalb der Belastung im Abstrombereich der Mst 406. Dort beträgt die Ammonium-RDC weniger als die Hälfte und es findet eine Zehrung der Sulfat-OXC von $0,1 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ auf unter $0,03 \text{ e}^- \text{ eq l}^{-1}$ statt.

5.3 Einfluss von Sorption und Komplexierung auf den Transport von Schwermetallen

Die Mobilität von Schwermetallen im DbGWS wird kontrolliert von der Bindungskapazität der Stoffmatrix des deponiebeeinflussten Grundwassers. So haben Ward et al. (2005) in einer Studie Sickerwässers von 14 Hausmülldeponien in Florida (Vereinigte Staaten von Amerika) auf die Bindungskapazität für Kupfer, Zink und Quecksilber untersucht. Das höchste Bindungspotential für SM wurde dort bei den Wässern mit der höchsten Gesamtbelastung mit deponiebürtigen Stoffen festgestellt.

Positiv geladene mono- und divalente Ionen – Alkalien, Erdalkalien und Metalle – können durch organische Substanzen komplexiert werden (Pankow 1991, Stumm & Morgan 1996, Charbeneau 2000, Scheffer et al. 2002, Chen et al. 2005).

Bei biochemischem Abbau organischer Substanzen entstehen huminstoffähnliche Substanzen (Huminsäuren, Fulvinsäuren, niedrigere Kettenlängen und aromatische Ringe werden geöffnet). Mit fortschreitendem Abbaustatus organischer Substanz erhöht sich das Bindungspotential für Schwermetalle an diese Substanzen (Spillmann 1986). Die Transportweite von Schwermetallen aus der Deponie wird demnach maßgeblich vom weiteren Transport und Abbau der huminstoffähnlichen Reaktionsprodukte beeinflusst. Die Reaktionsräume oder auch Abbauzonen für diese finale und vollständige Mineralisierung der huminstoffähnlichen Substanzen verlagern sich mit der Abnahme des Abbaupotentials im Grundwasser in

Tab. 16: Schwermetalle in verschiedenen Abstrombereichen; Veränderung der Zusammensetzung

Mst	um/nach 1970	um/vor 1995
404	Zn 2,0 Pb 0,2 Ni ,11 Cr ,05 Cu ,016 Cd ,01	Zn ,2 Cr ,14 Ni ,13 Cu ,05 Pb <,02 Cd 0.0004
415	Zn 3,1 Pb 0,3 Cu ,06 Ni ,04 Cr ,035 Cd ,01	Cr ,09 Ni ,08 Zn ,03 Cu ,02 Pb 0.0005 Cd <2E-4
417	Zn ,07 Pb ,15 Cu ,03 Ni ,02 Cr 0.009 Cd 0.005	Ni ,06 Cr ,05 Cu ,014 Zn <8E-3 Pb <5E-4 Cd <5E-4
412	Zn 4,0 Pb ,012 Ni ,01 Cu 0.008 Cr 0.005 Cd 0.002	Zn ,12 Ni ,025 Cu ,01 Cr 4E-3? Cr 0.004 Cd 0.002
406	Zn ,2 Pb ,15 Ni ,14 Cu ,07 Cr ,01 Cd ,01	Cr ,5 Ni ,24 Zn ,09 Cu ,05 Pb ,02 Cd 0.0006
407	Zn ,7 Ni ,13 Pb ,13 Cu ,11 Cr ,02 Cd ,01	Ni ,5 Cu ,36 Zn ,16 Cr ,15 Pb 0.007 Cd 0.002
405	Zn 1,2 Pb ,15 Ni ,11 Cu ,06 Cr ,02 Cd ,01	Ni ,5 Zn ,34 Cu ,25 Cr ,2 Pb ,024 Cd 0.005
410	Zn ,09 Cu ,03 Ni ,02 Pb ,01 Cr 0.003 Cd 0.002	Cu ,22 Ni ,14 Cr ,06 Zn ,03 Pb 0.002 Cd 0.001
M1*	Zn 8,4 Cu ,39 Pb ,05 Ni ,04 Cr ,02 Cd ,01	Zn ,63 Ni ,06 Cu ,023 Cr ,01 Pb 0.006 Cd 0.004

* für Mst M1 statt Zeitraum um 1970 Werte ab 1986

Richtung Abstrom; ihre räumliche und zeitliche Entwicklung kontrolliert den komplexbasierten Schwermetalltransport.

Bei der differenzierten Betrachtung der Sorptionskapazität von DOC-Substanzen stellten Christensen et al. (1998) fest, dass die drei analysierten DOC-Fractionen Huminsäuren (8%), Fulvinsäuren (48%) und hydrophile Substanzen (24%) im Bezug auf Sorption und Komplexierung von Metallen sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen. Diese drei Fraktionen umfassen etwa 80% des in anaeroben Grundwasserproben von der Deponie Vejen (Dänemark) analysierten DOC. Hohe Anteile von Carboxylgruppen bei über 80% aller DOC Komponenten lassen auf eine große Kapazität schließen, Komplexe zu bilden und somit z. B. Metalle zu transportieren. Da der hydrophile Anteil des DOC nicht so stark aromatische Verbindungen repräsentiert, ist anzunehmen, dass der Beitrag zur Mobilisierung von Schwermetallen durch diese Gruppe weniger groß ist.

In Batch-Experimenten bestimmten Christensen et al. (1996a) DOC-initiierte Retardationseffekte von Cadmium, Nickel und Zink. Unter Anwesenheit von deponiebürtigem DOC waren die Verteilungskoeffizienten um den Faktor 2 bis 6 niedriger. Die Abschätzung der Transportgeschwindigkeit aus den Sedimentparametern und den ermittelten Verteilungskoeffizienten ergab einen maximalen Wert von 1,2% der Geschwindigkeit des Wassers.

Die Verteilung von Metallen zwischen Austauscherplätzen, Komplex-Bindung und gelöster Form ist abhängig vom pH-Wert. Höhere pH-Werte führten bei

experimentellen Untersuchungen zur Komplexierung von SM zu stärkerer Komplexierung durch deponiebürtigen DOC (Christensen & Christensen 2000). Bei diesen Untersuchungen wurde der Effekt beobachtet, dass sich einmal an DOC gebundene Metalle beim Durchgang durch ein Austauscherharz nicht an stationäre Austauscherplätze der Säulenfüllung festlegen. Nach Spillmann (1986) sind neben Huminstoffen – Huminsäuren und Fulvosäuren - auch Nicht-Huminstoffe, wie Proteine, Kohlehydrate, Fette, Lignin, Aminosäuren-Zellulose, organische Säuren und Wachse relevant für die Sorption bei DbGWS.

Für die Immobilisierung deponiebürtiger Schwermetalle besonders relevant ist die Entstehung von Festphasen-Hydroxiden durch Ausfällung, insbesondere in der Übergangzone nach dem reduzierenden Bereich des Abstromes der Deponie (Golwer et al. 1970). Diese Gele sind ein regenerierbares Dargebot an Sorptionsplätzen. Ihre Kapazität unterliegt der Dynamik der Abbauzonen und des entsprechenden Milieus.

Am Standort ist festzustellen, dass die Schwermetalle in den verschiedenen Deponiephasen und untereinander unterschiedlich mobil sind. Nach einer Phase vergleichbar hoher Konzentrationen von Schwermetallen Ende der 60er Jahre am Deponierand folgte eine Phase leicht abklingender Werte, die bis zum Dichtwandbau wieder anstiegen. Diese Hochphase der Schwermetalle konnte im westlichen Abstrom noch nach etwa 100 m Fließweg detektiert werden. Auf den Strompfaden der Mst 405-410 und Mst 415-417 konnten Cu, Cr und Ni im Zeitfenster des

Monitorings als relativ mobil erkannt werden, wogegen Pb und Cd sowie abgeschwächt Zn stark retardiert wurden. Die Konzentrationen der Elemente Cu, Cr und Ni überstiegen erst Ende der 80er Jahre die Werte aus der sauren Schwermetall-Hochphase; Pb, Zn, Cd und Quecksilber blieben zu diesem Zeitpunkt unter dem früheren Niveau. Cd ist allerdings wegen der sehr niedrigen Konzentrationen nicht deutlich zu klassifizieren. Die Änderung der Reihenfolge der höchsten Schwermetallkonzentrationen von Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd nach Ni, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd lässt sich in Tab. 16 nachvollziehen. In der eher sauren Deponie-Phase waren Zn und Pb offensichtlich verhältnismäßig mobil und dominierten die Zusammensetzung. In der neutralen pH-Phase mit abnehmendem Redoxpotential erreichen Ni, Cr und Cu eine höhere Mobilität und Transportweite.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zn-Gehalte der in Tab. 16 aufgeführten Messstellen bis auf Mst 405 zwischen Anfang der 70er und Mitte der 90er Jahre auf etwa 50% bis 10% abnehmen; Pb um 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Ni dagegen steigt auf doppelte bis siebenfache Konzentrationen an. Cu fällt im westlichen Abstrom der älteren Haldenbereiche und steigt nur im nördlichen Abstrom moderat an, wo die jüngsten Haldenbereiche liegen.

Die pH-Werte in Mst M1, 410 und 412 unterliegen noch eher dem auslaufenden pH-Exzess als Mst 405 und 415 (vgl. pH-Exzess, Abschnitt 4.4.1). Somit bedingen schon die differenzierten deponienahen und sickwasserbedingten Tendenzen der SM-Konzentrationen den Wechsel der Reihenfolge ihrer totalen Gehalte.

Inwieweit das Auftreten bestimmter SM untereinander zu eingeschränkter Sorption einzelner SM führte (Bourg 1988), kann aufgrund fehlender Sedimentuntersuchungen nicht abgeschätzt werden.

Die hohen Aktivitäten von alkalischen und erdalkalischen Ionen sowie NH_4^+ bedingen neben der Protonenstärke eine zusätzlich Sorptionskonkurrenz für einzelne Schwermetalle. Eine größere Affinität als monovalente Substanzen haben nach van Breukelen (2003) divalente Substanzen zu gelöster organischer Substanz. Monovalente Substanzen dagegen werden eher an Tonen, insbes. Illit, angelagert. Dies würde die direkte Konkurrenz von NH_4^+ und K^+ zu den

meisten Schwermetallen einschränken, vor allem vor dem Hintergrund der geringen Anteile der Tonfraktion in den Sedimenten des nördlichen Abstromes. Mit der Desorption von Ca^{2+} wird dennoch indirekt die spezifisch divalente CEC beeinflusst. Der drastische Ammonium-Anstieg im nördlichen Abstrom korreliert zeitlich mit der Erhöhung der Transportweite von Cu, Ni und Cr. Die Mitfällung von SM und Mischkristallbildung (solid solution) bei der Entstehung von Carbonaten (Christensen et al. 1996b) ist ein weiterer potentieller, am Standort Monte Scherbelino nicht quantifizierbarer Prozess der Interaktion zwischen SM und anderen Kationen. Kohlenstoffverbindungen des DOC aus Deponiesickerwasser bilden Metall-Carbonat-Komplexe können große Anteile der mobilen Schwermetalle (Ni, Cd) bei höheren pH-Werten von >7 bilden (Christensen et al. 1996a, Christensen et al. 1996b).

Die Variation der Mobilität von Pb und Zn mit dem pH-Wert korreliert mit Ergebnissen von Jaros & Huber (1997). Die Eluierbarkeit von SM aus Schlacke von Müllverbrennungsanlagen (MVA) wurde von ihnen in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Zwischen pH-Werten von 4 und 7 fand bei genereller Abnahme der Löslichkeit auch ein Wechsel der Konzentrationsstärke von Zn, Pb, Cu, Cd nach Zn, Cu, Pb und Cd statt, wobei die Eluatkonzentration von Pb mit 3 Zehnerpotenzen am stärksten abnimmt. Die Bildung von Metall-Chlor-Komplexen (Doner 1978, Bourg 1983, Christensen et al. 1996b) kommt ebenfalls als Ursache für die steigende relative Mobilität von Cu und Ni in Betracht.

Brand et al. (1989) beobachteten eine - gegenüber Pb, Cd und Zn - erhöhte Fixierung von Cu an Eisenhydroxiden und mit dessen Reduktion die bevorzugte Reaktivierung des Cu.

Cu wurde im nördlichen Abstrom neben Zn bereits zu Beginn des Monitorings als dominantes SM angetroffen. Anders als Zn erhöhten sich die Gehalte an Cu über die folgenden Jahrzehnte.

Wie Bourg (1988) zeigte, ist Cu im neutralen pH-Bereich im Gegensatz zu Zn (jeweils $5 \cdot 10^{-6}$ M), durch Anwesenheit von Fulvinsäuren in der Sorption an anorganische Oberflächen gehemmt. Mit dem Vergleich diverser Studien zur Sorption von Cu in Abhängigkeit von pH-Wert und DOC beschreibt Bourg (1988) die

verschiedenen mobilisierenden Faktoren für Cu. Unterhalb pH 7 wird Cu (10^{-6} M) demnach mobil; unter Anwesenheit von $> 50 \text{ mg l}^{-1}$ Carbonsäuren nimmt der an anorganische Feststoffoberflächen (10 g l^{-1} Al) sorbierte Anteil jedoch bei pH > 5 ebenfalls ab. Die in Abb. 3 (Abschnitt 2.2) dargestellten pH-abhängigen Sorptionsgraphen aus Dzombak & Morel (1990) geben die Reihenfolge Cr-Pb-Cu-Cd-Zn-Ni nach abnehmender Mobilität mit steigendem pH-Wert an. Für Pb stimmt die Begrenzung der Mobilität auf pH < 6 mit den Beobachtungen am Standort überein. Zn, stärker noch Ni, sind danach bereits unterhalb pH 7 von Metalloxiden mobilisierbar. Diese experimentellen Ergebnisse decken sich mit den in Tab. 16 zusammengefassten Beobachtungen am Standort Monte Scherbelino, wo deponienah Ni vor dem Dichtwandbau 1995 die höchsten Gehalte der Schwermetalle aufweist.

Redoxsensitive Spezies, wie Fe und Mn, nachgeordnet Cu und Cr, unterliegen in ihrer Bindungsform der Dynamik des Redoxpotentials, wenn sie Bestandteil der ablaufenden Redoxreaktionen sind. Sie werden, wie gezeigt für Fe im westlichen Abstrom, mit der Progression der Übergangszone zum sulfat-reduzierenden Bereich reaktiviert und verlagert. In Mst 406 und Mst 404 konnten, korrelierend mit dem Gesamtlösungsinhalt, nach Dichtwandbau abfallende Cr- und Cd-Gehalte beobachtet werden. Die Konzentrationen von Ni und Cu zeigten dagegen weiterhin einen konstanten Trend, Zn wurde in Mst 406 nach 1995 mit leicht steigender Tendenz gemessen. Eine verstärkte Desorption von Ni, Cu und Zn, die in den vorangegangenen Jahrzehnten bedingt mobil waren und somit retardierte Pools bilden konnten, wird als Ursache dafür angesehen.

5.4. Plausibilität der numerischen Modellstudien

Für die Anwendung numerischer Modelle in dieser Arbeit wurden vereinfachende Annahmen getroffen, die von den Bedingungen am Standort Monte Scherbelino abweichen. Welche Bedeutung diese Voraussetzungen für die erzielten Ergebnisse haben, soll im

Folgenden gezeigt werden. Das zur Auswertung der Monitoringdaten herangezogene numerische instationäre 2D-Strömungsmodell, erstellt durch die BGS Umweltplanung mit SPRING (2003), basiert auf der Zusammenführung von ca. 100 lithologischen Bohrprofilen und Stichtagsmessungen der Piezometerstände in etwa 30 Messstellen im An- und Abstrom der Deponie seit Mitte der 70er Jahre. Im gesamten, etwa 5 km^2 umfassenden Untersuchungsgebiet, weisen die fluviatilen Sedimente die typischen Heterogenitäten der Rinnenstrukturen und eine modellierte Basis auf, die Einfluss auf die Ausbreitung des DbGWS haben. Der Aufbau eines instationären 3D-Strömungsmodells, mit dem Massenstöße für relevante Stoffgruppen quantifiziert werden können, war zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit noch nicht abgeschlossen.

5.4.1 Numerisches Strömungsmodell und Monitoringdaten

Auf der Grundlage der Stromlinien im numerischen 2-D-Modell transportierter konservativer Partikel wurden Messstellen identifiziert, anhand deren chemischer Analysen aus dem Monitoring das Ausbreitungsverhalten des DbGWS charakterisiert werden konnte. Zur Berücksichtigung vertikaler Gradienten der hydraulischen Leitfähigkeit, Strömungs- und Konzentrationsgradienten und Dichteströmung wurden tiefendifferenzierte Probennahmen und numerische Modellstudien für 2D-Vertikalschnitte durchgeführt. Die tiefendifferenzierte Probennahme und die numerischen Studien bewiesen die Bedeutung der Berücksichtigung vertikaler Gradienten, selbst im Fall eines maximal nur etwa 10 m mächtigen Grundwasserleiters. Die den Transport deponiebürtiger Stoffe kontrollierende untere Kieslage hält in den in der Auswertung besprochenen Abstrombereichen aus, so dass die Projektion der Messstellen auf die Strompfade plausibel erscheint. Da die über die Jahrzehnte vertikal ansteigende Verteilung der Stoffe, genau wie die laterale Ausbreitung, mit ihrer instationären Entwicklung Einfluss auf die Mischproben-Konzentration der vollständig verfilterten Messstellen haben, sind insbeson-

dere die redoxsensitiven Parameter des Monitorings nur bedingt für die Kalibrierung eines 3D-reaktiven Multispezies-Transportmodells einsetzbar. Konservative Substanzen sind für eine Massenstrom-Bilanzierung über einfache Mischungsverhältnisse entsprechend der hydraulischen Leitfähigkeit abschätzbar. Das hydrochemische Milieu, pH- und E_H -Werte, sind über diesen Weg jedoch nicht hinreichend zu erfassen (vgl. Abschnitt 4.1.3.3). Aus den Redoxbedingungen der Mischproben können bestenfalls Maximalwerte des Redoxpotentials abgeleitet werden. Daran gekoppelt sind Mischproben-Gehalte reduzierter Spezies nur für eine Prognose der Dynamik von Transformationszonen anzuwenden, wenn die Reaktionsräume und Frachten der beteiligten Reaktionspartner hinreichend bekannt sind.

5.4.2 PHREEQC – Gleichgewichtsberechnungen

Bei dem Versuch, mit den Analysewerten der Grundwasserproben des Monitorings in PHREEQC Ausgangslösungen zu erstellen, tritt das Problem auf, dass PHREEQC unter anderem die Messwerte für Redoxpotential und Alkalinität (als Hydrogencarbonat) der restlichen Komposition an gelösten Substanzen nicht zuordnen kann. Das hat vor allem zwei Ursachen. Einerseits fehlen in der chemischen Analyse einige Ionen oder die Ionenbilanzen erreichen nicht den geforderten Standard. Andererseits ergeben sich durch Mischung verschiedener Wässer aus kleinräumigen Zonierungen Proben, deren chemische Zusammensetzung sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Natürlich muss dieses auch im Grundwasserleiter nicht vorherrschen.

Die nicht im Gleichgewicht befindlichen Aktivitäten von Redoxpaaren sind ein zentrales Thema im Hinblick auf die Berechnungsalgorithmen in PHREEQC und seine Nutzung für die Abbildung von hydrochemischen Prozessen im DbGWS. Diese Probleme wurden umgangen, indem schrittweise einzelne Eingangsparameter wie Hydrogencarbonat ab- oder zugeschaltet werden. Über diesen Umweg ließen sich in PHREEQC berechenbare, ähnliche chemische Zusammensetzungen erstellen. Damit konnten schließlich für

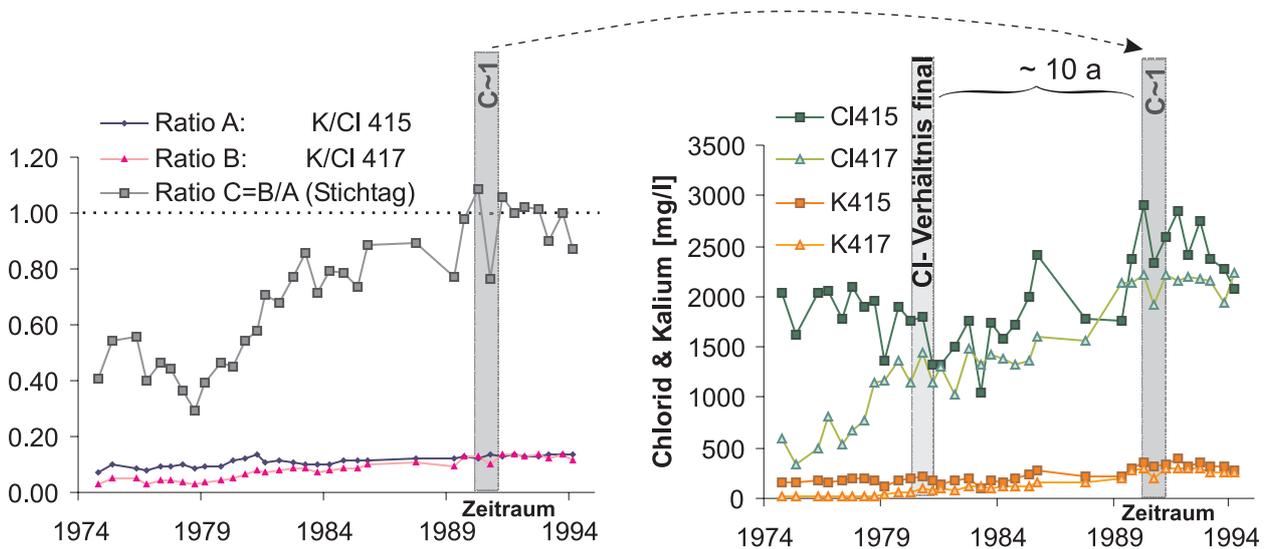
Indikatorsubstanzen wie Sulfat die in Abschnitt 4.4.5 dargestellten Berechnungen zu Sättigungsindizes und potentiellen Reaktionen durchgeführt werden. Diese Berechnungen stimmen mit den aus der Bilanzierung der Kapazität zur Redoxpufferung (OXC und RDC) hervorgegangenen Ergebnissen überein.

