

INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND CHEMISCHE BALNEOLOGIE UND  
LEHRSTUHL FÜR HYDROGEOLOGIE, HYDROCHEMIE UND UMWELTANALYTIK  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN

**Erkundung, Sicherung und Sanierung einer  
pH-Wert-Anomalie im Grundwasser**

**Matthias Alte**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Schuster  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Niessner  
2. Univ.-Prof. Dr. K. Thuro

Die Dissertation wurde am 07.02.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 04.05.2005 angenommen.



*"Je mehr wir sehen, desto mehr müssen wir hinzudenken können.  
Je mehr wir denken, desto mehr müssen wir zu sehen glauben."*

*Gotthold Ephraim Lessing*



# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Niessner, der mich zu dieser Arbeit ermutigt hat und mir seine breite Unterstützung zukommen ließ. Durch die finanzielle Förderung bot er mir während meiner Zeit am Institut für Wasserchemie nicht nur die Möglichkeit zur Teilnahme an vielen interessanten Tagungen im In- und Ausland, sondern förderte die Bearbeitung unterschiedlichster Themengebiete. Daß die Geologen unter seinen Fittichen eine besondere Stellung einnahmen, wird mir immer im Gedächtnis bleiben: „... die Hydrogeologie ist heute aber mal wieder völlig überrepräsentiert!“.

Dr. Thomas Baumann danke ich sehr für seinen Weitblick, sowie für seine Geduld manche „intrinsischen“ Probleme zu lösen. Ohne die helfende Hand wären viele Dinge erst viel später, unter deutlich größerem Aufwand oder auch gar nicht entstanden. Seine „Fünf-Zeiler“ sind bereits heute legendär und ließen mich letztendlich bekennender „Pinguinjünger“ werden. Seine Ideen waren Inspiration und beständiger Antrieb!

Den Herren Dipl.-Geol. Jens-Uwe Teesch, Dr. Hans-Leo Paus (Gerling Consulting Gruppe), Kai Siebert und Engelbert Riede gilt mein Dank für die Unterstützung meiner Geländearbeit, sowie der theoretischen Arbeiten im Zuge der Natronlaugesanierung. Ohne die Unterstützung vor Ort und die Möglichkeit zur intensiven Diskussion wäre so manches unerledigt geblieben. Im gleichen Atemzug möchte ich mich ganz herzlich bei Gerald Roth (Industrieservice Roth GmbH) und seinen beiden Mitarbeitern Jochen und Rainer bedanken, die mir die vielen Tage zwischen Bodensee und Hegau nicht nur deutlich vereinfacht, sondern auch sehr angenehm gemacht haben.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Hannes Steiner (TU Wien), Dr. Manfred Karlowatz (Tuilaser, Germering) und Dr. Werner Konz (Fraunhofer-Institut für Physikalische Meßtechnik, Freiburg). Mit ihnen war die oft sehr langwierige Arbeit am IMSIS-Projekt fruchtbar.

Besonderer Dank gilt meinem lieben ehemaligen Kollegen Ralf sowie meinen KollegInnen Christine, Owen, Achim Langer und natürlich Birgit, die mich mit ihrer verlässlichen Arbeit unterstützt haben. „Prosecco für alle!“ Ohne die Höhlenbewohner wäre es wohl manches mal unerträglich gewesen und ich hätte fast das Handtuch geworfen. Dank auch an Tom, Harry und Armin für gute Gespräche und wichtige Zerstreung zwischendurch.

Herrn cand.-geol. Christoph Radl, der mich im Rahmen seiner Diplomarbeit bei einer Vielzahl von Labor- und Technikumsversuchen unterstützte, den vielen PraktikantInnen und HiWi's (Boris, Xavier, Viktoriya, Katarina, Abdel) ein herzliches „Vergelt's Gott“. Ihr wart eine große Hilfe und es hat Spaß gemacht mit Euch zu arbeiten.

Meinen Freunden Peter, Willy und Markus gilt mein Dank. Die Abende in Münchner Biergärten, Badeanstalten, beim „Montagskino“ oder sonst irgendwo waren eine Erbauung.

Natürlich gibt es hinter dieser Arbeit noch eine Vielzahl von Ungenannten. Ihnen allen hiermit ein aufrichtiges „danke sehr“. Ohne die vielen kleinen und großen Helferlein würde es nicht vorwärts gehen.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich all die Jahre auf meinem Weg unterstützt haben. Für sie war es selbstverständlich, mir den Weg so weit wie möglich zu ebnen und stets für mich da zu sein. Der selbe Dank gebührt meinem Bruder und seiner Familie. Diese Familie ist ein Geschenk Gottes!

Dir liebe Nicole, gilt mein ganz spezieller Dank. Musstest Du so manches mal meine Launen, meine permanente Abwesenheit, die vielen Wochenenden, die ich dann doch mit Arbeit verbracht habe, und allerlei andere Unwegsamkeiten ertragen, warst Du mir doch stets der ruhende Pol und hast mich meine Sache machen lassen. Ohne Deine Unterstützung wäre ich so manches mal verzweifelt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einführung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Altlasten . . . . .	3
1.2	Akute Grundwasserschadensfälle . . . . .	4
1.3	Schutzgut Boden . . . . .	4
1.4	Schutzgut Wasser . . . . .	4
1.5	Sequestrierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Situation</b>	<b>11</b>
<b>II</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>Stand der Technik und des Wissens</b>	<b>17</b>
1.1	Grundwasserschadensfälle . . . . .	17
1.1.1	pH-Anomalien . . . . .	17
1.1.2	Verunreinigung durch Schwermetalle . . . . .	17
1.2	Injektionstechniken . . . . .	18
1.2.1	Injektion von Fluiden . . . . .	18
1.2.2	Injektion von Gasen . . . . .	19
1.2.2.1	Anwendungen . . . . .	19
1.2.2.2	Sequestrierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	20
1.2.3	Löslichkeit von Gasen . . . . .	22
1.2.4	Verhalten von Gasen . . . . .	23
1.3	Bildung von Präzipitaten . . . . .	23
1.3.1	Carbonatpräzipitate . . . . .	23
1.3.2	Aluminiumpräzipitate . . . . .	24
<b>III</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>25</b>

<b>1</b>	<b>Voruntersuchungen</b>	<b>27</b>
1.1	Tiefenaufgelöste Sondierungen . . . . .	27
1.1.1	Grundlagen und Methodik . . . . .	27
1.1.2	pH-LF-Logs im Schadenszentrum . . . . .	29
1.1.2.1	Meßstelle HWS 23 . . . . .	29
1.1.2.2	Meßstelle HWS 24 . . . . .	30
1.1.2.3	Meßstelle HWS 26 . . . . .	31
1.1.2.4	Meßstelle HWS 38 . . . . .	32
1.1.2.5	Bewertung hydrochemische Sondierung . . . . .	32
1.1.3	Tiefenaufgelöste Profilmessung . . . . .	33
1.1.3.1	Abstromprofil HWS 42 - HWS 55 . . . . .	33
1.1.3.2	Rinnenprofil HWS 24 - HWS 41 . . . . .	37
1.1.4	Zeitliche Entwicklung der Kontamination . . . . .	39
1.2	Eluierbarkeit von Schwermetallionen . . . . .	39
1.2.1	Eluatuntersuchung nach dem Schweizer Test . . . . .	39
1.2.1.1	Methode . . . . .	39
1.2.1.2	Bewertung Eluatuntersuchung . . . . .	41
1.2.2	Säulenversuche . . . . .	43
1.2.2.1	Methode . . . . .	43
1.2.2.2	Versuchsergebnisse . . . . .	44
1.2.2.3	Bewertung der Säulenversuche . . . . .	54
<b>2</b>	<b>Untersuchungen zur Gefahrenabwehr</b>	<b>55</b>
2.1	Kolloidchemische Untersuchungen . . . . .	55
2.1.1	Motivation . . . . .	55
2.1.2	Methode . . . . .	55
2.1.3	Kolloidbildung im Laborversuch . . . . .	55
2.1.3.1	Technische NaOH . . . . .	55
2.1.3.2	Technische NaOH und AlCl <sub>3</sub> . . . . .	59
2.1.3.3	Prozess-NaOH . . . . .	62
2.1.3.4	Bewertung der kolloidchemischen Untersuchungen . . . . .	64
2.1.4	Kolloidpopulation im Grundwasserleiter . . . . .	67
2.1.4.1	Meßstelle HWS 23 . . . . .	68
2.1.4.2	Meßstelle HWS 26 . . . . .	71
2.1.4.3	Meßstelle HWS 41 . . . . .	73
2.1.4.4	Bewertung der kolloidchemischen Untersuchungen . . . . .	74
2.1.5	Massenbilanzierung . . . . .	75
2.2	Laborversuche . . . . .	76
2.2.1	Nachweis der Dichteströmung der NaOH im Becherglas . . . . .	76
2.2.2	Visualisierung im Labor-Aquifer . . . . .	77
2.2.2.1	Versuchsaufbau . . . . .	77
2.2.2.2	Nachweis der Dichteströmung der NaOH im Laboraquifer . . . . .	78
2.2.2.3	Dynamik der Versinterungen der Brunnen . . . . .	79
2.2.2.4	Auswirkungen der Zugabe von CO <sub>2</sub> -gesättigtem Wasser . . . . .	80

2.2.3	Bewertung der Laborversuche . . . . .	81
2.3	Reaktionskinetik und Ausbreitung des CO <sub>2</sub> . . . . .	81
2.3.1	Säulenversuche . . . . .	81
2.3.1.1	Methodik . . . . .	81
2.3.1.2	Technischer Aufbau . . . . .	82
2.3.1.3	Durchbruch von CO <sub>2</sub> . . . . .	82
2.3.1.4	Durchbruch von CO <sub>2</sub> mit NaOH . . . . .	87
2.3.1.5	Bewertung der Säulenversuche . . . . .	90
2.3.2	Technikumsversuche . . . . .	94
2.3.2.1	Methodik . . . . .	94
2.3.2.2	Technischer Aufbau . . . . .	94
2.3.2.3	Hydraulische Charakterisierung der Wanne . . . . .	95
2.3.2.4	Durchführung der CO <sub>2</sub> -Versuche . . . . .	96
2.3.2.5	CO <sub>2</sub> -Ausbreitung im unbeeinflußten Grundwasserleiter . . . . .	96
2.3.2.6	CO <sub>2</sub> -Ausbreitung im beeinflußten Grundwasserleiter . . . . .	98
2.3.2.7	Zusammenfassung der Wannerversuche . . . . .	101
2.3.3	Feldversuche . . . . .	102
2.3.3.1	Injektionswassermenge und CO <sub>2</sub> -Konzentrationen . . . . .	102
2.3.3.2	Meßstelle HWS 43 . . . . .	103
2.3.3.3	Meßstelle HWS 42 . . . . .	107
2.3.3.4	Probetrieb . . . . .	109
2.3.3.5	Zusammenfassung der Feldversuche . . . . .	111
2.4	Hydrochemische Modellierung . . . . .	111
2.4.1	Grundlagen . . . . .	111
2.4.2	Hydrochemische Modellierung Technikumsversuche . . . . .	111
2.4.3	Massenbilanzierung . . . . .	111
2.4.4	Bewertung der hydrochemischen Modellierung . . . . .	114
2.5	Versinterung der Aquifermatrix . . . . .	115
2.5.1	Laborversuche . . . . .	115
2.5.1.1	Hydraulische Untersuchungen . . . . .	115
2.5.1.2	Hydrochemische Untersuchungen . . . . .	117
2.5.1.3	Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen . . . . .	118
2.5.1.4	Massenbilanzierung . . . . .	118
2.5.2	Untersuchung des Materials aus der Überbohrung der HWS 42 . . . . .	118
2.5.2.1	Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen . . . . .	118
2.5.2.2	Hydrochemische Untersuchungen . . . . .	120
2.5.2.3	Hydraulische Untersuchungen . . . . .	120
2.6	Untersuchungen der Präzipitate . . . . .	122
2.6.1	Präzipitate aus Laborversuchen . . . . .	122
2.6.2	Präzipitate aus Technikumsversuchen . . . . .	123
2.6.3	Präzipitate aus Feldversuchen . . . . .	125
2.6.4	Bewertung der Präzipitatuntersuchungen . . . . .	126

<b>3</b>	<b>Untersuchungen zur Sanierung</b>	<b>129</b>
3.1	Auswertung der Kamerabefahrungen . . . . .	129
3.2	Pumpversuche pH/Q . . . . .	130
3.2.1	Grundlagen . . . . .	130
3.2.2	Pumpversuch pH/Q HWS 18 . . . . .	130
3.2.3	Pumpversuch pH/Q HWS 24 . . . . .	133
3.2.4	Pumpversuch pH/Q HWS 31 . . . . .	133
3.2.4.1	Pumpversuch 11.11. 2003 . . . . .	133
3.2.4.2	Pumpversuch 06.04.2004 . . . . .	136
3.2.4.3	Pumpversuch 19.04.2004 . . . . .	136
3.2.5	Pumpversuch pH/Q HWS 35 . . . . .	137
3.2.6	Pumpversuch pH/Q HWS 40 . . . . .	137
3.2.6.1	Pumpversuch 05.04.2004 . . . . .	137
3.2.6.2	Pumpversuch 08.04.2004 . . . . .	140
3.2.7	Pumpversuch pH/Q HWS 42 . . . . .	140
3.2.8	Bewertung der Pumpversuche pH/Q . . . . .	143
3.2.8.1	Methodik . . . . .	143
3.2.8.2	Freisetzbarkeit der NaOH . . . . .	144
3.2.9	Zusammenfassung der Pumpversuche . . . . .	144
<b>4</b>	<b>Massenbilanzierung und Potential der Schadstofffreisetzung</b>	<b>147</b>
4.1	Ungesättigte Bodenzone . . . . .	147
4.2	Gesättigte Bodenzone . . . . .	148
<b>IV</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>149</b>
<b>1</b>	<b>Material</b>	<b>151</b>
1.1	Glas- und Kleingeräte . . . . .	151
1.2	Verbrauchsmaterialien . . . . .	152
1.3	Chemikalien . . . . .	153
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Methoden</b>	<b>155</b>
2.1	Lockergesteinscharakterisierung . . . . .	155
2.2	Eigenschaften des Aquifers . . . . .	155
2.3	Transport von Stoffen im Untergrund . . . . .	156
2.3.1	Konservativer Transport . . . . .	156
2.3.1.1	Advektion . . . . .	157
2.3.1.2	Konvektion . . . . .	158
2.3.1.3	Diffusion . . . . .	159
2.3.1.4	Dispersion . . . . .	161
2.3.2	Reaktiver Transport . . . . .	161
2.3.2.1	Sorption und geochemische Reaktion . . . . .	162
2.3.2.2	Biologische Reaktion . . . . .	163

2.3.2.3	Abbau . . . . .	163
2.3.3	Die Transportgleichung . . . . .	164
2.3.4	Hydraulische Modellierung . . . . .	165
2.3.5	Hydrochemische Modellierung . . . . .	166
2.4	Chemische Reaktionen im aquatischen Milieu . . . . .	168
2.4.1	Dissoziation . . . . .	168
2.4.2	Lösungs- und Fällungsreaktionen . . . . .	168
2.4.3	Mineralneubildung . . . . .	169
2.4.4	Das Kalk-Kohlensäure-System . . . . .	170
2.4.4.1	Löslichkeit und Speziesverteilung . . . . .	170
2.4.4.2	Bestimmung der Karbonatspezies (gelöst) . . . . .	172
2.4.4.3	Härte . . . . .	173
2.4.4.4	Sättigungsberechnungen . . . . .	175
2.5	Schwermetalle . . . . .	177
<b>3</b>	<b>Analytische Methoden</b>	<b>179</b>
3.1	Elementaranalytik . . . . .	179
3.1.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) . . . . .	180
3.1.2	Ionenchromatographie (IC) . . . . .	180
3.1.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) . . . . .	180
3.1.4	ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) . . . . .	181
3.2	Molekülspektroskopie . . . . .	181
3.2.1	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	181
3.3	Elektrochemische Verfahren . . . . .	183
3.3.1	pH-Messung . . . . .	183
3.3.2	Leitfähigkeitsmessung . . . . .	183
3.3.3	Multiparametersonde . . . . .	183
3.4	Titration . . . . .	184
<b>V</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>185</b>
<b>VI</b>	<b>Bildanhang</b>	<b>197</b>
<b>A</b>	<b>Visualisierung im Laboraquifer</b>	<b>199</b>
<b>B</b>	<b>Durchbruchskurven der Wannerversuche</b>	<b>211</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Hydrochemische Sondierung am Sanierungsbrunnen HWS 26 . . . . .	28
1.2	pH-Wertverteilung im Grundwasser auf dem Schadensareal . . . . .	34
1.3	Strukturkarte der Aquiferbasis mit pH-Wertverteilung . . . . .	35
1.4	Tiefenaufgelöste Profilmessung (Schadenszentrum-Abstrom) . . . . .	36
1.5	Tiefenaufgelöste Profilmessung (Rinne) . . . . .	38
1.6	Zeitliche Entwicklung der pH-Werte (HWS 24 und HWS 40) . . . . .	40
1.7	Entwicklung des pH-Werts im Säulenversuch . . . . .	47
1.8	Entwicklung der Säurekapazität im Säulenversuch . . . . .	47
1.9	Entwicklung der Antimon-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	48
1.10	Entwicklung der Arsen-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	48
1.11	Entwicklung der Blei-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	50
1.12	Entwicklung der Kobalt-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	50
1.13	Entwicklung der Kupfer-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	52
1.14	Entwicklung der Molybdän-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	52
1.15	Entwicklung der Nickel-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	53
1.16	Entwicklung der Zink-Konzentration im Säulenversuch . . . . .	53
2.1	Kolloidkonzentrationen, Zugabe $\text{NaOH}_{tech}$ . . . . .	57
2.2	Kolloidbildung in Leitungswasser, Zugabe $\text{NaOH}_{tech}$ . . . . .	58
2.3	Kolloidkonzentrationen, Zugabe $\text{NaOH}_{tech}$ und $\text{AlCl}_3$ . . . . .	61
2.4	Kolloidbildung in Leitungswasser, Zugabe $\text{NaOH}_{tech}$ und $\text{AlCl}_3$ . . . . .	63
2.5	Kolloidkonzentrationen, Zugabe $\text{NaOH}_{proz}$ . . . . .	65
2.6	Kolloidbildung in Leitungswasser, Zugabe $\text{NaOH}_{proz}$ . . . . .	66
2.7	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 0 min) . . . . .	69
2.8	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 5 min) . . . . .	70
2.9	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 15 min) . . . . .	71
2.10	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 26, 5 min) . . . . .	72
2.11	REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 41, 5 min) . . . . .	74
2.12	Ausgangszustand des Laboraquifers . . . . .	77
2.13	Schematische Darstellung des Versuchsaquiferaufbaus . . . . .	78
2.14	Durchbruchskurven Säule G1, $\text{CO}_2$ , 3 PV/h, Grobsand . . . . .	84
2.15	Durchbruchskurven Säule F1, $\text{CO}_2$ , 3 PV/h, Feinsand . . . . .	85
2.16	Durchbruchskurven Säule G2, $\text{CO}_2$ , 15 PV/h, Grobsand . . . . .	86
2.17	Durchbruchskurven Säule F2, $\text{CO}_2$ , 15 PV/h, Feinsand . . . . .	88
2.18	Durchbruchskurven Säule G1, $\text{CO}_2$ + $\text{NaOH}$ , 3 PV/h, Grobsand . . . . .	89

2.19	Durchbruchskurven Säule F1, CO <sub>2</sub> + NaOH, 3 PV/h, Feinsand . . . . .	91
2.20	Durchbruchskurven Säule G2, CO <sub>2</sub> + NaOH, 15 PV/h, Grobsand . . . . .	92
2.21	Durchbruchskurven Säule F2, CO <sub>2</sub> + NaOH, 15 PV/h, Feinsand . . . . .	93
2.22	Schematischer Aufbau der Wanne . . . . .	95
2.23	Schema der Versuchsdurchführung . . . . .	96
2.24	Durchbruchskurven für Uranin und CO <sub>2</sub> an der Meßstelle Z . . . . .	97
2.25	Durchbruchskurven für CO <sub>2</sub> und Calcium an der Meßstelle Z . . . . .	98
2.26	Schema der Versuchsdurchführung . . . . .	99
2.27	Durchbruchskurve pH und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Z . . . . .	99
2.28	Durchbruchskurven für HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> und Calcium an der Meßstelle Z . . . . .	100
2.29	Schemazeichnung für Versuch E . . . . .	104
2.30	Schemazeichnung für Versuch E (Wiederherstellung des Gleichgewichts) .	104
2.31	Verlauf der pH-Werte während des Versuchs E . . . . .	105
2.32	Verlauf der CO <sub>2</sub> -Konzentrationen während des Versuchs E . . . . .	106
2.33	Verlauf der HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentrationen während des Versuchs E . . . . .	106
2.34	Schemazeichnung für Versuch E, Teil 1 . . . . .	107
2.35	Schemazeichnung für Versuch E, Teil 2 . . . . .	108
2.36	Verlauf der pH-Werte während des Versuchs E . . . . .	108
2.37	Schemazeichnung für Versuch 2.3.3.3, Teil 1 . . . . .	110
2.38	Modellierte Durchbruchskurven Säule G1, CO <sub>2</sub> . . . . .	112
2.39	Modellierte Durchbruchskurven Säule G1, CO <sub>2</sub> + NaOH . . . . .	113
2.40	Vergleich des Bohrguts . . . . .	119
2.41	Präzipitate aus dem Mini-Aquifer . . . . .	123
2.42	Präzipitate aus Technikumsversuchen . . . . .	124
2.43	Präzipitate aus Feldversuchen . . . . .	126
3.1	Zeitliche Entwicklung der Versinterung, HWS 42 . . . . .	131
3.2	Videoauswertung als Brunnenabwicklung, HWS 42 . . . . .	132
3.3	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 24 . . . . .	134
3.4	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 31 . . . . .	135
3.5	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 31 . . . . .	138
3.6	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 35 . . . . .	138
3.7	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 40 (mit Packer) . . . . .	139
3.8	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 40 (ohne Packer) . . . . .	141
3.9	Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 42 . . . . .	142
2.1	Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht . . . . .	172
2.2	Sättigungsindizes für Gibbsit . . . . .	176
A.1	Schematischer Aufbau des Laboraquifers . . . . .	199
A.2	Versinterungen im Laborversuch, Ausgangszustand . . . . .	200
A.3	Versinterungen im Laborversuch, 45 h . . . . .	201
A.4	Versinterungen im Laborversuch, 94 h . . . . .	202
A.5	Versinterungen im Laborversuch, 223 h . . . . .	203

A.6	Versinterungen im Laborversuch, 528 h . . . . .	204
A.7	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , Ausgangszustand . . . . .	205
A.8	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , 910 h . . . . .	206
A.9	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , 1022 h . . . . .	207
A.10	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , 1144 h . . . . .	208
A.11	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , 1231 h . . . . .	209
A.12	Versinterungen im Laborversuch mit CO <sub>2</sub> , 1468 h . . . . .	210
B.1	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Uranin, Z . . . . .	211
B.2	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Uranin, D . . . . .	212
B.3	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Uranin, E . . . . .	213
B.4	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Ca <sup>2+</sup> , Z . . . . .	214
B.5	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Ca <sup>2+</sup> , D . . . . .	215
B.6	Durchbruchskurve CO <sub>2</sub> und Ca <sup>2+</sup> , E . . . . .	216
B.7	Durchbruchskurve pH und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Z . . . . .	217
B.8	Durchbruchskurve pH und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , D . . . . .	218
B.9	Durchbruchskurve pH und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , E . . . . .	219
B.10	Durchbruchskurve Ca <sup>2+</sup> und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Z . . . . .	220
B.11	Durchbruchskurve Ca <sup>2+</sup> und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , D . . . . .	221
B.12	Durchbruchskurve Ca <sup>2+</sup> und HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , E . . . . .	222



# Tabellenverzeichnis

1.1	CO <sub>2</sub> -Sequestrierungspotential einiger gesteinsbildender Minerale . . . . .	21
1.1	Analysenmethoden und Bestimmungsgrenzen . . . . .	41
1.2	Analysenergebnisse Schweizer Test (24h) . . . . .	42
1.3	Analysenergebnisse Schweizer Test (48h) . . . . .	42
1.4	Parameter der Säulenversuche . . . . .	43
1.5	Metallkonzentrationen im Perkolat (Gleichgewichtszustand) . . . . .	44
1.6	Metallkonzentrationen im Perkolat (Versuchsende) . . . . .	45
2.1	Partikelkonzentrationen der Filterproben (techn. NaOH) . . . . .	56
2.2	Partikelkonzentrationen der Filterproben (techn. NaOH + AlCl <sub>3</sub> ) . . . . .	60
2.3	Partikelkonzentrationen der Filterproben (Prozess-NaOH) . . . . .	62
2.4	Partikelkonzentrationen in den Meßstellen HWS 23 und HWS 26 . . . . .	68
2.5	Parameter der Säulenversuche . . . . .	82
2.6	Hydraulische Parameter der Versuchssäulen . . . . .	82
2.7	Parameter der Säulenversuche, CO <sub>2</sub> . . . . .	83
2.8	Parameter der Säulenversuche, NaOH + CO <sub>2</sub> . . . . .	90
2.9	CO <sub>2</sub> -Injektionsversuche Feld . . . . .	103
2.10	Hydrochemische Gleichgewichtsbedingungen, Versuch E . . . . .	105
2.11	Hydrochemische Gleichgewichtsbedingungen, Versuch E . . . . .	109
2.12	Hydrochemische Übersichtsanalysen unter CO <sub>2</sub> -Einfluß . . . . .	110
2.13	Parameter der Durchlässigkeitsversuche (vor NaOH-Zugabe) . . . . .	116
2.14	Parameter der Durchlässigkeitsversuche (NaOH-Zugabe) . . . . .	116
2.15	Parameter der Durchlässigkeitsversuche (nach NaOH-Zugabe) . . . . .	117
2.16	Massenzunahme in den Versuchssäulen . . . . .	118
2.17	Parameter der Durchlässigkeitsversuche (Überbohrung HWS 42) . . . . .	121
3.1	Ergebnisse der Pumpversuche . . . . .	144
2.1	Lockergesteinsklassifikation nach DIN 18196 . . . . .	155
2.2	Durchlässigkeitsbeiwerte $k$ für Porengrundwasserleiter . . . . .	156
2.3	Unterscheidung zw. dispersivem und advektivem Transport . . . . .	165
2.4	Härteäquivalente . . . . .	174
2.5	Härteäquivalente und Härtegrade nach KLUT-OLSZEWSKI . . . . .	174
2.6	Härteäquivalente und Härtegrade nach KLUT-OLSZEWSKI . . . . .	175



# Verzeichnis der Dimensionen, Einheiten und Abkürzungen

## Basisgrößen (Dimensionen) und Basiseinheiten des SI

I	Stromstärke	Ampere	A
L	Länge	Meter	m
M	Masse	Kilogramm	kg
n	Stoffmenge	Mol	mol
T	Zeit	Sekunde	s
$\Theta$	Temperatur	Kelvin	K

## Formelzeichen: Lateinische Buchstaben

$a$	Anzahl der Anionen, Edukt
$A$	Anion, Edukt
$b$	Anzahl der Kationen, Edukt
$B$	Kation, Edukt
$c$	Anzahl der Anionen, Produkt
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$c$	Konzentration
$c_0$	Ausgangskonzentration
$c_{A^-}, c_{B^+}$	Konzentration des Anions bzw. Kations
$c_{eq}$	Konzentration des Sorptiv unter Gleichgewichtsbedingungen
$c_g$	Konzentration in Lösung
$c_{in}$	Konzentration der Zugabelösung
$c_{max}$	maximale Konzentration
$c_{norm}$	normierte Konzentration
$c_s$	Konzentration des Sorbats
$C$	Anion, Produkt
$C$	Beiwert zur Abschätzung der hydraulischen Durchlässigkeit $k$ nach HAZEN
$C_c$	Krümmungszahl

$d$	Anzahl der Kationen, Produkt
$d$	geradliniger Abstand zw. zwei Punkten in der Ebene
$d_{10}$	Korndurchmesser, Ordinate 10 Gew.-% Kornsummenkurve
$d_{30}$	Korndurchmesser, Ordinate 30 Gew.-% Kornsummenkurve
$d_{60}$	Korndurchmesser, Ordinate 60 Gew.-% Kornsummenkurve
$D$	Kation, Produkt
$D$	Proportionalitätsfaktor, molekularer Diffusionskoeffizient
$D_{\text{Aquifer}}$	Diffusionskoeffizient für einen bestimmten Aquifer
$D_{\text{disp}}$	Dispersion (Tensor aus $D_L$ und $D_T$ )
$D_H$	hydrodynamische Dispersion
$D_L$	longitudinale Dispersion
$D_T$	transversale Dispersion
$E$	Energie
$F$	Fläche
$h$	PLANCK'sches Wirkungsquantum, PLANCK'sche Konstante
$H$	Mächtigkeit der Kontamination
$I$	hydraulischer Gradient
$j_{\text{adv}}$	advektiver Transportanteil
$j_{\text{diff}}$	diffusiver Transportanteil
$j_{\text{disp}}$	dispersiver Transportanteil
$j_x$	diffusiver Massenstrom in $x$ -Richtung
$K$	temperaturabhängige Materialkonstante
$K, K_c$	Gleichgewichtskonstante
$K_d$	Verteilungskoeffizient
$k$	Durchlässigkeitsbeiwert
$K_{\text{Fr}}$	FREUNDLICH-Koeffizient
$K_L$	LANGMUIR-Koeffizient
$l$	Länge der betrachteten Strecke
$L$	Löslichkeit
$m$	Zahl der negativen Ladungen
$M$	Massenfluß
$n$	Zahl der positiven Ladungen
$n$	Porosität
$n_e$	effektives Porenvolumen
$p$	Partialdruck
$P_e$	PECLET-Zahl
$P_r$	PRANDTL-Zahl (Verhältnis zw. innerer Reibung und Temperaturleitzahl)
$q$	Konzentration des Sorbats im Sorbent
$q_{\text{max}}$	maximale Belegung der Oberflächen
$Q$	Durchflußrate, Schüttung bzw. Förderrate

$r$	Radius
$R$	Retardationsfaktor
$R_e$	REYNOLDS-Zahl
$S$	Massenspeicherung im Kontrollvolumen pro Zeit
$SI$	Sättigungsindex
$t$	betrachtete Zeit
$T$	Transmissivität
$T$	Temperatur
$T_w$	Wassertemperatur
$U$	Ungleichförmigkeitszahl
$v$	Frequenz
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit
$v_{a,50}$	mittlere Abstandsgeschwindigkeit
$v_{a,dom}$	dominierende Abstandsgeschwindigkeit
$v_{a,max}$	maximale Abstandsgeschwindigkeit
$v_b$	Bahngeschwindigkeit
$v_f$	Filtergeschwindigkeit
$v_S$	Transportgeschwindigkeit eines Stoffes im GW
$w$	tatsächlich im Aquifer zurückgelegter Weg eines Teilchens
$w$	Zugabe/Entnahme von Wasser im Kontrollvolumen

## Formelzeichen: Griechische Buchstaben

$\alpha_L$	longitudinale Dispersivität
$\alpha_T$	transversale Dispersivität
$\alpha$	Gaslöslichkeitskonstante
$\Omega$	Sättigungszustand des Wassers
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda$	Zeitkonstante
$\lambda$	Löslichkeit von Gas
$\rho_b$	Feuchtraumdichte des Bodens
$\sigma$	externer Quell- und Senkenterm
$\tau$	Tortuositätsfaktor
$\nu$	kinematische Viskosität

## Sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
ASM	Aquifer Simulations Modell
atm	Atmosphäre
BK <sub>8,2</sub>	Basenkapazität
BOK	Brunnenoberkante bzw. Meßstellenoberkante
BRD	Bundesrepublik Deutschland
CDE	Convection Dispersion Equation
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CXTFIT	Code for estimating Transport Parameters
DEV	Deutsches Einheitsverfahren
DIN	Deutsches Institut für Normung
dm	Dezimeter, 10 <sup>-1</sup> m
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches
E	Ost bzw. östlich
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometer Energiedisperses Röntgenspektrometer
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
EU	Europäische Union
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GCG	Gerling Consulting Gruppe
Gl.	Gleichung
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
HWN	Beobachtungsbrunnen
HWS	Beobachtungsmeßstelle/-brunnen
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	induktiv gekoppelte Plasma-/Atomemissionsspektroskopie
ICP-MS	induktiv gekoppelte Plasma-/Massenspektrometrie
ID	Innendurchmesser

IL	Innenlänge
IP	Injektionspegel
ISO	International Organization for Standardization
IWC	Institut für Wasserchemie
KB	Kernbohrung
kg	Kilogramm
KKG	Kalk-Kohlensäuregleichgewicht
L	Liter
LF	elektrische Leitfähigkeit
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
m	Meter
M	Molar
Mio.	Million, $10^6$
$\mu\text{g}$	Mikrogramm, $10^{-6}$ g
$\mu\text{m}$	Mikrometer, $10^{-6}$ m
mg	Milligramm, $10^{-3}$ g
mL	Milliliter, $10^{-3}$ L
mm	Millimeter, $10^{-3}$ m
mmol	Millimol, $10^{-3}$ mol
mNN	Meter über Normalnull
mol	Mol
N	Nord bzw. nördlich
nm	Nanometer, $10^{-9}$ m
NN	Normalnull (Höhenangabe)
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCE	Tetrachlorethylen
pH	$= -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$ , pondus hydrogenii ( <i>lat.</i> ), negativ dekadischer Logarithmus der Hydroniumionen- konzentration
PE	Polyethylen

POK	Pegeloberkante bzw. Meßstellenoberkante
ppb	Parts per billion, $10^{-9}$
ppm	Parts per million, $10^{-6}$
PSF	Pilot Scale Facility (Pilotaquifer)
PSK	Probenahme Service Krämer GmbH
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Porenvolumen
PV	Pumpversuch
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop bzw. -mikroskopie
S	Süd bzw. südlich
SI	Système international d'unités
SK <sub>4.3</sub>	Säurekapazität
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UV	ultraviolet radiation
	ultraviolette Strahlung, elektromagnetische Strahlung, Wellenlängenbereich: 10 – 400 nm
W	West bzw. westlich

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in Anschluß an mein Diplom in Ingenieur- und Hydrogeologie am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München unter der Betreuung von Prof. Dr. R. Niessner und Dr. T. Baumann.

Es bot sich die Möglichkeit, die Gefahrenabwehr eines akuten anorganischen Natronlaugeschadens auf einem intensiv genutzten Industriegelände mitzubetreuen. In Zusammenarbeit mit der Gerling Consulting Gruppe (GCG, München, Köln) wurden im Laufe der Arbeit innovative Verfahren zur Erkundung, Sicherung und Sanierung des Schadens entwickelt. Dieses Projekt gab mir die Möglichkeit, die Forschungstätigkeit auch in Form einer umfassenden Arbeit darzustellen und als Dissertation einzureichen. Die finanzielle Förderung wurde durch ein Industrieunternehmen übernommen und die Erkenntnisse aus Labor und Technikum auf dem Standort erprobt. Die Hauptziele der Arbeit lagen in der Entwicklung eines neuartigen Injektionssystems zur Vermeidung anorganischer Carbonatausfällungen.

Die Fülle der experimentellen Ergebnisse aus Labor, Technikum und Feld aus beiden Projekten lässt sich nur schwer in einer solchen Arbeit wiedergeben. Beim Zusammenschreiben war schon bald klar, daß der Rahmen von zweihundert bis dreihundert Seiten gesprengt würde. Gerade auch deswegen beschränke ich mich auf ausgewählte Experimente und deren Ergebnisse. Dies vor allem auch, um den theoretischen Grundlagen genügend Platz einräumen zu können. Eine Vielzahl von Abbildungen ist daher im Anhang entsprechend den Hauptteilen der Arbeit gegliedert gesondert dargestellt.



# Kurzfassung

## Erkundung, Sicherung und Sanierung eines NaOH-Schadenfalles

Auf dem Areal eines aluminiumverarbeitenden Betriebes in der BRD liegt eine Verunreinigung des obersten Grundwasserleiters mit Natronlauge vor. Über einen längeren Zeitraum sind im Bereich einer Bandbeizanlage mehrere hundert Tonnen 50%ige NaOH ausgetreten. Aufgrund ihrer im Vergleich zum Grundwasser höheren Dichte ist die NaOH vermutlich weitgehend unvermischt bis an die Basis des ersten Grundwasserstockwerks abgesunken. Eine Ausbreitung der Kontamination erfolgt in Richtung der Grundwasserströmung. Weiter wurde eine Ausbreitung auch quer und entgegen der vorherrschenden Strömungsrichtung des Grundwassers festgestellt. Das hydrochemische Gleichgewicht im Aquifer ist durch die Natronlauge massiv gestört. Im kontaminierten Grundwasser sowie in der ungesättigten Zone wurden pH-Werte bis pH 12 gemessen.

Durch die ausgetretene NaOH ist das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (KKG) des quartären, carbonatischen Aquifers stark beeinträchtigt. Schon bei geringen Änderungen der hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen kommt es zu enormen Ausfällungen von Carbonaten und Gibbsit. Die Gibbsitpräzipitate sind auf hohe Gehalte an Aluminiumionen aus dem Prozessnatronlaugeschaden zurückzuführen.

Um eine Ausbreitung der NaOH zu verhindern, wurde die Kontamination mit einer pump-and-treat-Technik saniert. Allerdings waren infolge der massiven Carbonat- und Gibbsitausfällungen die Standzeiten der Brunnenbauwerke, Pumpen und Rohrleitungen nur im Bereich von Tagen. Eine nachhaltige und effektive Sicherung und Sanierung des Schadens war notwendig, um die Beeinflussung abstromig gelegener Grundwassernutzungen (weitere Grundwassersanierungsmaßnahmen) zu verhindern. Weiter sollte die akute Gefahr einer Ausbreitung der NaOH über hydraulische Kurzschlüsse in tiefergelegene und u.a. für die Trinkwassergewinnung genutzte Grundwasserstockwerke verhindert werden.

Das Konzept zur Sicherung und Sanierung der gesättigten Zone des NaOH-Schadens beinhaltet die Wiederherstellung des natürlichen KKG durch die Injektion von Säuren. In einem intensiv genutzten carbonatischen Aquifer ist diese allerdings nur eingeschränkt möglich. Vor allem die potentielle Gefahr einer Auflösung der carbonatischen Bestandteile des Aquifers im Umfeld der Säureinjektionen und eine einhergehende Subrosion bis hin zur Dolinenbildung konnte keinesfalls hingenommen werden. Das grundsätzliche Kriterium des Sanierungsverfahrens stellt zudem die zulässige Stoffkonzentration im Abstrom des geplanten Sanierungsgebietes dar. Es bestand die Gefahr einer nachhaltigen Veränderung des Grundwassers in Form einer Aufhärtung (durch Lösung der Gesteins-

matrix durch starke Säuren), oder einer Veränderung des Grundwassertyps. Durch den Einsatz von HCl bekäme das abströmende Grundwasser den Typus Natrium-Chlorid-Wasser. Durch den Einsatz von Kohlensäure den Typus Natrium-Hydrogencarbonat-Wasser. Weiter kann es durch die Änderung des pH-Wertes im Sanierungsbereich zu einer Remobilisierung von Schwermetallionen kommen, die z.T. mit der Prozess-NaOH eingetragen wurden.

Aus diesen Gründen wurden im Vorfeld der geplanten Kohlenstoffdioxidinjektionen Untersuchungen zur Eluierbarkeit von Schwermetallen durchgeführt. Die Eluatuntersuchungen und Säulenversuche zeigen, daß die Konzentrationen der bestimmten Schwermetallionen allesamt unter den von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwerten liegen. Lediglich die Metalle Nickel und Arsen überschreiten die Grenzwerte unmittelbar nach der Gleichgewichtseinstellung. Im dynamischen System werden auch hier die Grenzwerte unterschritten. Die Eluierbarkeit der in der Aquifermatrix vorhandenen Schwermetalle scheint begrenzt und in Hinblick auf die fehlende Äquilibrierzeit im fließenden Grundwasser unwahrscheinlich. Grenzwertüberschreitende Konzentrationen infolge der Einleitung von CO<sub>2</sub> werden nicht erwartet. Eine potentielle Freisetzung besteht allerdings über einen weiteren Eintrag kontaminierter NaOH in das Grundwasser.

Tiefenaufgelöste hydrochemische Untersuchungen auf dem Schadensareal belegen die dichteinduzierte Ausbreitung der NaOH an der Basis des obersten Grundwasserstockwerks in Richtung des Grundwasserstromes und entlang einer morphologisch vorgegebenen Rinnenstruktur. Eine Stratifizierung der Kontamination im Grundwasserleiter konnte nachgewiesen werden. Das Ausbreitungsszenario der NaOH ist auch in Laborversuchen nachvollziehbar. Damit ist die Richtigkeit der getroffenen Maßnahmen zur Gefahrenabwehr und Sanierung des Schadens belegt.

Die Vermischung der Natronlaugephase mit dem umgebenden Grundwasser ist weitestgehend diffusionslimitiert. Eine transmissivitätsgewichtete Freisetzbarkeit und Mobilität der NaOH im Gelände ist durch pH/Q-gesteuerte Pumpversuche belegt. Einzelbereiche unterscheiden sich um bis zu zwei Größenordnungen. Dabei ist ersichtlich, daß das Freisetzungspotential im Schadenszentrum und im Abstrom höher ist als im Bereich der Rinnenstruktur.

Im Zuge des durch das Institut für Wasserchemie der TU München durchgeführten Forschungsprogramms (Labor-, Technikums- und Feldversuche mit begleitender hydrogeochemischer Modellierung) konnten die wissenschaftlichen Grundlagen für die Sicherung und Sanierung erarbeitet und erfolgreich in die Praxis umgesetzt werden. Die zeitliche Entwicklung der Kontamination zeigt eine Reduktion der NaOH-Mächtigkeit als Folge der hydraulischen Sicherung und Sanierung. Die Förderung großer Mengen an NaOH aus dem Schadenszentrum ist durch Berechnungen und hydrochemische Untersuchungen belegt. Bis Mitte 2004 wurden rund 40 t reine Natronlauge entfernt ( $\cong$  ca. 135 t 50%iger NaOH).

Die hydrochemischen Verhältnisse in den untersuchten Meßstellen sind infolge der ausgetretenen NaOH massiv gestört. Eine initiale Bildung mikrokristalliner Hydrokolloide ist für Labor- und Feldmaßstab belegt. Neben Carbonaten fallen Aluminiumhydroxide aus. Die Konzentrationen erreichen mg/L bis g/L. Die Kinetik der Präzipitation ist nichtlinear.

Durch die Injektion CO<sub>2</sub>-gesättigten Wassers im Umfeld der Brunnen kann eine nachhaltige Verbesserung der Carbonatfällung in der Umgebung der Injektionspegel erreicht werden. Die Bildung von Aluminiumhydroxiden wird durch die CO<sub>2</sub>-Injektionen nicht beeinflusst oder verhindert.

Rückschlüsse auf die Dynamik der Brunnenversinterung sind durch Laborversuche möglich. Die Versinterungsdynamik ist nichtlinear. Die nachhaltige Sicherung der Brunnenbauwerke mittels CO<sub>2</sub>-Injektionen ist belegt.

Eine weitreichende Sicherung der Brunnenbauwerke infolge der Injektionen ist im Feldmaßstab durch periodische Kamerabefahrungen belegt. Die Ausfällung von Aluminiumhydroxiden kann durch die getroffenen Maßnahmen nicht verhindert werden.

Eine zunehmende Versinterung der Aquifermatrix ist zu beobachten und stellt eine nachhaltige Veränderung des Aquifers dar. Eine Verminderung der hydraulischen Durchlässigkeit ist die Folge und muß in Kauf genommen werden. Die Durchlässigkeiten verringern sich im Laborversuch um rund eine Größenordnung. Dies führt im weiteren Verlauf zu einer langfristigen Abkapselung des NaOH-Schadens an der Basis des oberen Grundwasserleiters.

Die Ausbreitung des eingesetzten Kohlenstoffdioxids im Grundwasser ist durch Labor-, Technikums- und Feldversuche nachgewiesen. Eine Aufhärtung des Wassers durch Lösung von Carbonat aus der Aquifermatrix beeinflusst weder die hydraulische Sicherung noch die im Abstrom liegenden Grundwassernutzungen.

Die Optimierung der Prozessparameter ist durch hydrochemische Modellierung erfolgt und validiert. Die Umsetzung in die Praxis war erfolgreich. Eine qualitative und quantitative Beschreibung der Reaktionen in den Systemen ist belegt.

Eine neue Pumpstrategie wurde entwickelt, validiert und stellt ein Werkzeug zur nachhaltigen und effektiven Sanierung des Schadens dar.



## **Teil I**

# **Einführung und Aufgabenstellung**



# 1 Einleitung

## 1.1 Altlasten

Von Altstandorten und Altlasten geht eine latente und dauerhafte Gefahr von Schadstoffemissionen aus. Altlasten im Sinne der im BBodSchG § 2 Abs. 5 gegebenen Definition sind zum einen stillgelegte Abfallbeseitigungsanlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind (Altablagerungen) [1]. Zum anderen handelt es sich um Grundstücke stillgelegter Anlagen und sonstige Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, durch die schädliche Bodenveränderungen oder sonstige Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit hervorgerufen werden. Wichtig ist die genannte Voraussetzung eines Schadensfalles oder einer Gefährdung durch eine vormalige Nutzung. Die Gefährdung, die für Mensch und Umwelt von einer solchen Altlast ausgeht, realisiert sich üblicherweise auf dem Weg [1, 2]

- einer nachteiligen chemischen Veränderung oder Verunreinigung eines aktuell oder zukünftig genutzten Grundwasserkörpers (z.B. Trinkwassergewinnung);
- einer nachteiligen chemischen Veränderung des Bodens mit der Gefahr eines Übergangs von Schadstoffen in Pflanzen, die der Ernährung von Menschen und/oder Nutztieren dienen;
- einer nachteiligen chemischen Veränderung der Atmosphäre durch Aerosolbildung oder Gasaustritt.

Altlasten werden in der Regel wie Deponien in Form von Stichtagsbeprobungen und anschließender laborativer Analytik auf den Austrag von umweltgefährlichen Stoffen überprüft. Dabei stellen Art und Ausbau, die Enge des Meßstellennetzes sowie das zeitliche Inkrement der Probenahme einen wichtigen Faktor in der Repräsentativität der erhaltenen Proben und der resultierenden Daten dar. Tiefenaufgelöste und zonierte Beprobungen sind oftmals nicht, in der Regel nur unter hohem zeitlichen und kostenintensiven Aufwand möglich [3]. Dennoch sollten diese v.a. in stratifizierten Aquiferen durchgeführt werden. Durch Änderungen der geologischen und geochemischen Zusammensetzung über die Tiefe sowie Dichteunterschiede des Grundwassers als Folge des (Schad-)Stoffinventars, kann es zu einer geschichteten Schadstoffausbreitung und damit zu einer Fehleinschätzung der Kontaminationssituation kommen [4].

## 1.2 Akute Grundwasserschadensfälle

Da über die Definition "Altlast" keine in Betrieb befindlichen Nutzungen eingeschlossen sind, sind akute Schadensfälle, die z.B. von industriell genutzten Flächen ausgehen, bisher ausgegrenzt. Diese müssen allerdings dringend in die Überwachung einbezogen werden. Eine Erweiterung des Begriffs Altlast auf kontaminierte Flächen (KF) bzw. kontaminationsverdächtige Flächen (KVF) ist erforderlich. Nur so können in Betrieb befindliche Anlagen, akute Kontaminationen des Bodens und Grundwasserkontaminationen mit in die Überwachung einbezogen werden [1, 2, 3, 5].

Dabei stellen schädliche Grundwasserverunreinigungen eine Beeinträchtigung der Qualität des Grundwassers oder sonstige nachteilige Veränderungen seiner Eigenschaften dar, die geeignet sind erhebliche Nachteile, Belästigungen und Gefahren herbeizuführen. Diese stofflichen Kontaminationen sind mit herkömmlichen Maßnahmen nur schwer zu erfassen. Eine unzureichende Beurteilung des Schadstoffinventars und des Gefährdungspotentials birgt ein nicht tolerierbares (Rest-)Risiko für die Umwelt [1, 2].

## 1.3 Schutzgut Boden

Böden sind die Grundlage des Lebens, nicht nur geophysikalisch, sondern auch biologisch. Der Boden kann Umweltbelastungen sowohl speichern, als auch an die Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre weitergeben. Die im Boden ablaufenden Prozesse führen zu einer Filtration einsickernder Stoffe, einer Pufferung, Umwandlung und ggf. der Weitergabe. In den Stoffkreisläufen bildet der Boden zumeist Ausgangs- und Endpunkt der meisten wirtschaftlichen Aktivitäten. Die Tatsache, daß Boden nicht vermehrbar ist, weist auf die Dringlichkeit eines nachhaltigen Bodenschutzes durch intelligentes Flächenmanagement hin [3].

Jeder, der auf den Boden einwirkt, hat sich nach § 4 BBodSchG so zu verhalten, daß schädliche Bodenveränderungen nicht hervorgerufen werden. Im Falle von Emissionen sind Maßnahmen gegen drohende schädliche Bodenveränderungen zu ergreifen. Die realen Gefahren, die von einer Kontamination ausgehen sind so zu sanieren, daß dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen von der Bodenverunreinigung ausgehen. Dabei kommen neben den üblichen Dekontaminationsmaßnahmen auch Maßnahmen zur nachhaltigen Sicherung in Betracht, die eine Ausbreitung des Schadstoffes langfristig verhindern können [1, 2]. Demnach ist das Schutzgut Boden durch geeignete Maßnahmen so zu sichern, daß zunächst keine Bodenverunreinigungen auftreten. Im Falle bereits ausgetretener Schadstoffe/Kontaminationen oder sonstiger nachteiliger Bodenveränderungen sind Sanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen zu ergreifen [1, 2].

## 1.4 Schutzgut Wasser

Grundwasser stellt in den meisten Ländern wegen seines geologisch bedingten unterirdischen Schutzes eine ideale Ressource zur Trinkwasserversorgung dar. Durch Beeinflussung

aus Industrie, Landwirtschaft oder anderweitigen Nutzungen kommt es jedoch zu einer vermehrten Gefährdung. Damit steht in vielen Regionen der Erde sauberes Wasser nicht mehr in ausreichender Menge und Qualität zur Verfügung [6, 7]. Eine bis zum heutigen Tage geringe Sensibilität in Bezug auf den Grundwasserschutz ist unter anderem auf die z.T. sehr lange Verweilzeit des Wassers im Boden zurückzuführen [8]. Schädliche Grundwasserverunreinigungen werden unter Umständen erst nach Jahrzehnten bemerkt und können keinem Verursacher mehr zugeordnet werden [9, 10].

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie zielt – wenn auch nur auf einem sehr niedrigen Niveau – auf den Schutz aller europäischen Gewässer [5]. Eingeschlossen sind dabei Oberflächen- und Grundwässer. Eine Einteilung in nur zwei Güteklassen (schlecht und gut) erscheint ungenügend und für die Beurteilung der Wassergüte praxisfern. Bis 2015 müssen jedoch alle Gewässer im europäischen Raum das Ziel “guter Zustand” erreichen. Dabei erzielt alles Wasser diesen Zustand, wenn keine Überschreitungen human- oder ökotoxikologischer Schwellenwerte zu verzeichnen sind. Eine derartige Überschreitung am Ort der Beurteilung wäre als signifikante Verunreinigung und damit als “schlechter Zustand” zu verstehen. Nationale Verordnungen, die über die in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie festgesetzten Ziele hinausgehen, können weiter Anwendung finden [5].

Die deutsche Trinkwasserverordnung dient dem Schutz der menschlichen Gesundheit, der Gewährleistung der Genussstauglichkeit und der Reinheit von Wasser für den menschlichen Gebrauch [9]. Dabei ist alles Wasser, das zum menschlichen Gebrauch bestimmt ist, unabhängig von Herkunft oder Aggregatzustand eingeschlossen. Das Wasser muß frei von Krankheitserregern und chemischen Stoffen in Konzentrationen sein, die eine Gesundheitsschädigung hervorrufen können. Sind im Rohwasser Inhaltsstoffe vorhanden, die diese Grundanforderungen in Frage stellen, gilt ein Aufbereitungsgebot, ggf. unter Einschluß einer Desinfektion. Um diese Anforderungen einhalten zu können, müssen die Indikatorparameter, mikrobiellen Parameter, chemischen Parameter und Aufbereitungsstoffe regelmäßig überprüft werden. Ebenso gilt eine Besichtigungspflicht von Schutzzonen und die laufende Untersuchung des Rohwassers [9].

Vor allem für Wasserversorger ergibt sich aus diesen Bedingungen eine regelmäßige, möglichst lückenlose und auf möglichst viele Parameter abgestimmte Untersuchung des Rohwassers. Da dieses in der Regel Einflüssen aus angrenzenden Nutzungen (z.B. Landwirtschaft, Industrie) ausgesetzt ist, sind hinreichende Maßnahmen zur Überprüfung der wichtigsten Parameter (v.a. chemische Inhaltsstoffe) durchzuführen. Ein lückenloses Monitoring des Rohwassers wäre dabei wünschenswert, ist durch das Fehlen geeigneter Sensorik allerdings mit herkömmlichen Analysemethoden nur eingeschränkt durchführbar und bezahlbar [9, 10].

## 1.5 Sequestrierung von CO<sub>2</sub>

Aktuelle Aktivitäten zur nachhaltigen Reduktion und Speicherung des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid beschäftigen sich u.a. mit der Sequestrierung in tiefen Aquiferen, Ozeanen und der Speicherung in ausgebeuteten Erdgas- oder Ölfeldern. Dabei stehen vor

allem großtechnische Lösungen zur Verpressung großer Mengen superkritischen CO<sub>2</sub> im Vordergrund. Maßgabe der Forschung auf diesem Gebiet ist eine nachhaltige, für Generationen wirksame Entfernung des schädlichen Treibhausgases aus den atmosphärischen Kreisläufen. Vier tragende Säulen für eine Untergrundspeicherung sind zum jetzigen Zeitpunkt identifiziert. Diese beinhalten:

- Die unterirdische Speicherung, z.B. in tiefen Aquiferen oder ausgebeuteten Ergas- und Erdölfeldern;
- die Deponierung am Meeresboden als superkritische flüssige Phase;
- die biologische Fixierung und
- die Bindung in Form anorganischer Spezies (z.B. Carbonate).

Seit Beginn des letzten Jahrzehnts des vergangenen Jahrhunderts spielt die Injektion von CO<sub>2</sub> in Erdgas- und Erdöllagerstätten eine wichtige Rolle in der Treibhausgasspeicherung. Der geologische Schutz vor einer Freisetzung des injizierten Gases ist dabei ein entscheidender Faktor. Bekanntestes Beispiel ist dabei die Lagerung im Sleipner Vest Gasfeld, einer Sandsteinformation rund 1000 m unter der Nordsee vor der Küste Norwegens [11, 12]. Im kanadischen Raum trägt die “enhanced oil recovery”, eine Methode zur Verdünnung von Rohöl durch CO<sub>2</sub>-Injektionen, zur Deponierung des Treibhausgases in Erdölfeldern bei. Hier werden seit Herbst 2001 täglich rund 5000 t CO<sub>2</sub> injiziert und auf lange Frist dem Klimakreislauf entzogen.

Die Deponierung superkritischen Kohlenstoffdioxids in der Tiefsee wird als weitere Möglichkeit zur nachhaltigen Speicherung des Treibhausgases angesehen. Vor allem in großen Tiefen unterhalb 3500 m u. Meeresspiegel reagiert das injizierte CO<sub>2</sub> unter Volumenzunahme mit dem Meerwasser zu Gashydraten. Diese Gashydrate würden aufgrund ihrer im Vergleich zu Meerwasser höheren Dichte am Ozeanboden verbleiben oder gar in noch größere Tiefen absinken. Die Löslichkeit der Gashydrate ist sehr gering und könnte zu einer langfristigen Speicherung am Ozeanboden beitragen. Allerdings sind die Auswirkungen derartiger Speichertechnologien auf das Ökosystem Tiefsee bisher wenig erforscht und höchst fragwürdig [13].

Ähnlich visionär erscheint die Möglichkeit der CO<sub>2</sub>-Bindung durch biologische Prozesse z.B. an Meeresalgen oder Bepflanzungen [11, 12, 13]. Dabei könnten weitgehend kostenneutral biologische Photosyntheseprozesse, angetrieben durch die Energie des Sonnenlichts, zur Speicherung genutzt werden. Vor allem in tropischen Regionen wären diese Technologien anwendbar [11, 12].

Als weitere Möglichkeit zur nachhaltigen Kohlenstoffdioxidreduktion wird die Fixierung des CO<sub>2</sub> in Form anorganischer Minerale angesehen. Dabei spielen direkte oder indirekte Reaktionen mit der Matrix der geologischen Formation, die zu einer Ausfällung sekundärer Carbonatminerale führen, eine entscheidende Rolle. Dieses “mineral trapping” scheint für die langzeitliche Immobilisierung und Bindung von CO<sub>2</sub> interessant zu sein. Über die Erhöhung der Konzentrationen löslicher Carbonate und von Hydrogencarbonat

infolge der Auflösung alkalischer Alumosilikate durch die CO<sub>2</sub>-Injektionen, dem “solubility trapping”, wird weiterer Kohlenstoff gespeichert [14]. Insgesamt stellt diese Technologie eine bisher nur wenig erforschte, allerdings recht vielversprechende Möglichkeit zur Speicherung von Kohlenstoffdioxid, auch in oberflächennahen Grundwasserleitern dar.



## 2 Zielsetzung

Im Fall einer anorganischen Kontamination eines intensiv genutzten Grundwasserkörpers sollten Methoden zur Überwachung, Sicherung und Sanierung des Schadens entwickelt werden. Primäres Ziel stellt dabei die Beurteilung und Abgrenzung des durch Natronlauge verursachten Schadensareals durch qualifizierte sensorische, hydrochemische und hydraulische Methoden dar. Weiter sollten die im Bereich des Schadensherdes und im Bereich der Kontaminationsfahne liegenden Grundwassernutzungen durch geeignete Maßnahmen vor der Beeinträchtigung durch die Kontamination geschützt werden. Die innovative Applikation zur nachhaltigen Sicherung der Sicherungs-/Sanierungsbrunnen war erforderlich und sollte auf ihre Tauglichkeit hin untersucht und validiert werden. Die Validierung der Versuchsergebnisse sollte mit hydraulischen und hydrochemischen Modellrechnungen erfolgen. Für das eingesetzte Kohlenstoffdioxid mußten die Transportprozesse im carbonatischen Aquifer geklärt werden sowie die Massen über die beteiligten Reaktionsprozesse bilanziert werden. Die Ergebnisse der Labor- und Technikumsversuche mußten in den Feldmaßstab übertragen werden und erfolgreich in ein funktionstüchtiges Sicherungs- und Sanierungskonzept umgesetzt werden. Die nachhaltige Sicherung/Sanierung des Standorts war Maßgabe der Arbeiten.

In Bezug auf den nachhaltigen Entzug des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid aus dem Klimakreislauf sollte mit den Injektionsversuchen ein innovativer Ansatz zur dezentralen Speicherung von  $\text{CO}_2$  erarbeitet werden. Hauptaugenmerk bei der Umsetzung des Vorhabens liegt dabei auf der Injektion des Treibhausgases in oberflächennahe Grundwasserleiter und der Quantifizierung der Gasmengen. Die hydraulischen und hydrochemischen Veränderungen des Grundwasserleiters waren experimentell abzuschätzen und durch Modellrechnungen zu validieren.



### 3 Situation

Im Bereich der Walzstrasse eines aluminiumverarbeitenden Betriebes in der BRD liegt eine Kontamination des oberen Grundwasserstockwerks mit Natronlauge (NaOH) vor. Die Leckagen befinden sich im Bereich der Natronlaugebunker und einer Bandbeizanlage für Aluminiumbleche. Über einen Zeitraum von mehreren Jahren bis Jahrzehnten ist vermutlich eine Menge von mehreren hundert Tonnen 50%iger NaOH ausgetreten. Der Flurabstand zur Grundwasseroberfläche des obersten Grundwasserstockwerks beträgt 12–14 m. In der gesättigten Zone des quartären Grundwasserleiters (fluvio-glaziale Ablagerungen) wurden pH-Werte zwischen 10.5 und 11.5 gemessen. Die NaOH ist durch die ungesättigte Zone bis an die Grundwasseroberfläche gelangt. Im Bereich des Schadenszentrums wurde auskristallisierte NaOH bzw. Soda im Porenraum des Carbonatschotters festgestellt. In den Eluaten der Proben wurden pH-Werte um pH 12 gemessen. Aufgrund des Dichteunterschieds ist die ausgetretene NaOH weitgehend unvermischt zur Basis des Grundwasserleiters abgesunken. Die Ausbreitung des Grundwasserschadens erfolgt entlang des Grundwasserstromes in Richtung WNW. Zudem wurde die Ausbreitung der Kontamination quer und entgegen der vorherrschenden Grundwasserfließrichtung, entlang einer Rinne an der stark reliefierten Basis des obersten Aquifers in nordöstlicher Richtung festgestellt. Regelmäßig durchgeführte tiefenaufgelösten Sondierungen von TUM und PSK (Probenahme Service Krämer) belegen das angenommene Ausbreitungsszenario. Der Austausch zwischen der trotz einer leichten Vermischung mit dem Grundwasser relativ hoch konzentrierten Natronlauge und dem abströmenden Grundwasser ist weitgehend diffusionslimitiert. Die  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen im Schadenszentrum erreichen Werte von bis zu 1500 mg/L. Im Abstrom wurden Konzentrationen von über 150 mg/L gemessen.

Über ein geologisches Fenster im Westen des Schadenszentrum besteht die Gefahr der Ausbreitung der Kontamination in das tiefere zweite Grundwasserstockwerk, in dem sich u.a. die Betriebsbrunnen der Firma befinden. Das zweite Grundwasserstockwerk ist intensiv durch andere Grundwassernutzungen betroffen (Brauchwasser, Trinkwasser im weiteren Abstrom). Durch hydraulische Maßnahmen seit Ende 2002 wurde eine Ausbreitung der Kontamination verhindert. Allerdings kommt es durch die Änderung des pH-Wertes bei der Vermischung von kontaminiertem und nicht bzw. schwach kontaminiertem Grundwasser zu massiven Ausfällungen von Calciumcarbonaten (Calcit, Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )) und Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), die die Standzeiten der Pumpen und Sanierungsbrunnen erheblich beeinträchtigten. Bei Förderleistungen von ca.  $4 \text{ m}^3/\text{h}$  sind die Pumpen innerhalb weniger Stunden mit mm-dicken Sinterkrusten überzogen. Die Standzeiten der verwendeten 5-Zoll-Leitungen erreichen unter ungünstigen Bedingungen im Schadenszentrum nur wenige Tage. Danach ist der gesamte Querschnitt mit Kalksinter zugesetzt. Einzelne Brunnenbauwerke erreichen äußerst geringe

Standzeiten. Durch die massive Versinterung der Filterschlitzte ist eine Nutzung nach wenigen Tagen bis Wochen nicht mehr möglich.

Durch die Ausbreitung der Kontamination sowie eine Verschleppung in das zweite Grundwasserstockwerk besteht für die Betriebsbrunnen die Gefahr der Versinterungen und damit eine nachhaltige Beeinflußung der Grundwassernutzung. Eine Gefährdung für die auf das Brauchwasser angewiesenen Produktionsabläufe ist gegeben und nicht tolerierbar. Im Süden des NaOH-Schadensfalles befindet sich eine Kontamination des oberen Grundwasserstockwerks durch LHKW, die mit einer pump-and-treat-Technik saniert wird. Eine Ausbreitung der Natronlaugekontamination in diese Richtung würde auch hier zu einer massiven Beeinträchtigung der Sanierungsmaßnahme führen. Eine nachhaltige Sanierung des NaOH-Schadens ist in Anbetracht der hohen Mengen an ausgetretener NaOH und der Gefahren die auch von verdünnter Natronlauge ausgehen zwingend erforderlich. Der Schwerpunkt der Sanierung des Natronlauge-schadens lag deshalb primär auf der Gefahrenabwehr für die Betriebsbrunnen sowie der südlich davon gelegene LHKW-Sanierung.

Entsprechend dem „Forschungskonzept für die wissenschaftliche Begleitung der Sanierung eines Schadensfalles mit Natronlauge“ (IWC, 2003) wurden die Teile Gefahrenabwehr und Sanierung des Forschungskonzeptes in zwei einzelne Module gegliedert. Das Modul 1 „Untersuchungen zur Gefahrenabwehr“ beinhaltet:

- Säulenversuche zur Optimierung der Prozessparameter,
- Vorbereitung der Technikumsversuche,
- Technikumsversuche zur Bestimmung der Verfahrensdaten für die Gefahrenabwehr sowie
- Die Begleitung der Feldversuche zur Gefahrenabwehr.

Das Modul 2 „Untersuchungen zur Sanierung des Standortes“ beinhaltet:

- Laborversuche zur Gleichgewichtseinstellung,
- Modellrechnungen zur Gleichgewichtseinstellung,
- Vorbereitung der Sanierungsversuche,
- Untersuchungen zur Sanierung im gesättigten Grundwasserleiter,
- Hydrochemische und kolloidchemische Charakterisierung und
- Begleitung der Feldversuche zur Sanierung.

Aufgrund der Notwendigkeit paralleler Arbeiten wurden die Module im Verlauf der Bearbeitung in Abstimmung mit der für die Sanierungen betrauten Ingenieurgesellschaft (Gerling Consulting Gruppe; Hr. Teesch und Hr. Dr. Paus) sowie mit dem Auftraggeber (Hr. Siebert, Hr. Riede) weitgehend neu gegliedert und den Erfordernissen der laufenden

Sanierungsmaßnahme angepaßt. Dafür wurden Einzelteile der beiden Module zusammengelegt und parallel bearbeitet. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt analog der systematischen Bearbeitung. Als Zusammenfassung des Forschungsprogramms werden folgende Schwerpunkte dargestellt:

- Die Ergebnisse der ersten tiefenaufgelösten Sondierungen auf dem Schadensareal,
- Die Ergebnisse der Laborversuche zur Untersuchung des Eluationsverhaltens von Schwermetallspezies als Vorstudie der geplanten CO<sub>2</sub>-Injektionen,
- Die Ergebnisse der kolloidchemischen Untersuchungen aus Labor, Technikum und dem kontaminierten Grundwasser,
- Die Laborversuche zur Visualisierung der initialen Ausbreitung der NaOH und zur Dynamik der Versinterungen,
- Die Ergebnisse der Säulenversuche zur Reaktionskinetik des eingesetzten CO<sub>2</sub>,
- Die Ergebnisse der Technikumsversuche zur Ausbreitung von CO<sub>2</sub> in den Versuchsaquiferen am Institut für Wasserchemie der TU München (IWC),
- CO<sub>2</sub>-Injektionsversuche zur Untersuchung der Wirkungseffizienz des eingesetzten Kohlendioxids im Feldmaßstab,
- Die Ergebnisse der Untersuchungen der Aquifermatrix aus der überbohrten Meßstelle HWS42,
- Die Ergebnisse der mineralogisch-chemischen Untersuchungen von Präzipitaten aus Labor, Technikum und Feld,
- Die Ergebnisse der im Labor durchgeführten Durchlässigkeitsversuche,
- Die Auswertung der periodisch durchgeführten Kamerabefahrungen der Grundwassermeßstellen,
- Die Ergebnisse der Statussicherung durch periodisch durchgeführte Multiparameterlogs (ECO-Logs) in den Grundwassermeßstellen,
- Die Pumpversuche an Meßstellen im Schadenszentrum, entlang einer SW-NE-verlaufenden Rinnenstruktur und im Abstrom des Schadensherdes als Vorbereitung einer pH-gesteuerten hydraulischen Sicherung.



**Teil II**

**Theoretische Grundlagen**



# 1 Stand der Technik und des Wissens

## 1.1 Grundwasserschadensfälle

### 1.1.1 pH-Anomalien

Massive pH-Veränderungen von Grundwasser sind aus dem Bereich der Aluminiumgewinnung, -verarbeitung und -veredlung bekannt. Die Residualsedimente des Bauxit (*red mud*) nach Aluminiumextraktion sind durch hohe pH-Werte infolge der Aluminiumlösung durch Natronlauge (BAYER-Verfahren) gekennzeichnet [15]. Der *red mud* besteht zu 70–80 % aus Wasser und 20–30 % Feinstkorn. Eine Abtrennung von Feststoffanteil und Wasser ist aufwendig, kostenintensiv und bis dato nicht immer durchgeführt worden. Durch die Deponierung in unzureichend gesicherten Schlamm-Bunkern kann das belastete Wasser in den Boden infiltrieren und das ungestörte Grundwasser kontaminieren. In Folge der Infiltration steigen die pH-Werte im Grundwasser von ursprünglich 7–8 auf bis zu pH 11–12 an [15]. Neben den hohen pH-Werten sind die Grundwässer in Gebieten der Bauxitverarbeitung auch durch sehr hohe Gehalte an Natrium gekennzeichnet. Diese Verunreinigungen machen eine weitere Nutzung des Grundwassers nahezu unmöglich oder beeinträchtigen diese erheblich. Allein in Jamaika wird das Ausmaß der Beeinträchtigung auf mehrere Millionen m<sup>3</sup> Grundwasser geschätzt. Betroffen sind darüberhinaus allerdings große Gebiete der Bauxit- oder Lateritgewinnung im tropischen Gürtel, z.B. Guinea, Jamaika, Brasilien und Australien.

Über eine großmaßstäbliche Sanierung dieser Grundwasserkontaminationen ist in der aktuellen Literatur nichts bekannt. Lediglich durch Ausbau und Weiterentwicklung der Schlamm-Separationstechniken sowie abgedichtete Bunker und weitere Emissionschutzmaßnahmen konnte eine Reduzierung der NaOH-Emissionen und der Eintrag in die für Trink- oder Brauchwassernutzung vorgesehenen Aquifere reduziert werden [15].

### 1.1.2 Verunreinigung durch Schwermetalle

Der Zustand von Oberflächengewässern und Grundwasser ist in Folge der steigenden Belastungen, vornehmlich in dicht besiedelten als auch intensiv wirtschaftlich genutzten Gebieten einer stetigen Gefährdung ausgesetzt. Trotz zahlreicher Anstrengungen zur Vermeidung und sicheren Deponierung von Abfall- und Reststoffen kommt es weiterhin zu einem vermehrten Aufkommen aus dem industriellen, landwirtschaftlichen und privaten Bereich. Des Weiteren hat der Bau und die Ausrüstung von Kläranlagen weder zahlenmäßig noch in der technischen Ausstattung Schritt halten können [16, 17].

Die steigende Zahl umweltgefährdender Stoffe führt zu einem beständig steigenden Umfang der Analysen- und Kontrollsysteme. Neben Grundwässern decken nahezu 10%

der Oberflächengewässer nach Aufbereitung die Trinkwasserversorgung in der BRD. Da diese durch ihre Wirkung als Vorflut für geklärte wie ungeklärte Abwässer dienen, ist eine steigende Verschmutzung zu verzeichnen. Eine Aufbereitung für den menschlichen Gebrauch ist unerlässlich. Aber auch Grundwasser unterliegt, z.B. durch Infiltration von Oberflächengewässern oder durch direkten Eintrag aus landwirtschaftlich oder industriell genutzten Gebieten, einer zunehmenden Gefährdung durch Schwermetalle [16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

Stark erhöhte Quecksilber-Gehalte, z.B. in US amerikanischen Oberflächengewässern, aber auch die Altlasten aus ostdeutschen Bergbaufolgelandschaften, haben zu einer erhöhten Sensibilisierung in puncto Gefahren geführt, die sich aus dem Vorhandensein von Schwermetallen in unseren wirtschaftlichen Kreisläufen ergeben. Zwar ist die Freisetzung von Schwermetallen in Deutschland in den Jahren 1990 bis 2000 um rund 50% zurückgegangen, durch die teilweise Anreicherung in Sedimenten ist dennoch mit einer großen Gefahr, v.a. in Gewässern zu rechnen [25]. Die meisten Schwermetalle sind durch natürliche Prozesse in Gewässern nicht mehr abbaubar. Vielmehr werden sie in organischer Substanz angereichert und für längere Perioden gespeichert [16, 25]. Als "essentielle" Spurenstoffe wichtig für eine Vielzahl von Stoffwechselprozessen, ist ihre positive Wirkung i.d.R. auf einen engen Konzentrationsbereich beschränkt [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

## 1.2 Injektionstechniken

### 1.2.1 Injektion von Fluiden

Die Injektion von Fluiden in den Grundwasserleiter wird in der Regel über Injektionslanzen durchgeführt. Vor allem bei der *in situ Bodenwäsche* (Leaching) wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erzielt. Dabei wird durch geeignete Injektionslanzen, die in den kontaminierten Bereich des Aquifers eingebracht sind, ein Spülmedium (i.d.R. Wasser) injiziert. Als Injektionslanzen dienen perforierte oder geschlitzte Rohre. Die Schadstoffe werden im Spülmedium gelöst, dispergiert oder emulgiert. Danach wird der Schadstoff durch Abpumpen des Grundwassers mit dem Spülmedium aus dem Boden entfernt, dekontaminiert oder abgetrennt und danach entsorgt [10]. *In situ*-Verfahren können nur in nichtbindigen Bodenkörpern eingesetzt werden. Das Behandlungsprinzip bei *on-site* und *in situ*-Behandlungen beruht auf der überwiegenden Sorption von Schadstoffen am Feinkorn eines Bodenkörpers und der Abtrennung durch Wasch- und Trennschritte. Durch Zusatzstoffe wie

- oberflächenaktive Substanzen,
- Komplexbildner (z.B. EDTA für Schwermetalle),
- Flotationsstoffe und
- Säuren oder Laugen zur Einstellung der pH-Werte,

werden die Eigenschaften der Wasch- und Spülmedien beeinflusst. Alle vorgestellten Verfahren sind nicht für Böden geeignet, deren Feinkornanteil (Korngrößen  $< 0.06$  mm) über 20–30% liegt [34].

### 1.2.2 Injektion von Gasen

Bereits in der Einführung wurden die vier tragenden Säulen der Sequestrierung von  $\text{CO}_2$ , die unterirdische Speicherung in Erdöl- und Erdgasfeldern, die Deponierung in der Tiefsee, die biologische Fixierung und die Bindung in Form anorganischer Spezies auch in oberflächennahen Aquiferen angesprochen. Die hier genutzten Verfahren greifen i.d.R. allerdings auf die Injektion superkritischer Fluide zurück. Eine “*Eingasung*” im eigentlichen Sinn findet hier nicht statt. In einem Forschungsprojekt zur Implementierung einer *in situ*-Gaswand im Berliner Raum (BIOXWAND) wurden neue Gasinjektionstechniken erforscht und validiert [35, 36]. Hierbei kommt der Injektionstechnik gasförmiger Stoffe in die gesättigte als auch die ungesättigte Zone des Aquifers eine entscheidendere Bedeutung zu. Wie in unterschiedlichen Labor-, Technikums- und Feldversuchen festgestellt, treten bei direkten Gasinjektionen allerdings eine Vielzahl von Problemen auf. Diese beinhalten vor allem Lösungsprozesse und -kinetiken des injizierten Gases im Grundwasser. Hier ist nicht immer zweifelsfrei zu klären, ob die erwarteten Gaskonzentrationen für den gesamten geplanten Wirkungsbereich erreicht werden. Weiter ist der Einflusbereich der Injektionen nicht immer klar abzugrenzen. Noch schwerwiegender erscheint das Problem einer bevorzugten Ausgasung (preferential gas flow) durch den Grundwasserleiter. Hierbei konnte in einer Vielzahl von Experimenten ein “*channeling*” in der Aquifermatrix beobachtet werden. Über kleinere und größere Kanäle kann das injizierte Gas ohne bedeutende Wechselwirkungen mit dem Grundwasser bis an die Oberfläche gelangen. Ein weiteres Problem bei der direkten Gasinjektion stellt die Veränderung der hydraulischen Durchlässigkeit infolge von Gas(blasen)schleiern dar. Durch die aufsteigenden Gasbläschen wird ein großer Teil der Mikroporen verstopft und steht dem Grundwasser nicht mehr als Fließpfad zur Verfügung. Eine Umströmung des Bereichs wurde beobachtet [35, 36, 37, 38, 39].

#### 1.2.2.1 Anwendungen

Heute bekannte und häufig verwendete Anwendungen von Gas- oder Flüssigkeitsinjektionen stellen

- Bioventing, Belüftung der ungesättigten Bodenzone mit Gasen zur Anregung biologischer Abbauprozesse,
- Aeration, Belüftung der ungesättigten Zone mit Atmosphärenluft,
- *In situ* Air Sparging, Injektion von Gasen in die wassergesättigte Matrix zur Verflüchtigung von Schadstoffen,
- *In situ* (Air)Stripping, Stripping (Begasung) durch zweifach verfilterte Brunnen zur Verflüchtigung leichtflüchtige Schadstoffe und

- reaktive Gaswände dar.

Den meisten Technologien liegt die die Entfernung von Schadstoffen durch die Erhöhung der Wasser-/Luft-Grenzflächen zugrunde [40]. Einen recht umfassenden Überblick über die Technologien bietet der US-EPA-Bericht: “A Citizen’s Guide to Soil Vapor Extraction and Air Sparging”, EPA 542-F-01-006, 2001 [41] sowie Johnson et al., 2001: “Advances in In Situ Air Sparging/Biosparging” [42].

### 1.2.2.2 Sequestrierung von CO<sub>2</sub>

Bei den tiefen Gasinjektionen werden – vor allem in ausgebeuteten und noch im Betrieb befindlichen Erdöl- und Erdgasfeldern – große Mengen an CO<sub>2</sub> injiziert. Das Gas wird über Tiefbohrungen als superkritisches Fluid in großen Mengen verpreßt. Diese Technologie spielt seit Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts eine wichtige Rolle in der Ausbeutung von Kohlenwasserstofflagerstätten. Durch die Injektion großer Mengen CO<sub>2</sub> wird dabei der Lagerstättendruck erhöht. Infolgedessen ist die Produktion an weitgehend ausgebeuteten Standorten weiter möglich. Als Nebeneffekt der “enhanced oil recovery” werden – allein in einer kanadischen Lagerstätte – täglich rund 5000 t CO<sub>2</sub> verpreßt. Bis Ende der Pilotphase 2005 werden so bis zu 20 Mio. t CO<sub>2</sub> injiziert werden [13]. Die unterirdische Speicherung in tiefen salinaren Aquiferen kann anhand des norwegischen Sleipner Vest-Gasfeldes demonstriert werden. Hier wird das klimaschädliche Treibhausgas direkt bei der Förderung vom Erdgas abgetrennt und in eine rund 1000 m unter der Nordsee liegenden Sandsteinschicht verpreßt. Diese ist mit salinarem Grundwasser gefüllt und erstreckt sich über mehrere hundert Kilometer Länge und rund 150 Kilometer Breite. Zur Zeit werden jährlich gerade einmal 1 Mio. t injiziert. Bei einer Mächtigkeit von rund 250 Metern könnte der Sandstein bis zu 600 Mrd. t des Treibhausgases aufnehmen, genug um die gesamte CO<sub>2</sub>-Produktion der europäischen Kraftwerke für 600 Jahre aus dem Verkehr zu ziehen [11, 12, 13, 43].