5.4.3 BTSA - Referenzgraphen und Monitoringdaten

Die in Abschnitt 3.5.1 dargestellten Referenzgraphen der BTSA wurden in Messpunkten in der Kieslage des 2D-Vertikalschnittmodells mit Modflow/MT3DMS aufgezeichnet. Sie stellen somit keine Mischproben analog zum Monitoring dar. Inwieweit die im realen Fall während des Zeitraumes des Monitorings (1967-1995) vorliegende ansteigende Tendenz der Konzentrationen am Deponierand mit ansteigenden Gesamtgehalten im Sickerwasser unterhalb des Deponiekörpers korreliert, kann nicht bestimmt werden. Generell ist dieses Verhalten bei der Dimension der Deponie zu erwarten, insbesondere bei der Höhe der Halden von über 40 m.

Die Berechnung der erwähnten Referenzgraphen erfolgte vereinfachend ohne einen solchen langfristigen steigenden Trend; hier wurde eine nach einem Startzeitpunkt permanent und konstant emittierende Quelle modelliert. In dem instationären 2-D-Transportmodell mit SPRING konnte jedoch die Chloridkonzentration auch mit konstantem Quellterm gut abgebildet werden (vgl. Abschnitt 4.1.2.3). Mit einer zusätzlich steigenden Quellkonzentration würde der quasistationäre bzw. stabile Ausbreitungszustand deponienah später eintreten. Die Aussagen zum Abbau- und Rückhaltepotential auf Basis der BTSA mit den Monitoringdaten bleiben davon unberührt, da die reale Entwicklung der Quellstärke zwar nicht bekannt ist, aber Voraussetzung für die Messwerte im Abstrom war.

Ein Teil der BTSA, der besondere Aufmerksamkeit verdient, ist die zeitversetzte Normierung der Konzentration der reaktiven auf die der konservativen Substanz. Neben dem Umstand, dass sich Phasen variabler Grundwasser-Neubildung unterschiedlich stark auf die Konzentrationsentwicklung der beiden



▲ **Abb. 82:** BTSA-Auswertung der Konzentrationsganglinien von Kalium und Chlorid, Mst 415 und 417 (links); Datenbasis dafür als totale Konzentrationen (rechts)

Substanzen auswirken können, insbesondere zum Zeitpunkt großer Phasenverschiebung im Anfangsstadium der Immission, gilt es, die stabile Ausbreitung in den stagnierenden abstromigen Konzentrationsverhältnissen der konservativen Substanz zu erkennen. Mit dem Anfang der stationären konservativen Ausbreitung liegt bei paralleler Immission des reaktiven Stoffes der Bezugspunkt für die Verzögerung des reaktiven Transportes vor.

Der Beginn der stabilen Phase des Verhältnisses der Konzentrationen der konservativen Substanz um den Wert 1 in den Beobachtungspunkten A (quellnäher) und B (quellferner) nach BTSA wird bei den Graphen in Abb. 82 Anfang der 80er Jahre erreicht (Abb. 82 re.). Der Koeffizient r^C erreicht das stabile Niveau von 1 etwa 10 Jahre später, Anfang der 90er Jahre (Abb. 82 li.). Daraus wird ersichtlich, dass die Normierung auf die Ausbreitung der konservativen Substanz (hier Chlorid) selbst bei weiterhin steigender Tendenz in den Punkten A und B eine Abschätzung der abnehmenden Retardation (hier von Kalium) zulässt. Wird als Startzeitpunkt der Emission von Chlorid und Kalium der Beginn der Ablagerung auf der Westhalde im Jahr 1956 angesetzt, so ergibt sich aus der jeweiligen Zeitdauer bis zum Erreichen stabiler Konzentrationsverhältnisse von Chlorid und Kalium auf dem Pfad Mst 415-417 für die Kalium ein Retardationskoeffizient R_{K^+} von 1,42. Nach Glg. 8 berechnet sich damit für einen sandigen Grundwasserleiter ein K_{dK^+} von etwa $8,4E-02$. Diese Werte geben den gesamten

Einfluss der transportierten Ionengehalte wieder und sind dementsprechend umsichtig mit anderen Standorten zu vergleichen.

Durch variierende Grundwasser-Neubildung tritt eine Verzögerung der Ausbreitung von Kalium gegenüber der von Chlorid ein. Nach dem Zeitpunkt der Stabilisierung der abstromigen Konzentrationsverhältnisse von Chlorid um 1980 führte eine durch erhöhte Neubildung bedingte Verdünnung zwischen 1981 und 1983 sowie 1986 und 1988 zu generell niedrigeren Konzentrationen im Abstrom. Der besonders starke Anstieg von Ammonium im nördlichen Abstrom in den 80er Jahren beschleunigt dagegen die Konzentrationserhöhung von Kalium. Die zur Abschätzung von R_{K^+} auf dem Strompfad Mst 405-410 nötige stabile Ausbreitung von Chlorid liegt bis Mitte der 90er Jahre noch nicht vor; die Verhältnisse von Chlorid Mst 410/405 übertreffen 1993 mit 0,3 die Werte von 0,23 Anfang der 80er Jahre. Die BTSA-Graphen von Mst 405-410 in Abschnitt 4.3.2 weisen diesen instationären Zustand nach.

Mit dem Instrument BTSA konnte nachgewiesen werden, dass sich der DbGWS am Monte Scherbelino bis zum Dichtwandbau 1995 nicht in einer stagnierenden Phase befand. Die Transportweiten der Hauptkontaminanten (u.a. COD, Ammonium, SRR) vergrößerten sich bei gleichzeitiger Überschreitung des spezifischen NA-Potentials.

Kapitel 6

LITERATUR

- Achten, C., Altenbockum, M., 2003. Natürliche Immobilisierung von Schwermetallen im Grundwasser auch bei niedrigen pH-Werten - NA bei anorganischen Stoffen?. *Altlasten Spektrum* 1, 5-12
- Albers, H., 1991. Zur biologischen Reinigung von Sickerwässern aus Sonderabfalldeponien. *Schr. Institut für Siedlungswasserwirtschaft Tech. Univ. Braunschweig* 49
- Albrechtsen, H.-J., Christensen, T.H., 1994. Evidence for microbial iron reduction in a landfill leachate-polluted aquifer (Vejen, Denmark). *Appl. Environ. Microbiol.* 60(11), 3920-3925
- APHA, 1989. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 17th ed., American Public Health Association, Washington D.C.,
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam
- Arneth, J.-D., Kerndorff, H., Brill, V., Schleyer, R., Milde, G., Friesel, P., 1986. Leitfaden für die Aussonderung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen. *WaBoLu-Hefte* 5/1986
- Barker, J.F., Tessmann, J.S., Plotz, P.E., Reinhard, M., 1986. The organic geochemistry of a sanitary landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 1(1-2), 171-189
- Barovic, G., Boochs, P.W., Mull, R., 1978. Messung von Dispersionskoeffizienten im Feld. *Dt. gewässerkundl. Mittl.* 2(5), 128-133
- Basberg, L., Banks, D., Saether, O.M., 1998. Redox processes in groundwater impacted by landfill leachate. *Aquat. Geochem.* 4, 253-272
- Baumann, T., Baumann, M., Nießner, R., 1993. Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Einflussbereich einer Hausmülldeponie. Teil 1: Räumliche Erfassung der Kontamination. *Vom Wasser* 81, 105-122
- Baun, A., Reitzel, L.A., Ledin, A., Christensen, T.H., Bjerg, P.L., 2003. Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 65, 269-291
- Belevi, H., Baccini, P., 1992. Long-term leachate emissions from municipal solid waste landfills. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds). *Landfilling of waste: leachate.*, Elsevier, 431-495
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1982. Effects of complexation by Cl , SO_4 , S_2O_3 on adsorption behaviour of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 16, 162-169
- Berge, N.D., Reinhart, D.R., Townsend, T.G., 2005. The fate of nitrogen in bioreactor landfills. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35(4), Taylor & Francis, 365-399
- Bilitewski, B., Härdtle, G., Marek, K. (Hrsg.), 1990. *Abfallwirtschaft*. Springer, Berlin
- Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1993. A field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in a sandy aquifer. *J. Contam. Hydrol.* 12, 269-290
- Bolt, G.H., 1967. Cation-exchange equations used in soil science - A review. *Neth. J. Agric. Sci.* 15, 81-103
- Bourg, A.C.M., 1983. *Modélisation du Comportement des Métaux Traces à l'Interface Solide-Liquide dans les Systèmes Aquatiques*. Document du B.R.G.M. 62, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France
- Bourg, A.C.M., 1988. Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization. In: Salomons, W., Förstner, U. (Hrsg.), 1988. *Chemistry and biology of solid waste - dredged material and mine tailings*, Springer, Berlin, 3-32
- Brand, K.H., Hötzl, H., Käß, W., 1989. Transport and fixation of cadmium, copper, lead and zinc in a porous aquifer. In: Kobus, H., Kinzelbach, W. (eds.). *Contaminant transport in groundwater*, Balkema, Rotterdam, 459-460

- Brill, V., Kerndorff, H., Schleyer, R., Arneth, J.-D., Milde, G., Friesel, P., 1986. Fallbeispiele für die Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen aus der Bundesrepublik Deutschland. WaBoLu-Hefte 6
- Brun, A., Engesgaard, P., 2002. Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development. *J. Hydrol.* 256, 211-227
- Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1989. Nonequilibrium and dispersion during transport of contaminants in groundwater: field-scale processes. In: Kobus, H., Kinzelbach, W. (eds.). *Contaminant transport in groundwater*. Balkema, Rotterdam, 237-243
- Burdige, D.J., Dhakar, S.P., Nealson, K.H., 1992. Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction. *Geomicrobiol. J.* 10, 27-48
- Buss, S.R., Herbert, A.W., Morgan, P., Thornton, S.F., Smith, J.W.N., 2004. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater. *Quarterl. J. Engineer. Geol. Hydrogeol.* 37, 347-359
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigun, O., 2005. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. *Proc. Biochem.* 40(3-4), 1285-1292
- Charbeneau, R.J., 2000. *Groundwater hydraulics and pollutant transport*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, U.S.
- Chen, H.L., Zhou, J.M., Chen, Y.X., Xu, Y.T., 2005. Effect of organic fractions on sorption properties of organic pollutants in sediments. *J. Environ. Sci. - China* 17(2), 20-204
- Chiang, W.H., Kinzelbach, W., 2001. 3D-groundwater modeling with PMWIN - a simulation system for modeling groundwater flow and pollution. 3. Aufl., Springer, Berlin
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., 1989. Basic biochemical processes in landfills. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds.). *Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact*, Academic Press, 29-49
- Christensen, T.H., 1992. Attenuation of leachate pollutants in groundwater. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds.). *Landfilling of waste: leachate*, Elsevier, London, 441-483
- Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds), 1992a. *Landfilling of waste: leachate*, Elsevier, London
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., la Cour Jansen, J., 1992b. Groundwater control monitoring at sanitary landfills. In: Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R. (eds.). *Landfilling of waste: leachate*, Elsevier, London, 497-514
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., Holm, P.E., 1994. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24(2), CRC Press, 119-202
- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1996a. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel, and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Res.* 30(12), 3037-3049
- Christensen, T.H., Lehmann, N., Jackson, T., Holm, P.E., 1996b. Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. *J. Contam. Hydrol.* 24(1), 75-84
- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Gron, C., Filip, Z., Christensen, T.H., 1998. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.* 32(1), 125-135
- Christensen, J.B., Christensen, T.H., 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.* 34(15), 3743-3754
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H.-J., 2000. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.* 45, 165-241
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., 2001. Review - Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16, 659-718
- Cozzarelli, I.M., Sufliata, J.M., Ulrich, G.A., Harris, S.H., Scholl, M.A., Schlottmann, J.L., Christenson, S., 2000. Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.* 34(18), 4025-4033
- Crouzet, C., Kedziorek, M.A.M., Altmann, R.S., Bourg, A.C.M., 2000. Speciation of inorganic sulphur in aquifer sediments contaminated by landfill leachate using chemical extraction techniques. *Environ. Technol.* 21(3), 285-296

- De Josselin de Jong, G., 1958. Longitudinal and transverse diffusion in granular deposits: Transactions. Am. Geophys. Union 39, 67-74
- Devlin, J.F., 1990. Field evidence for the effect of acetate on leachate alkalinity. Ground Water 28(6), 863-867
- DIN, 2005. Deutsche Norm - Norm CD, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin
- Döberl, G., Huber, R., Fellner, J., Cencic, O., Brunner, P. H., 2002. Neue Strategien zur Nachsorge von Deponien und zur Sanierung von Altlasten, Endbericht. Inst. für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Tech. Univ. Wien
- Dockhorn, T., 1999. CSB-Elimination in Abhängigkeit vom Typ des Belebungsbeckens. Schr. Institut für Siedlungswasserwirtschaft Tech. Univ. Braunschweig 64
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1998. Physical and chemical hydrogeology. 2nd ed., John Wiley and Sons, New York
- Doner, H.E., 1978. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) in soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 42(6), 882-885
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide, Wiley Interscience, New York
- DVWK, 1992. Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. Regeln zur Wasserwirtschaft, 128, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Paul Parey, Hamburg
- DVWK, 1997. Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermessstellen, Merkblätter, 245, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V., Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- Ehrig, H.-J., 1986. Untersuchungen über die biologische Abbaubarkeit von Sickerwässern aus Lysimetern. In: Spillmann, P. (Hrsg.). Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer, Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH, Weinheim
- Ehrlich, H.L., 2002. Geomicrobiology. 4th ed., Marcel Dekker, New York, 289-301
- Fach, A., Spinola, A., Gerdes, H., Scheytt, T., Kämpf, M., Behr, M., 2005. Modellgestützte Analyse und Bereitstellung eines numerischen Prognoseinstrumentariums der Selbstreinigungsprozesse deponiebürtiger Schadstoffe im Grundwasser (FKZ 0330503-0330504). In: DECHEMA Forsch. - und Projektkoordination (Hrsg.). Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden - Statusseminar 2005, Bundesmin. für Bild. und Forsch., 269-282
- Fetter, C.W., 2001. Applied Hydrogeology. 4th internat. ed., Pearson, Upper Saddle River, NJ
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, NJ
- Gaines, G.L., Thomas, H.C., 1953. Adsorption studies on clay minerals II: A formulation of the thermodynamics of exchange sorption. J. Chem. Phys. 21, 714-718
- Gapon, E.N., 1933. Theory of exchange adsorption. V. J. Gen. Chem. (USSR) 3, 667-669
- Golwer, A., Mattheß, G., Schneider, W., 1970. Selbstreinigungsvorgänge im aeroben und anaeroben Grundwasserbereich. Vom Wasser XXXVI, 64-92
- Golwer, A., Knoll, K.H., Mattheß, G., Schneider, W., Wallhäusser, K.H., 1976. Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe. Abh. Hess. L.-Amt Bodenforsch. 73, Hess. L.-Amt für Bodenforsch., Wiesbaden
- Golwer, A., 1995. Langzeitwirkung örtlicher, anthropogener Stoffanreicherungen auf das Grundwasser. Z. dt. geol. Ges. 146, 191-200
- Harmsen, J., 1983. Identification of organic compounds in leachate from a waste tipp. Wat. Res. 17(6), 699-705
- Hartog, N., Griffionen, J., van der Weijden, C.H., 2002. Distribution and reactivity of O₂-reducing components in sediments from a layered aquifer. Environ. Sci. Technol. 36(11), 2338-2344
- Hartog, N., 2003. Reactivity of organic matter and other reductants in aquifer sediments. Geologica Ultraiectina, Medelingen van de Faculteit Geowetenschappen Univ. Utrecht 228
- Heron, G., 1994. Redox buffering in landfill leachate contaminated aquifers. Ph.D. thesis, Institute of Environmental Science and Engineering, Groundwater Research Center, Tech. Univ. of Denmark
- Heron, G., Crouzet, C., Bourg, A.C.M., Christensen, T.H., 1994. Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. Environ. Sci. Technol. 28(9), 1698-1705

- Heron, G., Christensen, T.H., 1995. Impact of sediment-bound iron on redox buffering in a landfill leachate polluted aquifer (Vejen, Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 29(1), 187-192
- Higgo, J.J.W., Nielsen, P.H., Bannon, M.P., Harrison, I., Christensen, T.H., 1996. Effect of geochemical conditions on fate of organic compounds in groundwater. *Environ. Geol.* 27, 335-346
- HLfB, 1999. Geologische Karte von Hessen 1:25 000, Erläuterungen 5918 Neu-Isenburg. Hess. L.-Amt für Bodenforsch., Wiesbaden
- HLfU, 1986. Bericht über die Errichtung von 11 neuen Grundwassermeßstellen im Umfeld der stillgelegten Abfalldeponie „Monte Scherbelino“ und die ersten orientierenden hydrochemischen Untersuchungen, Geschäftszeichen 79n 02.08 (MS). Hess. L.-Anstalt für Umwelt, Wiesbaden
- Huppert, N., 1999. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. *Schr. ISWW Karlsruhe 95*, Oldenbourg, München - Wien
- Kraxner, M., Kochberger, M., Lukas, W., Lechner, P., Mostbauer, P., Rautner, T., Sabbas, T., Saxer, A., Wruss, W., 2001. Evaluierung von Testmethoden und Modellen für die Bewertung des mittel- bis langfristigen Emissionsverhaltens schadstoffhaltiger organischer Abfälle und Immobilisierungsprodukte. *Inst. Baustoffl. Materialprüf., Tech. Univ. Wien*
- Jaros, M., Huber, H., 1997. Emissionsverhalten von MVA- Schlacke nach forcierter Alterung. In: Lechner, P. (Hrsg.). *Waste Report 6*. IWGA, Abt. für Abfallwirtschaft, Univ. für Bodenkultur Wien
- Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1999. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Wat. Res.* 33(9), 2139-2147
- Johnson, C.A., Kerstensen, M., Ziegler, F., Moor, H.C., 1996a. Leaching behaviour and solubility - controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Manag.* 16(1-3), 129-134
- Käss, W., 1992. Geohydrologische Markierungstechnik. *Lehrbuch der Hydrogeologie 9*, Borntraeger, Berlin - Stuttgart
- Kerndorff, H., Brill, V., Schleyer, R., Friesel, P., Milde, G., 1985. Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen - Ergebnisse hydrogeochemischer Untersuchungen. *WaBoLu-Hefte 5*
- Kerstensen, M., Moor, C., Johnson, A.C., 1995. Mechanismen der Schwermetallmobilität (Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn) in einer MV-Schlackenmonodeponie. In: Ehrig, H.J. (Hrsg.) *BMBF-Statusseminar 25./26.04.1995 „Deponiekörper“ Veröffentlichungen des Fachgebietes Abfall- und Siedlungswirtschaft der GH- Wuppertal 1*, Bundesmin. für Bild. und Forsch., 51-76
- Kjeldsen, P., 1993. Groundwater pollution source characterization of an old landfill. *J. Hydrol.* 142, 349-371
- Kjeldsen, P., Christensen, T.H., 2001. A simple model for the distribution and fate of organic chemicals in a landfill: MOCLA. *Waste Manag. Res.* 19(3), 201-216
- Kjeldsen, P., Andersen, J.S., Grundtvig, A., Winther, P., 1998a. Characterization of an old municipal landfill (Grinsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill history and leachate composition. *Waste Manag. Res.* 16(1), 3-13
- Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Pedersen, J.K., Ruge, K., Christensen, T.H., 1998b. Characterization of an old municipal landfill (Grinsted, Denmark) as a groundwater pollution source: landfill hydrology and leachate migration. *Waste Manag. Res.* 16(1), 14-22
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4), 297-336
- Koch, M., Starke, B., 2001. Experimental and numerical investigation of macrodispersion of density-dependent flow and transport in stochastically heterogeneous media. In: *Proc. first internat. conference on saltwater intrusion and coastal aquifers: monitoring, modeling and management, SWICA M³. Essaouira, Morocco, april 23-25, 2001*
- König, C.M., 2003. *SPRING Benutzerhandbuch Version 3.0*. delta H Ingenieurgesellschaft mbH, Dortmund
- KORA TV4.3, 2005. Deponie „Monte Scherbelino“ Frankfurt/Main, Hessen. In: *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Forschungszentrum Jülich. Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden - Standortkompendium Nov. 2005*, DECHEMA e.V. Forschungs- und Projektkoordination, Frankfurt a.M., 173-184