Daneben stellt die Sequestrierung des Kohlenstoffdioxids in der Tiefsee eine potentielle Methode zur Speicherung dar. Zum einen bilden sich in geringen Tiefen Gasbläschen bzw. Tröpfchen, die mit den Strömungen weitertransportiert werden oder langsam aufsteigen. Zum andern reagiert das superkritische Gas in größeren Tiefen (> 500 – 1000 m u. Meeresspiegel) in einer Hydratisierungsreaktion unter Volumenzunahme teilweise zu schwerlöslichem Gashydrat. Trotz Volumenzunahme liegt die Dichte der Gashydrate noch über der des umgebenden Meerwassers. Das Potential dieser Verklappung wäre im Vergleich zur Injektion in geringeren Tiefen deutlich größer und langanhaltender. Bei einer Verklappung in Tiefen > 3500 – 4000 m könnten stabile CO<sub>2</sub>-Seen entstehen. Die meisten Erkenntnisse und Visionen entstammen wegen einer lückenhaften belastbaren Datenbasis allerdings nur Modellrechnungen und Computersimulationen [44, 45].

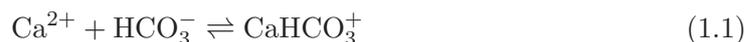
Besonders wichtig für die nachhaltige Speicherung von CO<sub>2</sub> ist die chemische Reaktion mit der Matrix von Reservoiren (z.B. Aquifere). Beim “mineral trapping” führen direkte oder indirekte Reaktionen mit den Mineralen oder Gesteinen einer geologischen Formation, in die das Kohlenstoffdioxid verpreßt wird, zu einer sekundären Carboantbildung. Dadurch kann CO<sub>2</sub> lange immobilisiert werden. Durch die Auflösung alkalischer

Alumosilikate, durch die schwach saure Wirkung des eingeleiteten CO<sub>2</sub>, steigen die Konzentrationen an gelösten Carbonatspezies und Hydrogencarbonaten in den Lösungen an. Dieses Verfahren wird als “solubility trapping” bezeichnet. Nachfolgend ist das CO<sub>2</sub>-Sequestrierungspotential einiger gesteinsbildender Minerale dargestellt [14]:

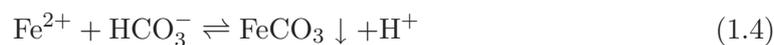
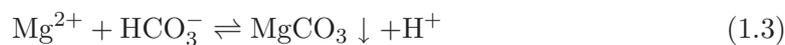
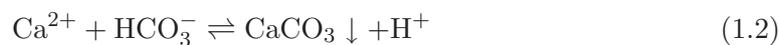
Tabelle 1.1: CO<sub>2</sub>-Sequestrierungspotential einiger gesteinsbildender Minerale (erweitert und verändert nach [Xu, 2004])

Mineral	Potential der CO <sub>2</sub> -Fixierung, kg/m <sup>3</sup>
Anorthit	436.4
Olivin	1896.3–2014.7
Pyroxene	1404.2
Augit	1306.3
Amphibole	1041.8–1169.5
Hornblende	1000.4
Ca-Amphibole	1119.3
Glaukonit	62.0
Phlogopit	881.8
Biotit	671.0
Serpentinit	1232.7
Chlorite	923.4
Illite	78.42
Smektite	161.2

Die Carbonatminerale stellen die wichtigste Mineralgruppe zur Immobilisierung von CO<sub>2</sub> dar [46, 47]. Nach der Einleitung von Kohlenstoffdioxid in Wasser (vgl. Gl. 2.49 und Gl. 2.50) und der Dissoziation der Kohlensäure in H<sup>+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen kommt es infolge der Lösung einiger primärer Minerale aus der Aquifermatrix zur Komplexbildung mit zweiwertigen Kationen:



Diese reagieren unter Ausfällung weiter zu Carbonatmineralen:



Problematisch erscheint die Abnahme der effektiven Porosität infolge der CO<sub>2</sub>-Injektion und der resultierenden Carbonatfällung. Die Abnahme der Porosität kann das CO<sub>2</sub>-Sequestrierungsvermögen eines Aquifers sehr stark beeinträchtigen [14]. Evaluierte Daten

über die Porositätsabnahme in unterschiedlichen geologischen Medien oder Formationen stehen bis dato nicht zur Verfügung.

### 1.2.3 Löslichkeit von Gasen

In vielen Reaktionen im aquatischen Milieu spielt die Löslichkeit von Gasen eine entscheidende Rolle. Dies wird vor allem bei  $\text{CO}_2$  im KKG ersichtlich. Daneben fällt der Löslichkeit von Sauerstoff eine wichtige Bedeutung für Oxidationsprozesse zu. Der für alle Löslichkeitsreaktionen entscheidende Partialdruck ist bei Gasen von besonderer Bedeutung [48, 49]. Die Löslichkeit  $\lambda$  wird nach Henry-Dalton bei 1 atm definiert als [10]:

$$\lambda = K \cdot p \quad (1.5)$$

Die Löslichkeit steigt demnach bei konstantem  $K$  mit zunehmendem Druck [50]. Für die Beschaffenheit von Tiefengrundwässern, sowie die technische Anwendungen bei der Sequestrierung von Treibhausgasen in tiefen Aquiferen kann dies von entscheidender Bedeutung sein [10].

Oberflächennahe Grundwässer stehen nicht unbedingt mit den Atmosphären gasen im Gleichgewicht. Häufig kommt es hingegen zur Gleichgewichtseinstellung mit der Bodenluft und deren Zusammensetzung. Infolge jahreszeitlicher Schwankungen in der Biomasseproduktion und der Bepflanzung kommt es in der Bodenluft zu deutlichen Änderungen im  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Für die temperaturabhängige Gaslöslichkeit gilt [10]:

$$\lambda = \alpha \cdot \left(1 - \frac{T}{273}\right) \quad (1.6)$$

Demnach nimmt mit fallender Temperatur die Gaslöslichkeit zu. Einen Effekt auf die Gaslöslichkeit weist auch der Gehalt an gelösten Wasserinhaltsstoffen auf. Mit zunehmendem Lösungsinhalt sinkt  $\lambda$  [10]. Eine Übersicht über  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser geben Diamond et al. [50] und Chapoy et al. [49].

Durch Hydratisierung können nicht vollständig gelöste Gasblasen im Wasser von den Reaktionsprozessen ausgeschlossen werden. Dabei können auch Clathrate als Käfig (*lat.:* clatratus) wirken. Vor allem bei hohen Drücken (Tiefsee) und niedrigen Temperaturen wird die  $\text{CO}_2$ -Hydratisierung beobachtet. Allerdings wird die Hydratisierung in Meerwasser erst bei Wassertiefen  $\geq 500$  m vorhergesagt, das bedeutet bei Drücken  $> 44$  atm [51]. Untersuchungen zeigen, daß die Stabilität der Hydratfilme stark vom Sättigungszustand des umgebenden aquatischen Systems abhängt. Bei  $\text{CO}_2$ -Sättigung des Wassers sind die Hydratfilme sehr stabil. Die Stabilität sinkt mit abnehmender Sättigung [52]. Demzufolge erhöht sich die Löslichkeit von primär ungelösten Gasbläschen im aquatischen Milieu mit zunehmender Reaktionsstrecke und -zeit und einer resultierenden  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsabnahme in der Lösung. In stark alkalischen Lösungen steigt die Löslichkeitsrate von Gasblasen aufgrund chemischer Reaktionen stark an. Dabei ionisiert  $\text{CO}_2$  zu Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) und Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). In einmolaren NaOH-Lösungen erreicht die Auflösungs geschwindigkeit von Gasblasen 600–1000 % der Auflösungs geschwindigkeiten in reinem Wasser [53, 54].

## 1.2.4 Verhalten von Gasen

Neben gelösten Gasen können für den Transport im aquatischen Milieu weitere Effekte eine Rolle spielen. Dabei wird ein Gas nicht oder nicht vollständig gelöst, sondern in Form von Bläschen transportiert. Entscheidend dafür ist neben Druck, Temperatur und Lösungsinhalt im Wasser vor allem die relative  $\text{CO}_2$ -Sättigung.

Entsprechende Beobachtungen führen bei direkter Injektion von Gas in den Aquifer zu einer Reduktion des für die Grundwasserströmung zur Verfügung stehenden Porenraumes. Eine scheinbare Abnahme der Durchlässigkeitsbeiwerte ist beschrieben [55]. Bei der Injektion von  $\text{CO}_2$  wurde eine Hydratisierung der Gasbläschen beobachtet. Diese kann zu einem relativ weiten Transport ohne nennenswerte Auflösung der Blasen führen. Infolgedessen nehmen diese an den Umsetzungsreaktionen im System nicht teil [48, 52].

## 1.3 Bildung von Präzipitaten

Die Bildung neuer kolloidaler Partikel bzw. von Präzipitaten an Brunnenlaibung, Pumpen oder Leitungen stellt in vielerlei Hinsicht ein ernstzunehmendes Problem im Betrieb von Grundwassernutzungen dar. Auch bei der Ausbeutung von Kohlenwasserstofflagerstätten treten in den Bohrungen und Pipelines Präzipitate auf. Gerade auch deswegen beschäftigen sich aktuelle Untersuchungen mit der Reinigung und Regenerierung von Brunnen und/oder Grundwassermeßstellen sowie den Mechanismen und der Kinetik der (Carbonat-)Präzipitation. Die für die Fragestellung dieser Arbeit relevanten Präzipitate umfassen a) Carbonatpräzipitate und b) Aluminiumpräzipitate. Wichtige Voraussetzung für die massenhafte Neubildung von Präzipitaten, sei es als kolloidale Partikel oder Abscheidungen auf vorhandenen Oberflächen, ist die Präsenz von Kristallisationskeimen. Eine eigenständige Nukleation wird bei Calcit in der Regel nicht beobachtet [56, 57].

### 1.3.1 Carbonatpräzipitate

Der Prozess der eigenständigen Nukleation von übersättigten Lösungen wird bei Carbonaten i.d.R. nicht beobachtet. Selbst bei sehr hohen Sättigungsindizes  $SI$  ist die Nukleation auf äußere Einwirkungen, wie z.B. die Änderung von Druck- und Temperaturbedingungen, angewiesen. Phasengrenzen zwischen Gas und Flüssigkeit haben bei übersättigten Lösungen einen Einfluß auf die Neubildung von Präzipitaten. Im Abstrom von Gasblasen konnte die spontane Nukleation von Calcit beobachtet werden [57]. Bei der Präzipitation von Carbonaten – v.a. Calcit – spielt der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}$  eine entscheidende Rolle. Bei konstanten Sättigungsbedingungen ( $\Omega$ ) nehmen die Ausfällungsraten mit steigendem Partialdruck zu. Auch die Aktivität der  $\text{CaHCO}_3^+$ -Ionen beeinflusst die Präzipitation linear. Durch steigenden  $p_{\text{CO}_2}$  nimmt die negative Oberflächenladung der Calcitoberflächen sowie die Aktivität der  $\text{CaHCO}_3^+$ -Spezies in wässrigen Lösungen zu [58]. Inhibiert wird die Bildung durch steigende Mg/Ca-Verhältnisse in der Lösung. Erhöhte Verfügbarkeit von  $\text{Mg}^{2+}$  führt zu einem verstärkten Einbau und einer Modifikation der Kristallstruktur von Carbonaten [56]. Bei  $\text{Mg}^{2+}$ -freier Präzipitation von Calcit bilden sich hauptsächlich idiomorphe Calcit-Rhomboeder. Nimmt das

Mg/Ca-Verhältnis in der Lösung zu, entstehen zudem flache Prismen und flache Prismen kombiniert mit flachen Rhomboedern [57]. Auch  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ -,  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen beeinflussen die Kristallisation negativ. Calcit-Polymorphosen auf Kristallisationskeimen wurden neben einer Vielzahl von Mineralen unter anderem an Tonmineralen beobachtet. Dabei zeigt sich eine Affinität zur Präzipitation an Ca-Montmorillonit [59]. Neben den oben genannten Einflußfaktoren spielt vor allem der pH-Wert der Lösung eine wichtige Rolle bei der Präzipitation. Bei zunehmender Alkalinität verschiebt sich das KKG in Richtung Carbonat und fördert die Ausfällung (vgl. Kap. 2.4.4) [60]. Einen umfassenden Überblick über die Fällung von Carbonaten gibt u.a. Reuß, 2003 [61].

### 1.3.2 Aluminiumpräzipitate

Vor allem bei der Mischung saurer, aluminiumbelaster Bergbauwässer mit pH-neutralem Oberflächen- oder Grundwasser treten unter bestimmten Voraussetzungen massive Ausfällungen von Aluminiumpräzipitaten auf. Dabei spielen die pH-Bedingungen und die Präsenz von Sulfat eine wichtige Rolle. Bei niedrigen pH-Werten um 5 kommt es nur in Verbindung mit Sulfat zu einer Al-Präzipitation. Hingegen werden bei zunehmender Alkalinität auch eigenständige Aluminiumhydroxide, wie Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), beobachtet. Die Präzipitate unterscheiden sich in Aussehen und Struktur sehr stark von Carbonatausfällungen. Aluminiumhydroxide treten häufig als weiche, gelartige Ausfällungsprodukte auf [62]. Eine Vergesellschaftung von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen mit Aluminiumhydroxiden ist nicht gegeben. Auch beeinflussen unterschiedliche Konzentrationen der genannten Ionen die Präzipitationsneigung nicht. Insgesamt ist bei den Aluminiumkristalliten eine sehr geringe Kristallinität festzustellen. Die Ausfällungsprodukte sind zumeist röntgenamorph [63]. Spontane Nukleation ist allerdings nicht an Kristallisationskeime gebunden [62]. Einen Überblick über die Variation der Gibbsit-Sättigungsindizes in Abhängigkeit des pH-Wertes gibt Abb. 2.2 (Kap. 2.4.4.4).

**Teil III**

**Experimenteller Teil**



# 1 Voruntersuchungen

In den Vorstudien zur Gefahrenabwehr und zu den Sanierungsvarianten wurden tiefenaufgelöste Multiparameterlogs auf dem Schadensareal durchgeführt. Mit Laborversuchen wurde die Freisetzbarkeit wassergefährlicher Stoffe untersucht. In diesem Fall ist vor allem von einer potentiellen Freisetzung von Schwermetallen in das abströmende Grundwasser durch die Kohlenstoffdioxidinjektionen (Änderung des pH-Werts) sowie die hydraulische Sicherung (Änderung der Fließgeschwindigkeit) auszugehen. Diese Maßnahmen führen zu einer nachhaltigen Veränderung der hydraulischen und der hydrochemischen Gleichgewichte. Die in der BBodSchV genannten Schwermetallionen aus verschiedenen Bodenproben im Bereich der NaOH-Kontamination wurden in Laborsäulen auf ihre Eluierbarkeit infolge der Einleitung CO<sub>2</sub>-gesättigten Wassers untersucht.

## 1.1 Tiefenaufgelöste Sondierungen

### 1.1.1 Grundlagen und Methodik

Während der herkömmlichen Grundwasserprobenahme stellt sich in der Meßstelle ein transmissivitätsgewichteter Mittelwert der hydrochemischen Parameter ein. Das bedeutet, Bereiche mit hoher hydraulischer Durchlässigkeit beeinflussen die hydrochemische Zusammensetzung der Proben stark, während geringer durchlässige Bereiche nur verhältnismäßig kleinen Einfluß auf die hydrochemische Zusammensetzung der Grundwasserprobe haben. Im Regelfall spielt die Transmissivitätsgewichtung eine geringe Rolle, da die Unterschiede der hydrochemischen Zusammensetzung innerhalb eines Grundwasserstockwerks klein sind.

Völlig anders gelagert ist die Situation beim Eintreten von Flüssigkeiten, deren spezifisches Gewicht sich von dem des natürlichen Grundwassers unterscheidet. Hier ist mit einer Stratifizierung der Kontamination zu rechnen. Ähnliche Phänomene treten auf, wenn der Grundwasserleiter eine deutlich unterschiedliche geochemische Zusammensetzung aufweist. Auch dann muß, wegen der unterschiedlichen Sorptionskapazität, mit einer heterogenen Verteilung der Kontamination gerechnet werden.

Um die Kontamination quantitativ zu erfassen, müssen die Konzentrationen und die räumliche Verteilung der Kontamination bekannt sein. Hierbei kann durch eine tiefenaufgelöste Sondierung die hydrochemische Stratifizierung erfasst werden. Zusammen mit den hydraulischen Charakteristika, die durch Versuche mit Material der Bohrkerne untersucht wurden, kann eine Prognose der Stoffmenge und der Stoffmobilität erfolgen. Beides sind Parameter, die für Sanierungs- und Abwehrmaßnahmen von wesentlicher Bedeutung sind.

Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, bedarf es an den Grundwassermeßstellen eines guten hydraulischen Kontakts zum Grundwasserleiter. Eine Grundwasserprobennahme unmittelbar vor der Sondenbefahrung kann eine bestehende Stratifizierung verschleiern. Die Sonde wurde deshalb ohne vorherige Probenahme langsam in die Meßstelle eingefahren und nach Erreichen des Wasserspiegels mit etwa 25 bis 50 cm/min abgelassen. Dargestellt sind die Meßwerte, die während des Ablassens aufgezeichnet wurden, da schon die Verdrängung der Sonde eine Störung der Stratifizierung bewirkt.

Die hydrochemische Sondierung wurde mit einer Multiparametersonde (ECO-Sonde, ME Grisard GmbH, Trappenkamp) durchgeführt. Die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur werden dabei von dem System kontinuierlich aufgezeichnet und mittels einer Drucksonde (Genauigkeit 0.05 Bar) als Funktion der Tiefe in Logs dargestellt.



Abbildung 1.1: Hydrochemische Sondierung am Sanierungsbrunnen HWS 26

## 1.1.2 pH-LF-Logs im Schadenszentrum

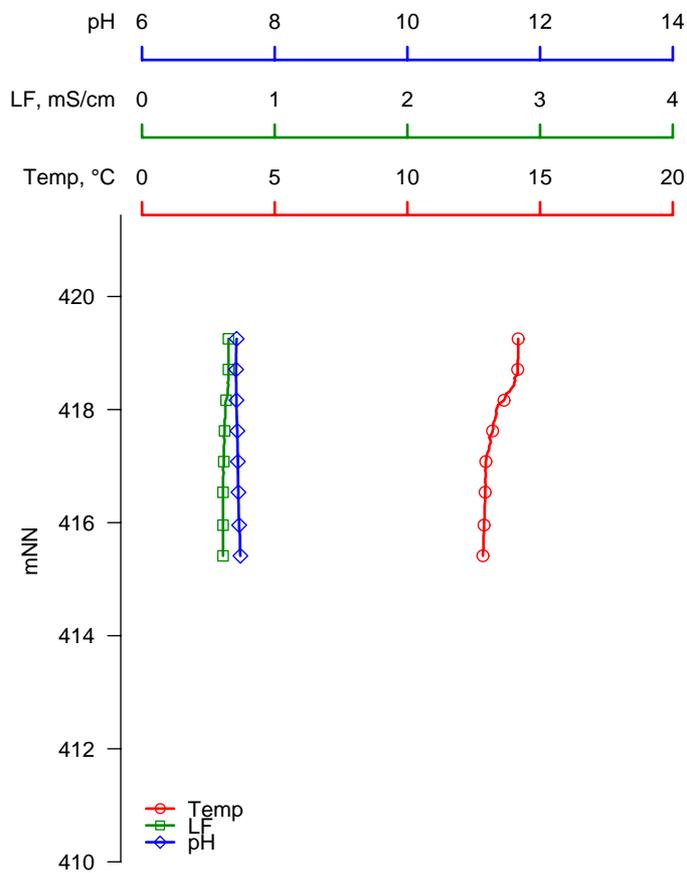
### 1.1.2.1 Meßstelle HWS 23

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt einen deutlichen Anstieg von konstanten 2.8 mS/cm im oberen Teufenbereich auf Werte über 10 mS/cm, beginnend ab 5 m u. Wsp. Die geborgene Sonde war auf etwa 10 cm Länge verschlammte, so daß angenommen werden kann, daß das Sumpfrohr zumindest teilweise mit Feinanteil zugesetzt ist und nicht die vollständige Teufe der Bohrung abgefahren werden konnte. Die pH-Werte lagen im gesamten Bereich der Meßstelle bei Werten > 10.5. Die Temperaturanomalie im oberen Bereich könnte auf eine Dichteschichtung oder auf unterschiedliche Gebirgsdurchlässigkeiten hindeuten.

---

Wasserspiegel, m u. POK	12.64
Endteufe, m u. POK	19.27

---



HWS23 03.01.17

---

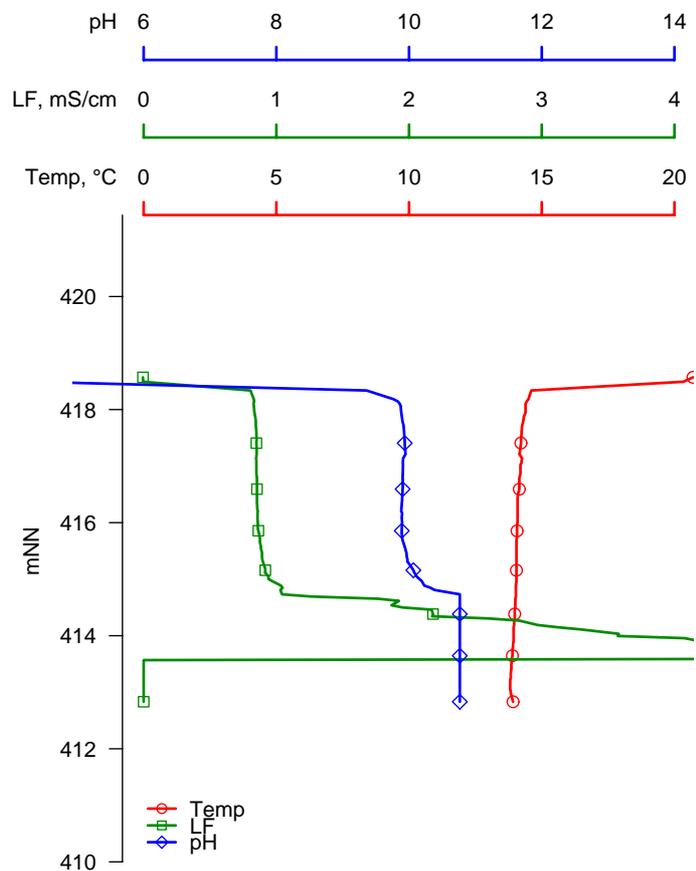
### 1.1.2.2 Meßstelle HWS 24

Nach der Äquilibrierung der Sensoren in den oberen cm der Meßstelle verlaufen Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bis 3 m u. Wsp. konstant. Zwischen 3 m und 3.8 m u. Wsp. steigen pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit langsam an. Danach folgt ein sprunghafter Anstieg auf pH-Werte > 10.5 und eine elektrische Leitfähigkeit von > 10 mS/cm. Es ist zu vermuten, daß hier die Kontamination in Phase angefahren wurde. Der sprunghafte Abfall der elektrischen Leitfähigkeit auf 0 mS/cm im Bereich der Endteufe der Meßstelle stellt ein Artefakt der Sondierung dar.

---

Wasserspiegel, m u. POK	12.62
Endteufe, m u. POK	19.24

---

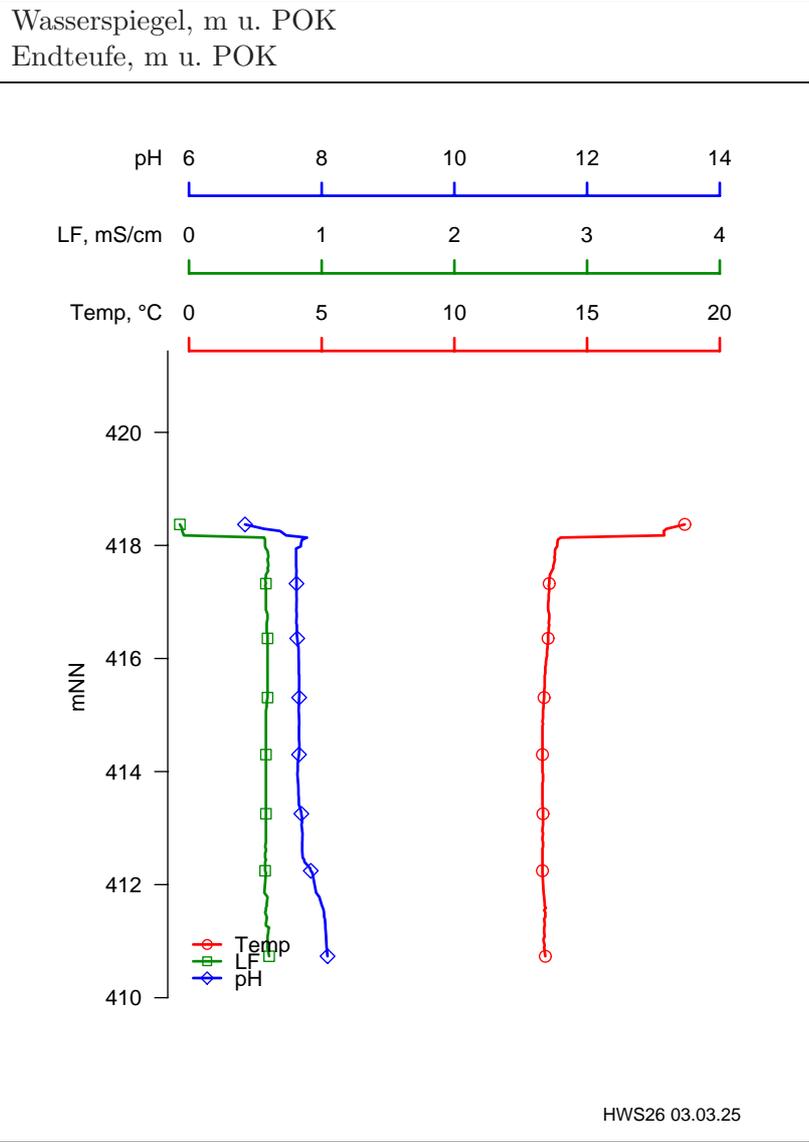


HWS24 03.01.17

---

### 1.1.2.3 Meßstelle HWS 26

Am Brunnen HWS26 zeigt sich der Effekt der permanenten Grundwasserentnahme. Obwohl der Brunnen im Kernbereich der Kontamination liegt, bewegen sich pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit auf nur mäßig erhöhtem Niveau. Dies ist auf den Zustrom von unbeeinflusstem Grundwasser zurückzuführen. Im untersten Meter des Brunnens wurde eine leichte Erhöhung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit aufgezeichnet.



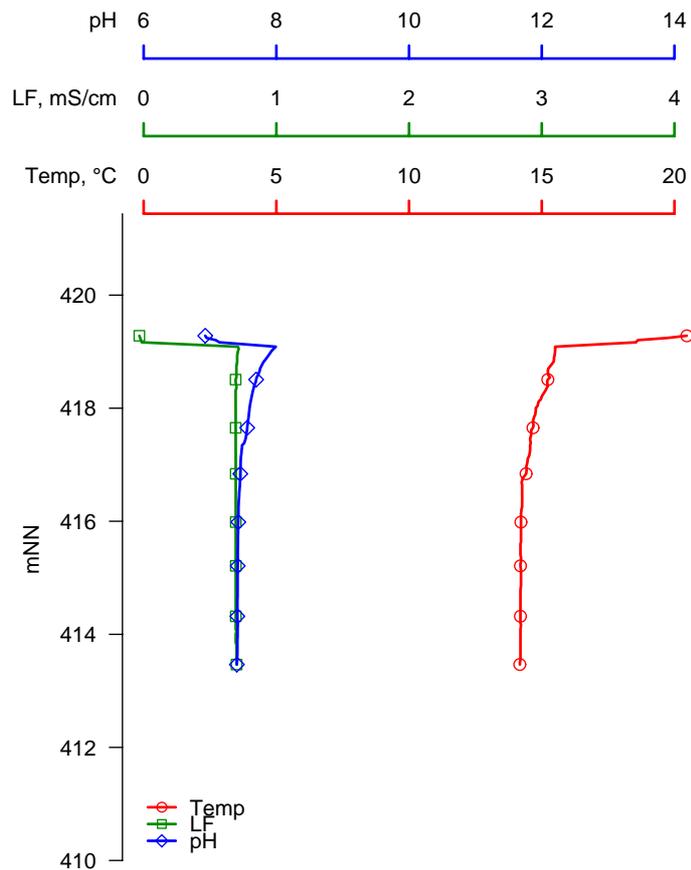
#### 1.1.2.4 Meßstelle HWS 38

In der Meßstelle lagen die pH-Werte bei konstant 8. Gleichzeitig ist die elektrische Leitfähigkeit mit 0.8 mS/cm nicht oder nur kaum erhöht.

---

Wasserspiegel, m u. POK	12.84
Endteufe, m u. POK	19.20

---



HWS38 03.03.25

#### 1.1.2.5 Bewertung hydrochemische Sondierung

Die ersten, Anfang 2003 im Schadenszentrum und auf dem Schadensareal durchgeführten tiefen aufgelösten pH-Logs zeigen das Potential der Methode zur räumlichen Eingrenzung und Überwachung des Schadensfalles. Zum Teil ist ein deutlicher Anstieg der pH-Werte sowie der elektrischen Leitfähigkeit an der Basis der Meßstellen zu verzeichnen. Davon ausgehend wurde eine Eingrenzung der Schadstoffausbreitung in Richtung des Grund-

wasserflusses und in Richtung einer Rinnenstruktur entgegen und quer zur allgemeinen Fließrichtung des Grundwassers festgestellt (Abb. 1.2).

Dabei ist davon auszugehen – und wie spätere Untersuchungen im Labor und Technikum zeigen – daß die Natronlauge aufgrund ihrer im Vergleich zum vorkommenden Grundwasser höheren Dichte an die Basis des oberen Grundwasserleiters abgesunken ist und sich in Richtung des Grundwasserflusses sowie in Richtung der abtauchenden Rinnenstruktur ausbreitet (spezifisches Gewicht NaOH 12%ig:  $1.13 \text{ g/cm}^3$ ; vgl. Abb. 1.3). Die Vermischung der im Betrieb eingesetzten und durch den Grundwasserleiter absinkenden NaOH-Phase mit dem umgebenden Grundwasser ist diffusionslimitiert. Demnach werden nur geringe Teile der absinkenden NaOH durch das abströmende Grundwasser abtransportiert.

### 1.1.3 Tiefenaufgelöste Profilmessung

#### 1.1.3.1 Abstromprofil HWS 42 - HWS 55

Im Zuge der tiefenaufgelösten hydrochemischen Untersuchungen wurden auf dem Schadensareal Profilmessungen durchgeführt. Das Profil befindet sich ausgehend vom Schadenszentrum (Zentrum der hydraulischen Sicherung an HWS 42) entlang der Linie des Grundwasserabstromes in westlicher Richtung über den Meßstellen HWS 18, HWS 31 (ansteigende Morphologie an der Basis des obersten Grundwasserstockwerks), HWN, KB 15 bis HWS 55. Die Länge des untersuchten Profils beträgt rund 150 m.

Dabei zeigt Abb. 1.4 einen deutlichen Anstieg des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit im untersten Bereich der Meßstelle HWS 42 (ca. 0.8 m ü.ET). Die pH-Werte steigen sprunghaft von rund 7.8 auf pH 10.8 an. Ein ähnliches Bild zeigen die untersuchten Meßstellen HWS 18 (Abb. 1.4) und HWS 31 (Abb. 1.4). Hier steigen die pH-Werte im Bereich der untersten 50 cm der untersuchten Meßstelle von 8.5 auf über pH 10 an (HWS 18). In HWS 31 zeigt sich der Anstieg der pH-Werte in den basischen Bereich bereits knapp 2.8 m unter dem Grundwasserspiegel auf einer Mächtigkeit von rund 1.2 m. Der Anstieg ist hier nicht so deutlich ausgeprägt wie in den beiden zuvor untersuchten Meßstellen. Die pH-Werte steigen von rund 9 auf pH 10.5.

Die elektrische Leitfähigkeit in den untersuchten Meßstellen steigt von rund  $700 \mu\text{S/cm}$  auf über  $2000 \mu\text{S/cm}$  im tiefsten Teil von HWS 42. In den Meßstellen HWS 18 und HWS 31 werden Leitfähigkeiten von bis zu  $1500 \mu\text{S/cm}$  gemessen. Diese Daten belegen neben den gemessenen pH-Werten die Ausbreitung der NaOH an der Basis des oberen Grundwasserstockwerks.

Die weiteren Messungen entlang des Profils zeigen keinen Anstieg der pH-Werte sowie der elektrischen Leitfähigkeit in den Logs. In Meßstelle HWN (Abb. 1.4) liegt der pH-Wert konstant bei 8. Die gemessene Leitfähigkeit von rund  $600 \mu\text{S/cm}$  ist über die gesamte Mächtigkeit des Aquifers konstant. Ebenso zeigt Abb. 1.4 keine Auffälligkeit in pH und LF für KB 15. Die Werte erreichen knapp pH 7.5 und  $700 \mu\text{S/cm}$ .

Lediglich HWS 55 zeigt einen deutlich erhöhten pH von knapp über 12 (Abb. 1.4). Dies, sowie die gemessene elektrische Leitfähigkeit in der Meßstelle von rund  $3000 \mu\text{S/cm}$ , ist allerdings auf die Verwendung von Zementsuspension zur Abdichtung der Meßstelle und

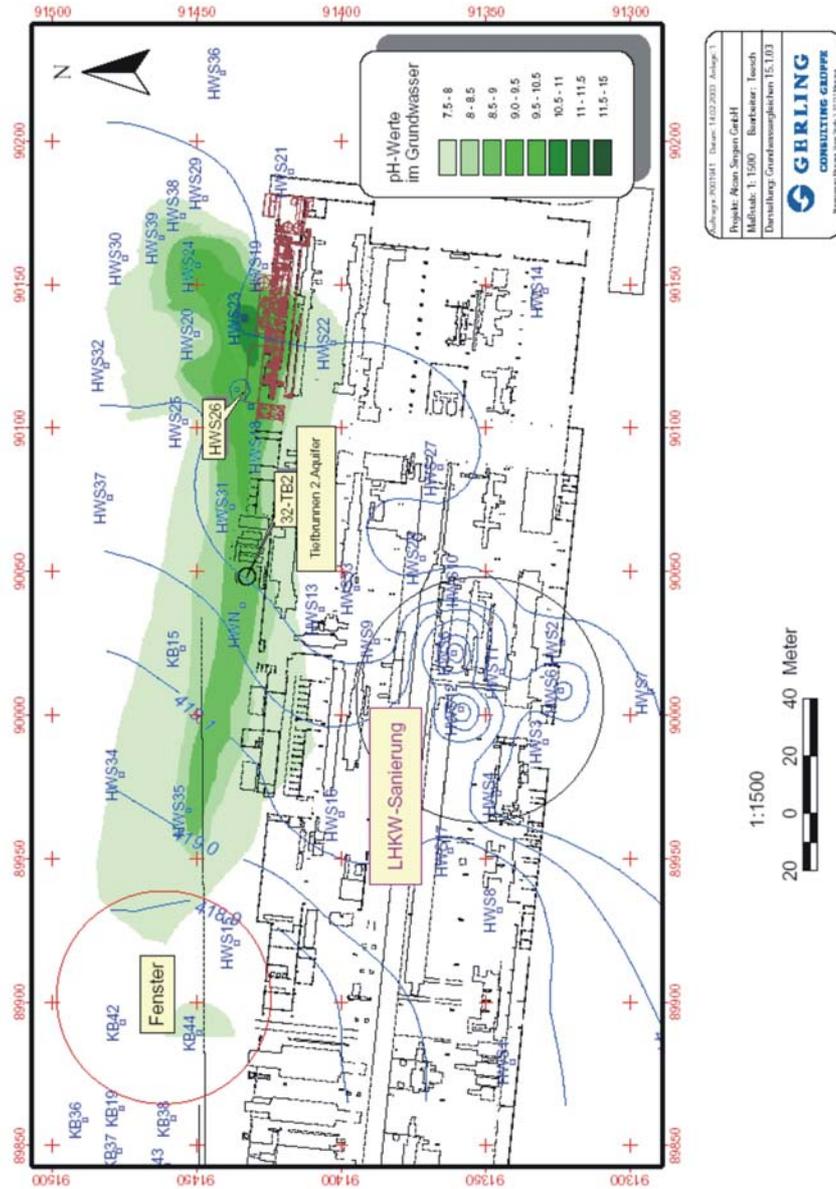


Abbildung 1.2: pH-Wertverteilung im Grundwasser auf dem Schadensareal

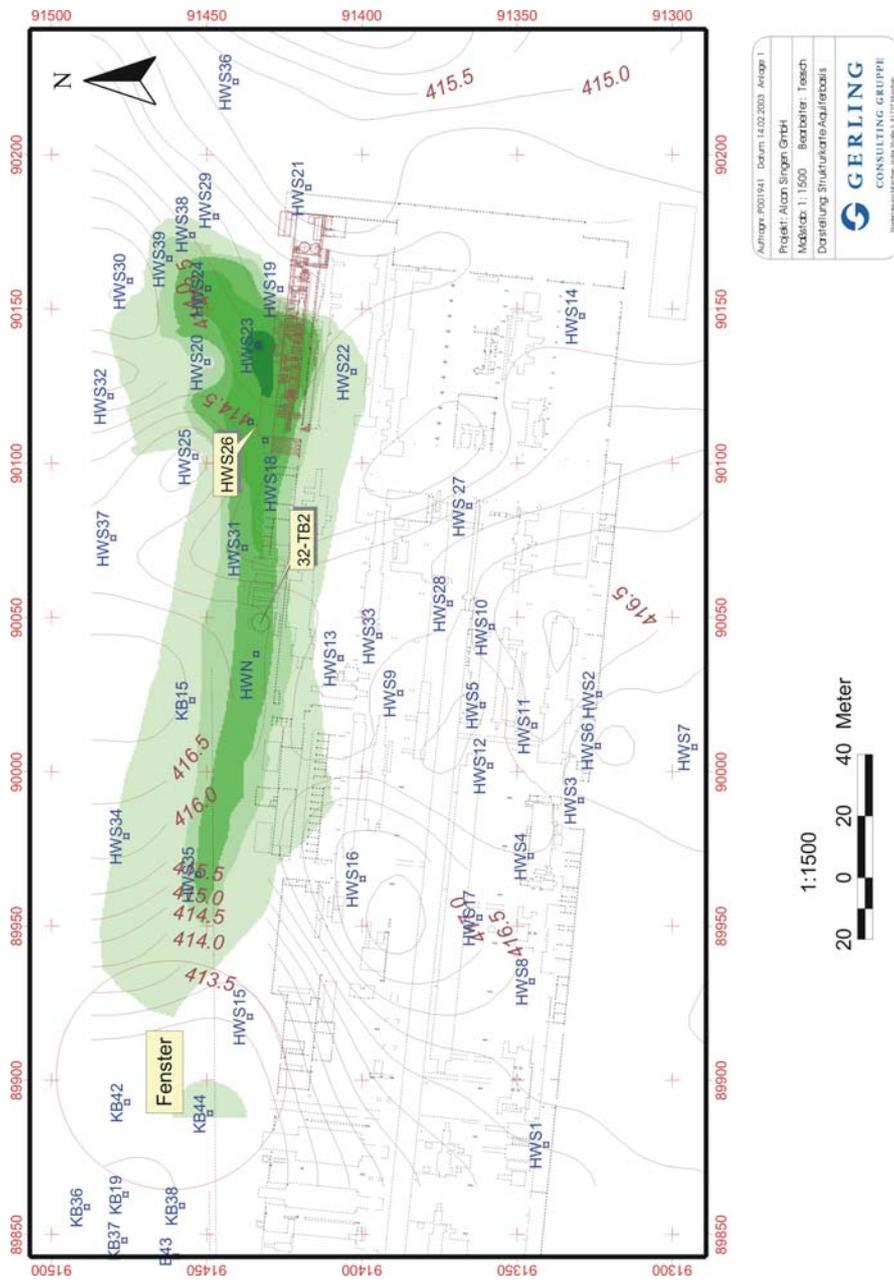
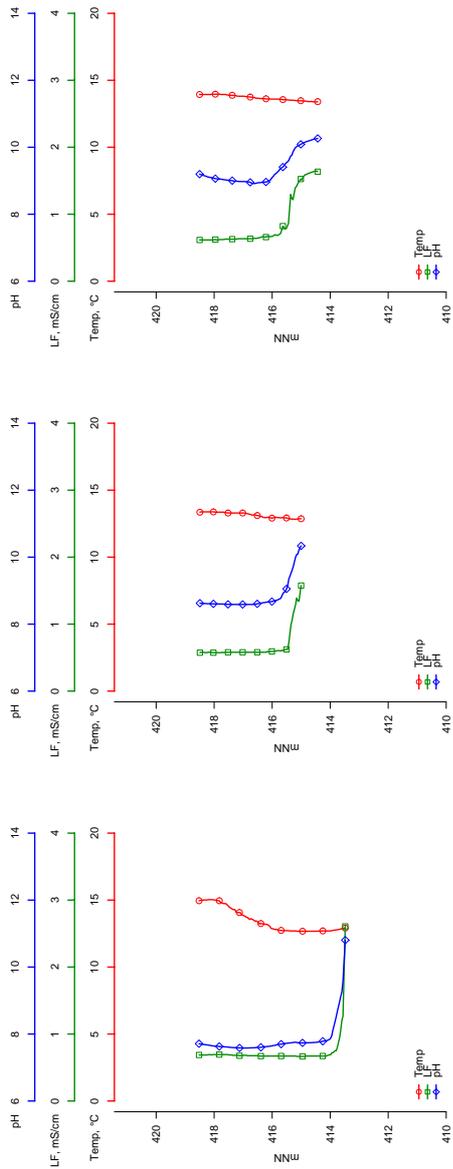


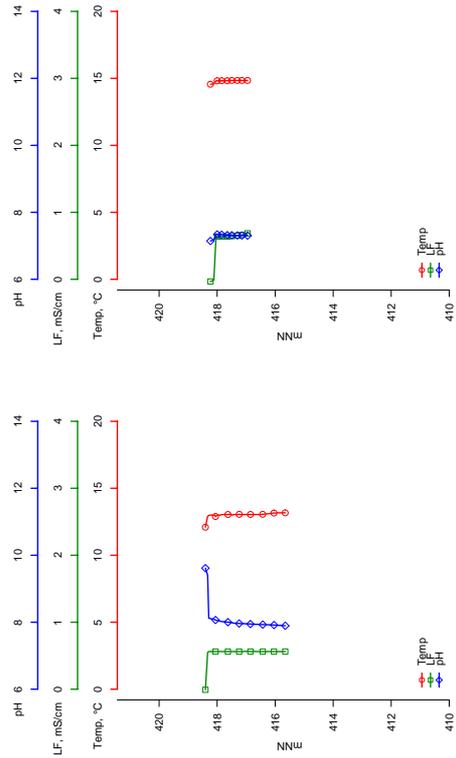
Abbildung 1.3: Strukturkarte der Aquiferbasis mit pH-Wertverteilung



HW532 04.04.08

HW516 04.05.02

HW531 04.04.05



HW4 04.04.09

KB15 04.04.08



Abbildung 1.4: Tiefenaufgelöste Profilmessung (Schadenszentrum-Abstrom)

nicht auf einen Transport der Natronlauge bis in den Bereich von HWS 55 zurückzuführen.

Den Ergebnissen dieser Profilmessung von April 2004 ist zu entnehmen, daß die Ausbreitung der Kontaminationsfahne bis zur Meßstelle HWS 31 reicht. Über den ansteigenden NE-SW verlaufenden Rücken der Basis des obersten Grundwasserstockwerks im Abstrom von HWS 31 ist keine Ausbreitung der Natronlaugekontamination in Richtung des Grundwasserabstromes festzustellen. Vornehmlich handelt es sich bei der Ausbreitung der NaOH um einen Abstrom der an die Basis des obersten Grundwasserleiters abgesunkenen NaOH. Dabei ist von einer sehr geringen Durchmischung mit dem überströmenden Grundwasser auszugehen, da ansonsten ein Abstrom über den morphologischen Rücken hinaus in Richtung HWN (und weiter KB 15) zu beobachten sein müsste. Die Daten belegen einen weitgehend diffusionslimitierten Austrag der NaOH in das abströmende Grundwasser.

### 1.1.3.2 Rinnenprofil HWS 24 - HWS 41

Neben dem zuvor beschriebenen Profil entlang des Grundwasserabstromes in E-W-Erstreckung wurde ein zweites Profil entlang einer vom Schadenszentrum ausgehenden, nach NE abtauchenden Rinnenstruktur von HWS 24 über HWS 40 bis zur Meßstelle HWS 41 gemessen. Die Länge des Profils beträgt ca. 70 m.

Dabei zeigt Abb. 1.5 einen deutlichen Anstieg des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit im untersten Bereich der Meßstelle HWS 24 (ca. 1.5 m ü.ET). Die pH-Werte steigen sprunghaft von rund 8.1 auf pH 11 an. Ein ähnliches Bild bieten die untersuchten Meßstellen HWS 40 und HWS 41. Hier steigen die pH-Werte im Bereich der untersten 2 m der untersuchten Meßstelle von 7.8 auf pH 11 an (HWS 40, Abb. 1.5). In HWS 41 zeigt sich der Anstieg der pH-Werte in den basischen Bereich allerdings erst rund 5 m unter dem Grundwasserspiegel auf einer Mächtigkeit von unter 1 m (Abb. 1.5). Der Anstieg ist hier jedoch etwas deutlicher ausgeprägt wie in den beiden zuvor untersuchten Meßstellen. Die pH-Werte steigen von rund 8 auf knapp über pH 10. Die elektrische Leitfähigkeit steigt von rund  $700 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf über  $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$  im tiefsten Teil von HWS 24. In Meßstelle HWS 40 erreicht die LF einen Wert von etwas über  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ . In HWS 41 wird nur ein geringer Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von  $700 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf bis zu  $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$  gemessen. Hingegen zeigt das tiefenaufgelöste Log der Meßstelle HWS 38 keinen Anstieg in elektrischer Leitfähigkeit und pH. Beide Werte sind über die gesamte Teufe der Meßstelle konstant bei rund  $750 \mu\text{S}/\text{cm}$  bzw. pH 7.5.

Diese Daten belegen die dichteinduzierte Ausbreitung der NaOH an der Basis des obersten Grundwasserstockwerks entgegen und quer zur normalen Fließrichtung des Grundwassers entlang der morphologisch vorgegebenen Rinnenstruktur. Dies untermauert das angenommene Ausbreitungsszenario der ausgetretenen Natronlauge auf dem Schadensareal sowie die Bildung eines Natronlaugeesees.



### 1.1.4 Zeitliche Entwicklung der Kontamination

Die ersten, Ende März 2003 durch das IWC durchgeführten pH-LF-Logs in HWS 24 zeigen eine Mächtigkeit der NaOH-Kontamination an der Basis des oberen Grundwasserstockwerks von bis zu 2.5 m (Abb. 1.6). Bereits zwei Monate später ist die Mächtigkeit der Kontamination auf knapp unter 2 m gesunken. Im gleichen Zeitraum fiel der Grundwasserstand von 418.57 mNN auf einen Stand von 418.22 mNN am 03.06.2003. Am 02.04.2004 lag der Wasserstand in der Meßstelle bei 417.81 mNN. Infolge der stetigen hydraulischen Sicherung/Sanierung im nahegelegenen Schadenszentrum nahm die Mächtigkeit der Kontamination in HWS 24 zum gleichen Zeitpunkt auf unter 1.5 m ab. Eine scheinbare Verringerung der Endteufe in der untersuchten Meßstelle ist auf eine zunehmende Verschlammung des Sumpfrohrs an der Basis der Meßstelle zurückzuführen. Die Teufen wurden bei jeder Sondenbefahrung durch Ausloten ermittelt.

Ein sehr ähnliches Bild zeigt sich auch für andere Meßstellen (Abb. 1.6). So nimmt z.B. der Grundwasserstand an der Meßstelle HWS 40 im Zentrum der Rinnenstruktur im Verlauf des Jahres von 13.12 m u.POK (419.50 mNN am 04.06.2003) auf 418.49 m ü.NN (05.11.2003) und 418.55 mNN am 05.02.2004 ab. Die Mächtigkeit der Kontamination verringert sich analog zu den Beobachtungen in HWS 24 von 3.8 m über rund 2.5 (05.11.2003) auf rund 1.8 m Anfang Februar 2004. Auch in dieser Meßstelle ist die Abnahme der Gesamtteufe auf eine zunehmende Verschlammung der Meßstelle zurückzuführen.

Diese Beobachtungen lassen sich analog in allen untersuchten Meßstellen nachweisen. Die entsprechenden Logs sind im Anhang aufgeführt. Wie sich durch die regelmäßig auf dem Gelände durchgeführten tiefaufgelösten Multiparameterlogs in einer Vielzahl von Grundwassermeßstellen zeigt, verlagert sich die Grenzschicht unkontaminiertes Grundwasser/NaOH-kontaminiertes Grundwasser an der Basis des Aquifers stetig nach unten. Diese Beobachtungen, sowie die Massenbilanzierung des  $\text{Na}^+$ -Austrages infolge der hydraulischen Sicherung/Sanierung, belegen einen Rückgang der Mächtigkeit der NaOH-Kontamination.

## 1.2 Eluierbarkeit von Schwermetallionen

### 1.2.1 Eluatuntersuchung nach dem Schweizer Test

#### 1.2.1.1 Methode

Durch den Einsatz von Säuren zur Wiederherstellung des KKG auf dem Schadensareal kann es durch die Änderung des pH-Wertes zur einer Remobilisierung von Schwermetallionen kommen, die z.T. mit der Prozess-NaOH eingetragen wurden. Deshalb wurden im Vorfeld der geplanten Injektionen Eluatuntersuchungen mit dem kontaminiertem Sediment durchgeführt.

Das in der Schweiz genormte Elutionsverfahren war ursprünglich für die Bestimmung des Elutionsverhaltens von Böden und kontaminierten Materials unter den in der Natur vorherrschenden, durch die  $\text{CO}_2$ -Sättigung des Niederschlagswassers hervorgerufenen, leicht sauren Milieubedingungen vorgesehen. Das Sediment befindet sich in einer unter

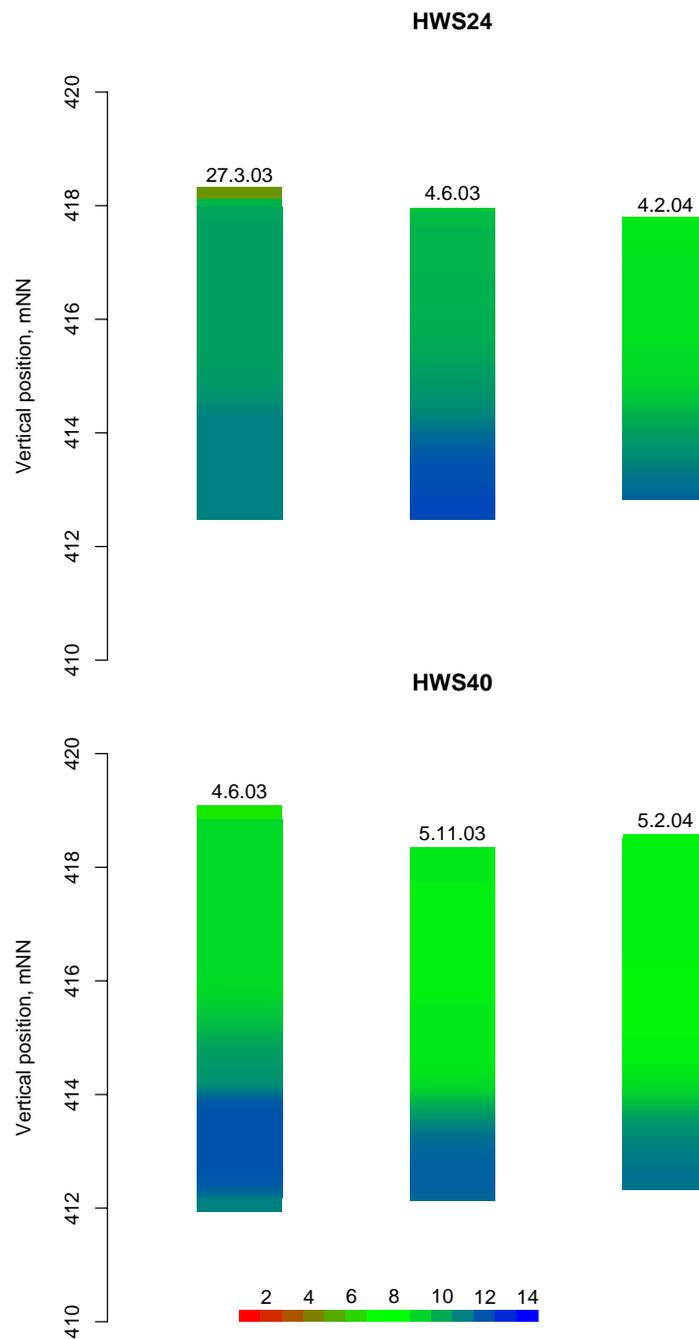


Abbildung 1.6: Zeitliche Entwicklung der pH-Werte in den Meßstellen HWS24 (oben) und HWS40 (unten). Blaue Farbtöne zeigen pH-Werte im alkalischen Bereich, grüne Farbtöne pH-Werte im neutralen Bereich an.

Atmosphärendruck CO<sub>2</sub>-gesättigten Lösung (aqua bidest.), deren pH-Wert sich unter kontinuierlicher CO<sub>2</sub>-Begasung auf pH 4 - 4.5 einstellt. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid soll darüberhinaus eine Zeitrafferfunktion haben, um das lang- und mittelfristige Verhalten der untersuchten Stoffe abschätzen zu können.

In einer 2-Liter-Weithalsflasche wurden ca. 150 g des Materials (Gemischte Bohrkernproben der Bohrungen HWS 21, HWS 23, HWS 24, HWS 29, S 2 und S 3, Korndurchmesser < 10 mm) eingefüllt und mit der jeweils 10-fachen Masse bidestilliertem, mit CO<sub>2</sub> gesättigtem Wasser vermischt. Über eine Glasfritte wurde vom Boden der Flasche aus über 24 Stunden CO<sub>2</sub> mit einem Volumenstrom von  $\geq 150$  mL/min eingetragen. Zudem wurde die Flasche etwa alle 2-3 Stunden kurz geschwenkt, um einen vollständigen Kontakt der Probe mit frisch gesättigtem Wasser zu gewährleisten. Nach 24 h wurde die Lösung in der Flasche gegen frisches, bidestilliertes Wasser ausgetauscht und der Vorgang über 24 Stunden wiederholt. Die Probenflüssigkeiten wurden nach Filtration (0.45  $\mu$ m) mittels ICP-MS und AAS auf die in der BBodSchV aufgelisteten Schwermetalle hin untersucht.

Tabelle 1.1: Analysenmethoden und Bestimmungsgrenzen

Parameter	Bestimmungsmethode	Methodenhinweis	Bestimmungsgrenze
Antimon (Sb)	DIN EN ISO 11885	ICP-MS	0.1 $\mu$ g/L
Arsen (As)	DIN EN ISO 11969	AAS-Hydridtechnik	0.1 $\mu$ g/L
	DIN 38406-29	ICP-MS	0.1 $\mu$ g/L
Blei (Pb)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.1 $\mu$ g/L
Cadmium (Cd)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.02 $\mu$ g/L
Chrom ges. (Cr)	DIN 38406-29	ICP-MS	2.5 $\mu$ g/L
Kobalt (Co)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.6 $\mu$ g/L
Kupfer (Cu)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.2 $\mu$ g/L
Molybdän (Mo)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.25 $\mu$ g/L
Nickel (Ni)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.1 $\mu$ g/L
Quecksilber (Hg)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.5 $\mu$ g/L
Selen (Se)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.2 $\mu$ g/L
Zinn (Sn)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.1 $\mu$ g/L
Zink (Zn)	DIN 38406-29	ICP-MS	0.6 $\mu$ g/L
pH	DIN 38404-5	pH-Elektrode	$\pm 0.01$

### 1.2.1.2 Bewertung Eluatuntersuchung

Die Konzentrationen der bestimmten Schwermetalle im Eluat bewegen sich sowohl nach 24 als auch nach 48 Stunden allesamt unter den von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwerten. Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer Einleitung von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser bzw. bei der Einleitung von gasförmigen CO<sub>2</sub> in das Grundwasser unter Gleichgewichtsbedingungen nicht mit grenzwertüberschreitenden Konzentrationen gerechnet werden muß, da die Eluierbarkeit der in der Aquifermatrix vorhandenen Schwermetalle begrenzt scheint. Lediglich eine Freisetzung von Schwermetallen durch den Eintrag über kontaminierte Prozessnatronlauge ist nicht gänzlich auszuschließen.

Tabelle 1.2: Analysenergebnisse Schweizer Test (24h)

Analyt $\mu\text{g/L}$	HWS 21	HWS 23	HWS 24	HWS 29	S 2	S 3	Grenzwert BBodSchV
As	0.51	0.53	0.33	0.80	0.47	0.37	10
Se	0.14	nn	nn	nn	nn	nn	10
Zn	17.46	20.89	20.28	14.48	8.15	7.11	500
Sn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40
Sb	nn	nn	nn	nn	0.24	0.39	10
Pb	nn	nn	nn	0.24	0.18	0.10	25
Cd	0.23	0.17	0.15	0.21	nn	nn	5
Mo	0.20	0.27	0.26	0.29	0.79	0.81	50
Hg	0.67	0.26	0.10	nn	nn	nn	1
Co	11.83	10.76	9.78	12.70	14.00	6.57	50
Cu	2.01	1.91	2.06	1.69	1.26	0.85	50
Ni	15.41	19.24	26.19	19.94	15.00	8.93	50
Al	4.03	7.27	4.74	3.01	1.93	4.13	–
Cr	1.36	0.86	0.91	1.00	0.27	0.16	50

nn: Konzentration unter der Bestimmungsgrenze

Tabelle 1.3: Analysenergebnisse Schweizer Test (48h)

Analyt $\mu\text{g/L}$	HWS 21	HWS 23	HWS 24	HWS 29	S 2	S 3	Grenzwert BBodSchV
As	0.94	1.05	0.40	0.89	0.82	0.61	10
Se	nn	nn	nn	nn	nn	nn	10
Zn	5.80	8.30	10.16	10.02	11.99	7.81	500
Sn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40
Sb	nn	nn	nn	nn	0.16	0.33	10
Pb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	25
Cd	0.14	0.23	0.17	0.14	nn	nn	5
Mo	nn	nn	0.14	0.10	0.17	0.22	50
Hg	nn	nn	nn	nn	nn	nn	1
Co	4.39	3.31	2.83	4.17	6.44	4.36	50
Cu	0.81	1.26	0.90	1.02	1.58	0.61	50
Ni	6.38	8.46	14.69	6.72	9.03	7.32	50
Al	14.64	22.34	1.28	15.57	79.31	92.74	–
Cr	1.67	1.88	1.56	1.03	1.76	1.66	50

nn: Konzentration unter der Bestimmungsgrenze

Einschränkend wird angemerkt, daß der Schweizer Test im Gegensatz zu dem überschlagsmäßig im Grundwasserleiter vorkommenden Feststoff-Flüssigverhältnis von 3:1, mit einem Feststoff-Flüssigverhältnis von 1:10 arbeitet. Daraus können sich, vor allem wenn nur eine begrenzte Masse an Schwermetallen zugänglich ist, Abweichungen zwischen den Konzentrationen im Schweizer Test und den Konzentrationen z.B. im Bodensättigungsextrakt ergeben. Daher können durch diese Art der Untersuchung nur sehr eingeschränkt quantitative Angaben über die zu erwartenden Schwermetallkonzentrationen im Abstrom der CO<sub>2</sub>-Injektionen getroffen werden. Die Ergebnisse aus den Schweizer Test haben daher einen eher rein qualitativen Charakter.

Um diese Effekte einzugrenzen und Information über das zeitliche Verhalten der Mobilisierung von Schwermetallionen zu erlangen, wurden Säulenversuche durchgeführt.

## 1.2.2 Säulenversuche

### 1.2.2.1 Methode

Die Durchführung der Säulenversuche orientiert sich an der DIN (Vornorm) 19736. Diese wird in der BBodSchV für sandige Böden zur Bestimmung der Eluierbarkeit organischer Schadstoffe vorgeschrieben. Gemäß DIN V 19736 wurden die Materialien der Säulenapparatur so gewählt, daß während der Elution sowohl das Probenmaterial als auch das Eluat nur mit Glas, Quarzsand, Polymethylmethacrylat und Teflon in Kontakt kommt.

Die Säulen (Nutzbare Länge  $l_{\text{eff}}$ : 380 mm, Innendurchmesser ID: 50 mm) wurden aufrecht an einem Stativ befestigt. Boden und Deckel der Säule sind mit Glasfritten sowie mit Adaptern zur Aufnahme von PTFE-Schläuchen ausgestattet. Diese sind mit einer Peristaltikpumpe (ISMATEC MCP) verbunden und leiten die Elutionsflüssigkeit (bidestilliertes Wasser, CO<sub>2</sub>-gesättigt) in die Säule.

Der Einbau der unteren Filterschicht (100 g Quarzsand, 1-2 mm Durchmesser) erfolgte bei einem Wasserstand von 2 cm in der Säule. Das Probenmaterial aus den Bohrkernen HWS 21, HWS 23, HWS 24 und HWS 29 (Brunnenbohrungen aus dem Bereich des NaOH-Schadens) sowie aus den Schrägbohrungen S 2 und S 3 unter der Hauptkontaminationsquelle (jeweils Korndurchmesser < 10 mm), wurde luftgetrocknet in die Säulen eingebaut und leicht verdichtet. Auf das Probenmaterial wurde dann die obere, 2-5 cm mächtige Filterschicht (Quarzsand, 1-2 mm Durchmesser) aufgebracht.

Tabelle 1.4: Parameter der Säulenversuche

Probennummer	Probenmenge, g	Porenvolumen, %	PV/Tag
HWS 21	1165.9	26.6	1.35
HWS 23	1432.3	20.4	1.77
HWS 24	1388.0	18.2	1.98
HWS 29	1034.6	30.1	1.20
S 2	1097.3	34.1	1.06
S 3	1307.9	24.6	1.46

Die Säulen wurden verschlossen und durch kapillaren Aufstieg mit bidestilliertem

Wasser über einen Zeitraum vom 4 Tagen aufgesättigt. In dieser Zeit konnte sich das Probenmaterial und das darin enthaltene Wasser in den einzelnen Säulen äquilibrieren. Die Pumpe wurde auf eine Flußrate von 0.01 mL/(min · cm<sup>2</sup>) kalibriert. Bei dieser Flußrate ergibt sich eine mittlere Kontaktzeit Elutionsmittel/Boden von ca. 24 h; d.h. pro Versuchstag wird etwa 1 - 1.5 Porenvolumen (PV) der Probe durchströmt und ausgetauscht.

Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 30 Tagen mit CO<sub>2</sub>-gesättigtem bidestilliertem Wasser gefahren, die Probenahme erfolgte alle 24 Stunden. Die Probenflüssigkeiten wurden nach Filtration (0.45 µm) mittels ICP-MS und AAS auf die in der BBodSchV aufgelisteten Schwermetalle hin untersucht. Die Analysemethoden sind in Tab. 1.1 zusammengestellt.

### 1.2.2.2 Versuchsergebnisse

Tabelle 1.5: Metallkonzentrationen im Perkolat (Gleichgewichtszustand)

Analyt µg/L	HWS 21	HWS 23	HWS 24	HWS 29	S 2	S 3	Grenzwert BBodSchV
As	2.46	57.11	11.66	1.33	75.42	415.50	10
Se	2.67	1.11	0.92	0.36	4.50	7.44	10
Zn	9.81	4.48	7.51	10.30	1.00	5.92	500
Sn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40
Sb	0.17	1.16	0.62	0.23	1.15	2.37	10
Pb	0.09	0.66	0.11	nn	nn	0.64	25
Cd	0.04	nn	nn	0.11	nn	nn	5
Mo	6.82	12.15	9.60	10.96	5.11	25.74	50
Hg	0.10	0.96	0.33	nn	0.22	0.76	1
Co	0.14	0.46	0.10	0.15	0.41	0.26	50
Cu	1.80	9.61	3.21	3.78	2.13	4.22	50
Ni	1.66	7.28	3.43	1.18	2.02	0.51	50
Al	6.17	483.39	96.20	8.39	9.88	21.05	–
Cr	nn	1.30	nn	nn	nn	8.45	50

nn: Konzentration unter der Bestimmungsgrenze

**pH-Wert** Die Perkolate aller Säulen zeigen anfänglich pH-Werte um 8. Lediglich bei S 3 werden Werte über pH 10 erreicht. Ein deutlicher Abfall der pH-Werte ist an allen Säulen deutlich erkennbar und erreicht nach durchschnittlich 3 ausgetauschten Porenvolumen (2 bis drei Versuchstage) einen neutralen Bereich um pH 7. Ausgenommen ist S 3, bei der ein pH-Wert von 7 erst nach rund 7 ausgetauschten Porenvolumina (entsprechend 8 bis 9 Versuchtagen) erreicht wird. Die Freisetzungskinetik läßt sich mit einer einfachen exponentiellen Abnahme

$$C(\text{PV}) = C_0 \cdot e^{-\lambda \text{PV}} \quad (1.1)$$

Tabelle 1.6: Metallkonzentrationen im Perkolat (Versuchsende)

Analyt $\mu\text{g/L}$	HWS 21 (25 PV)	HWS 23 (19 PV)	HWS 24 (17 PV)	HWS 29 (25 PV)	S 2 (25 PV)	S 3 (22 PV)	Grenzwert BBodSchV
As	nn	nn	nn	nn	nn	nn	10
Se	nn	nn	nn	nn	nn	nn	10
Zn	2.8	nn	nn	nn	0.4	nn	500
Sn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40
Sb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	10
Pb	nn	nn	nn	nn	nn	nn	25
Cd	nn	nn	nn	nn	nn	nn	5
Mo	0.2	nn	nn	nn	0.1	0.3	50
Hg	nn	nn	nn	nn	nn	nn	1
Co	3	0.4	0.45	0.4	2	1.9	50
Cu	0.8	nn	nn	nn	nn	0.1	50
Ni	8.3	10.6	14.1	4.3	5.5	6.5	50
Cr	0.8	nn	nn	nn	nn	nn	50
Al	3.7	nn	0.2	8.4	1.5	0.6	–
pH	6.83	6.43	6.52	6.47	6.82	6.49	–
SK, mmol/L	15.2	15.6	16.4	15.8	15.2	16.3	–

nn: Konzentration unter der Bestimmungsgrenze

als Funktion der durchströmten Porenvolumina beschreiben. Die „Halbwertszeiten“

$$\frac{1}{\lambda}$$

liegen bei etwa 2 bis 5 Porenvolumina.

Dies ist zum einen ein Hinweis darauf, daß die im Sediment der verwendeten Mischproben vorhandene NaOH durch das zugeführte CO<sub>2</sub>-gesättigte Aqua dest. neutralisiert werden kann, zum anderen, daß die Masse der verfügbaren NaOH limitiert ist und mit dem Wasserstrom ausgetragen wird. Nach den begleitenden statischen Versuchen (Schweizer Test, statischer Vorversuch) kann davon ausgegangen werden, daß sich hier beide Prozesse überlagern.

**Säurekapazität** Die Säurekapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität der Lösung gegenüber Säuren und damit der pH-Wert-Stabilität einer Lösung. Die Säurekapazitäten der Perkolate von Säulen S 2 und HWS 23 laufen über nahezu den gesamten Versuchszeitraum linear. Dabei kann eine leichte Abnahme der Säurekapazität von Werten knapp über 20 mmol/L auf rund 15 mmol/L bis zum 10. Versuchstag festgestellt werden. Die Perkolate der Säulen HWS 21, HWS 24 und HWS 29 weisen zum Versuchsbeginn sehr niedrige Säurekapazitäten um 3 bis 7 mmol/L auf. Bis zum zweiten bzw. dritten Versuchstag steigen die Werte auf rund 18 mmol/L an, um danach relativ linear weiter zu verlaufen.

In der Säule S 3 werden zu Versuchsbeginn sehr hohe Werte um 80 mmol/L erreicht. Innerhalb der ersten drei ausgetauschten Porenvolumina sinken die Werte auf knapp über 40 mmol/L ab. Bis Versuchstag 7 ist eine weitere Abnahme der  $SK_{4,3}$  auf 20 mmol/L zu verzeichnen. Ab diesem Zeitpunkt kommt es nur noch zu einer stark verminderten Abnahme der  $SK_{4,3}$  auf 15 mmol/L. Ab Versuchstag 9 bleiben die Werte in diesem Bereich stabil.

Wie der pH-Wert liefert auch die Säurekapazität einen Hinweis auf die Neutralisation bzw. Auswaschung der NaOH durch das  $CO_2$ -gesättigte Aqua dest. Der Verlauf der  $SK_{4,3}$  liefert einen Hinweis darauf, daß die im Sediment der verwendeten Mischproben vorhandene NaOH durch das zugeführte  $CO_2$ -gesättigte Aqua dest. neutralisiert werden kann, zum anderen, daß die Masse der verfügbaren NaOH limitiert ist und mit dem Wasserstrom ausgetragen wird.

**Antimon** Zu Beginn der Versuche weist Antimon in allen untersuchten Eluaten Konzentrationen (bis zu 2.5  $\mu g/L$  in S3, rund 1  $\mu g/L$  in S2 und HWS23) auf. In allen Versuchen lässt sich mit zunehmender Versuchsdauer eine rasche Abnahme der Eluatkonzentrationen bis an die Nachweisgrenze der ICP-MS für Antimon (0.1  $\mu g/L$ ) nach 10 bis 15 ausgetauschten Porenvolumina erkennen. Die „Halbwertszeiten“ für die Freisetzung von Antimon liegen zwischen 1.6 und 2.5 Porenvolumina. Dies ist ein Indiz dafür, daß von einer deutlichen Stofflimitierung bei Antimon ausgegangen werden kann. Lediglich in S2 ist Antimon im Perkolat erst nach 22 ausgetauschten Porenvolumen nicht mehr nachweisbar. Die BBodSchV gibt einen Grenzwert für Antimon von 10  $\mu g/L$  vor. Dieser wird in allen untersuchten Eluaten deutlich unterschritten.

**Arsen** Im Säulenversuch ist zu erkennen, daß zu Beginn des Versuches in den Säulen S3, S2 und HWS23 Konzentrationen von bis zu 410  $\mu g/L$  Arsen im Eluat (S3) auftreten. Die Konzentrationen nehmen mit fortschreitender Versuchsdauer ab, nach drei ausgetauschten Porenvolumina wird der Grenzwert der BBodSchV (10  $\mu g/L$ ) in allen Säulen unterschritten. Nach maximal 5 ausgetauschten Porenvolumen erreichen sie Werte kleiner 1  $\mu g/L$ . Die „Halbwertszeiten“ der Konzentrationsabnahme liegen unter 1.5 Porenvolumen. Auch bei Arsen ist eine deutliche Limitierung der Stofffreisetzung festzustellen. Diese kann auf eine Limitierung der verfügbaren Stoffmenge einerseits und eine Änderung der Löslichkeit durch pH-Wert-Änderung andererseits zurückgeführt werden. Dies korreliert mit den Beobachtungen von Sanchez et al. (2003), die eine mit fallendem pH-Wert von pH 11 auf pH 4.5 rückläufige Löslichkeit von Arsen feststellen konnten. Auch die Massenbilanz bestätigt mit eluierten Arsenmengen von 61  $\mu g/kg$  (S3) bei Feststoffkonzentrationen von 900  $\mu g/kg$  (S3, 7-12 m) diese Annahme.

Es ist allerdings davon auszugehen, daß die hohen Arsenkonzentrationen nur in einem statischen System auftreten. Im durchflossenen Grundwasserleiter ist mit einer nur teilweisen Einstellung des Gleichgewichts und damit mit geringeren Arsenkonzentrationen zu rechnen.

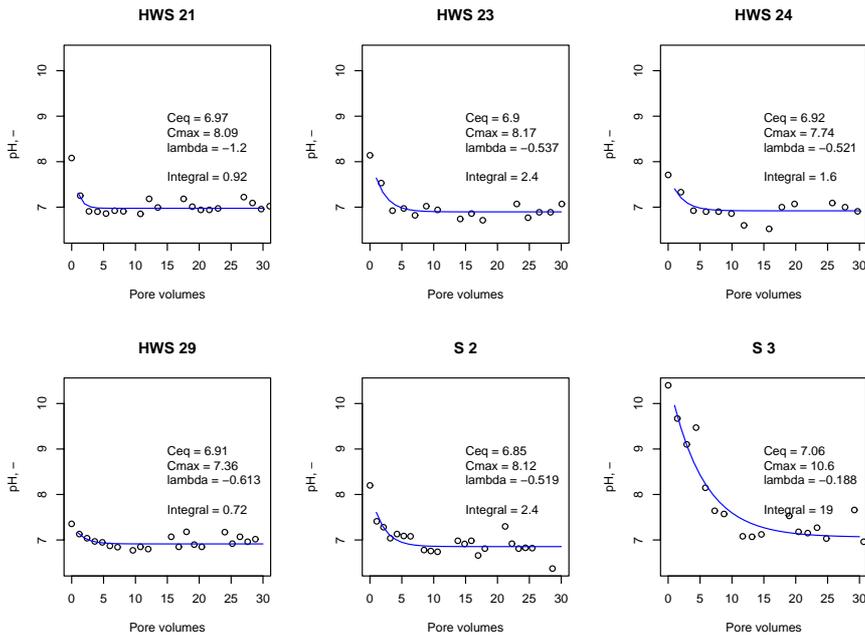


Abbildung 1.7: Entwicklung des pH-Werts im Säulenversuch

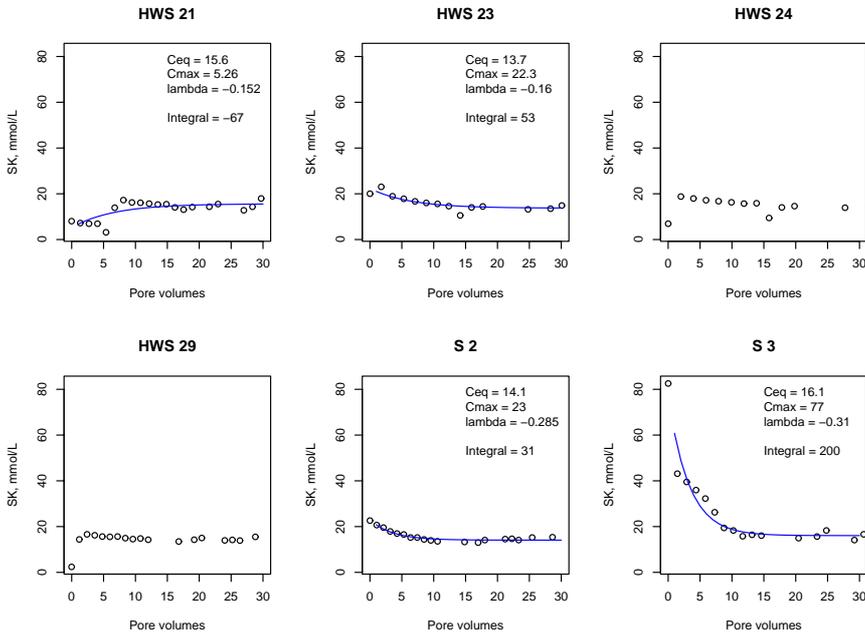


Abbildung 1.8: Entwicklung der Säurekapazität im Säulenversuch

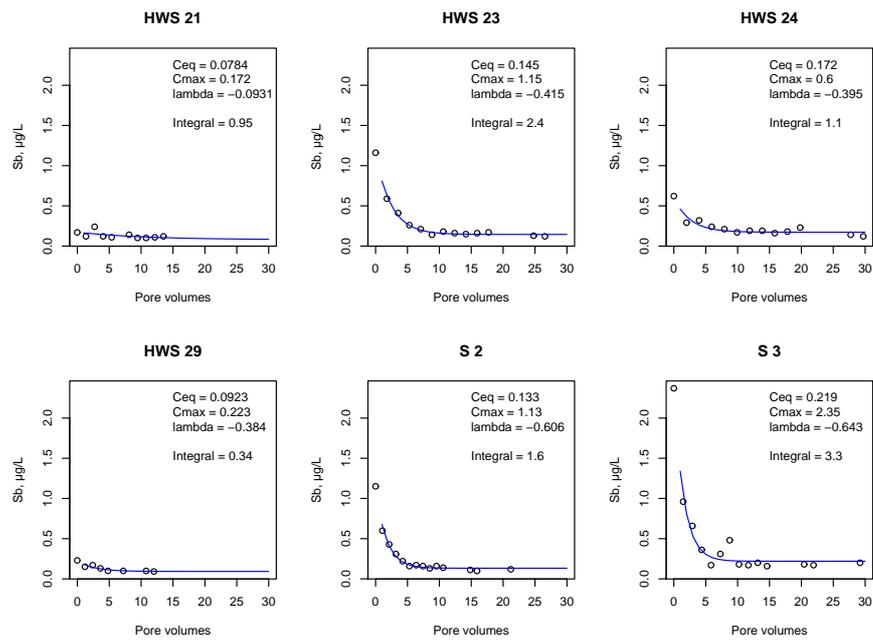


Abbildung 1.9: Entwicklung der Antimon-Konzentration im Säulenversuch

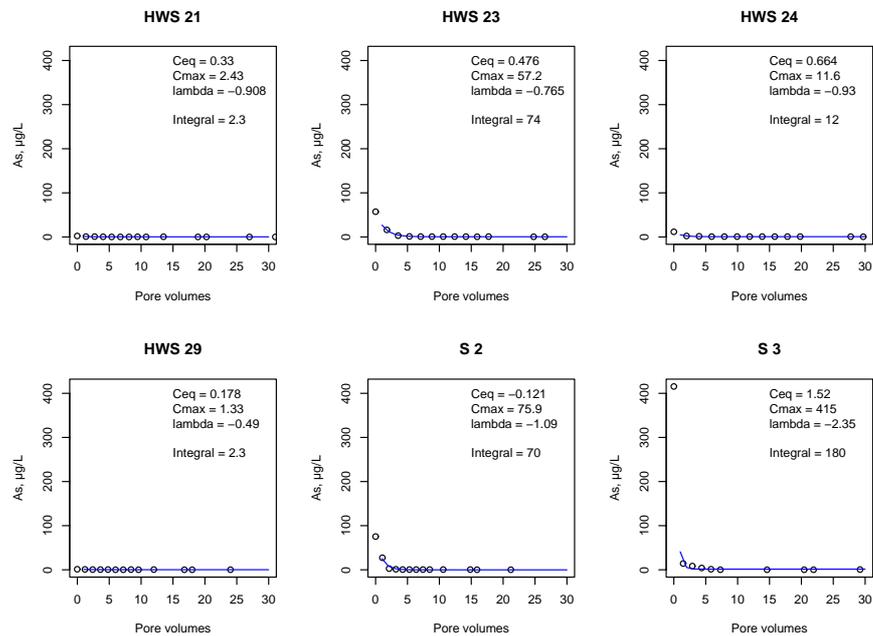


Abbildung 1.10: Entwicklung der Arsen-Konzentration im Säulenversuch

**Blei** Zu Beginn der Versuche weist Blei in allen Säulen eine geringe Eluatkonzentration auf. Die Konzentrationen steigen mit fortschreitender Versuchsdauer leicht an (auf bis  $0.8 \mu\text{g/L}$ ) und fallen im weiteren Versuchsverlauf bis auf Werte unter der Bestimmungsgrenze ab. Alle im Perkolat bestimmten Pb-Konzentrationen liegen weit unter dem von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwert von  $25 \mu\text{g/L}$ . Da bei Blei eine mit sinkendem pH Wert ab pH 10.5 ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) bzw. pH 7 ( $\text{PbCO}_3$ ) zunehmende Löslichkeit besteht, kann man hier, analog zu Zink, von einer Stofflimitierung von Blei in den Säulen ausgehen.

**Cadmium** Cadmium konnte nur in 3 Eluatproben (HWS 21, HWS 23 und HWS 29) mit Konzentrationen zwischen  $0.1$  und  $0.4 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden. Der Grenzwert für Cadmium ist in der BBodSchV mit  $5 \mu\text{g/L}$  festgelegt. Auch hier kann von einer Stofflimitierung von Cadmium in dem für die Säulenversuche verwendeten Material ausgegangen werden.

**Chrom** Chrom zeigt über den gesamten Versuchsverlauf eine unstete Verteilung in den einzelnen Proben zwischen  $0 - 2 \mu\text{g/L}$ . Lediglich im Perkolat aus Säule S3 werden zu Beginn Chromkonzentrationen über  $8 \mu\text{g/L}$  gemessen. Der Grenzwert der BBodSchV ( $50 \mu\text{g/L}$ ) wird hierbei zu keiner Zeit überschritten.

**Kobalt** Zu Beginn der Versuche weist Kobalt in allen Säulen eine geringe Eluatkonzentration auf. Die Konzentrationen steigen mit fortschreitender Versuchsdauer zum Teil auf Werte von bis zu  $20 \mu\text{g/L}$  (S3) an. Der Grenzwert der BBodSchV ( $50 \mu\text{g/L}$ ) wird hierbei jedoch nicht überschritten. Nach Erreichen des Maximums fallen die Konzentrationen in den Säulen S2 und S3 stark, in den anderen Säulen leicht ab und bewegen sich zum Versuchsende bei Werten um  $0.6$  bis  $1 \mu\text{g/L}$  knapp über der Bestimmungsgrenze. Die Freisetzungskinetik kann bei Kobalt nicht mit dem einfachen Exponentialmodell beschrieben werden, ein Hinweis auf pH-Wert-abhängige Löslichkeitsänderungen.

**Kupfer** Zu Beginn der Versuche weist Kupfer in allen Säulen eine leicht erhöhte Eluatkonzentration auf (bis  $9 \mu\text{g/L}$  in HWS 23). Diese liegen jedoch unter dem von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwert von  $50 \mu\text{g/L}$ . Mit fortschreitender Versuchsdauer sinken die Werte in allen Säulen ab. Die Bestimmungsgrenze von  $0.2 \text{ g/L}$  wird dabei jedoch nicht unterschritten. Da auch bei Kupfer eine mit sinkendem pH-Wert ab pH 10 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) bzw. pH 8.5 ( $\text{CuCO}_3$ ) zunehmende Löslichkeit besteht, kann man auch hier von einer Stofflimitierung von Kupfer in den Säulen ausgehen.

**Molybdän** Molybdän weist zu Beginn der Versuchsreihe in allen Säulen erhöhte Eluatkonzentrationen (bis zu  $26 \mu\text{g/L}$  in S3) auf. Diese liegen jedoch unter dem von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwert von  $50 \mu\text{g/L}$ . Nach dem Austausch des zweiten Porenvolumens fallen die Werte auf unter  $1 \mu\text{g/L}$  ab. Nur die Eluatkonzentrationen von Säule S3 weisen leicht schwankende Werte zwischen  $1$  und  $5 \mu\text{g/L}$  auf. Diese gegenüber den anderen Säulen leicht erhöhten Werte lassen sich auf die in dieser Säule höheren pH

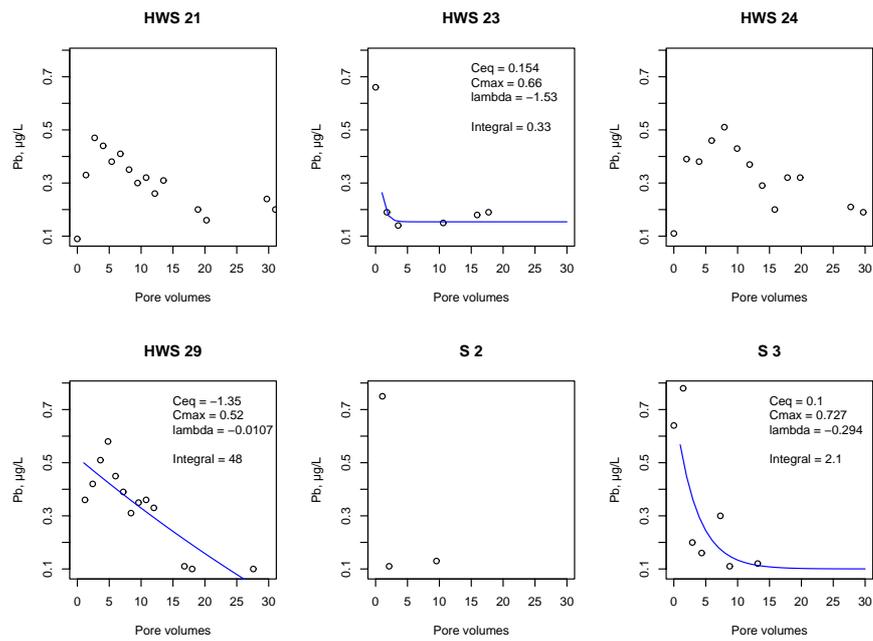


Abbildung 1.11: Entwicklung der Blei-Konzentration im Säulenversuch

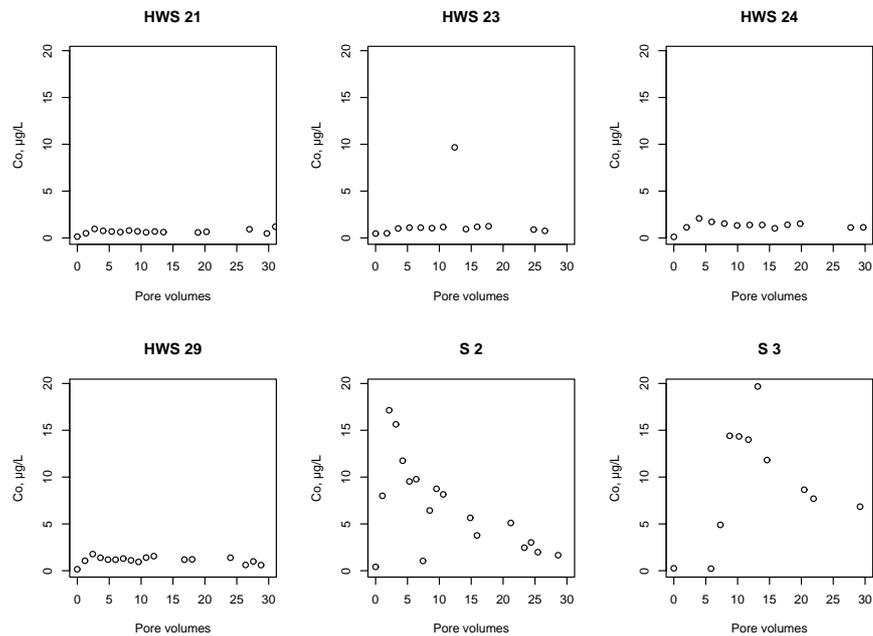


Abbildung 1.12: Entwicklung der Kobalt-Konzentration im Säulenversuch

Werte zurückführten. Molybdän ( $\text{CaMoO}_4$ ) weist ebenfalls eine mit fallendem pH leicht nachlassende Löslichkeit auf.

**Nickel** Zu Beginn der Versuche weist Nickel in allen Säulen geringe Eluatkonzentrationen auf. Diese steigen mit fortschreitender Versuchsdauer zum Teil stark an ( $95 \mu\text{g/L}$  in HWS 24 nach 7 ausgetauschten Porenvolumen). In den Perkolaten aus den Säulen HWS 24 und HWS 23 wird dabei der Grenzwert der BBodSchV ( $50 \mu\text{g/L}$ ) überschritten. Nach Erreichen des Maximums fallen die Konzentrationen in allen Versuchssäulen leicht ab.

**Quecksilber** In allen Perkolaten, mit Ausnahme der Säule HWS 29, konnte zu Beginn der Säulenversuche Quecksilber nachgewiesen werden. In den untersuchten Proben ist generell eine Konzentrationsabnahme von max.  $0.9 \mu\text{g/L}$  (in HWS 23) auf Werte um  $0.2 \mu\text{g/L}$  innerhalb der ersten 5 ausgetauschten Porenvolumina zu erkennen. Lediglich in HWS 21 steigt die Hg-Konzentration vom ersten ausgetauschten Porenvolumen von  $0.1 \mu\text{g/L}$  auf  $0.6 \mu\text{g/L}$  an um danach relativ langsam wieder abzufallen. Nach 18 ausgetauschten Porenvolumina ist auch hier kein Quecksilber mehr durch die ICP-MS (untere Anwendungsgrenze  $0.5 \mu\text{g/L}$ ) nachweisbar. Der Grenzwert für Quecksilber ist in der BBodSchV mit  $1 \mu\text{g/L}$  festgelegt und wird somit in keiner der Proben überschritten.

**Selen** Selen lässt sich in den untersuchten Eluaten nur in den ersten Tagen des Versuches nachweisen (bis zu  $8 \mu\text{g/L}$  in S 3). In den weiteren Säulen reichen die Anfangskonzentrationen nicht über  $4 \mu\text{g/L}$  hinaus. In drei der sechs untersuchten Säulen lässt sich Selen nach Austausch eines zweiten Porenvolumens nicht mehr, in drei Säulen nur noch mit verringerten Eluatkonzentrationen nachweisen (S 2, HWS 23, HWS 24). Im weiteren Verlauf des Versuches und nach Austausch eines weiteren Porenvolumens liegen die gemessenen Konzentrationen unter der unteren Anwendungsgrenze der ICP-MS (für Selen bei  $0.2 \mu\text{g/L}$ ). Der Grenzwert für Selen der BBodSchV liegt bei  $10 \mu\text{g/L}$ .

**Zinn** Zinn war in den Perkolaten ausnahmslos nicht nachweisbar. Untere Nachweisgrenze für Zinn nach DIN 38406-29 liegt bei ICP-MS bei  $0.1 \mu\text{g/L}$ .

**Zink** Zu Beginn der Versuche weist Zink in allen Säulen Eluatkonzentrationen bis zu  $19 \mu\text{g/L}$  auf. Diese liegen weit unter dem von der BBodSchV vorgegebenen Grenzwert von  $500 \mu\text{g/L}$ . Mit fortschreitender Versuchszeit nimmt die Konzentration in allen Säulen ab. Da die Löslichkeit von Zink bei pH-Werten unter pH 9 zunimmt, in den Säulenversuchen jedoch abnehmende Zinkkonzentrationen gemessen wurden, kann von einer Limitierung des verfügbaren Zinks in dem für die Säulenversuche verwendeten Material ausgegangen werden. Entsprechend konnten die Säulen S 2 und S 3 nicht mit der exponentiellen Freisetzungskinetik ausgewertet werden. Bei den anderen Säulen liegen die „Halbwertszeiten“ zwischen etwa 7 und 10 Porenvolumina, die Elution von Zink erfolgt also deutlich verzögert.

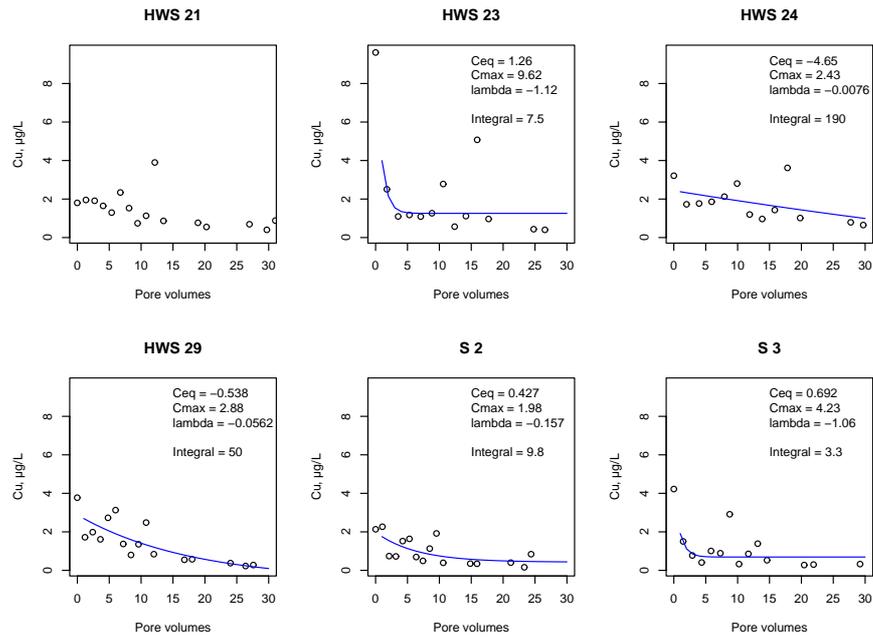


Abbildung 1.13: Entwicklung der Kupfer-Konzentration im Säulenversuch

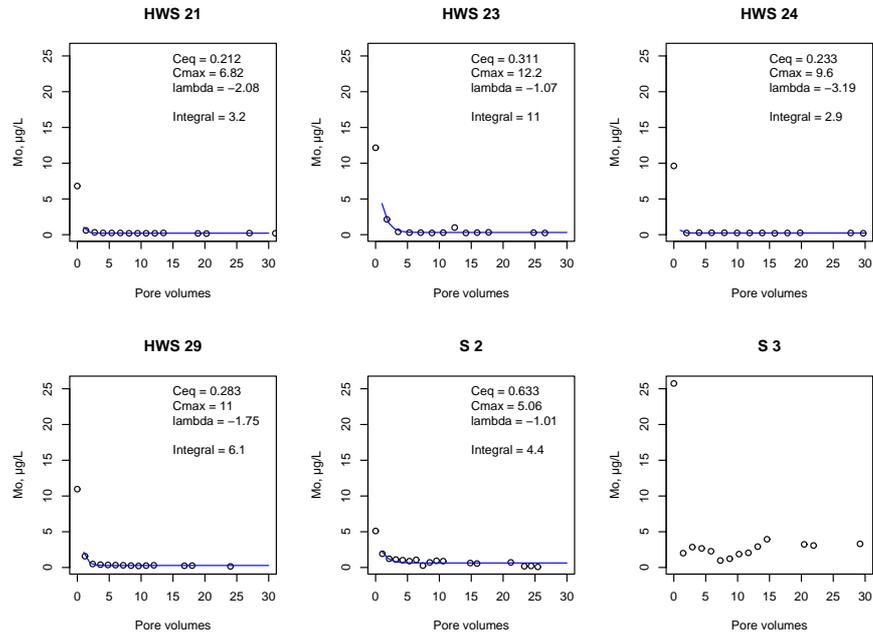


Abbildung 1.14: Entwicklung der Molybdän-Konzentration im Säulenversuch

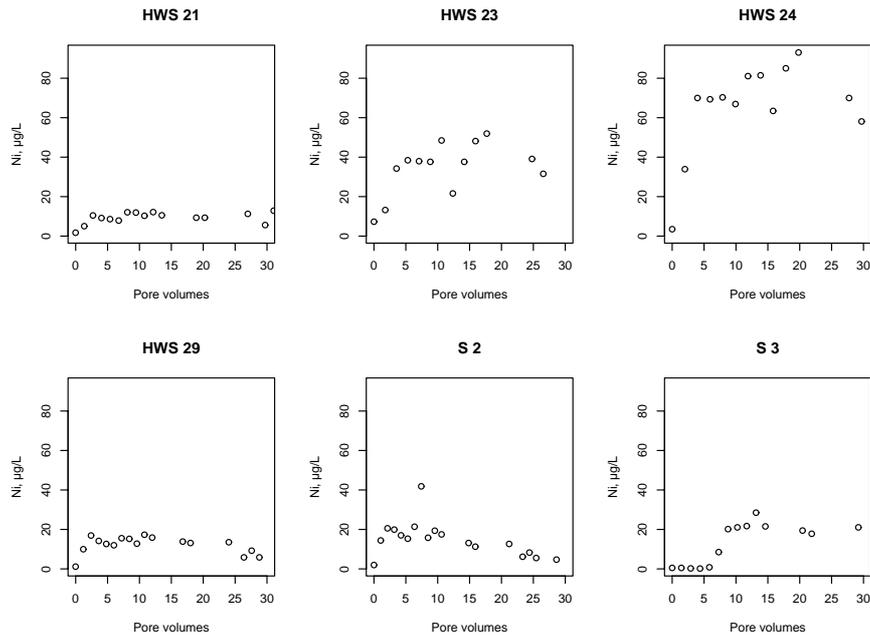


Abbildung 1.15: Entwicklung der Nickel-Konzentration im Säulenversuch

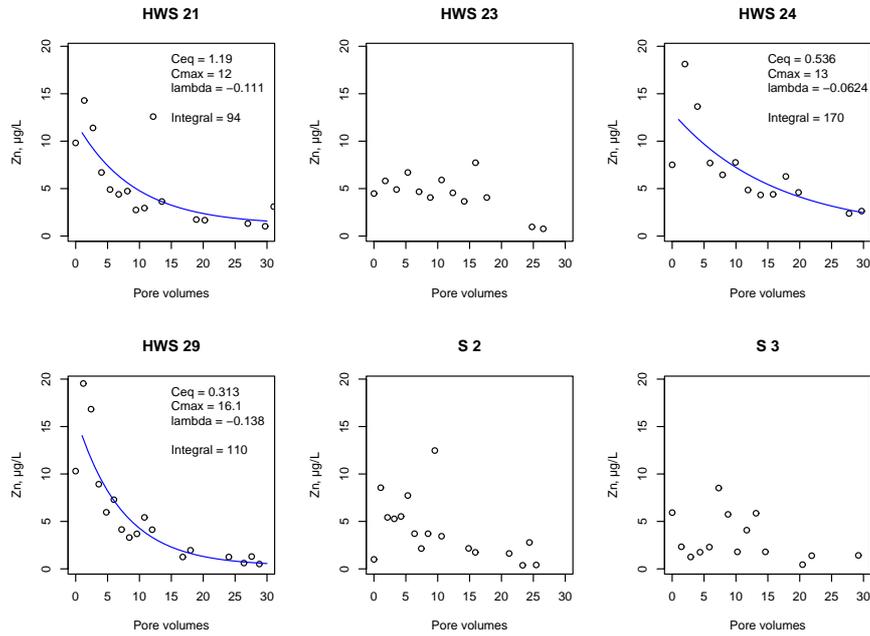


Abbildung 1.16: Entwicklung der Zink-Konzentration im Säulenversuch

### 1.2.2.3 Bewertung der Säulenversuche

Die Säulenversuche zeigen, daß durch Einleitung von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser das Puffersystem im Sinne einer Neutralisation der im Material vorhandenen Natronlauge beeinflusst werden kann. Gleichzeitig wird die Natronlauge aus dem Sediment ausgespült. Die Freisetzungskinetik der Natronlauge zeigt, daß über die gelöste NaOH hinaus noch NaOH am Sediment verfügbar ist. Die Gesamtmasse der NaOH im Sediment ist jedoch limitiert.

Die Schwermetallkonzentrationen im Perkolat der unterschiedlichen Sedimentsäulen bewegen sich bei fast allen bestimmten Ionen unterhalb der in der BBodSchV vorgegebenen Grenzwerte. Lediglich die Metalle Nickel und Arsen überschreiten die Grenzwerte anfänglich um ein Vielfaches. Es muß hier hervorgehoben werden, daß die Probenahme unmittelbar nach Beginn des Säulenversuchs nicht dem vorgeschriebenen Versuchsprotokoll (Probenahme im Gleichgewichtszustand) entspricht. Im Gegensatz zu den hier durchgeführten Versuchen ist in DIN V 19736 (Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser) keine Gleichgewichtseinstellung in der Versuchsanordnung vorgesehen. Erhöhte Konzentrationen in den Perkolaten sowie eine teilweise Überschreitung der in der BBodSchV vorgesehenen Grenzwerte zu Beginn der Versuche können daher auf diese Äquilibrierzeit zurückgeführt werden. Nach dem Austausch mehrerer Porenvolumina (Ni 13 Porenvolumen in HWS 24; As 2 PV in S 2 und 3 PV in S 3) werden die in der BBodSchV vorgegebenen Grenzwerte unterschritten.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Beurteilung der Schwermetallkonzentrationen immer im Kontext der hydrochemischen und hydrodynamischen Rahmenbedingungen vorgenommen werden muß. Unter Gleichgewichtsbedingungen können sich innerhalb der Kontaminationsfahne erhöhte Schwermetallkonzentrationen einstellen. Im fließenden Grundwasser sind grenzwertüberschreitende Metallkonzentrationen in Folge einer Einleitung von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser oder gasförmigem CO<sub>2</sub> in das Grundwasser nicht zu erwarten. Vor allem die fehlende Reaktionszeit im fließenden Grundwasser kann hierbei als maßgeblicher Faktor angenommen werden.

## 2 Untersuchungen zur Gefahrenabwehr

### 2.1 Kolloidchemische Untersuchungen

#### 2.1.1 Motivation

Aus den Kamerabefahrungen und den Felduntersuchungen war bekannt, daß sich im Bereich des NaOH-Schadens infolge der Durchmischung von kontaminiertem und unkontaminiertem Wasser Kolloide neu bilden. Diese Kolloide wirken als Kondensationskeime für die Versinterung der Brunnen und Pumpen. Die Kinetik und das Ausmaß der Kolloidneubildungen ist eine wesentliche Steuergröße für die Standzeit der Brunnen. Zur experimentellen Bestimmung wurden im Labor Modellversuche aufgebaut, in denen die unterschiedlichen hydrochemischen Szenarien nachgestellt wurden.

#### 2.1.2 Methode

In den Versuchsreihen wurden im Becherglas den entsprechenden Versuchslösungen mit einer Meßbürette (Genauigkeit 0.1 mL) stufenweise technische NaOH ( $c_{\text{NaOH}} = 14.5\%$ ) zudosiert. Zu definierten Zeitpunkten wurden mit einer Vollpipette jeweils 10 mL bzw. 20 mL der Lösung entnommen und über Polycarbonatfilter mit einer Porengröße von 100 nm und 450 nm filtriert. Die Filter wurden vor Beginn der Versuche mit Milli-Q-Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und in Petrischalen einzeln gelagert. Nach der Filtration wurden die Filter schonend getrocknet, gewogen und dann zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop zerteilt und mit Silber bedampft. Die Charakterisierung der Kolloide auf dem Filter erfolgte über die morphologischen Merkmale (Größe, Kristall-/Aggregatform) und anhand des Elementspektrums, das mit einem energiedispersivem Detektor (REM-EDX) aufgeneommen wurde.

#### 2.1.3 Kolloidbildung im Laborversuch

##### 2.1.3.1 Technische NaOH

In der ersten Versuchsreihe wurde die technische NaOH zu 500 mL Leitungswasser zudosiert. In Tab. 2.1 sind die Partikelkonzentrationen dargestellt. Mit steigender Zugabe von Natronlauge nehmen die Partikelkonzentrationen zu. Es bilden sich im wesentlichen Calciumcarbonate. Die Filter nach Zugabe von 0.5 mL NaOH und einer Zeit von 5 min weisen Kolloidkonzentrationen von 0.016 bis knapp über 0.05 g/L auf. Nach einer Versuchszeit von 30 min ohne weitere Zugabe von NaOH liegen die Konzentrationen bei rund 0.05 (450 nm). Zu den späteren Zeitpunkten (35 min und 65 min, Zugabe von 1.0 mL NaOH) nimmt die Belegung der 450-nm-Filter auf ca. 0.13 g/L, bei den 100 nm-Filtern

auf 0.15 - 0.16 g/l zu. Die Filter der Zeitpunkte (70 min und 100 min, Zugabe von 1.5 mL NaOH) weisen Konzentrationen von rund 0.2 bis 0.25 g/L auf.

Tabelle 2.1: Partikelkonzentrationen der Filterproben (techn. NaOH)

Filter-Nr.	Zeitpunkt	Porengröße	NaOH, mL	pH	Masse, g	Konz., g/L
Filter 1	5 min	450 nm	0.5	10.22	0.00032	0.016
Filter 16	5 min	100 nm	0.5	10.22	0.00113	0.0565
Filter 30	30 min	450 nm	0.5	10.12	0.001015	0.05075
Filter 15	30 min	100 nm	0.5	10.12	Filterriß	
Filter 10	35 min	450 nm	1.0	11.15	0.00265	0.1325
Filter 35	35 min	100 nm	1.0	11.15	0.003	0.15
Filter 29	65 min	450 nm	1.0	11.08	0.00246	0.123
Filter 34	65 min	100 nm	1.0	11.08	0.00323	0.1615
Filter 24	70 min	450 nm	1.5	11.54	0.00436	0.218
Filter 40	70 min	100 nm	1.5	11.54	0.00515	0.2575
Filter 28	100 min	450 nm	1.5	11.45	0.003955	0.19775
Filter 33	100 min	100 nm	1.5	11.45	0.00437	0.2185

Nach fünf Minuten zeigt das Spektrum der rasterelektronischen Röntgenmikroereichsanalyse (REM-EDX) nahezu ausschließlich die Elemente Ca, Na, Mg, O und C. Die morphologische Bildauswertung zeigt eine initiale Bildung mikrokristalliner Calciumcarbonate ( $\text{CaCO}_3$ , Abb. 2.2), aber auch Ca-Mg-Carbonate ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Die Größe der Einzelminerale liegt in einem sehr engen Bereich um  $3 \mu\text{m}$ . Überwiegend idiomorphe, teilweise mehrfach verzwilligte Kristalle (in natura nur selten vorkommende gleichseitige Rhomboeder, trigonale Prismen) finden sich auf den Filtern. Neben den Calcit-Rhomboedern und -Prismen finden sich radialstrahlige nadelige Skalenoeder, die einen Hinweis auf Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) geben. Die spitzpyramidalen Aggregate weisen Größen von knapp unter  $1 \mu\text{m}$  auf. Nach einer Äquilibrierzeit von 30 min nimmt die Größe der Calcitkristalle (Rhomboeder, Prismen) nur untergeordnet zu. Hingegen zeigen die radialstrahligen nadeligen Aggregate eine deutliche Größenzunahme auf  $2 \mu\text{m}$ . Keine Veränderung zeigt das Spektrum der rasterelektronenmikroskopischen Mikrobereichsanalyse.

In einem weiteren Schritt wurden nach 30 min weitere 0.5 mL technische NaOH der Wasserprobe im Becherglas zugefügt. Der pH-Wert stieg dabei von 10.12 auf 11.15. Die Kolloidkonzentrationen steigen von rund 0.06 auf 0.15 g/L an. Nach einer Äquilibrierzeit von 30 min wurden zum Zeitpunkt (65 min) weitere Proben genommen und ultrafiltriert. Die Partikelkonzentrationen bleiben nahezu unverändert (0.16 g/L), d.h., daß bereits nach sehr kurzer Zeit eine Gleichgewichtseinstellung zwischen übersättigter Lösung und kolloidaler Phase erfolgte.

Die Spektren der REM-EDX-Untersuchungen zeigen Ca, Mg, O, Na, C und Si. Die morphologische Bildauswertung zeigt ein weiteres Wachstum der Calcit-, Aragonit- und Dolomitkristalle in der Versuchslösung. Die Calcitkristalle weisen nun Größen von bis zu  $7 \mu\text{m}$  in der Längserstreckung auf. Bei großen Kristallen dominieren flach rhomboedri-

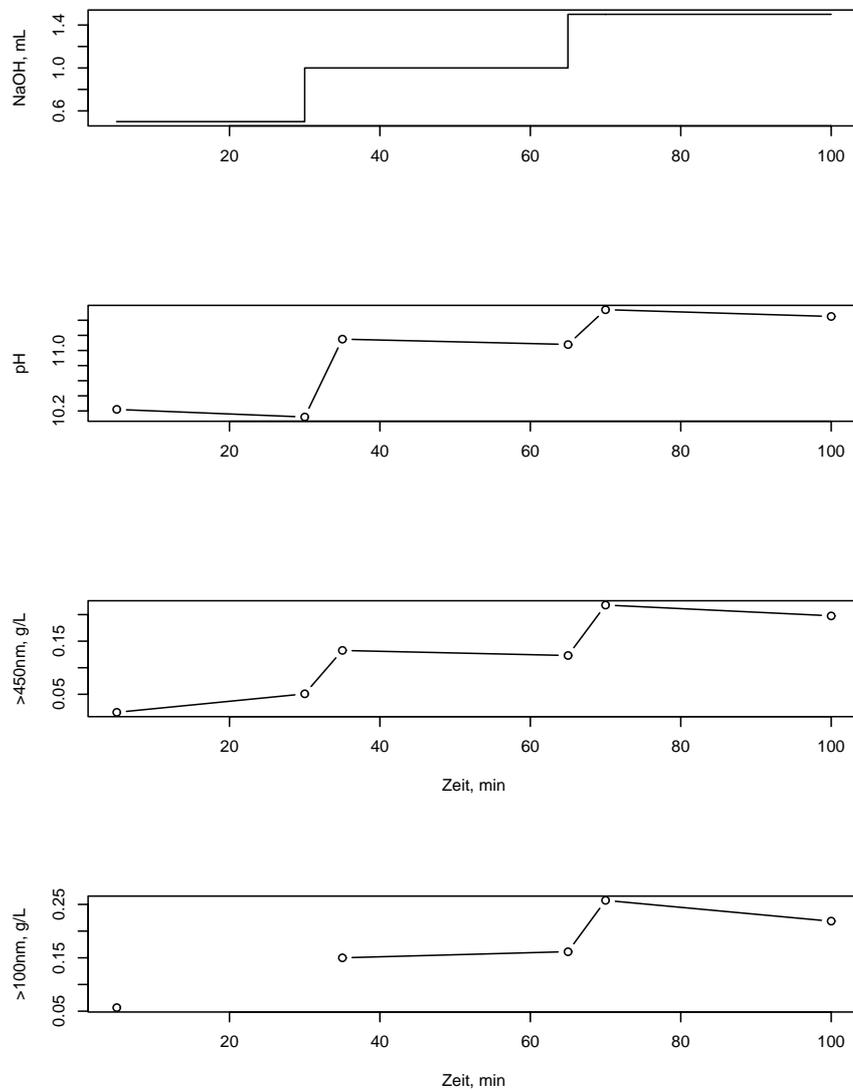
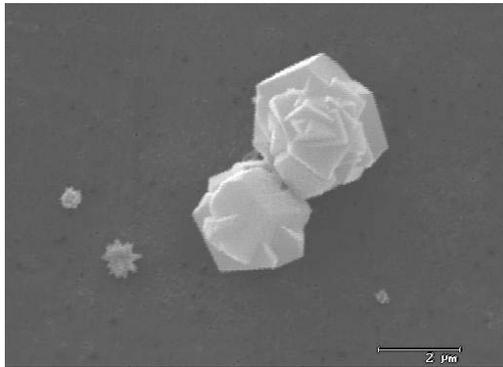
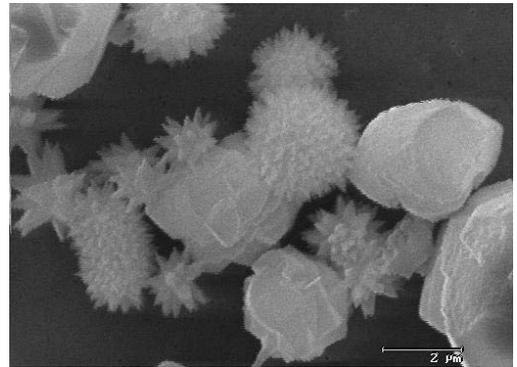


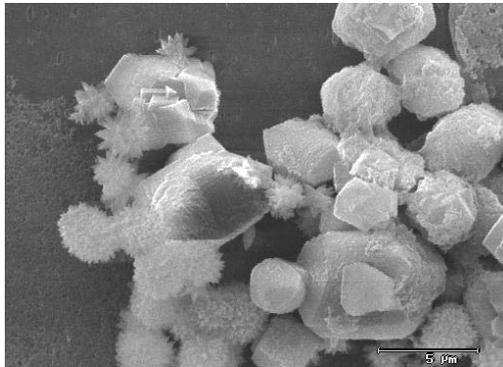
Abbildung 2.1: Entwicklung der Kolloidkonzentration in Abhängigkeit von der NaOH-Zugabe, techn. NaOH



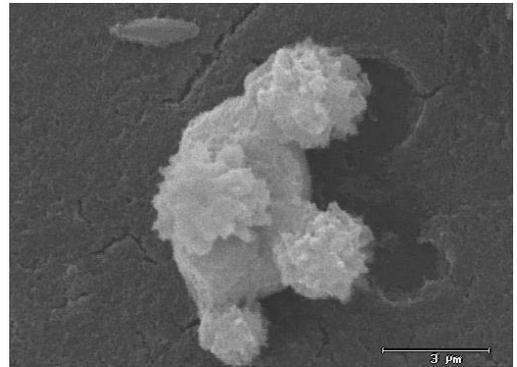
5 min



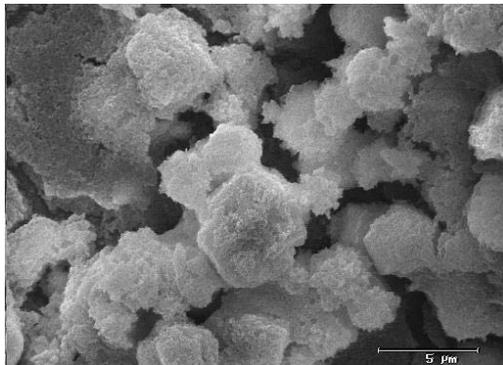
30 min



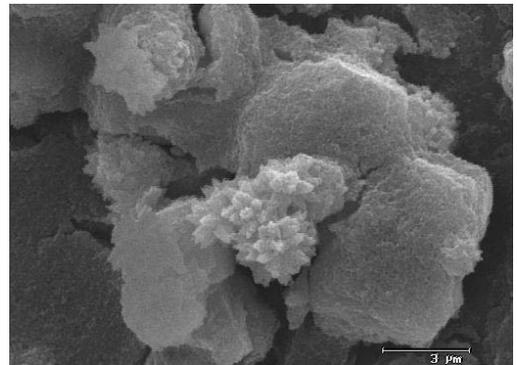
35 min



60 min



70 min



100 min

Abbildung 2.2: Kolloidbildung bei der Zugabe von techn. NaOH zu Leitungswasser

sche Formen, kombiniert mit langen Prismen. Kleinere Kristalle ( $2-3\ \mu\text{m}$ ) sind weiterhin als Rhomboeder mit teilweise mehrfachen Verzwilligungen ausgebildet. Aufgrund des weiteren unregelmäßigen Wachstums der Kristallflächen sind diese allerdings nur mehr hypidiomorph ausgebildet. Ein weiteres Größenwachstum der radialstrahligen Aragonitaggregate ist nicht zu beobachten. Lediglich ein Zusammenwachsen von radialstrahligen und prismatischen Einzelmineralen ist zu sehen. Neben den idiomorphen und hypidiomorphen Kristallen findet sich eine netzartige Belegung mikrokristalliner Aggregate der Filteroberfläche.

Im letzten Schritt der Versuchsreihe wurden der Lösung zum Zeitpunkt 60 min weitere 0.5 mL NaOH zugegeben. Der pH-Wert der Lösung stieg auf 11.54. Bei 70 und  $t=100$  min wurden je 20 mL Probe genommen und filtriert. Die Belegung der Filter steigt um 1 mg auf eine Gesamtfracht von knapp 0.22 g/L an. Die Spektren der REM-EDX-Analysen zeigen die gleiche Verteilung der Elemente Ca, Mg, O, C, Na und Si wie bei den vorangegangenen Proben. Auch die Größe der Einzelpartikel unterscheidet sich kaum. Eine deutlich stärkere Belegung der Filteroberfläche, aber auch Überzüge der Calcit- und Aragonitkristalle ist zu beobachten. Trockenrisse dieser sinterartigen Krusten weisen auf eine dichte Carbonatmatrix hin (Abb. 2.2).

### 2.1.3.2 Technische NaOH und $\text{AlCl}_3$

In der zweiten Versuchsreihe wurden 500 mL Leitungswasser mit 50 mL  $\text{AlCl}_3$ -Lösung ( $c_{\text{Al}} = 10\ \text{g/L}$ ) vermischt und zu dieser Lösung NaOH zudosiert. In Tab. 2.2 sind die Partikelkonzentrationen dargestellt. Mit zunehmender Zugabe von NaOH nehmen die Partikelkonzentrationen zunächst zu. Bei weiterer Zugabe und hohen pH-Werten nehmen die Partikelkonzentrationen wieder ab. Die Partikelkonzentrationen spiegeln damit das Stabilitätsfeld des Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) wider, dessen Löslichkeit im schwach sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich am geringsten ist.

Nach fünf Minuten zeigt das EDX-Spektrum nahezu ausschließlich die Elemente Ca, Cl, Al, Na, Mg, O und C. Die morphologische Bildauswertung zeigt eine initiale Bildung mikrokristalliner Aggregate, in denen Einzelminerale auch in der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung nur sehr schwer zu unterscheiden sind (Abb. 2.4). Anhand der Spektren ist auf die Bildung von Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sowie von Carbonaten zu schließen. Die Größe der Einzelminerale liegt in einem sehr engen Bereich um  $2\ \mu\text{m}$ . Die Kristalle sind überwiegend hypidiomorph bis xenomorph, teilweise aggregatartig ausgebildet. Im pH-Bereich bis 4.7 waren trotz weiterer Zugabe von NaOH keine signifikanten Änderungen der Morphologie der Kolloide oder deren chemischer Zusammensetzung zu erkennen.

Nach Zugabe von 7.5 mL NaOH wurde das Puffersystem der Lösung instabil, so daß die Zugabe von weiteren 2 mL den pH-Wert schlagartig auf 8.78 brachte. Die Masse auf den Filtern stieg bei den 450-nm-Filtern stark an, die Konzentrationen erreichen Werte von 1.7 bis über 12.8 g/L. Hingegen steigen die Konzentrationen der 100-nm- bis 450-nm-Kolloide von knapp 0.22 auf nur 0.35 g/L an. Die Spektren der REM-EDX-Analysen zeigen die gleiche Verteilung der Elemente Al, Ca, Mg, Na, O und wie bei den vorangegangenen Proben. Auf den Filtern scheiden sich allerdings nur sehr dichte Überzüge ab. Diese Gibbsit-/Carbonatmatrix zeigt infolge der Trocknung eine starke

Tabelle 2.2: Partikelkonzentrationen der Filterproben (techn. NaOH + AlCl<sub>3</sub>)

Filter-Nr.	Zeitpunkt	Porengröße	NaOH, mL	pH	Masse, g	Konz., g/L
Filter 23	0 min	450 nm	0.0	7.56	0.00011	0.0055
Filter 32	0 min	100 nm	0.0	7.56	0.00012	0.0060
Filter 22	5 min	450 nm	0.5	3.94	0.00103	0.103
Filter 31	5 min	100 nm	0.5	3.94	0.00061	0.061
Filter 21	35 min	450 nm	1.0	4.24	0.00267	0.267
Filter 39	35 min	100 nm	1.0	4.24	k.a.	k.a.
Filter 27	65 min	450 nm	1.0	4.29	0.00187	0.187
Filter 38	65 min	100 nm	1.0	4.29	0.00091	0.091
Filter 26	90 min	450 nm	7.5	4.69	0.01741	1.741
Filter 37	90 min	100 nm	7.5	4.69	0.00216	0.216
Filter 25	105 min	450 nm	9.5	8.78	0.12769	12.769
Filter 36	105 min	100 nm	9.5	8.78	0.00122	0.122
Filter 49	135 min	450 nm	9.5	8.71	k.a.	k.a.
Filter 44	135 min	100 nm	9.5	8.71	0.003519	0.3519
Filter 48	140 min	450 nm	10.0	9.70	0.032775	3.2775
Filter 43	140 min	100 nm	10.0	9.70	0.001540	0.1540
Filter 47	170 min	450 nm	10.0	9.60	0.037505	3.7505
Filter 42	170 min	100 nm	10.0	9.60	0.00083	0.083
Filter 46	175 min	450 nm	10.5	10.02	0.11494	11.494
Filter 41	175 min	100 nm	10.5	10.02	0.001565	0.1565
Filter 45	205 min	450 nm	10.5	9.85	0.034125	3.4125
Filter 40	205 min	100 nm	10.5	9.85	0.00286	0.286
Filter 53	210 min	450 nm	11.0	10.10	0.02664	2.664
Filter 52	210 min	100 nm	11.0	10.10	0.00092	0.092
Filter 54	240 min	450 nm	11.0	10.06	0.02818	2.818
Filter 50	240 min	100 nm	11.0	10.06	0.00247	0.247
Filter 55	245 min	450 nm	11.5	10.49	0.01891	1.891
Filter 51	245 min	100 nm	11.5	10.49	0.00233	0.233

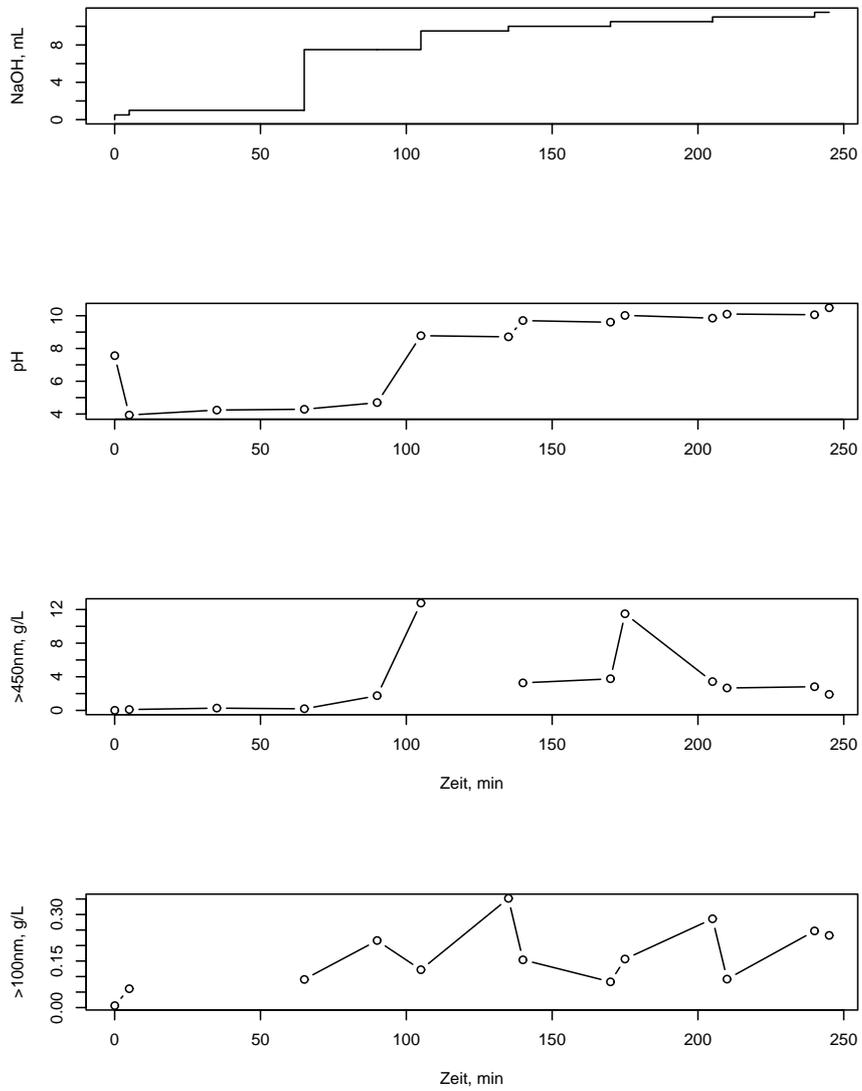


Abbildung 2.3: Entwicklung der Kolloidkonzentration in Abhängigkeit von der NaOH-Zugabe, techn. NaOH und  $\text{AlCl}_3$

Rissbildung. Einzelpartikel sind in der Regel nicht zu unterscheiden.

Nach 140 min wurden weitere 0.5 mL NaOH zugegeben. Der pH-Wert der Lösung stieg auf 9.70. Die Konzentration der Kolloide stieg von 3.28 g/L auf 3.75 g/L an. Die EDX-Spektren zeigen die gleiche Elementverteilung wie bei den vorherigen Proben. Weiterhin sind kaum Einzelpartikel zu beobachten. Eine weiterhin sehr ausgeprägte Belegung der Filteroberfläche ist zu beobachten. Trockenrisse dieser sinterartigen Krusten weisen auf eine dichte Gibbsite-/Carbonatmatrix hin.

Nach Zugabe von 10.5 mL NaOH wird das System bei einem pH-Wert von etwa 10 erneut instabil. Zunächst treten sehr hohe Kolloidkonzentrationen bis 11.5 g/L auf. Diese sind jedoch nicht stabil, so daß die Konzentration nach einer Äquilibrierungszeit von 30 min auf 3.4 g/L zurückgeht. Die Kolloide sind überwiegend größer als 450 nm. Die morphologischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide ändern sich nicht. Bei weiterer Erhöhung des pH-Werts nehmen die Kolloidkonzentrationen weiter ab. Bei den 100-nm-Filtern bleiben die Konzentrationen weitgehend unverändert.

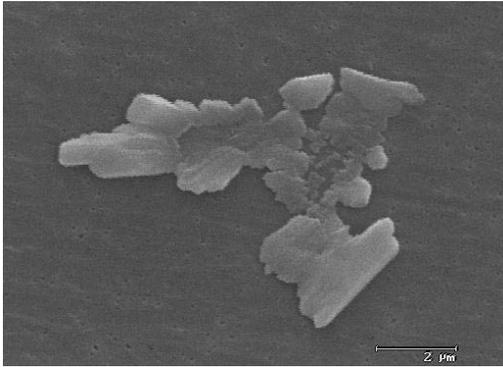
### 2.1.3.3 Prozess-NaOH

In der dritten Versuchsreihe wurde dem Leitungswasser stufenweise Prozessnatronlauge aus dem Industriebetrieb ( $c_{\text{NaOH}}=14.5\%$ ) zugegeben. In Tab. 2.3 sind die Partikelkonzentrationen dargestellt. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Partikelkonzentration leicht zu. Im Gegensatz zu den Versuchen mit  $\text{AlCl}_3$  sind die Konzentrationen und Konzentrationsschwankungen erheblich geringer. Dies ist auf den hohen Anfangs-pH-Wert und die deutlich geringere Aluminiumkonzentration zurückzuführen.

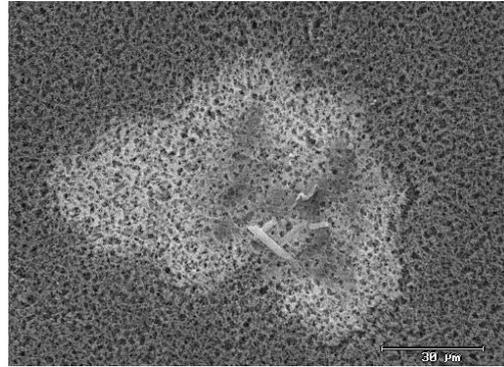
Tabelle 2.3: Partikelkonzentrationen der Filterproben (Prozess-NaOH)

Filter-Nr.	Zeitpunkt	Porengröße	NaOH, mL	pH	Masse, g	Konz., g/L
Filter 8	5 min	450 nm	0.5	9.84	0.00002	0.001
Filter 13	5 min	100 nm	0.5	9.84	0.00056	0.028
Filter 7	30 min	450 nm	0.5	9.54	0.00059	0.0295
Filter 12	30 min	100 nm	0.5	9.54	k.a.	k.a.
Filter 6	35 min	450 nm	1.0	10.86	Filterriß	
Filter 11	35 min	100 nm	1.0	10.86	0.00184	0.092
Filter 5	65 min	450 nm	1.0	10.71	0.002625	0.13125
Filter 20	65 min	100 nm	1.0	10.71	0.00062	0.031
Filter 4	70 min	450 nm	1.5	11.32	0.00255	0.1275
Filter 19	70 min	100 nm	1.5	11.32	0.00018	0.009
Filter 3	100 min	450 nm	1.5	11.24	0.002565	0.12825
Filter 18	100 min	100 nm	1.5	11.24	0.002005	0.10025
Filter 2	130 min	450 nm	1.5	11.12	0.001	0.05
Filter 17	130 min	100 nm	1.5	11.12	0.00412	0.206

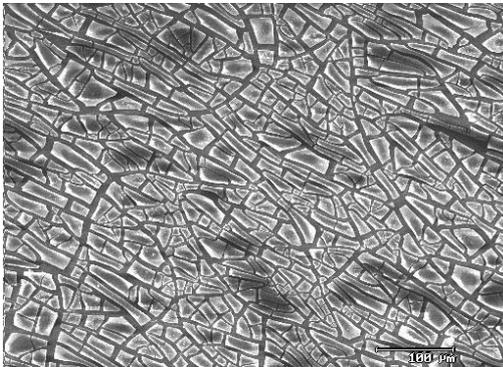
Die Filter weisen nach Zugabe von 0.5 mL NaOH und einer Zeit von 5 min Kolloidkonzentrationen von 1 bis 28 mg/L auf. Nach einer Versuchszeit von 30 min ohne weitere



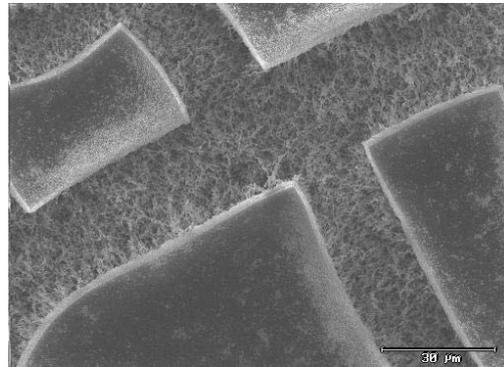
5 min, 100 nm



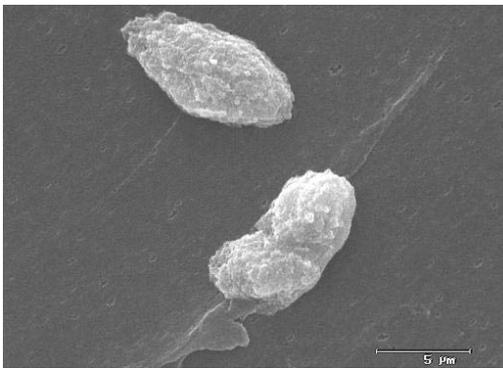
5 min, 450 nm



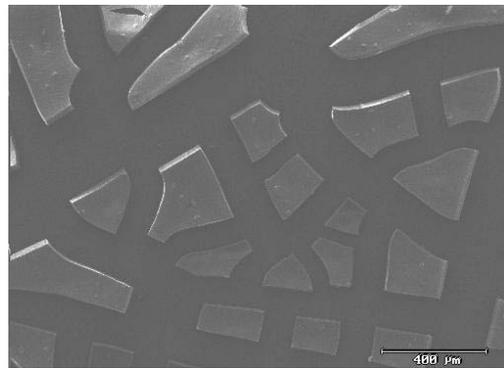
90 min, 100 nm



90 min, 450 nm



245 min, 100 nm



245 min, 450 nm

Abbildung 2.4: Kolloidbildung bei der Zugabe von techn. NaOH zu Leitungswasser mit  $\text{AlCl}_3$

Zugabe von NaOH liegen die Konzentrationen bei rund 29 mg/L. Zu den späteren Zeitpunkten (35 min und 65 min, Zugabe von 1.0 mL NaOH) nimmt die Belegung der 450-nm-Filter auf ca. 0.13 g/L, bei den 100-nm-Filtern auf 0.15 - 0.16 g/L zu. Die Filter der Zeitpunkte (70 min und 100 min, Zugabe von 1.5 mL NaOH) weisen eine Konzentrationen von rund 0.2 bis 0.25 g/L auf.

Nach fünf Minuten zeigt das EDX-Spektrum nahezu ausschließlich die Elemente Na, Mg, O und C. Die morphologische Bildauswertung zeigt mikrokristalline Calciumcarbonate ( $\text{CaCO}_3$ , Abb. 2.6). Die Größe der Einzelminerale liegt in einem sehr engen Bereich knapp unter  $4 \mu\text{m}$ . Auf den Filtern sind überwiegend idiomorphe, teilweise schwach verzwilligte Kristalle (in natura nur selten vorkommende gleichseitige Rhomboeder, trigonale Prismen) zu sehen. Einen großen Teil der Kolloide machen nicht näher bestimmbar Partikel mit einer Größe von unter  $0.2 \mu\text{m}$  aus. Nach einer Äquilibrierzeit von 30 min nimmt die Größe der Calcitkristalle (Rhomboeder, Prismen) nur untergeordnet zu. Daneben zeigt sich jetzt ein dichter Belag aus mikrokristallinen, einzeln nicht zu unterscheidenden Aluminiumhydroxiden ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) auf den Filterproben. Diese Änderung ist auch im EDX-Spektrum zu sehen. Auch bei weiterer Zugabe von NaOH bleibt die Kolloidkonzentration nahezu unverändert bei knapp 0.13 g/L. Die EDX-Spektren zeigen die gleiche Verteilung der Elemente Ca, Mg, O, C, Al, Na und Si wie bei den vorangegangenen Proben. Auch die Größe der Einzelpartikel unterscheidet sich kaum ( $4 \mu\text{m}$ ). Allerdings sind eine flächigere Belegung der Filteroberfläche und Überzüge der Calcit- und Aragonitkristalle zu beobachten. In der dichten Matrix aus Aluminiumhydroxiden zeigen sich z.T. Trockenrisse. Nach einer Äquilibrierzeit von 60 min ist eine Verschiebung zu kleineren Kolloiden hin zu beobachten. Die Gesamtkonzentration erhöht sich nur geringfügig.

#### 2.1.3.4 Bewertung der kolloidchemischen Untersuchungen

Die Versuche zur Kolloidproblematik zeigen eine initiale Bildung mikrokristalliner Calcium- und Magnesiumcarbonatkristalle bei Zugabe von NaOH in die Versuchslösungen. Dabei findet das Wachstum der zumeist idiomorph ausgebildeten, wenige  $\mu\text{m}$  großen Kristalle innerhalb der ersten Sekunden bis Minuten an Keimen in den für Calcit übersättigten Lösungen statt. Die Carbonate kristallisieren zumeist als Rhomboeder oder flache Prismen. Untergeordnet finden sich auch Hinweise auf ein Wachstum von nadelförmigen und spitzpyramidalen Aragonitkristallen. Durch die weitere Zugabe von NaOH zu den Versuchslösungen kommt es zu keinem weiteren oder nur sehr stark untergeordnetem Größenwachstum der Einzelminerale. Lediglich Verwachsungen (Verzwilligungen, Zusammenwachsen von Einzelmineralen) sind zu beobachten. Daneben ist bei weiterer Zugabe von Natronlauge zu den Versuchslösungen eine Zunahme der Einzelminerale festzustellen. Das bedeutet, es kommt zu einer weiteren Ausfällung von Ca- und Mg-Carbonaten aus der Versuchslösung.

Neben den Carbonatkristallen kommt es in den Lösungen mit Aluminium (Prozess-NaOH und technische NaOH mit  $\text{AlCl}_3$ ) zu einer Bildung von Aluminiumhydroxiden (Gibbsit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Diese kristallisieren in mikrokristallinen Aggregaten und sind auf den untersuchten Filtern als mehr oder weniger mächtige dichte Überzüge auf den Fil-

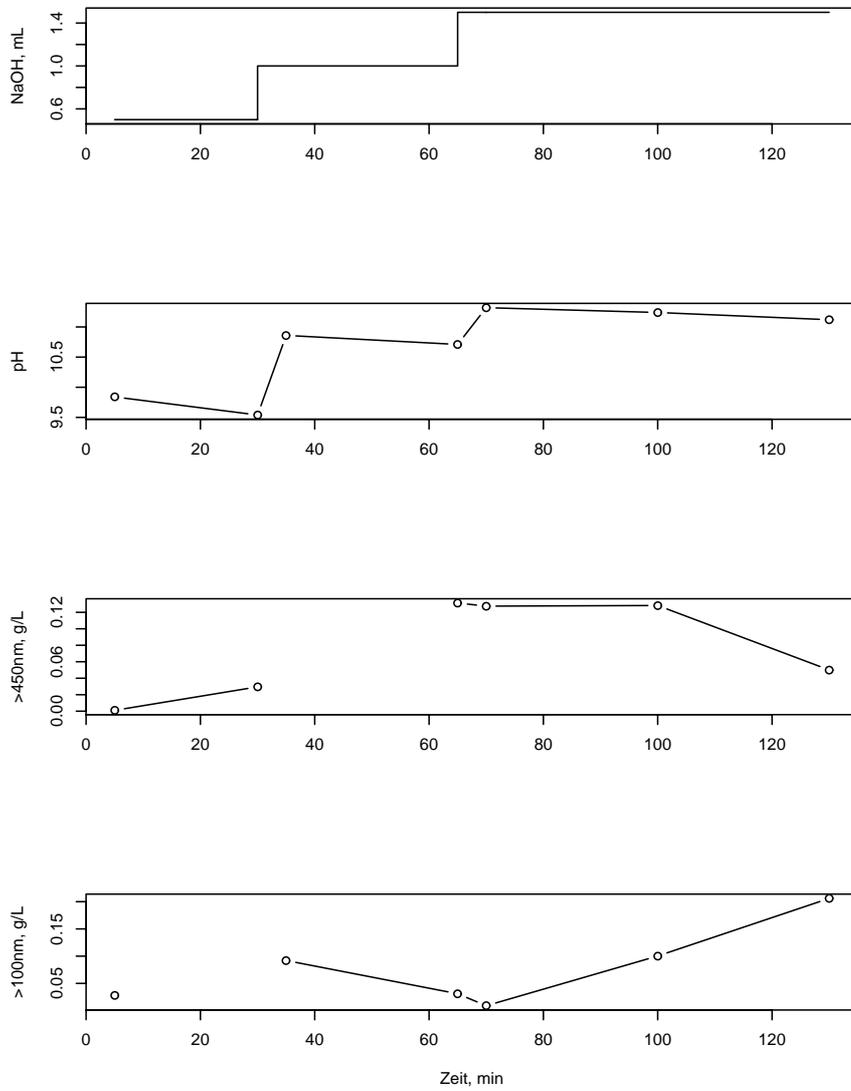
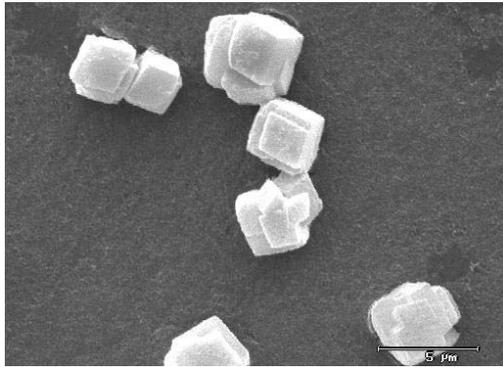
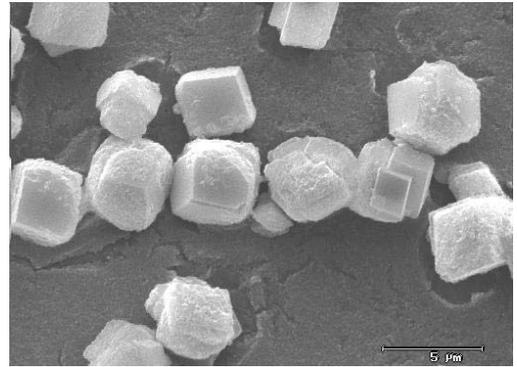


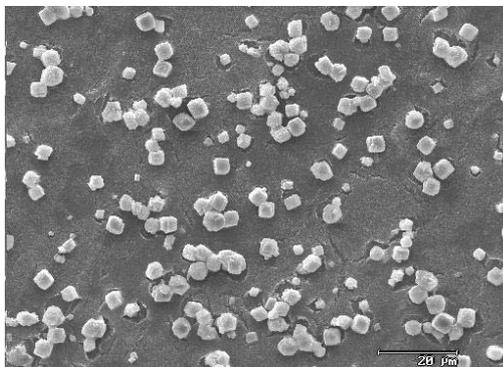
Abbildung 2.5: Entwicklung der Kolloidkonzentration in Abhängigkeit von der NaOH-Zugabe, Proz. NaOH



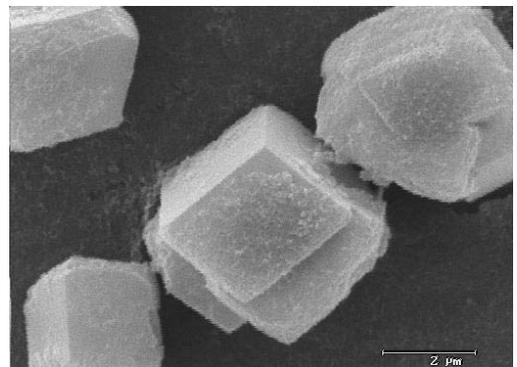
5 min, 100 nm



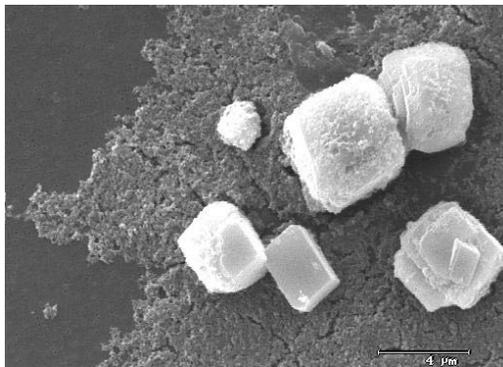
30 min, 100 nm



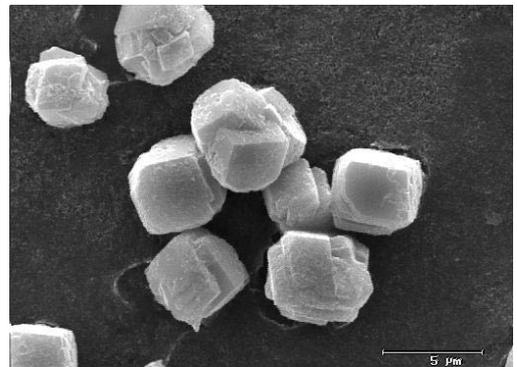
35 min, 100 nm



65 min, 100 nm



1ex 70 min, 100 nm



105 min, 100 nm

Abbildung 2.6: Kolloidbildung bei der Zugabe von Prozess-NaOH zu Leitungswasser

tern nachzuweisen. Einzelkristalle können dabei nicht unterschieden werden. Auf den getrockneten Filtern zeigen sich z.T. Trockenrisse in der Aluminiumhydroxidmatrix.

Die Gesamtfrachten auf den untersuchten Filtern bewegen sich im Labor im mg/L-Bereich. Vereinzelt (Zugabe von technischer Natronlauge und  $\text{AlCl}_3$ ) steigen die Partikelfrachten in den Bereich von mehreren g/L. Hier können allerdings keine Einzelpartikel mehr unterschieden werden. Die Versuchslösungen weisen in diesem Fall ein milchig-trübes Aussehen durch den Niederschlag von Aluminiumhydroxiden auf.

In den Spektren der rasterelektronenmikroskopischen Mikrobereichsanalyse (REM-EDX) lassen sich die Elemente Ca, Mg, Na, O, C, und untergeordnet Si nachweisen. Deutliche Schwankungen der Elementverteilung auf den untersuchten Proben fallen dabei nicht auf. Lediglich Al tritt nur bei Versuchen mit Prozess-Natronlauge bzw. technischer Natronlauge und Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  auf.

Zusammenfassend kann auf Basis dieser Ergebnisse davon ausgegangen werden, daß es infolge der Zugabe von NaOH zu einer initialen Ausfällung von kolloidalen Partikeln (Carbonate und Gibbsit) in den Versuchslösungen kommt. Die Partikelfrachten erreichen dabei bis über 200 mg/L in den Laborversuchen. Einzelpartikel erreichen durchschnittlich Größen von wenigen  $\mu\text{m}$ , Aggregate können deutlich größere Durchmesser erreichen. Eine Verlangsamung des Ausfällungsprozesses konnte nur in Versuchsreihe zwei (NaOH und  $\text{AlCl}_3$ ) beobachtet werden. Hier lagen die ausgefallenen Partikelmengen im Vergleich zu den übrigen Versuchen allerdings deutlich höher im Bereich von g/L. Die in den Laborversuchen nachgewiesenen Mineralpartikel spiegeln die aus den hydrochemischen Simulationen zu erwartenden Minerale (v.a. Calcit und Gibbsit) sehr deutlich wider.

Die ausgefallenen Partikel beeinflussen die sensiblen Grundwassernutzungen auf dem Gelände des Industriebetriebs erheblich. Vor allem sich im Bereich der Brunnenbauwerke auf Filterrohren, Pumpen oder in Leitungssystemen abscheidende Partikel führen zu einer nachhaltigen Beeinträchtigung der Grundwassernutzungen. Dabei sind die infolge der Veränderung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts (KKG) entstehenden Carbonatpartikel (v.a. Calcit, Aragonit und Dolomit), sowie die infolge des Eintrags von Aluminium in das oberste Grundwasserstockwerk entstehenden Al-Hydroxide (Gibbsit), zu unterscheiden. Kann das Ausfallen von Carbonaten durch eine geeignete Beeinflussung des KKG weitgehend unterbunden werden, läßt sich infolge des Stabilitätsfeldes von Gibbsit eine Ausfällung nicht kontrollieren.

#### **2.1.4 Kolloidpopulation im Grundwasserleiter**

Im Zuge mehrerer Ortstermine und Beprobungen auf dem Gelände des Industriebetriebes wurden Wasserproben auf ihre kolloidale Zusammensetzung hin untersucht. Dafür wurden aus drei Meßstellen (HWS 23, HWS 26, HWS 41) Grundwasserproben entnommen, zu unterschiedlichen Zeiten (0 min, 5 min, 15 min) beprobt, filtriert und mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) auf ihre physiko-chemische Zusammensetzung hin untersucht.

Die Anfangsproben wurden ohne weiteres Klarpumpen abgefüllt und der weiteren Untersuchung zugeführt. Somit wurden die ersten Proben aus den Meßstellen aus den jeweiligen natürlichen hydrochemischen und hydraulischen Gleichgewicht entnommen

und stellen daher ungestörte Wasserproben dar. Die zu den Zeitpunkten (5 min, 15 min) entnommenen Proben stellen hingegen keine ungestörten Wasserproben dar. Die Entnahme der Proben erfolgte in allen Meßstellen ca. 1.5 m über Endteufe der jeweiligen Meßstelle. Die Pumprate betrug konstant rund 1.5 L/min.

Tabelle 2.4: Partikelkonzentrationen in den Meßstellen HWS 23 und HWS 26

Meßstelle, Zeitpunkt	Konzentration, g/L
HWS 23 0 min	0.025
HWS 23 5 min	0.059
HWS 23 15 min	0.046
HWS 26 0 min	0.0002
HWS 26 5 min	0.0008
HWS 26 15 min	0.0006

Die Geländeprobe wurden vor Ort mit einer Druckfiltrationseinheit (Sartorius, Göttingen, medienführende Teile aus Glas und PTFE) und 10 nm Polycarbonatfiltern (In-filtec, Speyer) ultrafiltriert und in Kunststoffpetrischalen (PS, Rotilabo, Karlsruhe) gelagert. Alle Polycarbonatfilter wurden vor der Filtration einzeln mit ultrareinem Wasser (Milli-Q plus 185, Schwalbach) gewaschen, gespült, in Kunststoffpetrischalen getrocknet, gewogen und gelagert.

Bei augenscheinlich stark getrübbten Proben (aus HWS 23) wurden jeweils 10 mL der Probe mit einer Glaspipette entnommen und in der abgedeckten Ultrafiltrationseinheit filtriert. Die feuchten Filter wurden danach in Petrischalen einzeln verpackt, getrocknet und über Nacht gelagert. Vor der Analyse wurden die einzelnen Filter erneut mit einer Präzisionswaage (Mettler Toledo) gewogen und somit die Beladung und die Masse der abgeschiedenen Kolloide bestimmt. Aus den so gewonnenen Daten ergibt sich eine Kolloidkonzentration von 0.025 bis 0.059 g/L für die Meßstellen HWS 23, HWS 42 und HWS 43 ((Tab. 2.4). Die Partikelkonzentrationen im abstromig gelegenen Sanierungsbrunnen HWS 26 liegen aufgrund der kontinuierlichen Nutzung (Wasserentnahme zur hydraulischen Sicherung) mit 0.002 bis 0.0002 g/L deutlich darunter.

Vor der Charakterisierung wurden die getrockneten Filterproben mit Silber bzw. Gold bedampft und am Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersivem Detektor morphologisch und chemisch untersucht.

#### 2.1.4.1 Meßstelle HWS 23

Der erste Filter (Anfangsprobe, 0 min) der Meßstelle HWS 23 zeigt im Spektrum der rasterelektronischen Röntgenmikrobereichsanalyse (REM-EDX) nahezu ausschließlich die Elemente Na, O und C. Weiter wurden Si, Cl und Cu detektiert. Diese Ergebnisse sowie die Bilder der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen deuten auf die Bildung von NaOH-Dendriten, bzw. die Bildung von Soda-Dendriten ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) unter Einfluß von  $\text{CO}_2$  hin (Abb. 2.7). Die aufgrund der hohen Al-Gehalte zu erwartenden Gibbsit-Mineralen ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) können auf dem Filter nicht nachgewiesen werden. Hingegen kann

durch die Ergebnisse der rasterelektronischen Röntgenmikrobereichsanalyse davon ausgegangen werden, daß sich die Kupfercarbonate Malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ ) oder Azurit ( $\text{Cu}_3[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]_2$ ) auf dem Filter abgeschieden haben. Einzelminerale erreichen dabei Größen von nur wenigen  $\mu\text{m}$ . Die Einzelstränge der NaOH- bzw. Soda-Dendriten erreichen Längen von bis zu 100  $\mu\text{m}$ . Die Durchmesser der Hauptstränge liegen bei 3-5  $\mu\text{m}$ , sind an den Enden allerdings splissartig ausgefranst. Dabei erreichen die Einzelfasern Durchmesser von rund 0.5-0.7  $\mu\text{m}$  und Längen von 1 bis 2.5  $\mu\text{m}$ .

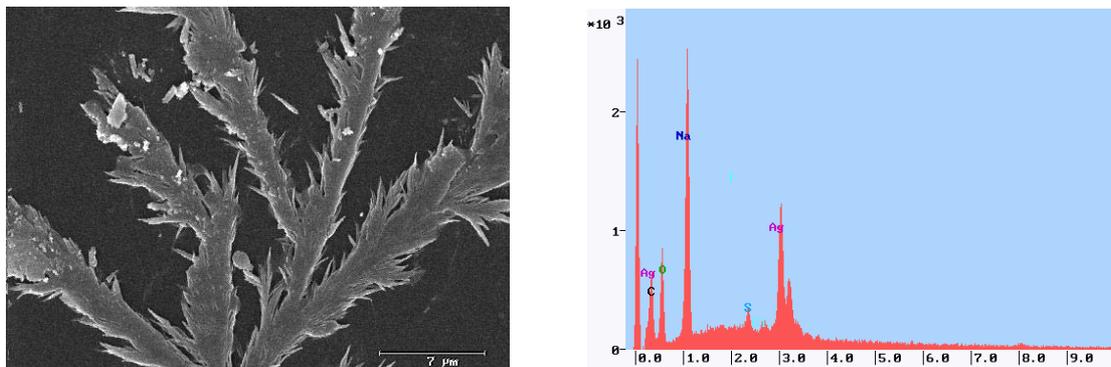


Abbildung 2.7: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 0 min)

Nach einer Pumpzeit von 5 min ist das Erscheinungsbild der auf den Filtern abgeschiedenen Minerale (Tracht, Habitus und Größe) gegenüber dem Filter der Anfangsprobe (0 min) stark verändert. Neben stengeligen und strahligen Kristallen treten z. T. einige ausgeprägt prismatische Formen auf (Abb. 2.8). Diese stellen u.a. sehr wahrscheinlich monokline Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) dar, der aufgrund der in der ausgetretenen Prozessnatronlauge enthaltenen hohen Al-Gehalte im Grundwasserleiter neu gebildet wird. Dendritische Strukturen wie in Probe HWS 23, 0 min, treten nahezu vollständig zurück. Das REM-EDX-Spektrum dieser Proben zeigt neben den zuvor beschriebenen Elementen Na, Ca und C eine Verschiebung zugunsten der Elemente Mg, Al und Cl. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Anfangsproben aus HWS 23 läßt sich hier kein S mehr nachweisen. Untergeordnet treten Mg, Cu und Fe auf. Damit lassen sich neben Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) die Fe-Carbonate Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) nachweisen. Radialstrahlige bis büschelige Aggregate aus spitzpyramidalen Nadeln weisen auf das Vorhandensein der Calciumcarbonate Calcit und Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) hin. Malachit/Azurit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ ,  $\text{Cu}_3[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]_2$ ) können ebenfalls nachgewiesen werden. Vor allem die Carbonate treten hier häufig als trigonale Prismen oder Basispinakoide (tafeliger Habitus) auf. Stengelige und strahlige Kristalle erreichen Längen von 1 bis zwei  $\mu\text{m}$  sowie Durchmesser von 0.1 bis 0.4  $\mu\text{m}$ . Der Übergang zu tafeligen Kristallformen ist dabei z.T. fließend. Prismatische Mineralbildungen weisen in einer sehr enggestuften Größenverteilung durchschnittlich Längen von 5 bis 7  $\mu\text{m}$  und Breiten von rund 1.5 bis 2  $\mu\text{m}$  auf. Tafelige Kristalle zeigen Durchmesser von wenigen bis zu 10  $\mu\text{m}$ . Einen Hauptteil des Feinanteils auf den Filterproben machen netzartige, löchrige und rosenartige, näher nicht bestimmbar Partikel mit einer Größe von 0.2 bis

1  $\mu\text{m}$  aus.

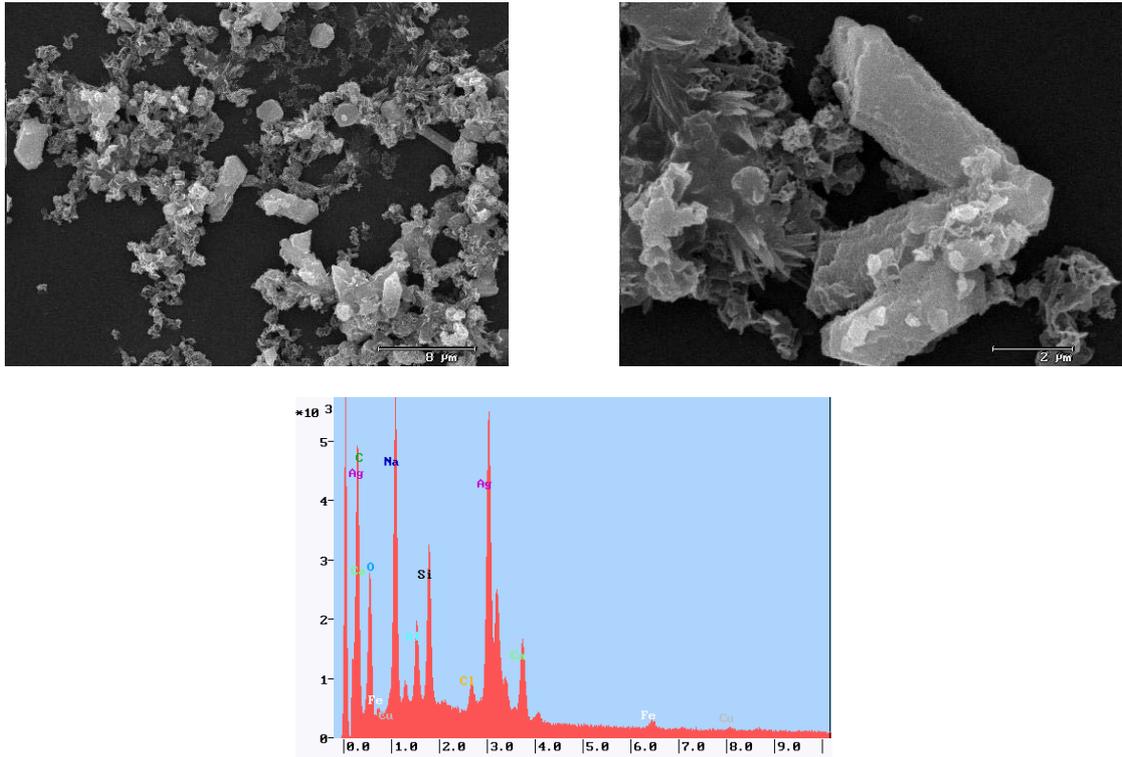


Abbildung 2.8: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 5 min)

Im Gegensatz zu den starken Änderungen zwischen den Proben zu 0 min und 5 min in HWS 23, ändert sich das Erscheinungsbild des Partikelspektrum zum Zeitpunkt 15 min nur noch sehr geringfügig. Nun scheinen allerdings strahlige und prismatische Minerale zu dominieren. Neben den Hauptelementen Ca, Na, C und O treten Si, Mg, Al, Cl und Fe in Erscheinung. Die Einzelpartikel erreichen Größen zwischen 0.2 und 7  $\mu\text{m}$ , wobei strahlig/stengelige Mineralbildungen durchschnittlich Längen von 3-5  $\mu\text{m}$  und Durchmesser von 0.1 bis 0.2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Repräsentative Längen- zu Breitenverhältnisse der prismatischen Minerale liegen bei 1 : 0.4. Auch hier liegt monokliner Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) vor. Größere Tafeln erreichen Durchmesser von bis knapp 7  $\mu\text{m}$  (Abb. 2.9). Analog zur Filterprobe zum Zeitpunkt 5 min sind größere Bereiche des Filters mit netzartigen, löchrigen und rosenartigen, näher nicht bestimmbar Partikeln mit Größen von 0.2 bis 1  $\mu\text{m}$  belegt.