- Koydon, S., 2004. Contribution of sulfate-reducing bacteria in soil to degradation and retention of COD and sulfat. Diss., In: Winter, J. (Hrsg.). *Karlsruher Berichte zur Ingenieurbiologie* 40, Inst. für Ingenieurbiol. und Biotechnol. des Abwassers, Univ. Karlsruhe
- Kretschmer, W., 1989. Hydrochemisch-statistische Untersuchungen an einem mit Müllsickerwasser beschickten Grundwassergerinne. *Berichte-Reports* 32, Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel
- Kruse, K., 1994. Langfristiges Emissionsverhalten von Siedlungsabfalldeponien. *Schr. Inst. für Siedlungswasserwirtschaft* 54, Tech. Univ. Braunschweig
- Lechner, P. (Hrsg.) 2001. IMMO - Evaluierung von Testmethoden und Modellen für die Bewertung des mittel- bis langfristigen Emissionsverhaltens schadstoffhaltiger organischer Abfälle und Immobilisierungsprodukte. Universität für Bodenkultur, Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Abteilung Abfallwirtschaft, Wien
- Lewandowski, J., Leitschuh, S., Koß, V., 1997. *Schadstoffe im Boden: eine Einführung in Analytik und Bewertung*. Springer, Berlin
- LfU Baden-Württemberg, 1993. Die Erkundung der Stoffgefährlichkeit ehemaliger Hausmülldeponien - am Beispiel dreier Modellstandorte in Baden-Württemberg. In: *Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung* 5, L.-Anstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- LfUG Sachsen, 2001. Simulation von Schadstoffreaktionen in Altlasten (ohne Berücksichtigung der Grundwasserströmung außerhalb der Altlast). In: *Materialien zur Altlastenbehandlung* 1, Sächs. L.- Amt für Umwelt und Geologie
- LfUG Sachsen, 2002. Bewertungshilfen bei der Gefahrenverdachtsermittlung in der Altlastenbehandlung. In: *Materialien zur Altlastenbehandlung* 1, Sächs. L.- Amt für Umwelt und Geologie
- Loveley, D.R., Phillips, E.J.P., 1986. Availability of ferric iron for microbial reduction of bottom sediments of the freshwater tidal Potomac River. *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 751-757
- Lovley, D.R., 1997. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments. *FEMS Microbiol. Reviews* 20, 305-313
- Lovley, D.R., Fraga, J.L., Blunt-Harris, E.L., Hayes, L.A., Phillips, E.J.P., Coates, J.D., 1998. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26(3), 152-157
- Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., 1998. Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 33, 273-291
- Lyngkilde, J., Christensen, T.H., 1992. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 10, 291-307
- Mattheß, G., 1994. *Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie* 2, Borntraeger, Berlin - Stuttgart
- Melzer, P., 1997. Vorstellung einer SPR- Methode und Beispiel für den Einsatz bei der Grundwassergüteüberwachung. MVV Fachseminar für Anwender: „Tiefenorientierte Grundwasserprobenahme“, 18.06.1997, Mannheim
- Michaelis, M., Menten, M.L., 1913. Kinetics of invertase action. *Z. Biochem.* 49, p. 333
- Monod, J., 1949. The growth of bacterial cultures *Annual Rev. Microbiol.* 3
- Nicholson, R.V., Cherry, J.A., Reardon, E.J., 1983. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study - 6 *Hydrogeochemistry. J. Hydrol.* 63, 131-176
- Nützmann, G., Holzbecher, E., Wiese, B., Licht, E., Knappe, A., 2005. Visual CXTFIT: a user-friendly simulation tool for modelling one-dimensional transport, sorption and degradation processes during bank filtration. In: *Kompetenzzentrum Wasser Berlin GmbH (Hrsg.). Proc. 5. Internat. symp. manag. aquifer recharge*, Berlin
- Oostrom, M., Hayworth, J.S., Dane, J.H., Güven, O., 1992. Behavior of dense aqueous phase leachate plumes. *Water Resour. Res.* 28(8), 2123-2134
- Pankow, J.F., 1991. *Aquatic chemistry concepts*, Lewis, Chelsea, Michigan (U.S)
- 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*. In: *USGS. Water-Resources Investigations Report 99-4259*. United States Geolog. Survey, Denver, Colorado (U.S.)
- Richnow, H.H., Meckenstock, R.U., Reitzel, L.A., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2003. In-situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 64, 59-72

- Robold, E., Piroth, K., 1997. Erfahrungen über den Einsatz der SPR- Methode bei der Erkundung im Altlastenbereich anhand von Beispielen. In: MVV Fachseminar für Anwender: „Tiefenorientierte Grundwasserprobenahmen“ am 18.06.1997, Mannheimer Verkehrs-Verband, Mannheim
- Rügner, H., Holder, T., Maier, U., Bayer-Raich, M., Grathwohl, P., Teutsch, G., 2004. Natural Attenuation- Untersuchungen „ehemalige Abfalldeponie Osterhofen“. *Grundwasser* 2(9), 98-108
- Sabbas, T., Mostbauer, P., Lechner, P., 1998. Deponien - Prozesse und Faktoren jenseits der Nachsorge, Endbericht, Magistratsabteilung 22 - Umweltschutz, Magistrat der Stadt Wien
- Schäfer, D., Schäfer, W., Kinzelbach, W., 1998. Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 2. Model application to a column study on organic carbon degradation. *J. Contamin. Hydrogeol.* 31, 187-209
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., Blume, H.P., Brümmer, G.W., Hartge, K.H., Schwertmann, U., 2002. Lehrbuch der Bodenkunde. 15. Aufl., Spektrum, Heidelberg
- Scheidegger, A.E., 1961. General theory of dispersion in porous media. *J. Geophys. Res.* 66(10), 3273-3278
- Schincariol, R.A., Schwartz, F.W., 1990. An experimental investigation of variable density flow and mixing in homogeneous and heterogeneous media. *Water Resour. Res.* 26(10), 2317-2329
- Schreiber, M.E., Carey, G.R., Feinstein, D.T., Bahr, J.M., 2004. Mechanisms of electron acceptor utilization: implications for simulating anaerobic biodegradation. *J. Contam. Hydrol.* 73, 99-127
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental organic chemistry*, Wiley, New Jersey (U.S.)
- Scott, M.J., Morgan, J.J., 1990. Energetics and conservative properties of redox systems. *ACS Symp. Ser.* 416, Amer. Chem. Soc., 368-378
- Spillmann, P. (Hrsg.), 1986. Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer. Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Spillmann, P., Collins, H.J., Matthes, G., Schneider, W. (Hrsg.), 1995. Schadstoffe im Grundwasser - Band 2: Langzeitverhalten von Umweltchemikalien und Mikroorganismen aus Abfalldeponien im Grundwasser, Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- Spinola, A., Fach, A., Gerdes, H., Kämpf, M., Behr, M., Scheytt, T., 2004. Modellgestützte Analyse und Bereitstellung eines numerischen Prognoseinstrumentariums der Selbstreinigungsprozesse deponiebürtiger Schadstoffe im Grundwasser (FKZ 0330503-0330504). In: *Umweltforsch.-Zentrum Leipzig-Halle* (Hrsg.). Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden - Statusseminar 2004, Bundesmin. für Bild. und Forsch., 212-218
- SPRING, 2003. Finite Elemente Grundwasserströmungs- und Transport-Modell. Delta h Ingenieurgesellschaft mbH, Dortmund
- Stumm, W., Sulzberger, B., 1992. The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3233-3257
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed., Wiley, New York
- Thiel, B., 2003. . In: Implementierung und Sensitivitätsanalyse eines dreidimensionalen numerischen Strömungs- und Stofftransportmodells für die Altlast "Monte Scherbelino" mit dem Softwarepaket PMWIN, Diplomarbeit, Inst. für Wasserbau und Wasserwirtschaft, Tech. Univ. Darmstadt, (unveröff.)
- Thornton, S.F., Lerner, D.N., Banwart, S.A., 2001. Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity. *J. Contam. Hydrol.* 53, 199-232
- Toride, N., Leij, F.J., van Genuchten, M. Th., 1995. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments Version 2.0. In: *U.S. Salinity Laboratory Research. Report N 137*. Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Riverside, California (U.S.)

- Tratnyek, P.G., Macalady, D.L., 2000. Oxidation-reduction reactions in the aquatic environment. In: Boethling, R.S., Mackay, D. (eds.). Handbook of property estimation methods for chemicals, environmental and health sciences. CRC Press, 383-415
- Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I., 2004. Mobile Organic Sorbent Affected Contaminant Transport in Soil: Numerical Case Studies for Enhanced and Reduced Mobility. Vadose Zone J. 3, 352-367
- Ujfaludi, L., Maginecz, J., 1989. Determination of dispersion coefficients in soils using their pore size distribution. In: Kobus, H., Kinzelbach, W. (eds.). Contaminant transport in groundwater, Balkema, Rotterdam, 457-458
- Van Breukelen, B.M., 2003. Natural attenuation of landfill leachate: a combined biochemical and process analysis and microbial ecology approach. doctoral thesis, Vrije Univ. Amsterdam
- Van Breukelen, B.M., Griffioen, J., 2004. Biogeochemical processes at the fringe of a landfill leachate pollution plume: potential for dissolved organic carbon, Fe(II), Mn(II), NH₄ and CH₄ oxidation. J. Contam. Hydrol. 73, 181-205
- Van Breukelen, B.M., Griffioen, J., Röling, W.F.M., van Verseveld, H.W., 2004. Reactive transport modelling of biochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. J. Contam. Hydrol. 70, 249-269
- Van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quevauviller, P., 1997. Harmonization of leaching/extraction tests. Studies in environmental science 70, Elsevier, Amsterdam
- Van Genuchten, M.T., Wagenet, R.J., 1989. Two site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 53, 1303-1310
- Vanselow, A.P., 1932. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil. Sci. 33, 95-113
- Vereecken, H., Döring, U., Hardelauf, H., Jaeckel, U., Hashagen, U., Neuendorf, O., Schwarze, H., Seidemann, R., 2000. Analysis of solute transport in a heterogeneous aquifer: the Krauthausen field experiment. J. Contam. Hydrol. 45, 329 - 358
- Voigt, H.J. (Hrsg.), 1998. Geochemie. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten Bd. 6, B.-Anstalt für Geowiss. und Rohstoffe BGR, Springer, Berlin
- Ward, M.L., Bitton, G., Townsend, T., 2005. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. Chemosphere 60(2), 206-215
- Zheng, C., Wang, P.P., 1998. Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model, Version DoD_3.50A. Department of Geological Science, Univ. of Alabama

Anhang A

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verteilungs-Isothermen verschiedener Bindungsarten, (a) lineare Sorption, (b) und (c) nonlineare Sorption mit limitierter Kapazität des Sorbenten, (b) und (d) mögliche Überlagerung von Bindungen verschiedener Sorbenten bei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen, (e) und (f) Anlagerung des Sorbates modifiziert Oberflächenladung und verstärkt Anlagerung; (nach Schwarzenbach et al. 2003)	20
Abb. 2: Abhängigkeit der Art und Quantität der Bindungsplätze auf der monovalenten Oberfläche eines festen Metalloxyds. Ober- und unterhalb des Bereiches der neutralen Ladung (z_{pc}) entstehen durch (De-)Protonisierung negative resp. positive Oberflächenladungen.	21
Abb. 3: pH-Abhängigkeit der Oberflächen-Komplexierung von Metall-Ionen durch Liganden gelöster und fester Komponenten, TOT Fe=1E-03 M, 2E-04 mol reaktive Austauschplätze je Liter, Metall-Konzentrationen 5E-07 M (nach Daten von Dzombak & Morel (1990)).	22
Abb. 4: pH-Abhängigkeit der Oberflächen-Komplexierung schwach konzentrierter (5E-07 M) Anionen (Liganden) durch Eisenhydroxid TOT Fe = 1E-03 M (nach Daten von Dzombak & Morel (1990) aus Stumm & Morgan (1996)).	22
Abb. 5: Unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten durch Einfluss von Retardation in zwei Entfernungen mit jeweils 0,5 C/C ₀ (nach Domenico & Schwartz 1998).	25
Abb. 6: Redoxpotentiale für verschiedene Spezies, Zustände gleicher Aktivität der oxidierten und reduzierten Spezies ([Ox]=[Red]=1) für pH 5 und pH 7; ein Absenken des pH-Wertes von 7 auf 5 führt zu einem Wechsel der Reihenfolge bei sequentiellen Reduktion	28
Abb. 7: Staffellung der Redoxreaktionen über ihre Standardpotentiale (Christensen et al. 2000).	28
Abb. 8: Drei Szenarien der Verfügbarkeit von Fe(III) für den mikrobiellen Energieumsatz, über Humin-Shuttle, Chelate und direkten Kontakt, vgl. Tab. 4 (nach Lovley (1997) und Lovley et al. (1998)).	32
Abb. 9: potentielle Entwicklung von Konzentrationen relevanter Redoxspezies im Abstrom einer Altablagerung (aus Christensen et al. 2000).	39
Abb. 10: Deponie Monte Scherbelino (Luftbild, Anfang 90er Jahre) mit Nord, West- und Südhalde, Haldenweiher, Offenbacher Autobahnkreuz, Stadtwald und Dichtwand ab 1995 (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung).	40
Abb. 11: Charakteristischer Profilschnitt vom Standort, überhöht (nach Golwer et al. 1976).	41
Abb. 12: Kornsummenkurven der Mst 411, 412, 413, 414 aus verschiedenen Teufenlagen (aus Golwer et al. 1976).	41
Abb. 13: Lage der Deponie Monte Scherbelino im Frankfurter Stadtwald (nach HlFB 1999).	42
Abb. 14: Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte k_f innerhalb der Grenzen des Modellgebiets nach instationär kalibriertem Modelllauf mit dem Programm SPRING (SPRING 2003), Isohypsen Dezember 1986 (aus KORA TV4.3 2005).	43
Abb. 15: Bahnlinien beliebiger Partikel im Bereich der Deponie (stationär im Jahr 1986, instationär im Zeitraum 1968-1994, Einfluß der Vorflut, Gitternetz im Bereich des Modellgebietes - vgl. Abb. 14 (aus KORA TV4.3 2005).	43
Abb. 16: Messstellen-Netz am Standort Monte Scherbelino (aus KORA TV4.3 2005).	44
Abb. 17: Ansatzpunkte von SPR und MRS-Probenahme im April 2004; veränderte Grundwasserflussrichtung zwischen vor und nach Dichtwandbau	49
Abb. 18: Schema der SPR, Förderpumpen P1-3, Trennstromlinien stark vereinfacht (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung).	50
Abb. 19: Rammgerät im Einsatz (Foto: Anette Spinola).	50
Abb. 20: Vor-Ort-Analytik mit Messgeräten, Vakuumflaschen, Durchflusszelle und Schlauchpumpe (Foto: Anette Spinola).	50
Abb. 21: Sondenspitze mit Filterstrecke (li.); schematischer Aufbau der Grundwasserprobenahme mit MRS und Messgeräten (re.) (Skizze der Sondenspitze mit frdl. Genehmigung der TU Darmstadt, Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft).	51

Abb. 22: Abflussmessung Hegwaldgraben, Grabenprofil bei Lokalität HGW01, Mai 2003, 3-Lochwehr (Foto: Marion Behr).....	52
Abb. 23: Abflussmessung Hegwaldgraben, Lokalität HGW03, Mai 2003, 2-Lochwehr, Aufstauphase bei sehr geringer Durchflussrate (Foto: Marion Behr).....	53
Abb. 24: Messung physikochemischer Parameter Hegwaldgraben, Lokalität HGW3, Mai 2003 (Foto: Marion Behr).....	53
Abb. 25: Referenzgraphen für konservativen (Disp) und reaktiven Stofftransport unter Sorption (DispSorp); totale Konzentrationen oben; Ratio-Graphen nach BTSA unten.....	55
Abb. 26: Referenzgraphen für konservativen (Disp) und reaktiven Stofftransport unter Abbau erster Ordnung (DispDegr); totale Konzentrationen oben; Ratio-Graphen nach BTSA unten.....	56
Abb. 27: Elektrische Leitfähigkeit, deponienahe Messstellen verschiedener Abstrombereiche.....	61
Abb. 28: COD, deponienahe Messstellen verschiedener Abstrombereiche.....	61
Abb. 29: Lageplan der im Text erwähnten Messstellen.....	61
Abb. 30: Instationäre Ausbreitung von Chlorid bis zum Dichtwandbau 1995, westlicher Abstrom (li.) Strompfad Mst 415-417-412, nördlicher Abstrom (re.) Strompfad Mst 405-410-M1, Zeitraum 1968-1995.....	62
Abb. 31: Konzentrationsverteilung für Nitrat, Ammonium, DOC, COD und Chlorid, Nov./ Dez. 1986.....	63
Abb. 32: Finite Elemente 3D-Netz im SPRING-Grundwasserströmungs-Modell, überhöht, Deponiekörper auf roter Umrandung (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung).....	64
Abb. 33: Stationär (li.) und instationär (re.) modellierter Transport von Chlorid mit konstantem Quellterm, Mst 407, Messwerte rot, berechnet schwarz (mit frdl. Genehmigung der BGS Umweltplanung).....	65
Abb. 34: Konzentrations-Ganglinien gemessener und mit CXTFIT berechneter Werte für Chlorid (li.) und Kalium (re.); Konzentration gemessen C obs., Konzentration berechnet C fit., Länge Fließweg Z [m], Quellterm seit 1930 in Tagen.....	66
Abb. 35: Lage der Probenahmepunkte für tiefenorientierte Probenahme 2004/05 und Hegwaldgraben 2003/04 (HGW03/04_xx).....	67
Abb. 36: Ergebnisse der SPR und MRS, Profile auf Bahnlinie Mst 626-416-417-630, Mst projiziert, horizontale Begrenzungslinien Geländeoberkante und Basis des Grundwasserleiters, elektrische Leitfähigkeit Lf [$\mu\text{S cm}^{-1}$], Redoxpotential E_H [mV], COD [mg l^{-1}].....	68
Abb. 37: Ergebnisse der SPR und MRS, Profile auf Bahnlinie Mst 623-408-M3-409-617, Mst projiziert, horizontale Begrenzungslinien Geländeoberkante und Basis des Grundwasserleiters, elektrische Leitfähigkeit Lf [$\mu\text{S cm}^{-1}$], Redoxpotential E_H [mV], COD [mg l^{-1}].....	69
Abb. 38: Modellrechnung Transport Chlorid, Start nach Dichtwandbau 1996 (oben) und Zustand 2002 (unten) bei stationärer Grundwasserneubildung, Deponiebereich grau (aus Thiel 2003).....	71
Abb. 39: Schematische Verteilung der Anstromlinien sowie der realen Konzentration (schwarzes Profil) und der Messungen (blaues Profil) bei Mischproben in voll verfilterten Messstellen (MP), SPR und MRS.....	72
Abb. 40: Sensitivitätsstudie zur Ausbreitung eines exemplarischen konservativen Stoffes entlang einer Bahnlinie im nordwestlichen Abstrom (Mst 434-410-621-620-420), Zustand nach ca. 34 Jahren im instationären Vertikal-Modell, Profilschnitt überhöht, Lageplan.....	73
Abb. 41: Tiefenprofile der elektrischen Leitfähigkeit aus Altdaten, SPR und MRS sowie Mischprobenwerte MP, Mst 404, 405, 406, 407, 410, 415 und 417, Werte 1984 aus HLFU (1986), Werte 1994 aus Golwer (1995).....	74
Abb. 42: Saisonale Variation von Chlorid, Hydrogencarbonat, COD und Temperatur in hoher zeitlicher Auflösung.....	76
Abb. 43: Systematische saisonale Variation der Grundwasser-Temperatur, langjähriger Trend, 1967-2004.....	77
Abb. 44: Zeitliche Entwicklung saisonaler Konzentrationsunterschiede; Koeffizientenvergleich Frühjahr/Herbst, Mst 415.....	78
Abb. 45: Zeitliche Entwicklung saisonaler Konzentrationsunterschiede; Koeffizientenvergleich Frühjahr/Herbst, Mst 412.....	78
Abb. 46: Messpunkte Hegwaldgraben und Relief der Basis des Grundwasserleiters.....	79

Abb. 47: Physikochemische Parameter und Abfluss Q ; Hegwaldgraben, Vergleich 2003 und 2004	80
Abb. 48: Stiff-Diagramme für Hegwaldgraben 2004 (HWGx_04, blau) und Referenzmessstellen (gelb), vgl. Anhang D	80
Abb. 49: Exemplarische Durchgangskurven für kinetische Sorption (t) mit Eingangskonzentration $0.5 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$, totale Konzentrationen bei 210 m (oben) und entsprechende r^C (unten; alle $K_d \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1}\text{]}$): $\{1\}$	82
Abb. 50: Exemplarische Durchgangskurven für Abbau 1. Ordnung mit Eingangskonzentration $3000 \text{ [mg l}^{-1}\text{]}$, konservativer Transport: gestrichelt, totale Konzentrationen bei 210 m und entsprechende r^C bei Halbwertszeiten $t_{1/2} : \{1\}$	83
Abb. 51: Exemplarische Durchgangskurven für Sorption nach Langmuir-Isotherme und Abbau 1. Ordnung mit Eingangskonzentration $3 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$, konservativer Transport: gestrichelt, totale Konzentrationen bei 210 m und entsprechende r^C bei diversen $K_L \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$	84
Abb. 52: K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom	86
Abb. 54: K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom	86
Abb. 53: K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 410, M1; nördlicher Abstrom	86
Abb. 55: K^+/Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 417, 412; westlicher Abstrom	86
Abb. 56: $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 7a Zeitversatz; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom	87
Abb. 57: $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom	88
Abb. 58: COD/ Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 7 a Zeitversatz; Mst 405, 410; nördlicher Abstrom	88
Abb. 59: COD/ Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA mit 4 a Zeitversatz; Mst 410, M1; nördlicher Abstrom	88
Abb. 60: COD/ Cl^- Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom	89
Abb. 61: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ Konzentrationen sowie r^A , r^B und r^C nach BTSA; Mst 415, 417; westlicher Abstrom	89
Abb. 62: Hintergrund-pH-Werte im Anstrom	90
Abb. 63: pH-Exzess unter Einfluss der frühen sauren Deponiephase an Messstellen in mittlerer Entfernung (ca. 150 bis 400 m)	90
Abb. 64: Entwicklung der Chloridkonzentration an den Messstellen mit pH-Exzess in Abb. 63	90
Abb. 65: Redoxpotential am Deponierand verschiedener Abstrombereiche (normiert auf Bezug Wasserstoffelektrode, pH 0), zwischen 1975 und 1985 liegen keine Messungen vor	92
Abb. 66: Verteilung der Redoxpotentiale 1972 (li.) und 1992 (re.)	92
Abb. 67: pH- E_H -Cluster nach Messstellen, nördlicher Abstrom, Zahl am Symbol ist Jahreszahl	93
Abb. 68: pH- E_H -Cluster nach Messstellen, westlicher Abstrom, Zahl am Symbol ist Jahreszahl	93
Abb. 69: Kumulative Bilanzierung von OXC und RDC und Verlauf der COD- O_2 -Äquivalente zzgl. verfügbarer Äquivalentwerte für DOC und TOC (als CH_2O); alle $[\text{e}^- \text{ eq/l}]$, westlicher Abstrom Mst 415-417-412	95
Abb. 70: Nitratkonzentration $[\text{mg l}^{-1}]$ am Deponierand verschiedener Abstrombereiche	96
Abb. 71: Ammoniumkonzentration $[\text{mg l}^{-1}]$ am Deponierand verschiedener Abstrombereiche	96
Abb. 72: Sulfatkonzentration $[\text{mg l}^{-1}]$ am Deponierand verschiedener Abstrombereiche	97
Abb. 73: Eisenkonzentration (gesamt) $[\text{mg l}^{-1}]$ am Deponierand verschiedener Abstrombereiche	97
Abb. 74: Sättigungsindizes berechnet aus Monitoringdaten für Mst 415 und Mst 417	99
Abb. 75: Potentiell pyritbürtige und gemessene Eisenkonzentrationen in Mst 417	99
Abb. 76: Sättigungsindizes der SPR-Grundwasserprobe bei pH- und E_H -Variation	100
Abb. 77: COD, verschiedene Abstrombereiche	101
Abb. 78: Verhältnisse COD/DOC resp. COD/TOC, verschiedene Abstrombereiche	101
Abb. 79: AOX, verschiedene Abstrombereiche	102
Abb. 80: Durchbruchverhalten von Kationen und Chlorid bei Mst 405 (oben li.) und Mst 410 (oben re.), Calcium zusätzlich mit Angabe des Konzentrationswertes, Abweichung der Messwerte von mit $\text{Ak}_{(\text{Cl}^-)}$ berechneten Konzentrationen	104
Abb. 81: AOX-Gehalte und r^C nach BTSA, nördlicher Abstrom Mst 405-410-M1	106
Abb. 82: BTSA-Auswertung der Konzentrationsganglinien von Kalium und Chlorid, Mst 415 und 417 (links); Datenbasis dafür als totale Konzentrationen (rechts)	122
Abb. E1: Tiefenprofile Vor-Ort-Parameter 2004 (mit Rahmen) und 2005 (ohne Rahmen)	142
Abb. E2: Elektrische Leitfähigkeit in Tiefenstufen 2004	143
Abb. E3: Chemischer Sauerstoffbedarf (COD) in Tiefenstufen 2004	144
Abb. E4: Leitfähigkeit-Profil $[\mu\text{S cm}^{-1}]$ auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004	145
Abb. E5: Tiefenprofile Redoxpotential $[\text{mV}]$, 04/2004	145

Abb. E6: pH-Profile auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004.....	146
Abb. E7: COD-Profile auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004.....	146
Abb. G1.1: E _H - und pH-Entwicklung im nördlichen Abstrom, Jahreszahlen 19xx an Symbolen.....	150
Abb. G1.2: E _H - und pH-Entwicklung im nordwestlichen Abstrom, Jahreszahlen 19xx an Symbolen.....	151
Abb. G1.3: E _H - und pH-Entwicklung im westlichen Abstrom (Mst 200 = KB2) , Jahreszahlen 19xx an Symbolen.....	152
Abb. G2.1: OXC/RDC-Bilanzen im nördlichen Abstrom.....	153
Abb. G2.2: OXC/RDC-Bilanzen im nordwestlichen Abstrom.....	154
Abb. G2.3: OXC/RDC-Bilanzen im nordwestlichen Abstrom, westlich und nördlich Haldenweiher.....	155
Abb. G2.4: OXC/RDC-Bilanzen im westlichen Abstrom	156
Abb. I1: Lageplan von in dieser Arbeit erwähnten Grundwassermessstellen am Standort Monte Scherbelino.....	160

Anhang B

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Überblick relevanter Sorptionsprozesse.....	23
Tab. 2: Reaktionen mit Sauerstoff und Wasserstoff.....	29
Tab. 3: Reaktionen mit Stickstoff.....	30
Tab. 4: Reaktionen mit Eisen.....	31
Tab. 5: Reaktionen mit Mangan.....	32
Tab. 6: Reaktionen mit Schwefel.....	33
Tab. 7: Reaktionen mit Kohlenstoff.....	35
Tab. 8: Exemplarische Zusammensetzung von Deponie-Sickerwasser der sauren und methanogenen Phase mit und ohne beobachtete Veränderung, alle Werte in [mg l ⁻¹], außer pH und BOD ₅ /COD (aus Kjeldsen et al. 2002).....	38
Tab. 9: Anorganische Parameter, langjährige Analysedaten im Monitoring vorhanden.....	48
Tab. 10: Organische Parameter im Monitoring.....	48
Tab. 11: Anwendungsbeispiele für Verhältnisse assoziierter Parameter.....	58
Tab. 12: Leitparameter am Standort Monte Scherbelino.....	60
Tab. 13: Auszug Analysedaten Probenahme 2004.....	70
Tab. 14: Bilanzierung von OXC und RDC für den Bereich bei Mst 410.....	94
Tab. 15: Mst 417 tiefenorientiert bei 5,5 m uGOK.....	100
Tab. 16: Schwermetalle in verschiedenen Abstrombereichen; Veränderung der Zusammensetzung.....	118
Tab. C1: Probenahme und Vor-Ort-Analytik.....	135
Tab. C2: Labor-Analysegeräte.....	135
Tab. C3: Messtoleranzen bzw. -fehler bei der Kationen- und Anionenbestimmung.....	136
Tab. C4: Messtoleranzen bei der Kohlenstoffbestimmung.....	136
Tab. D1: Probenahme Hegwaldgraben.....	137
Tab. D2: Grundwassermessstellen-Mischproben und SPR.....	138
Tab. E1: Analysenergebnisse der tiefenorientierten Probenahme April 2004.....	140
Tab. E2: Analysenergebnisse der tiefenorientierten Probenahme April 2005.....	141
Tab. E3: Zusammensetzung der Mischproben (MP) aus tiefenorientierten Proben (TOP), LEA in PHREEQC.....	147
Tab. F1: Beschreibung des MODFLOW-MT3DMS-Modells.....	148
Tab. H1: Konzeptionelles Modell Abstrom Westhalde, Mst 415 – 417.....	157
Tab. H2: Eingangswerte CXTFIT, Monitoring.....	157
Tab. H3: Eingangswerte CXTFIT, Quellkonzentration.....	158
Tab. H4: CXTFIT, Chloridtransport.....	159
Tab. H5: CXTFIT, Kaliumtransport.....	159

Anhang C

Analysemethoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Wasserproben

Tab. C1: Probenahme und Vor-Ort-Analytik

Arbeitsgang	Parameter	Material, Gerät
Messung		
Vorortparameter	Elektrische Leitfähigkeit, Temperatur	WTW Cond 340i, Lf-Sonde mit Temperaturfühler
	pH	WTW pH340i, pH-Messfühler
	Sauerstoffgehalt	WTW Oxi 330i, Sauerstoff-Sonde
	Redoxspannung	WTW pH340i, Einstabmesskette Redox
Probenahme	Hauptanionen und Hauptkationen	Glasspritze, Spritzen-Filter-Einlage aus Cellulose-Acetat 0,45 µm
	DOC	Spritzenvorsatz- Membranfilter CHROMA-FIL aus PET 0,45 µm
Konservierung	Trichlortrifluorethan (TTE)	Anionen
	Salpetersäure	Kationen
Lagerung, Transport	An-, Kationen, Schwermetalle	PE Flaschen 50 ml, 100 ml, 250 ml
	Rückstellprobe	Schott Glasflaschen Duran 500 ml
	DOC	Braunglasflasche 100 ml
	Vor-Ort-Analyse von Ammonium, Nitrat und Eisen(II)	Braunglasflasche 250 ml
	Rückstellprobe	Braunglasflaschen Vollschliff 1000 ml
	COD, AOX	Glasflasche 1000 ml Aufbewahrung in Kühlboxen mit Eisakku, danach Tiefkühler
Feldanalytik	„Spektralphotometer HACH DR 2000“ (H), Powder-Pillows, Firma HACH	Eisen(II), Nitrat
	„LASA 20“ (L), Küvetten-Test, Firma Lange	Ammonium
	Schnelltestkästen, Titrier-Sets, Firma Merck	Chlorid, Calcium, Karbonat- und Gesamthärte

Tab. C2: Labor-Analysegeräte

Parameter	Gerät
Anionen	Ionen-Chromatograph (IC-GC) DIONEX DX 120
Kationen, Schwermetalle	Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissions-Spektrometrie (ICP-AES) THERMO-JARRELL ASH Trace Scan; Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie (FAAS) PHILIPPS PU 9400; Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektrometrie (GFAAS) PERKIN-ELMER 1100 & HGA 500
DOC	elementar LiqITOC TOC/TNb-Analysator; zweistufig für TIC mit HCl und NPOC bei 800 °C mit Pt-TiO ₂ -Katalysator

Die theoretischen Nachweisgrenzen der Analysegeräte sind gegenüber den Messtoleranzen durch Genauigkeit der Standards und den Einfluss der Zusammensetzung der Wasserproben von nachgestellter Bedeutung. Aus diesem Grunde sind hier die Messtoleranzen der Geräte aus Tab. C2 mit ihren Abkürzungen aufgeführt. Insbesondere bei den Arbeiten zur Verdünnung und Dosierung können im Feldeinsatz weitere Fehler hinzukommen. Die Erstanalyse erfolgte bei Kationen und Spurenelementen in den mit * gekennzeichneten Geräten. Bei der Analyse von Ammonium mit LASA 20 (L) wird lediglich die untere Grenze des Messbereiches der verwendeten Methode angegeben.

Tab. C3: Messtoleranzen bzw. –fehler bei der Kationen- und Anionenbestimmung

Symbol	Bezeichnung	ICP-AES [± mg l ⁻¹]	FAAS [± mg l ⁻¹]	GFAAS [± mg l ⁻¹]	H / L [± mg l ⁻¹]	Symbol	Bezeichnung	IC-GC [± mg l ⁻¹]	H / L [± mg l ⁻¹]
Ca	Calcium	0,1*	0,1			Cl ⁻	Chlorid	0,05	
Mg	Magnesium	0,1*		0,005		Br	Bromid	0,05	
Na	Natrium		0,1*			NO ₃ ⁻	Nitrat	0,05	0,8* als N (H)
K	Kalium		0,1*			PO ₄ ³⁻	Phosphat	0,05	
Fe	Eisen, gesamt	0,1	0,05*	0,005	0,006* als Fe(II) (H)	SO ₄ ²⁻	Sulfat	0,05	
Mn	Mangan, gesamt	0,02	0,05*	0,005		F ⁻	Fluorid	0,05	
Zn	Zink	0,05	0,05*	0,001					
Pb	Blei	0,5	0,1	0,01*					
Cd	Cadmium	0,05	0,05	0,001*					
Cu	Kupfer	0,05	0,05	0,005*					
Ni	Nickel	0,05	0,05*						
Cr	Chrom		0,05	0,01*					
As	Arsen			0,01*					
NH ₄ ⁺	Ammonium				0,02* (L)				

L = DR 2000 Fa. HACH, L = LASA 20 Fa. Lange

Tab. C4: Messtoleranzen bei der Kohlenstoffbestimmung

Symbol	Bezeichnung	Fehler [± mg l ⁻¹]
TC	Total Carbon (TC = TIC + NPOC), Gesamt-Kohlenstoff	5
TIC	Total Inorganic Carbon, Anorganischer Kohlenstoff	2,5
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon, („nicht ausblasbarer“) Organischer Kohlenstoff	2,5

Der analysierte NPOC entspricht dem verwendeten DOC.

Anhang D

Datensätze Probenahme Hegwaldgraben und Referenzmessstellen

Tab. D1: Probenahme Hegwaldgraben

Lokalität		Hegwaldgraben, freies Oberflächenwasser							
		HWG1	HWG2	HWG3	HWG1_2004	HWG2_2004	HWG3_2004	HWG4_2004	HWG5_2004
Datum		070503	070503	080503	190404	190404	190404	190404	190404
Vor Ort Parameter									
Lf	mS/cm	1.26	2.83	3.24	1.48	2.48	1.94	1.43	1.64
T	°C	13.5	13	18.9					
pH		7.13	8.1	7.95	6.78	8.08	7.05	6.96	7.45
E _n	mV	133	67	99	89	38	40	159	141
O ₂	mg/l	4.2	5.4	9.9	3.17	11.46	1.75	4.16	5.58
Cl ⁻	mg/l				300	596	366	244	244
Ca ²⁺	mg/l								
Mg ²⁺	mg/l								
Carbonathärte	°dH				11.3	28	20	12	15.6
Gesamthärte	°dH				16	19	19	15	29.4
NH ₄ ⁺	mg/l				9.43	29.4	15.3	9.19	0
NO ₃ ⁻	mg/l				2.2	2.1	1.4	6	7
CO ₃ ²⁻	mg/l								
Abflußmessung	l/sec	0.86	0.15	0.22	0.257	0.052	0.035		
Laboranalysen									
CSB	mg/l				120	291	178	-	-
AOX	mg/l				0.11	0.23	0.21	-	-
NPOC	mg/l				31.68462	30.938639	41.770317	42.126324	26.711897
Cl ⁻	mg/l	188.18	419.66	515.4	277.94	447.51	459.07	253.39	270.72
NO ₃ ⁻	mg/l	21.55	26.43	29.48	1.84	16.49	14.02	9.17	41.95
SO ₄ ²⁻	mg/l	118.54	172.59	174.55	141.98	172.53	111.75	83.14	117.02
HCO ₃ ⁻	mg/l								
HPO ₄ ²⁻	mg/l								
Bromid	mg/l				1.39	2.06	1.74	1	1.13
Fluorid	mg/l					2.54			1.68
Ca ²⁺	mg/l	28.04	52.06	40.41	65.62	76.77	83.74	74.35	128
Mg ²⁺	mg/l	5.19	9.38	9.49	16.28	26.41	20.96	18.43	25.78
Fe ges	mg/l	0.8	0.67	0.79	0.944	0.955	1.698	0.3186	0.0351
Mn ges	mg/l	0.43	0.26	0.22	1.271	0.3917	0.984	1.421	0.059
K ⁺	mg/l	21.1	46.8	49.3	43	141	56	31	8
Na ⁺	mg/l	5.3	8.6	9.9	176	380	207	150	157
Ni	mg/l				0.0373	2.045	0.0444	0.0428	0.0306
Cu	mg/l				0.015	0.092	0.015	0.031	0.016
Cr	mg/l				0.01	0.035	0.015	0.007	<0,005
Cd	mg/l				0.0005	<0,0005	<0,0005	0.0006	<0,0005
Pb	mg/l				<0,005	0.205	<0,005	<0,005	<0,005
As	mg/l				<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Zn	mg/l					0.1			

Tab. D2: Grundwassermessstellen-Mischproben und SPR

Lokalität	Grundwassermessstellen-Mischproben und -SPR								
	M5	M6	KB2	KB616	414	420	KB630	KB630	417 SPR 4.3muGOK
Datum	260404	070503	040195	240303	300392	240303	010503	260404	200404
Vor Ort Parameter									
Lf	mS/cm	0.895	0.411	0.256	0.289	1.232	1.944	1.287	6.65
T	°C	11.9	12.1		7.1		9.7	9.6	9.6
pH		6.6	7.5	5.4	6.1	6.3	6.57	6.23	7.03
Eh	mV	276	240		-8		163	213	2
O ₂	mg/l	0.2	0.7	0.2	1.2	0.3	0.12	0.12	0.39
Cl ⁻	mg/l	130							
Ca ²⁺	mg/l	114							
Mg ²⁺	mg/l								
Carbonathärte	°dH		4.9		1.9				
Gesamthärte	°dH	24.8	6.7		6.2				
NH ₄ ⁺	780		0.56	<0.2	0.3	5.3		5.7	
NO ₃ ⁻					12	<0.1			
CO ₃ ²⁻		217.77							
Laboranalysen									
CSB	mg/l			56	36	87	117		
AOX	mg/l	0.28	0.01	0.07		0.07	0.14	0.17	
NPOC	mg/l	186					75.65	51	
Cl ⁻	mg/l	700	120	3.2	15	14	210	120	220
NO ₃ ⁻	mg/l	929.6		1.9			<0.1	<0.5	6.16
SO ₄ ²⁻	mg/l	610	155.22	5.4	62	75	102	90	230
HCO ₃ ⁻	mg/l		275		42				
HPO ₄ ²⁻	mg/l				0.16				
Bromid	mg/l	9.3	0.42	0.08	0.925		0.52	0.45	
Fluorid	mg/l	1.01							
Ca ²⁺	mg/l	148	59.6	35.1	25.9	3.6	54.8	158.8	158
Mg ²⁺	mg/l	65	4.8	7.6	6.1	4.8	12.3	28.9	42
Fe ges	mg/l	11	40		0.31	1.11	<0.1	19.5	34
Mn ges	mg/l	0.85	0.14		2.4	0.35	2	0.74	0.61
K ⁺	mg/l	358	3.3	2.4	1.8	5.5	8.3	12	12
Na ⁺	mg/l	471	2.2	51.9	9.8	7.1	90.6	131.2	125
Ni	mg/l	0.11	<0.02	0.02	0.0202			0.021	0.52
Cu	mg/l			<0.01					<0.0003
Cr	mg/l	<0.1	<0.02	<0.003	0.0119			0.0056	0.071
Cd	mg/l		<0.001	0.0014	<0.005		0.0003		
Pb	mg/l		<0.02		<0.02				0.014
As	mg/l	0.011	0.008	<0.01	<0.01			<0.01	0.005
Zn	mg/l	<0.5		0.062	0.1104		0.011	0.02	

Anhang E

Datensätze tiefenorientierte Grundwasser- Probenahme

Probenahme April 2004, Bemerkungen zu den einzelnen Messstellen

SPR M1: Für alle betrachteten Parameter (Cl, pH, Lf, CSB, AOX, O₂, NO₃⁻) liegt der Werte der letzten Mischprobe im Bereich der tiefenbezogenen Proben von 4 bis 5 m u GOK.

SPR 409: Im Bereich der Mst 409 konnte bis 6,1 m u GOK kein signifikanter Tiefengradient der Grundwasserbelastung festgestellt werden. Die letzte Mischprobe liegt im Bereich der tiefenbezogenen Konzentrationen.

SPR 626: Die letzte Mischprobe (Trend ab ~2000) liegt im Konzentrationsbereich der tiefenbezogenen Probe von 7 m uGOK. Es werden stoffspezifische Tiefen-Gradienten beobachtet.

SPR 630: Nach Interpretation der Lf-Verteilung liegt die Mischprobe im Bereich von 5,1 bis 6,6 m uGOK der tiefenabhängigen Proben.

SPR 417: Seit 03/94 stehen bei dieser Messstelle keine Daten mehr zur Verfügung. Die SPR zeigt einen steilen Gradienten von Lf 2600 $\mu\text{S cm}^{-1}$ auf über 7000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Dazu im Vergleich steht der letzte Wert der Mischprobe bei ~13000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Ein Vergleich mit der RKS bei 417 zeigt, dass die SPR höher konzentriertes Wasser aus noch tieferen Lagen anziehen muß (Stauer bei 6,30 m uGOK). Generell nahm die Konzentration an dieser Messstelle seit 1994 stark ab.

SPR 410: Von 3 m bis 9 m uGOK Tiefe der SPR-Probenahme verdoppelt sich der Wert der Leitfähigkeit auf über 8000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Der tiefste Wert entspricht der letzten Mischprobe von 01/95. Insbesondere im letzten Drittel der Tiefenstufen existiert ein steiler Anstieg der Stoffkonzentrationen.

RKS 408: Der Stauer bei RKS 408 liegt etwa bei 8,50 m uGOK. Der tiefste Wert der Leitfähigkeit liegt mit >6000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ weit unter dem letzten Wert einer Mischprobe in 03/94 von >16000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Es ist bei Betrachtung des Bohrprofils davon auszugehen, dass die Gesamtstoffkonzentration mit zunehmender Tiefe noch weiter ansteigt. Es besteht die Möglichkeit, dass die tiefste RKS-Probe noch nicht den Horizont der Hauptbelastung repräsentiert.