Insgesamt ist in der Meßstelle HWS 23 ein erheblicher Unterschied der Partikelzusammensetzung in der „ungestörten“ Anfangsprobe und den Wasserproben zu späteren Förderzeitpunkten festzustellen. Dies manifestiert sich sehr deutlich in der primären Bildung von Natronlauge- und Soda-Dendriten aus der im chemischen Gleichgewicht stehenden „Nullprobe“ und einer späteren sekundären Bildung von Calcium-, Magnesium- sowie Eisencarbonaten und Gibbsit. Dies wird durch eine Störung des hydraulischen und

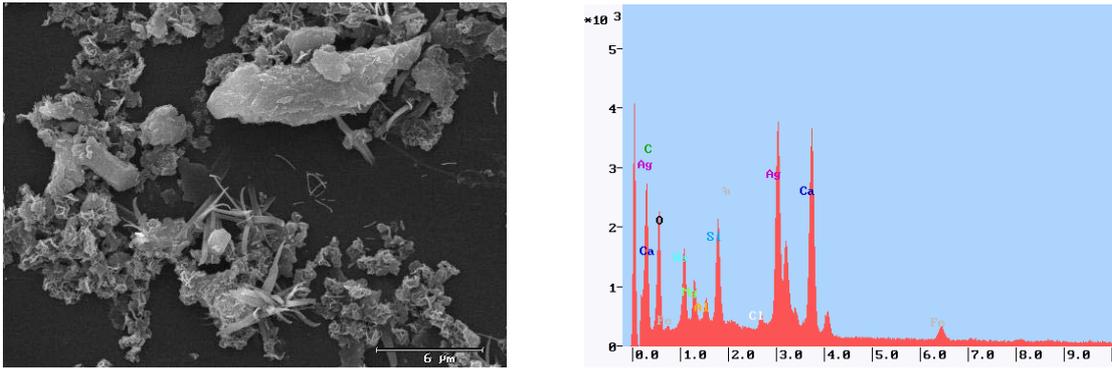


Abbildung 2.9: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 23, 15 min)

hydrochemischen Gleichgewichts, infolge der Durchmischung unterschiedlicher hydrochemischer Bereiche des kontaminierten Grundwasserleiters, als Folge der Pumpbewegung hervorgerufen. Diese Beobachtungen lassen sich in den Kontext der auftretenden Versinterungen an periodisch oder permanent betriebenen Grundwassernutzungen (Brunnenbauwerke, Pumpen, Leitungen) stellen.

#### 2.1.4.2 Meßstelle HWS 26

Im Unterschied zu HWS 23 weisen die Filterproben aus HWS 26 unabhängig vom Entnahmezeitpunkt, weder im Spektrum der rasterelektronischen Röntgenmikrobereichsanalyse, noch im optischen mikroskopischen Erscheinungsbild der Partikel, signifikante Unterschiede auf. Dies ist auf die zum Zeitpunkt der Probenahme kontinuierliche Nutzung von HWS 26 als Sanierungsbrunnen zurückzuführen. Das Partikelspektrum der Filter spiegelt das an die hydraulischen und hydrochemischen Bedingungen angepasste Gleichgewicht wider.

Ca, Na, C, und O sowie die Elemente Si, Cl und Mg treten in allen untersuchten Proben und Teilausschnitten in äußerst gering variierenden Verteilungen auf. Diese Ergebnisse, als auch die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, deuten auf die Bildung von idiomorphen, gleichkörnigen Calcium- und Magnesiumcarbonatkristallen hin ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Morphologisch dominieren flach rhomboedrische, kombiniert mit kurzprismatischen Kristallen (v.a. bei Calcit) auf den untersuchten Filtern. Dabei weisen die Kristalle eine sehr enggestufte Körnung im Bereich von 2 bis knapp über  $5 \mu\text{m}$  auf. Die Längen- zu Breitenverhältnisse bewegen sich bei nahezu allen Carbonatkristallen aus HWS 26 um 1:0.75 zugunsten einer leichten Betonung der a-Achse im trigonalen Kristallsystem (Abb. 2.10). Des weiteren können auch tafelige monokline Gibbsitminerale nachgewiesen werden. Ähnlich zu den Filterproben aus HWS 23 weisen die Filter Mikropartikel auf (Korngröße um  $0.2\text{-}0.5 \mu\text{m}$ ). Die Anzahl tritt im Vergleich zu den idiomorphen Kristallen allerdings deutlich zurück.

Die Ergebnisse der kolloidchemischen Untersuchungen spiegeln die Störung der hydrochemischen Verhältnisse im Bereich der Natronlaugekontamination wider. Durch die

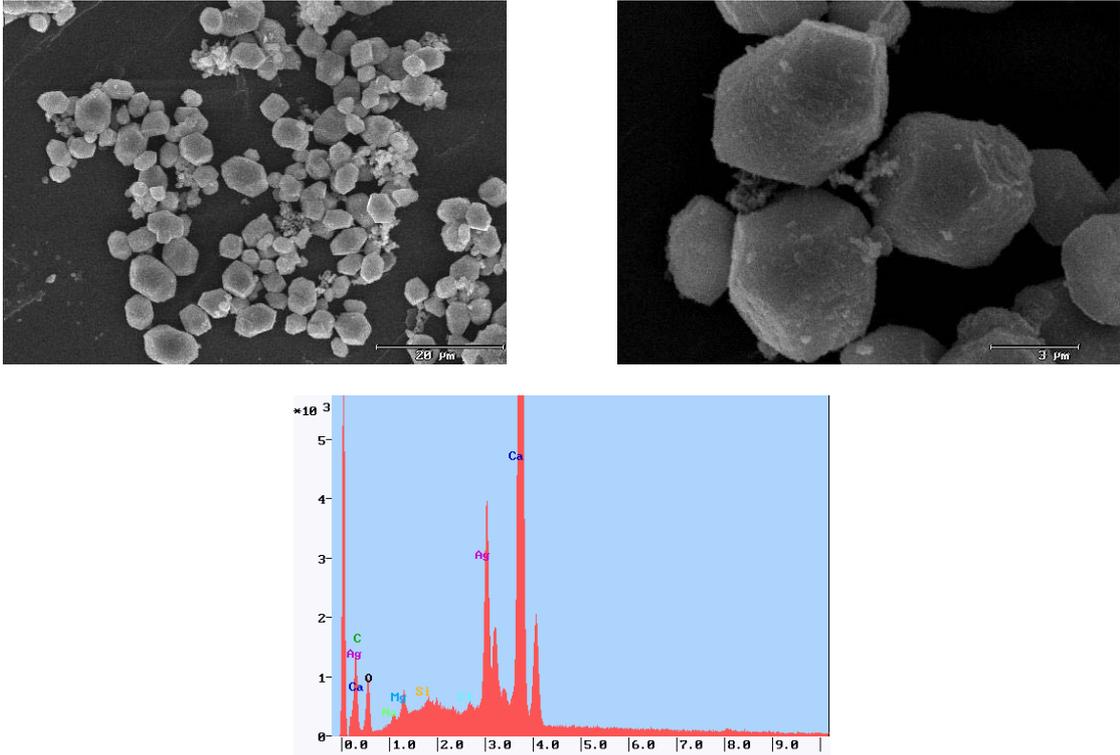


Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 26, 5 min)

Erhöhung des pH-Wertes im Grundwasser werden im Einflußbereich der Kontamination die Sättigungsindizes vor allem der Carbonate überschritten. Infolgedessen kommt es zu einer initialen Mineralneubildung, die auf den Filterproben festgestellt werden kann. Diese neugebildeten Kolloide wirken im weiteren Abstrom und an Grundwassernutzungen (Brunnen, Pumpen) als Kristallisationskeime, die eine fortschreitende Versinterung bewirken.

#### 2.1.4.3 Meßstelle HWS 41

Ähnlich wie in HWS 26 weisen die Filterproben aus HWS 41 unabhängig vom Entnahmezeitpunkt keine signifikanten Unterschiede in der Partikelzusammensetzung auf. Dies gilt sowohl für die Spektren der rasterelektronischen Röntgenmikrobereichsanalyse als auch die erhaltenen Bilder der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Dies ist auf die kontinuierliche Nutzung von HWS 41 als Abwehrbrunnen zurückzuführen (Aufrechterhaltung eines Absenktrichters zur Minimierung des Stoffaustrag aus dem Schadenszentrum). Das Partikelspektrum der Filter spiegelt das an die hydraulischen und hydrochemischen Bedingungen angepaßte Gleichgewicht wider.

Ca, Na, C, und O sowie die Elemente Si, Cl, Mg und Al treten in allen untersuchten Proben und Teilausschnitten in äußerst gering variierenden Verteilungen auf. Diese Ergebnisse als auch die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen deuten auf die Bildung von idiomorphen, relativ gleichkörnigen Calcium- und Magnesiumcarbonatkristallen hin ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Morphologisch dominieren flach rhomboedrische, teilweise mit kurzen Prismen kombinierte Kristalle (v.a. bei Calcit) auf den untersuchten Filtern. Dabei fallen für die Kristalle zwei sehr deutliche Körnungen auf. Zum einen liegt eine der sehr enggestuften Körnungen im Bereich von  $0.8-1 \mu\text{m}$ . Ein zweiter, sehr enggestufter Bereich weist Korngrößen von  $2.5-3 \mu\text{m}$  auf. Die Längen- zu Breitenverhältnisse bewegen sich bei nahezu allen Carbonatkristallen aus HWS 41 um 1:1. Nur untergeordnet ist eine leichte Betonung der a-Achse des trigonalen Kristallsystems (Abb. 2.11) an prismatischen Kristallen zu erkennen. Auch treten Gibbsitkristalle auf den Filtern auf. Mikropartikel wie auf den Filtern aus HWS 23 und HWS 26 werden nicht beobachtet. Weiter finden sich auf den Filterproben Bereiche mit grobspätigen tafeligen und spitzwinklig skalenoeidrischen Kristallen. Die Korngrößen dieser Carbonatminerale liegen in einem weiten Bereich über  $30-70 \mu\text{m}$ . Teilweise sind die treppenartig gestuften Kristalltafeln mit den zuvor beschriebenen idiomorphen Rhomboedern belegt.

Auch hier spiegeln die Untersuchungen die Störung der hydrochemischen Verhältnisse im Bereich der Natronlaugekontamination wider. Sie belegen die durch initiale Mineralneubildung im Grundwasserstrom fortschreitende Versinterung der Grundwassernutzungen. Über den genauen Zeitpunkt und Ort der Kolloidneubildungen kann mit den durchgeführten Untersuchungsmethoden keine Aussage getroffen werden. Allerdings wurden diese im Rahmen einer Laborversuchsreihe untersucht und bewertet (vgl. Kap. 2.1.3). Neben der Bildung von Kolloiden im Grundwasserleiter ist auch eine Bildung von Kolloiden auf den verwendeten Filtern möglich. In jedem Fall zeigen die Untersuchungen die Labilität des hydrochemischen Gleichgewichts infolge der NaOH-Kontamination, die zu einer massiven Änderung von Sättigungsindizes und damit einhergehend einer initialen

Mineralneubildung in Form von Hydrokolloiden im Grundwasserleiter führt.

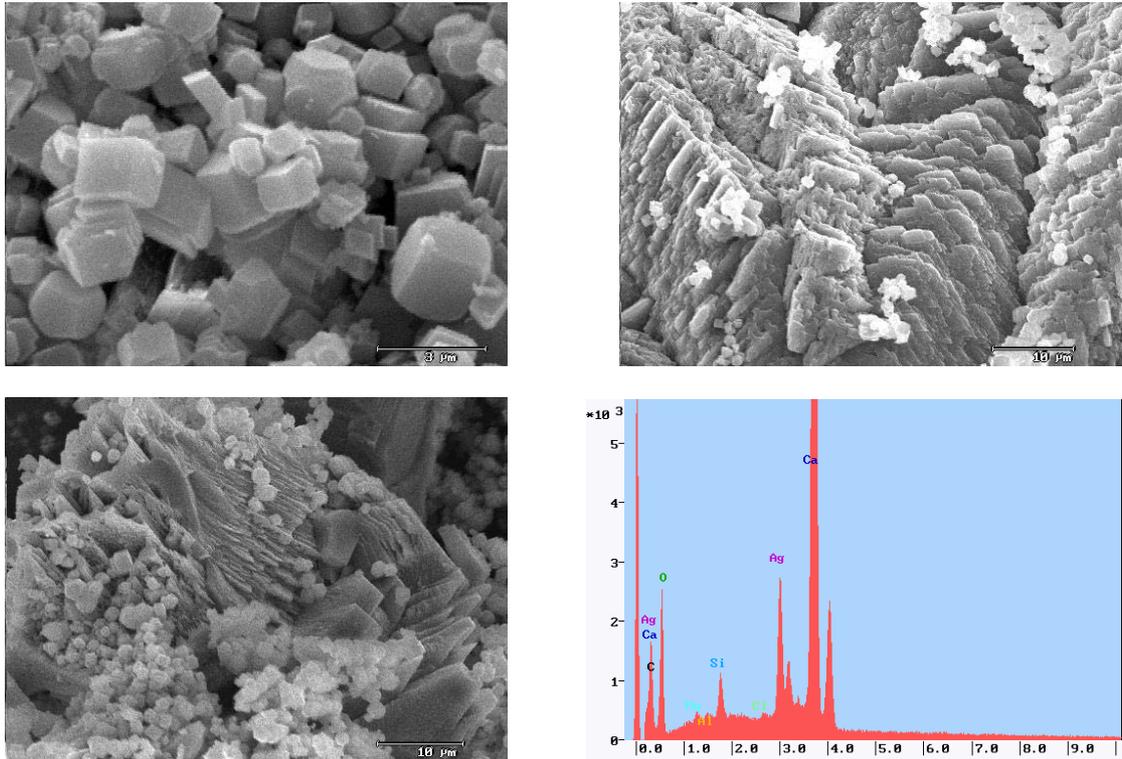


Abbildung 2.11: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum (HWS 41, 5 min)

#### 2.1.4.4 Bewertung der kolloidchemischen Untersuchungen

Wie sich durch die kolloidchemischen Untersuchungen mit REM-EDX zeigt, sind die hydrochemischen Verhältnisse in den untersuchten Meßstellen (HWS 23, HWS 26 und HWS 41) infolge der ausgetretenen Natronlauge massiv gestört. Durch die Verschiebung des pH-Wertes und der einhergehenden Veränderung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts kommt es in den Meßstellen zu einer signifikanten Neubildung von Hydrokolloiden im Grundwasser. Diese Mineralneubildungen beinhalten zum einen die Carbonate Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), zum andern kommt es zu einer Ausfällung von Aluminiumhydroxid (Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )). Untergeordnet kommt es zu weiteren Mineralneubildungen. Auf den Filtern (Porengröße = 10 nm) scheiden sich auch Cu-Carbonate wie Malachit / Azurit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$ ), ( $\text{Cu}_3[\text{OH}|\text{CO}_3]_2$ ) und die Fe-Carbonate Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) ab. Nur in der „Nullprobe“ der Meßstelle HWS 23 konnte die Bildung von NaOH- bzw. Soda-Dendriten ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) auf den untersuchten Filtern festgestellt werden. Dies ist auf die fehlende Durchmischung und das damit einhergehende relative hydrochemische Gleichgewicht durch fehlende Grundwassernutzung in dieser Meßstelle zurückzuführen. Schon nach

kurzer Pumpdauer (5 min) kommt es zu einer initialen Neubildung von mineralischen Hydrokolloiden. Die Korngrößen der mineralischen Neubildungen liegen im Bereich von wenigen  $\mu\text{m}$ . Teilweise sind die Kristalle idiomorph ausgebildet (v.a. Carbonate). Andere kolloidale Partikel weisen eine hypidiomorphe oder gar xenomorphe Gestalt auf. Mikropartikel (Korngröße  $< 0.5 \mu\text{m}$ ) sowie rosenartige Aggregate und pisolithische Massen machen einen geringen Teil der abgeschiedenen Partikel auf den Filterproben aus. Diese Kolloide aus den Feldversuchen stellen eine nicht zu unterschätzende Gefahr für die weiteren Grundwassernutzungen auf dem Industriegelände dar. Die Mineralneubildungen bewirken als Kristallisationskeime eine massive Versinterung der Brunnenbauwerke, Pumpen und Leitungen.

Das mineralogische Spektrum der untersuchten Kolloide spiegelt die im Labor gefundenen Partikel sehr genau wider. Ebenso decken sich die Ergebnisse mit den aus den hydrochemischen Simulationen zu erwartenden Mineralpartikeln. Vor allem die Fällung von Carbonaten (Calcit, Aragonit) und Aluminiumhydroxiden spiegelt die Ergebnisse der Simulationen sehr gut wider. Auch Korngrößen und Habitus der Einzelpartikel sind mit den im Labor untersuchten Proben vergleichbar.

### 2.1.5 Massenbilanzierung

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, kommt es infolge der Vermischung von NaOH-belastetem und frischem Grundwasser zu einer stetigen Nachlieferung anorganischen Kohlenstoffs. Dieser fällt bei Überschreitung von pH 8.2 in Form schwerlöslichen Carbonats in den Proben aus. Sowohl die initiale Bildung von Calcium-, sowie Magnesiumcarbonaten, als auch die Bildung des Aluminiumhydroxids Gibbsit kann im Labor, Technikum und Feld zweifelsfrei nachgewiesen werden. Aus den Laborversuchen ergeben sich bei den neugebildeten Kolloiden Konzentrationen von mehr als 250 mg/L bei Verwendung technischer Natronlauge ( $\text{pH}_{\text{Wasser}} 11.5$ , Kolloiddurchmesser  $> 100 \text{ nm}$ ). Bei der Zugabe von technischer NaOH und  $\text{AlCl}_3$  zu Leitungswasser treten Kolloidkonzentrationen von mehr als 3750 mg/L im Laborversuch auf ( $\text{pH}_{\text{Wasser}} 9.6$ , Kolloiddurchmesser  $> 450 \text{ nm}$ ). In einer weiteren Versuchsreihe (Zugabe von Prozess-NaOH zu Leitungswasser) werden im Laborversuch maximale Kolloidkonzentrationen von knapp über 200 mg/L gemessen ( $\text{pH}_{\text{Wasser}} 11.2$ , Kolloiddurchmesser  $> 100 \text{ nm}$ ).

Die sehr hohen Kolloidkonzentrationen von mehr als 3.7 g/L bei der Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  und technischer NaOH zu Leitungswasser, rühren von der zeitgleichen Bildung von Gibbsit- ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) wie auch von Carbonatkolloiden her. Bei einer (aus dem hydraulischen Modell des Schadensgebietes entnommenen) Grundwasserfließgeschwindigkeit  $v_a$  von rund 2 m am Tag sowie einer effektiven Porosität von rund 20%, ergibt sich eine Partikelfracht auf dem Schadensareal von bis zu 80–100 g/d·m<sup>2</sup>. Nimmt man die Ergebnisse der Versuchsreihe mit Aluminiumchlorid zur Grundlage der Berechnung, ergeben sich bei den gleichen Rahmenbedingungen Partikelfrachten von bis zu 1500 g/d·m<sup>2</sup>. Diese Berechnungen setzen allerdings eine stetige Nachlieferung anorganischen Kohlenstoffs durch unbelastetes Grundwasser, eine hohe Durchmischung mit der NaOH-Kontamination sowie eine Ausfällungskinetik wie im Laborversuch voraus.

Aus Geländebeprobungen auf dem Schadensareal sind Kolloidkonzentrationen in den

zur hydraulischen Sicherung genutzten Meßstellen HWS 23, HWS 26 und HWS 42 von lediglich bis zu 0.06 g/L bekannt. Höhere Konzentrationen konnten nur in nicht genutzten Meßstellen (z.B. HWS 40, HWS 41) mit bis zu 0.25 g/L festgestellt werden. Die sich daraus ergebenden maximalen Partikelfrachten von rund 100 g/d·m<sup>2</sup> durchströmte Fläche, decken sich recht gut mit den im Labor gemachten Befunden.

Zieht man die Konzentrationen aus den genutzten Grundwassermeßstellen zur Berechnung der Partikelfrachten heran, ergeben sich Werte von rund 200–240 g/h oder 4.8–5.7 kg/d. Basis dieser Berechnung stellt die Entnahme von rund 4 m<sup>3</sup>/h in den einzelnen Brunnen dar. Die im Gelände gemachten Befunde einer massiven, schnellen Inkrustation der Brunnenbauwerke oder Pumpen läßt dies plausibel erscheinen.

Infolge der relativ hohen Partikelkonzentrationen scheint eine stetige Abnahme der hydraulischen Durchlässigkeiten auf dem Schadensareal infolge der Filtration von Partikeln in Mikroporen sehr wahrscheinlich. Eine fortschreitende hydraulische Abkapselung des NaOH-Schadens infolge dieser Durchlässigkeitsabnahme ist denkbar.

## 2.2 Laborversuche

### 2.2.1 Nachweis der Dichteströmung der NaOH im Becherglas

Vor Beginn der Versuche mit dem miniaturisiertem Laboraquifer wurden Vorversuche in einem Becherglas durchgeführt. Dafür wurde zum einen in ein mit Leitungswasser gefülltes und mit Phenolphthalein rosa versehenes Becherglas NaOH (Prozesslauge des Industriebetriebs) langsam über eine Bürette zudosiert. Die Dosierung erfolgte frei, das bedeutet die NaOH wurde auf die Wasseroberfläche getropft (Volumenstrom 0.1 mL/min). Bereits nach wenigen Stunden konnte durch eine Färbung des Wassers am Boden des Becherglases Natronlauge nachgewiesen werden. Durch die weitere Zugabe von NaOH bildete sich im weiteren Verlauf des Versuches eine scharfe Grenze zwischen gefärbtem (NaOH-kontaminiertem) Wasser und ungefärbtem (NaOH-freiem) Wasser in der Versuchseinrichtung aus.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Becherglas mit Quarzsand (Korngröße 1–2 mm) gefüllt, bis zur Hälfte mit Phenolphthalein rosa gefärbtem Wasser aufgefüllt und über eine Meßbürette Natronlauge (Prozesslauge) zudosiert. Der Volumenstrom betrug 0.1 mL/min. Die Zugabe der NaOH erfolgte frei, das bedeutet, die NaOH wurde auf die Sedimentoberfläche aufgetropft und konnte sich seinen Weg durch den Quarzsand frei suchen. Bereits nach wenigen Stunden konnte durch eine Färbung des Wassers am Boden des Becherglases das Durchsickern der Natronlauge zum Boden der Versuchseinrichtung nachgewiesen werden. Infolge der kontinuierlichen Zugabe von NaOH bildete sich im weiteren Verlauf des Versuches eine scharfe Grenze zwischen gefärbtem (NaOH-kontaminiertem) und ungefärbtem (NaOH-freiem) Wasser in dem Becherglas aus.

In einer dritten Versuchsreihe wurde das Becherglas mit Originalsediment vom Schadensareal gefüllt. Das Größtkorn (>63 µm) wurde abgesiebt. Danach wurde das Becherglas mittels eines dafür vorgesehenen Glasröhrchens (ID = 2 mm) von unten her bis zur Hälfte mit Phenolphthalein rosa versehenes Leitungswasser aufgesättigt. Nach einer Standzeit von 24 h wurde auf das ungesättigte Aquifermaterial im oberen Teil

des Becherglases NaOH mittels einer Bürette kontinuierlich aufgetropft (Volumenstrom 0.1 mL/min). Wenige Stunden nach der ersten Zugabe der Prozesslauge konnte eine Färbung des Wassers am Boden des Becherglases festgestellt werden. Die Grenzschicht zum darüberliegenden unbeeinflussten „Grundwasser“ war scharf ausgebildet und blieb auch über die weitere Versuchszeit von mehr als 48 h stabil.

Die Vorversuche mit NaOH im Becherglas zeigen eine durch die im Vergleich zum „natürlichen Grundwasser“ höhere Dichte verursachte Ausbreitung der Prozesslauge zur Basis der Versuchseinrichtung. Nur geringe Teile der Lauge vermischen sich dabei beim Absinken durch den Aquifer mit dem unbeeinflussten Grundwasser. Die Vermischung der NaOH ist damit weitgehend diffusionslimitiert. Diese Ergebnisse decken sich mit den auf dem Gelände des aluminiumverarbeitenden Betreibs gemachten Befunden.

## 2.2.2 Visualisierung im Labor-Aquifer

### 2.2.2.1 Versuchsaufbau

Zur Visualisierung und Quantifizierung der Ausbreitung der Natronlauge in der ungesättigten und gesättigten Zone wurden Versuche in einem miniaturisierten Laboraquifer durchgeführt. Dazu wurde in einen Glasbehälter mit den Maßen  $50 \times 30 \times 20 \text{ cm}^3$  (L×B×H) Originalsediment vom Schadensareal eingebaut. Das Größtkorn ( $>63 \text{ mm}$ ) des verwendeten Materials aus HWS 41 wurde abgesiebt und nicht für den Versuchsaufbau verwendet. Zwei halbierte PVC-Filterrohre (ID = 12.5 cm, Schlitzweite = 1 mm) wurden an der Glaswandung über die gesamte Mächtigkeit des künstlichen Laboraquifers angebracht und mit einer 2 cm mächtigen Filterkieshinterfüllung (Quarzsand, Korndurchmesser = 2 mm) versehen. Zwei voll verfilterte „Eingabebrunnen“ (PVC, ID = 3.5 cm) wurden ebenfalls mit einer 1.5 cm mächtigen Schicht aus Quarz-Filter sand umgeben und über die gesamte Mächtigkeit des Aquifers eingebaut (Abb. 2.12).

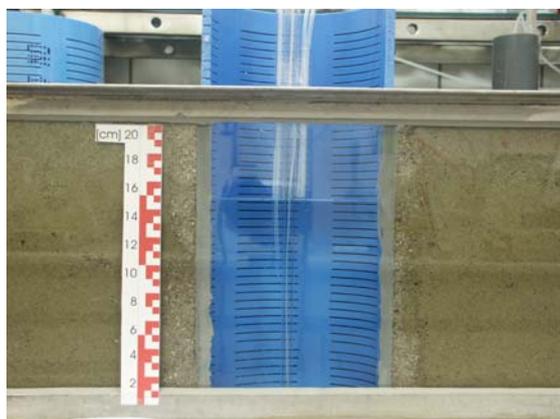


Abbildung 2.12: Ausgangszustand des Laboraquifers

Zur Visualisierung wurde die Prozeß-NaOH mit Phenolphthalein rosa eingefärbt. Der Farbindikator Phenolphthalein wird u.a. bei der Bestimmung von  $\text{CO}_2$  durch Titration

on eingesetzt. Bei pH-Werten unter 8.3 tritt ein Farbumschlag nach farblos auf. Der Gleichgewichts-pH-Wert des Grundwassers liegt bei 7.8. Somit ist anhand der Färbung eindeutig zu erkennen, ob es sich um NaOH-kontaminiertes Wasser oder um unbeeinflusstes Grundwasser handelt.

Zuführung und Entnahme des Wassers bzw. der NaOH erfolgten über pulsationsarme Peristaltikpumpen (Ismatec MCP). Durch drei Entnahmeschläuche in einer der Entnahmemessstellen (1 cm, 10 cm & 15 cm über Wannensboden) kann Wasser gefördert und z. B. auf die Entwicklung der pH-Werte überwacht werden. Der oberste Entnahmeschlauch (15 cm ü. Basis) kann zur Sicherung des Wasserstandes eingesetzt werden.

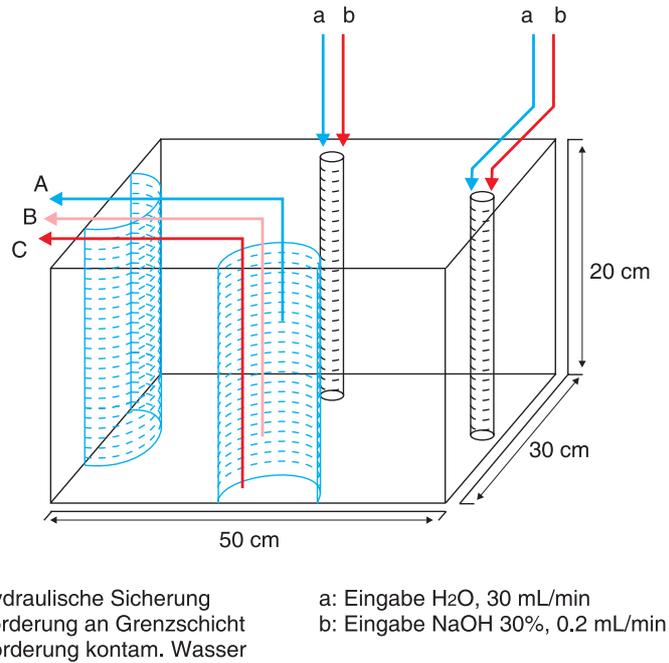


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Versuchsaquiferaufbaus

### 2.2.2.2 Nachweis der Dichteströmung der NaOH im Laboraquifer

Zu Versuchsbeginn wurde Leitungswasser in die Eingabebrunnen eingeleitet (30 mL/min) und über die Filterrohre bis zur Konstanz des Wasserspiegels bei 15 cm über Basis gefördert. Danach wurde in die beiden Eingabebrunnen gefärbte Natronlauge zudosiert (0,2 mL/min). Die Injektion erfolgte wiederum mittels einer Schlauchpumpe (Ismatec MCP).

Wenige Stunden nach Einleitung der ersten NaOH in den Versuchsaufbau zeigte sich an der Basis der Versuchseinrichtung eine erste rosa Färbung des Wassers in den Entnahmebrunnen. Die Grenzschicht zum darüberliegenden ungefärbten Wasser war sehr scharf ausgebildet. Im weiteren Verlauf des Versuches (weitere Zugabe von NaOH in den künstlichen Grundwasserstrom) stieg diese Grenzschicht im Entnahmebrunnen wei-

ter an. Gleichwohl blieb die Ausbildung der Grenzfläche gefärbtes NaOH-beeinflußtes Wasser/ungefärbtes unbeeinflußtes Wasser sehr scharf ausgebildet und zeigte keine weitere Vermischung mit dem darüberliegenden Grundwasser. Diese Beobachtung deckt sich mit den Geländebefunden, die ebenfalls eine scharf ausgeprägte Grenzschicht zwischen dem NaOH-kontaminiertem Grundwasser und nicht kontaminiertem Wasser ausweisen (Abb. A.2 bis A.3 auf Seiten 200–201).

Die pH-Werte des unbeeinflußten Grundwassers lagen über die gesamte Versuchsdauer unter pH 8, wohingegen die pH-Werte des von der NaOH-beeinflußten Wassers auf über pH 11 anstiegen.

Die Beobachtungen aus diesem Versuch zeigen, daß die Natronlauge aufgrund der höheren Dichte durch die gesättigte Zone des Aquifers sinkt und sich auf dessen Basis ausbreitet. Die Morphologie der Basis steuert Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit der NaOH. Die Vermischung mit dem überschichteten Grundwasser erfolgt im Versuchsaquifer diffusiv. Der Austrag an NaOH wird damit über die Kontaktfläche NaOH/Grundwasser (NaOH-See), die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, den Konzentrationsgradienten und die Temperatur gesteuert. Die Ergebnisse dieses Versuches stellen die Basis für die weiteren Untersuchungen im Labor-, Technikums- und Feldmaßstab dar.

### 2.2.2.3 Dynamik der Versinterungen der Brunnen

In den Versuchen mit dem miniaturisierten Laboraquifer konnte die Dynamik der aus den Kamerabefahrungen der Sanierungsbrunnen im Zentrum des NaOH-Schadens bekannten Ausfällungen in den Entnahmebrunnen mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden.

Die durch die zudosierte NaOH (0.2 mL/min) verursachte Veränderung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts führt zu Ausfällungen entlang der Filterstrecke in den Entnahmebrunnen. Die Bildung von flockigem Aluminiumhydroxiden kann ebenfalls beobachtet werden.

Zuerst treten nadelige Kristalle im Bereich der Filterschlitz an der Grenzfläche beeinflusstes/unbeeinflusstes Wasser auf. Später wachsen diese Ablagerungen in vertikaler Richtung nach oben und unten weiter aus dem direkten Grenzbereich NaOH/GW heraus. Eine Belegung der Filterrohrwandung mit Ausfällungsprodukten erfolgt erst relativ spät und ist nur im Bereich der unmittelbaren Grenzfläche stark ausgeprägt. Bei den entstehenden Ablagerungen kann zwischen Ausfällungen, die durch die Störung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts (KKG) hervorgerufen werden (in der Regel die Carbonate Calcit & Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ )), und Versinterungen durch die Ausfällung des Aluminiumhydroxids Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) unterschieden werden. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Versinterungen (Gelände- und Laborversuche) zeigen als Mineralphasenzusammensetzung: Calcit, Aragonit und Gibbsit.

Die Versinterungen in den Entnahmebrunnen entwickeln sich innerhalb von Tagen. Binnen ein bis zwei Wochen sind bis zu 90% der Filterstrecke eines Brunnens mit mmdicken Sinterkrusten überzogen. Primär entstehen die Versinterungen im Bereich der Grenzschicht NaOH/unbeeinflusstes Grundwasser, da hier ständig neuer anorganischer Kohlenstoff in Form von Hydrogencarbonat mit dem unbeeinflußten Grundwasser nach-

geliefert wird. Auch an den Pumpenschläuchen entwickeln sich in diesem Bereich Carbonataggregate. Durch mikroskopische Untersuchung können innerhalb der Aggregate autochthone, also auf der Schlauchwand aufwachsende Kristalle mit nadeligem bzw. prismatischen Habitus und allochthone Mikrokristalle unterschieden werden. Letztere entstehen durch Kristallisation aus der übersättigten Lösung und werden in dem autochthonen Kristallrasen gefiltert und tragen damit zu einem beschleunigten Wachstum der Ablagerungen bei. Besonders ausgeprägt ist die Bildung der Ablagerungen dort, wo sich die Fließgeschwindigkeit schlagartig erhöht (Filterschlitz, Einlaß der Pumpenschläuche). Der unterste Bereich der Entnahmemeßstelle bleibt bei pH-Werten  $> 8.3$  zunächst weitestgehend frei von Versinterungen.

Durch Verstopfen des Entnahmeschlauches auf Höhe der Grenzschicht NaOH/unbeeinflusstes Grundwasser und einem resultierenden Anstieg der NaOH über die ehemalige Grenze hinaus, kam es in einem Zeitraum von 312 h bis 466 h nach Beginn der ersten NaOH-Injektion im obersten Bereich der Entnahmemeßstelle zu weitreichenden Versinterungen. Danach wurde die NaOH-Einleitung gestoppt, um die entstandenen Versinterungen zum Zeitpunkt 483 h zu quantifizieren. Zu diesem Zeitpunkt ist der vormals von Versinterungen freie Bereich des Entnahmebrunnens zu mehr als 90% mit mm-dicken Ablagerungen besetzt. Diese reichen als flockige Aggregate über den gesamten obersten Bereich der Meßstelle weit in diese hinein. Danach wurde die NaOH-Injektion wieder aufgenommen und zum Zeitpunkt 508 h hat die Grenzschicht NaOH/unbeeinflusstes Grundwasser die frühere Marke bei 15 cm wieder erreicht. Zum Zeitpunkt 508 h wurde die Zugabe von NaOH endgültig gestoppt und nur noch Leitungswasser in den Laboraquifer geleitet. Die Aufnahmen zeigen, daß zu diesem Zeitpunkt bereits weite Bereiche des Entnahmebrunnens (0-2 cm: 80%; 2-5 cm: 50%; 5-10 cm: 80%; 10-15 cm: 95%) mit massiven Ablagerungen belegt sind. Trotz abgeschalteter NaOH-Zugabe nehmen die bereits vorhandenen Versinterungen bei der reinen Zugabe von Leitungswasser über einen Zeitraum von 118 h weiter zu. Von diesen zuvor durch relativ lockeren Kristallisationsaggregaten zugesetzten Filterschlitz wächst die Brunnenlaibung weiter zu (Abb. A.4 bis A.6 auf Seiten 202–204).

#### **2.2.2.4 Auswirkungen der Zugabe von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser**

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Zugabe von CO<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser simuliert. Das CO<sub>2</sub>-gesättigte Wasser wurde in die Eingabestellen des Laboraquifers zum laufenden Grundwasserstrom und bei zeitgleicher Eingabe der Natronlauge zudosiert. Der Volumenstrom für das CO<sub>2</sub>-gesättigte Wasser betrug 3 mL/min. Bei einer gleichzeitigen Entnahme von 30 mL/min über die Förderschläuche entspricht dieses Verhältnis den Injektions-Förderbedingungen in natura.

Infolge der CO<sub>2</sub>-Injektionen kam es zu einer Absenkung der pH-Werte in den oberen Bereichen (5-7 cm unter Wasserspiegel) von pH 7.8 auf pH 6.5. Da die pH-Wert-Änderung durch eine Beeinflussung des Puffersystems CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> erzielt wird, kann der tiefere Bereich mit der nahezu unverdünnten technischen NaOH nicht beeinflusst werden.

Durch die CO<sub>2</sub>-Zugabe konnte die Geschwindigkeit der Versinterung deutlich reduziert werden. Eine Stagnation der Versinterungen in dem betriebenen Brunnen konnte

allerdings nicht beobachtet werden. Ursachen hierfür liegen in der Lösung von Calcit aus der Aquifermatrix, das sich beim Eintritt in den Entnahmekbrunnen mit vorhandenen Hydrogencarbonationen zu neuen Ablagerungen verbinden kann. Dennoch konnte eine weitreichende Sicherung der betriebenen Entnahmemessstelle durch die CO<sub>2</sub>-Injektionen im Laborsystem nachgewiesen werden (Abb. A.7 bis A.12 auf Seiten 205–210).

### 2.2.3 Bewertung der Laborversuche

Das im Becherglas sowie im Laboraquifer untersuchte Absinken der NaOH an die Basis der Versuchseinrichtungen deckt sich sehr gut mit den im Gelände gemachten Beobachtungen der Bildung eines Natronlaugesees an der Basis des obersten Grundwasserleiters. Eine Ausbreitung der NaOH in Richtung des Grundwasserstromes sowie eine dichteinduzierte Ausbreitung quer und entgegen der Grundwasserbewegung konnte auch in den Laborversuchen beobachtet werden. Diese Ergebnisse stützen die zu Beginn des Forschungsvorhabens gemachten Annahmen. Daneben kann über die Laborversuche die These des diffusionslimitierten Austrags der NaOH in das überströmende Grundwasser verifiziert werden. Diese Erkenntnisse sind für die weitere Sicherung und Sanierung des Schadensfalles sowie für die Erstellung einer Gefährdungsprognose zum potentiellen Austrag von Natronlauge aus dem Schadensareal von entscheidender Bedeutung.

Neben den o.g. Ergebnissen sind die Erkenntnisse zur Versinterung der genutzten Brunnenbauwerke und die Wirksamkeit der eingesetzten CO<sub>2</sub>-Injektionen zur Minimierung dieser Brunnenalterung entscheidend. Eine auf die Gegebenheiten im Feld abgestimmte Injektion von CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser kann die Ausfällung von Carbonaten im direkten Umfeld der Grundwassernutzungen verringern oder gar unterbinden. Dies gilt vor allem für die Bildung von Carbonaten in Folge des veränderten KKG.

## 2.3 Reaktionskinetik und Ausbreitung des CO<sub>2</sub>

### 2.3.1 Säulenversuche

#### 2.3.1.1 Methodik

Im Zuge der Untersuchungen zur Reaktionskinetik des eingesetzten CO<sub>2</sub> wurden im Labormaßstab Säulenversuche am IWC durchgeführt. Als Prozessparameter zur Kontrolle der Wirkungsweise des eingesetzten CO<sub>2</sub> wurden neben dem pH-Wert die Hauptwasserinhaltsstoffe Ca, Mg und Na sowie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>2</sub>-Gehalt der Wasserproben untersucht. Die Wasserproben wurden dafür als kumulative Proben (Sammeln der Versuchsflüssigkeiten am Säulenauslass) über einen gewissen Zeitraum (5 bis 10 min) genommen. Ein Verbrauch von eingeleitetem CO<sub>2</sub> infolge von Reaktion mit der carbonatischen Aquifermatrix läßt sich demnach über einen resultierenden Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-, Hydrogencarbonat-(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und untergeordnet auch Mg<sup>2+</sup>-Ionenkonzentrationen im abstromig gesammelten Wasser nachweisen.

### 2.3.1.2 Technischer Aufbau

Als Versuchssäulen wurden Chromatographiesäulen (Omnifit, Cambridge UK) aus Borosilikatglas mit Innendurchmesser 2.5 cm und nutzbarer Länge 11.3 cm verwendet. Jede Säule wurde mit je 80 g Calcitsand (Kremer Pigmente, Aichstetten) gefüllt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergaben eine Reinheit des Calcitsandes von >99%. Zwei unterschiedliche Körnungen (0.6-1.2 mm und 1-1.8 mm) kamen zum Einsatz. Das nutzbare Volumen der Säulen beträgt 55.47 cm<sup>3</sup>. Die Porenvolumina der Säulen wurden durch Wiegen ermittelt. Dabei wurden die Säulen zum einen trocken, zu anderen gefüllt mit destilliertem Wasser gewogen. In der nachfolgenden Tabelle sind alle für die Versuchssäulen relevanten Parameter zusammengefaßt.

Tabelle 2.5: Parameter der Säulenversuche

Säule	$l_{\text{eff}}$ , mm	$F$ , cm <sup>2</sup>	Probenmenge, g	PV, %	PV/h
G1	113.0	4.91	80.0	47.2	3
G2	113.0	4.91	80.0	47.2	15
F1	113.0	4.91	80.0	43.1	3
F2	113.0	4.91	80.0	43.1	15

Die Säulen sind am Säuleneinlaß und Auslauf mit Adaptern zur Aufnahme von Teflonschläuchen versehen. Die Säulen wurden zu Beginn der Versuche mit destilliertem Wasser gefüllt. Vor den Versuchen zur Reaktionskinetik wurden die Säulen mittels Tracerversuchen hydraulisch charakterisiert. Die Ergebnisse der hydraulischen Charakterisierung sind in Tab. 2.6 zusammengefaßt.

Tabelle 2.6: Hydraulische Parameter der Versuchssäulen

Säule	PV/h	$v_a$ , m/min	$D_L$ , m <sup>2</sup> /min	$\alpha$	$P_e$
G1	3	$4.783 \cdot 10^{-3}$	$2.277 \cdot 10^{-5}$	$4.761 \cdot 10^{-3}$	23.7
F1	3	$3.877 \cdot 10^{-3}$	$1.450 \cdot 10^{-5}$	$3.740 \cdot 10^{-3}$	30.2
G2	15	$2.227 \cdot 10^{-2}$	$2.578 \cdot 10^{-4}$	$1.157 \cdot 10^{-2}$	9.8
F2	15	$1.989 \cdot 10^{-2}$	$1.903 \cdot 10^{-4}$	$9.568 \cdot 10^{-3}$	5.4

### 2.3.1.3 Durchbruch von CO<sub>2</sub>

Bei den folgenden Versuchen zur Reaktionskinetik des CO<sub>2</sub> wurden die Säulen mit destilliertem Wasser befüllt. Anschließend wurden die Säulen mit CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser ( $C_{\text{CO}_2}$  ca. 1400 mg/L) und einer Konzentration von 0.3 mg/L Uranin durchströmt. Die CO<sub>2</sub>-Uranin-Lösung wurde dabei so lange in die Säulen geleitet, bis sich am Säulenauslaß eine konstante Uraninkonzentration einstellte. Für die geringere Flußrate von 3 PV/h dauerte die Einleitung rund 75 min. Für die höheren Flußraten von 15 PV/h etwa 45 min. Am Säulenauslaß wurden die Proben als kumulative Proben über einen Zeitraum von 5 min (bei 3 PV/h) bzw. 10 min (15 PV/h) gesammelt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 2.7 zusammengestellt. Nach Erreichen stabiler Uraninkonzentrationen am

Säulenauslaß wurde mit Aqua<sub>dest</sub> so lange nachgespült, bis kein Uranin in den Proben mehr nachweisbar war.

Tabelle 2.7: Parameter der Säulenversuche, CO<sub>2</sub>

Säule	PV/h	$c_{\text{CO}_2 1}$ , mg/L	$c_{\text{CO}_2 2}$ , mg/L	$c_{\text{Uranin}}$ , mg/L	Intervall <sub>Probe</sub> , min	Intervall <sub>Probe</sub> , PV
G1	3	1400	1000	0.3	10	0.5
F1	3	1400	1200	0.3	10	0.5
G2	15	1400	1300	0.3	5	1.25
F2	15	1400	1300	0.3	5	1.25

Die Durchbruchkurven für die einzelnen Versuche sind im Folgenden dargestellt (Abb. 2.14 - 2.17). Die Säule G1 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin, der sehr gut mit den Durchbrüchen den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen korreliert. Der Anstieg der Uraninkonzentration in Säule G1 beginnt etwa zur gleichen Zeit wie der erste Nachweis von CO<sub>2</sub> am Säulenauslaß (15 min). Auch die Maximalkonzentrationen werden bei beiden Analyten in etwa zur gleichen Zeit erreicht (75 min). Im Abstieg kann ab 130 min kein CO<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden. Bis zum Versuchsende kann noch eine geringe Uraninkonzentration in den Proben nachgewiesen werden. Daneben korreliert der Anstieg des Ca<sup>2+</sup> sehr gut mit dem Durchbruch von CO<sub>2</sub>. Mit Beginn des ersten Nachweises von Kohlenstoffdioxid kann auch ein Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen verzeichnet werden. Die Konzentrationen steigen von ursprünglich 0 mg/L aus dem mit CO<sub>2</sub> und Uranin versetzten destilliertem Wasser auf bis zu 210 mg/L nach 50 bzw. 75 min. Die Abnahme der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen korreliert wiederum sehr gut mit den Kohlenstoffdioxidkonzentrationen.

Die Säule F1 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin, der sehr gut mit den Durchbrüchen der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen korreliert. Der Anstieg der Uraninkonzentration in Säule F1 beginnt etwa zur gleichen Zeit wie der erste Nachweis von CO<sub>2</sub> am Säulenauslaß (15 min). Auch die Maximalkonzentrationen werden bei beiden Analyten in etwa zur gleichen Zeit erreicht (80 min). Im Abstieg kann ab 130 min kein CO<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden. Bis zum Versuchsende kann noch eine geringe Uraninkonzentration in den Proben nachgewiesen werden. Daneben korreliert der Anstieg des Ca<sup>2+</sup> sehr gut mit dem Durchbruch von CO<sub>2</sub>. Mit Beginn des ersten Nachweises von Kohlenstoffdioxid kann auch ein Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen verzeichnet werden. Die Konzentrationen steigen von ursprünglich 0 mg/L aus dem mit CO<sub>2</sub> und Uranin versetzten destillierten Wasser auf bis zu 270 mg/L nach 100 min. Die Abnahme der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen korreliert wiederum sehr gut mit den Kohlenstoffdioxidkonzentrationen.

Die Säule G2 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin, der sehr gut mit den Durchbrüchen der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen korreliert. Der Anstieg der Uraninkonzentration in Säule G2 beginnt etwa zur gleichen Zeit wie der erste Nachweis von CO<sub>2</sub> am Säulenauslaß (5 min). Auch die Maximalkonzentrationen werden bei beiden Analyten in etwa zur gleichen Zeit erreicht (20 min). Im Abstieg kann ab 55 min kein CO<sub>2</sub> mehr nach-

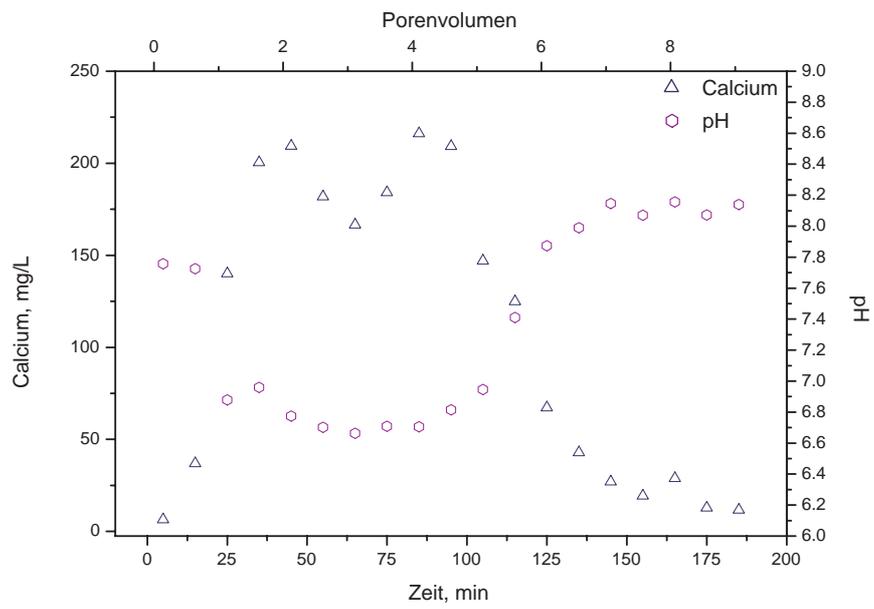
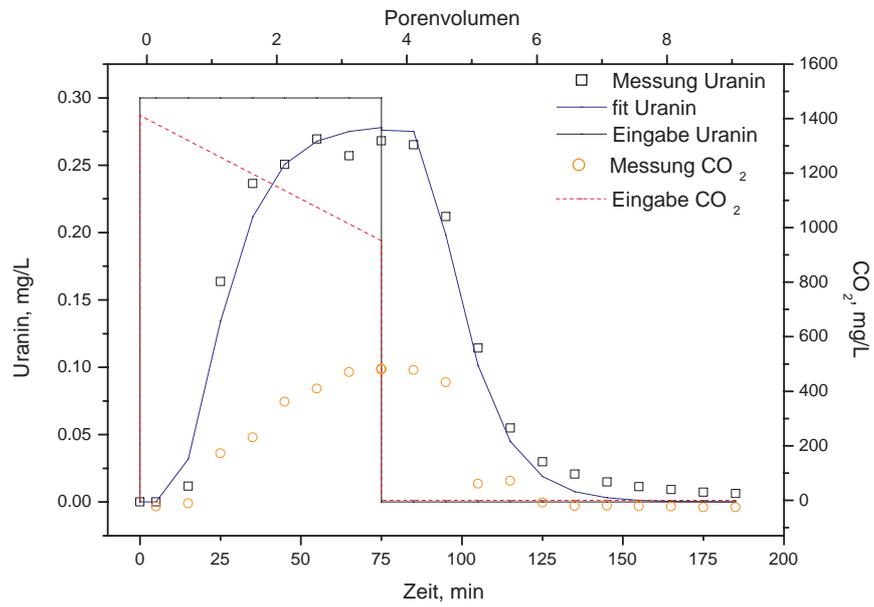


Abbildung 2.14: Durchbruchkurven Säule G1, CO<sub>2</sub>, 3 PV/h, Grobsand

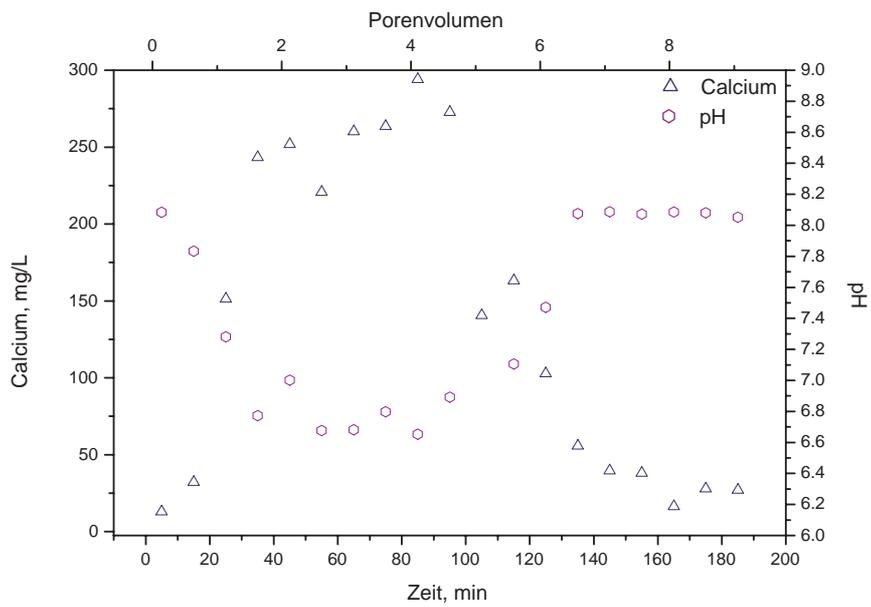
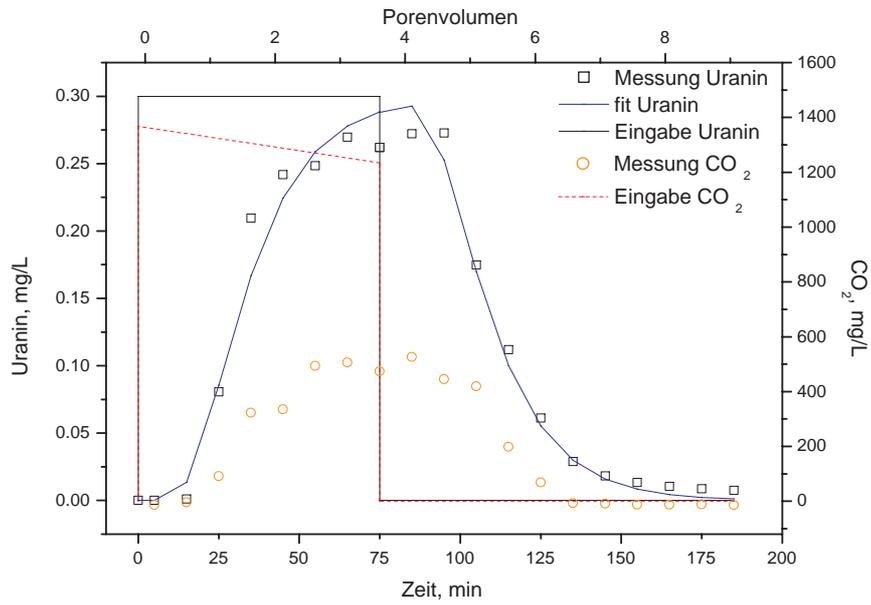


Abbildung 2.15: Durchbruchkurven Säule F1, CO<sub>2</sub>, 3 PV/h, Feinsand

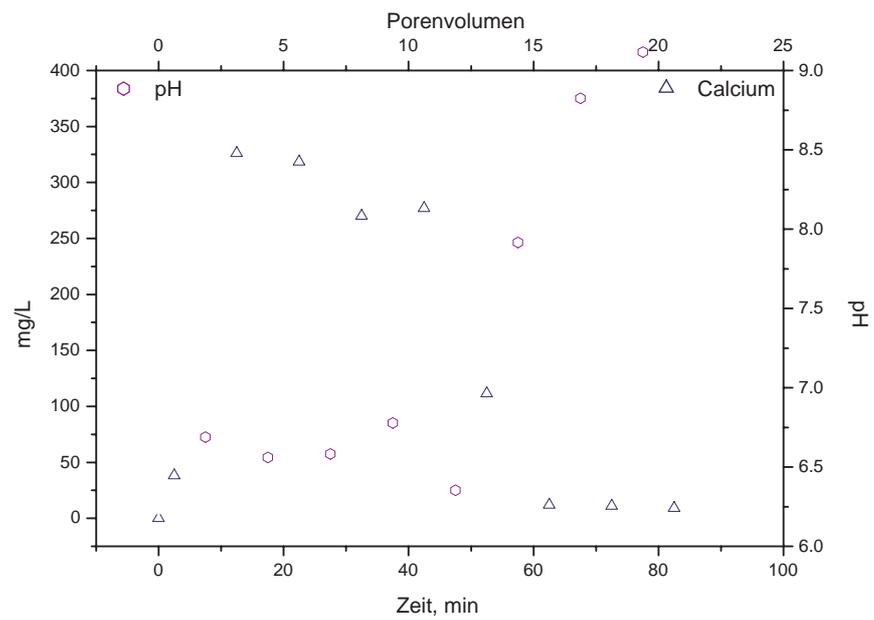
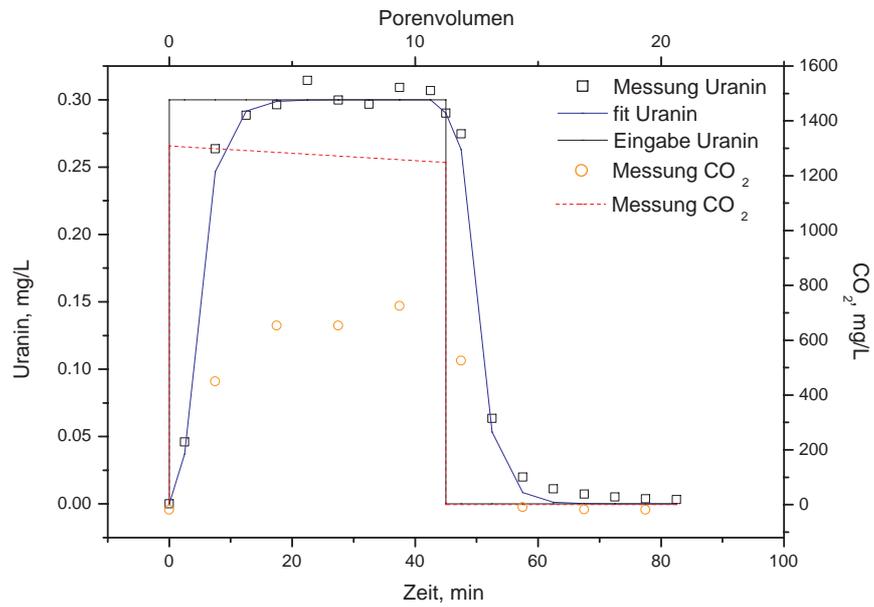


Abbildung 2.16: Durchbruchkurven Säule G2, CO<sub>2</sub>, 15 PV/h, Grobsand

gewiesen werden. Bis zum Versuchsende kann noch eine geringe Uraninkonzentration in den Proben nachgewiesen werden. Daneben korreliert der Anstieg des  $\text{Ca}^{2+}$  sehr gut mit dem Durchbruch von  $\text{CO}_2$ . Mit Beginn des ersten Nachweises von Kohlenstoffdioxid kann auch ein Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen verzeichnet werden. Die Konzentrationen steigen von ursprünglich 0 mg/L aus dem mit  $\text{CO}_2$  und Uranin versetzten destilliertem Wasser auf bis zu 325 mg/L nach 10 min. Die Abnahme der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen korreliert wiederum sehr gut mit den Kohlenstoffdioxidkonzentrationen. Nach 65 min sind keine erhöhten  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen mehr nachweisbar.

Die Säule F2 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin, der sehr gut mit den Durchbrüchen der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen korreliert. Der Anstieg der Uraninkonzentration in Säule F2 beginnt etwa zur gleichen Zeit wie der erste Nachweis von  $\text{CO}_2$  am Säulenauslaß (5 min). Die Maximalkonzentrationen von Uranin werden bereits nach etwa 20 min erreicht. Die Maximalkonzentrationen des  $\text{CO}_2$  hingegen erst nach 45 min. Im Abstieg kann ab 55 min kein  $\text{CO}_2$  mehr nachgewiesen werden. Bis zum Versuchsende kann noch eine geringe Uraninkonzentration in den Proben nachgewiesen werden. Daneben korreliert der Anstieg des  $\text{Ca}^{2+}$  sehr gut mit dem Durchbruch von  $\text{CO}_2$ . Mit Beginn des ersten Nachweises von Kohlenstoffdioxid kann auch ein Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen verzeichnet werden. Die Konzentrationen steigen von ursprünglich 0 mg/L aus dem mit  $\text{CO}_2$  und Uranin versetzten destilliertem Wasser auf bis zu 225 mg/L nach 15 min. Die Abnahme der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen korreliert wiederum sehr gut mit den Kohlenstoffdioxidkonzentrationen. Nach 65 min sind keine erhöhten  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen mehr nachweisbar.

#### 2.3.1.4 Durchbruch von $\text{CO}_2$ mit NaOH

Bei den folgenden Versuchen zur Reaktionskinetik des  $\text{CO}_2$  im stark alkalischen Milieu wurden die Säulen mit NaOH befüllt und mehrere Stunden äquilibriert. Anschließend wurden die Säulen mit  $\text{CO}_2$ -angereichertem Wasser ( $c_{\text{CO}_2}$  ca. 1400 mg/L) und einer Konzentration von 0.3 mg/L Uranin durchströmt. Die  $\text{CO}_2$ -Uranin-Lösung wurde dabei so lange in die Säulen geleitet, bis sich am Säulenauslaß eine konstante Uraninkonzentration einstellte. Für die geringere Flußrate von 3 PV/h dauerte die Einleitung rund 75 min. Für die höheren Flußraten von 15 PV/h etwa 45 min. Am Säulenauslaß wurden die Proben als kumulative Proben über einen Zeitraum von 5 min (bei 3 PV/h) bzw. 10 min (15 PV/h) gesammelt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 2.8 zusammengestellt. Nach Erreichen stabiler Uraninkonzentrationen am Säulenauslaß wurde mit  $\text{Aqua}_{\text{dest}}$  so lange nachgespült, bis kein Uranin in den Proben mehr nachweisbar war.

Die Durchbruchkurven für die einzelnen Versuche sind im Folgenden dargestellt (Abb. 2.18 - 2.21).

Abb. 2.18 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin in Säule G1. Der Anstieg der Uraninkonzentration beginnt etwa nach 5 min. Die Maximalkonzentrationen werden nach ca. 100 min erreicht.  $\text{CO}_2$  kann in den Proben am Säulenauslaß nicht nachgewiesen werden. Lediglich eine Abnahme der pH-Werte von ursprünglich 13 auf pH 6.5 infolge der Einleitung des Kohlenstoffdioxid wird festgestellt. Parallel zu den sinkenden pH-Werten kommt es nach ca. 75 min zu einem Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen von

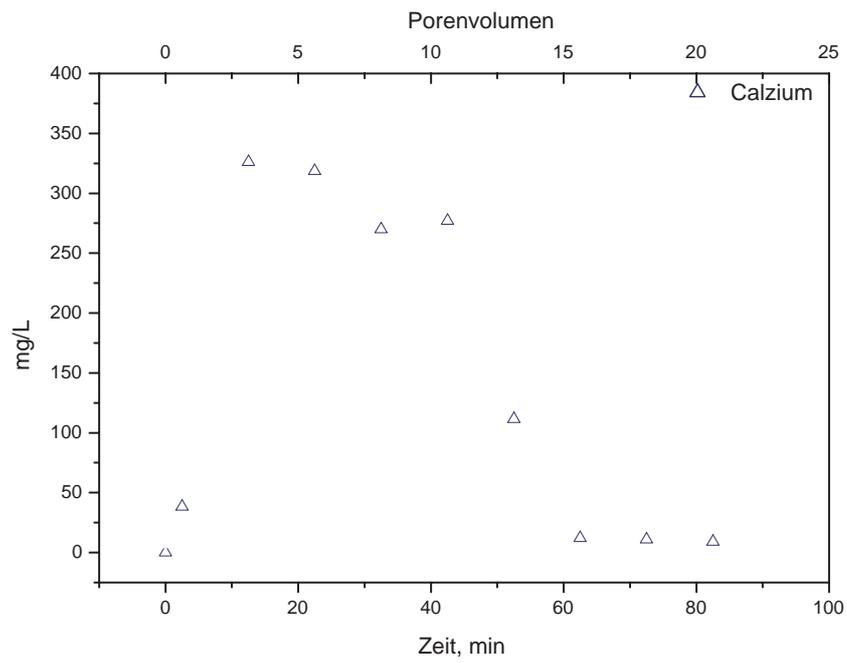
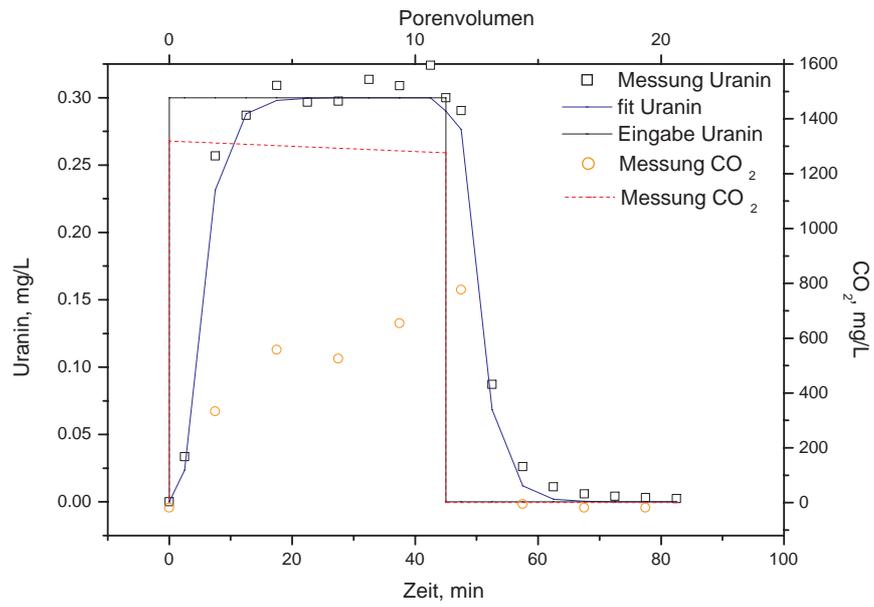


Abbildung 2.17: Durchbruchkurven Säule F2, CO<sub>2</sub>, 15 PV/h, Feinsand

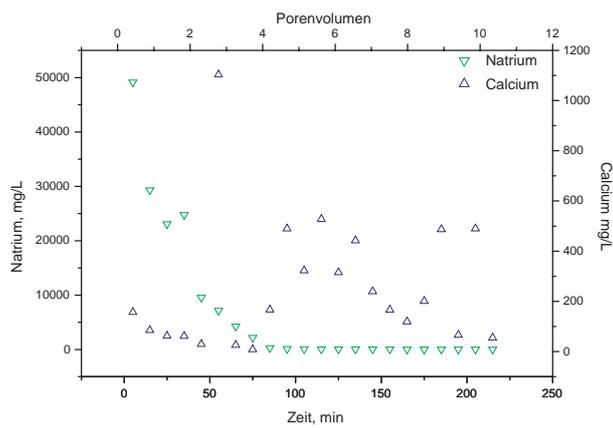
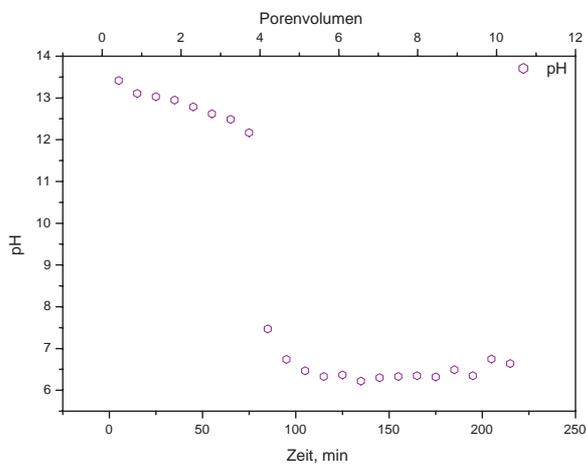
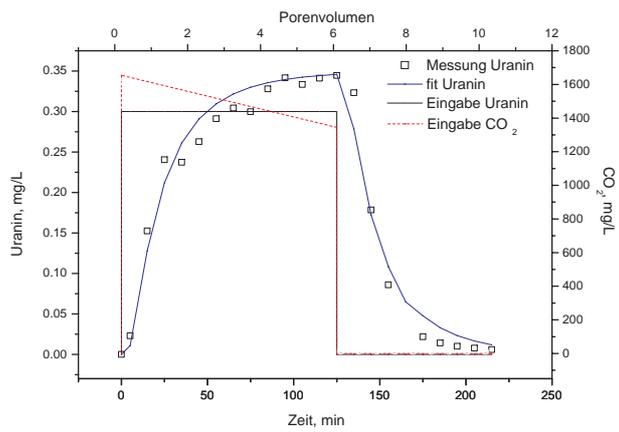


Abbildung 2.18: Durchbruchkurven Säule G1, CO<sub>2</sub> + NaOH, 3 PV/h, Grobsand

Tabelle 2.8: Parameter der Säulenversuche, NaOH + CO<sub>2</sub>

Säule	PV/h	$c_{\text{CO}_2 1}$ , mg/L	$c_{\text{CO}_2 2}$ , mg/L	$c_{\text{Uranin}}$ , mg/L	Intervall <sub>Probe</sub> , min	Intervall <sub>Probe</sub> , PV
G1	3	1400	1000	0.3	10	0.5
F1	3	1400	1200	0.3	10	0.5
G2	15	1400	1300	0.3	5	1.25
F2	15	1400	1300	0.3	5	1.25

ursprünglich rund 30 mg/l auf über 500 mg/L. Analog sinken die Na<sup>+</sup>-Konzentrationen der Proben von knapp 50000 mg/L zu Beginn des Versuches (reine NaOH) stark ab. Ab ca. 80 min kann kein Natrium mehr in den Proben nachgewiesen werden.

Abb. 2.19 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin in Säule F1. Der Anstieg der Uraninkonzentration beginnt etwa nach 5 min. Die Maximalkonzentrationen werden nach ca. 100 min erreicht. CO<sub>2</sub> kann in den Proben am Säulenauslaß nicht nachgewiesen werden. Lediglich eine Abnahme der pH-Werte von ursprünglich 13.5 auf pH 8.5 infolge der Einleitung des Kohlenstoffdioxid wird festgestellt. Analog sinken die Na<sup>+</sup>-Konzentrationen der Proben von knapp 50000 mg/L zu Beginn des Versuches (reine NaOH) stark ab. Ab ca. 110 min kann kein Natrium mehr in den Proben nachgewiesen werden. Ein Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen kann für die Proben der Säule F1 nicht festgestellt werden. Zwar schwanken die Konzentrationen in einem weiten Bereich von knapp über 0 mg/L bis zu 400 mg/L. Ein eindeutiger Trend ist allerdings nicht abzulesen.

Abb. 2.20 zeigt den Durchbruch des konservativen Tracers Uranin in Säule G2. Der Anstieg der Uraninkonzentration beginnt etwa nach 5 min. Die Maximalkonzentrationen werden nach ca. 25 min erreicht. CO<sub>2</sub> kann in den Proben am Säulenauslaß nicht nachgewiesen werden. Lediglich eine Abnahme der pH-Werte von ursprünglich 13.5 auf pH 6.5 infolge der Einleitung des Kohlenstoffdioxid wird festgestellt. Analog sinken die Na<sup>+</sup>-Konzentrationen der Proben von rund 15000 mg/L zu Beginn des Versuches (reine NaOH) stark ab. Ab ca. 25 min kann kein Natrium mehr in den Proben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen des Ca<sup>2+</sup> schwanken zu Beginn des Versuches sehr stark. Zunächst nehmen die Konzentrationen von 60 mg/L auf 10 mg/L ab. Ein kurzer Peak ist bei rund 20 min auf über 100 mg/L zu verzeichnen. Danach bleiben die Werte bis 55 min stabil bei rund 20 mg/L. Ein weiterer Peak ist nach 60 min zu verzeichnen.

### 2.3.1.5 Bewertung der Säulenversuche

Für die Säulenversuche mit CO<sub>2</sub> ohne Natronlauge kann eine gute Übereinstimmung der Ausbreitung des Kohlenstoffdioxid mit dem konservativen Tracer Uranin festgestellt werden. Die Durchbrüche decken sich dabei sehr gut. Auch die Anstiege der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen in den Säulenversuchen ohne NaOH deckt sich mit den Durchbrüchen des Kohlenstoffdioxids. Infolge der Einleitung CO<sub>2</sub>-angereichertes Wasser in die Versuchssäulen kommt es zu einer Lösung von Calcium aus der carbonatischen Matrix der Versuchssäulen. Die Lösungskinetik ist dabei zum einen von der Korngröße des einge-

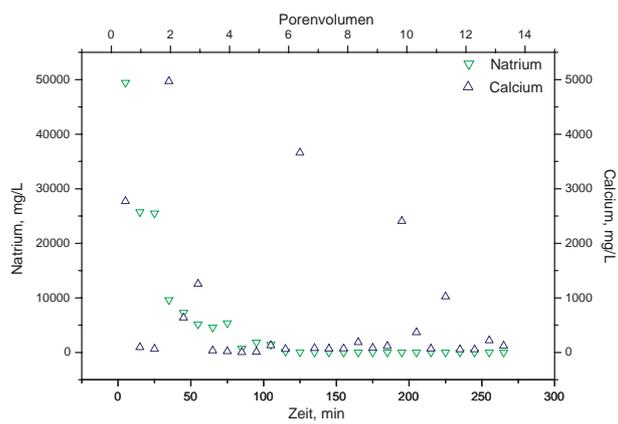
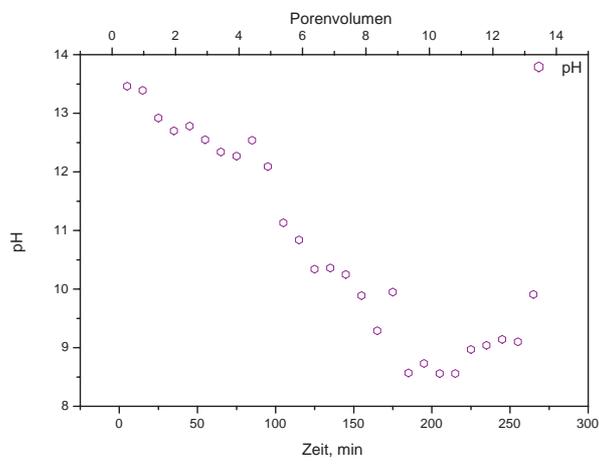
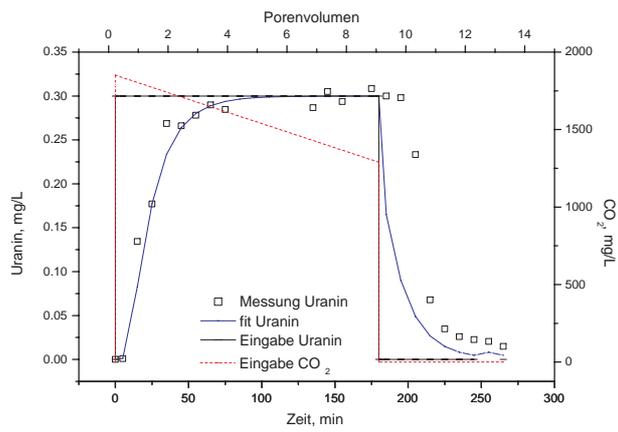


Abbildung 2.19: Durchbruchkurven Säule F1, CO<sub>2</sub> + NaOH, 3 PV/h, Feinsand

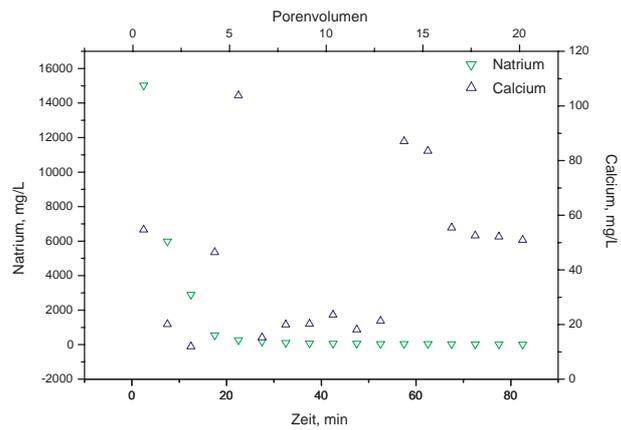
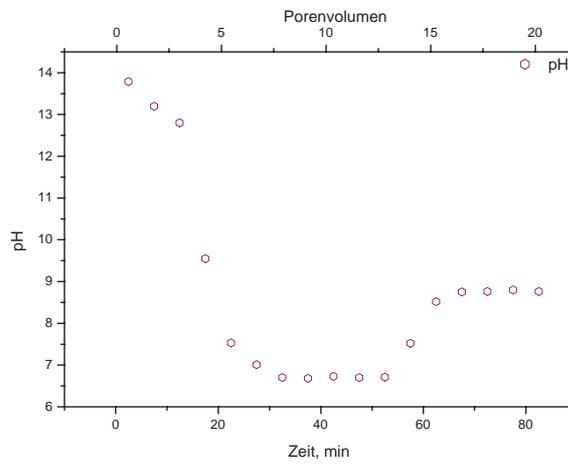
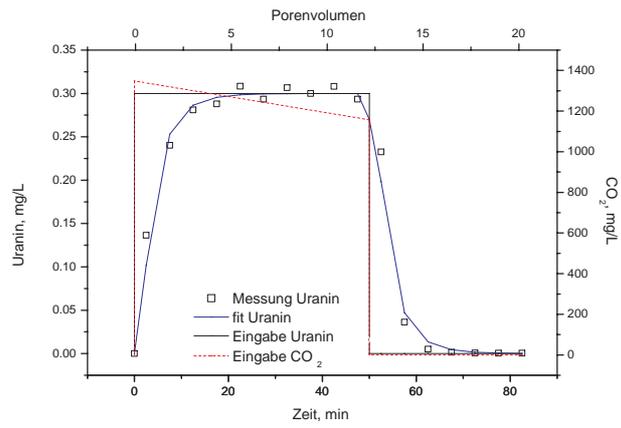


Abbildung 2.20: Durchbruchkurven Säule G2, CO<sub>2</sub> + NaOH, 15 PV/h, Grobsand

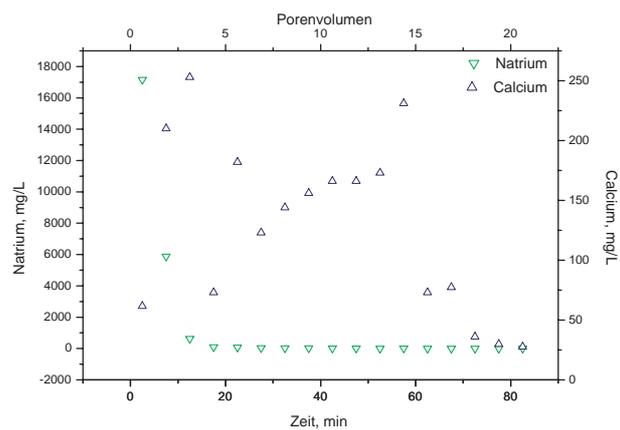
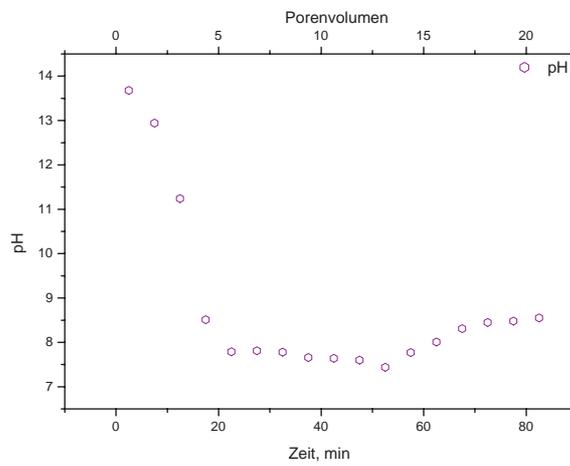
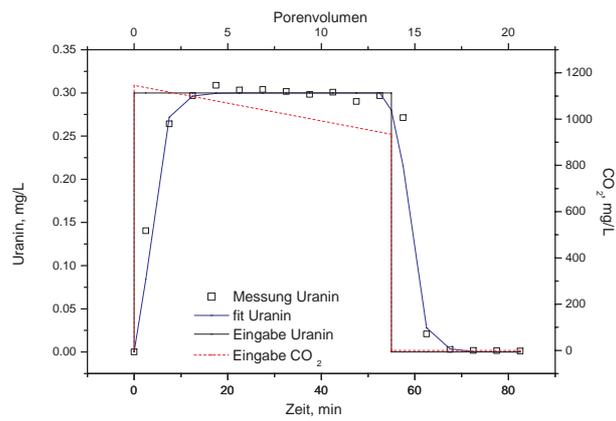


Abbildung 2.21: Durchbruchkurven Säule F2, CO<sub>2</sub> + NaOH, 15 PV/h, Feinsand

setzen Materials (Calcitsand) und zum anderen von der Flußrate in den Einzelsäulen abhängig. Ein Anstieg der Calciumkonzentrationen auf über 300 mg/L ist zu verzeichnen. Diese Ergebnisse decken die Annahme einer Aufhärtung des Wassers im Umfeld der CO<sub>2</sub>-Injektionen.