RKS 416: Der Stauer liegt hier bei 6,50 m uGOK. Die tiefste RKS-Probe liegt bei 5,9 m uGOK mit Lf 6400 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Die letzte Mischprobe von 03/92 liegt bei Lf 8130 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Im Bereich von 3,95 bis 5,9 m uGOK erhöht sich der Lf-Wert mit einem sehr steilen Gradienten von 2010 auf 6410 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

RKS 617: Es existiert keine Referenzprobe. Bis 4 m uGOK ist kein Gradient der Konzentration erkennbar.

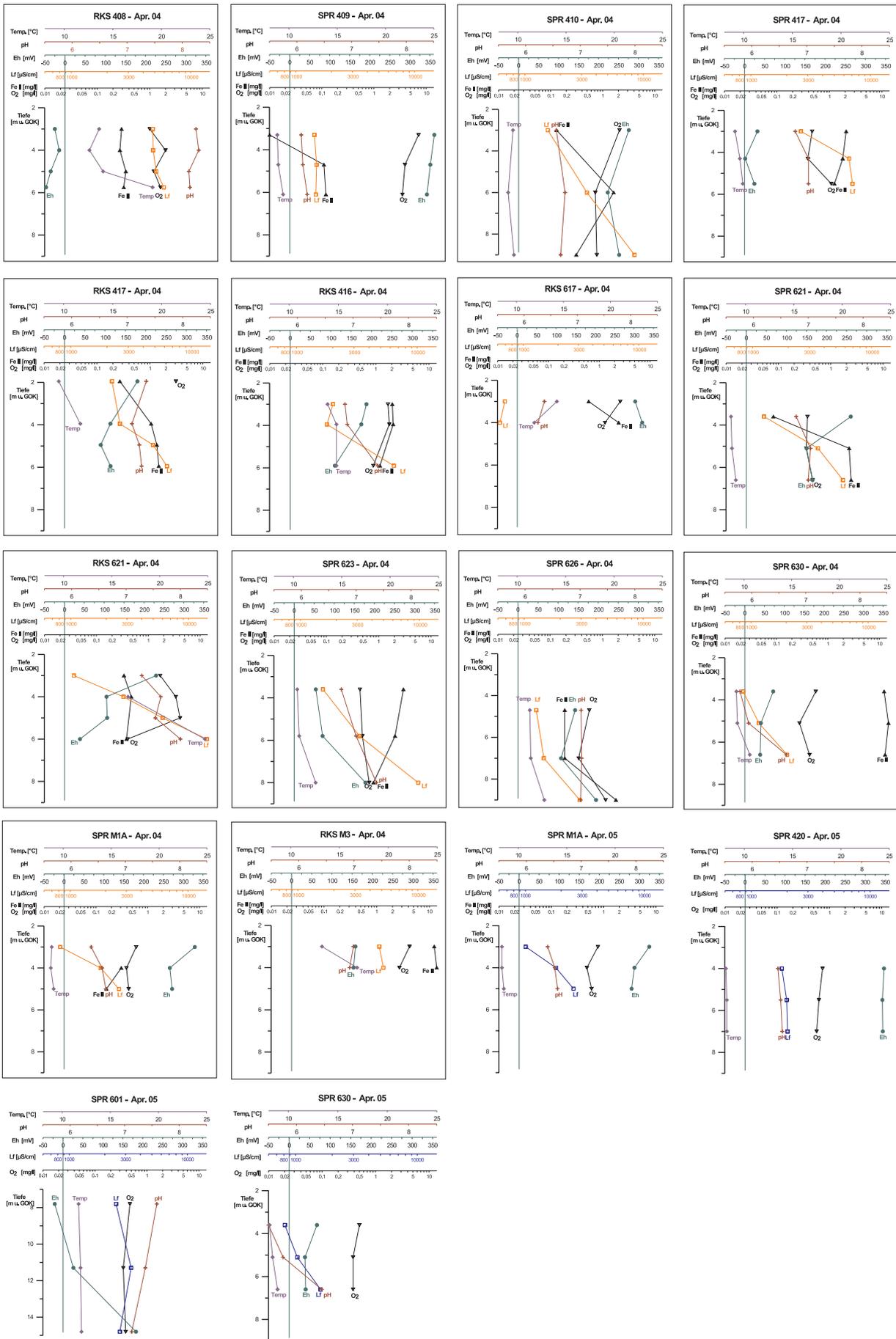
RKS M3: Es existiert eine Referenzprobe aus 07/72. Die Konzentrationen der Mischprobe aus dem Filter 1-2 m uGOK liegen noch deutlich unter denen der aktuellen tiefenorientierten Probenahme. Der Stauer liegt bei M3 unterhalb 121 m NN (GOK M3 125,5 m NN). Ein weiterer Anstieg der Konzentrationen mit der Tiefe ist zu erwarten (siehe Mst 409).

Tab. E1: Analyseergebnisse der tiefenorientierten Probenahme April 2004

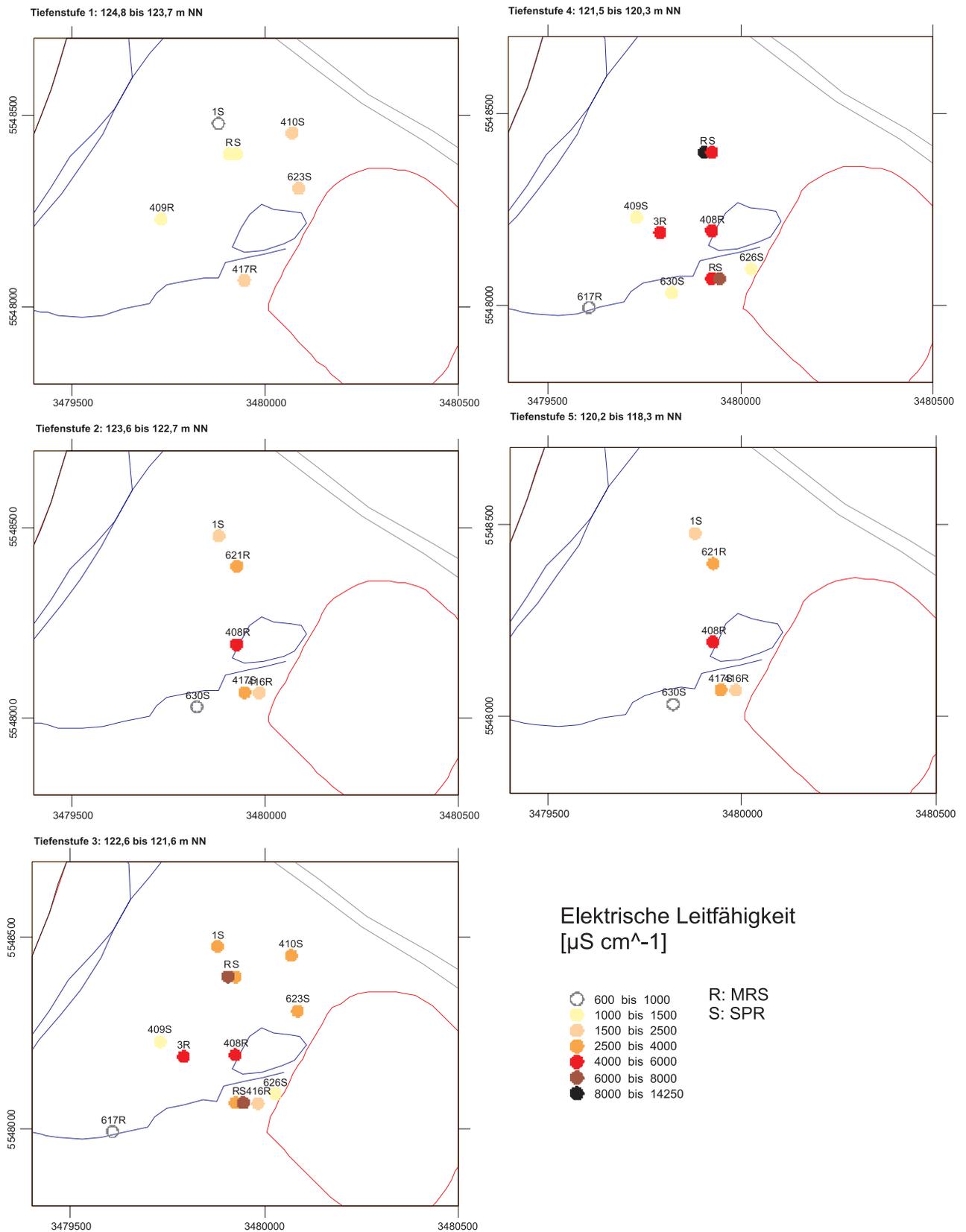
Mst ID	Art	Tiefe	T	pH	E _H O ₂ kor	Fe(II)	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	COD	AOX	NPOC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Bromid	Fluorid	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ges	Mn ges	K ⁺	Na ⁺	Ni	Cu	Cr	Cd	Pb	As	Zn	
																														mg/l
408	MRS3	13.6	4820	8.3	-2.5	1	0.29	18.12	0.3	382	-	38.73	952.24	16.09	276.99	5.48	56.41	45.14	0.3688	0.2216	390	604	0.0535	0.042	0.066	<0,0005	0.02	<0,005		
408	MRS4	12.6	4850	8.3	-14	2	0.27	18.45	0	387	0.29	78.06	882.07	9.67	243.71	4.97	57.23	49.14	1.373	0.2143	391	587	0.2198	1.352	0.062	0.0023	0.18	<0,005	0.07	
408	MRS5	14	5150	8.1	-3.5	1.2	0.35	36.9	0	402	0.1	26.92	938.65	12.51	254.49	5.85	62.57	49.88	1.76	0.2517	404	616	0.2223	2.405	0.065	0.001	0.23	<0,005		
408	MRS5.75	19.1	5960	8.1	-4.7	1.6	0.32	69	0	510	-	38.47	1095.3	10.21	289.58	5.80	74.04	56.01	1.955	0.3274	465	726	0.6888	<0,005	0.072	0.0005	0.1	0.005	0.23	
416	MRS3	13.9	2010	6.9	188	1.7	2.05	20.3	0	-	-	45.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
416	MRS3.95	14.8	1790	6.9	175	1.8	2.13	18.85	0	110	0.18	17.74	83.14	1.75	127.24	0.78	175.7	48.8	9.784	0.6973	47	79	0.7872	0.021	0.012	<0,0005	0.098	<0,005		
416	MRS5.9	14.8	6410	7.4	110	0.9	1.2	170	0	783	0.59	281.4	969.57	5.19	262.60	4.09	162.4	44.37	2.745	0.3868	236	726	0.1989	0.033	0.115	<0,0005	0.018	0.007		
417	MRS1.95	9.5	2200	7.3	180	3.1	0.27	40.55	0	-	217.6	197.86	2.38	112.97	1.23	144.5	39.32	2.116	0.5153	81	162	0.0349	<0,005	0.01	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005		
417	MRS3.95	11.7	2560	7.1	113	-	1.05	43.3	0	186	0.09	94.8	176.13	2.03	275.27	0.83	146.2	39.22	3.818	0.5402	87	176	0.5783	0.01	0.017	<0,0005	0.025	<0,005		
417	MRS4.95	-	4820	7.2	90	-	1.35	73.6	0	503	0.35	164.9	605.59	4.62	242.00	3.83	145.3	40.42	3.709	0.421	183	470	0.2381	0.012	0.055	<0,0005	0.013	0.005		
417	MRS5.95	-	6280	7.3	114	-	1.47	165.5	0	805	0.76	143.2	912.76	4.98	245.46	6.41	228.3	55.28	3.495	0.5324	191	667	0.2091	0.011	0.086	<0,0005	0.013	0.005		
617	MRS3	14.3	693	6.4	303	2.6	0.62	5.16	0	-	78.93	143.72	0.60	54.26	0.48	27.76	5.947	0.1516	0.2229	14	80	0.0273	0.019	0.006	0.0007	<0,005	<0,005	<0,005		
617	MRS4	11.9	628	6.3	321	1.3	2.42	1.96	0	64	0.05	55.96	122.41	0.74	53.87	0.55	78.75	13.32	12.09	0.689	28	73	1.001	0.292	0.028	0.0038	0.234	0.005	0.4	
621	MRS3	-	1066	7.3	230	1.7	0.34	34.6	0	-	14.99	111.50	0.99	105.65	0.17	1.08	26.05	11.61	0.0533	2.302	45	76	0.054	0.022	<0,005	0.0033	<0,005	<0,005	<0,005	
621	MRS4	16.7	2800	7.6	106	3.4	0.47	11.6	0	154	-	16.15	352.03	2.34	130.19	0.98	2.70	73.28	34.86	9.648	2.13	121	230	0.0459	<0,005	0.01	<0,0005	<0,005	0.005	
621	MRS5	-	6020	7.6	107	4.1	2.57	0.11	18.7	0	468	-	47.99	881.38	5.13	201.10	4.30	170.3	67.48	5.072	3.205	220	614	0.2349	0.015	0.032	<0,0005	0.009	0.007	
621	MRS6	24.7	14230	8	39	0.4	0.38	602	0	945	-	67.01	1829.9	25.03	621.20	10.46	13.82	416.8	145	0.8933	4.324	570	1459	0.3213	0.105	0.072	<0,0005	0.005	0.026	
M3	MRS3	13.2	4780	7	158	4.2	12.4	28.5	0	-	34.74	908.35	71.77	228.25	3.36	199.8	41.08	0.2527	1.282	62	473	0.0538	0.012	0.019	<0,0005	<0,005	<0,005	0.005	0.005	
M3	MRS4	16.8	5170	6.9	153	2.7	13.8	14.06	0	426	0.15	23.77	1215.4	207.99	7.86	360	59.58	42.3	2.133	29	547	0.3019	0.035	0.025	<0,0005	0.012	<0,005	<0,005	<0,005	
409	SPR 3.3	8.8	1431	6.1	361	7.15	0.01	0.16	1.7	125	0.11	183.9	348.30	5.54	85.23	1.86	72.51	15.83	0.3163	0.2037	3	158	0.3101	1.453	0.005	<0,0005	0.7	<0,005	<0,005	
409	SPR 4.7	8.9	1493	6.1	351	3.93	0.11	0.09	1.3	123	0.15	154.6	351.99	5.29	83.84	2.11	82.08	16.09	0.3915	0.6525	5	151	0.3895	0.742	0.006	<0,0005	0.22	<0,005	<0,005	
409	SPR 6.1	9.4	1470	6.2	343	3.51	0.12	0.15	0.4	125	0.14	1.56	339.31	13.86	84.26	1.86	98.31	19.01	0.3762	0.841	9	139	1.306	0.1	0.011	<0,0005	0.462	<0,005	<0,005	
410	SPR 3	9.5	1563	6.6	276	2.1	0.13	11.1	3.5	44	0.04	244.1	225.39	16.48	80.33	0.35	73.36	21.45	0.1602	0.8989	16	115	0.0382	0.051	<0,0005	<0,0005	0.005	<0,005	<0,005	<0,005
410	SPR 6	9	3340	6.7	223	0.72	1.62	41.3	0.4	170	0.11	145.2	487.69	9.33	130.76	1.94	163.6	44.82	1.657	1.381	45	307	0.0814	0.073	0.01	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	
410	SPR 9	9.6	8430	6.6	252	0.77	0.31	281	0.3	737	0.76	339.4	1316.3	7.90	252.38	6.01	322.9	92.11	0.447	1.46	212	946	0.2962	0.381	0.066	<0,0005	0.007	0.005	0.005	
417	SPR 3	9.1	2630	6.8	32	0.47	2.09	42.5	1.5	190	0.16	279.1	225.97	2.45	183.27	1.33	160.7	39.86	4.074	0.7898	82	190	0.4218	0.051	0.017	<0,0005	0.053	<0,005	<0,005	
417	SPR 4.3	9.6	6650	7	2	0.39	1.8	85.2	0.5	845	0.9	134.1	957.38	6.16	242.11	4.55	258.9	60.19	5.353	0.6121	176	725	0.5201	0.011	0.071	<0,0005	0.014	0.005	0.005	
417	SPR 5.5	9.9	7090	7	25	1.09	1.25	131.2	0	1020	1	142.0	1127.7	50.07	237.28	5.86	325.9	70.34	6.525	0.7363	175	862	0.3276	0.036	0.088	<0,0005	0.018	0.005	0.005	
621	SPR 3.6	8.5	1251	6.8	261	0.36	0.08	21.6	12.5	40	0.04	288.1	114.27	61.00	104.90	0.32	1.58	29.55	13.25	0.1221	2.832	48	83	0.0141	0.035	<0,005	0.0009	<0,005	<0,005	<0,005
621	SPR 5.1	8.6	3550	7	150	0.34	2.25	81.9	1.2	233	0.13	336	441.69	6.04	149.95	2.52	3.34	80.11	38.07	6.948	1.891	157	312	0.0557	0.017	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
621	SPR 6.6	9	5760	7	165	0.45	2.45	204	60.5	358	0.33	165	776.34	599.60	214.92	8.99	5.87	132.7	54.93	5.461	1.912	222	458	0.4285	0.12	0.025	<0,0005	0.028	<0,005	<0,005
623	SPR 3.6	10.4	1548	6.7	54	0.44	2.98	28.4	1.6	76	0.06	58.20	178.44	89.60	67.39	0.96	90.35	17.73	4.967	0.7627	39	80	0.0179	0.031	0.005	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	
623	SPR 5.8	10.6	3140	7	71	0.49	2.06	69	108.2	1	176	0.21	274.0	417.57	11.50	238.42	0.61	3.16	80.26	23.04	4.044	6.566	102	172	1.276	0.042	0.015	<0,0005	0.043	<0,005
623	SPR 8	12.3	9770	7.4	178	0.66	0.8	673	0.3	712	0.81	171.2	936.66	58.26	590.40	4.31	101.2	55.91	2.391	0.6298	513	682	1.238	0.1	0.079	<0,0005	0.057	<0,005	<0,005	<0,005
626	SPR 4.7	11.3	1262	7	143	0.56	0.19	2.9	1.6	61	0.04	40.54	118.31	33.57	68.58	0.97	1.36	131.6	25.85	0.2026	2.534	19	71	0.024	0.025	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
626	SPR 7	11.4	1462	7	108	0.35	0.19	6.03	0.1	89	0.07	66.51	78.16	1.83	483.31	0.35	1.53	144	28.46	0.2258	0.3176	17	91	0.0233	0.005	0.01	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005
626	SPR 9	12.8	2930	7	195	1.15	1.81	41.1	0	435	0.52	40.85	114.08	58.63	145.09	59.22	120.09	239.7	50.87	3.46	0.6266	58	336	0.3759	0.041	0.042	<0,0005	0.012	0.006	0.11
630	SPR 3.6	9.2	859	5.8	72	0.58	12.4	0.83	1.7	73	0.06	95.69	122.73	63.43	43.38	0.71	64.51	16.97	16.35	0.9024	10	52	0.0622	0.033	0.005	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	0.07
630	SPR 5.1	9.3	1168	5.9	41	0.28	1.5	2.35	1.8	113	0.1	51.58	97.31	1.45	234.52	0.03	1.28	89.69	24.05	24.74	1.113	16	95	0.0552	0.005	0.009	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005
630	SPR 6.6	10.6	2040	6.6	39	0.44	12.9	8.4	2.2	225	0.31	46.60	291.24	1.81	374.39	1.03	1.96	178.6	39.59	27.46	1.071	14	191	0.0459	<0,005	0.013	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005
MIA SPR 3	8.8	823	6.4	329	0.6	0	-	<1	3.1	21	0.02	31.31	173.65	24.49	64.06	0.56	48.33	12.4	0.0217	0.6517	5	159	0.0228	0.02	<0,005	<0,0005	<0,005	<0,005	<0,005	

Tab. E.2: Analyseergebnisse der tiefenorientierten Probenahme April 2005

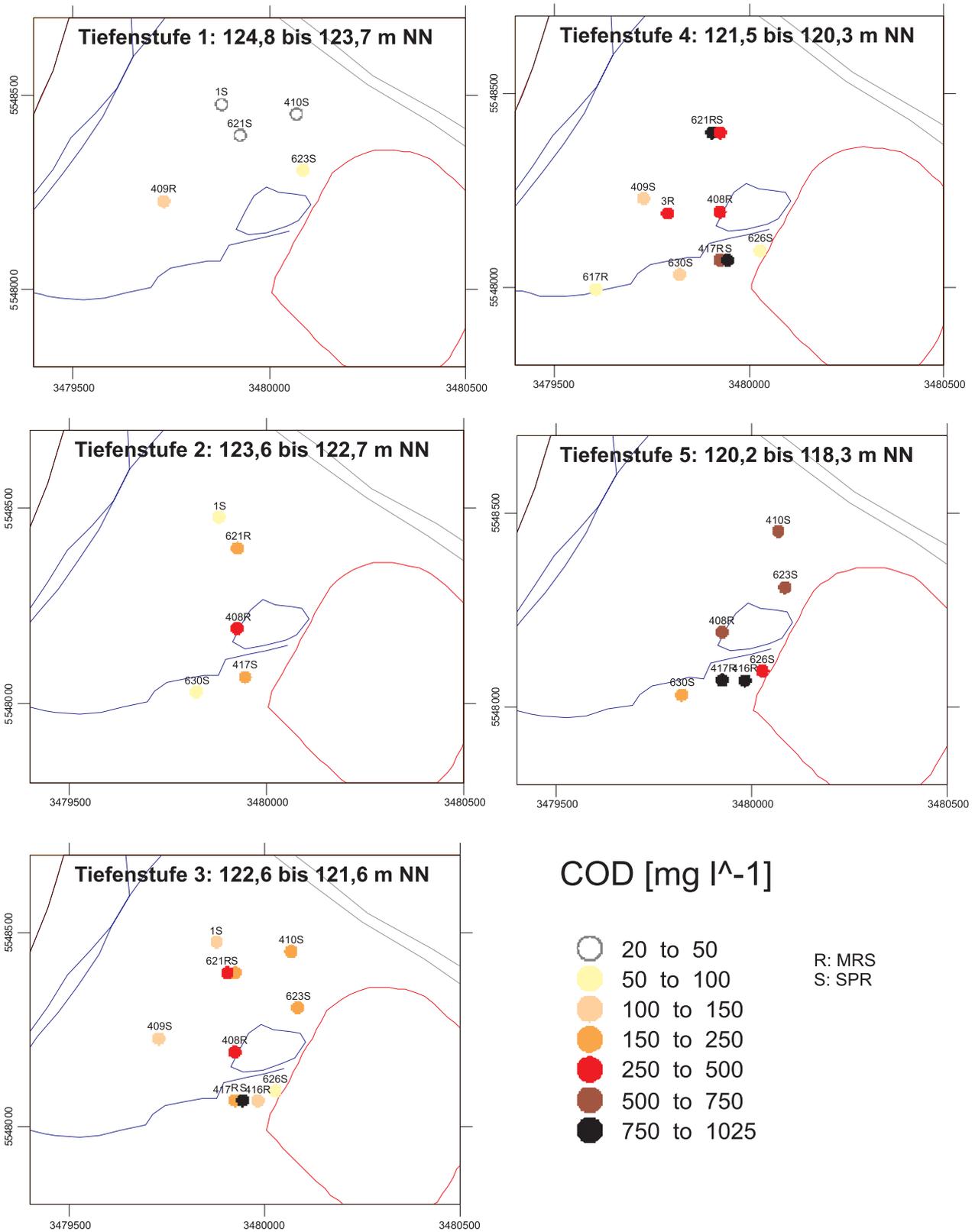
Mst ID	Art	Tiefe	Bemerkung	T	Lf	pH	O ₂	E _H	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B	Fe ges	Mn ges	TOC	AOX	COD	
				Temperatur Leitfähigkeit																			
				F/Farbe																			
				T/Trübung																			
				G/Geruch																			
				Redox Chlorid Nitrat Sulfat Ammonium Kalium Natrium Calcium Magnesium Bor Eisen Mangan																			
				[°C]	[µS/cm]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
420	SPR	7	F/gelb, T/schwach	8.2	2020	6.55	0.57	125	310	8	150	0.46	13	208	180	41	3.70	<0,1	3.2	44.00	0.11	117	
420	SPR	5.5	F/gelb, T/schwach	8.2	1987	6.52	0.63	124	300	8.1	140	8.5	16	194	165	37	4.40	<0,1	3	43.00	0.1	114	
420	SPR	4	F/gelb, T/sehr schwach	8.1	1808	6.47	0.74	128	270	6.5	130	5.2	13	182	152	34	4.10	<0,1	2.9	39.00	0.11	108	
601	SPR	14.8	F/gelb-braun-dunkel, T/stark, G/Teer	12	2680	7.13	0.39	-33	390	15	260	120	142	355	154	36	8.00	2.8	0.52	141.00	0.12	379	
601	SPR	11.3	F/gelb, T/mittel-stark, G/schwach	11.9	3340	7.38	0.35	-190	280	0.3	270	130	187	342	87	22	4.80	1.8	0.23	124.00	0.08	301	
601	SPR	7.8	F/blass-gelb, T/schwach-mittel	11.7	2490	7.59	0.47	-237	150	0.4	390	110	135	227	61	19	3.60	2.2	0.12	58.00	0.05	151	
630	SPR	6.6	F/gelb, T/schwach, G/schwach	8.9	1605	6.45	0.38	-178	350	<0,1	200	4.2	10	178	204	48	1.10	21	0.76	77	0.11	207	
630	SPR	5.1	F/gelb, T/schwach, G/schwach	8.4	1032	5.76	0.38	-180	140	<0,1	290	1.7	7.7	67	107	21	0.37	23	0.87	35	0.06	96	
630	SPR	3.6	F/gelb, T/schwach, G/schwach	8.1	816	5.5	0.5	-151	74	0.1	280	1	6	46	86	17	0.78	20	0.76	28	0.04	78	
M1A	SPR	5	F/gelb, T/schwach	8.5	2540	6.57	0.59	62	400	6.8	91	15	13	261	239	50	1.7	0.29	2.2	39	0.06	110	
M1A	SPR	4	F/gelb, T/sehr schwach	8.3	1805	6.52	0.48	69	280	0.1	77	6.7	8.2	191	158	18	1.00	0.31	1.1	18.00	0.04	59	
M1A	SPR	3		8.3	1007	6.39	0.78	106	150	1.2	72	2.4	4.7	104	88	11	0.91	<0,91	0.62	7.20	0.03	45	



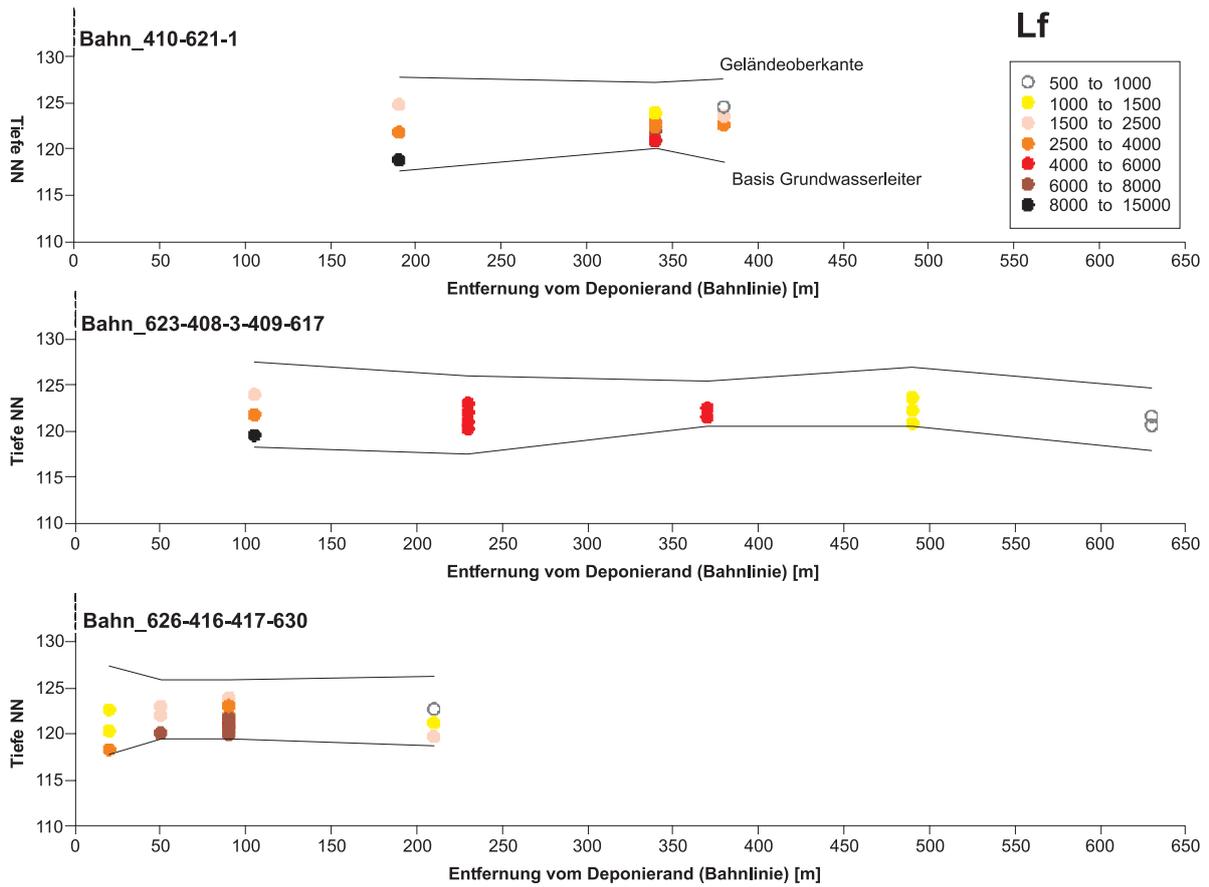
▲ **Abb. E1:** Tiefenprofile Vor-Ort-Parameter 2004 (mit Rahmen) und 2005 (ohne Rahmen)



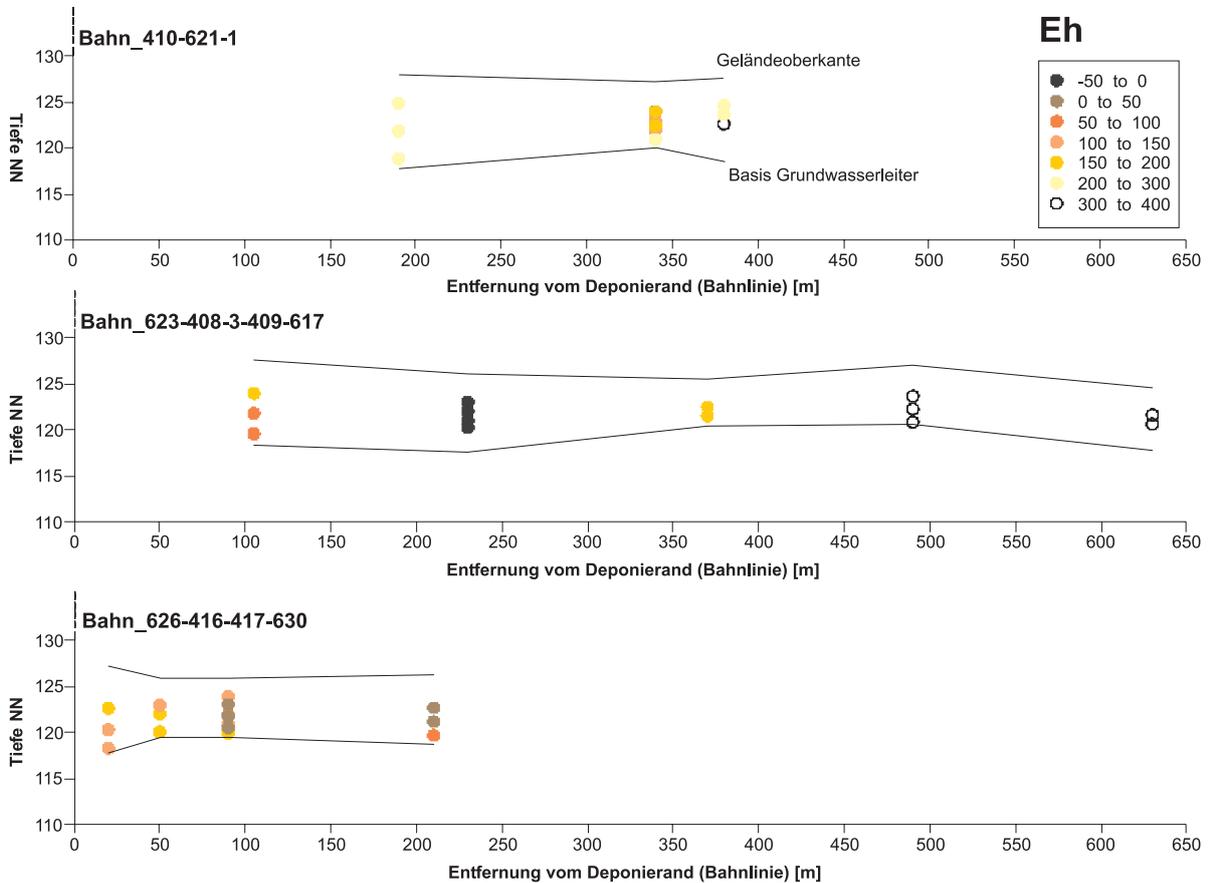
▲ **Abb. E2:** Elektrische Leitfähigkeit in Tiefenstufen 2004



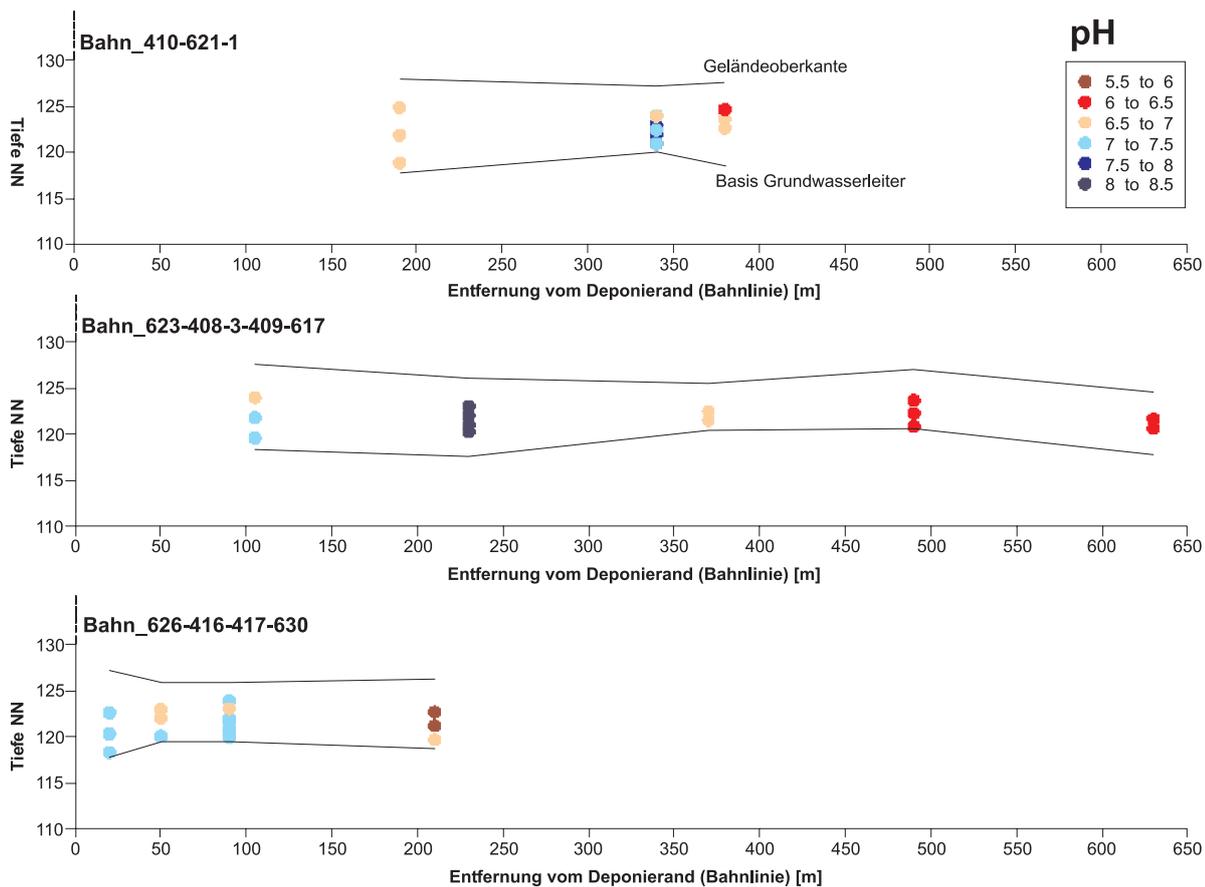
▲ **Abb. E3:** Chemischer Sauerstoffbedarf (COD) in Tiefenstufen 2004



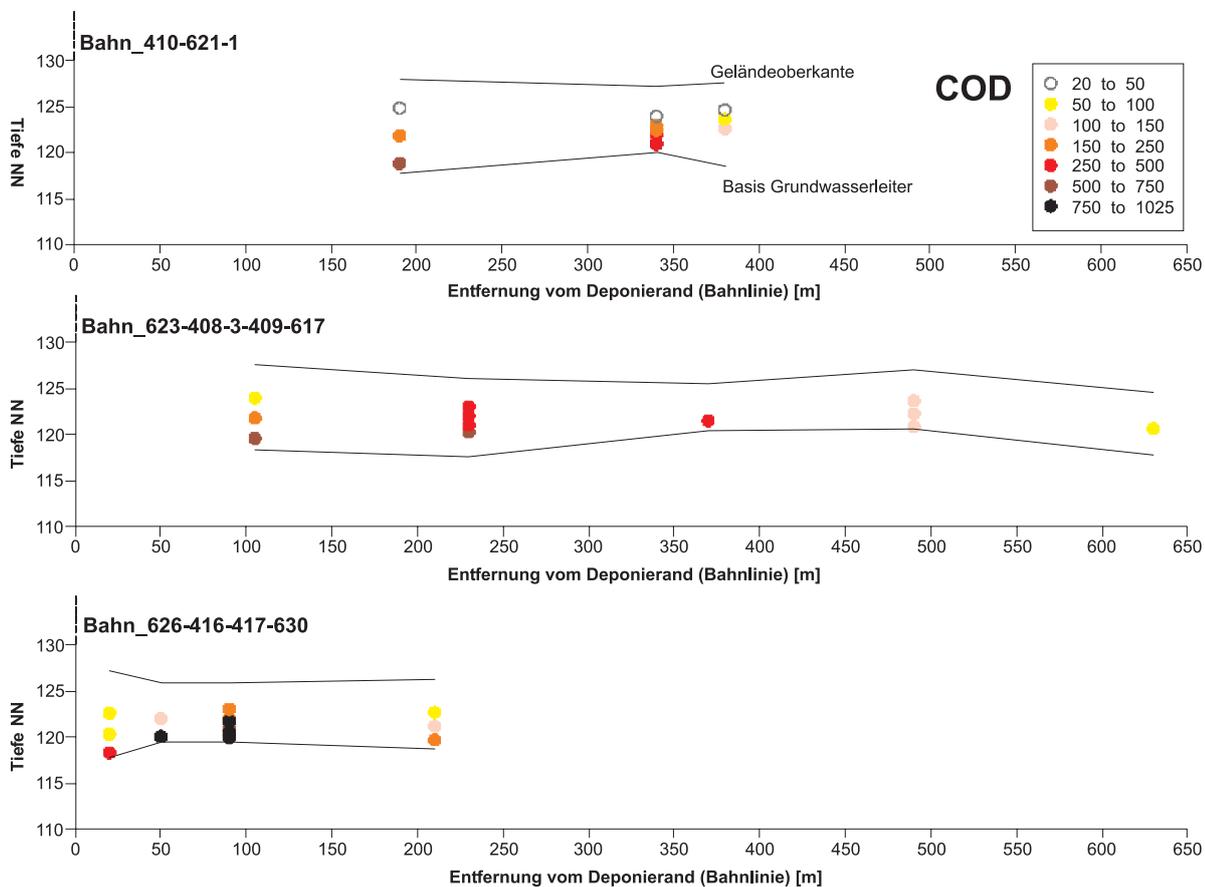
▲ **Abb. E4:** Leitfähigkeit-Profile [$\mu\text{S cm}^{-1}$] auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004



▲ **Abb. E5:** Tiefenprofile Redoxpotential [mV], 04/2004



▲ **Abb. E6:** pH-Profile auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004



▲ **Abb. E7:** COD-Profile auf Bahnlinien, Mst projiziert, 04/2004

Tab. E3: Zusammensetzung der Mischproben (MP) aus tiefenorientierten Proben (TOP), LEA in PHREEQC

Wasser/ Mischung	Gesamt mole		pH		pe		Leit- fähigkeit*	Ammonium*	Nitrat*	Cl*	B*
	vor	im Batch	vor*	im Batch	vor*	im Batch					
Meßstelle M1							[$\mu\text{S cm}^{-1}$]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
MP		231.30	6.63	5.057	5.31	16.941	1673	0.000	0.037	9.598	0.1019
W 5m (1)	-	326.41	6.57	4.133	5.01	0.568	2540	0.832	0.110	11.28	0.0275
W 4m (2)	-	223.32	6.52	4.806	5.15	-0.38	1805	0.372	0.002	7.9	0.0162
W 3m (3)	-	124.58	6.39	4.581	5.81	0.151	1007	0.133	0.019	4.23	0.0147
03:01:01	-	267.48	-	4.285	-	0.38				9.202	0.0227
05:2.5:2.5	-	251.89	-	4.333	-	0.318				8.68	0.0215
04:03:03	-	236.31	-	4.387	-	0.248		0,3846 (+0,15.N2)	0.000	8.159	0.0203
Messstelle											
601											
MP	154.52	152.42	6.63	4.234	5.31	17.723	1515	2.65	0.15	2.65	0.15
W 14,8m (1)	452.72	452.59	7.13	3.674	3.21	0.855	2680	11	0.13	11	0.13
W 11,3m (2)	408.44	408.32	7.38	3.783	0.44	0.687	3340	7.9	0.078	7.9	0.078
W 7,8m (3)	301.78	301.62	7.59	3.814	-0.39	0.679	2490	4.23	0.058	4.23	0.058
01:01:01	-	-	-	3.758	-	0.738					
01:01:02	-	-	-	3.77	-	0.724					
01:01:08	-	-	-	3.796	-	0.698					
01:03:06	-	348.63	-	3.788	-	0.702		6.01	0.071	6.01	0.071
Meßstelle 630											
MP	145.30	142.90	7.12	3.96	2.37	17.601	1090	0	0.0032	3.9489	0.0481
W 6,6m (1)	276.97	276.85	6.45	4.919	0.73	-0.486	1605	0.233	0	9.8722	0.0178
W 5,0m (2)	-	141.49	5.76	4.995	0.7	-0.484	1032	0.094	0	3.951	0.006
W 3,6m (3)	-	104.49	5.5	4.89	1.22	-0.25	816	0.012	0.0016	2.0873	0.0126
01:01:01	-	172.53	-	4.932	-	-0.43				5.306	0.012
2.5:5:2.5	-	166.08	-	4.946	-	-0.433				4.968	0.0106
01:05:04	-	140.23	-	4.946	-	-0.411		0,07517 (+0,0182 N2)	0	3.799	0.0098
01:08:01	-	151.26	-	4.974	-	-0.467				4.357	0.0078

* = Für MP und TOP aus Ausgangsdaten entnommen

Anhang F

Das numerische Transportmodell der Sensitivitätsuntersuchungen für die BTSA

Zur Simulation von Konzentrationsentwicklungen analog zum Standort wurde ein numerisches Finite Elemente-Modell mit dem Modflow Interface PMWIN v. 5.3, Chiang & Kinzelbach (2001), installiert. Zur Berechnung des stationären reaktiven Stofftransportes wurden die Module MT3D und MT3DMS eingesetzt. Das Modell bildet vereinfacht den vertikalen Schnitt des GWL auf einem Strompfad des nördlichen Abstrombereiches der Deponie „Monte Scherbelino“ nach. Das Modellnetz bildet ein vertikales Profil von 10 m x 500 m x 1 m (TxLxB) ab. Realisiert wird dieses durch einen gekippten Einschicht-Fall mit drei längsgestreckten k_f -Zonen. Die oberstromige und unterstromige Modellgrenze bilden Zellen mit festen hydraulischen Potentialen (Dirichlet-Randbedingung 1. Art) mit einem resultierenden Gradienten von 4.8E-04. Die Verteilung der Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f -Werte) innerhalb der drei Schichten wurde statistisch mit dem Field Generator von PMWIN generiert. Die detaillierte Aufstellung aller relevanten Modellparameter gibt Tab. F1.