Für die Säulenversuche mit NaOH kann hingegen keine so gute Übereinstimmung im Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen mit der Einleitung von Kohlenstoffdioxid festgestellt werden. Zwar steigen die Ca<sup>2+</sup>-Werte im Laufe der Versuche an, eine direkte Deckung mit der pH-Wertentwicklung ist allerdings nicht in allen Versuchssäulen festzustellen. Die Konzentrationen an Ca<sup>2+</sup> nehmen im Verlauf der Versuche von 10-20 mg/L auf bis zu 400 mg/L zu.

## 2.3.2 Technikumsversuche

### 2.3.2.1 Methodik

Im Zuge der Untersuchungen zur Reaktionskinetik des eingesetzten CO<sub>2</sub> wurden im Technikumsmaßstab Versuche am IWC durchgeführt. Als Prozessparameter zur Kontrolle der Wirkungsweise des eingesetzten CO<sub>2</sub> wurden neben dem pH-Wert die Hauptwasserinhaltsstoffe Ca, Mg und Na sowie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>2</sub>-Gehalt der Wasserproben untersucht. Die Wasserproben wurden dafür zum einen als Schöpfproben, zum zweiten als kumulative Proben (Förderung über eine Schlauchpumpe Ismatec MCP) über einen gewissen Zeitraum (5 bis 10 min) genommen. Ein Verbrauch von eingeleitetem CO<sub>2</sub> infolge von Reaktion mit der carbonatischen Aquifermatrix läßt sich demnach über einen resultierenden Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-, Hydrogencarbonat- (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und untergeordnet auch Mg<sup>2+</sup>-Ionenkonzentrationen im abstromig geförderten Wasser nachweisen.

### 2.3.2.2 Technischer Aufbau

Die Versuche im halbtechnischen Maßstab wurden in einer Edelstahlwanne mit den Maßen 500×150×200 cm<sup>3</sup> (L×B×H) durchgeführt (Abb.2.22). Die Wanne wurde mit Originälsediment vom Schadensareal befüllt. Eine Siebung oder anderweitige Selektion des Probenmaterials erfolgte vor Einbau in die Wanne nicht.

In der Mitte der Wanne befindet sich ein Zentralbrunnen (ID=12.5 cm). Zu beiden Seiten dieses Brunnen, in einem Abstand von 1.1 m, wurden jeweils drei weitere vollverfilterte Grundwassermeßstellen bzw. Probennahmeeinrichtungen A-F (ID = 5 cm) installiert. Jede der Meßstellen ist an der Außenseite mit Leerrohren versehen, die in drei unterschiedlichen Tiefen, nämlich 5, 35 und 50 cm über dem Wannenboden enden. Auch durch diese Rohre kann ein Schlauch zur Beprobung in den Aquifer eingeführt werden.

Das Wasser wird über einen Zufluß mit Ausgleichsbehälter zugeleitet. Am Abfluß wurde das Wasser mittels einer Pumpe (Grundfos MP1) auf einen konstanten Wasserspiegel eingestellt. Die eingestellten hydraulischen Gradienten betragen rund 0.2 m/5 m (4%). Diese liegen etwa um eine Größenordnung über den Gradienten im Schadensgebiet. Die in der Wanne erzielbaren Grundwasserfließgeschwindigkeiten spiegeln die Verhältnisse im Nahbereich der Sanierungsbrunnen wider. Die sich daraus ergebenden Auswirkun-

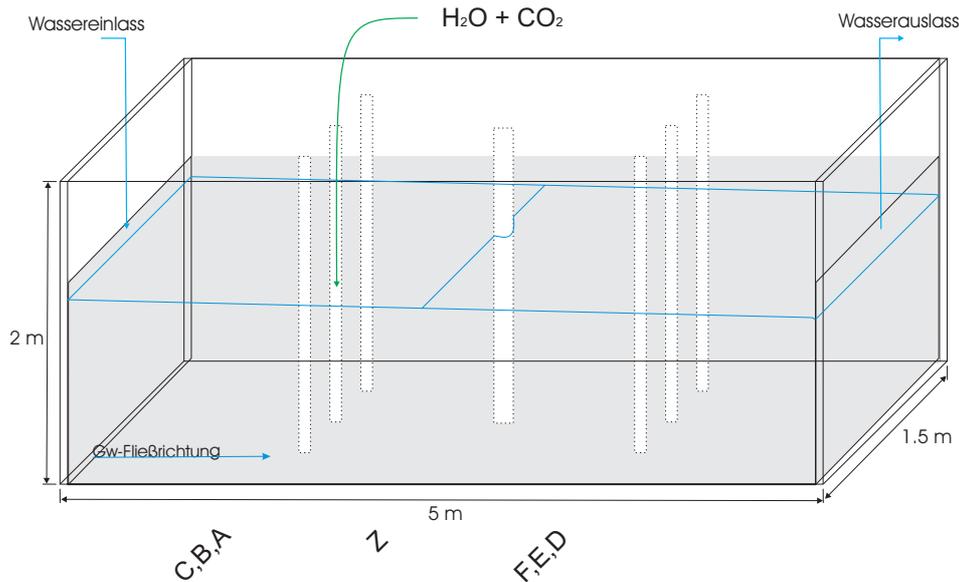


Abbildung 2.22: Schematischer Aufbau der Wanne

gen auf die Dynamik des Transports sind skalierbar und werden bei der Auswertung berücksichtigt.

### 2.3.2.3 Hydraulische Charakterisierung der Wanne

Die in die Wanne eingebauten Sedimente wurden durch Tracerversuche mit Uranin hydraulisch charakterisiert. Der Fluoreszenzfarbstoff Uranin (Natriumfluoreszein) wurde im Eingaberaum dem laufenden Grundwasserstrom (Volumenstrom: 4 bis 5 L/min) durch eine pulsationsarme Peristaltikpumpe (Ismatec MCP) zudosiert. Die Probenahme erfolgte mit Intervallen von 5 min bis 10 min. Die Konzentration von Uranin wurde vor Ort durch Fluoreszenzspektrometrie (Shimadzu RF-540,  $\lambda_{\text{ex}} = 491 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 512 \text{ nm}$ ) bestimmt.

Der Durchlässigkeitsbeiwert, bestimmt aus dem Durchfluß und dem hydraulischen Gradienten, beträgt  $k = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ . In den einzelnen Bereichen konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Damit kann innerhalb der Wanne ein im wesentlichen eindimensionales Strömungsregime angenommen werden.

Aus dem ersten Auftreten von Uranin an der Meßstelle B nach 50 min ergibt sich eine maximale Abstandsgeschwindigkeit von 1.29 m/h. Die höchsten Uraninkonzentrationen werden nach einer Zeit von rund 200 min nach erfolgter Tracerzugabe gemessen. Daraus folgt eine dominierende Abstandsgeschwindigkeit  $v_{\text{a(дом)}}$  von 0.33 m/h. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit  $v_{\text{a}}$  ergibt sich aus dem Durchbruch der halben Fracht  $c_{\text{m}}$  zu einem Zeitpunkt von  $T = 300 \text{ min}$  und beträgt rund 0.2 m/h.

### 2.3.2.4 Durchführung der CO<sub>2</sub>-Versuche

Zur Untersuchung der CO<sub>2</sub>-Ausbreitung im Grundwasserleiter wurden Versuche in der durch hydraulische Markierungsversuche charakterisierten Wanne durchgeführt. Dabei wurde in den laufenden Grundwasserstrom (Einleitung von 4 L/min Leitungswasser über die Eingabekammer) ein Volumenstrom von 1 L/min CO<sub>2</sub>-gesättigtes Leitungswasser über die Meßstelle B injiziert. Das CO<sub>2</sub>-haltige Wasser wurde als Referenz mit Uranin versetzt. Bei späteren Versuchen wurde über eine pulsationsarme Schlauchpumpe Prozeß-NaOH in die Eingabekammer zugegeben, um die Kontamination des Grundwassers zu simulieren.

Entlang der Probenahmestellen Z, D, E & F wurden zu definierten Zeiten Proben aus den Meßstellen in unterschiedlichen Tiefen entnommen. Die Probenahme erfolgte mittels pulsationsarmer Peristaltikpumpe über Teflonschläuche sowie mit einem Schöpfgerät, um das Entgasen des CO<sub>2</sub> aus der Probe zu minimieren.

Die Bestimmung der Uraninkonzentration erfolgte wie in Kap. 2.3.2.3 beschrieben. Die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> wurden durch Titration (Compact-Titrator Mettler DL 20) bestimmt. Die Konzentrationen von Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> wurden ebenfalls durch Titration, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> flammenphotometrisch nach den jeweiligen DIN-Vorschriften bestimmt. Die pH-Werte im Wasser des Brunnen Z wurden kontinuierlich aufgezeichnet (pH-Sonde WTW Inolab Level 2).

### 2.3.2.5 CO<sub>2</sub>-Ausbreitung im unbeeinflußten Grundwasserleiter

Im ersten Versuch wurde die Ausbreitung von CO<sub>2</sub> im unbeeinflußten Grundwasserleiter simuliert. Der Volumenstrom des Grundwassers betrug 4 L/min, über die Meßstelle B wurde 1 L/min CO<sub>2</sub>-haltiges Wasser (1.5 g/L) zugeleitet. Der hydraulische Gradient im gesamten System betrug 4.5 %.

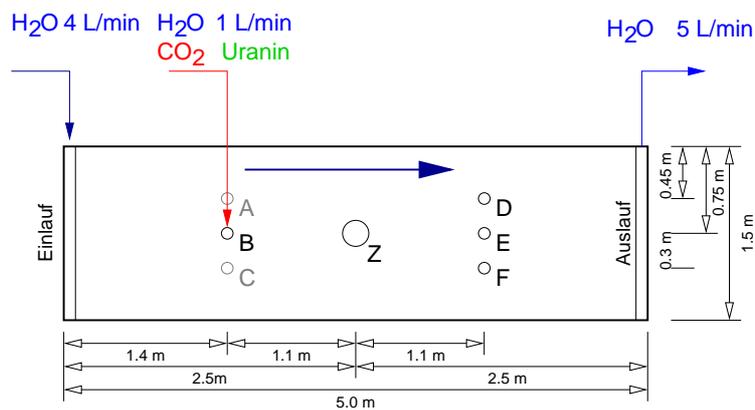


Abbildung 2.23: Schema der Versuchsdurchführung

Die Durchbruchkurven für Uranin und CO<sub>2</sub> sind in Abb. 2.24 sowie Abb. B.1 bis B.3 auf Seiten 211–213 dargestellt.

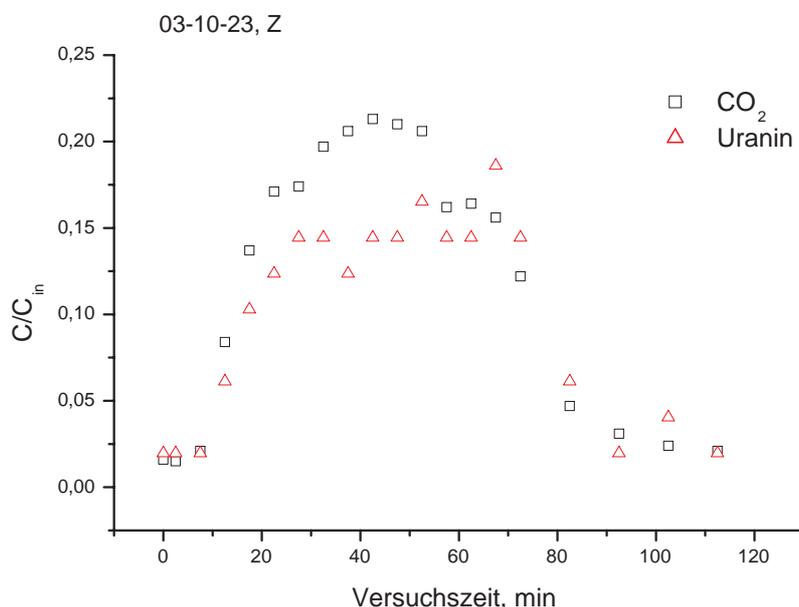


Abbildung 2.24: Durchbruchkurven für Uranin und CO<sub>2</sub> an der Meßstelle Z

Im Zentralbrunnen Z (1.1 m abstromig zur Injektionsmeßstelle) korreliert der Konzentrationsverlauf des Uranins im Anstieg sehr gut mit den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen (T = 15 min nach Injektionsbeginn). Auch erreichen beide eingesetzten Stoffe ihre Maxima in etwa zur gleichen Zeit (T = 25 min).

Die Maximalkonzentration von CO<sub>2</sub> in der Meßstelle Z beträgt knapp 350 mg/L. Im Vergleich mit dem konservativen Uranin wird in etwa das gleiche Verhältnis zwischen Eingabekonzentration und gemessener Konzentration ( $c/c_{in}$ ) erreicht. Mit zunehmender Fließstrecke sinken die Maximalkonzentrationen von CO<sub>2</sub> auf 280 mg/L (Meßstellen D, E & F). Auch hier werden in etwa die gleichen  $c/c_{in}$ -Verhältnisse erreicht. Allerdings korrelieren die Durchbrüche von Uranin und CO<sub>2</sub> nicht mehr so gut. Die Anstiege bei den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen eilen den Anstiegen bei den Uraninkonzentrationen um einige Minuten vor.

Im Auslauf des künstlichen Aquifers (ca. 3.6 m im Abstrom der Injektionsmeßstelle B) konnte kein freies CO<sub>2</sub> mehr im Wasser nachgewiesen werden. Lediglich die gemessenen pH-Werte zeigten eine Abnahme von pH 7.5 auf pH 6.1.

Nach 70 min ist für CO<sub>2</sub> und Uranin eine Abnahme der gemessenen Konzentrationen zu verzeichnen. Der Konzentrationsabfall erfolgt etwa 60 min nach Erreichen der Maximalkonzentrationen und spiegelt die rechteckförmige Eingabefunktion gut wider.

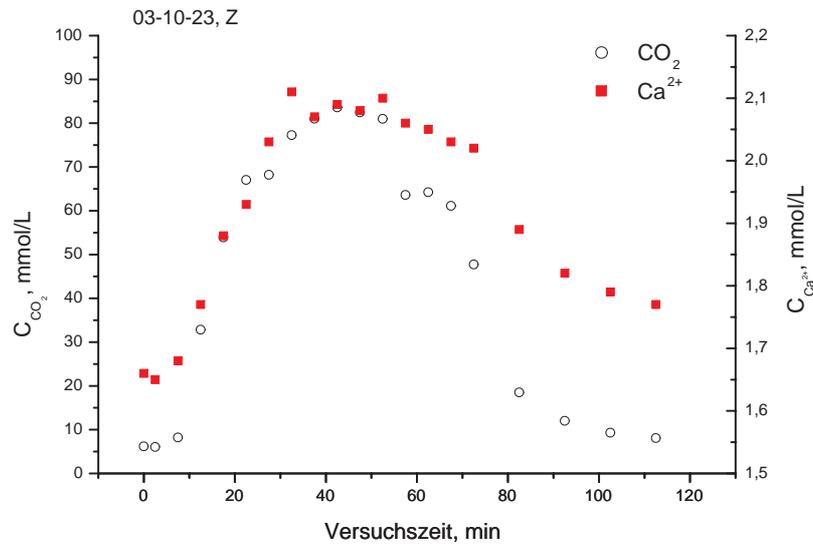


Abbildung 2.25: Durchbruchkurven für  $\text{CO}_2$  und Calcium an der Meßstelle Z

Der Konzentrationsverlauf von  $\text{Ca}^{2+}$  korreliert mit dem Konzentrationsverlauf von  $\text{CO}_2$  (Abb. 2.25, Abb. B.4 bis B.6 auf Seiten 214–216). Infolge der  $\text{CO}_2$ -Injektion steigen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen von 60 mg/L auf über 80 mg/L an. Im weiteren Abstieg wurden  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen über 120 mg/L gemessen. Dies deutet auf eine Lösung von Calciumcarbonaten durch das  $\text{CO}_2$ -Wasser. Eine vergleichbare Korrelation zwischen Durchbruch des  $\text{CO}_2$  und den  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentrationen konnte nicht hergestellt werden. Ursache hierfür ist die deutlich langsamere Lösungskinetik des Dolomits.

### 2.3.2.6 $\text{CO}_2$ -Ausbreitung im beeinflussten Grundwasserleiter

Im zweiten Versuch wurde die Ausbreitung von  $\text{CO}_2$  im durch NaOH beeinflussten Grundwasserleiter simuliert. Dafür wurde dem Grundwasser NaOH über eine Peristaltikpumpe in der Eingabemischkammer zugeleitet. Der Volumenstrom des Grundwassers betrug 4 L/min, über die Meßstelle B wurde 1 L/min  $\text{CO}_2$ -haltiges Wasser (1.3 g/L) zugeleitet. Der hydraulische Gradient betrug 4.5 %.

Der Vergleich der Durchbruchkurven mit denen aus dem Versuch ohne NaOH indiziert eine hohe Konstanz des hydraulischen Systems. Aufgrund des stark alkalischen pH-Werts konnte in den Versuchsreihen mit kontaminiertem Grundwasser kein freies  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden. Die pH-Werte werden durch die  $\text{CO}_2$ -Injektion von pH 10 auf pH 6.6 gedrückt (Abb. 2.27, Abb. B.7 bis B.9 auf Seiten 217–219). Diese Beobachtung deckt sich mit den Geländebefunden.

Die Durchbruchkurven für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  sind in Abb. 2.28, sowie Abb. B.10 bis B.12 auf Seiten 220–222 dargestellt.

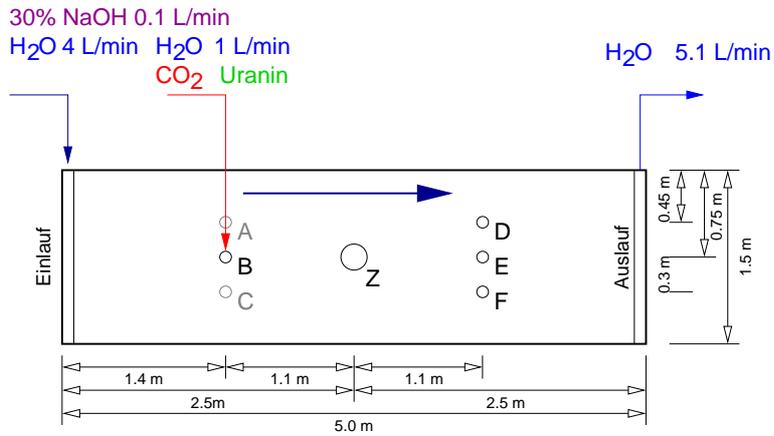


Abbildung 2.26: Schema der Versuchsdurchführung

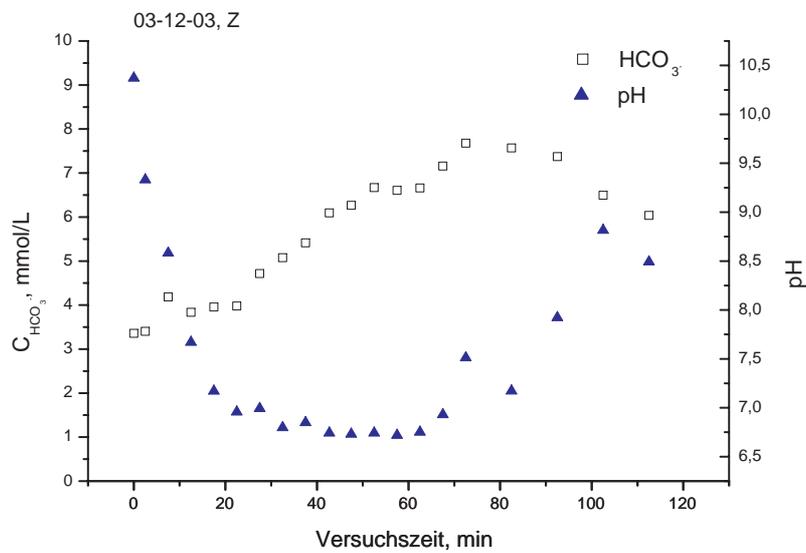


Abbildung 2.27: Verlauf der pH-Werte und Durchbruchkurve für  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle Z

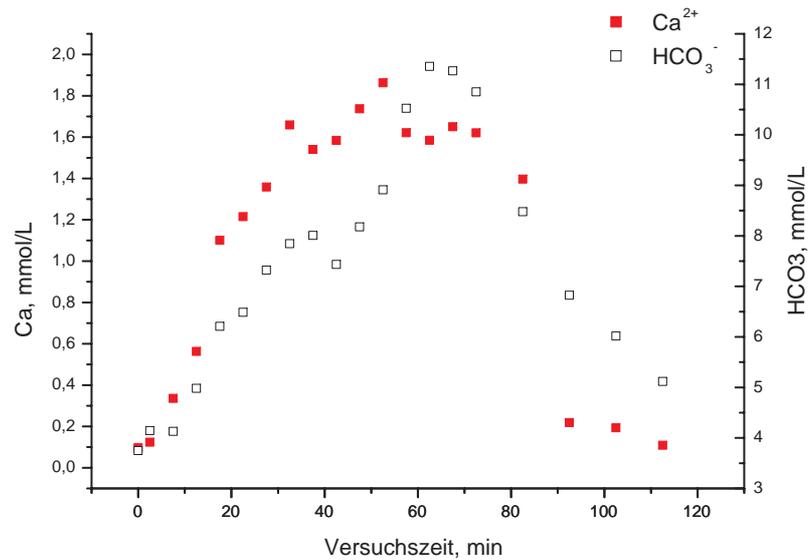


Abbildung 2.28: Durchbruchkurven für  $\text{HCO}_3^-$  und Calcium an der Meßstelle Z

Im Zentralbrunnen Z (1.1 m abstromig zur Eingabemeßstelle) korreliert der Anstieg der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen sehr gut mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen ( $T = 10$  min). Auch erreichen beide Ionen ihre Maxima in etwa zur gleichen Zeit. Eine leichte Verschiebung zu früherem Durchbruch auf Seiten des  $\text{Ca}^{2+}$  ist zu beobachten.

Die Maximalkonzentration von  $\text{HCO}_3^-$  in der Meßstelle Z beträgt knapp 700 mg/L. Im Vergleich mit dem  $\text{Ca}^{2+}$  werden die gleichen Konzentrationsbereiche erreicht (knapp 2 mmol/L). Dies läßt auf eine kongruente Lösung von Calcit schließen. Mit zunehmender Fließstrecke sinken Maximalkonzentrationen von  $\text{HCO}_3^-$  auf 450 mg/L (Meßstellen D, E & F). Diese Konzentrationen liegen nur knapp über dem natürlichen Gleichgewicht. Daraus kann gefolgert werden, daß die Lösung des Calcit im wesentlichen unmittelbar um die Injektionsstellen herum erfolgt. Die Korrelation zwischen den  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -konzentrationen wird mit zunehmender Entfernung (horizontal und lateral) schlechter.

Die Abnahme der gemessenen Konzentrationen erfolgt nach  $T = 75$  min, also nur kurz nach Erreichen der Maximalkonzentrationen. Der Anstieg und Abfall der gemessenen  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen bildet die Eingabefunktion (gleichmäßige Eingabe über 60 min) nicht so gut ab wie in dem vorangegangenen Versuch. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da sich hier mehrere Prozesse (Beeinflussung des pH-Wertes, Pufferung im  $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ -System und Lösung/Fällungskinetik der Carbonate) überlagern.

In einer weiteren Versuchreihe wurden die Ergebnisse im kontaminierten Grundwasser validiert. Der reduzierte hydraulische Gradient hatte nur geringe Auswirkungen auf die Form der Durchbruchkurven. Das bedeutet, daß schon bei den hohen Grundwasserfließgeschwindigkeiten im Technikumsversuch die Kinetik der Umsetzungsprozesse eine

geringe Rolle spielt. Durch CO<sub>2</sub>-Injektionen ( $c \approx 1.5 \text{ g/L}$ ) in den künstlichen Grundwasserstrom eine Abpufferung der hohen pH-Werte von pH 10 auf bis zu pH 6.6 möglich ist. Damit kann die Wirkung des eingeleiteten Kohlenstoffdioxid ähnlich zu den Laborversuchen auch im halbtechnischen Maßstab nachgewiesen werden. Mit der Injektion des reaktiven CO<sub>2</sub> geht eine Lösung von Calciumcarbonaten aus der Aquifermatrix einher, die sich in einem sehr deutlichen Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen im Abstrom der Injektionsmeßstelle zeigt. Die Werte erreichen dabei bis zu 120 mg/L Ca<sup>2+</sup>. Ein gleichzeitiger Anstieg der Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen kann im System nicht beobachtet werden. Allerdings ist die Lösung von Magnesiumcarbonaten im schwach sauren Milieu auch deutlich langsamer. Weiter kann ein Anstieg der Hydrogencarbonationen (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) im System infolge der CO<sub>2</sub>-Injektionen verzeichnet werden. Dabei steigen die Werte von primär rund 250 mg/L auf über 700 mg/L im Umfeld der Injektionen an. Eine deutliche Abnahme der durch die NaOH recht hohen pH-Werte (pH 10) auf Werte um pH 6.6 im Abstrom der CO<sub>2</sub>-Injektionen kann verzeichnet werden. In diesem pH-Bereich kann es infolge der Vermischung von Grundwasser mit hohem pH-Wert und unbeeinflußtem Grundwasser zu keiner nennenswerten Bildung von Carbonatsintern kommen. Die Wirksamkeit der CO<sub>2</sub>-Injektionen auf die abstromigen Meßstellen kann auch hier nachgewiesen werden. Auch wenn durch die Einleitung von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser kein Nachweis von freiem Kohlenstoffdioxid in den abstromigen Grundwassermeßstellen erfolgt, kann über die Entwicklung der pH-Werte, die Anstiege der Ca<sup>2+</sup>- sowie der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen eine Wirksamkeit der Injektionen auf die Grundwassermeßstellen im halbtechnischen Maßstab nachgewiesen werden.

### 2.3.2.7 Zusammenfassung der Wannerversuche

Als Ergebnis der Wannerversuche ist festzuhalten, daß infolge der CO<sub>2</sub>-Injektionen ( $c \approx 1.5 \text{ g/L}$ ) in den künstlichen Grundwasserstrom eine Abpufferung der hohen pH-Werte von pH 10 auf bis zu pH 6.6 möglich ist. Damit kann die Wirkung des eingeleiteten Kohlenstoffdioxides, ähnlich zu den Laborversuchen, auch im halbtechnischen Maßstab nachgewiesen werden. Mit der Injektion des reaktiven CO<sub>2</sub> geht eine Lösung von Calciumcarbonaten aus der Aquifermatrix einher, die sich in einem sehr deutlichen Anstieg der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen im Abstrom der Injektionsmeßstelle zeigt. Die Werte erreichen dabei bis zu 120 mg/L Ca<sup>2+</sup>. Ein gleichzeitiger Anstieg der Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen kann im System nicht beobachtet werden. Allerdings ist die Lösung von Magnesiumcarbonaten im schwach sauren Milieu auch deutlich langsamer. Weiter kann ein Anstieg der Hydrogencarbonationen (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) im System infolge der CO<sub>2</sub>-Injektionen verzeichnet werden. Dabei steigen die Werte von primär rund 250 mg/L auf über 700 mg/L im Umfeld der Injektionen an. Eine deutliche Abnahme der durch die NaOH recht hohen pH-Werte (pH 10) auf Werte um pH 6.6 im Abstrom der CO<sub>2</sub>-Injektionen kann verzeichnet werden. In diesem pH-Bereich kann es infolge der Vermischung von Grundwasser mit hohem pH-Wert und unbeeinflußtem Grundwasser zu keiner nennenswerten Bildung von Carbonatsintern kommen. Die Wirksamkeit der CO<sub>2</sub>-Injektionen auf die abstromigen Meßstellen kann auch hier nachgewiesen werden. Auch wenn durch die Einleitung von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser kein Nachweis von freiem Kohlenstoffdioxid in den abstromigen

Grundwassermeßstellen erfolgt, kann über die Entwicklung der pH-Werte, die Anstiege der  $\text{Ca}^{2+}$ - sowie der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen eine Wirksamkeit der Injektionen auf die Grundwassermeßstellen im halbertechnischen Maßstab nachgewiesen werden.

### 2.3.3 Feldversuche

Zur Untersuchung der  $\text{CO}_2$ -Ausbreitung im natürlichen Grundwasserleiter wurden Injektionsversuche im Feldmaßstab auf dem Schadensareal durchgeführt. Dazu wurde  $\text{CO}_2$ -angereichertes Wasser in den Absenkungstrichter der Sanierungsbrunnen HWS 42 bis HWS 44 injiziert. Das Wasser für die Anreicherung mit  $\text{CO}_2$  und die spätere Injektion über die Injektionspegel in der Umgebung der Sanierungsbrunnen stammt aus dem Brauchwasser des Industriebetriebes. Das Wasser wird über ein Leitungssystem zu den Infiltrationsbrunnen geleitet und zuvor über eine Düse mit  $\text{CO}_2$  aus einem Tank bzw. einem Flaschenbündel (Messer Griessheim) angereichert. Der Volumenstrom des Wassers sowie des Kohlenstoffdioxids sind variabel. Die Verweildauer des Wassers im Leitungssystem beträgt rund 35 Minuten. Die einzelnen Versuche sowie die Rahmenbedingungen sind in der folgenden Aufstellung und in Tab. 2.9 zusammengestellt:

- Versuch A, 10.07.2003:  
Entnahme: HWS 23, Injektion: HWS 44,
- Versuch B, 16.07.2003:  
Entnahme: HWS 43, Injektion: IP 8,
- Versuch C, 17.07.2003:  
Entnahme: HWS 43, Injektion: IP 8,
- Versuch D, 17.07.-18.07.2003:  
Entnahme: HWS 42, Injektion: IP 2  
zusätzliche Injektion nach 17h IP 1,
- Versuch E, 22.07.2003:  
Entnahme: HWS 42, Injektion: IP 1, IP 2  
Entnahme: HWS 43, Injektion: IP 8.

#### 2.3.3.1 Injektionswassermenge und $\text{CO}_2$ -Konzentrationen

Die Einstellung der Wassermenge für die Injektionen erfolgte über den Hauptschieber an der Abzweigung des gereinigten Wassers aus der Stripanlage und über Kugelhähne an der Verteilerstation vor den Injektionspegeln. Die Kontrolle des Volumenstroms erfolgt mittels Rotameter vor jedem Injektionspegel. Während des Betriebs treten geringe Schwankungen des Volumenstroms auf. Diese sind durch Druck- und Temperaturschwankungen bedingt.

Die Einstellung und Kontrolle der  $\text{CO}_2$ -Konzentration erfolgte vor Ort durch einen Schieber. Die eingeleitete  $\text{CO}_2$ -Menge wurde dabei mittels eines Rotameters justiert und

Tabelle 2.9: CO<sub>2</sub>-Injektionsversuche Feld

Versuch	Zeit, h	Injektion	Q, L/h	c <sub>CO<sub>2</sub></sub> , g/L	Entnahme	Q, L/h
A	0 - 1.5	HWS 44	600	0.8-1.4	HWS 23	4000
B	0 - 2	IP 8	400	1.0	HWS 43	4000
C	0 - 3.5	IP 8	400	1.0	HWS 43	4000
	3.5 - 7	–	–	–	HWS 43	4000
D	0 - 17	IP 2	400	1.0	HWS 42	4000
	17 - 19	IP 1	400	1.0	HWS 42	4000
E	0 - 24	IP 1, IP 2	á 400	1.2	HWS 42	4350
	0 - 24	IP 8	400	1.2	HWS 43	4100

durch kontinuierliche Beprobung und Titration der im Einleitwasser enthaltenen CO<sub>2</sub>-Menge kontrolliert. Die Injektion des CO<sub>2</sub> ist nahezu quantitativ, bei einem Volumenstrom von 1.7 m<sup>3</sup> Wasser/h und 1.8 kg CO<sub>2</sub>/h wurden an der Übergabestelle zu den Injektionsbrunnen Konzentrationen von 0.9–1.1 g CO<sub>2</sub>/L erreicht. Der pH-Wert im Injektionswasser stellte sich auf ca. pH 5.7 ein. Die Reaktionszeit des Systems von etwa 1 Stunde bis zu einem stationären Zustand muß bei der Regelung berücksichtigt werden.

### 2.3.3.2 Meßstelle HWS 43

**Injektion IP 8** Die Grundwasserentnahme erfolgte mit 4000 L/h aus der Meßstelle HWS 43. In den Injektionspegel IP 8 wurde CO<sub>2</sub>-angereichertes Wasser ( $c_{\text{CO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ) mit einem Volumenstrom von 400 L/h injiziert (Abb. 2.29). Unter der Annahme, daß alles injiziertes Wasser der Meßstelle HWS 43 zuströmt, beträgt das Mischungsverhältnis zwischen angereichertem Wasser und Grundwasser 1:10, das heißt, bei rein konservativem Transport wären CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von max. 100 mg/L zu erwarten.

Der erste Versuch mußte witterungsbedingt nach knapp zwei Stunden Injektion unterbrochen werden. Die neuerliche Zugabe von CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser erfolgte am darauffolgenden Tag. Nach rund 3 1/2 Stunden wurde die Injektion von CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser unterbrochen und die Wiedereinstellung des hydrochemischen Gleichgewichts beobachtet (Abb. 2.30).

In Abb. 2.31 ist der Verlauf der pH-Werte während des Versuchs dargestellt. Der Gleichgewichts-pH-Wert zu Beginn der Injektion lag bei 7.66. Der Abfall der pH-Werte im Förderbrunnen setzt 20 Minuten nach Beginn der Injektion von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser ein. Nach etwa 90 Minuten ist ein quasistationärer Zustand bei pH 7.03 erreicht. Der Wiederanstieg der pH-Werte nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Zufuhr benötigt ca. 110 Minuten. Dabei wird der Ausgangs-pH-Wert nahezu völlig wieder erreicht.

In Abb. 2.32 sind die gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Wasser der HWS 43 dargestellt. Der Konzentrationsverlauf spiegelt die pH-Werte. Die Maximalkonzentrationen liegen mit 80 und 100 mg/L im Bereich des theoretischen Optimums. Daraus folgt, daß nur wenig CO<sub>2</sub> „verbraucht“ wird. Auch die Konzentration von Hydrogencarbonat ist

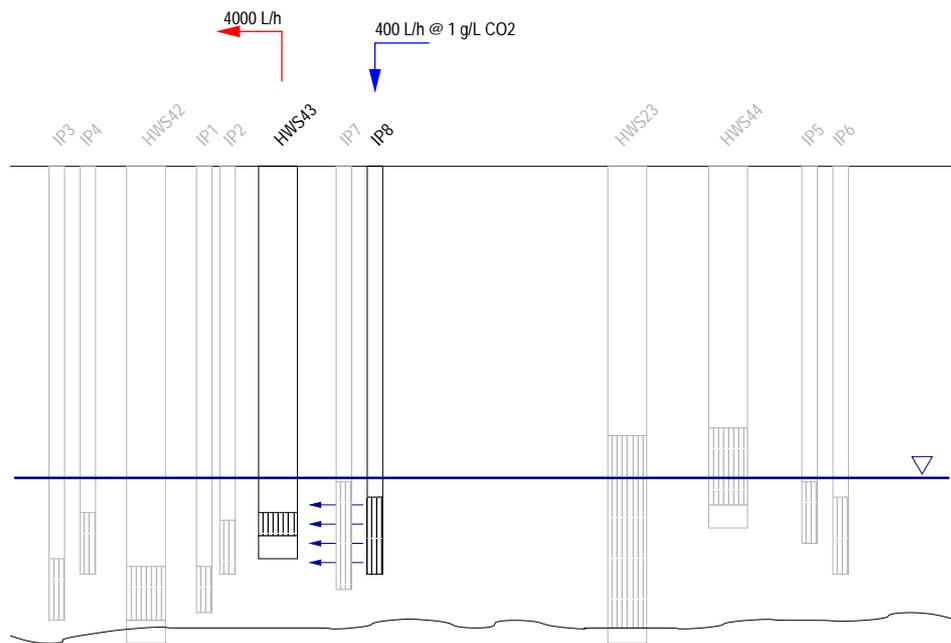


Abbildung 2.29: Schemazeichnung für Versuch E

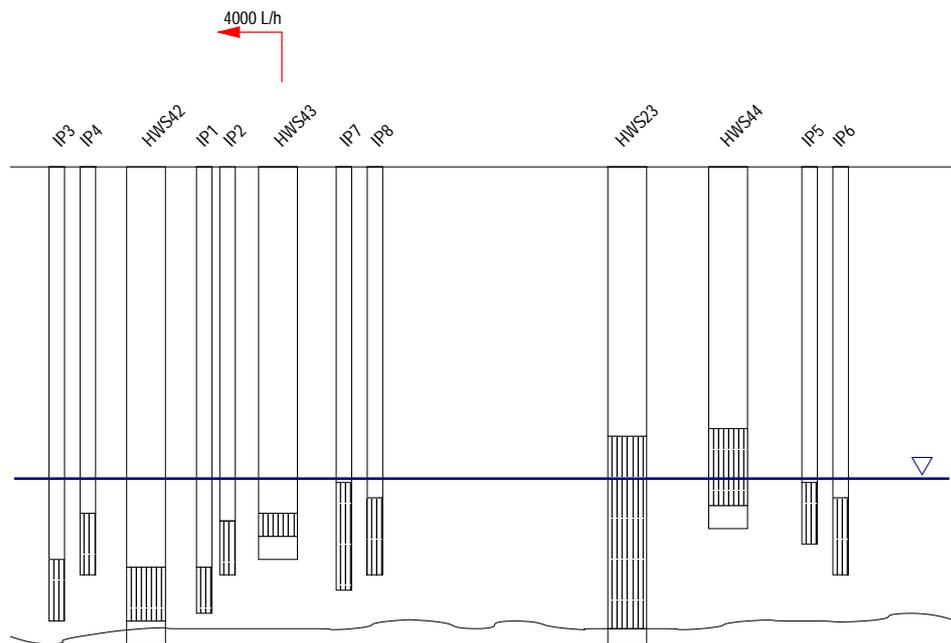


Abbildung 2.30: Schemazeichnung für Versuch E (Wiederherstellung des Gleichgewichts)

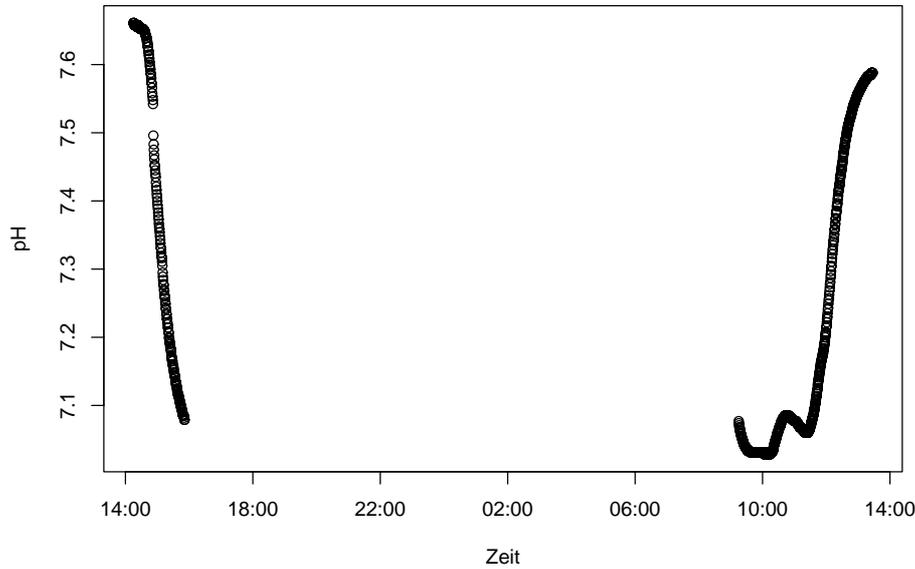


Abbildung 2.31: Verlauf der pH-Werte während des Versuchs E

ein Spiegelbild des pH-Wert-Verlaufs. Die Meßwerte steigen von 400 mg/L auf etwa 480 mg/L während der CO<sub>2</sub>-Injektion.

Tabelle 2.10: Hydrochemische Gleichgewichtsbedingungen, Versuch E

Parameter	Start	Gleichgewicht
pH-Wert	7.6	7.0
Ca <sup>2+</sup> , mg/L	71	84
Mg <sup>2+</sup> , mg/L	21	25
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L	400	475
CO <sub>2</sub> , mg/L	0	80

In Tab. 2.10 sind die für das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht charakteristischen Parameter zu Beginn des Versuchs und während der Injektion von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser zusammengefaßt. Die Konzentrationen von Calcium und Magnesium ändern sich nur geringfügig. Zusammen mit dem oben angesprochenen geringen „Verbrauch“ von CO<sub>2</sub> läßt dies darauf schließen, daß die Injektion von CO<sub>2</sub> in den Absenkungstrichter der HWS 43 nur eine geringe Remobilisierung von Carbonaten aus der Matrix bzw. von ausgefallenem Carbonatsinter bewirkt.

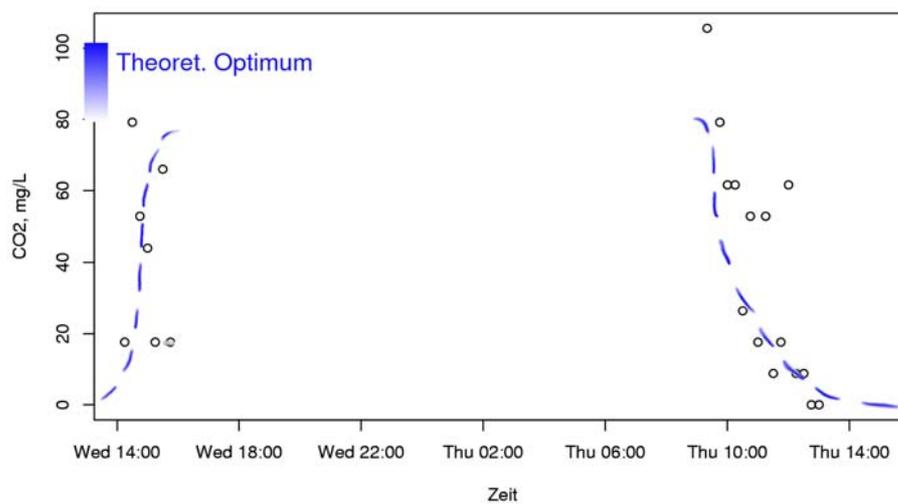


Abbildung 2.32: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen während des Versuchs E

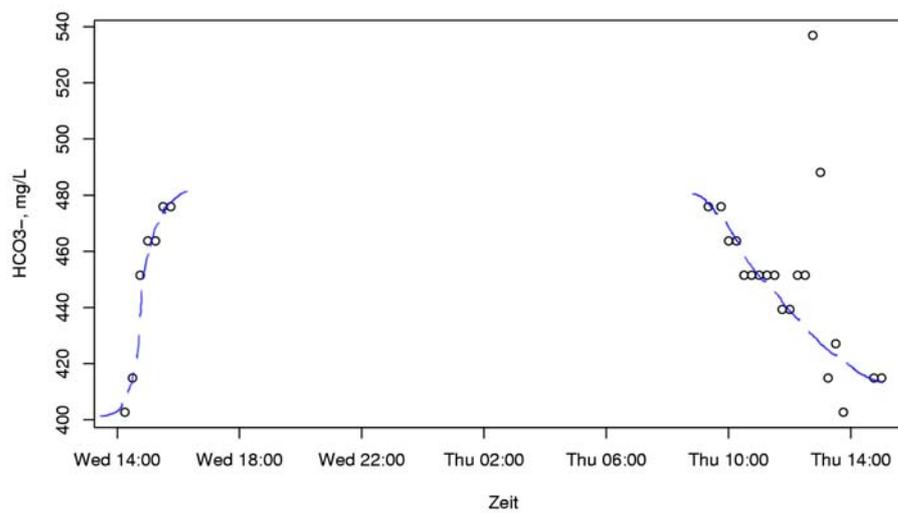


Abbildung 2.33: Verlauf der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen während des Versuchs E

### 2.3.3.3 Meßstelle HWS 42

**Injektion IP 2** Die Grundwasserentnahme erfolgte mit 4000 L/h aus der Meßstelle HWS 42, in den Injektionspegel IP 2 wurde CO<sub>2</sub>-angereichertes Wasser ( $c_{\text{CO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ) mit einem Volumenstrom von 400 L/h injiziert (Abb. 2.34). Unter der Annahme, daß alles injiziertes Wasser der Meßstelle HWS42 zuströmt, beträgt das Mischungsverhältnis zwischen angereichertem Wasser und Grundwasser 1:10, das heißt, bei rein konservativem Transport wären CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von max. 100 mg/L zu erwarten. Nach rund 12 Stunden Versuchszeit wurden zusätzlich 400 L/h CO<sub>2</sub>-angereichertes Wasser in den Injektionspegel IP 1 injiziert (Abb. 2.35).

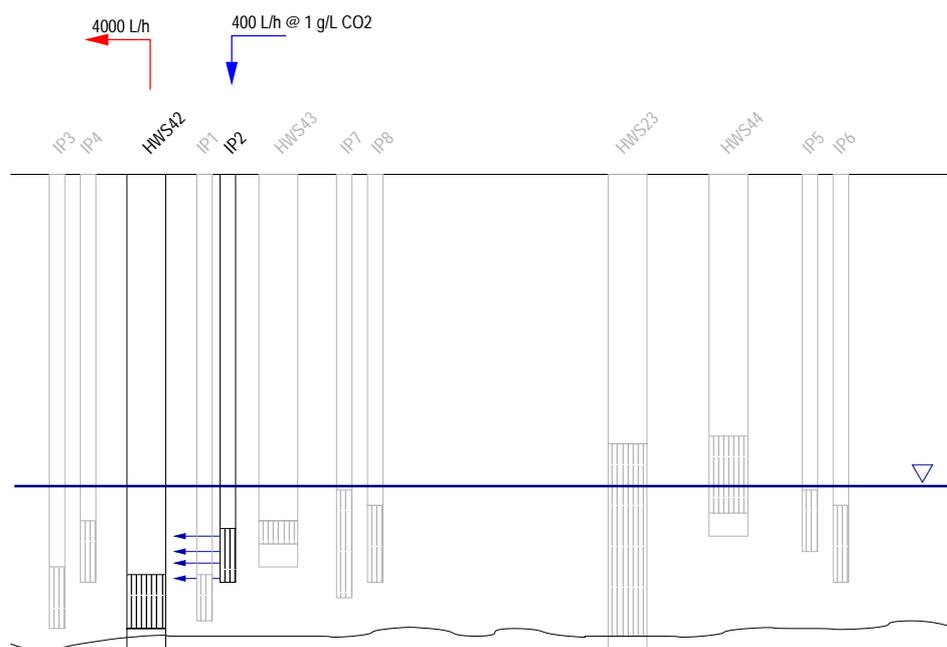


Abbildung 2.34: Schemazeichnung für Versuch E, Teil 1

In Abb. 2.36 ist der Verlauf der pH-Werte während des Versuchs dargestellt. Der Gleichgewichts-pH-Wert zu Beginn der Injektion lag bei 8.9. Der Abfall der pH-Werte in der Förderbohrung setzt 20 Minuten nach Beginn der Injektion von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser ein. Die Gleichgewichtseinstellung dauert erheblich länger als an der Meßstelle HWS 43. Erst ca. 16 Stunden nach Start der Injektion an IP 1 ist ein konstanter pH-Wert bei pH 8 erreicht. Die Reaktion auf die zusätzliche Injektion an IP 2 erfolgt schneller. Bis zum Ende der Aufzeichnungen wird ein pH-Wert von 7.66 erreicht. Nach etwa 90 Minuten ist ein quasistationärer Zustand bei pH 7.03 erreicht.

Die Konzentration von CO<sub>2</sub> erreicht während der Injektion an IP 1 Maximalwerte von 30 mg/L. Dabei fällt auf, daß sich keine konstante CO<sub>2</sub>-Konzentration einstellt. Nach einem kurzen Anstieg, der mit dem Eintreffen der ersten Front des CO<sub>2</sub>-angereicherten Wassers zu korrelieren scheint, fällt die CO<sub>2</sub>-Konzentration wieder auf Werte unter der

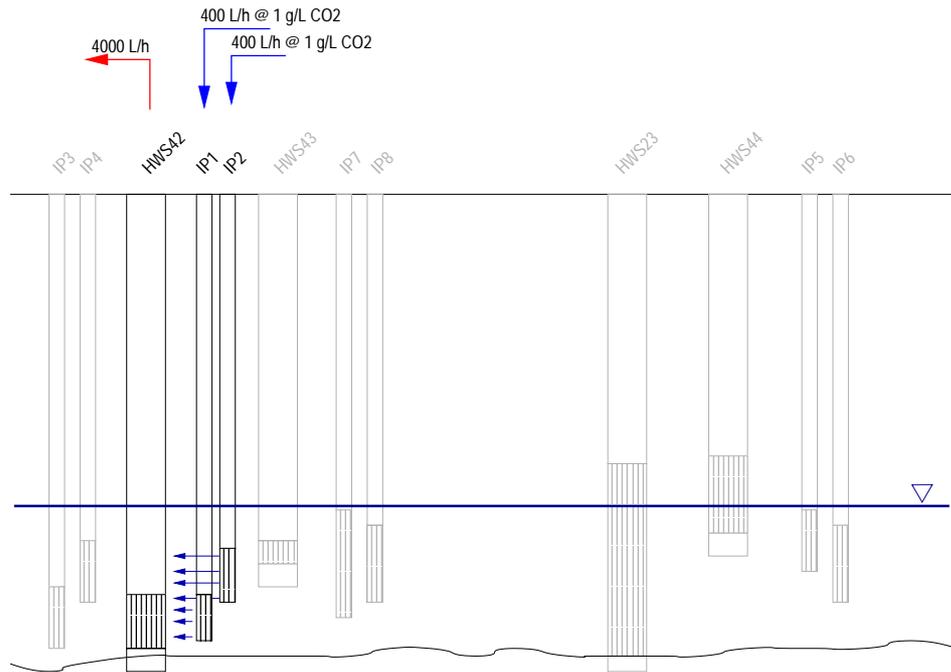


Abbildung 2.35: Schemazeichnung für Versuch E, Teil 2

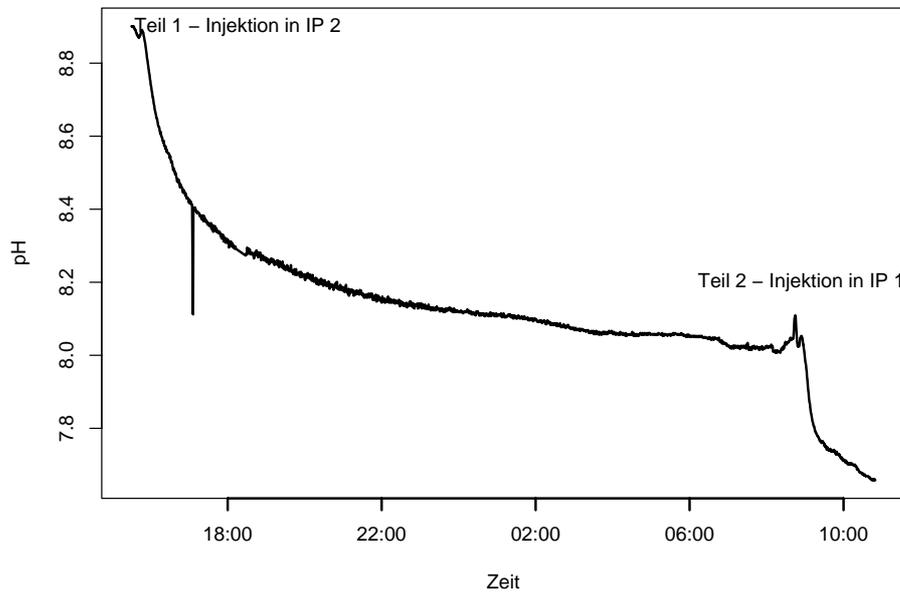


Abbildung 2.36: Verlauf der pH-Werte während des Versuchs E

Bestimmungsgrenze. Dieser Prozeß wiederholt sich nach Zuschalten von IP 2. Hier steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration kurzfristig auf Werte bis 52 mg/L um danach wieder abzufallen. Es ist davon auszugehen, daß das eingeleitete CO<sub>2</sub> für die Kompensation des KKG vollständig aufgebraucht wird.

Die Konzentrationen von Hydrogencarbonat liegen während des Versuchs zwischen 475 mg/L und 550 mg/L. Bei allgemein stark schwankendem Verlauf ist eine geringe Korrelation zu den CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zu erkennen. Nach Zuschaltung von IP 2 wird dieser Zusammenhang besonders deutlich. Es ist hier davon auszugehen, daß das eingeleitete und gelöste CO<sub>2</sub> entsprechend der alkalischen pH-Werte als HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vorliegt.

In Tab. 2.11 sind die für das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht charakteristischen Parameter zu Beginn des Versuchs und während der Injektion von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser zusammengefaßt. Die Konzentration von Calcium steigt von 2.1 mg/L auf 65 mg/L stark an, die Konzentration von Magnesium steigt von 13 mg/L auf 18 mg/L deutlich an. Dies läßt darauf schließen, daß die Injektion von CO<sub>2</sub> in den Absenkungstrichter der HWS 42 eine deutliche Remobilisierung von Carbonaten aus der Matrix bzw. von ausgefallenem Carbonatsinter bewirkt. Gleichzeitig ist diese Beobachtung eine Bestätigung für die Annahme, daß im unteren Bereich des Aquifers, die Ausfällung der Carbonate im wesentlichen bereits stattgefunden hat.

Tabelle 2.11: Hydrochemische Gleichgewichtsbedingungen, Versuch E

Parameter	Start	Gleichgewicht IP1	Gleichgewicht IP1+IP2
pH-Wert	8.9	7.6	7.0
Ca <sup>2+</sup> , mg/L	2.1		65
Mg <sup>2+</sup> , mg/L	13		18
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/L	385	500	500

#### 2.3.3.4 Probetrieb

**Injektionsschema** Nach Abschluß der Vorversuche wurde der Probetrieb gemäß Abb. 2.37 gestartet. Aus den Meßstellen HWS 42 und HWS 43 wurden je 4000 L/h entnommen, in die Injektionspegel IP1, IP2 und IP8 wurden je 400 L/h CO<sub>2</sub>-angereichertes Wasser injiziert.

Wie die Auswertung der pH-Wertentwicklung im Mischwasser (permanente Aufzeichnung in der Neutralisationsanlage) zeigt, ist eine dauerhafte Absenkung der pH-Werte des Förderwassers durch die CO<sub>2</sub>-Injektionen zu erreichen.

In Tab. 2.12 sind die Ergebnisse der Übersichtsanalysen im Probetrieb zusammengefaßt. Im Vergleich zum Zustand vor den Injektionen fallen die deutlich gesunkenen pH-Werte, Natriumkonzentrationen und Sättigungsindizes für Calcit und Dolomit auf. Gleichzeitig ist die Konzentration an Calcium deutlich gestiegen. Als Folge der CO<sub>2</sub>-Injektionen sind beide Wässer jetzt in einem Quasigleichgewicht in Bezug auf Calcit. Die äußert sich auch in der geringeren Versinterung der Brunnen und der Pumpen.

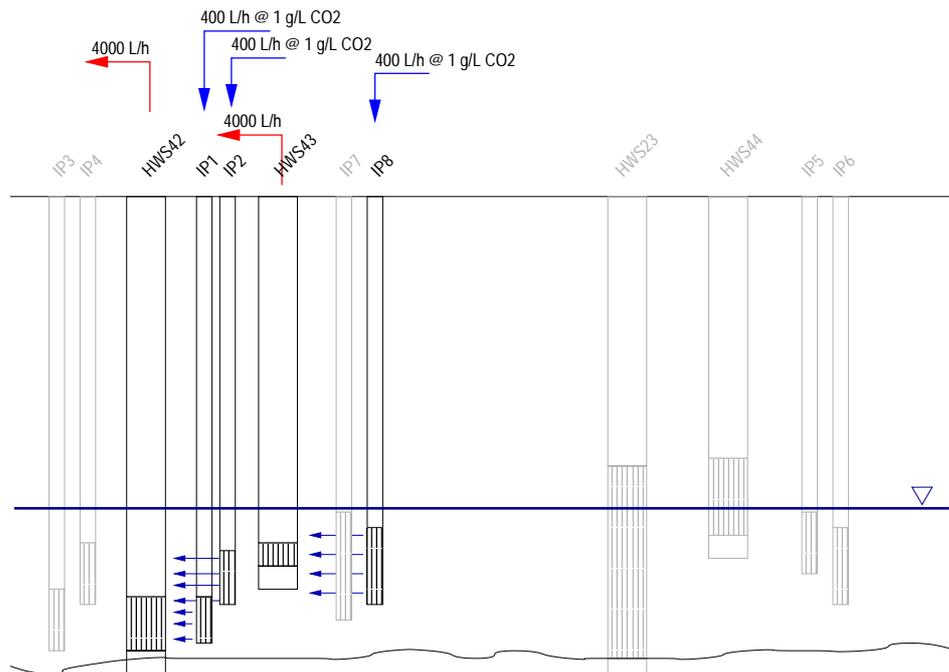


Abbildung 2.37: Schemazeichnung für Versuch 2.3.3.3, Teil 1

Tabelle 2.12: Hydrochemische Übersichtsanalysen unter CO<sub>2</sub>-Einfluß

	HWS42	HWS43
Datum	1.9.03	1.9.03
pH-Wert	7.0	7.5
Ca <sup>2+</sup>	100.6	111
Mg <sup>2+</sup>	24.5	22.8
Na <sup>+</sup>	56.5	43.5
K <sup>+</sup>	2.0	1.4
Cl <sup>-</sup>	32.1	32.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.4	16.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39.2	40.22
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	414.9	451.5
<i>SI</i> <sub>Calcit</sub>	-0.2	0.44
<i>SI</i> <sub>Dolomit</sub>	0.3	1.5

### 2.3.3.5 Zusammenfassung der Feldversuche

Die Pilotversuche an den Sanierungsbrunnen HWS 23, HWS 42, HWS 43 und HWS 44 zeigen, daß durch die in Labor und Technikum erprobten Injektionen von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser eine Sicherung der Abwehrmaßnahmen möglich ist. Durch die Einleitung von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser in den Absenkungstrichter konnte eine Erhöhung der Standzeit der Pumpen und eine deutliche Reduzierung der Versinterung erzielt werden.

Allerdings zeigen die Feldversuche auch, daß das System weiterhin stör anfällig ist und bei Änderungen der hydraulischen und hydrochemischen Randbedingungen sensibel reagiert. Als problematisch erweist sich insbesondere der Grenzbereich zwischen beeinflusstem und unbeeinflusstem Grundwasserleiter, der z. B. in der HWS 42 erschlossen ist. Dort treten lokal Übersättigungen auf. Zusätzlich komplizierend wirken die, durch vorherige Versinterung gestörten Fließbedingungen im unmittelbaren Einflußbereich der Brunnen.

## 2.4 Hydrochemische Modellierung

### 2.4.1 Grundlagen

Um die in Labor, Technikum und Feld gemachten Beobachtungen in Bezug auf die Ausbreitung und Wirkung des eingesetzten CO<sub>2</sub> quantitativ abschätzen zu können wurden für die einzelnen Versuche hydrochemische Gleichgewichtsberechnungen angestellt. Dazu wurde die hydrochemischen Simulationssoftware PhreeqC (Parkhurst und Appelo (1999)) eingesetzt [64]. Dieses Programm ermöglicht die Quantifizierung der Spezifizierung, der Löslichkeitsprodukte und der Fällungsprodukte auf Basis thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten.

### 2.4.2 Hydrochemische Modellierung Technikumsversuche

Im Zuge der Arbeiten wurden die experimentell ermittelten Daten zur Ausbreitung des reaktiven CO<sub>2</sub> in den Labor- Technikumsversuchen hydrochemisch modelliert. Dafür wurden, wie oben beschrieben, zuerst die hydraulisch relevanten Parameter mit CXT-FIT ermittelt [65]. Mit diesen wurde in PhreeqC ein reaktives Transportmodell für die Säulen- und Wannerversuche aufgesetzt und somit die experimentell ermittelten Daten reproduziert. Vor der Ermittlung der hydraulisch relevanten Parameter wurde der 1-dimensionale Strömungszustand der Wanne mit ASM überprüft [66]. Für das Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Sandes wurde ein Näherungswert herangezogen, der sich aus gleichmäßigen würfelförmigen Sandkörnern ergibt.

Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentell ermittelten Daten (v.a. für Versuche ohne NaOH).

### 2.4.3 Massenbilanzierung

Der Durchbruch von CO<sub>2</sub> in den Versuchssäulen kann durch die Simulation mit PhreeqC einigermaßen abgebildet werden. Trotz der Einführung einer kolloidalen Calcitphase, die

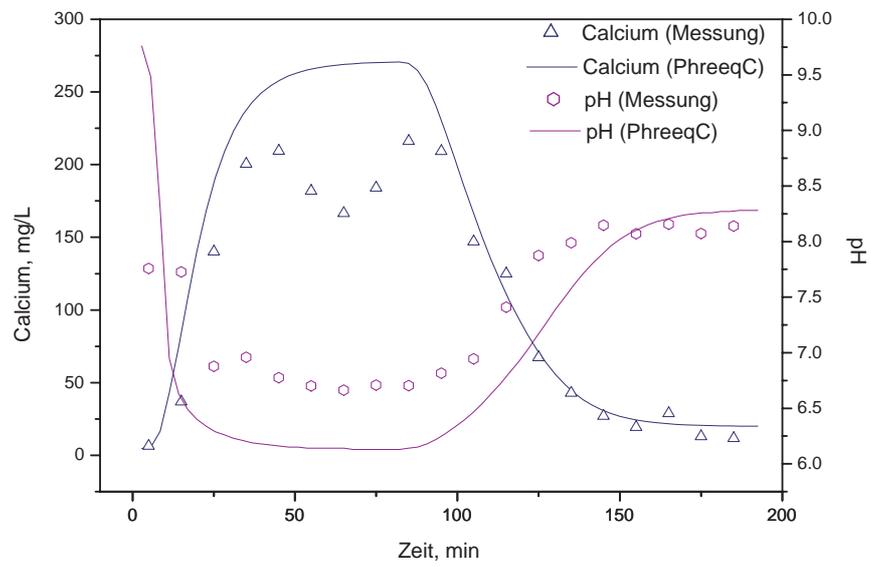
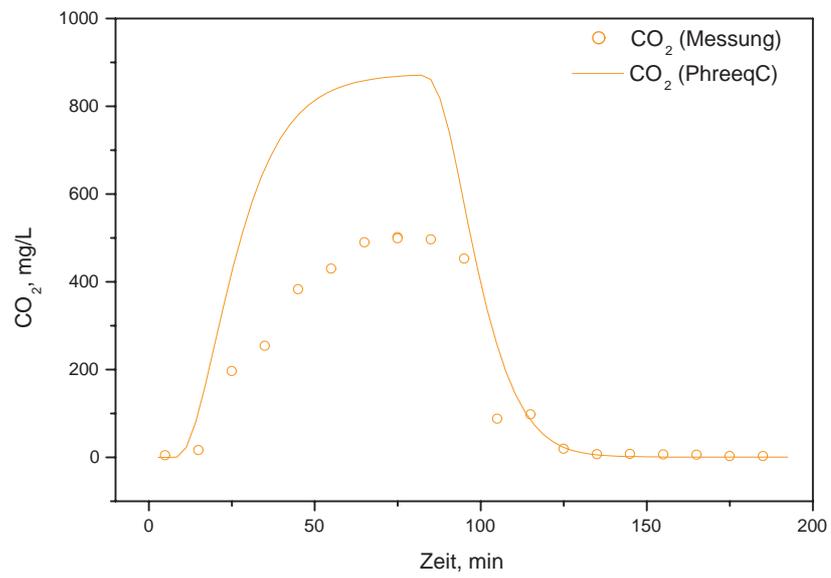


Abbildung 2.38: Modellierung von Durchbruchkurven Säule G1, CO<sub>2</sub>, 3 PV/h, Grob-sand

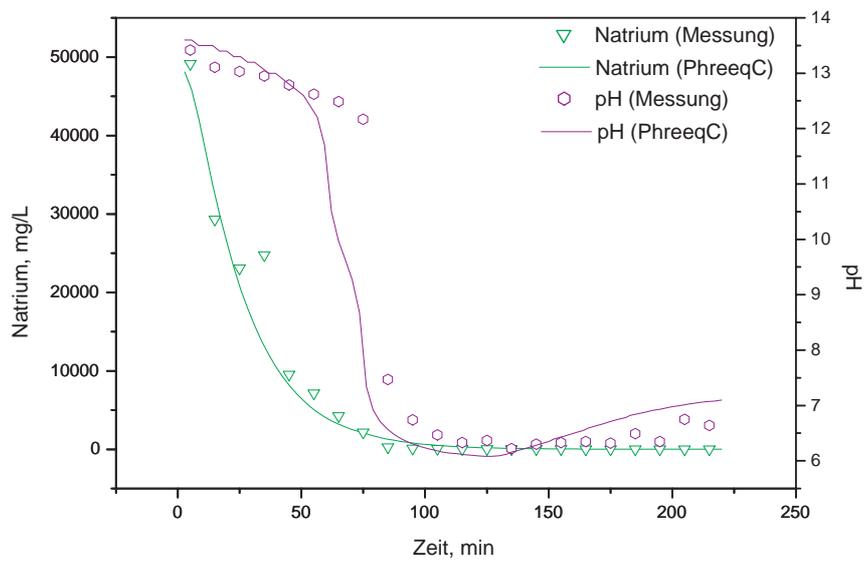
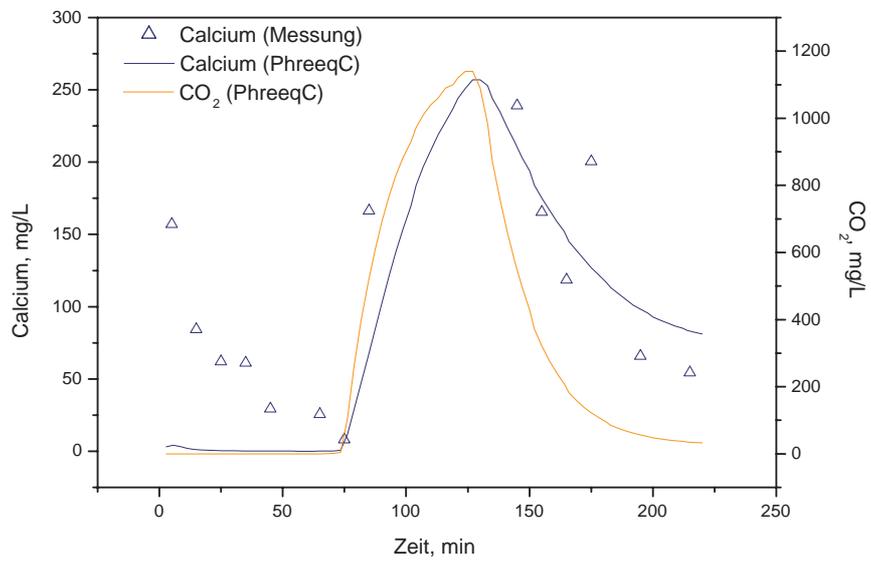


Abbildung 2.39: Modellierung von Durchbruchkurven Säule G1, CO<sub>2</sub> + NaOH, 3 PV/h, Grobsand

in den vorangegangenen Laborversuchen quantifiziert werden konnte, ist eine Überschätzung des CO<sub>2</sub>-Durchbruchs in den Versuchssäulen durch die Modellierung offensichtlich. In Folge der Reaktionen mit der Aquifermatrix, die einer Auflösung von Calcit gleichkommt, werden die Kohlenstoffdioxidkonzentrationen durch das Modell überschätzt. Wurden z.B. in Säule G1 mit einer Flußrate von 3 PV/h Maximalkonzentrationen von 500 mg/L CO<sub>2</sub> gemessen, ergeben die Berechnungen Maximalkonzentrationen von bis zu 850 mg/L. Der Durchbruch selbst kann in seiner Entwicklung sehr gut abgebildet werden. Das gleiche Modell liefert auch für die zu erwartenden Calciumkonzentrationen eine leichte Überschätzung, allerdings fällt diese mit rund 250 mg/L Ca<sup>2+</sup> weit geringer aus als die Simulation der CO<sub>2</sub>-Durchbrüche. Die gemessenen Ca<sup>2+</sup>-Maximalkonzentrationen in Säule G1 (3 PV/h) liegen mit rund 220 mg/L nur knapp unter den Werten der Berechnung. Gleichzeitig fällt – analog zu den CO<sub>2</sub>-Durchbrüchen – eine relativ deutliche Fehleinschätzung der pH-Wertentwicklung auf. Als Folge der zu hoch eingeschätzten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen fällt der pH-Wert in den Simulationen auf Werte um pH 6.3 ab. Die gemessenen pH-Werte liegen allerdings mit pH 6.7 etwas darüber. Quantifiziert man die Masse des gelösten Calcits im Lauf eines Versuchs, ergibt sich eine gelöste Calciummasse von rund 2225 mg. Die Simulation ergibt eine gelöste Ca<sup>2+</sup>-Masse von etwa 2780 mg.

Bei den Versuchen mit Zugabe von NaOH in die Versuchssäulen zeigt sich ein etwas anderes Bild. Da aufgrund der hohen pH-Werte in der Säule G1 (3 PV/h) kein freies CO<sub>2</sub> in den Säulen zu erwarten war, wurde auf die Bestimmung des Kohlenstoffdioxids in den Proben verzichtet. Die Simulation mit PhreeqC zeigt ein Auftreten von CO<sub>2</sub>, das mit dem gemessenen und prognostizierten Abfall der pH-Werte sehr gut korreliert. Zwar kann der erste Verlauf der Ca<sup>2+</sup>-Konzentrationen nicht mit dem Modell abgebildet werden, allerdings zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationen ab dem Zeitpunkt 75 min. Die Abweichungen liegen nur im Bereich von wenigen mg/L und das Tailing des Konzentrationsabstieges (Ca<sup>2+</sup>) wird etwas überschätzt. Auch die Entwicklung des pH-Wertes und die Abnahme der Na<sup>+</sup>-Konzentrationen wird durch das Modell sehr gut abgebildet. Quantifiziert man die Masse des gelösten Calcits im Lauf des Versuchs (T = 75 min – 200 min), ergibt sich eine gelöste Calciummasse von rund 3500 mg. Die Simulation ergibt eine gelöste Ca<sup>2+</sup>-Masse von etwa 3270 mg.

#### 2.4.4 Bewertung der hydrochemischen Modellierung

Die hydrochemische Modellierung zeigt sehr deutlich, daß eine quantitative Abschätzung der im Aquifer ablaufenden reaktiven Prozesse infolge der Einleitung CO<sub>2</sub>-angereicherter Wassers sehr wohl möglich ist. Probleme in der Modellkalibrierung ergeben sich aus technisch erforderlichen Vereinfachungen und Annahmen. So konnte z.B. die reaktive Oberfläche der Calcitsande nur überschlägig und näherungsweise in das Modell implementiert werden. Die z.T. recht unterschiedliche Güte der Modellrechnungen ergibt sich durch die Komplexität der Prozesse und eine einheitliche Anpassung für alle Modellrechnungen. Das bedeutet, daß alle Simulationen mit den gleichen Modellparametern gerechnet sind.

Die experimentell ermittelten Daten lassen sich mit Hilfe eines reaktiven Stofftransportes und den aus Literatur und empirisch ermittelten Ratenkonstanten zur Lösungs-

Fällungskinetik relativ gut abschätzen. Dies zeigt sich vor allem in den Durchbruchkurven für  $\text{Ca}^{2+}$  und pH. Daneben können aber auch die Anstiege der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen durch das Modell abgebildet werden.

Eine quantitative Abschätzung der Carbonatlösung bzw. Carbonatfällung in den untersuchten Systemen ist damit möglich und erlaubt es, Prognosen für die Wirksamkeit, Effektivität und Nachhaltigkeit der Kohlenstoffdioxidinjektionen zu erstellen.

## 2.5 Versinterung der Aquifermatrix

### 2.5.1 Laborversuche

#### 2.5.1.1 Hydraulische Untersuchungen

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben konnte durch die Injektion von  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser eine deutliche Erhöhung der Standzeiten der Grundwasserpumpen sowie der Brunnen erreicht werden. Allerdings läßt sich die Entstehung von Präzipitaten, vor allem an der Brunnenlaibung und im angrenzenden Filterkies sowie im engsten Umfeld um die Brunnen (Aquifermaterial) nicht gänzlich unterbinden oder ausschließen. Aus diesem Grund wurden im Labor Versuche zur Versinterungsproblematik durchgeführt, um Art und Ausmaß der Versinterungen qualitativ und quantitativ abschätzen zu können. Primär liegt dabei das Augenmerk auf möglichen Veränderungen in der hydraulischen Durchlässigkeit des Bodenmaterials, die zu einem Versagen von Brunnenbauwerken und damit einem Versagen der hydraulischen Sicherung führen könnte. Beobachtungen im Feldmaßstab belegen dieses Szenario (HWS 18).

Dazu wurden Laborsäulen (nutzbare Länge: 380 mm, ID: 50 mm sowie nutzbare Länge: 500 mm, ID: 100 mm) aus PVC aufrecht an einem Stativ befestigt. Boden und Deckel sind mit Glasfritten sowie Adaptern zur Aufnahme von PTFE-Schläuchen ausgestattet. Der Säuleneinlaß (unten) ist mit einem Ausgleichsbehälter mit Freispiegelauslauf (variable Höhe bis 165 cm über Säulenauslaß) verbunden. Über diesen wird das Modellwasser (Münchener Leitungswasser) der Versuchseinrichtung zugeführt. Der Auslauf der Säulenapparatur ist über einen weiteren PTFE-Schlauch auf exakt der Höhe des Säulenendes justiert. An der großen Säulenapparatur ( $l_{\text{eff}}$ : 500 mm, ID: 100 mm) ist zusätzlich 7 cm über dem Säulenboden eine absperrbare Injektionsnadel in Säulenmitte angebracht. Die Injektionsnadel durchdringt den gesamten Querschnitt. Sie ist auf der gesamten Länge mit 0.5 mm großen Poren versehen. Über diese kann mit Hilfe einer Peristaltikpumpe (ISMATEC MCP) zusätzlich Natronlauge und  $\text{CO}_2$ -angereichertes Wasser in den Wasserstrom in der Säule injiziert werden.

Der Einbau einer unteren Filterschicht (100 g Quarzsand, 1-2 mm Durchmesser) erfolgte bei einem Wasserstand von 2 cm in der Säule. Das Probenmaterial zur Befüllung der Säulen (Originalsediment aus HWS 40 und HWS 41, Korngröße  $<20$  mm) wurde luftgetrocknet in die Säulen eingebaut und leicht verdichtet. Auf das Probenmaterial wurde dann die obere, 2-5 cm mächtige Filterschicht (Quarzsand, 1-2 mm Durchmesser) aufgebracht. Sämtliche verwendeten Teile (Säulen, Fritten, Sediment, etc.) wurden vor den Versuchen (trocken) und nach der Aufsättigung gewogen und darüber der Hohlraumman-

teil in den Einzelsäulen ermittelt. Im Anschluß wurden die Säulen durch Durchlässigkeitsversuche in Anlehnung an DIN 18130 T1 hydraulisch charakterisiert. Die Säulen wurden langsam von unten durch kapillaren Aufstieg aufgesättigt, um Lufteinschlüsse in den Versuchseinrichtungen zu verhindern. Nach einer Einlaufzeit von 12 bis 24 Stunden mit geringer Flußrate (1 mL/min) wurden die  $k$ -Werte der Säulen bei einem konstanten hydraulischen Gefälle von 0.5, 0.85 und 1.65 m bestimmt. Die Ergebnisse der hydraulischen Charakterisierung sind in Tab. 2.13 dargestellt.

Tabelle 2.13: Parameter der Durchlässigkeitsversuche (vor NaOH-Zugabe)

Säule	$l_{\text{eff}}$ , mm	$F$ , cm <sup>2</sup>	Probenmenge, g	PV, %	$k$ , m/s
HWS 40-1	380	19.63	1165.9	26.6	$1.3 \cdot 10^{-4}$
HWS 40-2	380	19.63	1432.3	20.4	$1.7 \cdot 10^{-4}$
HWS 41-1	380	19.63	1388.0	18.2	$1.9 \cdot 10^{-4}$
HWS 41-2	380	19.63	1034.6	30.1	$1.2 \cdot 10^{-4}$
HWS 40-3	450	78.54	4605.1	24.7	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Nachfolgend wurde in die durchströmten Säulen Prozesslauge injiziert. An den Säulen HWS 40-1, HWS 40-2, HWS 41-1 und HWS 41-2 erfolgte dies über ein T-Stück direkt vor dem Säuleneingang bei einem hydraulischen Gefälle von je 1 m. Die Injektion in Säule HWS 40-3 erfolge wie oben beschrieben über die 7 cm über Säulenboden installierte Injektionsnadel. Die Flußraten der NaOH-Injektion betragen 0.1 mL/min. Die pH-Werte des Säulenwassers wurden laufend kontrolliert und auf einen Wert um pH 10 bis 10.5 eingestellt (Tab. 2.14).

Tabelle 2.14: Parameter der Durchlässigkeitsversuche (NaOH-Zugabe)

Säule	PV, %	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ , L/min	$Q_{\text{NaOH}}$ , mL/min	pH
HWS 40-1	26.6	0.304	0.25	10.1
HWS 40-2	20.4	0.240	0.25	10.3
HWS 41-1	18.2	0.221	0.25	10.4
HWS 41-2	30.1	0.378	0.25	10.0
HWS 40-3	24.7	0.316	0.25	10.1

Nach einer Zugabezeit von 4 Wochen wurden die Zuleitung von NaOH gestoppt und die Säulen nach Austausch mehrerer Porenvolumina von reinem Leitungswasser erneut hydraulisch charakterisiert. Dazu wurden die Laborsäulen aufrecht an einem Stativ befestigt. Der Säuleneinlaß (unten) ist mit einem Ausgleichsbehälter mit Freispiegelauslauf (variable Höhe bis 165 cm über Säulenauslaß) verbunden. Über diesen wird das Modellwasser (Münchner Leitungswasser) der Versuchseinrichtung zugeführt. Der Auslauf der Säulenapparatur ist über einen weitem PTFE-Schlauch auf exakt der Höhe des Säuleneinlaßes justiert. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Durchlässigkeitsversuche (nach Zugabe von NaOH) dargestellt.