Tab. F1: Beschreibung des MODFLOW-MT3DMS-Modells

Parameter	Beschreibung
Größe	500 m x 10 m x 1 m (Länge x Tiefe x Breite, LxTxB) des Vertikalprofils)
Diskretisierung in Zellen	500 á 1m x 20 á 0.5 m x 1 á 1 m (LxTxB)
Durchlässigkeitsbeiwerte, horizontal	<p>Oberer Sandlage: 500 á 1m x 11 á 0.5 m x 1 á 1 m (LxTxB) Mittelwert 2E-04 m s⁻¹; Standardabweichung 1.6; Korrelationslängen von 0.1 jeweils in x- und y-Richtung</p> <p>Kieslage: 500 á 1m x 7 á 0.5 m x 1 á 1 m (LxTxB), Mittelwert (Mean Value) 1E-03 m s⁻¹; Standardabweichung 1.6; Korrelationslängen von 0.1 jeweils in x- und y-Richtung</p> <p>unterer Sandlage: 500 á 1m x 3 á 0.5 m x 1 á 1 m (LxTxB); Mittelwert 2E-04 m s⁻¹; Standardabweichung 1.6; Korrelationslängen von 0.1 jeweils in x- und y-Richtung</p>
Messpunkte	<p>In Tiefen z von jeweils auf 0, 2, 4, 5, 6, 9 m uGOK</p> <p>In Entfernung x jeweils auf 1, 10, 50, 210, 400 m von Quelle</p>
Zeitliche Diskretisierung	<p>Gesamtdauer der Simulation 100 a = 3.1536E+09 sec</p> <p>Transportschritt 1 d = 86400 sec</p>
Neubildung	60 mm
Konzentration	<p>je nach Spezies Start (Festwert Quellstärke) vs. Hintergrund (Startwert) dimensionslos, konsistent mit Sorptionsparametern:</p> <p>konservativ 3000 vs. 10</p> <p>Sorption 500 vs. 2</p> <p>Abbau 3000 vs. 10</p>

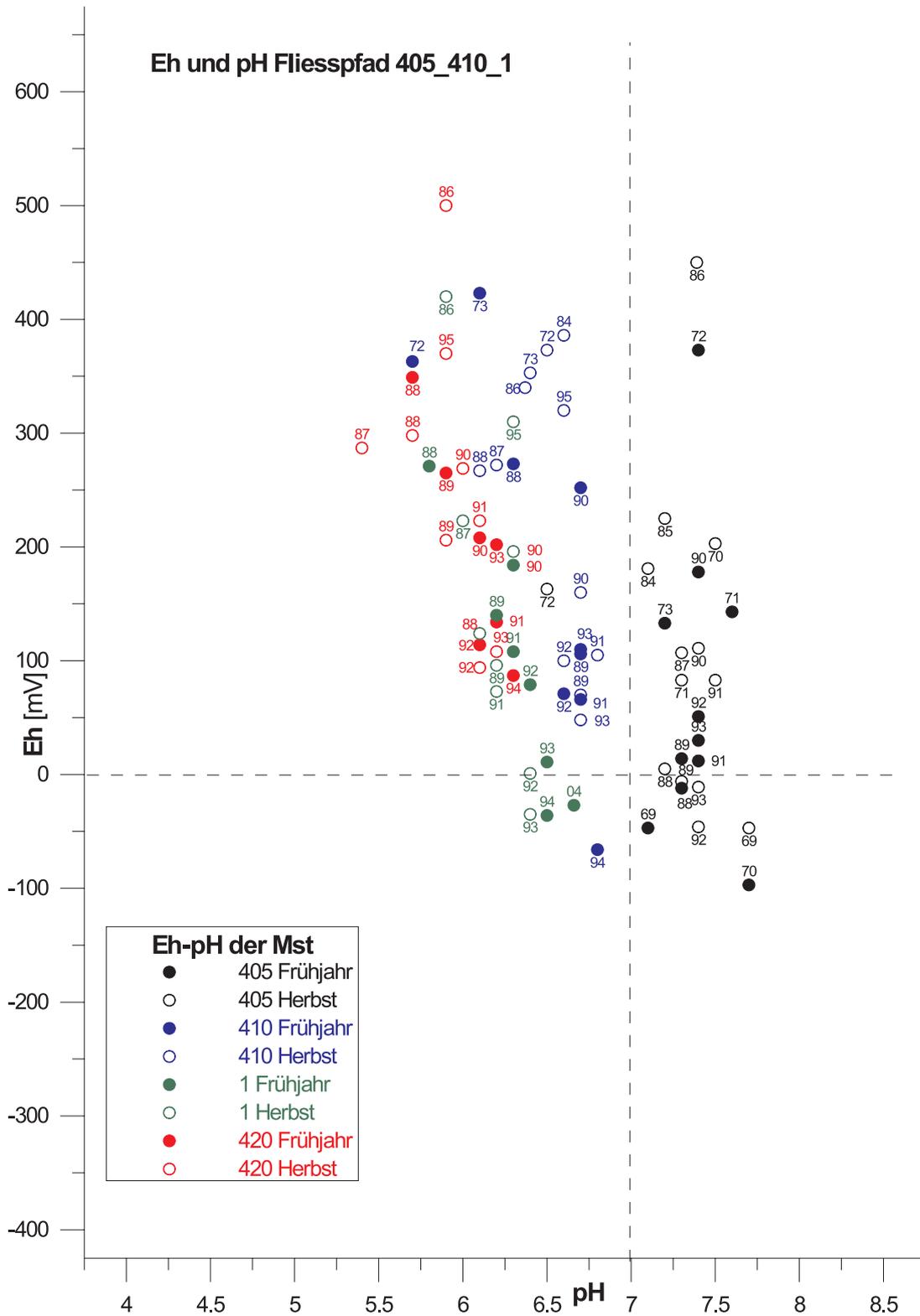
Parameter	Beschreibung
Dispersion	Longitudinaler Dispersionskoeffizient $\alpha_L = 7.5$, Dispersivität horizontal/ Dispersivität longitudinal = Dispersivität vertikal/ Dispersivität longitudinal = 0.01
Sorption	div. Verteilungskoeffizienten (K_d , K_L) mit: lineare Sorption, Gleichgewicht (K_d) kinetische Sorption, lineare Isotherme (K_d) Langmuir Isotherme, Gleichgewicht (K_L) Trockendichte des Sediments 2000 [kg m ⁻³]
Abbau	1. Ordnung, div. Halbwertszeiten 2 a bis 50 d

Anmerkungen:

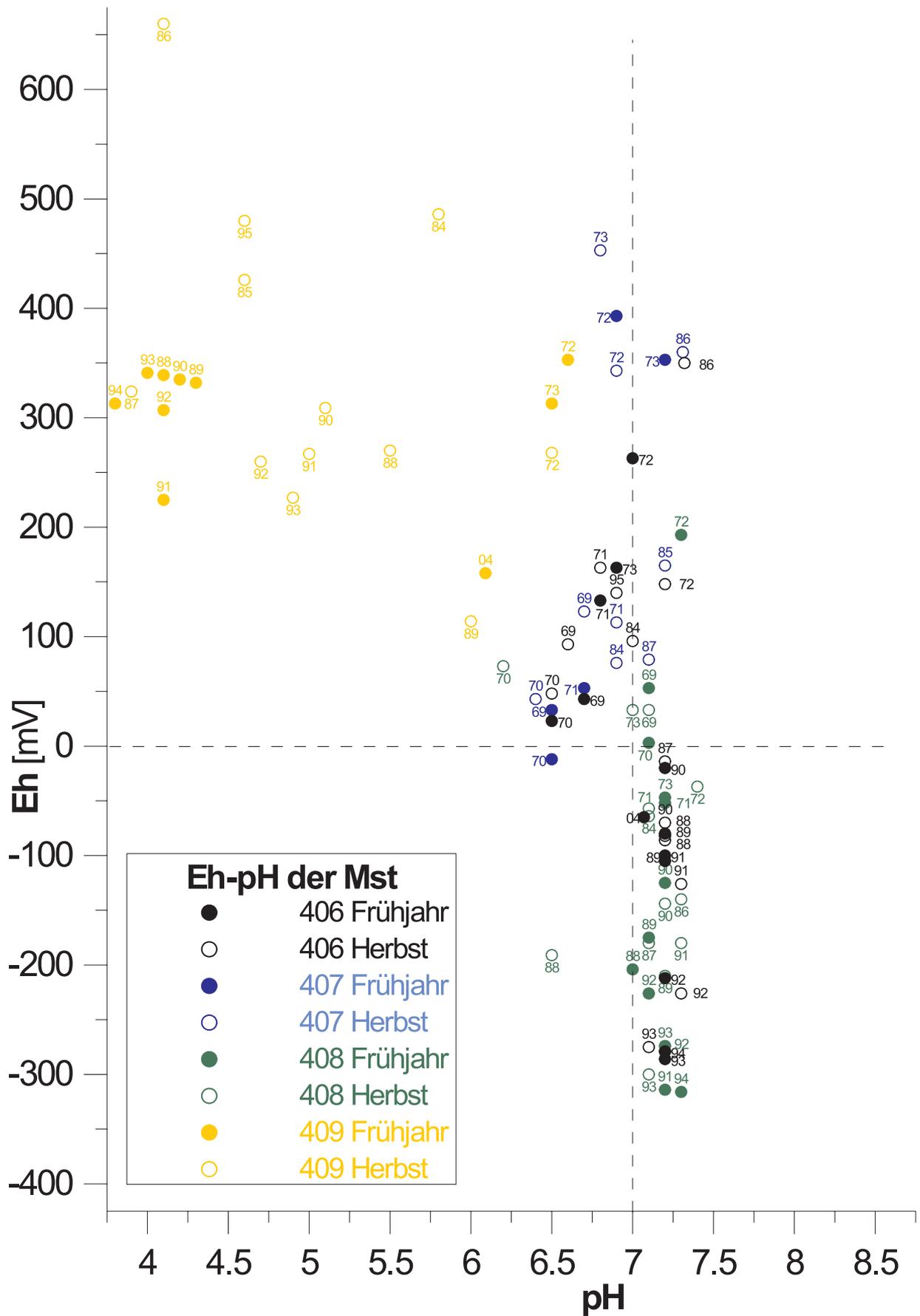
Die durch die vertikal zonierte Probenahme ermittelte gradierte Konzentrationsverteilung wurde in diesem Modell vernachlässigt. Eine Implementierung von Dichteströmung erschien wegen des großen Aufwandes für die Kalibrierung und des zu erwartenden geringen Erkenntnisgewinnes nicht sinnvoll. Die in den Berechnungen für die Referenzgraphen der BTSA in Kap. 3 und Kap. 4 verwendeten Datenreihen beziehen sich auf einen Beobachtungspunkt in der Tiefe des unteren Drittels des simulierten Grundwasserleiters.

Anhang G1

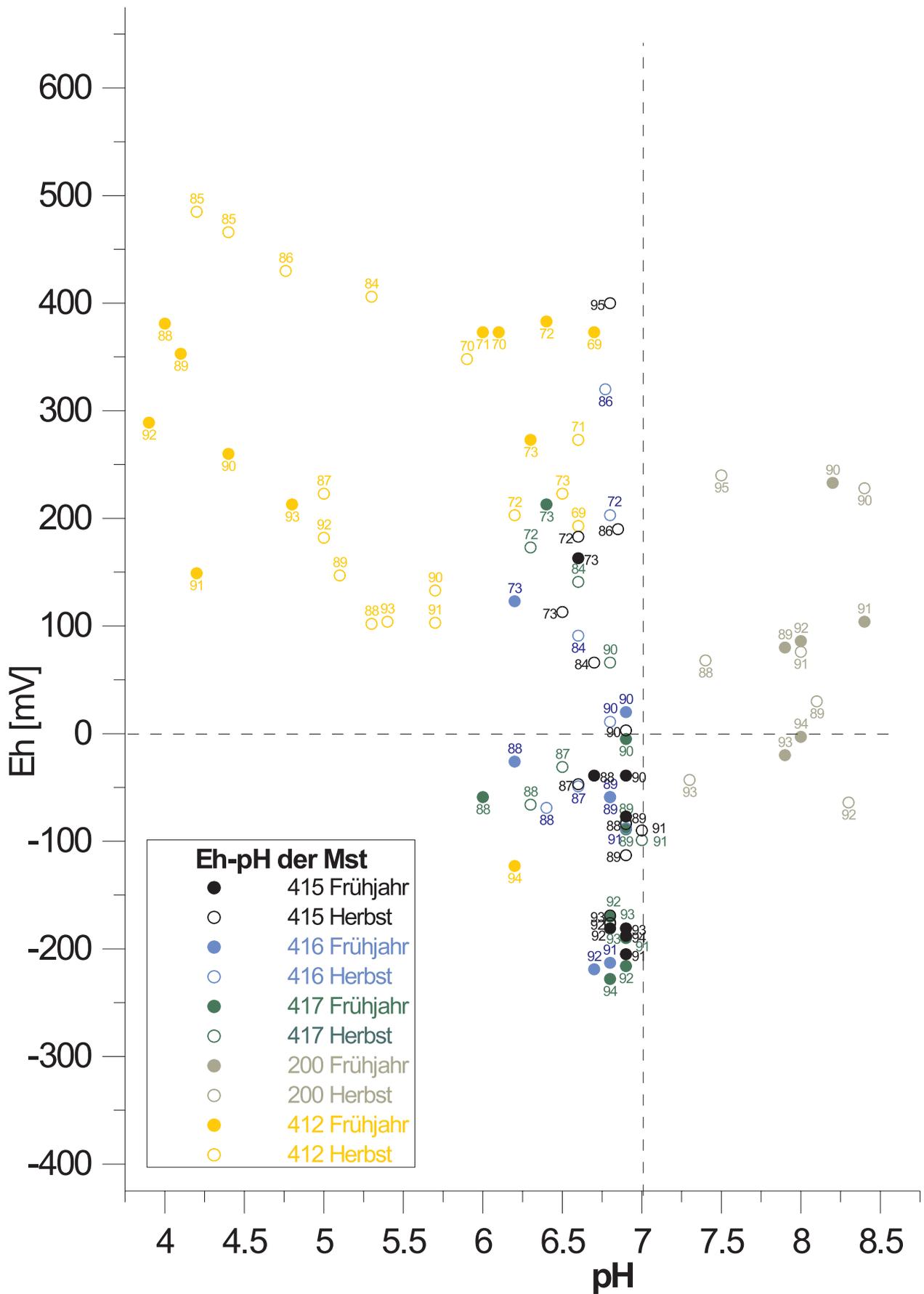
E_h - und pH-Cluster



▲ **Abb. G1.1:** E_h - und pH-Entwicklung im nördlichen Abstrom, Jahreszahlen 19xx und 20xx an Symbolen



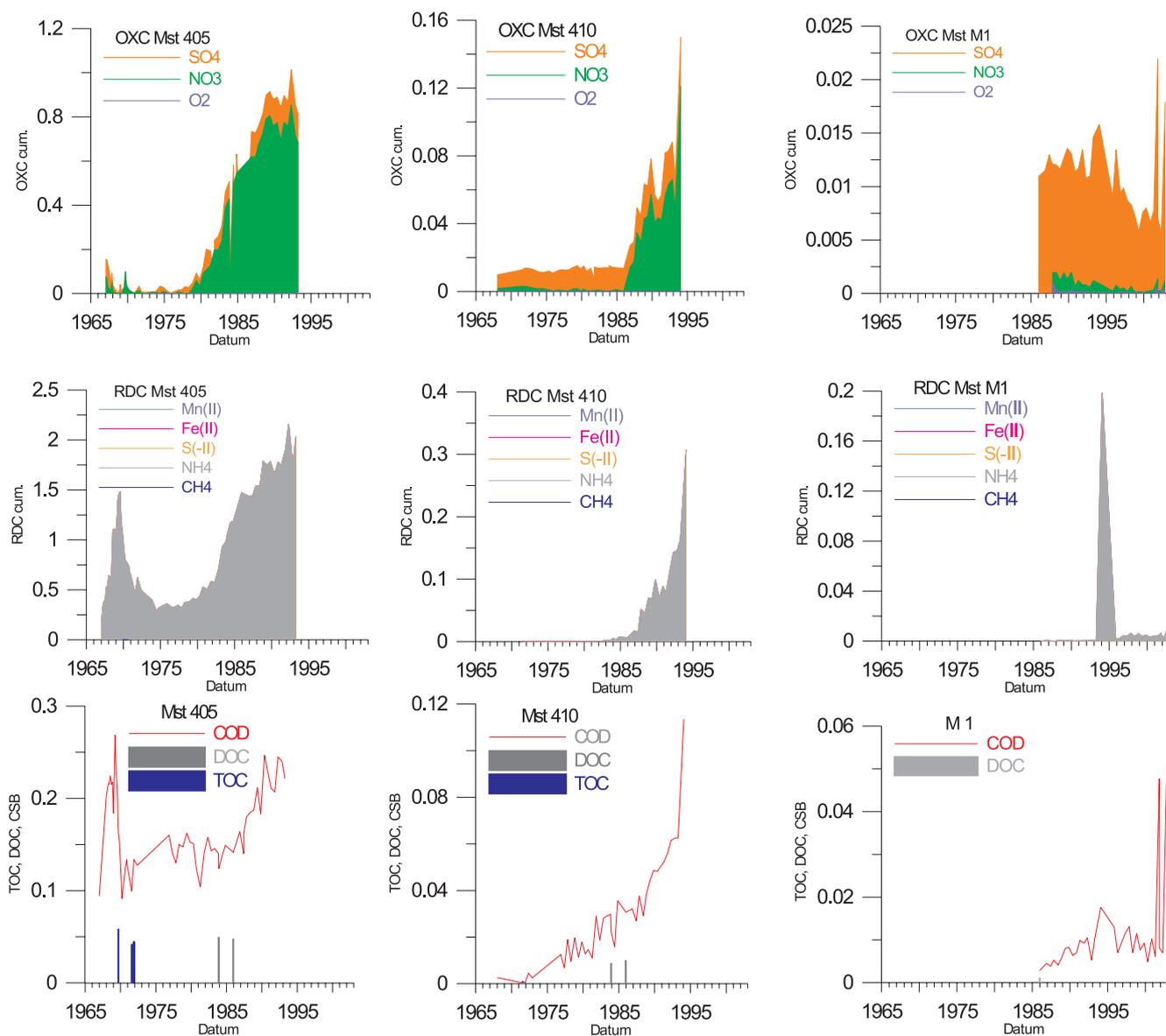
▲ Abb. G1.2: E_H - und pH-Entwicklung im nordwestlichen Abstrom, Jahreszahlen 19xx und 20xx an Symbolen