Nach der Zugabe von NaOH zu den Versuchssäulen zeigt HWS 40-1 einen  $k$ -Wert von  $2.4 \cdot 10^{-5}$  m/s. Die  $k$ -Werte der anderen Versuchssäulen befinden sich im selben Bereich

Tabelle 2.15: Parameter der Durchlässigkeitsversuche (nach NaOH-Zugabe)

Säule	$l_{\text{eff}}$ , mm	$F$ , cm <sup>2</sup>	Probenmenge, g	PV, %	$k$ , m/s
HWS 40-1	380	19.63	1189.7	25.1	$2.4 \cdot 10^{-5}$
HWS 40-2	380	19.63	1455.7	19.1	$2.6 \cdot 10^{-5}$
HWS 41-1	380	19.63	1403.2	17.3	$2.7 \cdot 10^{-5}$
HWS 41-2	380	19.63	1062.7	28.2	$1.9 \cdot 10^{-5}$
HWS 40-3	450	78.54	4654.5	24.0	$2.5 \cdot 10^{-5}$

von rund  $2.4 \cdot 10^{-5}$  m/s. Lediglich Versuchssäule HWS 41-2 weist mit  $k = 1.9 \cdot 10^{-5}$  m/s einen noch geringeren Wert auf. Im Vergleich zu den Durchlässigkeitsbeiwerten vor der Natronlaugezugabe zeigen die Säulen eine Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit um eine Größenordnung. Dies ist auf die Ablagerung von Carbonatsintern auf der Aquifermatrix und die Filtration von neugebildeten Hydrokolloiden (Carbonate, Gibbsit) im Porenraum der Versuchssäulen zurückzuführen.

### 2.5.1.2 Hydrochemische Untersuchungen

Weiter wurden an den Proben Elutionstests durchgeführt. Dazu wurde jeweils 500 g des Probenmaterials mit 1 L Münchener Leitungswasser in einer Plastikflasche angesetzt, einmal geschüttelt und bis zur Probenahme bei 4°C 24 Stunden gelagert. Das tägliche Probenvolumen von 250 mL wurde mit einer Pipette entnommen und auf pH-Wert, Säurekapazität 4.3 (SK), Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und Gesamthärte hin untersucht. Nach Entnahme der Proben wurde das entnommene Probenvolumen mit frischem Leitungswasser aufgefüllt. Von jeder Probe wurden für dieses Experiment zwei Vergleichsproben angesetzt und untersucht. Weiter wurden jeweils 500 g der Proben mit 1 L Münchener Leitungswasser angesetzt und in einem Überkopfschüttler bei 4°C permanent geschüttelt. Vor der Probenahme wurden die Plastikflaschen aus dem Überkopfschüttler entnommen und zur Sedimentation des Feinanteiles 30 - 60 min ruhig gelagert. Die Probenahme erfolgte analog zu den Standeluat. Nach der Probennahme wurden die 250 mL Eluat mit Spritzenfiltern filtriert und das entnommene Probenvolumen wieder aufgefüllt.

Für HWS 41 wurden je zwei Proben (41-1 sowie 41-2) als Standproben eluiert. Zwei weitere Proben (41-3 und 41-4) hingegen im Überkopfschüttler eluiert. Analog wurden für HWS 40 die Proben 40-1 & 40-2 als Standproben, die Proben 40-3 & 40-4 im Überkopfschüttler eluiert.

Allerdings zeigen die Eluate aus den untersuchten Proben keine signifikanten Unterschiede in den Maximalkonzentrationen oder im Konzentrationsverlauf. Weder bei den Standeluat noch bei den Schütteluat kann ein deutlicher Unterschied der Eluatkonzentrationen verzeichnet werden. Ein Rückschluß auf eine Beeinträchtigung der Aquifermatrix in Folge der NaOH-Zugabe ist durch die hydrochemischen Untersuchungen nicht möglich.

### 2.5.1.3 Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen

Das Säulenmaterial der oben beschriebenen Versuchssäulen wurde nach den Versuchen zur Ermittlung der hydraulischen Durchlässigkeit ausgebaut und makroskopisch wie mikroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial leichte Verbackung von Einzelkörnern. Diese findet sich vor allem an Berührungspunkten von verschiedenen Körnern. Dabei bleiben beim Auseinanderbröseln der Körner leichte Abdrücke zurück. Auch finden sich Hinweise auf neugebildete Sinterüberzüge auf dem Säulenmaterial. Diese sind als weißliche Krusten oder Häute ausgebildet. Die Sinterhäute weisen Dicken von Bruchteilen von mm auf.

Diese Erkenntnisse bestätigen die bereits anhand der hydraulischen Durchlässigkeit gemachten Befunde einer fortschreitenden Versinterung des Aquifers infolge der Beeinflussung durch NaOH.

### 2.5.1.4 Massenbilanzierung

Wie sich im Verlauf der hydraulischen Untersuchungen bei NaOH-Zugabe in die Versuchssäulen zeigt (vgl. Tab. 2.16), nehmen die Probenmassen über den Versuchszeitraum von 4 Wochen in den kleineren Versuchssäulen ( $l_{\text{eff}} = 380$  mm) um rund 20 g zu. In Säule HWS 40-3 ( $l_{\text{eff}} = 450$  mm) nimmt die Probenmasse gar um knapp 50 g zu. Die Massenzunahme bewegt sich im Bereich von 1–2% der Ausgangsmasse der Proben.

Tabelle 2.16: Massenzunahme in den Versuchssäulen

Säule	Probenmasse Beginn, g	PV, %	Probenmasse Ende, g	PV, %	$\Delta M$ , g	$\Delta PV$ , %
HWS 40-1	1165.9	26.6	1189.7	25.1	23.8	-1.5
HWS 40-2	1432.3	20.4	1455.7	19.1	23.4	-1.3
HWS 41-1	1388.0	18.2	1403.2	17.3	15.2	-0.9
HWS 41-2	1034.6	30.1	1062.7	28.2	28.1	-1.9
HWS 40-3	4605.1	24.7	4654.5	24.0	49.4	-0.7

Infolgedessen, sowie durch die sehr wahrscheinliche Filtration neugebildeter kolloidaler Partikel im Porenraum, nehmen die  $k$ -Werte in den Versuchssäulen über den Versuchszeitraum hin ab. In allen Säulen ist eine  $k$ -Wertabnahme um rund eine Größenordnung zu verzeichnen.

## 2.5.2 Untersuchung des Materials aus der Überbohrung der HWS 42

### 2.5.2.1 Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen

Die Labor- und Geländebefunde deuten darauf hin, daß durch die Injektion von CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser in den Grundwasserstrom die Ausbildung von Ablagerungen noch nicht vollständig unterdrückt werden kann. Aufgrund des sensiblen Gleichgewichts führen schon kurzfristige, im täglichen Betriebsablauf unvermeidbare Änderungen der Pumpraten zu einer Verschiebung der Grenzfläche und damit zu einer verstärkten Durchmischung

von beeinflusstem und unbeeinflusstem Grundwasser. Labor- und Feldergebnisse zeigen, daß nach Einsetzen einer ersten Versinterung eine nichtlineare Zunahme der versinter-ten Flächen erfolgt. Dabei kommt es auch zur Ausbreitung der Versinterungen in den kontaminierten Bereich.

Die Versinterungen der Filterschlitzte in der HWS 42 führt zu einer massiven Beein-trächtigung der Wasserführung und zu einem starken Absinken des Wasserspiegels. Der Brunnen wurde überbohrt und Material zur Untersuchung auf eine mögliche Verkittung des Aquifers entnommen. Das gestört entnommene Material wurde mit dem ebenfalls gestört entnommenen Material aus HWS 41 verglichen.

Die makroskopischen Untersuchungen deuten auf einen höheren Verkittungsgrad des Materials aus der Meßstelle HWS 42 hin (Abb.2.40). Im mikroskopischen Maßstab konn-ten wesentliche Unterschiede in Bezug auf dünne krusten- oder hautartige Überzüge auf den Körnern festgestellt werden. Dabei wurden die Proben unter einem Auflicht-mikroskop zerlegt und die scheinbaren Verkittungen optisch und mechanisch untersucht (Zerlegung mit Spatel). Es zeigte sich eine wesentlich stärkere Verbackung von Einzel-körnern an den Proben aus HWS 42. Diese tritt vor allem als krustenartiger Überzug auf großen Körnern auf. Im Gegensatz zum Material aus den Säulenversuchen sind diese allerdings nicht als dünne Häute, sondern in Art einer Zementierung einzelner Parti-kel (Mikrokonglomerate) ausgebildet. Die Verbackungen können relativ leicht mit der Hand aufgebrochen werden. Eine Neigung zum Zerfall in Bruchstücke (kleine Aggre-gate) unter mechanischer Einwirkung ist offensichtlich. In kleineren Hohlräumen lassen sich vereinzelt weißliche Abscheidungen neugebildeten Sinters nachweisen. Diese körni-gen Konkretionen sind in der Regel nur Bruchteile von mm groß.



Abbildung 2.40: Vergleich des Bohrguts aus den Bohrungen HWS 42 Überbohrung (links) und HWS 41 (rechts)

Bei der Interpretation muß die natürliche Heterogenität der Grundwasserleiter im Singener Becken berücksichtigt werden. Durch die große vertikale und horizontale Variabilität der Sedimentzusammensetzung ist der Vergleich mit einem „Referenzmaterial“ nahezu unmöglich. Der makroskopische Befund zeigt demnach vor allem, daß bislang im Anstrom zu den Brunnen keine Verkittung im Sinne einer Konglomeratbildung stattgefunden hat. Allerdings ist eine Verkittung von Kleinstpartikeln im mikroskopischen

Maßstab nachweisbar. Weiterhin ist eine vergleichsweise Zunahme von Sinterhäutchen sowie mikroskopischer Sinterkonkretionen festzustellen. Eine resultierende Abnahme der effektiven Porosität im Grundwasserleiter ist anzunehmen. Die daraus folgende Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit muß beachtet werden. Verkittungen beschränken sich jedoch vermutlich im wesentlichen auf das unmittelbare Brunnumfeld infolge der hydraulischen Sicherung.

### 2.5.2.2 Hydrochemische Untersuchungen

Weiter wurden an den Proben Elutionstests durchgeführt. Dazu wurde jeweils 500 g des Probenmaterials mit 1 L Münchener Leitungswasser in einer Plastikflasche angesetzt, einmal geschüttelt und bis zur Probennahme bei 4°C 24 Stunden gelagert. Das tägliche Probenvolumen von 250 mL wurde mit einer Pipette entnommen und auf pH-Wert, Säurekapazität 4.3 (SK), Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und Gesamthärte hin untersucht. Nach Entnahme der Proben wurde das entnommene Probenvolumen mit frischem Leitungswasser aufgefüllt. Von jeder Probe wurden für dieses Experiment zwei Vergleichsproben angesetzt und untersucht. Weiter wurden jeweils 500 g der Proben mit 1 L Münchener Leitungswasser angesetzt und in einem Überkopfschüttler bei 4°C permanent geschüttelt. Vor der Probennahme wurden die Plastikflaschen aus dem Überkopfschüttler entnommen und zur Sedimentation des Feinanteiles 30 - 60 min ruhig gelagert. Die Probennahme erfolgte analog zu den Standeluaten. Nach der Probennahme wurden die 250 mL Eluat mit Spritzenfiltern filtriert und das entnommene Probenvolumen wieder aufgefüllt. Für HWS 41 wurden die Proben 41-1 sowie 41-2 als Standproben eluiert, die Proben 41-3 und 41-4 hingegen im Überkopfschüttler eluiert. Analog wurden die Proben 42-1 & 42-2 als Standproben, die Proben 42-3 & 42-4 im Überkopfschüttler eluiert.

Allerdings zeigen die Eluate aus den untersuchten Proben keine signifikanten Unterschiede in den Maximalkonzentrationen oder im Konzentrationsverlauf. Weder bei den Standeluaten noch bei den Schütteleluaten kann ein deutlicher Unterschied der Eluatkonzentrationen verzeichnet werden. Ein Rückschluß auf eine Beeinträchtigung der Aquifermatrix im direkten Einflußbereich der Entnahmehäuser durch Ausfällungsprodukte in der Aquifermatrix ist daher nicht zu ziehen. Gemessene Abweichungen sind vielmehr auf die unterschiedlichen Probennahmepunkte und eine direkte Beeinflussung durch den Natronlaugensee zurückzuführen.

### 2.5.2.3 Hydraulische Untersuchungen

Zuletzt wurden mit dem Aquifermaterial aus HWS 42 Versuche zur hydraulischen Charakterisierung der Proben durchgeführt, da in Folge der Sinterüberzüge eine Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit zu erwarten war (vgl. Kap. 2.5.1.1)

Dazu wurden Laborsäulen (nutzbare Länge: 120 mm, ID: 100 mm) aus Edelstahl aufrecht an einem Stativ befestigt. Boden und Deckel sind mit Glasfritten sowie Adaptern zur Aufnahme von PTFE-Schläuchen ausgestattet. Der Säuleneinlaß (unten) ist mit einem Ausgleichsbehälter mit Freispiegelauflauf (variable Höhe bis 165 cm über Säulen-

auslaß) verbunden. Über diesen wird das Modellwasser (Münchner Leitungswasser) der Versuchseinrichtung zugeführt. Der Auslauf der Säulenapparatur ist über einen weiteren PTFE-Schlauch auf exakt die Höhe des Säulenendes justiert.

Das Probenmaterial zur Befüllung der Säulen (Originalsediment aus HWS 42, Korngröße  $<20$  mm) wurde luftgetrocknet in die Säulen eingebaut und leicht verdichtet. Sämtliche verwendeten Teile (Säulen, Fritten, Sediment, etc.) wurden vor den Versuchen (trocken) und nach der Aufsättigung gewogen und darüber der Hohlraumanteil in den Einzelsäulen ermittelt. Im Anschluß wurden die Säulen durch Durchlässigkeitsversuche in Anlehnung an DIN 18130 T1 hydraulisch charakterisiert. Die Säulen wurden langsam von unten durch kapillaren Aufstieg aufgesättigt, um Lufteinschlüsse in den Versuchseinrichtungen zu verhindern. Nach einer Einlaufzeit von 12 bis 24 Stunden mit geringer Flußrate (1 mL/min), wurden die  $k$ -Werte der Säulen bei einem konstanten hydraulischen Gefälle von 0.5, 0.85 und 1.65 m bestimmt. Die Ergebnisse der hydraulischen Charakterisierung sind in Tab. 2.17 dargestellt. Danach wurde das Material aus den Säulen ausgebaut und mit  $\text{CO}_2$ -angereichertem Wasser gewaschen und gesiebt. Dabei wurden die Sinterüberzüge zu einem Großteil aufgelöst und Konglomerat-ähnliche Verbackungen aufgebrochen. Im Anschluß wurde das Material wieder getrocknet und exakt die gleiche Menge erneut in die Versuchszylinder eingebaut. Die gefüllten Säulen wurden trocken gewogen, kapillar aufgesättigt und wiederholt gewogen. Darüber wurde der Hohlraumanteil der Versuchssäulen ermittelt. Im Anschluß wurden die Säulen durch Durchlässigkeitsversuche hydraulisch charakterisiert (s.o.).

Tabelle 2.17: Parameter der Durchlässigkeitsversuche (Überbohrung HWS 42)

Säule	Probenmaterial	Probenmenge, g	PV, %	$k$ , m/s
HWS 42-1	gestört, Sinterüberzüge	1180.7	24.2	$6.5 \cdot 10^{-5}$
HWS 42-2	gestört, Sinterüberzüge	1186.3	23.9	$7.1 \cdot 10^{-5}$
HWS 42-3	gestört, gewaschen/gesiebt	1179.2	26.1	$2.4 \cdot 10^{-4}$
HWS 42-4	gestört, gewaschen/gesiebt	1173.4	27.3	$2.6 \cdot 10^{-4}$

Wie sich zeigt, liegen die  $k$ -Werte der mit Sintern verkrusteten ungewaschenen Proben um rund eine halbe Größenordnung unter den Durchlässigkeitsbeiwerten der gewaschenen Proben. Für die Säule HWS 42-1 wurden Durchlässigkeitswerte von rund  $6.5 \cdot 10^{-5}$  m/s bestimmt. Bei Säule HWS 42-2 liegt  $k$  um  $7.1 \cdot 10^{-5}$  m/s. Die beiden Säulen mit gewaschenem Sediment (HWS 42-3, HWS 42-4) zeigen höhere Durchlässigkeitsbeiwerte von rund  $2.5 \cdot 10^{-4}$  m/s.

Diese Ergebnisse deuten auf eine mäßige Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit infolge der Sinterüberzüge hin. Diese Ergebnisse decken sich mit den zuvor im Labor gemachten Befunden der Versinterungsversuche in Laborsäulen. Eine langfristige Beeinträchtigung der hydraulischen Durchlässigkeiten im Bereich des von NaOH kontaminierten Areals muß angenommen werden.

## 2.6 Untersuchungen der Präzipitate

Die in den verschiedenen Versuchen (Labor, Technikum, Feld) gewonnenen Präzipitate wurden zur Evaluierung der hydrochemischen Modellierung hydrochemisch untersucht. Dazu wurden die Präzipitate zum einen makroskopisch/mikroskopisch im Auflichtmikroskop betrachtet und beschrieben. Zum anderen wurden die Ausfällungen und Sinterkrusten per REM-EDX untersucht. Eine chemische Prüfung durch beträufeln mit verdünnter HCl wurde durchgeführt.

### 2.6.1 Präzipitate aus Laborversuchen

Die in Laborversuchen gewonnenen Präzipitate (Ausfällungen an Brunnenlaibung im Miniaquifer; Ausfällungen in Laborsäulen; Ausfällungen von Pumpenschläuchen) wurden makroskopisch, mikroskopisch und mit REM-EDX auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Zunächst wurden die Ausfällungen per Spatel oder Pinzette entnommen und einzeln in Petrischalen gelagert und getrocknet. Eine makroskopisch/mikroskopische Erstbewertung erfolgte unter dem Auflichtmikroskop. Dabei zeigt sich die Bildung von Carbonaten infolge der Ausfällung von im Wasser gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen. Eine makroskopisch/mikroskopische Unterscheidung der einzelnen Carbonatminerale aus der Calcit-Reihe (Calcit, Magnesit, Siderit), der Dolomit-Reihe (Dolomit, Ankerit) und der Aragonit-Reihe ist nahezu unmöglich. Calcit erscheint dabei sehr häufig in relativ großen, gut ausgebildeten Kristallen. Diese allein weisen allerdings schon einen sehr großen Formenreichtum auf. Zudem ist Dolomit den Mineralen der Calcit-Reihe sehr ähnlich. Lediglich Aragonit unterscheidet sich im Habitus sehr deutlich von den Kristallen der beiden genannten Carbonat(misch)kristallreihen. So konnte durch die Erstbewertung nur ein qualitativer Hinweis auf Carbonatminerale geliefert werden. Diese erscheinen in der Regel als Aggregate idiomorpher bis hypidiomorpher trigonaler Rhomboeder. Deutlich davon zu unterscheiden ist die orthorhombische Modifikation des Aragonits. Die spitzpyramidalen Nadeln wachsen v.a. entlang der Filterschlitzes in und entgegen der Fließrichtung des einströmenden Wassers. Später kann an diesen Aggregaten eine Filtration kleinerer (kolloidaler) Partikel beobachtet werden. Gibbsitminerale können bei den makroskopisch/mikroskopischen Untersuchungen nicht festgestellt werden. Dies ist auf die für gewöhnlich xenomorphe Ausprägung des Gibbsit in Aggregaten zurückzuführen.

Die Präzipitate aus den Laborversuchen wurden weiter mit 5% HCl beträufelt. Die Bildung von Bläschen ( $\text{CO}_2$ ) und eine damit einhergehende Auflösung der Proben gibt einen weiteren Hinweis auf Carbonate.

Zuletzt wurden die Präzipitate mit REM-EDX untersucht. Dazu wurden die Proben mit Au bedampft und zur weiteren Bearbeitung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Spektren der rasterelektronenmikroskopischen Röntgenmikrobereichsanalyse zeigen die gleiche Elementverteilung wie die zuvor bei den kolloidalen Untersuchungen erhalten Spektren. Demnach sind bei den Präzipitaten v.a. Carbonate (Calcit, Aragonit und Dolomit) sowie Gibbsit zu unterscheiden, der sich infolge der in der Prozess-NaOH enthaltenen Aluminiumionen bildet. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den Vor-

hersagen der hydrochemischen Modellierung, nach denen eine Ausfällung von Calcit und Gibbsit zu erwarten war. Beim Einsatz von reiner technischer NaOH kann kein Aluminium in den Spektren der untersuchten Präzipitate nachgewiesen werden. Dies gilt für die Säulenversuche mit rein carbonatischer Matrix.

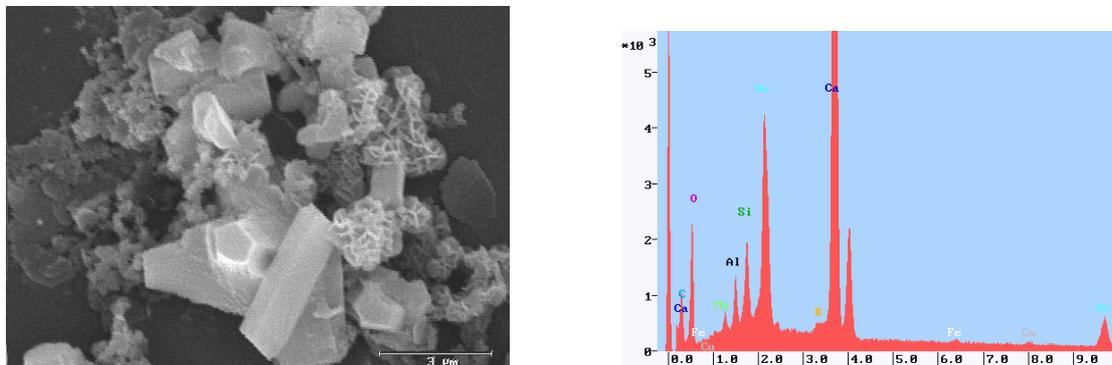


Abbildung 2.41: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von Präzipitaten der Brunnenlaibung aus dem Mini-Aquifer

Carbonatische Versinterungen erreichen Krustenmächtigkeiten von bis zu mehreren Millimetern. Dabei fällt die zunächst oft recht „weiche“ Ausbildung der Sinter auf der Brunnenlaibung auf. Im Laufe der Zeit verändert sich der Zustand zu harten Krusten. An den Pumpenschläuchen kommt es rasch zur Ausbildung radialstrahliger Aggregate. Diese wirken im Verlauf der Versuche als Filter für schwebende Partikel. Demnach ist eine nichtlineare Zunahme der Sinter zu beobachten. Diese ist zum einen auf die beschriebene Filterwirkung zurückzuführen. Zum anderen vergrößert sich in Folge der initialen Bildung von Präzipitaten die Oberfläche, an denen ein weiteres Sinterwachstum festzustellen ist.

## 2.6.2 Präzipitate aus Technikumsversuchen

Die in Technikumsversuchen gewonnenen Präzipitate (Ausfällungen an Brunnenlaibung im Pilotaquifer; Ausfällungen von Pumpenschläuchen) wurden makroskopisch, mikroskopisch und mit REM-EDX auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Zunächst wurden die Ausfällungen per Spatel oder Pinzette entnommen und einzeln in Petrischalen gelagert und getrocknet. Eine makroskopisch/mikroskopische Erstbewertung erfolgte unter dem Auflichtmikroskop. Dabei zeigt sich wie in den Laborversuchen die Bildung von Carbonaten infolge der Ausfällung von im Wasser gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen. Eine makroskopisch/mikroskopische Unterscheidung der einzelnen Carbonatminerale aus der Calcit-Reihe (Calcit, Magnesit, Siderit), der Dolomit-Reihe (Dolomit, Ankerit) und der Aragonit-Reihe ist nahezu unmöglich. Calcit erscheint dabei sehr häufig in relativ großen, gut ausgebildeten Kristallen. Diese allein weisen allerdings schon einen sehr großen Formenreichtum auf. Zudem ist Dolomit den Mineralen der Calcit-Reihe sehr ähnlich. Lediglich Aragonit unterscheidet sich im Habitus sehr deutlich von den Kristallen der beiden genannten Carbonat(misch)kristallreihen. So konnte durch die Erstbewertung nur ein qualitativer Hinweis auf Carbonatminerale geliefert werden.

Diese erscheinen in der Regel als Aggregate idiomorpher bis hypidiomorpher trigonaler Rhomboeder. Deutlich davon zu unterscheiden ist die orthorhombische Modifikation des Aragonits. Die spitzpyramidalen Nadeln wachsen v.a. entlang der Filterschlitzte in und entgegen der Fließrichtung des einströmenden Wassers. Später kann an diesen Aggregaten eine Filtration kleinerer (kolloidaler) Partikel beobachtet werden. Die Ausbildung der Präzipitate ist in der Regel von Beginn an hart und krustenartig. Die Krusten erreichen dabei Mächtigkeiten von Bruchteilen von mm bis hin zu mehreren Millimetern. Weichere Sinterschlämme treten nur untergeordnet im Technikum auf. Gibbsitminerale können bei den makroskopisch/mikroskopischen Untersuchungen nicht festgestellt werden. Dies ist auf die für gewöhnlich xenomorphe Ausprägung des Gibbsit in Aggregaten zurückzuführen.

Die Präzipitate aus den Laborversuchen wurden weiter mit 5% HCl beträufelt. Die Bildung von Bläschen (CO<sub>2</sub>) und eine damit einhergehende Auflösung der Proben gibt einen weiteren Hinweis auf Carbonate.

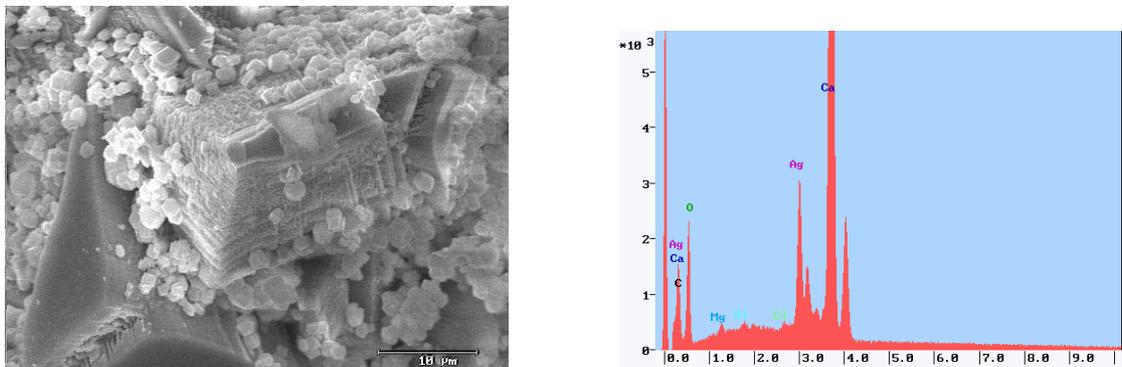


Abbildung 2.42: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von Präzipitaten der Brunnenlabung aus Technikumsversuchen

Zuletzt wurden die Präzipitate mit REM-EDX untersucht. Dazu wurden die Proben mit Au bedampft und zur weiteren Bearbeitung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Spektren der rasterelektronenmikroskopischen Röntgenmikrobereichsanalyse zeigen die gleiche Elementverteilung wie die zuvor bei den Untersuchungen der Präzipitate aus Laborversuchen erhaltenen Spektren. Demnach sind bei den Präzipitaten v.a. Carbonate (Calcit, Aragonit und Dolomit) sowie Gibbsit zu unterscheiden, der sich infolge der in der Prozess-NaOH enthaltenen Aluminiumionen bildet. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den Vorhersagen der hydrochemischen Modellierung, nach denen eine Ausfällung von Calcit und Gibbsit zu erwarten war. Die Bildung reiner Carbonatsinter wie bei den Untersuchungen der Präzipitate aus Laborversuchen kann nicht beobachtet werden. Dies ist vor allem auf die Verwendung von Aluminium-freier Prozess-Natronlauge in allen Versuchsreihen zurückzuführen.

### 2.6.3 Präzipitate aus Feldversuchen

Neben den Präzipitaten aus Labor- und Technikumsversuchen konnten in Feldversuchen verschiedene Präzipitate aus Brunnenbauwerken sowie von versinterten Pumpen gewonnen werden. Diese wurden am IWC makroskopisch, mikroskopisch und mit REM-EDX auf ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Zunächst wurden die Ausfällungen per Spatel oder Pinzette entnommen und einzeln in Petrischalen gelagert und getrocknet. Eine makroskopisch/mikroskopische Erstbewertung erfolgte unter dem Auflichtmikroskop. Dabei zeigt sich wie in den Laborversuchen die Bildung von Carbonaten infolge der Ausfällung von im Wasser gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen. Eine makroskopisch/mikroskopische Unterscheidung der einzelnen Carbonatminerale aus der Calcit-Reihe (Calcit, Magnesit, Siderit), der Dolomit-Reihe (Dolomit, Ankerit) und der Aragonit-Reihe ist nahezu unmöglich. Calcit erscheint dabei sehr häufig in relativ großen, gut ausgebildeten Kristallen. Diese allein weisen allerdings schon einen sehr großen Formenreichtum auf. Zudem ist Dolomit den Mineralen der Calcit-Reihe sehr ähnlich. Lediglich Aragonit unterscheidet sich im Habitus sehr deutlich von den Kristallen der beiden genannten Carbonat(misch)kristallreihen. So konnte durch die Erstbewertung nur ein qualitativer Hinweis auf Carbonatminerale getroffen werden. Diese erscheinen in der Regel als Aggregate idiomorpher bis hypidiomorpher trigonaler Rhomboeder. Deutlich davon zu unterscheiden ist die orthorhombische Modifikation des Aragonits. Die spitzpyramidale Nadeln wachsen v.a. am unteren Ende oder dem Einlauf in die Pumpe. Radialstrahlig in oder entgegen der Strömungsrichtung des Wassers wachsende Kristalle sind häufig. Später kann an diesen Aggregaten eine Filtration kleinerer (kolloidaler) Partikel beobachtet werden (sekundärer Einbau von Kristallen).

Gibbsitminerale können bei den makroskopisch/mikroskopischen Untersuchungen relativ deutlich von den Carbonatpräzipitaten unterschieden werden. Die für gewöhnlich xenomorph ausgeprägten Gibbsitaggregate (eine Unterscheidung von Einzelkristallen ist mikroskopisch nicht möglich) sind sehr häufig als schlammartiger Überzug auf den Pumpen auszumachen (Filterkuchen). Diese Aggregate lassen sich zunächst sehr leicht mit dem Finger oder Spatel/Pinzette abwischen. Erst durch die Lagerung und Trocknung kommt es zu einer Aushärtung dieser Beläge. In den Gibbsitschlämmen finden sich bereichsweise kleinere Nester mit harten Carbonatpartikeln.

Die übrigen Präzipitate auf Pumpen sind zumeist als mikrokristalliner Rasen ausgebildet. Dabei fallen neben der deutlich härteren Ausbildung als Sinterkrusten glänzende Einzelkristalle mit Größen bis zu mehreren mm auf. Diese sind häufig bräunlich oder rötlich gefärbt, ein Hinweis auf den Einbau von Eisen oder Mangan in die Kristallstruktur. Makroskopisch/mikroskopische Untersuchungen weisen neben den „normalen“ Carbonaten auf die Bildung von Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Rhosochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ) hin.

Die unterschiedlichen Präzipitate aus den Laborversuchen wurden weiter mit 5% HCl beträufelt. Die Bildung von Bläschen ( $\text{CO}_2$ ) und eine damit einhergehende teilweise Auflösung der Proben gibt einen weiteren Hinweis auf Carbonate bei den Sinterkrusten. Eine Bläschenbildung bei den Gibbsitschlämmen konnte nicht beobachtet werden. Da sich die krustenartigen Proben nicht zur Gänze in der verdünnten Salzsäure auflösten,

wurden die Rückstände in konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Auch hier kam es zu keiner vollständigen Auflösung der Proben. Die nachfolgende Untersuchung der Lösungen ergab erhöhte Konzentrationen an Fe, Mn und Al. Dies bestätigt die Bildung von Fe- und Mn-Carbonaten sowie von Gibbsit auf Sinterkrusten der Pumpen.

Zuletzt wurden die Präzipitate mit REM-EDX untersucht. Dazu wurden die Proben mit Au bedampft und zur weiteren Bearbeitung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Spektren der rasterelektronenmikroskopischen Röntgenmikrobereichsanalyse zeigen die gleiche Elementverteilung wie die zuvor bei den Untersuchungen der Präzipitate aus Technikumsversuchen erhaltenen Spektren. Demnach sind bei den harten Präzipitaten v.a. Carbonate (Calcit, Aragonit und Dolomit), aber auch Siderit und Rhodochrosit, sowie Gibbsit zu unterscheiden. Bei den getrockneten Schlämmen wurden deutlich höhere Al-Konzentrationen bestimmt.

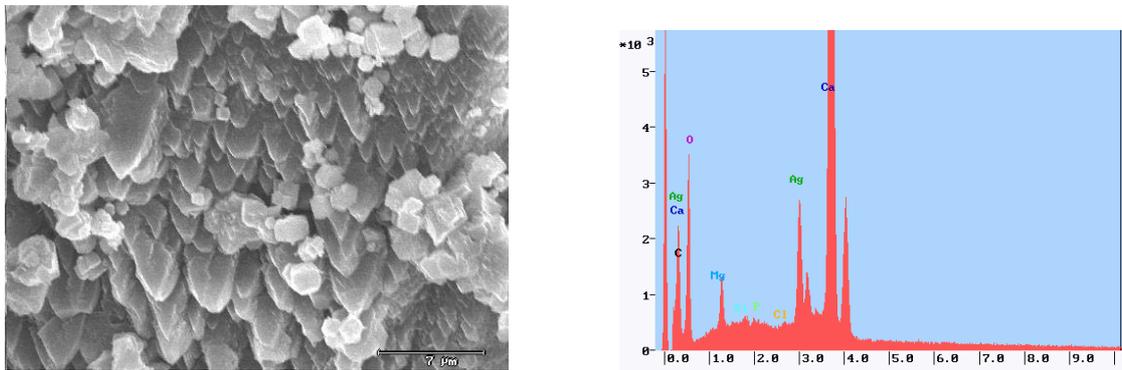


Abbildung 2.43: REM-Aufnahme und EDX-Spektrum von Präzipitaten der Pumpen aus Feldversuchen

Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den zuvor gemachten Beobachtungen einer Bildung von harten Carbonatsinterkrusten sowie der Bildung weicher, schlammiger Gibbsit ausfällungen. Auch decken sich die Untersuchungsergebnisse mit den Vorhersagen der hydrochemischen Modellierung, nach denen eine Ausfällung von Calcit und Gibbsit zu erwarten war. Die Bildung „verunreinigter“ Carbonate ist auf den Einbau von Fe und Mn in die Kristallstruktur der Carbonate zurückzuführen. Diese Elemente sind im Gelände im Gegensatz zu den Labor und Technikumsversuchen frei und weniger limitiert vorhanden.

#### 2.6.4 Bewertung der Präzipitatuuntersuchungen

Wie die Untersuchung der Präzipitate aus Labor-, Technikums- und Feldversuchen zeigt, findet infolge der Lösungs-/Fällungskinetik im Aquifer eine Bildung von Präzipitaten statt. Durch die Beeinflussung des Aquifers durch eingeleitetes CO<sub>2</sub> kommt es zu einer Aufhärtung des Wassers. Dadurch bedingt kommt es infolge der Änderungen der hydraulischen und hydrochemischen Gleichgewichtsbedingungen in und in unmittelbarer Umgebung der Grundwassernutzungen zu einer Ausfällung von Carbonaten auf Pumpen und Brunnenbauwerken. Zum andern scheiden sich in Folge der hohen Aluminium-

gehalte im Grundwasser (beeinflusst durch die Prozesslauge) Gibbstitausfällungen auf den Grundwassernutzungen ab.

Carbonatsinter zeigen in der Regel eine Belegung der zur Verfügung stehenden Oberflächen mit rasenartigen Sinterkrusten. Diese setzen sich aus unterschiedlichen Carbonatmineralen (v.a. Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ), Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ )) zusammen. Die Ausbildung der einzelnen Carbonatminerale hängt dabei stark mit den zur Verfügung stehenden Ionen sowie den hydrodynamischen Rahmenbedingung am Ort der Sinterentstehung zusammen. Dies zeigt sich sehr deutlich an Filterschlitzten und an Einlauföffnungen der Pumpen. Hier können sich z.T. sehr mächtige Aragonit- und Calcitsinter bilden. Die Mächtigkeit der Sinterüberzüge liegt in der Regel bei Bruchteilen von mm bis hin zu einem halben cm, abhängig von Wachstumszeit und Verfügbarkeit von Fällungsprodukten. Eine sekundäre Filtration von schwebenden kolloidalen Partikel aus den Versuchslösungen (Modellwasser, Grundwasser) konnte beobachtet werden. Das Wachstum der Sinterüberzüge ist nichtlinear.

Gibbsit scheidet sich primär als schlammiger Belag auf Brunnenlaibung und Pumpen ab. Infolge eines Wasserentzuges (bei der weiteren Bearbeitung im Labor) kommt es zu einer Aushärtung der Beläge. Einzelkristalle können in der Regel nicht unterschieden werden.

Die Untersuchungen der Präzipitate zeigt deutlich die Neigung der sensiblen Grundwassernutzungen zur Versinterung infolge der Änderungen der hydraulischen und hydrochemischen Rahmenbedingungen. Die beschriebenen Präzipitate decken sich sehr gut mit den aus der hydrochemischen Modellierung zu erwartenden Fällungsprodukten.



## 3 Untersuchungen zur Sanierung

### 3.1 Auswertung der Kamerabefahrungen

Seit Beginn der CO<sub>2</sub>-Injektionen wurden auf dem Schadensareal regelmäßig Kamerabefahrungen in ausgewählten Brunnenbauwerken zur Statussicherung durchgeführt (HWS 23, HWS 42, HWS 43, HWS 44). Die dabei erhaltenen Videos wurden digitalisiert und auf zunehmende Versinterungen hin ausgewertet. Dafür wurde in die Meßstellen zur Befahrung jeweils ein Lichtlot an der südlichen Brunnenlaibung eingeführt, um eine orientierte Befahrung der Brunnen zu ermöglichen. Repräsentative Bilder aus den Kamerabefahrungen (spezifische Tiefe und Blickrichtung, vgl. Abb. 3.1) wurden in Brunnenabwicklungen erfaßt und dargestellt (Abb. 3.2).

Wie sich zeigt, kann das eingeleitete CO<sub>2</sub>-angereicherte Injektionswasser durch die Beeinflußung des Puffersystems (Kalk-Kohlensäuregleichgewicht) die Neigung zur Versinterung in den untersuchten Meßstellen deutlich verlangsamen. Lediglich im Grenzbereich zum stark kontaminierten Grundwasser kommt es weiterhin zu einer anhaltenden Versinterung. Dies geschieht durch eine stetige Nachlieferung anorganischen Kohlenstoffs aus dem unbeeinflußten, überströmenden Grundwasser und der Vermischung mit der diffusiv ausgetragenen NaOH aus dem Kern der Kontamination. Die relativ hoch konzentrierte Natronlaugephase an der Basis des Aquifers kann durch die Einleitung der schwachen Kohlensäure nur sehr untergeordnet bis gar nicht beeinflußt werden. Infolgedessen kommt es entlang dieser Grenzschicht zu einem beständigen Ausfallen carbonatischer Präzipitate und von Gibbsit. Dies kann auch durch die Injektionen von CO<sub>2</sub>-angereichertem Wasser entlang dieser Grenzschicht nur sehr schwer unterbunden werden. Wie die versuchsweise Verlegung der Injektionslanzen in den Ringraum der überbohrten Meßstelle HWS 42 zeigt, kann die Aufhärtung des Grundwassers infolge von Calcitlösung aus der Aquifermatrix deutlich verringert und damit eine weitere Verbesserung der Präzipitation im Brunnen erreicht werden.

Bei der fortschreitenden Präzipitation sind zunächst die Filterschlitzte von den Versinterungen betroffen. In und entgegen der Strömung des eintretenden Grundwassers kommt es zu einer Bildung nadeliger Kristalle. Diese wirken im Laufe der Zeit als eine Art Sieb, in denen sich weitere, kolloidale Partikel abscheiden können. Die Versinterungsneigung ist dabei nichtlinear. Dies ist auf eine Vergrößerung der Oberfläche infolge der ersten Präzipitate an Filterschlitzten und der Brunnenlaibung zurückzuführen.

Weiter konnte in den Kamerabefahrungen eine Zunahme der Versinterungen ausgehend von der Grenzschicht nach oben, weiter in den unbeeinflußten Bereich hinein und nach unten in den Bereich der Kontamination festgestellt werden. Vor Beginn der CO<sub>2</sub>-Injektionen war das Wachstum der Präzipitate von oben nach unten gerichtet. Im Vergleich zu den ersten Kamerabefahrungen, ohne Beeinflußung der Meßstelle mit CO<sub>2</sub>,

fallen „weichere“ Sinterbeläge auf der Brunnenlaibung auf. Diese sind vor allem auf die Bildung von Aluminiumhydroxiden (Gibbsit,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) zurückzuführen. Kann durch die Injektion  $\text{CO}_2$ -angereicherten Wassers (und die Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts) die Bildung neuer Carbonatpräzipitate weitgehend unterbunden werden, ist eine Beeinflussung der Gibbsitbildung aufgrund dessen Stabilitätsfeldes nicht möglich. Dies zeigt sich auch in den Laborversuchen am IWC.

In Meßstelle HWS 42 (neu gebohrt, Injektionslanzen direkt im Ringraum) kann die Neigung zur Ausbildung eines „Zebamusters“ im beeinflussten Bereich der Meßstelle festgestellt werden. Dieses zeigt sehr deutlich die Wirkungsweise des eingesetzten  $\text{CO}_2$ . In Bereichen mit pH-Werten unter 8.3 kommt es zu keiner oder nur sehr untergeordneten Bildung von neuen Carbonatpräzipitaten. In den Bereichen stärkerer Durchmischung mit kontaminiertem Wasser und einhergehenden höheren pH-Werten, können weiterhin Carbonate neben Gibbsitpräzipitaten ausfallen.

Insgesamt ist die Situation nach Beginn der  $\text{CO}_2$ -Injektionen im Vergleich zu vorher deutlich verbessert. Zwar kann keine vollständige Vermeidung von Versinterungen in den sensiblen Grundwassernutzungen erreicht werden. Allerdings steigt die Standzeit der genutzten Brunnenbauwerke von Tagen bis Wochen auf mehrere Monate an. Die Standzeiten der Pumpen erreichen im Vergleich zu früher Standzeiten von mehreren Wochen bis Monaten.

## **3.2 Pumpversuche pH/Q**

### **3.2.1 Grundlagen**

Aus den tiefenaufgelösten Sondierungen und den begleitenden Laborversuchen läßt sich eine durch die Mächtigkeit des kontaminierten Bereiches und die hydraulische Durchlässigkeit parametrisierte (transmissivitätsgewichtete) Freisetzung der NaOH schließen. Mit Pumpversuchen mit zwei Pumpen sollte auf einfache Art die Beziehung zwischen Freisetzung der NaOH (über den pH-Wert) und Entnahmemenge erarbeitet werden.

Die Pumpversuche wurden an den Meßstellen (HWS 18, HWS 24, HWS 31, HWS 35, HWS 40 und HWS 42) durchgeführt. In die Meßstellen wurden jeweils zwei frequenzgesteuerte Unterwasserpumpen (Grundfos MP1) eingebaut. Die tiefere Pumpe wurde knapp über Meßstellenendteufe, die obere etwa 1 m darüber plaziert. Beide Pumpen wurden getrennt angesteuert. Die Förderraten wurden durch Auslitern bestimmt. Im Ablauf der Pumpen wurde der pH-Wert gemessen. Durch unterschiedliche Förderraten der beiden Pumpen wurde die Transmissivitätswichtung näher untersucht.

### **3.2.2 Pumpversuch pH/Q HWS 18**

Mittels ECO-Log wurde für die Meßstelle HWS 18 eine Mächtigkeit der Kontamination von rund 0.5 m ermittelt. Der pH-Wert im tiefsten Teil der Meßstelle steigt auf knapp über 10. Für den Pumpversuch wurde eine Pumpe ca. 20 cm über Endteufe eingehängt. Die Förderrate zu Beginn des Versuches betrug  $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$ . Der pH-Wert des

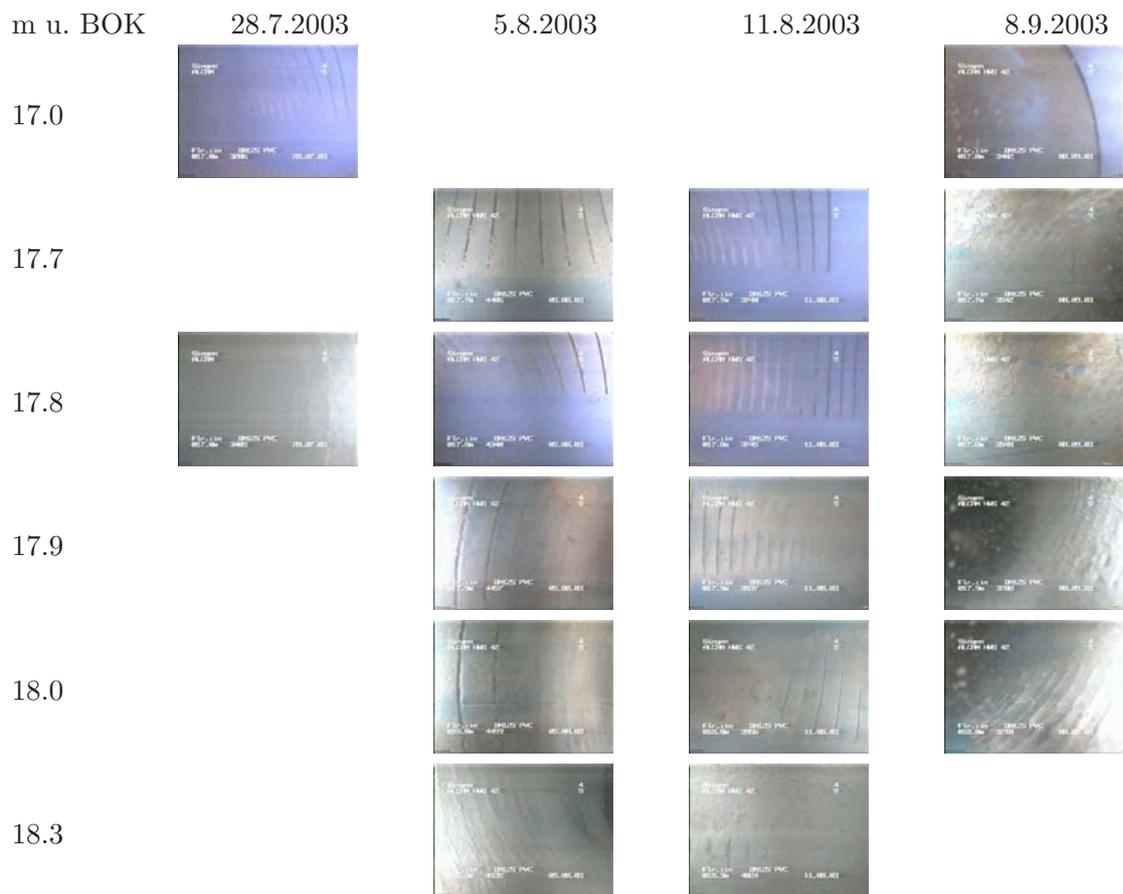


Abbildung 3.1: Zeitliche Entwicklung der Versinterung, HWS 42

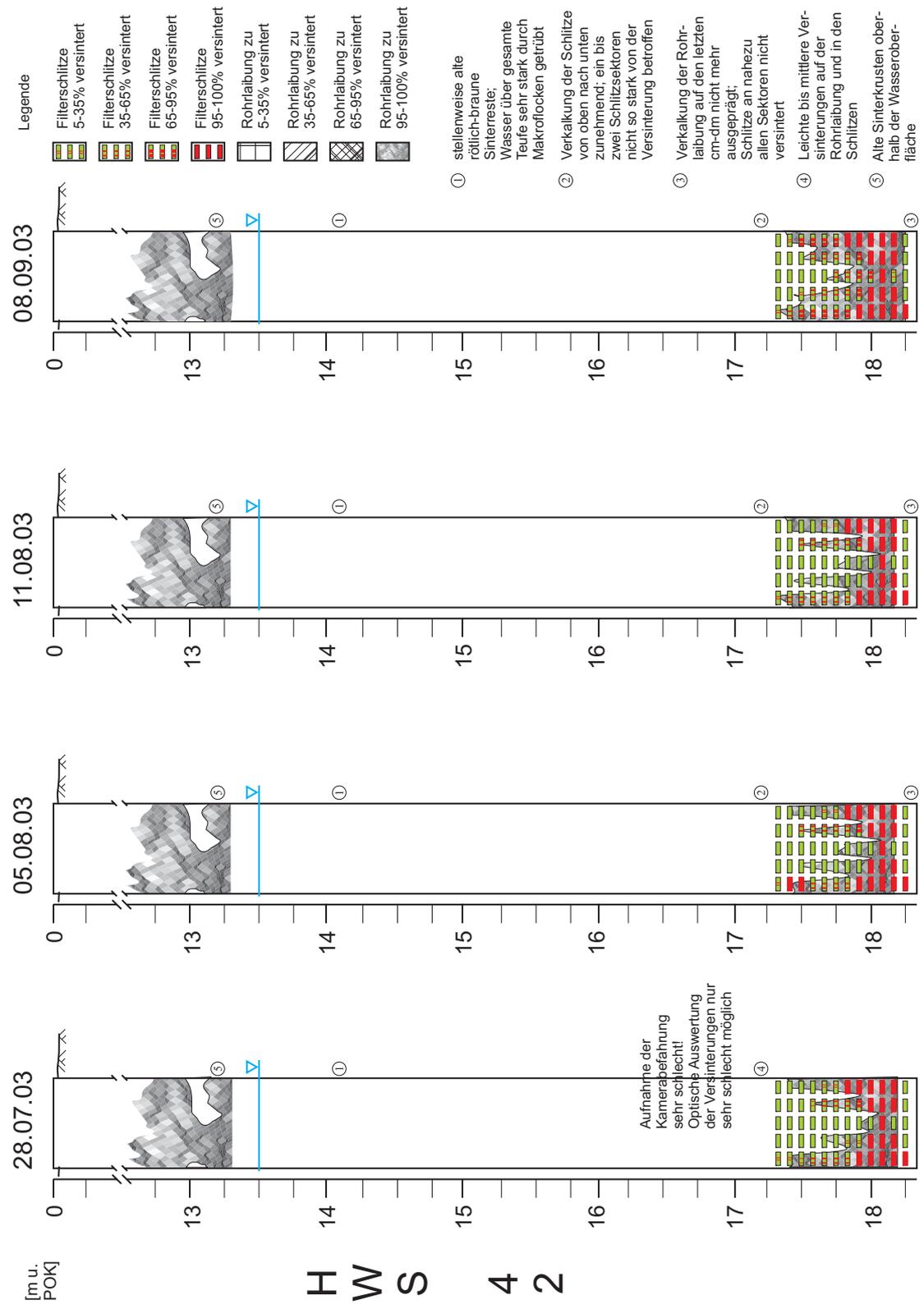


Abbildung 3.2: Videoauswertung als Brunnenabwicklung, HWS 42

Förderwassers beträgt zu Beginn 8.2. Innerhalb weniger Minuten fällt der Grundwasserspiegel in der Meßstelle von 13.65 m bis zur Einhängtiefe der Pumpe ab. Der pH-Wert des Förderwassers beträgt 7.8. Nach Wiederanstieg des Wassers wurde die Förderrate auf  $0.03 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $0.5 \text{ L}/\text{min}$ ) verringert. Dennoch fällt die Meßstelle innerhalb 30 Minuten trocken. Dies ist auf eine nachhaltige Versinterung der unmittelbaren Meßstellenumgebung durch Carbonat-, sowie vermutlich Gibbsitpräzipitate zurückzuführen. Eine transmissivitätsgewichtete Untersuchung der NaOH-Freisetzbarkeit ist in HWS 18 daher nicht durchzuführen.

### 3.2.3 Pumpversuch pH/Q HWS 24

Mittels ECO-Log wurde für die Meßstelle HWS 24 eine Mächtigkeit der Kontamination von rund 1.5 m ermittelt. Der pH-Wert im tiefsten Teil der Meßstelle steigt auf knapp über 11. Für den am 07.04.2004 gestarteten pH/Q-Versuch an HWS 24 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) in einer Teufe von 18.2 m eingehängt, rund 0.5 m über der Meßstellenendteufe. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 15.0 m u. POK installiert.

Der Versuchsablauf mit den einzelnen Förderraten ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen 3.1 und  $23.1 \text{ L}/\text{min}$ . Bei der MP1B wurde die Förderrate auf konstant  $30 \text{ L}/\text{min}$  eingestellt. Die folgende Abbildung zeigt die Abhängigkeit pH/Q für die Meßstelle HWS 31.

In Folge der zunächst hohen Förderraten der unteren Pumpe ( $1.38 \text{ m}^3/\text{h}$ ) fällt der pH-Wert des Förderwassers rapide von über 11 auf pH 7.9 ab. Durch eine sukzessive Verringerung der Förderleistung,  $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $0.66 \text{ m}^3/\text{h}$  und  $0.18 \text{ m}^3/\text{h}$ , kommt es zur Einstellung von quasistationären pH-Niveaus im Förderwasser. Die höchsten werden dabei bei einer Förderleistung von  $11 \text{ L}/\text{min}$  mit Werten um pH 9.2 erreicht. Es zeigt sich, daß durch eine genaue Abstimmung der Förderleistung der sich in der Kontamination befindenden Pumpe eine minimale Interaktion zwischen Förderung von kontaminiertem Wasser und Förderung von unbeeinflusstem Grundwasser einstellen läßt.

### 3.2.4 Pumpversuch pH/Q HWS 31

#### 3.2.4.1 Pumpversuch 11.11. 2003

Für den am 12.11.2003 gestarteten pH/Q-Versuch an HWS 31 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) in einer Teufe von 18.3 m eingehängt, rund 0.5 m über der Meßstellenendteufe. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 17.3 m u. POK installiert.

Der Versuchsablauf mit den einzelnen Förderraten ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen  $0.09$  und  $0.24 \text{ m}^3/\text{h}$ . Bei der MP1B wurden Förderraten zwischen  $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$  und  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$  eingestellt. Abb. 3.4 zeigt die Abhängigkeit pH/Q für die Meßstelle HWS 31.

Es zeigte sich, daß ähnlich wie in HWS 42 durch eine Steigerung der Fördermenge der oberen Pumpe von  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$  auf  $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$  eine Erhöhung der pH-Werte im Förderwasser der unteren Pumpe von pH 8.2 auf pH 8.75 induziert werden kann.

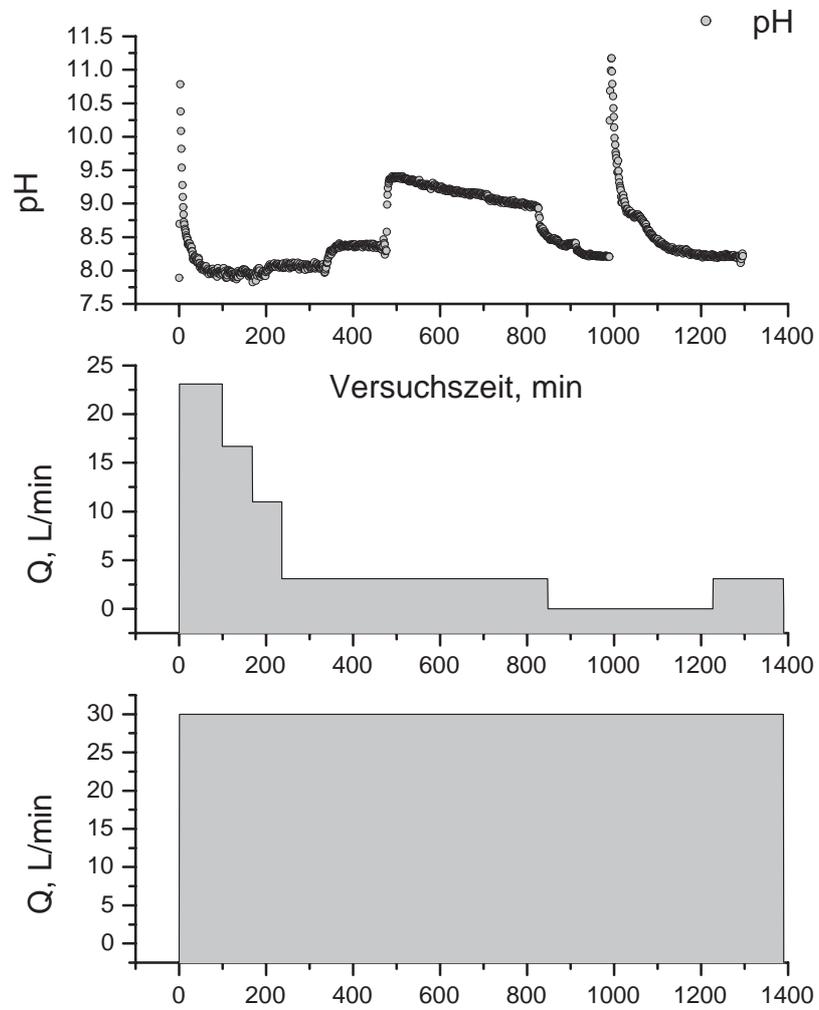


Abbildung 3.3: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 24

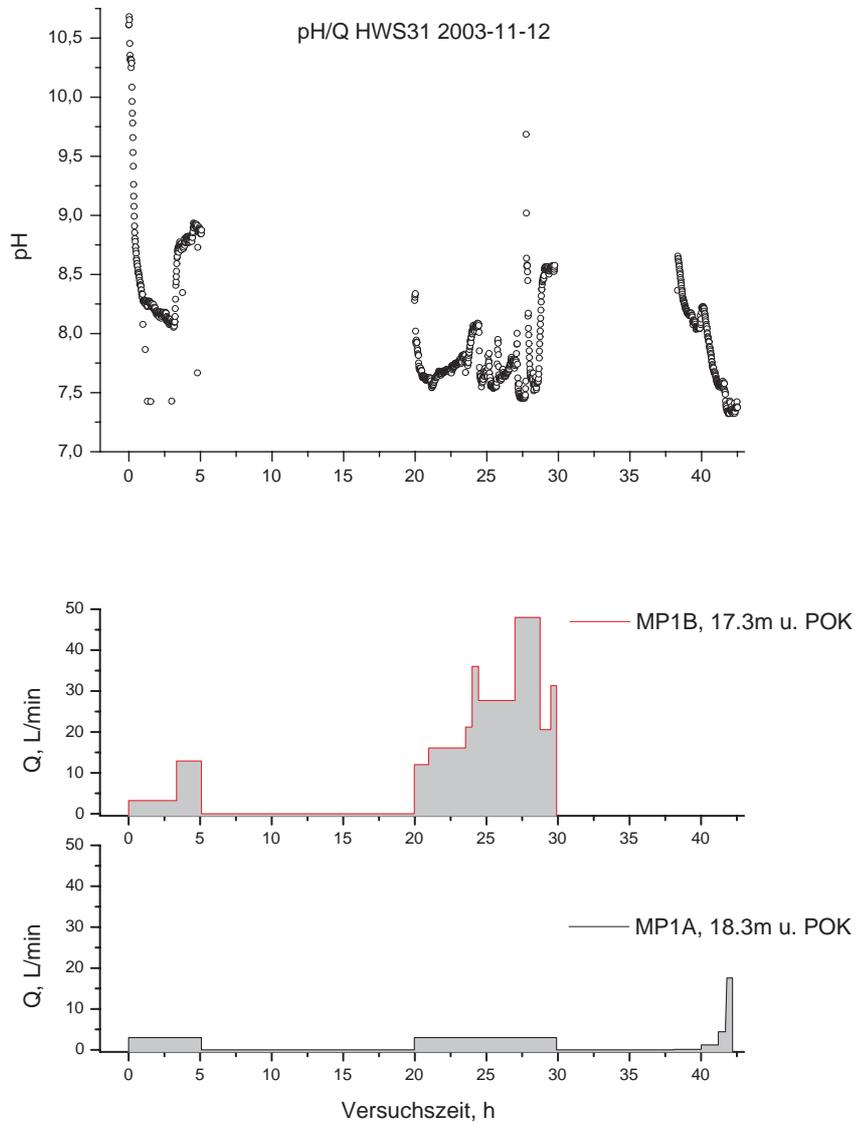


Abbildung 3.4: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 31

Im Gegensatz zu HWS 42 kann durch die erhöhte Förderung mit der oberen Pumpe zwar ein größerer Gradient zur Meßstelle hin erzeugt werden. Aus diesem resultiert allerdings keine erhöhte Nachlieferung von NaOH zur Entnahmestelle. Bei Fördermengen (MP1B) von mehr als 20 L/min kann ein kurzzeitiger Anstieg des pH-Wertes verzeichnet werden. Allerdings fällt er schon nach wenigen Minuten auf einen deutlich niedrigeren Wert zurück und pendelt sich bei pH 7.5 bis pH 7.7 ein. Auch nach längerfristigem Abstellen der Pumpen (8 h und 15 h) kann keine signifikante Erhöhung des pH-Wertes verzeichnet werden. Demnach scheint die Stoffmenge der NaOH in unmittelbarer Umgebung von HWS 31 in Vergleich zu HWS 42 deutlich kleiner und stärker limitiert.

#### **3.2.4.2 Pumpversuch 06.04.2004**

Um die im November 2003 gemachten Beobachtungen zu verifizieren wurden im April 2004 zwei weitere Pumpversuche an HWS 31 durchgeführt. Mittels ECO-Log wurde für die Meßstelle HWS 31 eine Mächtigkeit der Kontamination von rund 1.5 m ermittelt. Der pH-Wert im tiefsten Teil der Meßstelle steigt auf knapp über pH 10. Für den am 06.04.2004 gestarteten pH/Q-Versuch an HWS 31 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) in einer Teufe von 18.4 m eingehängt, rund 0.5 m über der Meßstellenendteufe. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 15.85 m u. POK installiert.

Der Versuchsablauf mit den einzelnen Förderraten ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen 0.5 und 17 L/min. Bei der MP1B wurde die Förderrate auf konstant 30 L/min eingestellt. Abb. 3.5 zeigt die Abhängigkeit pH/Q für die Meßstelle HWS 31.

Im Gegensatz zum ersten Pumpversuch in HWS 31 im November 2003 zeigt die Meßstelle mit der veränderten Anordnung der Pumpen (konstante Förderung an der oberen Pumpe, variable Förderung unten) eine deutliche Ausbildung von quasistationären pH-Niveaus zu den einzelnen Förderraten. Auch hier (wie bei HWS 24) steigen die pH-Niveaus entsprechend einer Verringerung der Förderleistung aus dem kontaminierten Bereich. Sehr deutlich läßt sich dies für das über 800 min konstante Niveau von pH 9.7 mit der zugehörigen Pumprate von 0.5 L/min erkennen. Eine transmissivitätsgewichtete Freisetzbarkeit ist demnach auch für diese Meßstelle gegeben.

Diese Erkenntnisse widerlegen die zunächst getroffenen Annahmen einer Massenlimitierung im Umfeld von HWS 31. Entsprechend den Förderleistungen werden stabile pH-Niveaus im Förderwasser erreicht.

#### **3.2.4.3 Pumpversuch 19.04.2004**

Erneut wurde die Meßstelle HWS 31 Mitte April mit einem Pumpversuch untersucht. Dabei sollte die Meßstelle mittels einer Rotorpumpe und möglichst großen Förderraten untersucht werden. Die Rotorpumpe der Fa. Industrieservice Roth wurde bei 18.2 m u. POK im kontaminierten Bereich eingebaut. Bei einer Entnahmemenge von 4.68 m<sup>3</sup>/h (78 L/min) sank der Ruhewasserspiegel von 14.37 m u. POK innerhalb weniger Minuten auf 14.61 m ab. Durch die konstante Förderung sank der pH-Wert des Förderwassers von

ursprünglich pH 7.6 auf 7.3 ab. Nach 25 Stunden lag der pH-Wert bei 7.2.

Der Versuchsaufbau zeigt, daß die Meßstelle durch Förderung aus nur einer Pumpe nicht ausreichend charakterisiert werden kann. Eine Trennung der Wasserzutrittsmengen aus dem kontaminierten sowie dem unkontaminierten Bereich ist nicht möglich. Rückschlüsse auf die Freisetzbarkeit der NaOH sind nicht daraus nicht zu ziehen.

### **3.2.5 Pumpversuch pH/Q HWS 35**

Die Meßstelle HWS 35 wurde Mitte April 2004 mit einem Pumpversuch untersucht. Mittels ECO-Log konnte für die Meßstelle HWS 35 keine Kontamination festgestellt werden. Der pH-Wert in der gesamten Meßstelle liegt bei konstant 7.5. Für den pH/Q-Versuch an HWS 35 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) in einer Teufe von 17.9 m eingehängt, rund 0.3 m über der Meßstellenendteufe. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 16.0 m u. POK installiert.

Der Versuchsablauf mit den einzelnen Förderraten ist in Abb. 3.6 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen 3.0 und 22.2 L/min. Bei der MP1B wurde die Förderrate auf konstant 33.3 L/min eingestellt. Abb. 3.6 zeigt die Abhängigkeit pH/Q für die Meßstelle HWS 35.

Im Laufe des Versuchs sinkt der Wasserspiegel in der Meßstelle von 15.11 m u. POK auf 15.42 m u. POK (bei 22.2 L/min). Die pH-Werte im Förderwasser bleiben über die gesamte Versuchsdauer von rund 21 Stunden stabil bei pH 7.3 bis 7.4. Eine Mobilisierbarkeit von Natronlauge kann in HWS 35 trotz Einsatz zweier frequenzgesteuerter Pumpen in unterschiedlichen Teufen nicht festgestellt werden. Dies deckt sich allerdings mit den Beobachtungen der tiefenaufgelösten hydrochemischen Sondierungen. Auch hier konnte keine Kontamination festgestellt werden.

### **3.2.6 Pumpversuch pH/Q HWS 40**

#### **3.2.6.1 Pumpversuch 05.04.2004**

Die Meßstelle HWS 40 im Tiefpunkt der Rinnenstruktur wurde Anfang April 2004 mit einem Pumpversuch untersucht. Mittels ECO-Log konnte für die Meßstelle HWS 40 eine Mächtigkeit der Kontamination von rund 1.8 m festgestellt werden. Der pH-Wert steigt in der Meßstelle von rund pH 8 auf 10.8 im tiefsten Teil. An der Meßstelle sollte die Wirksamkeit eines Packers untersucht werden. Dazu wurde ein Packer knapp über der Grenzschicht kontaminiertes/unkontaminiertes Grundwasser in einer Teufe von 17.9 m installiert. Für den pH/Q-Versuch an HWS 40 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) über ein 2-Zoll-Rohr in die Meßstelle eingeführt und in einer Teufe von 18.1 m eingehängt, rund 0.2 m unter dem Packer. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 15.0 m u. POK über dem Packer installiert.

Der Versuchsablauf ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen 1.3 und 17.2 L/min. Bei der MP1B wurden die Förderraten zwischen 18 und 24 L/min eingestellt. Abb. 3.7 zeigt die Abhängigkeit pH/Q für die Meßstelle HWS 40.

Im Laufe des Versuchs sinkt der Wasserspiegel in der Meßstelle von 14.33 m u. POK auf 14.62 m u. POK (bei 17.2 L/min). Die pH-Werte im Förderwasser bleiben über die

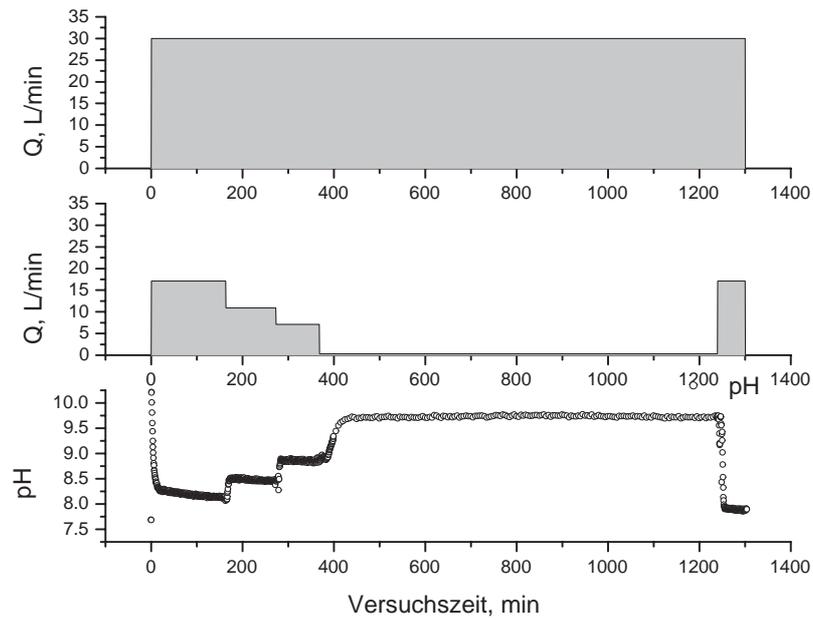


Abbildung 3.5: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 31

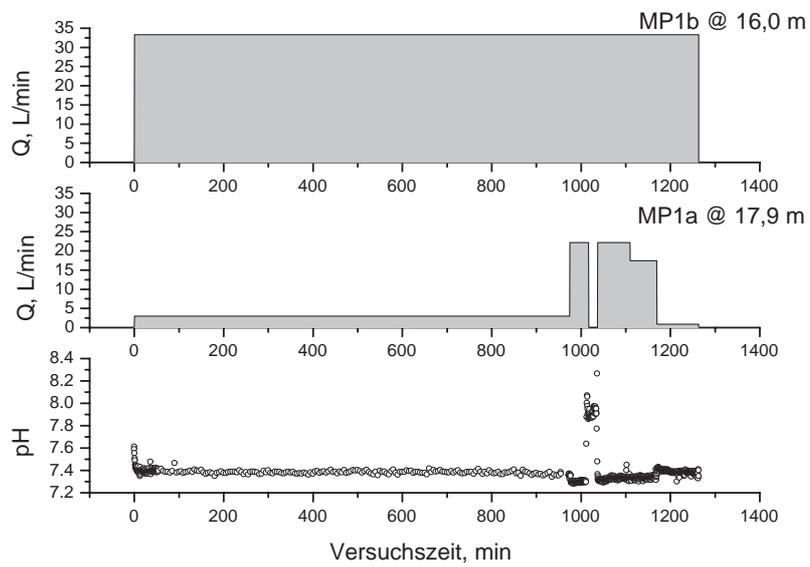


Abbildung 3.6: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 35

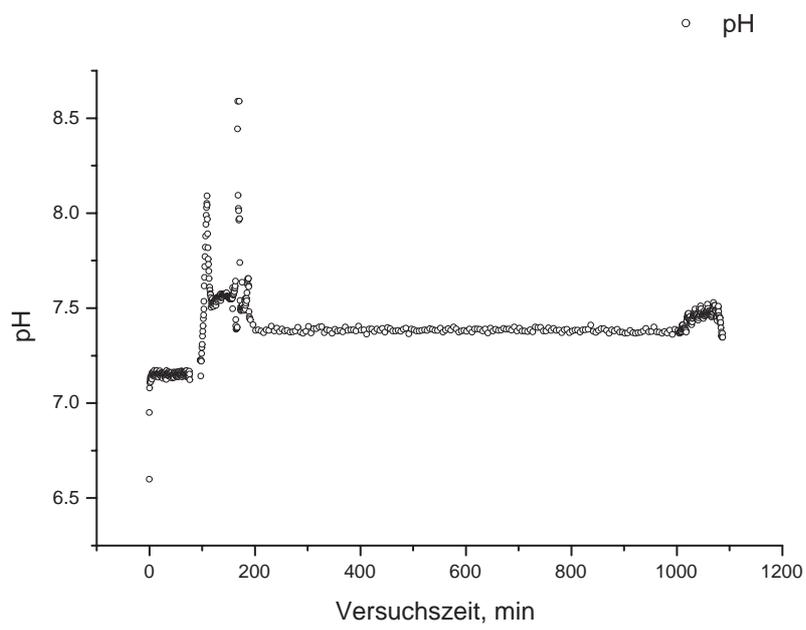


Abbildung 3.7: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 40 (mit Packer)

gesamte Versuchsdauer von rund 18 Stunden stabil bei pH 7.3 bis 7.4. Geringe Spitzen werden nur bei Änderung der Pumprate erreicht. Eine erhöhte Mobilisierbarkeit von Natronlauge kann in HWS 40 trotz Einsatz zweier frequenzgesteuerter Pumpen in unterschiedlichen Teufen nicht festgestellt werden. Dies erscheint in Hinblick auf die Mächtigkeit der Kontamination zunächst etwas verwunderlich. Die Ergebnisse sind auf eine geringere Verfügbarkeit der NaOH im Bereich der Rinne zurückzuführen.

### 3.2.6.2 Pumpversuch 08.04.2004

Ein zweiter Pumpversuch in HWS 40 wurde am 08.04.2004 gestartet. Im Gegensatz zum ersten Versuch in HWS 40 kamen zwei frequenzgesteuerte Pumpen ohne Packer zum Einsatz. Die erste Pumpe (MP1A) wurde bei 19.5 m u.POK, deutlich unter dem zuvor durch ECO-Log ermittelten pH-Sprung eingehängt. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde bei 15.5 m, rund 2 m unter Ruhewasserspiegel eingebaut. Die Förderrate der MP1A betrug zwischen 0.9 und 17.1 L/min. Bei der MP1B wurden die Förderraten auf konstant 28.6 L/min eingestellt. Abb. 3.8 zeigt die Meßergebnisse der pH-Werte im Förderwasser.

Der Wasserspiegel sank im Verlauf der Versuchs von 13.63 m u.POK auf 13.81 m u.POK (17.1 L/min). Der Verlauf der pH-Werte zeigt einen leichten Anstieg nach einer Pumpzeit von knapp 200 min von 7.2 auf pH 7.5. Von diesem Zeitpunkt an bleibt der pH-Wert des Förderwassers relativ konstant. Zum Ende des Pumpversuchs werden pH-Werte von rund 7.65 gemessen. Die höchsten pH-Werte im Förderwasser der unteren Pumpe werden bei Förderraten von rund 0.9 L/min gemessen. Diese sind im Vergleich zu den im ECO-Log bestimmten Maximalwerten im tiefsten Bereich der Meßstelle (pH 10) allerdings sehr niedrig. Aufgrund des nur sehr geringen Anstiegs im Laufe des Versuchs, sowie der zuvor durch den Packerversuch erhaltenen Ergebnisse, kann auf eine geringe Mobilisierbarkeit der Natronlaugekontamination im Bereich der Rinne geschlossen werden.

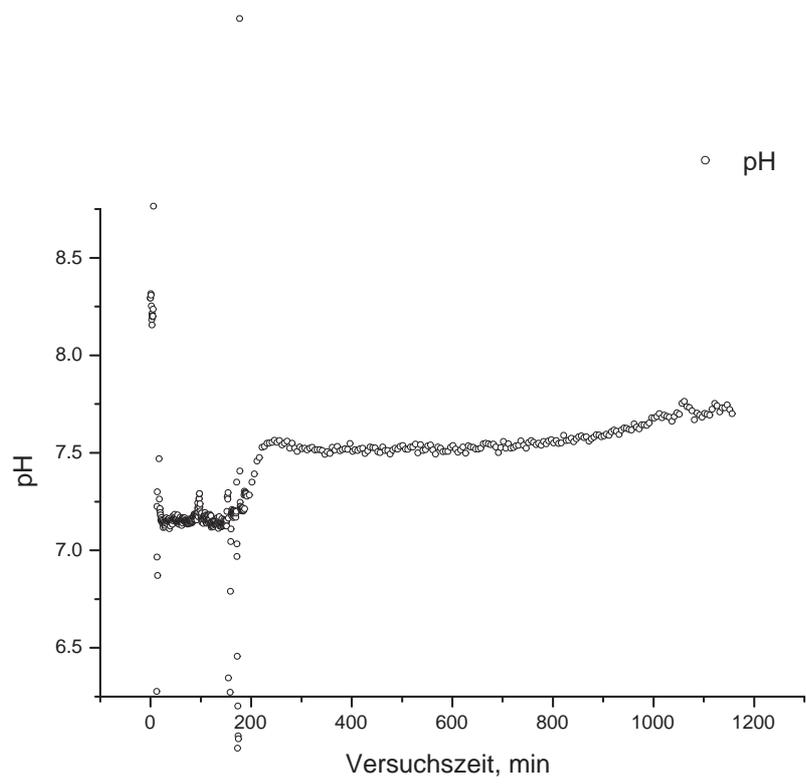
### 3.2.7 Pumpversuch pH/Q HWS 42

Für den am 08.12.2003 gestarteten pH/Q-Versuch an der HWS 42 wurde die erste frequenzgesteuerte Pumpe (MP1A) in einer Teufe von 18.5 m eingehängt, rund 0.25 m über der Meßstellenendteufe. Die zweite Pumpe (MP1B) wurde in einer Teufe von 17.5 m u. POK installiert.

Der Versuchsablauf mit den einzelnen Förderraten ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die Förderrate der MP1A betrug kontinuierlich  $0.09 \text{ m}^3/\text{h}$ . Bei der MP1B wurden Förderraten zwischen  $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$  und  $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$  eingestellt.

Es zeigte sich, daß durch eine Erhöhung der Förderrate von  $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$  auf  $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$  eine Steigerung der pH-Werte im Förderwasser der unteren Pumpe von pH 7.7 auf pH 9.5 induziert werden kann. Durch die erhöhte Förderung mit der oberen Pumpe kann ein größerer Gradient zur Meßstelle hin erzeugt werden, aus dem eine größere Nachlieferung von mobilisierter NaOH zur Entnahmestelle resultiert. Demnach ist die Stoffmenge der NaOH in unmittelbarer Umgebung von HWS 42 sehr groß.

Zuletzt wurde die Injektion von  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Infiltrationswasser wieder gestartet



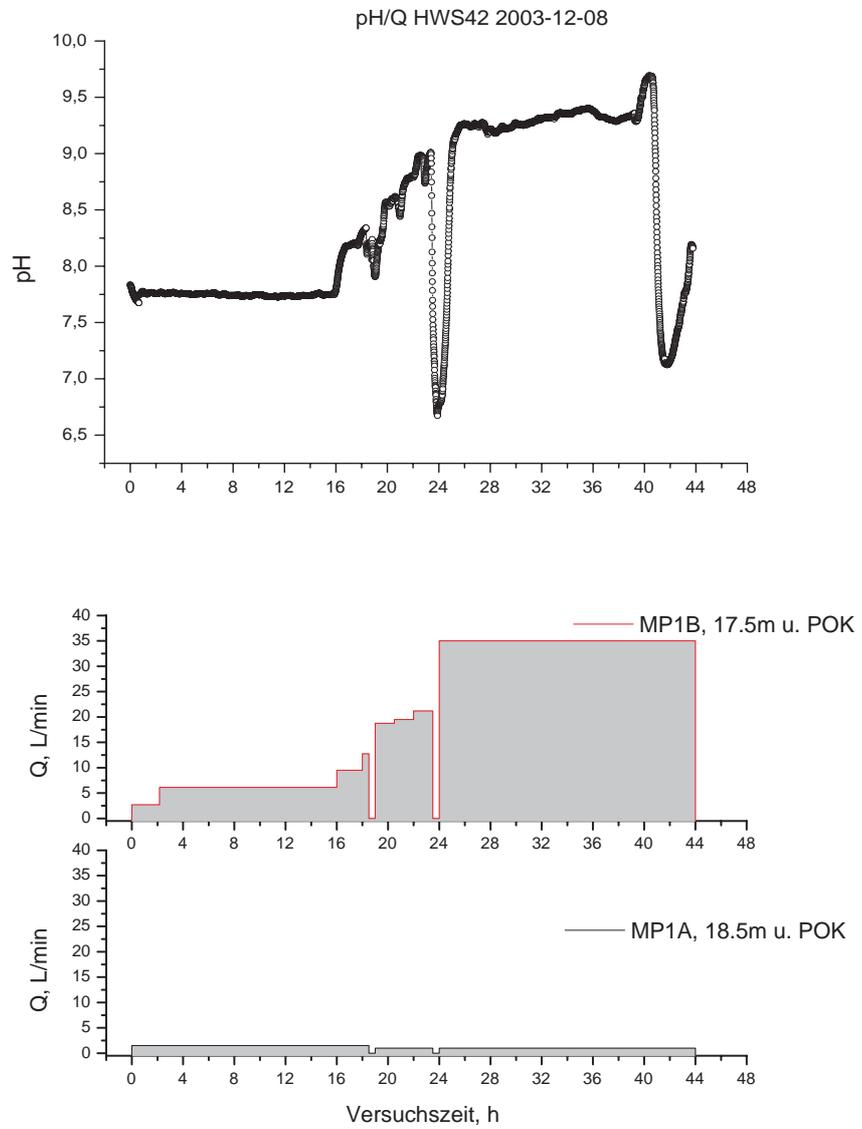


Abbildung 3.9: Meßergebnisse des Pumpversuchs an der HWS 42

und die Reaktion des Systems aufgezeichnet. Nach einem sehr raschen Absinken steigen die gemessene pH-Werte auf einen konstanten Level von pH 8.5 an. Dies zeigt zum einen, daß die CO<sub>2</sub>-Injektion auf nahezu der gesamten Mächtigkeit des Aquifers wirkt, da selbst das Förderwasser der tieferen Pumpe durch das eingeleitete CO<sub>2</sub> beeinflusst wird. Zum anderen vermag das injizierte Kohlenstoffdioxid die am Grund des oberen Grundwasserleiters liegende Natronlauge nicht abzupuffern, da wie bereits angedeutet, die mögliche Nachlieferung über den NaOH-See im Bereich der Meßstelle HWS 42 nahezu „unbegrenzt“ zu sein scheint.

### 3.2.8 Bewertung der Pumpversuche pH/Q

#### 3.2.8.1 Methodik

Die transmissivitätsgewichtete Freisetzung der Natronlauge wird durch die Mächtigkeit des kontaminierten Bereichs sowie die hydraulische Durchlässigkeit im Bereich der untersuchten Meßstellen gesteuert. Damit kann über die Kontrolle der pH-Werte und Förderdaten im Auslauf eine Beziehung zwischen Freisetzbarkeit der NaOH und der Entnahmemenge hergestellt werden. Diese Beziehung gilt allerdings nur, wenn sich für unterschiedliche Entnahmemengen quasistationäre Zustände der pH-Werte im Förderwasser einstellen. Der pH-Wert des Mischwassers (Gesamtauslauf der oberen und unteren Pumpe) kann über die Formel

$$\text{pH}_{\text{mix}} = -\log \frac{(Q_1 \cdot 10^{-\text{pH}_1}) + (Q_2 \cdot 10^{-\text{pH}_2})}{Q_1 + Q_2}, \quad (3.1)$$

mit  $Q_1$ , der Entnahmemenge der oberen Pumpe in m<sup>3</sup>/h, und  $Q_2$ , der Entnahmemenge der unteren Pumpe in m<sup>3</sup>/h, berechnet werden.

Ist die Beziehung zwischen Entnahmemenge und pH-Wert für eine Meßstelle gegeben, kann für die einzelnen Förderstufen ein Massenfluß der OH<sup>-</sup>-Ionen ( $Q_{\text{OH}^-}$ ) berechnet werden. Die Berechnung erfolgt über

$$M_{\text{OH}^-} = Q \cdot 10^{-(14-\text{pH}_{\text{gem}})}, \text{ mol/h}, \quad (3.2)$$

mit  $Q$ , der Entnahmemenge einer Pumpe in m<sup>3</sup>/h, und  $\text{pH}_{\text{gem}}$ , dem im Förderwasser gemessenen pH-Wert.

Daneben kann für die Meßstellen die transmissivitätsgewichtete Freisetzbarkeit der OH<sup>-</sup>-Ionen,  $T_{\text{OH}^-}$  berechnet werden. Die Berechnung erfolgt über

$$T_{\text{OH}^-} = k \cdot Q = \frac{M_{\text{OH}^-}}{H}, \text{ mol/h} \cdot \text{m}, \quad (3.3)$$

mit  $M_{\text{OH}^-}$  aus Gl. 3.2 in mol/h, und  $H$ , der Mächtigkeit des kontaminierten Bereiches in m.

Nun kann über die die Beziehung der OH<sup>-</sup>-Ionen zur NaOH der genaue Massenfluß der Natronlauge bzw. der Na<sup>+</sup>-Ionen bestimmt werden.

### 3.2.8.2 Freisetzbarkeit der NaOH

Die Freisetzbarkeit der Natronlauge wurde für alle mittels Pumpversuchen untersuchten Meßstellen bestimmt. Dazu wurden vor den jeweiligen Versuchen die Mächtigkeit der Natronlaugekontamination durch tiefenaufgelöste hydrochemische Multiparameterlogs (ECO-Logs) ermittelt. Entsprechend der erhaltenen Daten wurden die Pumpen in den Meßstellen so platziert, daß sich die untere Pumpe möglichst tief im kontaminierten Bereich und die obere Pumpe mindestens 1 m über der Grenzschicht kontaminiertes/unkontaminiertes Wasser befindet.

Entsprechend der in Kap. 3.2.8.1 dargestellten Berechnung wurden die Massenströme  $M_{\text{OH}^-}$ , sowie die transmissivitätsgewichtete Freisetzbarkeit der NaOH  $T_{\text{OH}^-}$  berechnet.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Pumpversuche

Meßstelle	$Q$ , m <sup>3</sup> /h	$H$ , m	pH	$M_{\text{OH}^-}$ , mol/h	$T_{\text{OH}^-}$ , mol/h · m	Na <sup>+</sup> , g/h
HWS 18	fällt trocken	0.5	10.2	-	-	-
HWS 24	0.3	1.8	8.5	$2.90 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$
HWS 31	0.03	1.2	9.7	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
HWS 35	0.16	-	7.4	$4.32 \cdot 10^{-5}$	$1.58 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$
HWS 40	1.05	1.8	8.5	$2.71 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$

Aus Tab. 3.1 ist ersichtlich, daß die Massenströme und transmissivitätsgewichtete Freisetzbarkeit der NaOH sowie die daraus resultierende Masse an freisetzbarem Na<sup>+</sup> im Schadenszentrum und im Abstrom im Vergleich zu den Meßstellen in der Rinnenstruktur erhöht sind. Die freisetzbare Menge an Na<sup>+</sup> im Schadenszentrum liegt bei rund  $5.5 \cdot 10^{-2}$  g/h. In der Abstrommeßstelle HWS 31 werden Werte von rund  $2.8 \cdot 10^{-4}$  g/h erreicht. Hingegen weisen die Meßstellen entlang der Rinnenstruktur deutlich niedrigere freisetzbare Na<sup>+</sup>-Mengen auf. Diese liegen mit  $3.6 \cdot 10^{-4}$  g/h (HWS 35) und  $2.8 \cdot 10^{-4}$  g/h für HWS 40 um zwei Größenordnungen unter den anderen.

Daraus ergibt sich, daß die Natronlauge in der Rinne selbst bei ungünstigen hydraulischen Bedingungen nicht so leicht verfügbar ist wie im Schadenszentrum und im Abstrom. Diese Ergebnisse können für die Gefährdungsprognose und das Potential der Schadstofffreisetzung herangezogen werden.

### 3.2.9 Zusammenfassung der Pumpversuche

Die Pumpversuche zeigen sehr deutlich, daß der pH-Wert allein kein aussagekräftiges Kriterium zur Beurteilung des Schadens und dem daraus resultierenden Gefährdungspotential darstellt. Erst über eine Transmissivitätswichtung der Kontamination in den einzelnen Meßstellen kann für die umliegenden Bereiche eine Bewertung des Schadensausmaßes erfolgen. Dazu ist im Vorfeld eines Pumpversuches eine tiefenaufgelöste hydrochemische Sondierung (pH, LF) und ein auf die Gegebenheiten abgestimmter Einsatz zweier frequenzgesteuerter Pumpen in und über der Kontamination erforderlich. Nur in Verbindung mit einer kontinuierlichen Aufzeichnung der relevanten hydrochemischen und hydraulischen Parameter kann eine aussagekräftige Beurteilung für den Bereich um

eine untersuchte Meßstelle erfolgen.

Dies zeigt sich sehr deutlich in den untersuchten Meßstellen in der Rinnenstruktur. Zwar liegt dort eine weitgehend große Mächtigkeit an Lauge vor, diese kann allerdings selbst unter ungünstigen hydraulischen Gegebenheiten (turbulente Strömung o.ä.) nur in geringem Maße mobilisiert werden. Die Mobilisierbarkeit der Kontamination im Schadenszentrum ist um bis zu zwei Größenordnungen höher. Diese Beobachtung bestätigt sich auch im Abstrom des Natronlaugeschadens in Meßstelle HWS 31. Auch hier können unter ungünstigen Bedingungen deutlich größere Mengen an NaOH für das abströmende Grundwasser zur Verfügung stehen.

Wie sich im Verlauf der Pumpversuche weiter zeigt, sind einige zu Beginn der Sanierung genutzte Meßstellen (HWS 18) stark durch die Kontamination beeinflusst. Infolge der einstigen Förderung großer Mengen von Grundwasser, ohne zusätzliche hydrochemische Beeinflußung durch CO<sub>2</sub>-Injektionen, ist der direkte Einzugsbereich stark von Versinterungen betroffen. Diese spiegeln sich in einer übermäßigen Absenkung des Grundwasserspiegels (bereichsweise bis zum Trockenfallen) infolge der Pumpversuche in diesen Meßstellen wider. Diese Erkenntnisse bestätigen die im Labor erzielten Ergebnisse über eine fortschreitende Verbackung der Aquifermatrix ohne stabilisierende CO<sub>2</sub>-Injektionen und ein resultierendes Absinken der hydraulischen Durchlässigkeit.



## 4 Massenbilanzierung und Potential der Schadstofffreisetzung

### 4.1 Ungesättigte Bodenzone

Die ungesättigte Bodenzone im Schadenszentrum, vor allem unter der Leckage im Bereich der Bandbeisanlage, ist stark von der ausgetretenen NaOH betroffen. In Bodenproben aus Schrägbohrungen unter der Bandbeisanlage wurde auskristallisierte Natronlauge bzw. Soda festgestellt.

In Säulenversuchen konnte die Freisetzbarkeit der Natronlauge aus der ungesättigten Bodenzone dargestellt werden (vgl. Kap. 1.2.2). Dabei zeigt sich, daß die Natronlauge einer exponentiellen Abnahme in der Freisetzungskinetik unterliegt. Die pH-Werte der Perkolate bewegen sich zu Anfang im alkalischen Bereich (bis pH 10.5). Erst nach Austausch mehrerer Porenvolumina in den Versuchssäulen normalisieren sich die pH-Werte. Dabei zeigt sich eine Abnahme des pH auf die Hälfte nach Austausch von 2 bis 5 PV.

Die Masse der verfügbaren NaOH in der ungesättigten Zone ist begrenzt und kann theoretisch durch Bodenspülungen aus dem Sediment ausgewaschen werden. Durch die weitgehend lückenlose bauliche Versiegelung der Industrieflächen auf dem Schadensareal ist ein Austrag der NaOH aus der ungesättigten Zone in den Kapillarsaum und den Grundwasserstrom des obersten Grundwasserleiters nahezu ausgeschlossen. Nur durch bauliche Veränderungen oder den Eintrag von Elutionsflüssigkeiten z.B. über einen Wasserrohrbruch im Bereich des Schadenszentrum kann es zum Ausspülen des im Boden auskristallisierten Sodas und der Natronlauge kommen.

Eine gezielte Ausspülung der Kontamination ist infolge der baulichen Versiegelung der Industrieflächen nicht nur technisch aufwendig und unpraktikabel, sondern auch risikobehaftet. Es ist zu vermuten, daß infolge von Bodenspülungen ein Großteil des Stützkorns (Feinkornanteil) aus dem Sediment ausgespült werden kann. Infolgedessen kann es zum Auftreten von Rissen durch neu entstandene Hohlräume (Dolinen) im Einflußbereich der Spülungen, bis hin zum Versagen der Gründungen der Industriebauten kommen. Neben den geomechanischen Problemen durch Subrosion käme es durch die Bodenspülungen zu einem erhöhten Eintrag „frischer“ Natronlauge in den Kapillarsaum und die gesättigte Zone des obersten Grundwasserstockwerks. Ein Abtransport dieser durch Spülwasser verdünnten Lauge durch den Grundwasserstrom ist wahrscheinlich. Die abstromig gelegenen Grundwassermeßstellen, laufenden Sanierungen und Grundwasserentnahmen wären dadurch stark gefährdet. Ein Abstrom über ein hydraulischen Fenster in den zweiten Aquifer ist nicht auszuschließen und gefährdet die im Abstrom liegenden Grundwassernutzungen (z.B. Tiefbrunnen).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß von der Kontamination in der ungesättigte Bo-

denzone weiterhin eine latente Gefahr für das oberste Grundwasserstockwerk ausgeht. Die Masse der vorhandenen NaOH scheint begrenzt. In Folge der baulichen Versiegelung kann es allerdings zu keiner nennenswerten Freisetzung der Natronlauge aus der ungesättigten Zone kommen. Nur über gezielte Bodenspülungen, die für die darüberliegenden Bauten eine nicht zu unterschätzende Gefahr darstellen, oder z.B. die ungewollte Elution infolge eines Wasserrohrbruches, kann die NaOH in das oberste Grundwasserstockwerk eindringen. Diese Gefahr kann allerdings über ein laufendes pH-Monitoring wenigstens qualitativ überwacht werden. Im Falle einer Freisetzung können geeignete Maßnahmen ergriffen werden.

## 4.2 Gesättigte Bodenzone

Für die gesättigte Zone des obersten Aquifers gilt eine deutliche Abnahme der Kontaminationsmächtigkeit infolge der hydraulischen Sicherung und Sanierung. Diese ist durch die permanent durchgeführten tiefenaufgelösten Multiparameter-Logs belegt (vgl. Kap. 1.1). Die Mächtigkeit auf dem Schadensareal geht bereichsweise um mehr als einen Meter zurück. Die potentielle Freisetzbarkeit aus den unterschiedlichen Bereichen des Schadensareals wurde durch Pumpversuche untersucht und dargestellt. Wie sich zeigt, liegen die Freisetzbarkeitsraten in den Teilbereichen um bis zu zwei Größenordnungen auseinander. Dabei ist zu erkennen, daß im Schadenszentrum sowie im Abstrom von höheren Freisetzungsraten als im Bereich der Rinne auszugehen ist (vgl. Kap. 3.2.8). Die Gesamtmassen an mobilisierbarer NaOH können über diese Freisetzungsraten abgeschätzt werden. Entsprechend kann ein worst-case-Szenario ermittelt werden.

Für das Schadensareal ist von einer weitgehenden Diffusionslimitierung in der Schadstofffreisetzung auszugehen. Dies ist zum einen durch das heutige Schadensbild geprägt (Lauge in hoher Konzentration an der Basis des Aquifers). Zum anderen herrscht unter Normalbedingungen keine turbulente Strömung im Bereich des Porengrundwasserleiters. Eine klassische „Durchmischung“ der NaOH mit dem Grundwasser stellt daher nur eine Annahme für den ungünstigsten Fall dar. Unter Normalbedingungen (laminare Strömung im Bereich des NaOH-Schadens, keine mechanischen Einflüsse) überströmt das fließende Grundwasser den NaOH-See mit einer Fließgeschwindigkeit von rund 2 m/d. Der Austausch zwischen NaOH-See und überströmendem Grundwasser wird daher lediglich über Temperatur (Grundwasser, NaOH), Konzentrationsgradient und die Fläche des NaOH-Sees gesteuert.

## **Teil IV**

# **Materialien und Methoden**



# 1 Material

## 1.1 Glas- und Kleingeräte

Analysensiebe	Edelstahl	Ø 0.063 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 0.125 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 0.25 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 0.4 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 0.5 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 0.63 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 1.0 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 2.0 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
	Edelstahl	Ø 6.3 mm	Wille Geotechnik, Göttingen
Erlenmeyerkolben	Glas	250 mL	Schott, Zwiesel
Exsikator	Glas	Ø 270 mm	Roth, Karlsruhe
Fluoreszenz- quarzküvette	Quarzglas Suprasil	3500 µL	Hellma, Mühlheim
	Schichtdicke 1 cm		
Kunststoff- flaschen	PE	2000 mL	Roth, Karlsruhe
Mehrkanalpumpe	ISM 726		Ismatec, Wertheim
	MCP		Isamtec, Wertheim
Membranpumpe	VDE MW 63/4		Neuberger, Freiburg
Meßbecher	Glas	50 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	100 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	200 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	250 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	500 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	1000 mL	Roth, Karlsruhe
	Glas	2000 mL	Roth, Karlsruhe
Meßkolben	Glas	50 mL	Schott, Zwiesel
	PP	50 mL	Schott, Zwiesel
	Glas	100 mL	Schott, Zwiesel
	PP	100 mL	Schott, Zwiesel
	Glas	250 mL	Schott, Zwiesel
	Glas	500 mL	Schott, Zwiesel
	Glas	1000 mL	Schott, Zwiesel

Pipette, variabel	1 – 10 $\mu\text{L}$		Eppendorf, Hamburg
	10 – 100 $\mu\text{L}$		Eppendorf, Hamburg
	100 – 1000 $\mu\text{L}$		Eppendorf, Hamburg
pH-Meßgerät	pH 330i		WTW, Weilheim
pH-Meßgerät	inoLab	Level 2	WTW, Weilheim
Rollrandflasche	Headspace, 20 mL	75.5 × 23 mm	Teuner, Mauern
Titratoren	Compact Titrator	DL 20	Mettler, Giessen
Ultraschallbad			Bandelin, Berlin
Verschuß	Headspace, 20 mL	Pharmafix 3.0 mm 10 mm Loch	Teuner, Mauern
Waage	Feinwaage	ST-200	Ströhlein, Viersen
Waage	Feinwaage	Toledo	Mettler, Giessen

## 1.2 Verbrauchsmaterialien

Cellulosenitrat-Membran	0.45 $\mu\text{m}$ Porengröße	Ø 47 mm	Sartorius, Göttingen
Einmalspritzenfilter	0.45 $\mu\text{m}$ Porengröße	Minisart	Sartorius, Göttingen
Einmalspritzen	5 mL	PP, PE	Braun, Melsungen
Pasteurpipetten	1 mL	Glas	Roth, Karlsruhe
Petrischalen	Ø 15 cm	Polystyrol	Bender & Hobein, München
pH-Indikator	Stäbchen		Merck, Darmstadt
pH-Indikator	Papier		Roth, Karlsruhe
Pipettenspitzen	10 – 100 $\mu\text{L}$	PP	Eppendorf, Hamburg
	100 – 1000 $\mu\text{L}$	PP	Eppendorf, Hamburg
Polycarbonat-Membran	0.01 $\mu\text{m}$ Porengröße	Ø 47 mm	Infiltec, Speyer
	0.1 $\mu\text{m}$ Porengröße	Ø 47 mm	Infiltec, Speyer
	1.0 $\mu\text{m}$ Porengröße	Ø 47 mm	Infiltec, Speyer
	10.0 $\mu\text{m}$ Porengröße	Ø 47 mm	Infiltec, Speyer
Pumpenschlauch	ID 3.175 mm	Tygon	AHF Analysetechnik, Tübingen
	ID 2.79 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim
	ID 1.85 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim
	ID 1.3 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim
	ID 1.02 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim

Pumpenschlauch	ID 0.76 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim
	ID 0.51 mm	Tygon	Ismatec, Wertheim
Teflonflach- dichtungsband			Roth, Karlsruhe
Teflonschlauch	ID 10 mm		Hartlmaier München
	ID 2 mm, OD 3 mm	PTFE	Bohlender, Grünsfeld
	ID 1.5 mm, OD 3 mm	PTFE	Bohlender, Grünsfeld
	ID 0.8 mm, OD 1.6 mm	PTFE	Bohlender, Grünsfeld

### 1.3 Chemikalien

Cooper blau	20 mg Methylrot,	100 mg Bromkresolgrün	in 100 mL Ethanol
Ethanol	p.a.		Sigma-Aldrich, Deisenhofen
	p.a.		Merck, Darmstadt
1,2-Dichlorbenzol	p.a.		Merck, Darmstadt
Kaliumchlorid		3 M	
Kalilauge		3 M	
Kohlenstoffdioxid	technisch		Messer-Griesheim, Krefeld
Methanol	p.a.		Merck, Darmstadt
Natronlauge	Titrisol	0.1 M	Merck, Darmstadt
Natronlauge	Prozesslauge		Alcan Singen GmbH, Singen
Phenolphthalein rosa		100 mg Phenolphthalein	in 100 mL Ethanol
Salpetersäure	puriss. p.a.	min. 65%	Merck, Darmstadt
Salzsäure	Titrisol	0.1 M	Merck, Darmstadt
Stickstoff	4.6		Messer-Griesheim, Krefeld
Tetrachlorethylen	p.a.		Merck, Darmstadt
Trichlorbenzol	p.a.		Roth, Karlsruhe
Uranin	AP		Merck, Darmstadt
Xylol	reinst	Isomere	Roth, Karlsruhe



## 2 Grundlagen und Methoden

### 2.1 Lockergesteinscharakterisierung

Die Ansprache der verwendeten Lockergesteine erfolgt zunächst nach mineralogischen und geologischen Kriterien. Weiter wird nach der Siebung der Sedimente in die charakteristischen Kornfraktionen mit der Ungleichförmigkeitszahl  $U$  die Sortierung des Lockergesteins angegeben [67, 68]. Steile Siebkurven ergeben nach

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2.1)$$

kleine Ungleichförmigkeitszahlen, flache Siebkurven ergeben große Ungleichförmigkeitszahlen.  $d_{10}$ ,  $d_{30}$  und  $d_{60}$  entsprechen den Korngrößen der Ordinaten 10, 30 bzw. 60 Gew.-% der Körnungslinie. Über die Krümmungszahl  $C_c$  der Siebkurve wird die Gleichmäßigkeit der Körnungslinie angegeben:

$$C_c = \frac{(d_{30})^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad (2.2)$$

Aus 2.1 und 2.2 kann nach der folgenden Tabelle die Klassifikation des Lockergesteins erfolgen:

Tabelle 2.1: Lockergesteinsklassifikation nach DIN 18196

$U$	$C_c$	Benennung
<6		enggestuft (E)
>6	1–3	weitgestuft (W)
>6	<1 oder >3	intermittierend (I)

### 2.2 Eigenschaften des Aquifers

Über den Durchlässigkeitsbeiwert  $k$ , der sich als Proportionalitätsfaktor aus dem Gesetz von Darcy ergibt, wird die hydraulische Durchlässigkeit eines Aquifers definiert [10, 69, 70, 71]:

$$K = \frac{Q}{F} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta h} = \frac{Q}{F \cdot I}, \text{ m/s} \quad (2.3)$$

Für typische Porengrundwasserleiter werden in der Regel die in Tab. 2.2 dargestellten Durchlässigkeitsbeiwerte erreicht [10].

Tabelle 2.2: Durchlässigkeitsbeiwerte  $k$  für Porengrundwasserleiter

reiner Kies	$10^{-1}$ – $10^{-2}$	m/s
grobkörniger Sand	$\sim 10^{-3}$	m/s
mittelkörniger Sand	$10^{-3}$ – $10^{-4}$	m/s
feinkörniger Sand	$10^{-4}$ – $10^{-5}$	m/s
schluffiger Sand	$10^{-5}$ – $10^{-7}$	m/s
toniger Schluff	$10^{-6}$ – $10^{-9}$	m/s
Ton	$< 10^{-9}$	m/s

Unter der Bedingung  $U < 5$ , das bedeutet eine engen Stufung des Sedimentes, kann der Durchlässigkeitsbeiwert auch aus der Siebkurve abgeschätzt werden. Dabei ist der  $k$ -Wert das Produkt aus  $C$  (empirisch ermittelter Beiwert zur Abschätzung der hydraulischen Durchlässigkeit aus Kornsummenkurven nach HAZEN) und dem Quadrat des wirk-samen Korndurchmesser bei 10 Gew.-% [10, 69, 70]:

$$k = C \cdot d_{10}^2 \quad (2.4)$$

mit

$$C = \frac{0.7 + 0.03 \cdot T_w}{86.4} \quad (2.5)$$

Da eine hinreichende Beschreibung eines Aquifers allein mit dem Durchlässigkeitsbeiwert nicht möglich ist, wird zur genaueren Definition die Transmissivität  $T$  gebraucht. Diese stellt für eine homogene Schicht das Produkt aus  $k$  und wassererfüllter Aquifer-mächtigkeit dar [10, 69, 70]:

$$T = k \cdot M \quad (2.6)$$

Als hydraulischer Gradient  $I$  wird die Spiegeldifferenz  $\Delta h$  über die Fließstrecke  $\Delta l$  des Grundwassers definiert. Da in der Praxis die Angabe der wahren Fließstrecke des Grundwassers unmöglich ist, ist in den meisten Fällen eine Näherung über die Projektion der wahren Fließstrecke in die horizontale Ebene ( $\Delta x$ ) zulässig [10, 72]:

$$I = \frac{\Delta h}{\Delta l} \approx \frac{\Delta h}{\Delta x} \quad (2.7)$$

## 2.3 Transport von Stoffen im Untergrund

### 2.3.1 Konservativer Transport

Als *konservativer Transport* wird die Ausbreitung von im Grundwasser gelösten Stoffen bezeichnet, die während des Transportes keinen Veränderungen durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse unterliegen. Diese Stoffe treten weder miteinander, noch mit dem Aquifer in Wechselwirkung. Ein Zerfall oder Abbau der konservativen Stoffe im Grundwasserleiter ist nicht gegeben. Zur genauen Betrachtung müssen allerdings

der Zeitmaßstab sowie die Fließgeschwindigkeiten beim Transport in Betracht gezogen werden [10].

Verhalten sich mit Wasser mischbare Substanzen hydrodynamisch völlig neutral, d.h. ändern diese Stoffe die Fließeigenschaften des Wassers (z.B. Dichte, Viskosität) und ihre eigenen Eigenschaften während des Transportes nicht, werden diese als *ideale Tracer* bezeichnet. In praktischen Anwendungen liegen die gelösten Stoffe in der Regel in so geringen Konzentrationen vor, daß es kaum zu einer Änderung der Fluideigenschaften kommt [10, 73].

Die Verteilung und Konzentration von Wasserinhaltsstoffen werden durch folgende physikalische, chemische und biologische Prozesse bestimmt:

- Advektion  $j_{adv}$ ,  
die Bewegung gelöster Stoffe mit der Fließgeschwindigkeit des GW,
- Konvektion,  
Die Bewegung gelöster Stoffe durch Temperatur- und/oder Dichteunterschiede des Wassers,
- Diffusion  $j_{diff}$ ,  
die Streuung gelöster Stoffe durch Konzentrationsgefälle und -ausgleich,
- Dispersion  $j_{disp}$ ,  
die mechanische Streuung gelöster Stoffe durch Eigenschaften des Aquifers,
- Sorption,  
die Bindung gelöster Stoffe an der Feststoffmatrix,
- geochemische Reaktion,
- biochemische Reaktion und Abbau,
- radioaktiver Zerfall.

Die Formulierung des konservativen Transports in der allgemeinen, dreidimensionalen Form lautet [10]:

$$-\nabla \cdot (j_{adv} + j_{disp} + j_{diff}) + \sigma n = \frac{\partial(n_e c)}{\partial t} = S \quad (2.8)$$

### 2.3.1.1 Advektion

Die Advektion stellt den Transport von Wasserinhaltsstoffen mit der Fließgeschwindigkeit des GW dar. Hierbei wird im porösen Medium zwischen Bahngeschwindigkeit  $v_b$ , Filtergeschwindigkeit  $v_f$  und Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  unterschieden. Als Bahngeschwindigkeit bezeichnet man die Geschwindigkeit, die ein Wasserteilchen auf seinem wahren Weg durch den Aquifer erreicht. Diese ist aufgrund des Weges von Wasserteilchen durch die Aquifermatrix in der Praxis nicht zu ermitteln. Die Filtergeschwindigkeit

ist als Quotient des Grundwasserflusses pro Zeiteinheit über dem durchflossenen Querschnitt definiert [10, 72]:

$$v_f = \frac{Q}{F} \quad (2.9)$$

Anders ausgedrückt, läßt sich die Filtergeschwindigkeit auch als Produkt des Durchlässigkeitsbeiwertes und des hydraulischen Gradienten darstellen:

$$v_f = K \cdot I \quad (2.10)$$

Für die Betrachtung des Transports in porösen wie geklüfteten Aquiferen ist jedoch die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  von entscheidender Bedeutung. Sie beschreibt, wie schnell sich ein Teilchen zwischen zwei in die horizontale Ebene projizierten Punkten bewegt. Das Maß der zurückgelegten Strecke wird als Gerade  $d$  zwischen den beiden Punkten A und A' angesehen.  $v_a$  ist damit der Quotient aus der Strecke  $d$  und Zeit  $t$ . Hierbei bleibt der tatsächlich durch Inhomogenitäten hervorgerufen zurückgelegte Weg  $w$  unberücksichtigt. Damit gilt, daß  $v_a$  immer kleiner ist als  $v_b$  [10, 72]:

$$v_a = \frac{d}{t} \quad (2.11)$$

Beim eindimensionalen, konservativen Transport ist die Abstandsgeschwindigkeit als Durchgang von 50% der Eingabekonzentration eines Stoffes an einem Punkt B definiert (Dirac'scher Stoß). Bei kontinuierlicher Zugabe eines Stoffes wird  $v_a$  als Erreichen der 50%igen Eingabekonzentration an einem Punkt B definiert. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit errechnet sich als Quotient aus Filtergeschwindigkeit und effektivem Porenvolumen [10, 72]:

$$v_{a,50} = \frac{v_f}{n_e} \quad (2.12)$$

Damit ergibt sich für den advektiven Teil des Transportes:

$$j_{adv} = v_f \cdot n_e \cdot c = v_{a,50} \cdot c \quad (2.13)$$

Bei rein advektivem Transport bliebe damit die Konzentration unverändert, da sie als Konstante in den Formeln erscheint. Die Stoffwolke eines idealen Tracers, egal welcher Gestalt, behielte damit beim rein advektiven Transport und Nichtbeachtung der dispersiven und diffusiven Prozesse immer ihr Aussehen. Damit käme es nur zu einer Verlagerung bzw. Ortsänderung der gesamten Stoffwolke. Zwischen dem "kontaminierten" und dem "unkontaminierten" GW würde zu allen Zeiten eine scharfe Grenze verlaufen [10, 72].

### 2.3.1.2 Konvektion

Liegt die Ursache für die Grundwasserbewegung nicht in den durch Morphologie des Aquifers, hydrostatischen Druck und Erdbeschleunigung vorgegebenen Faktoren, sondern allein in Bewegungen, die durch Temperatur- und/oder Dichteunterschiede hervorgerufen werden, so spricht man von Konvektion [10].

### 2.3.1.3 Diffusion

Die Brown'sche Molekularbewegung ist bei reinen Fluiden die treibende Kraft der Diffusion. Als Hauptmotor der molekularen Diffusion kann dabei die den einzelnen Wasser- oder Stoffteilchen zugehörige kinetische Energie angesehen werden. Sie ist stark temperaturabhängig. Diese Teilchenenergie zeigt sich in dem Bestreben Konzentrationsunterschiede durch regellose Bewegung auszugleichen. Dabei haben absolute Konzentrationen keine Auswirkung auf die Diffusion. Das erste Fick'sche Gesetz besagt, daß der diffusive Fluß einer Substanz in einer gegebenen Richtung  $j_x$  proportional zum Konzentrationsgradienten dieser Substanz in dieser Richtung ist [10]:

$$j_x = -D_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.14)$$

Das negative Vorzeichen in der Formel besagt, daß der diffusive Massenstrom in Richtung abnehmender Konzentrationen erfolgt. Entsprechend der beiden weiteren Achsen eines kartesischen Koordinatensystems lauten die Ausdrücke für die  $y$ - und die  $z$ -Richtung [10]:

$$j_y = -D_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2.15)$$

$$j_z = -D_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.16)$$

In der Weiterführung wird im zweiten Fick'schen Gesetz der Massenerhaltungssatz mit eingeführt. Das bedeutet, daß die Masse eines gelösten Stoffes, der pro Zeiteinheit entlang der  $x$ -Achse in ein Elementarvolumen der Abmessung  $dx dy dz$  eintritt,  $j_x \cdot dy dz$  sei. Verläßt sie dieses Volumen, entspricht die Masse [10]:

$$- \left( j_x + \frac{\partial j_x}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy dz \quad (2.17)$$

Das bedeutet, über die Zeit findet ein Massentransfer über die beiden Flächen eines definierten Elementarvolumens statt. Dieser resultiert entweder in einer Zunahme oder einer Abnahme der Masse der gelösten Substanz [10]:

$$j_x \cdot dy dz - \left( j_x + \frac{\partial j_x}{\partial x} \cdot dx \right) \cdot dy dz = - \frac{\partial j_x}{\partial x} \cdot dx dy dz \quad (2.18)$$

Analog lauten die Ausdrücke für die  $y$ - und  $z$ -Richtung:

$$- \frac{\partial j_y}{\partial y} \cdot dx dy dz \quad (2.19)$$

$$- \frac{\partial j_z}{\partial z} \cdot dx dy dz \quad (2.20)$$

Die Summe des Massentransfers über alle sechs in einem kartesischen Koordinatensystem vorgegebenen Flächen entspricht demnach

Eintrag - Austrag +/- Änderung der Masse im Elementarvolumen pro Zeit:

$$-\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right) \cdot dydzdy = \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx dy dz \quad (2.21)$$

Durch weiteres Auflösen und unter der Bedingung  $D = D_x = D_y = D_z$  gilt [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \quad (2.22)$$

Ist nun die Strömung mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit  $v$  entlang der  $x$ -Achse über die Fläche  $dydz$  gerichtet, beträgt der kalkulierbare Masseneintrag  $v \cdot c \cdot dydz$ . Der Massenausstrag an der gegenüberliegenden Fläche beträgt nun [10]:

$$-\left(v \cdot c + \frac{\partial}{\partial x} \cdot (v \cdot c)\right) \cdot dx dy dz = -\left(v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot \frac{\partial v}{\partial x}\right) \cdot dx dy dz \quad (2.23)$$

Da bei einer mit konstanter Geschwindigkeit fließenden inkompressiblen Flüssigkeit  $\frac{\partial v}{\partial x}$  gleich null ist, wird der verbleibende Term  $-v \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$  der Gleichung 2.22 hinzugefügt [10].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.24)$$

In der weiteren Betrachtung müssen die Eigenschaften des Diffusionskoeffizienten  $D$  beachtet werden. In der Regel liegt dieser in der Größenordnung von  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dies bedeutet, daß  $10^{-9} \text{ mg}$  eines gelösten Stoffes bei einer Konzentration von  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$  pro  $1 \text{ m}$  Weglänge in einer Sekunde durch eine senkrecht zum Konzentrationsgradienten angeordnete  $1 \text{ m}^2$  große Fläche transportiert werden. Allerdings ist  $D$  stark temperaturabhängig. Bei konstanten Temperaturbedingungen kann man stark vereinfacht annehmen [10]:

$$D = \frac{l^2}{t} \quad (2.25)$$

Durch Umformulieren ergibt sich für die betrachtete Länge  $l$ :

$$l = \sqrt{D \cdot t} \quad (2.26)$$

Dies führt im Fall einer unbehinderten Bewegung, z.B. in einem freien Fluid, zu sehr geringen Diffusionsstrecken von dm pro Jahr. Im Grundwasser kann der advective Transport hingegen zu Transportgeschwindigkeiten von  $100 \text{ m/a}$  führen. Dies ist in der Beschränkung der Diffusion im Grundwasser auf den Porenraum begründet. Aufgrund der Geometrie des Porenraumes kommt es zu einer weiteren Aufweitung scharfer Stofffronten. Diese ist in der Variation der Fluidgeschwindigkeiten im Porenmaßstab durch a) ein im Idealfall parabolisches Geschwindigkeitsprofil, b) die Entstehung unterschiedlicher Richtungen und Geschwindigkeiten in verschiedenen Porenquerschnitten und c) die Abweichungen von der Hauptfließrichtung durch das Korngerüst begründet. Durch Einführung eines Tortuositätsfaktors  $\tau$  wird dies berücksichtigt. Der Wert von  $\tau$  ist immer  $< 1$ .

Demnach lässt sich der Diffusionskoeffizient für einen bestimmten Aquifer folgendermaßen ausdrücken [10, 72]:

$$D_{\text{Aquifer}} = \tau \cdot D_{\text{Wasser}} \quad (2.27)$$

### 2.3.1.4 Dispersion

Die Dispersion stellt ein Maß für die Verdünnung eines gelösten Stoffes im dreidimensionalen Raum pro Zeiteinheit dar. Sie ist abhängig von der Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  und der Dispersivität  $\alpha$ .  $\alpha$  ist eine für ein poröses Medium fest definierte Kenngröße und hängt von den geologisch-physikalischen Eigenschaften des Aquifers ab. Dabei sind Korngrößenverteilung, Einregelung der Matrix und die Länge des Aquifers zu beachten. Durch experimentelle Untersuchungen ist nachgewiesen, daß mit abnehmender Porosität  $n$ , abnehmendem Rundungsgrad der Matrix, zunehmender Ungleichförmigkeit  $U$  und zunehmender Inhomogenität die Dispersivität zunimmt. Die skalenabhängige Varianz ist demnach von der Größe der Inhomogenitäten, beginnend auf der Porenskala bis zum Feldmaßstab abhängig. Näherungsweise beträgt die longitudinale Dispersivität  $\alpha_L$  rund ein Zehntel der Länge des betrachteten Transportweges. Die longitudinale Dispersion  $D_L$  läßt sich wie folgt darstellen [10]:

$$D_L = \alpha_L \cdot v_a \quad (2.28)$$

Analog berechnet sich die transversale Dispersion  $D_T$ :

$$D_T = \alpha_T \cdot v_a \quad (2.29)$$

In Laborexperimenten wurden für die transversale Dispersivität Werte von  $\frac{1}{20}\alpha_L$  bis  $\frac{1}{10}\alpha_L$  ermittelt. Für den Feldmaßstab unterscheiden sich die Werte allerdings deutlich mit  $\frac{1}{100}\alpha_L$  bis  $\frac{1}{3}\alpha_L$ . Diese Angaben gelten für die horizontale Dispersivität. In vertikaler Richtung ist  $\alpha_T$  deutlich geringer [10].

Der dispersive Transportanteil wird beschrieben als [10]:

$$j_{\text{disp}} = -D_{\text{disp}} \cdot \nabla c \quad (2.30)$$

oder

$$j_{\text{disp}} = -n_e \cdot D_{\text{disp}} \cdot \nabla c \quad (2.31)$$

Beim dispersiven Transport stellt die Konzentration  $c$  keine Konstante dar. Eine Stoffwolke verändert demnach beim Transport über die Zeit in jedem Fall ihr Aussehen.

### 2.3.2 Reaktiver Transport

Als *reaktiver Transport* wird die Ausbreitung von im Grundwasser gelösten Stoffen bezeichnet, die während des Transportes Wechselwirkungen mit anderen Stoffen unterliegen. Dabei ist zu beachten, daß in der Natur nicht Einzelprozesse maßgeblich sind, sondern daß sich unterschiedliche physikalische, (hydrogeo-)chemische und biologische Pro-

zesse überlagern. Stoffe treten beim reaktiven Transport entweder miteinander und/oder mit dem Aquifer in Wechselwirkung [10].

Von entscheidender Bedeutung für das Verständnis physiko-chemischer Prozesse im Grundwasser ist die Spezies bzw. die Speziesverteilung (vgl. KKG, Kap. 2.4.4). Eine Spezies bezeichnet dabei z.B. ein einzelnes Element, Ion, oder ein Element, das mit weiteren Elementen koordiniert ist (Komplexe). Diese können in gelöster Form, oder als feste Phase vorliegen. Die Betrachtung der Speziesverteilung ist in vielen Fällen transportrelevant, da unterschiedliche Spezies z.T. verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen [10].

### 2.3.2.1 Sorption und geochemische Reaktion

Beim Transport gelöster und partikulärer Stoffe im Grundwasser können diese an die Feststoffmatrix gebunden werden (Sorption). Den umgekehrten Vorgang der Freisetzung von sorbierten Stoffen bezeichnet man als Desorption. Maßgeblich beeinflusst wird das Rückhaltevermögen des Aquifers gegenüber organischen und anorganischen Stoffen durch das Sorptionsvermögen der Matrix. Die Bindung der Stoffe an wirksamen äußeren und inneren Oberflächen des Aquifers wird durch Van-der-Waals'sche Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Kräfte oder chemische Bindung hervorgerufen (Adsorption). Erfolgt die Bindung eines Stoffes nicht an der Oberfläche eines Teilchens, sondern in dessen Kristallstruktur, spricht man von Absorption. Durch stöchiometrischen Ersatz eines sorbierten Ions durch ein weiteres Ion kommt es zum Ionenaustausch [10, 72].

Rein physikalische Prozesse der Sorption sind in der Regel reversibel. Die Bildung chemischer Bindungen hingegen sind oftmals irreversibel. Bei der Einstellung temperaturabhängiger Gleichgewichte zwischen in wässriger Lösung befindlichen Schadstoff und Sorbens (Feststoff), kann der Vorgang durch eine Funktion beschrieben werden. Diese wird als Isotherme bezeichnet. Dabei wird die Geschwindigkeit des Sorptions- bzw. des Desorptionsprozesses durch die Verfügbarkeit freier Sorptionsflächen bestimmt. Tonminerale, Zeolithe, Metallhydroxide und organische Verbindungen (z.B. Huminstoffe) stellen wichtige sorptionsfähige Stoffe im Aquifer dar. Das Sorptionsvermögen von Mikroorganismen, Biofilmen und Pflanzen darf dabei nicht unterschätzt werden [10, 72].

Das Konzentrationsverhältnis zwischen gelösten und sorbierten Stoffen wird als Verteilungskoeffizient  $K_d$  bezeichnet [10]:

$$K_d = \frac{c_s}{c_g} \quad (2.32)$$

Im Fall einer linearen Beziehung der Verteilungsgleichgewichte gilt die HENRY-Isotherme. Das Konzentrationsverhältnis ergibt sich aus der Steigung der Isotherme [10]:

$$q = K_d \cdot c_{eq} \quad (2.33)$$

Nichtlineare Sorptionsverläufe können z.T. mit der FREUNDLICH-Isotherme beschrieben werden [10]:

$$q = K_{\text{Fr}} \cdot c_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}} \quad (2.34)$$

Weitere Isothermenmodelle berücksichtigen z.T. die maximale Anzahl der sorptionsfähigen Flächen. Dazu zählt u.A. die LANGMUIR-Isotherme [10]:

$$q = \frac{K_{\text{L}} \cdot q_{\text{max}} \cdot c_{\text{eq}}}{1 + K_{\text{L}} \cdot c_{\text{eq}}} \quad (2.35)$$

Die Summe aller Prozesse, die zu einer Sorption von Wasserinhaltsstoffen führen, werden als Retardation bezeichnet. Sie führen zu einer Verzögerung des Stofftransportes im GW. Das Verhältnis zwischen Transportgeschwindigkeit eines Stoffes und der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers wird als Retardierungsfaktor  $R$  bezeichnet [10]:

$$R = \frac{v_{\text{a}}}{v_{\text{S}}} \quad (2.36)$$

Eine Abschätzung des Retardierungsfaktors kann auch über den Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{d}}$  und die Feuchtraumdichte des Bodens  $\rho_{\text{b}}$  erfolgen [10]:

$$R \approx 1 + \frac{\rho_{\text{b}}}{n} \cdot K_{\text{d}} \quad (2.37)$$

### 2.3.2.2 Biologische Reaktion

Bei der biologischen Reaktion kommt es durch im Grundwasserleiter enthaltenen lebenden Organismen (z.B. Bakterien, Viren) zu einer Interaktion mit im Wasser gelösten Stoffen. Diese Wechselwirkungen beinhalten zum einen eine Retardation infolge von physiko-chemischen Prozessen zwischen Inhaltsstoffen und Mikroorganismen. Zum anderen kann es zu einer Umsetzung der Inhaltsstoffe durch die Mikroorganismen kommen. Diese ist in einem Energiegewinn durch chemische Umsetzung begründet. Eine Vielzahl von Wasserinhaltsstoffen – auch Schadstoffe – bieten der Mikrobiologie eine Lebensgrundlage im Aquifer [10, 72].

### 2.3.2.3 Abbau

Die zuvor beschriebenen biologischen Reaktionen führen bei biologisch-chemischer Umsetzung von Wasserinhaltsstoffen zu einem Abbau der Ausgangsstoffe. Bei der Betrachtung des Stofftransportes haben die Reaktionen eine Bedeutung. Oftmals kann die Abbaureaktion durch eine exponentielle Abbaufunktion beschrieben werden. Dabei ist die Konzentration eines Stoffes zu einer bestimmten Zeit  $c_{\text{t}}$  von der Ausgangskonzentration und der Zeitkonstante abhängig [10]:

$$c_{\text{t}} = c_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.38)$$

Besonders bei organischen Schadstoffen (z.B. langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe) ist ein Abbau im Grundwasser festzustellen. Dies ist vor allem auf eine fortschreitende Dehalogenierung zurückzuführen. Unterschiedliche Prozesse können dabei zuerst zu einem Aufbrechen in niedermolekulargewichtige Stoffe führen. Parameter,

die den Abbau steuern, sind neben der Verfügbarkeit der Mikroorganismen, pH-Wert, Wassertemperatur, oxidierendes/reduzierendes Milieu und das Vorhandensein anderer (Schad-)Stoffe [10].

### 2.3.3 Die Transportgleichung

Über ein repräsentatives Elementarvolumen kann die allgemeine Transportgleichung abgeleitet werden. Die Ableitung erfolgt entsprechend der Kontinuitätsbedingungen für die Grundwasserströmung über die Massenbilanz im Kontrollvolumen. Die allgemeine advektiv-dispersive Transportgleichung lautet [10]:

$$S = \frac{\partial(n \cdot c)}{\partial t} = -\nabla \cdot (j_{\text{adv}} + j_{\text{disp}} + j_{\text{diff}}) + \sigma \cdot n \quad (2.39)$$

Unter der Bedingung der Geltung des gleichen durchflußwirksamen bzw. effektiven Porenvolumens in allen drei Raumrichtungen sowie  $D_H = \alpha \cdot D_{\text{Aquifer}}$  ergibt sich [10]:

$$\frac{\partial(c)}{\partial t} = -\nabla \cdot v \cdot c + \nabla(D_H \cdot \nabla c) + \sigma \quad (2.40)$$

Daraus ergibt sich durch Umformung die Beschreibung der Änderung des advektiven Massenflusses auf Grund einer Änderung der Abstandsgeschwindigkeit  $\nabla vc$ :

$$\nabla(vc) = \nabla vc + \nabla cv \quad (2.41)$$

Damit wird im Kontrollvolumen eine Wasserentnahme bzw. eine Wasserzugabe bei konstanter effektiver Porosität beschrieben. Dies wird in Kombination der Transportgleichung mit einer flächigen Zufluß- und Abflußgröße ausgedrückt [10]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \nabla c + \nabla(D_H \cdot \nabla c) + \sigma + w(c - c_{\text{in}}) \quad (2.42)$$

In dieser Form beschreibt die Gleichung den allgemein advektiv-dispersiven Transport mit Quell- und Senkenterm. Bei Vernachlässigung der Advektion besitzt die partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung parabolischen Charakter. Bei Vernachlässigung der Dispersion hingegen hyperbolischen Charakter. Durch die PÉCLET-Zahl  $P_e$  kann unterschieden werden, ob der advektive Teil oder der dispersive Teil des Transportes überwiegt [10]:

$$P_e = \frac{l \cdot v_a}{D_L} \quad (2.43)$$

Dabei kann nach folgender Tabelle zwischen überwiegend advektivem oder überwiegend dispersivem Transport unterschieden werden [10, 74, 75].

Tabelle 2.3: Unterscheidung zw. dispersivem und advektivem Transport

$P_e$ [Kinzelbach, 1995]	Transport	$P_e$ [Rausch, 2002]
$\gg 1$	überwiegend Advektion	$>2$
$\ll 1$	überwiegend Dispersion	$<2$

### 2.3.4 Hydraulische Modellierung

Durch nahezu unbegrenzte kombinatorische Möglichkeiten für Anfangs- oder Randbedingungen werden die analytischen Lösungen der Transportgleichung für die Praxis teilweise zu kompliziert und schwer anwendbar. Numerische Lösungen eignen sich daher besser für die praxisnahe Anwendung. Hier können beliebige Anfangs- und Randbedingungen, sowie räumlich-zeitliche Skalen einfacher definiert werden. Daneben existiert eine Reihe leistungsfähiger numerischer Transportmodelle (Software). Dabei werden u.a. folgende Verfahren unterschieden [10]:

- Finite Differenzen,
- Finite Volumen,
- Finite Elemente und
- Particle-tracking.

Für die hydraulische Modellierung der Transportprozesse in den Laborsäulen sowie den Technikumseinrichtungen wurde folgende Software genutzt:

- ASM, Aquifer-Simulation-Model [66, 74, 75],
- CXTFIT, Code for Estimating Transport Parameters From Laboratory or Field Tracer Experiments [65].

Die für den Stofftransport hydraulisch relevanten Parameter wurden anhand der aus Tracerversuchen ermittelten Daten hydraulisch modelliert. Dazu kam das von Toride et al. (1999) weiterentwickelte Softwarepaket CXTFIT Version 2.1 des U.S. Salinity Laboratory zum Einsatz [65]. Grundlage dieser Simulationssoftware ist die analytische Lösung der CDE (Konvektions-Dispersions-Gleichung). Das Programm kann dazu herangezogen werden ein inverses Problem zu lösen, indem experimentell ermittelte Daten mittels der mathematischen Lösung theoretischer Transportmodelle gefittet werden. Dieser Ansatz erlaubt eine quantitative Abschätzung von Transportparametern im Modell. Die in diesem Fall für die weitere Verwendung in PhreeqC erforderlichen Parameter sind zum einen die effektive Fließgeschwindigkeit ( $v_a$ ). Zum anderen ist eine quantitative Abschätzung der hydrodynamischen Dispersion ( $D$ ) mittels CXTFIT erforderlich.

Strenggenommen darf eine Abschätzung der Transportparameter mit CXTFIT nur erfolgen, wenn für den untersuchten Modellraum ein 1-dimensionales Fließregime gilt. Dies bedeutet, dass der Fluß des Wassers von einem Punkt  $A$  zu einem Punkt  $B$  ausschließlich geradeaus gerichtet ist. Diese Voraussetzung wurde für die untersuchten Modelle

vorhergehend mit einer zweidimensionalen Modellierung mittels ASM [66] untersucht und verifiziert.

ASM basiert auf der Lösung des Strömungsproblems mit der *Finite Differenzen-Methode*. Der Stofftransport ist mit einer Random-Walk-Methode integriert. Eine Einführung in das Programm geben Kinzelbach und Rausch, 1995 [74]. Für den Modellraum wurden für die Simulation Zellengrößen von 10 cm · 10 cm gewählt und die hydraulischen Parameter entsprechend der Beobachtungen (Grundwasserstand, etc.) festgelegt.

Die Simulation mit CXTFIT erfolgt in mehreren Schritten: Zunächst werden die gemessenen Analysendaten erfaßt und zur Validierung in das Modell mit aufgenommen. Weiter erfolgt die zeitgenaue Übernahme des Eingabeschemas (z. B. für Uranin) in das Modell. Anhand der ermittelten Durchbruchkurven kann eine grobe Abschätzung der Fließgeschwindigkeit erfolgen. Danach werden über die Eingabe von Rahmenwerten die oberen und unteren Grenzen der Parameterabschätzung für die Simulation festgelegt. Über eine schrittweise Annäherung werden die für die ermittelten Daten relevanten Transportparameter bestimmt.

### 2.3.5 Hydrochemische Modellierung

Als Werkzeug zur Überprüfung und Interpretation von Analysendaten und Modellvorstellungen, sowie zur Prognose des Stoffinventars in wässrigen Lösungen, haben hydrogeochemische Modelle eine wichtige Stellung. Prinzipiell werden dabei *kinetische Modelle*, *thermodynamische Gleichgewichtsmodelle* und *Massenbilanzmodelle* bzw. *inverse Modelle* unterschieden. Die grundlegenden Unterschiede werden im Folgenden dargestellt:

- Kinetische Modelle: Der Reaktionsverlauf ist eine Funktion der Zeit.
- Thermodynamische Modelle: Sie basieren auf der Annahme eines Gleichgewichtszustandes im betrachteten System. Reaktionsfortschritte sind zeitunabhängig.
- Massenbilanzierung und inverse Modelle: Stoffeinträge im Wasser werden mit dem reaktiven Stoffdepot des Aquifers stöchiometrisch verrechnet.

Um die in Labor, Technikum und Feld gemachten Beobachtungen in Bezug auf die Ausbreitung und Wirkung des eingesetzten CO<sub>2</sub> quantitativ abschätzen zu können, wurden für die einzelnen Versuche hydrochemische Gleichgewichtsberechnungen angestellt. Dazu wurde die hydrochemischen Simulationssoftware PhreeqC (Parkhurst und Appelo, 1999) eingesetzt [64]. Dieses Programm ermöglicht die Quantifizierung der Speziierung, der Löslichkeitsprodukte und der Fällungsprodukte auf Basis thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten. Eine Einführung in die theoretischen Grundlagen des Simulationen geben Merkel und Planer-Friedrich, 2002 [76]. Die für die vorgestellten Simulationen wichtigen Grundlagen werden im Folgenden dargestellt.

Die Eingangsgrößen der hydrogeochemischen Modelle sind in erster Linie die thermodynamischen und kinetischen Datensätze für die Berechnung. Die Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungskonstanten stehen in unabhängig validierten Datenbanken zur

Verfügung. In den Standarddatensätzen sind auch einzelne Oberflächenreaktionen (Sorption/Desorption) und Datensätze für die Lösungs-/Fällungskinetik enthalten. Da diese Eingangsdaten für verschiedenste Umgebungsbedingungen unabhängig validiert wurden, ist für die Anwendung in wässrigen Lösungen in der Regel keine Kalibrierung des Modells erforderlich. Die Software bietet allerdings nur für Ionenstärken bis 0.7 verlässliche Ergebnisse. Diese wird in der Regel allerdings nur bei äußerst stark mineralisierten Wässern oder in Meerwasser erreicht.

Auf der Anwendungsseite sind möglichst vollständige Analysendaten der zu simulierenden Wässer als Eingangsdaten nötig. Die Simulationen erfassen prinzipiell nur die in den Analysen enthaltenen Ionen und Elemente. Sind die Analysendaten für wesentliche Elemente unvollständig, können speziell bei der Berechnung der Bindungsformen (Speziation) und bei der Berechnung der Fällungsprodukte größere Abweichungen zwischen Simulation und Realität auftreten. Im vorliegenden Fall gilt dies speziell für die Elemente Aluminium und Eisen, da deren Speziation und Löslichkeit stark vom pH-Wert abhängt.

Die Simulation erfolgt in mehreren Schritten: Zunächst werden die gemessenen Analysendaten erfaßt und durch eine Gleichgewichtsberechnung validiert. Deutliche Abweichungen bei der Ionenbilanz bzw. abnorme Sättigungsindizes können auf Lücken oder Fehler bei den Analysendaten hinweisen. Die weiteren Berechnungen werden mit den korrigierten Daten durchgeführt. Wo möglich, erfolgt der direkte Vergleich der gerechneten hydrochemischen Zusammensetzung mit dem gemessenen Grundwasserchemismus. Unstimmigkeiten weisen hier in der Regel auf unvollständige Datensätze oder nicht berücksichtigte Prozesse (z. B. Diffusion in die Gesteinsmatrix) hin. In diesem Fall ist eine Kalibrierung mit einem ergänzten Datensatz nötig.

Die Berechnungen für die Mischungsverhältnisse der Wässer (NaOH-kontaminiertes Wasser/Injektionswasser) wurden in der vorliegenden Arbeit als Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt. Dabei bleibt die Reaktionskinetik zunächst unberücksichtigt. Da die wesentlichen Lösungs- und Fällungsreaktionen im Vergleich zu den betrachteten Transportzeiten jedoch ohnehin sehr schnell ablaufen, kann die Gleichgewichtsberechnung als sehr gute Näherung verstanden werden. Weiter wird bei den Berechnungen die vollständige Verfügbarkeit der Reaktanden vorausgesetzt. In jedem Fall kann die Gleichgewichtsberechnung in diesem Fall als eine „worst-case“-Abschätzung verstanden werden.

Für die Modellierung der experimentell bestimmten Datensätze aus Labor- und Technikumsversuchen wurden die Ratenkonstanten der Lösungs- und Fällungsreaktionen aus der Fachliteratur entnommen und in die Modelle implementiert. Ebenso wurden die für die Säulenversuche relevanten Oberflächen-/Volumenverhältnisse der Carbonatmatrix aus Fachliteratur und experimentell bestimmten Daten in die Simulation eingebaut. Weiters wurde für Einzelversuche eine partikuläre Phase an mikrokristallinen Calcitkolloiden, wie aus den Laborversuchen zur Kolloidproblematik bekannt, in die Modellierung übernommen.

Als Leitgröße der Simulationen dient der Sättigungsindex ( $SI$ ). Dieser ist definiert als das logarithmische Verhältnis zwischen Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und Löslichkeitsprodukt (KT) ( $SI = \log \frac{IAP}{KT}$ ). Vereinfachend kann das Ionenaktivitätsprodukt mit der Konzentration und das Löslichkeitsprodukt mit der Löslichkeit einer Mineralphase in

wässriger Lösung gleichgesetzt werden. Sättigungsindizes  $> 0$  deuten eine Übersättigung an, Sättigungsindizes  $< 0$  eine Untersättigung. Im Bereich zwischen  $-0.2 < SI < 0.2$  wird von einem Quasigleichgewicht gesprochen [77, 78]. Ein  $SI_{\text{Calcit}}$  von 2 bedeutet eine 100fache Übersättigung des Wassers in Bezug auf Calcit, d.h. Calcit wird aus der Lösung ausfallen. Umgekehrt ist bei einem  $SI_{\text{Calcit}}$  von -1 das Wasser im Hinblick auf Calcit 10fach untersättigt, Calcit wird, soweit verfügbar, aus der Gesteinsmatrix bis zum Gleichgewicht gelöst [64, 76, 77, 78].

## 2.4 Chemische Reaktionen im aquatischen Milieu

### 2.4.1 Dissoziation

Selbständig oder von außen angeregt ablaufender Zerfall von Molekülen in ihre Einzelbestandteile bezeichnet man als Dissoziation. Dabei wird zwischen elektrolytischer, thermischer und photochemischer Dissoziation unterschieden. Von besonderer Bedeutung in der Wasserchemie ist die elektrolytische Dissoziation. Die treibende Kraft hinter der Dissoziation im stark polaren Lösungsmittel Wasser ist das Bestreben eines neutralen Moleküls einen energetisch günstigen Zustand anzunehmen. Dabei spalten sich ursprünglich neutrale Moleküle in Anionen und Kationen. Ein Elektrolyt kann praktisch vollständig, teilweise oder überhaupt nicht in Ionen dissoziiert sein. Der Grad des Gleichgewichts wird über die Dissoziationskonstante  $K_c$  angegeben [10, 79]:

$$K_c = \frac{c_{A^-} \cdot c_{B^+}}{c_{AB}} \quad (2.44)$$

Der Zahlenwert der Dissoziationskonstante ist ein Maß für die Stärke eines Elektrolyten. Säuren bzw. Basen mit  $K_c < 10^{-4}$  nennt man schwache, solche mit  $K_c > 10^{-4}$  mittelstarke Säuren bzw. Basen. Starke Säuren/Basen sind praktisch vollständig dissoziiert [79].

### 2.4.2 Lösungs- und Fällungsreaktionen

Bereits in Kapitel 2.3.2 wurden die Prozesse der Lösungs- bzw. Fällungsreaktionen kurz angesprochen. Durch chemische Bindung kann es im aquatischen Milieu zur Neubildung von Molekülen kommen. Überschreiten die Konzentrationen der Ausgangsstoffe  $c_{A^-}$  und  $c_{B^+}$  in bestimmten Bereichen des strömenden oder stehenden Mediums Wasser Konzentrationen, die über die Löslichkeit hinausgehen, kommt es zur Ausfällung von neugebildeten mineralischen Partikeln. Diese Prozesse sind vor allem im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht offensichtlich. Hierbei kommt es durch Änderungen der physiko-chemischen Randbedingungen im Wasser zur Ausbildung unterschiedlicher Spezies [80]. Die Löslichkeit eines Stoffes wird als Löslichkeitsprodukt definiert [10, 77, 78, 79]:

$$L = c_{A^-} \cdot c_{B^+} = K_c \cdot c_{AB} \quad (2.45)$$

Dies gilt allerdings nur bei der Reaktion einwertiger Anionen und Kationen. Im Fall der Reaktion von  $a$  Anionen  $A$  der Ladung  $m$ , mit  $b$  Kationen  $B$  der Ladung  $n$ , gilt

folgende allgemeine Formulierung [10, 77, 78]:

$$L = c_{A^{m-}}^a \cdot c_{B^{n+}}^b \quad (2.46)$$

Da die ausfallenden Salze in der Regel amorph, das heißt in nichtkristalliner Form vorliegen, muß zur Bildung von Kristallen das Löslichkeitsprodukt deutlich überschritten werden oder im aquatischen Milieu bereits Kristallisationskeime vorliegen [10, 77, 78].

### 2.4.3 Mineralneubildung

Infolge von Übersättigung eines Stoffes im wässrigen Milieu kann es an Kristallisationskeimen oder initial zur Bildung neuer Minerale kommen. Der Überschuß eines bestimmten Stoffes ist dabei notwendige, jedoch nicht hinreichende Voraussetzung. Vor allem Änderungen der hydrochemischen und physikalischen Rahmenbedingungen im Grundwasser führen zur Mineralneubildung. Diese Änderungen beinhalten pH-Wert und Redoxpotential, aber auch Druck und Temperaturbedingungen [10, 77, 78].

Durch

- Transport von Ionen und/oder Molekülen an die Kristalloberflächen,
- Oberflächenprozesse (Ionenaustausch, Adsorption, Dehydratation etc.),
- Abtransport von Reaktionsprodukten

wird das Kristallwachstum gesteuert.

In Abhängigkeit der vornehmlich steuernden Prozesse spricht man von oberflächenkontrolliertem Wachstum oder transportgesteuertem Wachstum [10, 77, 78].

Vor allem im Kalk-Kohlensäuresystem kommt es durch Übersättigung zur Ausbildung neuer Kristallisate. Die Ausbildung der unterschiedlichen Mineralspezies wird hierbei durch das Vorhandensein von Kristallisationskeimen (z.B. andere kolloidale Mineralpartikel wie Gibbsit) und den hydrodynamischen Rahmenbedingungen gesteuert. Durch die Präsenz von Calcium-Montmorillonit kommt es zur initialen Bildung neuer Calciumpräzipitate aus der wässrigen Lösung, wobei die Montmorillonit-Partikel als Kristallisationskeime dienen. Hingegen zeigt das Vorhandensein von Quarz oder Kaolinit keinerlei Einfluß auf die Kristallisationsneigung von Calcit [59]. An Engstellen beim Eintritt von Grundwasser in genutzte Brunnen (Filterschlitz) kommt es zu turbulenter Strömung. Damit einher gehen Druckänderungen im Grundwasser. Weiter kommt es zur Vermischung unterschiedlicher Grundwassertypen. Durch die hydrochemischen Veränderungen können Präzipitationsprozesse auftreten oder inhibiert werden. So kommt es in Gegenwart höherer Anteile von  $Mg^{2+}$  zu einer deutlich verminderten Carbonatkristallisation [56, 57, 60]. Zudem zeigt sich in den aquatischen Systemen bei gleichbleibendem Sättigungszustand  $\Omega$  eine Zunahme der Präzipitationsraten durch steigende  $CO_2$ -Partialdrücke  $p_{CO_2}$  [58]. In Bereichen unterschiedlich starker Stömungen kann es zudem zur Ausbildung unterschiedlicher Kristallformen kommen. Dabei treten z.B. bei Carbonaten die Varietäten Calcit und Aragonit auf [56, 57, 60].

## 2.4.4 Das Kalk-Kohlensäure-System

Für die Beschaffenheit einer Vielzahl von Grundwässern, vor allem im alpinen und alpennahen Raum, ist das Kalk-Kohlensäuresystem von immenser Bedeutung. Dies kann zum einen auf die carbonatische Zusammensetzung der Aquifermatrix in großen Bereichen der BRD zurückgeführt werden. Zum anderen spielt die Löslichkeit der wichtigsten Carbonatminerale, wie z.B. Calcit, Aragonit und Dolomit, eine entscheidende Rolle [10, 81]. Eine der am häufigsten angesprochenen technischen Wassereigenschaften, die Wasserhärte, beruht zudem auf dem Kalk-Kohlensäuresystem. Die Abscheidung von Carbonatsintern in Hauswasseranlagen, Rohrleitungen oder in anderen Bereichen der Grundwassernutzung verursacht z.T. enorme wirtschaftliche Schäden. Für die Getränkeindustrie stellen die im Kalk-Kohlensäuresystem zusammenhängenden Prozesse eine entscheidende Bedeutung für den Geschmack von Mineralwässern und Süßgetränken dar. Daneben wird der häusliche Verbrauch an Waschmitteln stark durch den Härtegrad des Wassers beeinflusst. Freie Kohlensäure in karbonatuntersättigten Wässern hingegen kann zur Auflösung von zementgebundenen Werkstoffen und zur Korrosion metallischer Bauteile führen [10, 77, 78].

### 2.4.4.1 Löslichkeit und Speziesverteilung

Die Löslichkeit von reinem Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) in destilliertem Wasser ist gering. Eine Löslichkeit von  $0.07 \text{ mmol/L} \approx 7.01 \text{ mg/L}$  ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt der Reaktion [10]:



und der Gleichgewichtskonstante:

$$K_c = 10^{-8.3} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.48)$$

In der Natur vorkommende Wässer mit mehreren hundert mg/L Carbonat (vgl. Gl 2.48) sind jedoch nichts Ungewöhnliches und in der Regel auf den Einfluß von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), bzw. Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) zurückzuführen. Kohlenstoffdioxid ist über einen Eintrag aus Verrottung pflanzlicher Substanz (Mineralisierung), Exhalation durch Vulkanismus sowie die Verbrennung fossiler Brennstoffe in Atmosphäre und Bodenluft enthalten. Eine Fixierung kann durch Fällung von Carbonaten sowie durch photosynthetische Biomasseproduktion erfolgen. Bei der Löslichkeit ist die kristallographische Variabilität der Carbonate in jedem Fall zu berücksichtigen, da z.B. Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ , orthorhombisch) höhere Löslichkeit aufweist als Calcit [14, 44, 47, 82].

Die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser nimmt mit fallender Temperatur (indirekt proportional) und steigendem Druck (direkt proportional) zu. So ergibt sich das Lösungsgleichgewicht von Kohlensäure in Wasser als Verhältnis unterschiedlicher Teilgleichgewichte. In diesen spielen die Aktivitäten unterschiedlicher anorganischer Kohlenstoffspezies eine wichtige Rolle [10, 50].

Nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz ist gasförmiges Kohlenstoffdioxid in Wasser löslich. Die Konzentrationen werden unter Normalbedingungen mit rund  $2 \text{ g/L}$  angegeben. Nur ein geringer Teil davon (0.4%) reagiert zu Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) i.e.S. [10, 69, 79]:



Damit liegt Kohlenstoffdioxid im wässrigen Medium nicht komplett als Kohlensäure vor, sondern ein Großteil des  $\text{CO}_2$  wird hydratisiert. Im Wasser gelöstes Kohlenstoffdioxid kann in zwei Dissoziationsschritten  $\text{H}^+$ -Ionen abspalten und reagiert damit schwach sauer [10, 69, 79]:



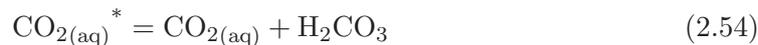
Die Gleichgewichtskonstanten für beide Dissoziationsschritte lauten:

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]} \quad (2.52)$$

und

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (2.53)$$

$\text{CO}_{2(\text{aq})}^*$  stellt dabei die Summe des gelösten Kohlenstoffdioxids und der Kohlensäure dar:



Bei bekanntem Partialdruck des gasförmigen  $\text{CO}_2$  kann mit Gl. 2.55 die Aktivität des gelösten Kohlendioxids berechnet werden [10, 79]:

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}^*]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (2.55)$$

Daraus errechnet sich nach Gl. 2.52 und Gl. 2.53 die Aktivität der weiteren Spezies, abhängig vom pH-Wert. In Abb. 2.1 ist die berechnete Verteilung der unterschiedlichen anorganischen Kohlenstoffspezies in Wasser als Funktion des pH-Wertes dargestellt [10, 72].

Klar ersichtlich ist der sehr geringe Anteil der Carbonat-Ionen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) unterhalb pH 8.2. Ebenso ist der äußerst geringe (gegen null gehende) Anteil an freiem Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) bei pH-Werten  $>8.2$  deutlich. Am Punkt 8.2 liegt nahezu nur Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) vor. Das KKG wird beschrieben als:



Da dieses Gleichgewicht durch das Vorhandensein der *zugehörigen Kohlensäure* aufrecht erhalten wird, kommt es beim Entzug von Kohlensäure aus dem System zur Ausfällung schwerlöslichen Calciumcarbonats. Bei Zufuhr von Kohlensäure kann im System weiteres Carbonat gelöst werden. Die Pufferkapazität eines Wassers wird i.d.R. durch

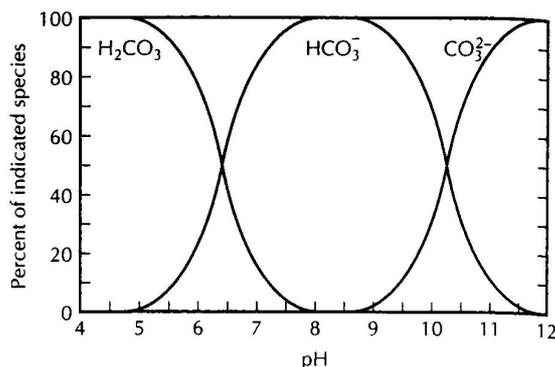


Abbildung 2.1: Verteilungsgleichgewicht der wichtigsten anorganischen Carbonatspezies bei 20°C aus Fetter, 2001 [72]

das KKG gesteuert. Dabei kommt es bei schwach gepufferten, kalkarmen Wässern durch Säureeintrag zu einer pH-Absenkung. Wird dem schwach gepufferten System Kohlensäure entzogen, kommt es zu einem pH-Anstieg. Kalkhaltige Wässer reagieren bei einem Kohlensäureentzug mit einer Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Carbonat. Dabei kommt es zu einer Freisetzung von  $\text{CO}_2$  [10, 72].

#### 2.4.4.2 Bestimmung der Karbonatspezies (gelöst)

Die in Abb. 2.1 dargestellte strenge pH-Abhängigkeit der Carbonatspeziation (Speziation des gelösten anorganischen Kohlenstoffes) läßt eine Bestimmung der Einzelspezies mittels Titration zu. Dies erfolgt über die Zugabe von Säuren oder Basen bis zu einem definierten Punkt, an dem nur noch eine Spezies vorhanden ist (z.B. pH 4.3). Über den Verbrauch der zugegebenen Säure/Base kann quantitativ die Menge der zerstörten Spezies ermittelt werden. Die Endpunkte der Titration erfolgt dabei entweder durch pH-sensitive Farbindikatoren (z.B. Cooper blau, Phenolphthalein rosa), oder durch elektrochemische Messung des pH-Wertes [79, 83].

Die Alkalinität oder Säurekapazität eines Wassers beschreibt dabei die Fähigkeit eines Wassers Säuren zu neutralisieren. Umgekehrt beschreibt die Acidität oder Basenkapazität die Eigenschaft Basen neutralisieren zu können.

Die Bestimmung der Säurekapazität (SK 4.3) ermöglicht die Erfassung der einzelnen Carbonatspezies mittels Titration. Als Titrationsmittel wird i.d.R. 0.1 molare Salzsäure eingesetzt. Die SK stellt die Summe der molaren Konzentrationen der Anionen  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $\text{OH}^-$  dar. Bei zweiwertigen Ionen ist die Konzentration doppelt zu zählen. Die Berechnung des Gehalts an Hydrogencarbonat (mg/L) erfolgt nach folgender Formel [10]:

$$c_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\text{Verbrauch HCl [mL]} \cdot 0.1 \cdot 61.018 \cdot 1000}{\text{angewandte Menge [mL]}} \quad (2.57)$$

Bei der Titration der anorganischen Kohlenstoffspezies unter Säurezugabe laufen folgende Vorgänge ab [10]:

- Phase 1:**  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen im Bereich von  $\text{pH} > 8.2$  werden durch Aufnahme von  $\text{H}^+$ -Ionen in  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen überführt (so lange bis kein  $\text{CO}_2$  mehr in Lösung ist). Die Pufferkapazität des Wassers bewirkt zunächst eine relative Konstanz des  $\text{pH}$ -Wertes.  
 Am Titrationspunkt 8.2 verursacht jeder weitere Tropfen Säure einen deutlichen  $\text{pH}$ -Sprung.  
 Die Beobachtung des Titrationspunktes erfolgt mittels Farbstoffindikator Phenolphthalein rosa ( $\text{p}$ -Wert) oder elektrochemisch.  
 Verhältnis  $\text{HCO}_3^- : \text{CO}_3^{2-}$  am Titrationspunkt  $\approx 100 : 1$ .
- Phase 2:** Bei weiterer Titration erfolgt die Aufnahme eines  $\text{H}^+$ -Ions pro  $\text{HCO}_3^-$ -Ion bis nahezu kein Hydrogencarbonat mehr in Lösung ist.  
 Dadurch Bildung undissoziierter Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ).  
 Jede weitere Zugabe von Säure verursacht einen  $\text{pH}$ -Sprung in Richtung  $\text{pH} 4.3$ .  
 Die Beobachtung des Titrationspunktes 4.3 erfolgt mittels Farbstoffindikator Methylorange ( $\text{m}$ -Wert) oder elektrochemisch.  
 Verhältnis  $\text{H}_2\text{CO}_3 : \text{HCO}_3^- \approx 100 : 1$ .

Durch die Bestimmung der Basenkapazität (BK 8.2) einer Wasserprobe kann über die Fähigkeit des Wassers eine Base zu neutralisieren der Gehalt an freier Kohlensäure ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) ermittelt werden. Als Titrationsmittel wird i.d.R. 0.1 molare Natronlauge eingesetzt. Die direkte Bestimmung des Gehalts an  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (mg/L) erfolgt nach folgender Formel [10]:

$$\text{BK} = \frac{\text{Verbrauch NaOH [mL]} \cdot 0.1 \cdot 1000}{\text{angewandte Menge [mL]}} \quad (2.58)$$

Multipliziert mit dem Molekulargewicht von  $\text{CO}_2$  (44.01 g/mol) ergibt sich aus Gleichung 2.58:

$$C_{\text{CO}_{2(\text{aq})}} = [\text{BK}] \cdot 44.01 \quad (2.59)$$

Der Gehalt einer Probe an  $\text{CO}_2$  kann auch indirekt erfolgen. Hierzu werden in einem Erlenmeyerkolben 25–50 mL 0.1 molarer NaOH vorgelegt. Die Probe wird mit Phenolphthalein rosa versehen und mit 0.1 M HCl titriert. Die Berechnung der  $\text{BK}_{8.2}$  erfolgt nach [10]:

$$\text{BK} = \frac{(\text{Vorlage NaOH [mL]} - \text{Verbrauch NaOH [mL]}) \cdot 0.1 \cdot 1000}{\text{angewandte Menge [mL]}} \quad (2.60)$$

Mit Gl. 2.59 wird nun der  $\text{CO}_2$ -Gehalt errechnet.

#### 2.4.4.3 Härte

Die Härte beschreibt eine der wichtigsten, technisch relevanten Eigenschaften des Wassers. Wie bereits erwähnt, handelt es sich dabei vornehmlich um das Abscheidevermögen

von Carbonaten in Form von „Kesselstein“ und den Waschmittel- oder Seifenverbrauch [10, 69].

Kationen, die mit Seifen unlösliche Verbindungen eingehen, bestimmen die Interaktion von Wasserhärte und Waschsubstanzen. Dies zeigt sich vor allem bei harten Wässern. Hier wird die Seifenlösung durch Fällungsprodukte trüb und schäumt nur untergeordnet. Die Bildner der Hauptfällungsprodukte stellen die zweiwertigen Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  dar. Dies ist der Hauptgrund zur Darstellung der Wasserhärte in Form von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentrationen. Da allerdings auch Schwermetalle, Alkalien und freie Säuren mit Seife reagieren, ist diese nicht ganz vollständig. Folgende Begriffe werden unterschieden [69]:

- **Gesamthärte:** Gehalt an Erdalkalien. Da Strontium und Barium in normalen GW i.d.R nicht vorkommen, entspricht die Gesamthärte praktisch der Summe der Calcium- und Magnesiumhärte. Die Verbindungen sind schwer wasserlöslich.
- **Carbonathärte:** Äquivalentgehalt der Summe an Hydrogencarbonaten ( $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ ) aller Kationen, insbesondere der Erdalkalien und Alkalien.
- **Nichtcarbonathärte:** Gesamthärte abzüglich Carbonathärte. Ist die Carbonathärte größer als die Gesamthärte (z.B. bei Ionenaustauschwässern) bezeichnet man die Differenz aus Gesamthärte und Carbonathärte als *scheinbare Carbonathärte*.