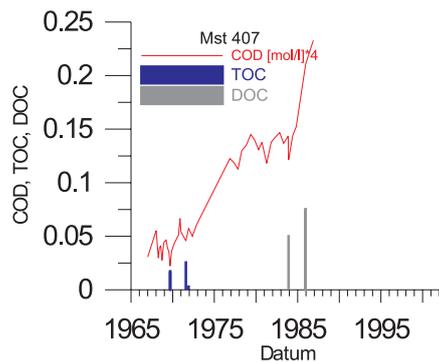
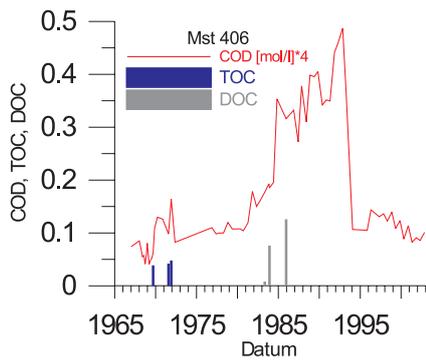
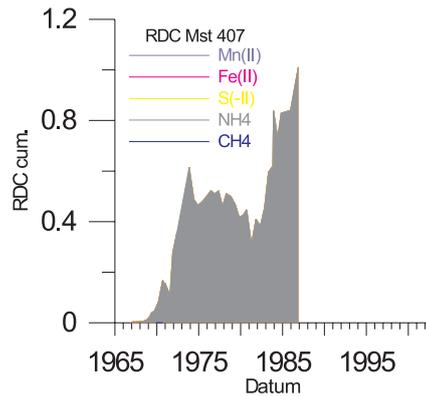
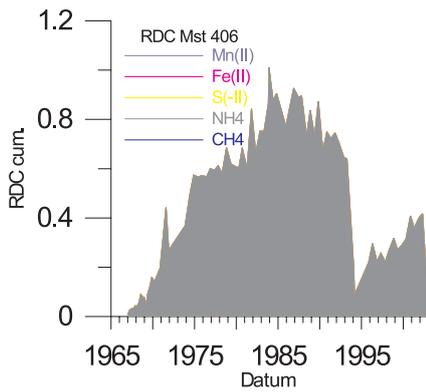
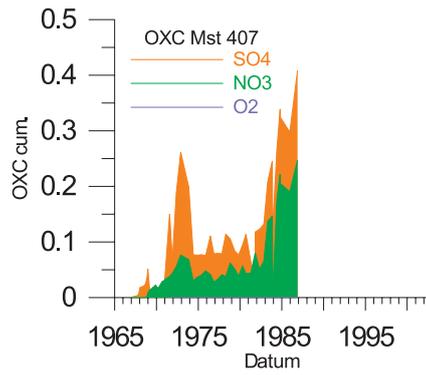
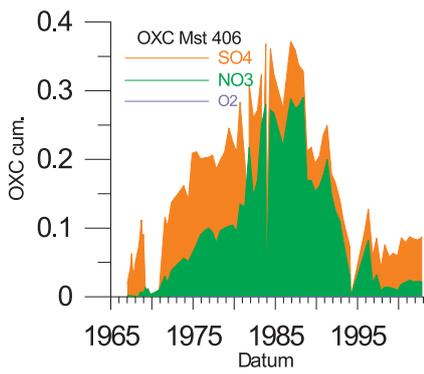
▲ **Abb. G1.3:** E_H - und pH-Entwicklung im westlichen Abstrom (Mst 200 = KB2), Jahreszahlen 19xx und 20xx an Symbolen

Anhang G2

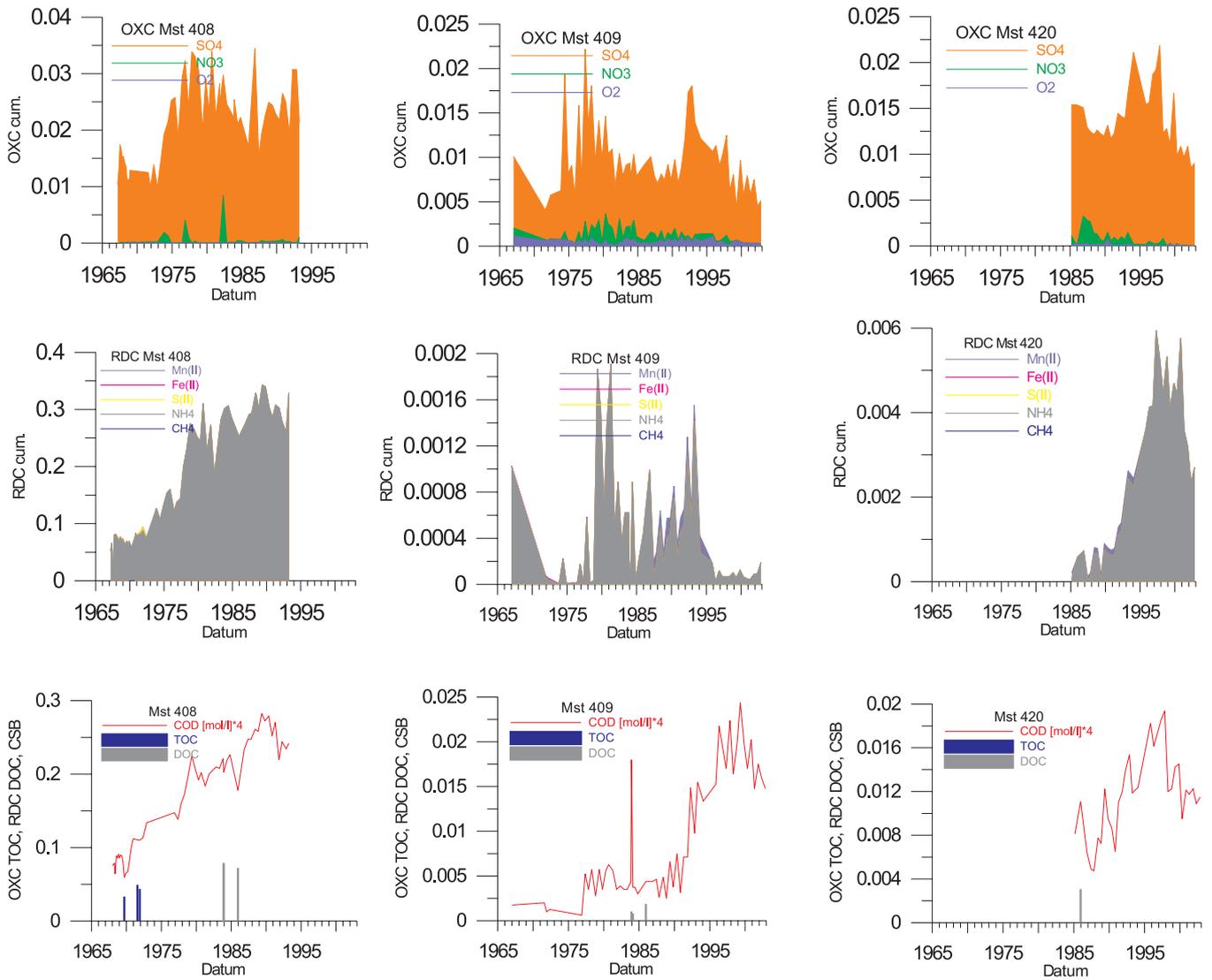
OXC/RDC-Bilanzierung



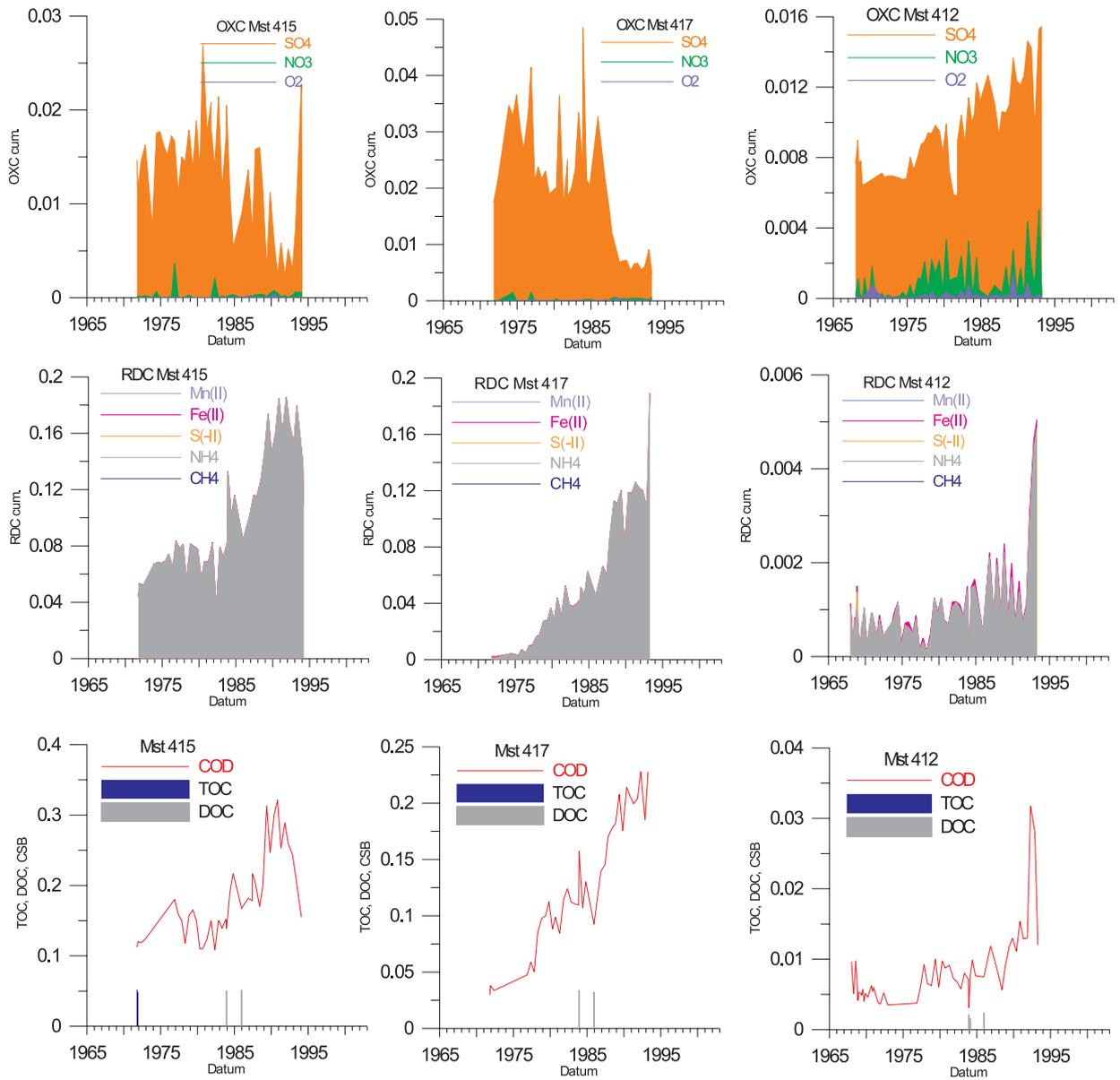
▲ **Abb. G2.1:** OXC/RDC-Bilanzen im nördlichen Abstrom



▲ **Abb. G2.2:** OXC/RDC-Bilanzen im nordwestlichen Abstrom



▲ **Abb. G2.3:** OXC/RDC-Bilanzen im nordwestlichen Abstrom, westlich und nördlich Haldenweiher



▲ **Abb. G2.4:** OXC/RDC-Bilanzen im westlichen Abstrom

Anhang H

Modellbeschreibung CXTFIT

Tab. H1: Konzeptionelles Modell Abstrom Westhalde, Mst 415 – 417

	K ⁺ [mg l ⁻¹]	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	
Hintergrundkonzentration auf Fließweg	10	100	
Quellkonzentration	1000	6000	
Mst 429	4	100	unbeeinflusst
Mst 434	400	3000	auf Deponie
<hr/>			
Geschwindigkeit v	0.085 [m d ⁻¹]	5.3*10 ⁻⁷ [m s ⁻¹]	
Dispersionskoeffizient D	0.35 [m ² d ⁻¹]	4*10 ⁻⁶ [m ² s ⁻¹]	
<hr/>			
Grundwasserneubildung Deponie	140 [mm a ⁻¹]		
Porosität	0.3 [-]		
Durchlässigkeitsbeiwert k _f	2*10 ⁻⁴ [m s ⁻¹]		
Sorptionskoeffizient K _d	0.1-0.05 [kg kg ⁻¹]		

Tab. H2: Eingangswerte CXTFIT, Monitoring

Eingangswerte Quellkonzentration seit 1945				
Puls Konzentration		Puls Konzentration		
K ⁺ [mg l ⁻¹]	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	Puls Schritt [d]	Puls Schritt [a]	Puls Schritt [d]
10	100	5478.75	1945	5479
25	500	3652.5	1955	9131
50	800	1826.25	1960	10958
100	1000	1826.25	1965	12784
150	1500	1826.25	1970	14610
200	1600	1826.25	1975	16436
250	1700	1826.25	1980	18263
400	2500	1826.25	1985	20089
450	3000	1826.25	1990	21915
500	3300	1826.25	1995	23741

Tab. H3: Eingangswerte CXTFIT, Quellkonzentration

Datum	Cl 415	K 415	z	t(0=1930)	Datum	Cl 417	K 417	z	Datum
1974	2044	151	10	16366.00	1974	601	18	95	16366
1975	1629	159	10	16569.00	1975	340	18	95	16569
1976	2029	170	10	16933.00	1976	495	23	95	16933
1976	2058	161	10	17101.00	1976	804	25	95	17101
1977	1780	171	10	17313.00	1977	539	24	95	17313
1977	2094	188	10	17465.00	1977	674	27	95	17465
1978	1902	189	10	17649.00	1978	770	28	95	17649
1978	1956	171	10	17815.00	1978	1144	29	95	17815
1979	1364	128	10	17984.00	1979	1160	43	95	17984
1979	1900	180	10	18180.00	1979	1370	60	95	18180
1980	1760	198	10	18375.00	1980	1152	58	95	18375
1980	1804	214	10	18544.00	1980	1452	93	95	18544
1981	1334	177	10	18718.00	1981	1149	88	95	18718
1981	1315	137	10	18866.00	1981	1307	96	95	18866
1982	1493	174	10	19075.00	1982	1036	82	95	19075
1982	1755	193	10	19272.00	1982	1479	126	95	19272
1983	1048	105	10	19460.00	1983	1330	114	95	19460
1983	1737	178	10	19643.00	1983	1420	104	95	19643
1984	1582	160	10	19817.00	1984	1386	111	95	19817
1984	1718	193	10	20012.00	1984	1329	117	95	20012
1985	1990	232	10	20215.00	1985	1365	117	95	20215
1985	2414	282	10	20370.00	1985	1594	165	95	20370
1987	1779.9	214.8	10	21117.00	1987	1553.9	167.4	95	21117
1989	1752	215	10	21679.00	1989	2128	202	95	21679
1989	2363	305	10	21842.00	1989	2128	268	95	21842
1990	2904	353	10	22029.00	1990	2219	293	95	22029
1990	2342	311	10	22197.00	1990	1920	194	95	22197
1991	2588	335	10	22393.00	1991	2216	304	95	22393
1991	2851	388	10	22568.00	1991	2156	293	95	22568
1992	2416	309	10	22735.00	1992	2192	287	95	22735
1992	2744	360	10	22931.00	1992	2184	290	95	22931
1993	2376	324	10	23092.00	1993	2162	266	95	23092
1993	2279	308	10	23302.00	1993	1937	262	95	23302
1994	2071	279	10	23449.00	1994	2230	261	95	23449

Tab. H4: CXTFIT, Chloridtransport

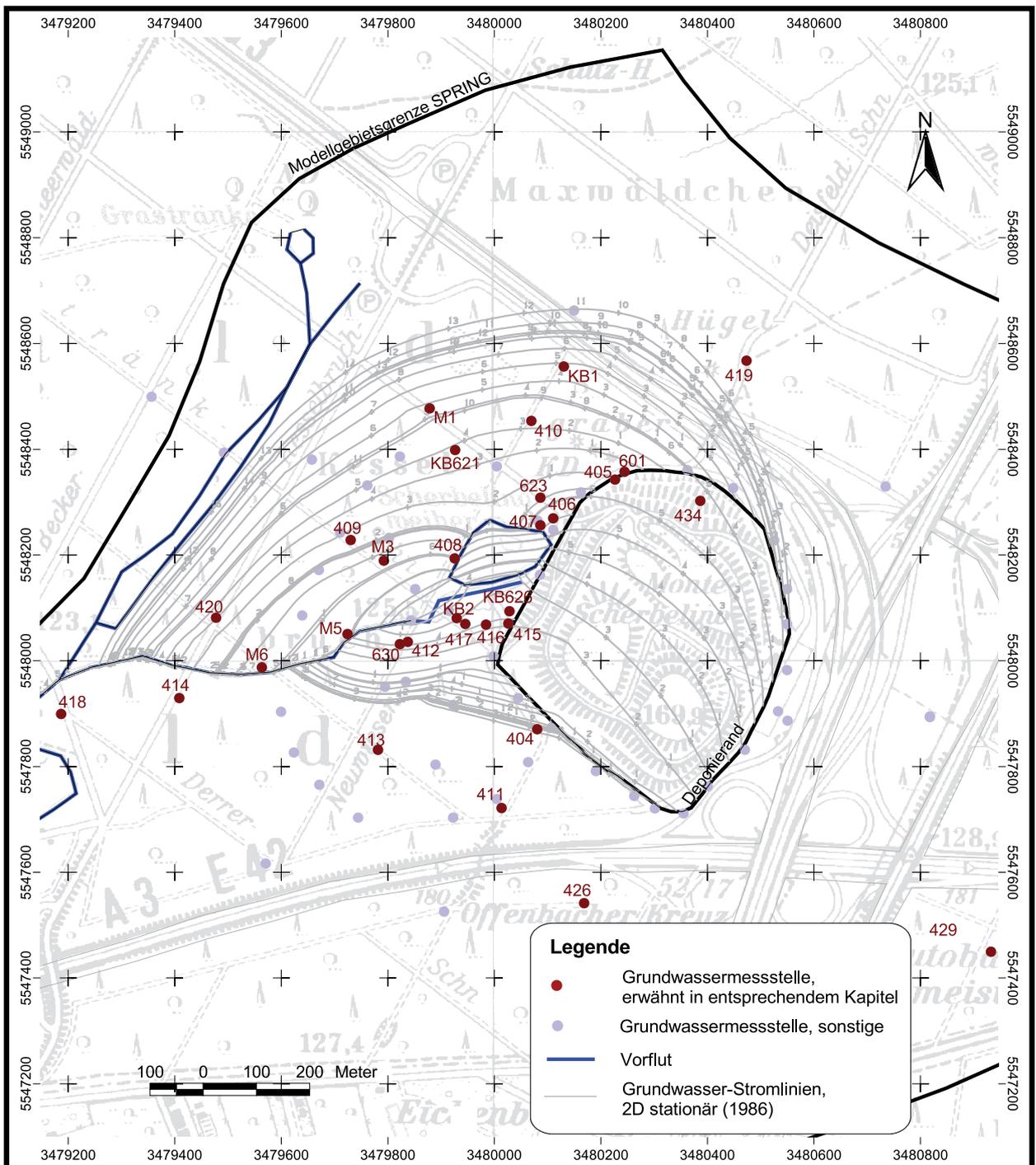
Lauf Chlorid				
Eingangswerte				
		Angepasst zwischen:	Min	Max
Geschwindigkeit v	0.8500E-01	✓	0.5000E-01	0.1000E+00
Dispersionskoeffizient D	0.3500E+00	✓	0.2500E+00	0.1000E+01
Retardation R	0.1000E+01			
Abbaurrate μ	0			
Ergebnisse	deterministischer Gleichgewichts-Modus /CDE, nonlineare Methode der kleinsten Abstandsquadrate; Endergebnisse im 95% Vertrauensbereich, maximal 100 Iterationen			
Geschwindigkeit v	0.5000E-01			
Dispersionskoeffizient D	0.1000E+01			

Tab. H5: CXTFIT, Kaliumtransport

Lauf Kalium				
Eingangswerte				
		Angepasst zwischen:	Min	Max
Geschwindigkeit v	0.5000E-01			
Dispersionskoeffizient D	0.1000E+01			
Retardation R	0.2500E+01	✓	.1000E+01	.5000E+01
Abbaurrate μ	0			
Ergebnisse	deterministischer Gleichgewichts-Modus /CDE, nonlineare Methode der kleinsten Abstandsquadrate; Endergebnisse im 95% Vertrauensbereich, maximal 100 Iterationen			
Geschwindigkeit v	0.5000E-01			
Dispersionskoeffizient D	0.1000E+01			
Retardation R	0.2460E+01			

Anhang I

Lageplan erwähnter Grundwassermessstellen



▲ **Abb. II:** Lageplan von in dieser Arbeit erwähnten Grundwassermessstellen am Standort Monte Scherbelino

Auszug aus Abkürzungs-Index

BTSA	breakthrough stage analysis	MP	Mischprobe aus voll verfilterter Messstelle
CEC	cation exchange capacity	OXC	Oxidationskapazität [$e^- \text{meq l}^{-1}$]
COD	chemical oxygen demand	PBC	proton buffering capacity
DbGWS	deponiebürtiger Grundwasserschaden	RDC	reduction capacity [$e^- \text{meq l}^{-1}$]
DOC	dissolved organic carbon	SOC	specific organic compounds
LEA	local equilibrium assumption	SRR	secondary redox reactions
		TEAP	terminal electron acceptor processes
		TOP	tiefenorientiert gewonnene Grundwasserprobe