Die Angabe der Härte erfolgt in  $\text{mmol}(\text{eq})/\text{L}$ . Diese errechnet sich aus [69]:

$$1^\circ\text{d} = 10 \text{ mg/L CaO} = \frac{10 \text{ mg/L}}{56.08 \text{ g/mol}} = 0.178 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Ca}^{2+} \quad (2.61)$$

Es ergibt sich:

Tabelle 2.4: Härteäquivalente

$1^\circ\text{d}$	$=$	$10 \text{ mg/L CaO}$	$=$	$0.178 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Ca}^{2+}$
$1^\circ\text{d}$	$=$	$7.2 \text{ mg/L MgO}$	$=$	$0.296 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Mg}^{2+}$
$1^\circ\text{d}$	$=$	$\frac{(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L}}{2.8}$		

Daraus ergibt sich:

Tabelle 2.5: Härteäquivalente und Härtegrade nach KLUT-OLSZEWSKI

$1 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Härte}$	$=$	$2.8^\circ\text{d}$
$1^\circ\text{dH}$	$=$	$0.357 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L}$
$1 \text{ mg/L Ca}^{2+}$	$=$	$0.0499 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Härte}$
$1 \text{ mg/L Mg}^{2+}$	$=$	$0.0822 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Härte}$
$1 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Ca}^{2+}\text{-Härte}$	$=$	$20.04 \text{ mg/L Ca}^{2+}$
$1 \text{ mmol}(\text{eq})/\text{L Mg}^{2+}\text{-Härte}$	$=$	$12.16 \text{ mg/L Mg}^{2+}$

Tabelle 2.6: Härteäquivalente und Härtegrade nach KLUT-OLSEWSKI

Einteilung	Härtegrad, °dH	mmol(eq)/L Ca <sup>2+</sup> -Härteäquivalent
sehr weich	0 < °dH < 4	0 – 1.43
weich	4 < °dH < 8	1.43 – 2.86
mittelhart	8 < °dH < 12	2.86 – 4.28
etwas hart	12 < °dH < 18	4.28 – 6.42
hart	18 < °dH < 30	6.42 – 10.72
sehr hart	°dH > 30	> 10.72

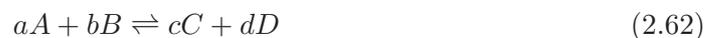
Obwohl Härtegrade heute nicht mehr verwendet werden sollten, sind diese noch sehr gebräuchlich. Die Konzentrationen bzw. Äquivalente sollten entsprechend Tab. 2.6 in mmol(eq)/L angegeben werden [10, 69].

#### 2.4.4.4 Sättigungsberechnungen

Der Sättigungszustand des Wassers gegenüber Mineralen (z.B. Calcit) stellt eine für die technische Verwendung wichtige Größe dar und muß ermittelt werden. Damit wird dargestellt, ob das Wasser mehr oder weniger gelöstes Carbonat enthält, als dem KKG entspricht. Eine Übersättigung zeigt kalkabscheidende Tendenz. Eine Untersättigung entspricht einem Lösungsvermögen gegenüber carbonatischen Substanzen und einem korrosiven Charakter. Gängige Berechnungsmethoden sind in DIN 38404-10 dargestellt [84]. Moderne hydrochemische Berechnungsprogramme (z.B. PhreeqC) erlauben eine einfache und schnelle Berechnung der Sättigungsindizes (*SI*). Dafür sind hinreichend genaue Angaben der Säurekapazität und des pH-Wertes ausreichend. Die Berechnungen ergeben *SI* für unterschiedliche Minerale (z.B. Carbonate). Sättigungsindizes werden wie folgt bewertet [10, 76, 77, 78]:

- $SI = 0$  Gleichgewichtszustand des Wassers
- $SI < 0$  Untersättigung; das Mineral kann gelöst werden
- $SI > 0$  Übersättigung; das Mineral kann ausfallen und/oder abgeschieden werden

Die Berechnung der Sättigungsindizes erfolgt über die Ermittlung der Lösungsreaktion der Edukte *A* und *B* zu den Produkten *C* und *D* mit den stöchiometrischen Koeffizienten *a*, *b*, *c* und *d* [10]:



Über die Lösungsreaktion kann das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstante *K* definiert werden [10]:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.63)$$

Das Löslichkeitsprodukt beschreibt die Aktivität der beteiligten Ionen im Gleichgewicht. Da per Definition die Aktivität reiner Feststoffe sowie die Aktivität von Wasser

gleich 1 ist, können diese weggelassen werden. Hingegen beschreibt das Ionenaktivitätsprodukt (IAP) die tatsächlich vorliegenden Aktivitäten der Ionen in der untersuchten wässrigen Lösung [10]:

$$\text{IAP}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}] \cdot \text{C} \cdot \text{O} \quad (2.64)$$

Die Löslichkeit eines Stoffes wird berechnet mit:

$$C_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K}{m^2 + n^2}} \quad (2.65)$$

Der Sättigungszustand  $\Omega$  eines Systems in Bezug auf eine Mineralphase wird folgendermaßen angegeben [10]:

$$\Omega = \frac{\text{IAP}}{K} \quad (2.66)$$

In der Regel wird der Sättigungsindex eines Systems ( $SI$ ) als Logarithmus des Sättigungszustandes angegeben [10]:

$$SI = \log(\Omega) \quad (2.67)$$

Der Sättigungsindex gibt die Richtung einer möglichen Reaktion im System an. Da allerdings der tatsächliche Reaktionsverlauf in Folge thermodynamischer oder kinetischer Faktoren inhibiert sein kann (hohe Kristallisationsenergie), muß die Reaktion nicht entsprechend ablaufen. Auch aus übersättigten Lösungen muß es daher zu keinem Ausfallen des Minerals kommen [10, 56, 57, 59, 60]. In Abb. 2.2 sind die Sättigungsindizes für Gibbsit als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

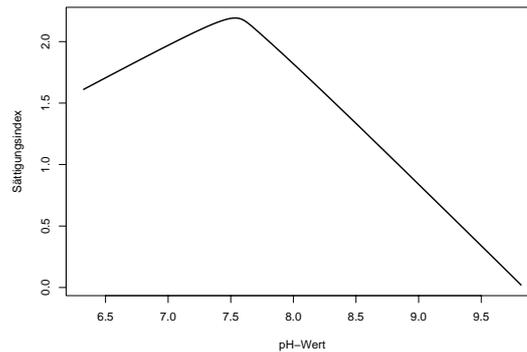


Abbildung 2.2: Sättigungsindizes für Gibbsit als Funktion des pH-Wertes (berechnet)

## 2.5 Schwermetalle

Viele Schwermetalle können schon bei leicht überhöhten Konzentrationen massive Beeinträchtigungen oder Schädigungen an Organismen hervorrufen. Die Toxizität hängt dabei wesentlich von der Speziation der betreffenden Metalle ab. Daneben bestimmen Eh-Bedingungen, Verfügbarkeit der Schwermetalle, Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis, Anwesenheit komplexierender Liganden, Freisetzungskinetik und thermodynamische Prozesse (Lösungs-/Fällungsreaktion, Sorption/Desorption) die Löslichkeit. In der Regel steigt die Toxizität mit zunehmender Löslichkeit in Fett oder Wasser. Infolge anthropogener Aktivität nimmt die Menge der am Schwermetallkreislauf teilnehmenden Stoffe zu. Dazu zählen vor allem industrielle Prozesse in der Metallverarbeitung [19, 20, 22, 25].

Der für die Mobilität der Schwermetalle entscheidende Parameter ist der pH-Wert. Der größte Teil der Schwermetalle ist an Oberflächen von Mineralien oder durch Huminstoffe gebunden. Nur ein relativ geringer Teil ist in der wässrigen Phase gelöst. Verallgemeinert kann davon ausgegangen werden, daß die Löslichkeit mit sinkenden pH-Werten zunimmt. Allerdings ist die Löslichkeit der verschiedenen Schwermetalle stark unterschiedlich. Infolge von Säureeintrag kann es dennoch zu einer vermehrten Lösung gebundener Schwermetalle kommen. Ausführliche Untersuchungen zur Mobilität von Schwermetallen in Porengrundwasserleitern sind in der Literatur vorhanden [18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 30, 31, 32].



# 3 Analytische Methoden

## 3.1 Elementaranalytik

Die zur Elementaranalytik geeigneten Methoden werden in klassische naßchemische Verfahren sowie moderne instrumentelle Verfahren gegliedert. Weitere lassen sich weiter in:

- Spektroskopische Verfahren,
- Chromatographische Verfahren,
- Elektroanalytische Verfahren und
- Radiochemische Verfahren (auf die hier nicht näher eingegangen werden soll) gliedern.

Die *spektroskopischen* Verfahren beruhen auf dem Prinzip der Absorption bzw. Emission elektromagnetischer Strahlung. Eine Vielzahl moderner und aktuell angewandter Methoden zur Elementaranalytik lassen sich dieser Gruppe zuordnen.

*Chromatographische* Methoden basieren auf den Gesetzmäßigkeiten der physikalisch-chemischen Verteilung von Stoffen zwischen zwei unterschiedlichen Phasen. Die Detektion erfolgt i.d.R. mit spektroskopischen Verfahren. Gerade bei der Analytik organischer Stoffe spielen chromatographische Verfahren eine entscheidende Rolle.

Bei *elektroanalytischen* Verfahren kommen die Meßgrößen Stromstärke und Spannung, bzw. das Potential, zur Umsetzung in eine analytische Information zum Einsatz.

Eine Vielzahl moderner Laboratorien nutzt leistungsfähige, multianalytfähige spektroskopische Verfahren wie ICP-MS, ICP-AES und TXRF zur Elementaranalytik. Weiter können die aktuellen Methoden auch in offline- und online-Analytik unterteilt werden.

Die Grundlage aller spektroskopischen Methoden stellt dabei die BOHR'sche Frequenzbedingung dar:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.1)$$

Diese verknüpft zum einen die Energie elektronischer und vibronischer Zustände, als auch die Energie von Rotations- oder Spinzuständen  $E_i$  mit der Frequenz  $\nu$  bzw. der Wellenlänge  $\lambda$  einer elektromagnetischen Strahlung. Die Proportionalitätskonstante  $h$  stellt das PLANCK'sche Wirkungsquantum dar.  $c$  repräsentiert die Lichtgeschwindigkeit, mit der sich die elektromagnetische Strahlung stets ausbreitet. Somit kann absorbierte sowie emittierte Strahlung immer bestimmten Energiedifferenzen oder Energieübergängen von Molekülen oder Atomen zugeordnet werden [83, 85, 86, 87, 88].

### 3.1.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Grundlage der Atomabsorptionsspektroskopie ist die Gesetzmäßigkeit der Resonanzabsorption von Strahlung gasförmiger Atome. Durch Injektion wird die Probe in einem Ofen oder durch eine Flamme in atomaren Dampf überführt. Durch eine Strahlungsquelle (Hohlkathodenlampe) gehen die Atome in einen angeregten Zustand über. Die Strahlung wird exakt an der Resonanzlinie absorbiert und später, beim Zurückfallen in der Grundzustand erneut emittiert. Mit einem Detektor wird die Schwächung der Strahlung registriert und in Form eines Spektrums dargestellt [83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91]. Die Bestimmung von Magnesiumgehalten und Arsen erfolgt mittels AAS. Die Geräte- und Meßparameter des verwendeten Geräts (Perkin-Elmer 4100) sind im Folgenden dargestellt.

Flammen-AAS	Perkin-Elmer 4100
Meßzeit	~ 5 sec
Probenmenge	~ 0.5 mL
Detektor	Photomultiplier

### 3.1.2 Ionenchromatographie (IC)

Die Trennung ionischer Substanzen ist durch Ionenchromatographie möglich. Hierbei wird ein Elutionsmittel über einen Injektor mit den Analyten in eine Trennsäule eingebracht. Der hinter der Säule befindliche Suppressor, eine mit Kationenaustauscherharzen belegte Säule, verringert die Grundleitfähigkeit des Eluenten vor Eintritt in den Detektor. Am Detektor erfolgt die Bestimmung der ionischen Substanz durch spezifische Leitfähigkeitsdetektion [83, 85, 86, 87, 88]. Mittels Ionenchromatographie werden eine Vielzahl von Ionen analysiert (z.B. Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat). Die Geräte- und Meßparameter des verwendeten Geräts (Dionex IC 25) sind im Folgenden dargestellt.

Ionenchromatograph	Dionex IC 25
Anionentrennsäule	Dionex AS4A
Vorsäule	Dionex AG4A
Supressor	Eluentensuppressorsäule
Detektor	Leitfähigkeitsdetektor

### 3.1.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)

Bei der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF) wird der Effekt der Totalreflexion von Röntgenstrahlung genutzt. Der Einfallswinkel der Anregungsstrahlung beträgt nur wenige Bogenminuten. Diese wird an der äußerst glatten Oberfläche eines geeigneten Probenträgers vollständig reflektiert. Die durch die Anregung der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird mit einem energiedispersivem Si(Li)-Detektor erfaßt [83, 85, 87, 88, 92, 93, 94]. Mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse werden

u.a. die Metalle Eisen, Kupfer, Zink und Blei analysiert. Die Geräte- und Meßparameter des verwendeten Geräts (Atomika Instruments Extra IIA) sind im Folgenden dargestellt.

Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse	Atomika Instruments Extra IIA
Detektor	Si(Li)-Detektor, 80 mm <sup>2</sup>
Anregung	Mo-K-Linie, Filter: 50 µm Mo/1000 µm Al W-Bremsstrahlung, Filter: 100 µm Ni
Beschleunigungsspannung	50 kV
max. Elektronenstromstärke	38 mA
Meßzeit	1000 s
Energiebereich	Mo: 0 – 20 keV W: 0 – 40 keV

### 3.1.4 ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Bei der ICP-MS werden die in einem Argon-Plasma erzeugten Ionen einem Massenspektrometer zugeführt. Die im ICP-Brenner erzeugten Ionen fliegen dabei nach Passieren eines Interface auf einer künstlich erzeugten Spiralbahn, wobei nur Ionen mit begrenzter Schwingungsamplitude den Detektor erreichen und einen Impuls erzeugen [83, 85, 86, 88, 95, 96, 97, 98]. Die Bestimmung metallischer Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt und Kupfer erfolgt mittels ICP-MS. Die Geräte und Meßparameter des verwendeten Geräts (Perkin-Elmer Elan 6100) sind im Folgenden dargestellt.

ICP-MS	Perkin-Elmer Elan 6100
Probenaufnahme	1.2 mL/min
Plasmaenergie	1100 W
Gas	Argon
Zerstäuber	0.9 L/min

## 3.2 Molekülspektroskopie

### 3.2.1 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzintensität eines Fluorophors ist direkt proportional zu dessen Konzentration. Die absorbierte Lichtintensität ist mit der Analytkonzentration exponentiell verknüpft. Aufgrund dieser Tatsache ist die Fluoreszenzspektroskopie der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie hinsichtlich Selektivität und Sensitivität überlegen. Die Desaktivierung eines elektronisch angeregten Moleküls kann unter Emission elektromagnetischer Strahlung in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erfolgen. Fluoreszenz stellt hierbei die Emissionsübergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität dar. Phosphoreszenz hingegen die Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität [83, 85, 86, 87, 88, 99].

Die Intensität der Fluoreszenz ist proportional der vom System absorbierten Anregungsstrahlungsintensität und abhängig von der Fluoreszenzquantenausbeute. Infolge von Eigenabsorption der Fluoreszenzstrahlung durch Moleküle und Selbstlöschung aufgrund von Stoßrelaxation, kommt es allerdings bei hohen Konzentrationen zu einer nicht-linearen Abnahme der Intensitäten. Weiter hängt die Fluoreszenzintensität im Gegensatz zur Absorption linear von der Ausgangsintensität der Anregungsstrahlung ab. Dies zeigt sich in einem deutlichen Anstieg der Sensitivität infolge von stärkeren Lichtquellen (z.B. Laser) [83, 88, 100].

Da die Extinktion allerdings vom logarithmischen Verhältnis aus Anregungsintensität und gemessener Intensität abhängt, kann bei Absorptionsmessungen eine Erhöhung der Ausgangsintensität zu keiner Sensitivitätssteigerung beitragen [83].

Zur hydraulischen Charakterisierung und als Referenzstoff wird häufig der Fluorophor Uranin (Natrium-Fluorescein) eingesetzt. Das dunkelrote Natriumsalz ( $C_{20}H_{10}O_5Na_2$ ) dissoziiert in wässriger Lösung bei Konzentrationen  $< 0.1$  g/L vollständig. Die Extinktionsmaxima liegen bei 491 nm und 322 nm. Das Fluoreszenzmaximum befindet sich bei 512 nm. Neben der Konzentration hängt der Dissoziationsgrad von Uranin stark vom pH-Wert ab. Daraus ergibt sich ein relatives Fluoreszenzmaximum bei  $pH > 9$ . Im Bereich von  $0.1 - 1000 \mu\text{g}$  verläuft die Fluoreszenz linear [83, 88].

Die Wechselwirkungen von Uranin mit dem Aquifer sind gering. Lediglich an organischen Bestandteilen zeigt sich eine Sorptionsneigung. Stark oxidierende Stoffe wie Chlor oder Ozon sowie Licht führen zu einem Abbau des Fluoreszenzfarbstoffes und damit einer Abnahme der Fluoreszenzintensitäten [73].

Die Uraninkonzentrationen werden über die relative Intensität und dazu erstellten Kalibrationsgeraden ermittelt. Vor der Analyse werden die Trübstoffe der Lösungen mittels Membranfilter abfiltriert. Die Analyse erfolgt am Fluoreszenzspektrometer Shimadzu RF-540. Nachfolgend sind die Geräte- und Meßparameter dargestellt.

Fluoreszenzspektrometer	Shimadzu RF-540
Meßküvette	Quarzküvette Suprasil, Hellma Schichtdicke 1 cm 3500 $\mu\text{L}$
Anregungswellenlänge	491 nm
Emissionswellenlänge	512 nm
Anregungsspalt	5 bzw. 10 nm
Detektionsspalt	5 bzw. 10 nm
Scangeschwindigkeit	medium
Filter	Sartorius Minisart
Porengröße	0.45 $\mu\text{m}$
Einwegspritzen	Terumo, 5 mL
	je 3 Tropfen KOH, 3 M

## 3.3 Elektrochemische Verfahren

### 3.3.1 pH-Messung

Bei der pH-Messung nutzen die Verfahren elektrochemische Prozesse zur Gewinnung analytischer Informationen. Die zur pH-Messung eingesetzten Glaselektroden bestehen aus einer dünnwandigen Glaskugel, die mit einer Pufferlösung bekannten pH-Werts gefüllt ist. In die Innen- und Außenlösungen der Einstabmeßkette mit festgelegter KCl-Konzentration reichen zwei Ableiterelektroden. Die Meßkette wird in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Das Potential stellt sich zwischen der Meßlösung und der äußeren Gelschicht des Glases ein. Da beide Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich sind, ist das Potential der Zelle ausschließlich durch den an der Glasmembran auftretenden Potentialsprung bestimmt. Ein Elektronenaustausch findet an dieser Membranelektrode nicht statt. Somit wird die Potentialmessung nicht durch oxidierende bzw. reduzierende Stoffe der Meßlösung beeinflusst [83, 85, 86, 87, 88].

Glaselektroden müssen durch definierte Puffersysteme kalibriert werden. Die Kalibration erfolgte mittels 2-Punkt- bzw. 3-Punktkalibration bei pH 4, pH 7 und pH 10.

Für die pH-Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

pH-Meßgerät	WTW inoLab Level 2
Meßelektrode	WTW SenTix 20
pH-Meßgerät	WTW pH 330i
Meßelektrode	WTW SenTix 41

### 3.3.2 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Feldmeßgerät der Firma WTW durchgeführt.

LF-Meßgerät	WTW LF 318
Meßelektrode	WTW TetraCon 325

### 3.3.3 Multiparametersonde

Für die tiefenaufgelöste Meßung von elektrischer Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert in den Grundwassermeßstellen und Brunnen kam die Multiparametersonde ECO-Sonde der Meerestechnik-Elektronik Grisard GmbH zum Einsatz. Dabei handelt es sich um ein für die Ozeanographie und Limnologie entwickeltes Meßgerät. Für die hohen pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten auf dem Schadensareal wurden die Geräteparameter durch den Hersteller neu eingestellt und kalibriert. Die Geräteparameter sind im Folgenden aufgeführt:

Standard ECO-Sonde, Version II	ME Grisard, Trappenkamp
Meßwertauflösung	16 Bit
Drucksensor	OEM-Absolutdruckaufnehmer PA 7-10, Keller, Winterthur (CH)
Temperatursensor	ECO Pt 100, ME Grisard, Trappenkamp
Leitfähigkeitssensor	ECO 7E, ME Grisard, Trappenkamp
pH-Sensor	WTW SenTix 41, WTW, Weilheim

### 3.4 Titration

Vor allem für die Bestimmung von Hydrogencarbonatgehalt und  $\text{CO}_2$ -Gehalt wird die titrimetrische Bestimmung der Konzentrationen genutzt. Dafür wird für  $\text{HCO}_3^-$  ein Probenvolumen von 20–50 mL in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 3 Tropfen des Farbstoffindikators Cooper versetzt. Durch schrittweise Zugabe 0.1 M HCl (Titrisol) wird bis zum Farbumschlag bei pH 4.3 von blau nach orange titriert. Die Berechnung der  $\text{SK}_{4.3}$  erfolgt analog zu Gleichung 2.57.

Die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes erfolgt über die Titration der Probe (50–100 mL), die in eine mit 10 mL 0.1 M NaOH und 8–10 Tropfen Phenolphthalein versetzten Erlenmeyerkolben gegeben wird. Durch schrittweise Zugabe von 0.1 M HCl (Titrisol) wird bis zum Farbumschlag von rosa nach farblos titriert. Die Berechnung der  $\text{BK}_{8.2}$  erfolgt analog zu Gleichung 2.58 und die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehalts analog zu Gleichung 2.59.

Die Geräte und Chemikalien sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Meßbürette	Volumen 25 mL
Erlenmeyerkolben	Glas, 250 mL
NaOH	0.1 M, Titrisol, Merck
HCl	0.1 M, Titrisol, Merck
Farbstoffindikator	Cooper blau
Farbstoffindikator	Phenolphthalein rosa

**Teil V**

**Zusammenfassung**



# Zusammenfassung

Auf dem Gelände eines aluminiumverarbeitenden Betriebes in der BRD liegt die Kontamination des obersten, carbonatischen Grundwasserleiters mit Natronlauge vor. Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse bestätigen die zu Projektbeginn getroffenen Annahmen über das Kontaminationsszenario und den Versinterungsmechanismus.

Die Laborversuche belegen deutlich, daß die im Bereich der Bandbeizanlage ausgetretene NaOH aufgrund der höheren Dichte durch die ungesättigte und gesättigte Zone des Grundwasserleiters abgesunken ist. In der ungesättigten Zone erfolgte eine partielle Auskristallisation der NaOH in Kontakt mit Bodenluft und CO<sub>2</sub> in Form von Soda. Die NaOH-/Sodakristallite können durch mineralogische Untersuchungen und Elutionsversuche nachgewiesen werden. An der Basis des obersten Grundwasserstockwerks erfolgte die Ausbreitung der NaOH-Phase entlang der morphologischen Strukturen sowie in Richtung der Grundwasserströmung. Der Beweis der Entstehung eines „NaOH-Sees“ an der Basis des obersten Grundwasserleiters wurde geführt. Der NaOH-Austrag erfolgt weitgehend nur über eine diffusionsgesteuerte Vermischung mit dem überströmenden Grundwasser.

Infolge des NaOH-Eintrages besteht an der Grenzfläche zwischen NaOH-kontaminiertem Grundwasser und darüberströmendem unbeeinflusstem Grundwasser eine erhebliche Neigung zur Versinterung. Durch stetige Nachlieferung anorganischen Kohlenstoffs über das nachströmende Grundwasser ist die Versinterungsgefahr für alle Bereiche mit  $\text{pH}_{\text{GW}} > 8.3$  gegeben. Vor allem in Bereichen stärkerer Durchmischung oder turbulenter Strömung im Aquifer (z.B. als Folge einer hydraulischen Maßnahme) sowie im gesamten Bereich der Grenzfläche kontaminiertes/unkontaminiertes Grundwasser kommt es zu massiven Mineralneubildungen. Dabei kristallisieren durch die Beeinflußung des Kalk-Kohlensäuresystems vor allem Carbonate aus. Auch die Ausfällung von Aluminiumhydroxiden (Gibbsit) im Grundwasser wird beobachtet. Das Aluminium wird über den hohen Al-Gehalt der ausgetretenen Prozess-Natronlauge in das Grundwasser eingetragen. Der Verlauf der Versinterungen ist nichtlinear. Aufgrund der vergrößerten Oberflächen im Bereich von Versinterungen nimmt die Präzipitation bei gleichen hydraulischen und hydrochemischen Bedingungen stetig zu. In der Matrix des Aquifer im Umfeld des Sanierungsbrunnens HWS 42 waren makroskopische und mikroskopische Hinweise auf die Versinterungen feststellbar. Qualitativ konnte ein höherer Verkittungsgrad sowie die Bildung von Sinterhäutchen nachgewiesen werden. Ein mineralogischer Nachweis für Kristallneubildungen konnte jedoch nicht geführt werden. Eine Abnahme der effektiven Porosität des Grundwasserleiters sowie eine Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit wurde nachgewiesen. Im weiteren Verlauf führt dies zu einer fortschreitenden, weitgehenden Abkapselung des NaOH-Schadens.

Die Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab belegen die Annahmen über die Reaktionskinetik der Calcitlösung bei der Injektion von CO<sub>2</sub>-angereichertem Grundwasser. Es ist mit technischen Maßnahmen allerdings nur schwer zu vermeiden, daß im unmittelbaren Umfeld der Injektionslanzen Calcit gelöst wird. Die zusätzliche Aufhärtung des Wassers muß in Kauf genommen werden. Bei der Überbohrung der HWS 42 wurden die Injektionslanzen versuchsweise in den Filterkies gesetzt, um die Aufhärtung zu vermindern. Diese Maßnahme zeigt seinen Erfolg in deutlich verminderten Carbonatausfällungen im Brunnen. Das Stabilitätsfeld des Gibbsit wird infolge der CO<sub>2</sub>-Injektionen hingegen negativ beeinflusst. Durch geringere pH-Werte (pH 6.5–8) kommt es zu einer Zunahme der Gibbsit ausfällung. Eine signifikante Elution von Schwermetallen durch die Kohlenstoffdioxidinjektionen wurde nicht beobachtet.

Die tiefenaufgelösten Sondierungen zeigen, daß die Grenzschicht zwischen dem unbeeinflussten Grundwasser und dem kontaminierten Grundwasser im Verlauf des letzten Jahres abgesunken ist. Die Ergebnisse decken sich qualitativ mit den aus den Na<sup>+</sup>-Konzentrationen ermittelten Massenbilanzen der Gerling Consulting Gruppe. Im Zuge der hydraulischen Sicherung wurde demnach auch der „NaOH-See“ signifikant beeinflusst.

Aus den Versuchsergebnissen zur weiteren Optimierung der Sanierung folgt, daß eine Sanierung der gesättigten Zone mittels einer angepaßten, pH-Wert-gesteuerten, Pumpstrategie prinzipiell möglich ist. Zur nachhaltigen Sanierung des „NaOH-Sees“ ist eine Vielzahl kleiner Entnahmebrunnen in die Depressionen der Aquiferbasis zu erstellen, mit geeigneten Pumpen auszustatten, individuell anzupassen (Einstellung und Förderung unter laufender pH-Kontrolle) und zu betreiben. Probleme durch mögliche Versinterungen müßten durch a) CO<sub>2</sub>-Injektionen oder b) laufende Regenerierung beseitigt werden. Die Freisetzbarkeit der Natronlauge aus unterschiedlichen Bereichen der Kontamination konnte durch die pH/Q-gesteuerten Pumpversuche ermittelt werden. Dabei zeigt sich, daß das angenommene Szenario der weitgehend diffusionslimitierten Freisetzung auf die gesamte Kontamination zutrifft.

Insgesamt ist aus wissenschaftlicher Sicht festzustellen, daß die Prozesse im Grundwasserleiter mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden können und die Entfernung der NaOH im Gelände nachweisbar ist. Durch die im Rahmen der Forschungstätigkeit entwickelten Maßnahmen konnten die Standzeiten der Pumpen erheblich, sowie die Standzeiten der Brunnen deutlich verlängert werden. Gleichzeitig wurde eine gezieltere Entfernung der NaOH möglich.

# Literaturverzeichnis

- [1] BBodSchG. *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten*. BGBl I, 502, 1999.
- [2] BBodSchG. *Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung*. BGBl I, 1554, 1998.
- [3] BAM. Anforderungen an Probennahme, Probenvorbereitung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften. *Report*, BAM, Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin, 2001.
- [4] Pfeifer F. Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK) in der ungesättigten Bodenzone - Methodenvergleich. *Report*, LUA NRW, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2001.
- [5] EU. *WRRL, Europäische Wasserrahmenrichtlinie*. EU, 2000/60/EG, 2000.
- [6] Weltbank. World Development Report. *Report*, Weltbank, Washington, D.C., 1992.
- [7] Wallacher J. Gefährdete Lebensgrundlage Wasser. *Stimmen der Zeit*, 214:219–234, 1996.
- [8] Fonds der Chemischen Industrie: Reinhaltung des Wassers. *Report*, Frankfurt am Main, 1986.
- [9] *TrinkwV: Trinkwasserverordnung*. BGBl I, 959-980, 2001.
- [10] Langguth HR und Voigt R. *Hydrogeologische Methoden*. Springer, Berlin, 2004.
- [11] Freund P und Ormerod WG. Progress toward storage of carbon dioxide. *Energy Convers. Mgmt.*, 38:199–204, 1997.
- [12] Freund P. International collaboration on capture, storage and utilisation of greenhouse gases. *Waste Mgmt.*, 17:281–287, 1997.
- [13] Stroink L. EFUC-Kongress, Suderburg, 2003.
- [14] Xu T, Apps JA und Pruess K. Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Appl. Geochemistry*, 19:917–936, 2004.

- [15] Fernandez BP. Caustic waste contamination of karstic limestone aquifers in two areas of Jamaica. NGWA Congress, Nashville, 1991.
- [16] Förstner U und Müller G. *Schwermetalle in Flüssen und Seen*. Springer, Berlin, 1974.
- [17] Hancke K. *Wasseraufbereitung*. Springer, Berlin, 1998.
- [18] Emsley J. *Die Elemente*. de Gruyter, Berlin, 1994.
- [19] Koch TC, Seeberger J und H P. *Ökologische Müllverwertung*. C.F. Müller Verlag, Karlsruhe, 1986.
- [20] Nriagu JO und Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134–139, 1988.
- [21] AbfKlärV. *Zur Klärschlammverordnung*. BGBl, 1992.
- [22] Heiniger P und Pelzer J. Trends and patterns in the contamination of sediments from federal waterways in Eastern Germany. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 26:218–225, 1998.
- [23] Neumann T, Leipe T und Shimmiel G. Heavy-metal enrichment in surficial sediments in the Oder river discharge area: source or sink for heavy metals? *Appl. Geochem.*, 13:329–337, 1998.
- [24] Ravanelli M, Tubertini O, Valcher S und Martinotti W. Heavy metal distribution in sediment cores from western Ross Sea (Antarctica). *Water Air and Soil Pollution*, 99:697–704, 1997.
- [25] Prestel H. *Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz modular aufgebauter, faseroptischer Schwermetall-Sensoren für die Gewässerüberwachung*. Dissertation, Technische Universität München, München, 2002.
- [26] Heintz A und Reinhardt G. *Chemie und Umwelt*. Vieweg, Braunschweig, 1991.
- [27] Myers GJ, Davidson PW, Weitzman M und Lanphear BP. Contribution of heavy metals to developmental disabilities in children. *Mental Retardation and Developmental Disabilities Research Reviews*, 3:239–245, 1997.
- [28] Wachs B. *Limnotoxizität und Risikobewertung der Schwermetalle sowie entsprechende Qualitätsziele zum Schutz aquatischer Ökosysteme*. In: *Entwicklung von Zielvorstellungen des Gewässerschutzes aus Sicht der aquatischen Ökologie*. Oldenburg Verlag, München, 1995.
- [29] Eisenbrand G und Metzler M. *Toxikologie für Chemiker*. Thieme, Stuttgart, 1994.
- [30] Naidu AS, Blanchard A, Kelly JJ, Goering JJ, Hameedi MJ und Baskaran M. Heavy metals in Chukchi Sea sediments as compared to selected circum-arctic shelves. *Marine Pollution Bulletin*, 35:260–269, 1997.

- [31] Jung MC und Thornton I. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Appl. Geochem.*, 11:53–59, 1996.
- [32] Jung MC und Thornton I. Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the Paddy Fields around a Pb-Zn mine in Korea. *Sci. of the Total Environment*, 198:105–121, 1997.
- [33] Yanai J, Yabutani M, Kang YM, Huang B, Luo GB und Kosaki T. Heavy metal pollution of agricultural soils and sediments in Liaoning Province, China. *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 44:367–375, 1998.
- [34] Ackerer P, Battermann G, Blotenberg U, Gruhn A, Kinzelbach W, Schneider W und Voss A. Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten - Anwendbarkeit und Beurteilung. *DVWK-Schriftenreihe*, 98:228, 1991.
- [35] Engelmann FI. *Untersuchungen zur NH<sub>4</sub>-Dekontamination eines anaeroben Grundwasserleiters durch insitu Naßoxidation*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2001.
- [36] Giese R, Engelmann F und Ehbrecht H. Implementation of an in situ bubble wall for oxidation and bioremediation of an aquifer contaminated with ammonium. *ConSoil*, 1763–1768, 2003.
- [37] Tomlinson DW, Thomson NR, Johnson RL und Redman JD. Air distribution in the Borden aquifer during in situ air sparging. *J. Contaminant Hydrol.*, 67:113–132, 2003.
- [38] Benner ML, Mohtar RH und Lee LS. Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. *J. Hazardous Mat.*, 95:305–329, 2002.
- [39] Berkey JS, Lachmar TE, Doucette WJ und Dupont RR. Tracer studies for evaluation of in situ air sparging and in-well aeration system performance at a gasoline-contaminated site. *J. Hazardous Mat.*, 98:127–144, 2003.
- [40] Bass DH, Hastings NA und Brown RA. Performance of air sparging systems: a review of case studies. *J. Hazardous Mat.*, 72:101–119, 2000.
- [41] EPA 542-F-01-006. US Environmental Protection Agency: A citizen's guide to soil vapor extraction and air sparging. *Report*, US EPA, Washington D.C., 2001.
- [42] Johnson PC, Johnson RL, Bruce CL und Leeson A. Advances in in situ air sparging/biosparging. *Bioremediation J.*, 5:251–266, 2001.
- [43] Geoscience-Online. Trockeneis für die Tiefsee – Ozeane als Kohlendioxidspeicher? Online, <http://www.g-o.de/>, 2004.

- [44] Saripalli P und McGrail P. Semi-analytical approaches to modeling deep well injections of CO<sub>2</sub> for geological sequestration. *Energy Convers. Mgmt.*, 43:185–198, 2001.
- [45] van der Meer LGH. Computer modelling of underground CO<sub>2</sub> storage. *Energy Convers. Mgmt.*, 37:1155–1160, 1996.
- [46] Bachu S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO<sub>2</sub> phase space. *Energy Convers. Mgmt.*, 43:87–102, 2002.
- [47] Gunter WD, Perkins EH und Hutcheon I. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochemistry*, 15:1085–1095, 2000.
- [48] Mori YH und Mochizuki T. Dissolution of liquid CO<sub>2</sub> into water at high pressures: A search for the mechanism of dissolution being retarded through hydrate-film formation. *Energy Convers. Mgmt.*, 39:567–578, 1996.
- [49] Chapoy A, Mohammadi AH, Chareton A, Tohidi B und Richon D. Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide–water system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:1794–1802, 2004.
- [50] Diamond LW und Akinfiev NN. Solubility of CO<sub>2</sub> in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equi.*, 208:265–290, 2003.
- [51] Teng H, Masutani SM, Kinoshita CM und Nihous GC. Solubility of CO<sub>2</sub> in the ocean and its effects on CO<sub>2</sub> dissolution. *Energy Convers. Mgmt.*, 37:1029–1038, 1996.
- [52] Uchida T, Takagi A, Mae S und Kawabata J. Dissolution mechanisms of CO<sub>2</sub> molecules in water containig CO<sub>2</sub> hydrates. *Energy Convers. Mgmt.*, 38:307–312, 1997.
- [53] Takemura F und Matsumoto Y. Dissolution rate of spherical carbon dioxide bubbles in strong alkaline solutions. *Chem. Eng. Sci.*, 55:3907–3917, 2000.
- [54] Takemura F und Yabe A. Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles. *Chem. Eng. Sci.*, 53:2691–2699, 1998.
- [55] Lunati I und Kinzelbach W. Water-soluble gases as partitioning tracers to investigate the pore volume-transmissivity correlation in a fracture. *J. Contam. Hydrol.*, 75:31–54, 2004.
- [56] Zhang Y und Dawe RA. Influence of Mg<sup>2+</sup> on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology*, 163:129–138, 2000.

- [57] Dawe RA und Zhang Y. Kinetics of calcium carbonate scaling using observations from glass micromodels. *J. Petrol. Sci.*, 18:179–187, 1997.
- [58] Lebrón I und Suárez DL. Kinetics and mechanisms of precipitation of calcite as affected by  $P_{CO_2}$  and organic ligands at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:405–416, 1998.
- [59] Kralj D und Vdovic N. The influence of some naturally occurring minerals on the precipitation of calcium carbonate polymorphs. *Wat. Res.*, 34:179–184, 2000.
- [60] Zhang Y, Shaw H, Farquhar R und Dawe R. The kinetics of carbonate scaling – application for the prediction of downhole carbonate scaling. *J. Petrol. Sci.*, 29:85–95, 2001.
- [61] Reuß M. *Beeinflussung der feinstkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat ( $CaCO_3$ ) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden*. Dissertation, Universität zu Köln, Köln, 2003.
- [62] Ulrich KU und Pöthig R. Präzipitation von Aluminium und Phosphat in Gewässern unter dem Einfluss von Versauerung. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 28:313–322, 2000.
- [63] Degner T. *Prognose von geochemischen Auswirkungen der Nachnutzung stillgelegter Bergbau-Stollen-Systeme am Beispiel des Freiburger Grubenreviers*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2003.
- [64] Parkhurst DL und Appelo CAJ. User’s guide to PHREEQC (version 2) A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Report Water-Resources Investigations Report 99-4259*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 1999.
- [65] Toride N, Leij FJ und van Genuchten MT. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, version 2.1. *Research Report 137*, U.S. Salinity Lab., Agric. Res. Serv., U.S. Dep. of Agric., Riverside, CA, 1999.
- [66] Kinzelbach W und Rausch R. ASM - Aquifer-Simulations-Modell, Programmdokumentation. 1992.
- [67] *DIN 18196: Erd- und Grundbau; Bodenklassifizierung für bautechnische Zwecke*. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1988.
- [68] Thuro K und Nickmann M. Lockergesteins-Laborpraktikum. Praktikumsskript, unveröffentl., 2003.
- [69] Hölting B. *Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie*. Enke, Stuttgart, 1996.

- [70] Matthes G und Ubell K. *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1983.
- [71] *DIN 18130 T1: Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes*. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1985.
- [72] Fetter CW. *Applied Hydrogeology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [73] Käss W. *Geohydrologische Markierungstechnik*. Geb. Borntraeger, Berlin, 1992.
- [74] Kinzelbach W und Rausch R. *Grundwassermodellierung - Eine Einführung mit Übungen*. Borntraeger, Berlin, 1995.
- [75] Rausch R, Schäfer W und Wagner C. *Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser*. Borntraeger, Stuttgart, 2002.
- [76] Merkel BJ und Planer-Friedrich B. *Grundwasserchemie*. Springer, Berlin, 2002.
- [77] Stumm W und Morgan JJ. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987.
- [78] Sigg L und Stumm W. *Aquatische Chemie*. Hochschulverlag AG der ETH Zürich, Zürich, 1989.
- [79] Hollemann AF und Wiberg E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1976.
- [80] Brown JG und Glynn PD. Kinetic dissolution of carbonates and Mn oxides in acidic water: measurement of in situ field rates and reactive transport modeling. *Appl. Geochemistry*, 18:1225–1239, 2003.
- [81] Morse JW und Arvidson RS. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Sci. Rev.*, 58:51–84, 2002.
- [82] Bachu S, Gunter WD und Perkins EH. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>: Hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Convers. Mgmt.*, 35:269–279, 1994.
- [83] Cammann K, Hrsg.. *Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. Spektrum, Heidelberg, 2001.
- [84] *DIN 38404-10: Calcitsättigung eines Wassers*. Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1995.
- [85] Otto M. *Analytische Chemie*. VCH, Weinheim, 1995.
- [86] Schwedt G. *Taschenatlas der Analytik*. Thieme, Stuttgart, 1996.
- [87] Skoog DA und Leary JJ. *Instrumentelle Analytik*. Springer, Berlin, 1996.
- [88] Schwedt G. *Analytische Chemie*. Thieme, Stuttgart, 1995.

- [89] Schlemmer G. Graphitofen-AAS: Auf dem Weg zur absoluten Analyse. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 37:1138–1149, 1989.
- [90] Cresser MS, Ebdon LC, McLeod CW und Burrige JC. Atomic spectrometry update-environmental analysis. *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, 1:1R–28R, 1986.
- [91] Gupta JGS und Bouvier JL. Direct determination of traces of Ag, Cd, Pb, Bi, Cr, Mn, Ni, Lo, Be, Cu and Sb in environmental waters and geological materials by simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. *Talanta*, 42:269–281, 1995.
- [92] Klockenkämper R. *Total-reflection X-ray Fluorescence Analysis*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997.
- [93] Hegedues F. Total-reflection x-ray fluorescence (TXRF) spectrometer for measurement of ultratrace elements. *Chimia*, 46:477–479, 1992.
- [94] Klockenkämper R. Total-reflection x-ray fluorescence spectrometry: principles and applications. *Spectroscopy*, 5:26–32, 1990.
- [95] Koppentaal DW. Atomic mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 64:320R–342R, 1992.
- [96] Vela NP, Olson LK und Caruso JA. Elemental speciation with plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 65:585A–597A, 1993.
- [97] Herzog R und Dietz F. ICP-Massenspektrometrie; Erfahrungen mit einer neuen Analysenmethode in der Wasseruntersuchung. *Vom Wasser*, 66:111, 1989.
- [98] Powell MJ, Quan ESK, Boomer DW und Wiederin DR. Inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization for mercury analysis of drinking water. *Anal. Chem.*, 64:2253–2257, 1992.
- [99] Stokes GG. On the change of the refrangibility of light. *Phil. Trans.*, 142:463–562, 1852.
- [100] Winefordner JD und Rutledge M. Comparison of calculated detection limits in molecular absorption, molecular luminescence, raman, molecular ionization and photothermal spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 35:377–391, 1985.

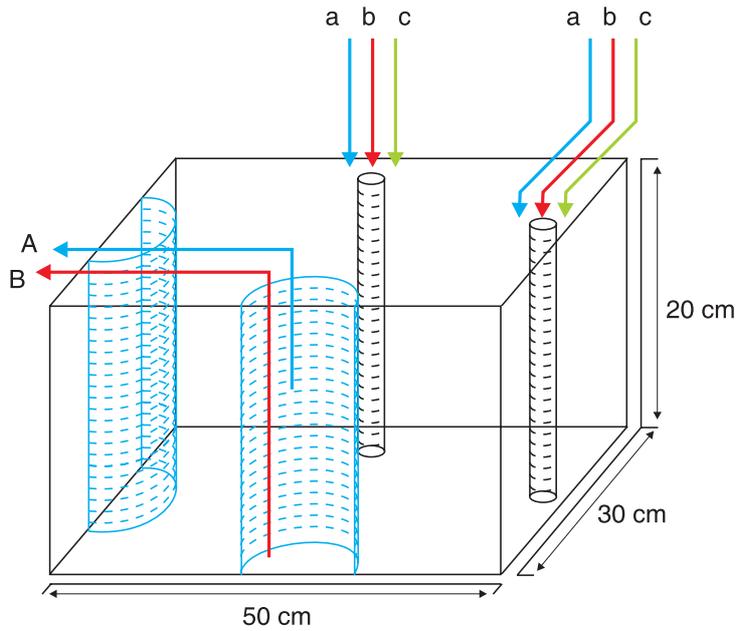


**Teil VI**

**Bildanhang**



# A Visualisierung im Laboraquifer



A: Hydraulische Sicherung  
 B: Förderung an Grenzschicht  
 C: Fördereung kontam. Wasser

a: Eingabe H<sub>2</sub>O, 30 mL/min  
 b: Eingabe NaOH 15%, 0.2 mL/min  
 c: Eingabe H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, 3mL/min,  
 t=886 h, CCO<sub>2</sub>=1200 mg/L

Abbildung A.1: Schematischer Aufbau des Versuchsaquifers mit dem Injektionsschema

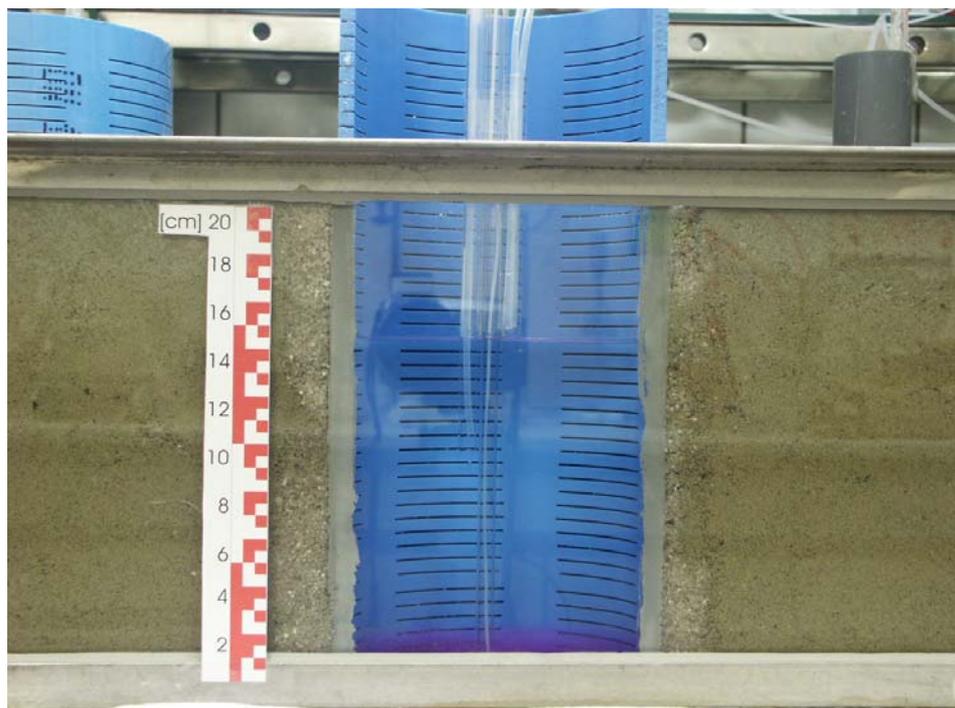
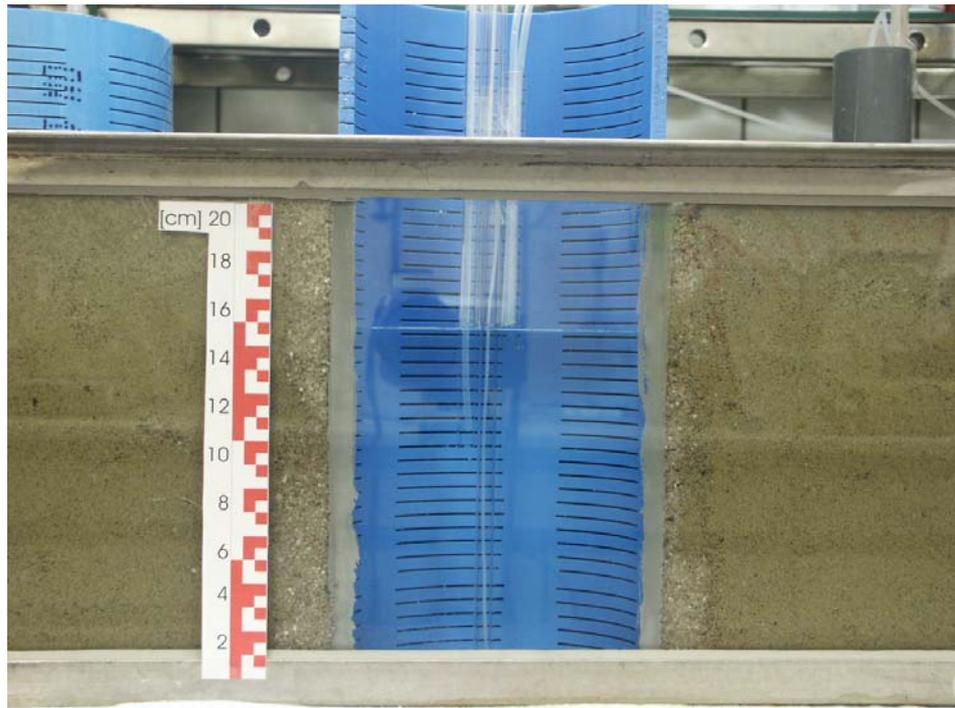


Abbildung A.2: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Ausgangszustand, unten Zugabe der NaOH und Absinken der NaOH an die Basis des Aquifers

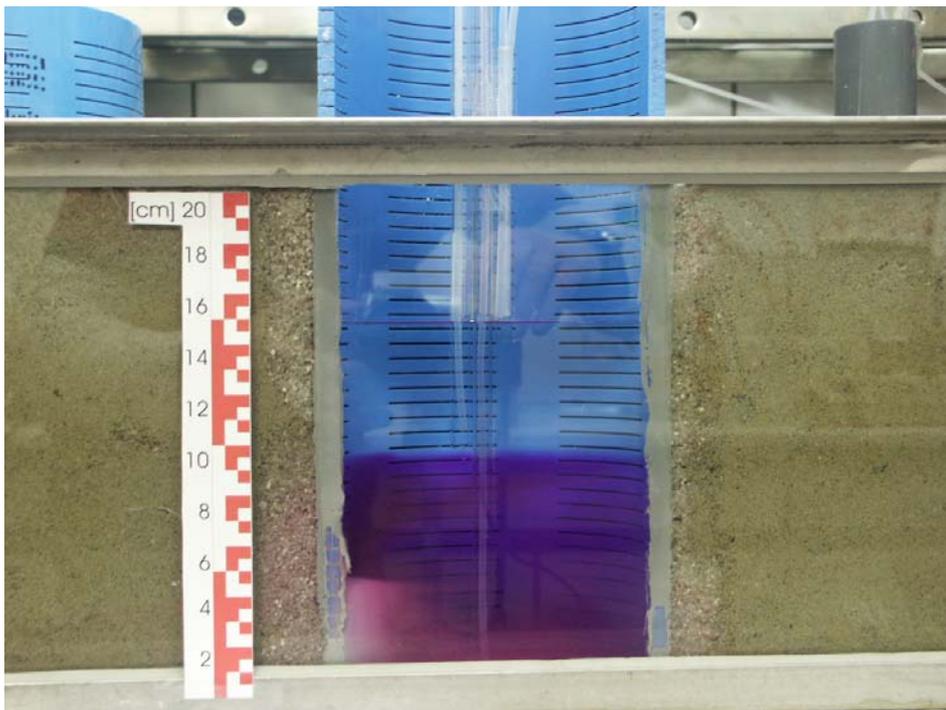
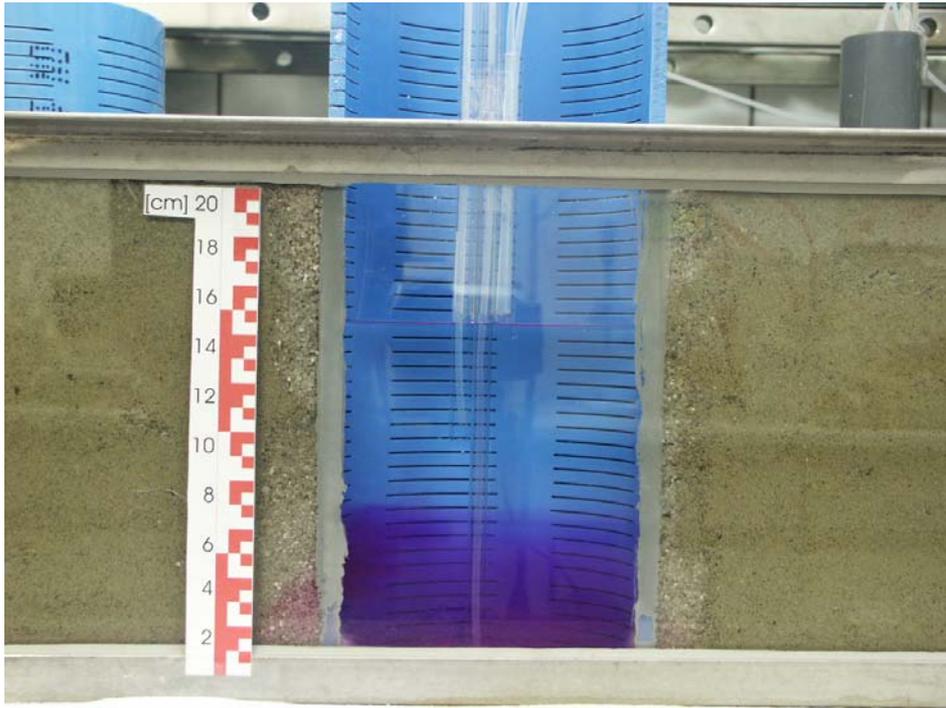


Abbildung A.3: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Anstieg der NaOH, unten Ausbildung einer stabilen Grenzschicht nach 45 h

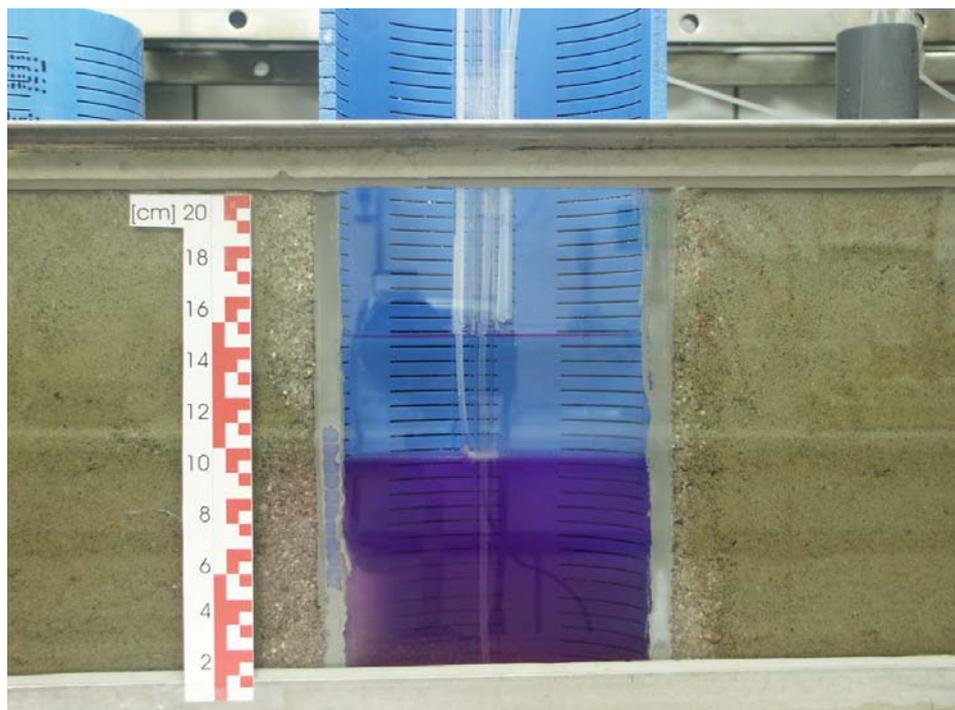
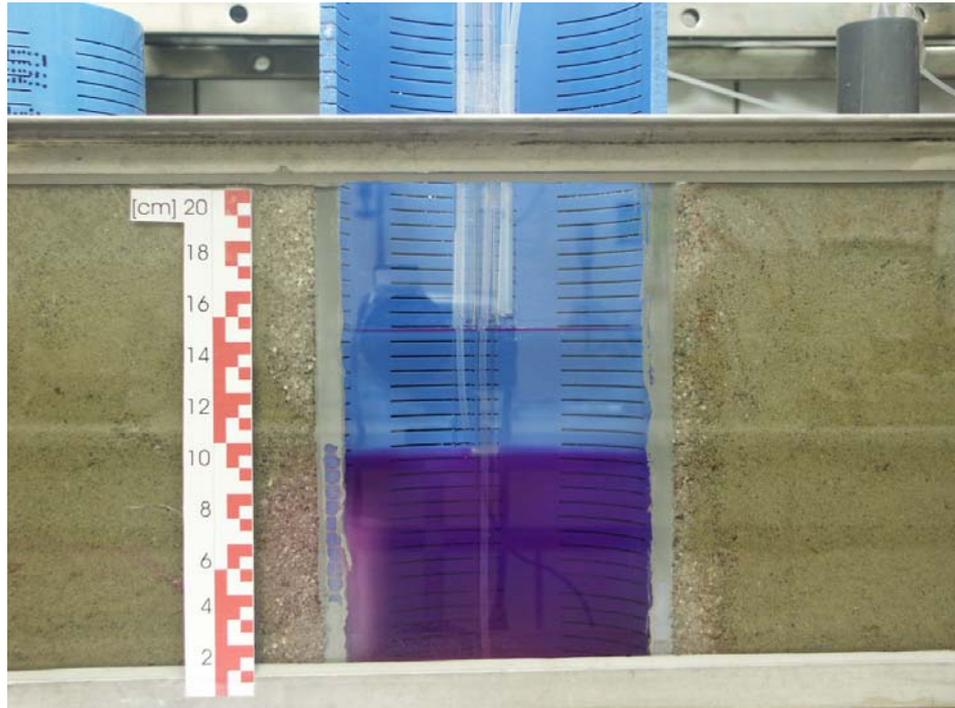


Abbildung A.4: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Ausbildung erster Ablagerungen am Schlauch nach 70 h, unten Ausbreitung der Ablagerungen nach 94 h

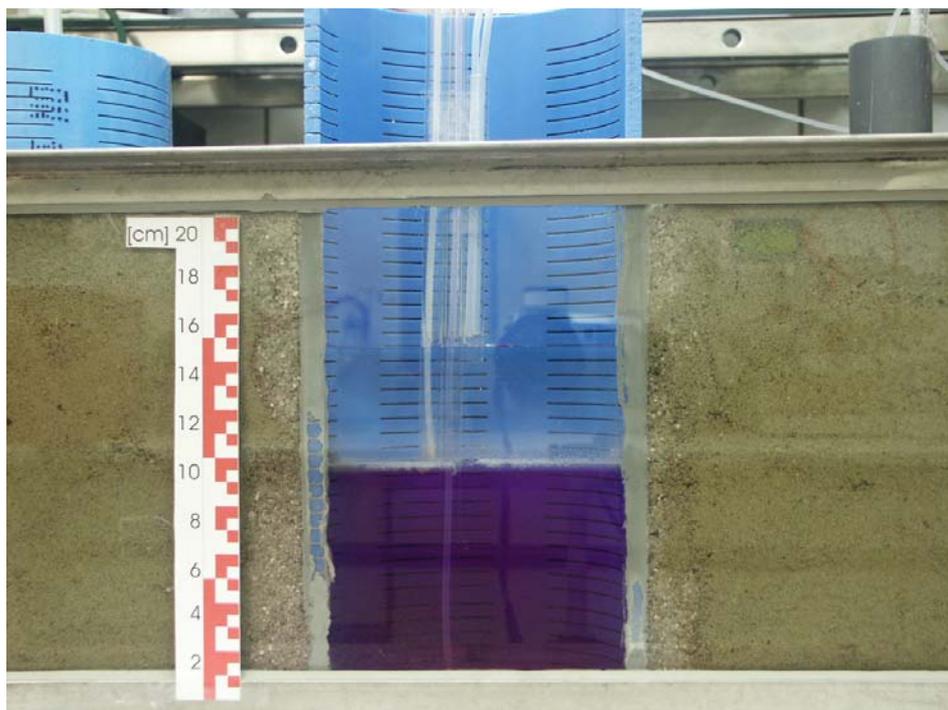
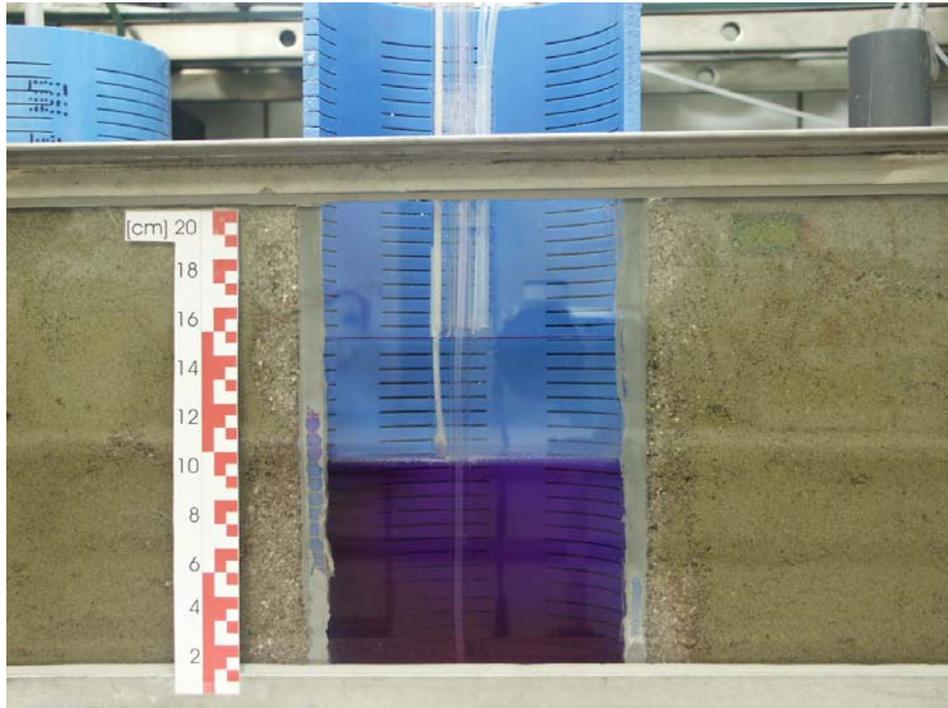


Abbildung A.5: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Wasserführung im Schlauch durch Ablagerungen deutlich beeinträchtigt (151 h), unten Auftreten erster Ablagerungen an den Filterschlitzten an der Grenzschicht zwischen NaOH und Grundwasser nach 223 h

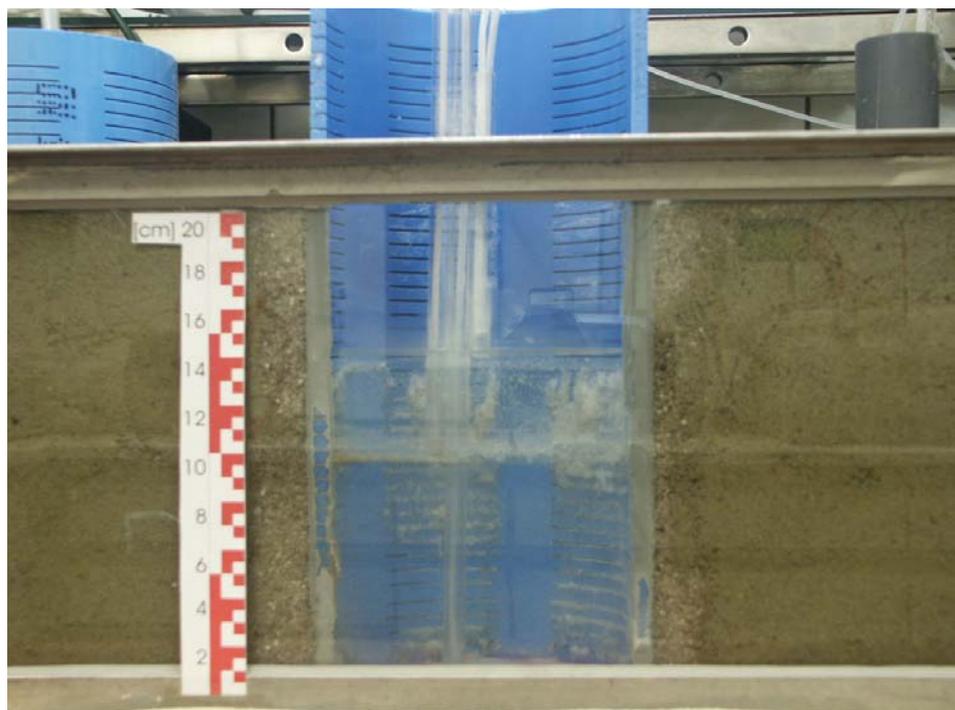
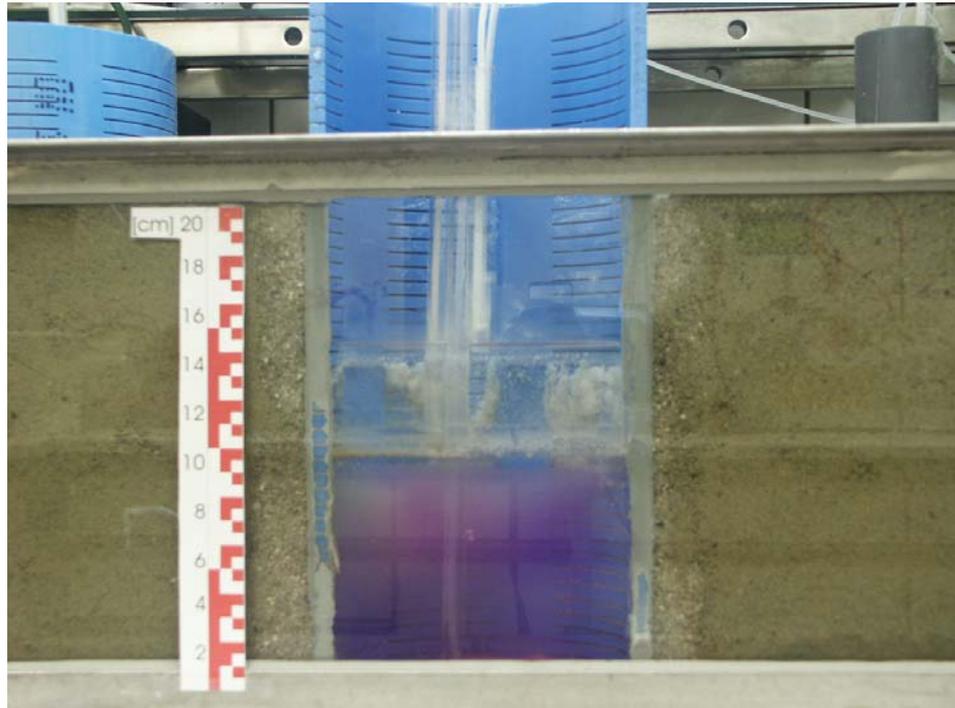


Abbildung A.6: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Zunahme der Ablagerungen vor allem im oberen Mischungsbereich (466 h), unten Bestandsaufnahme ohne NaOH nach 528 h

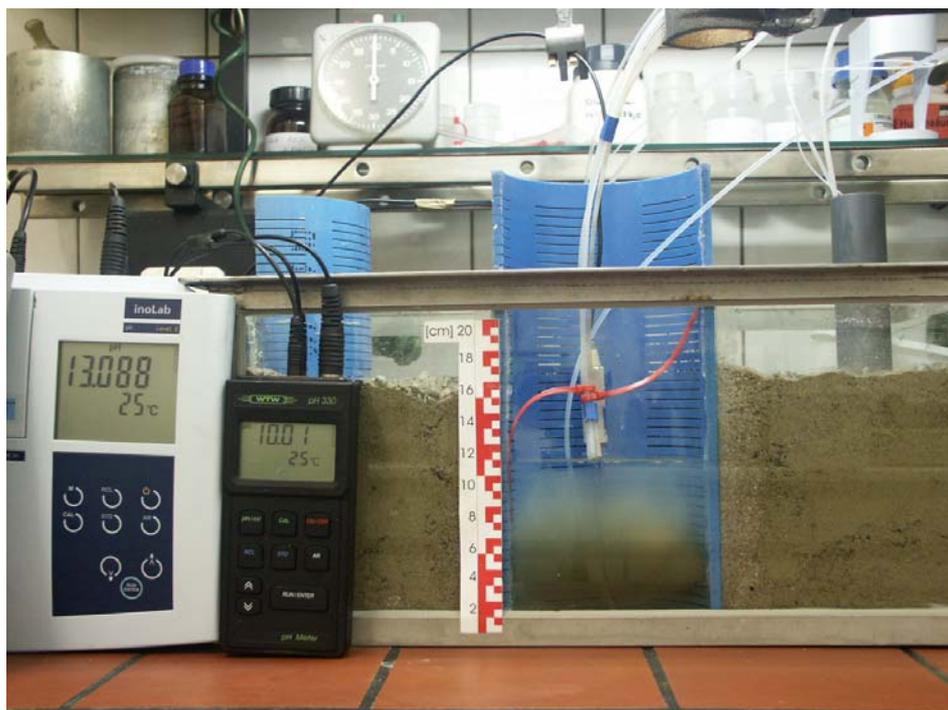
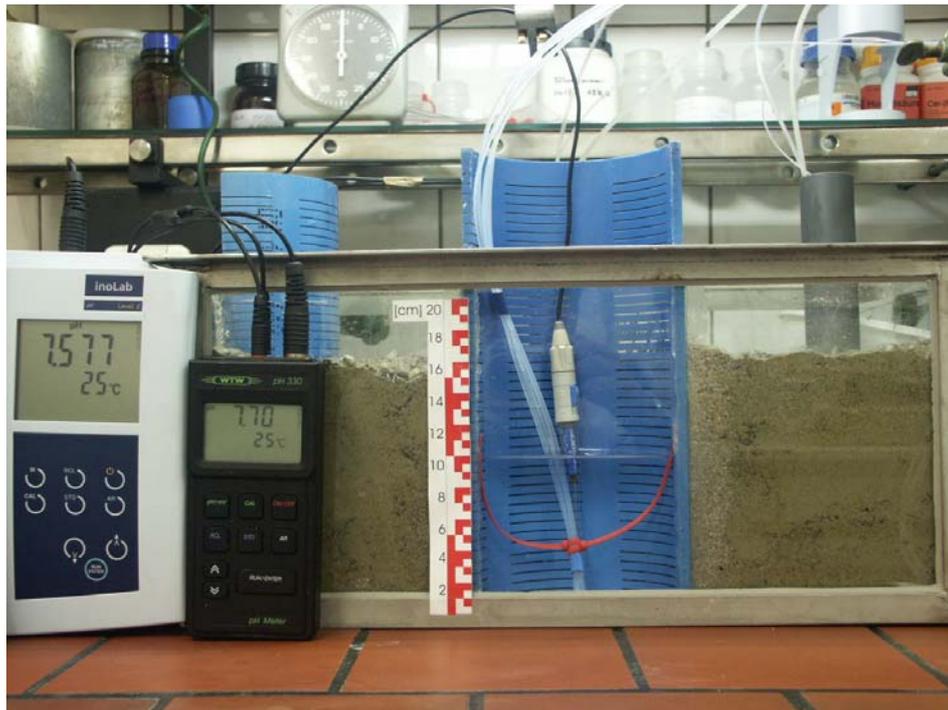


Abbildung A.7: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Ausgangszustand vor Beginn der Versuche mit  $\text{CO}_2$ , unten Trübung und Ausfällungen von Gibbsit bei pH 13 (22h)

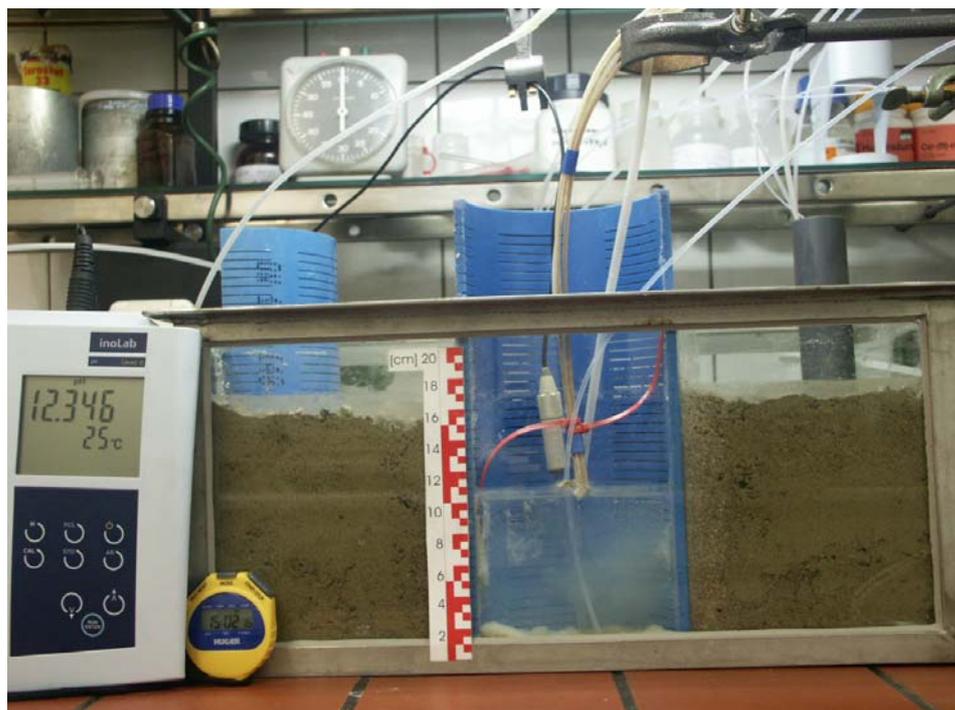
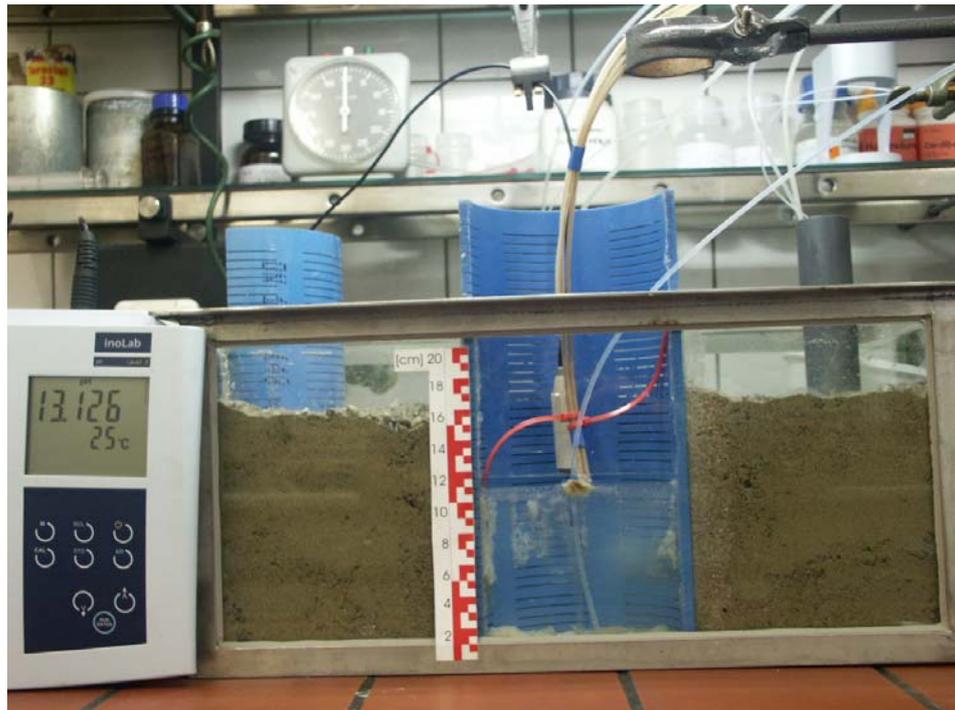


Abbildung A.8: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Beginnende Ausfällungen, Start der Zugabe von  $\text{CO}_2$ -angereichertem Wasser(886 h), unten Trübung durch entgasendes  $\text{CO}_2$  (910 h)

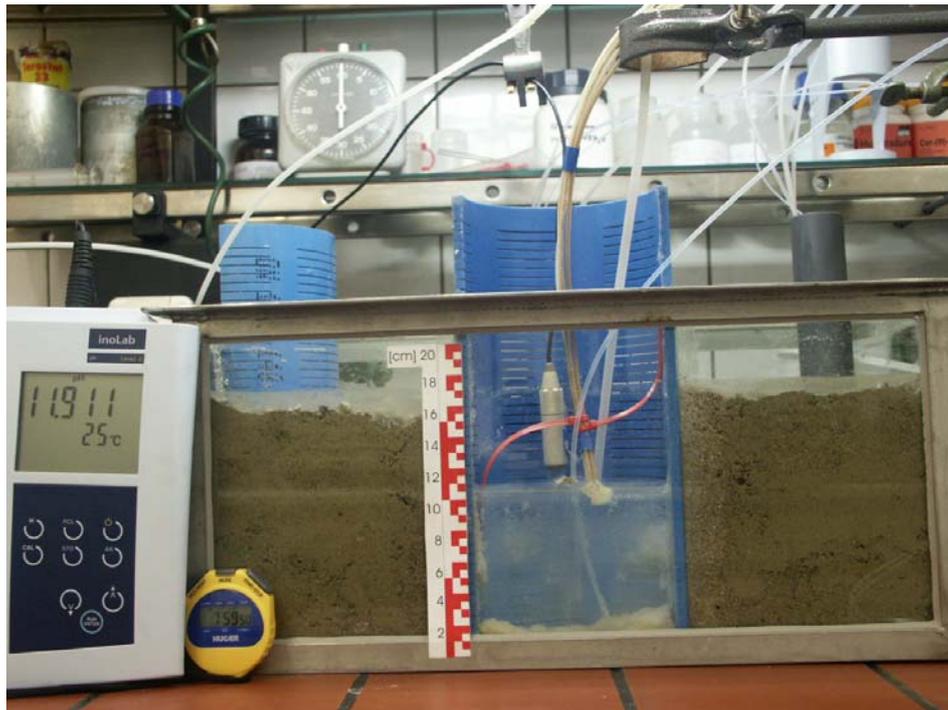


Abbildung A.9: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Ausbildung von Sinterflocken bei laufender CO<sub>2</sub>-Beeinflussung (975 h), unten Versinterungen an ca. 40% der Filterschlitzte (1022 h)

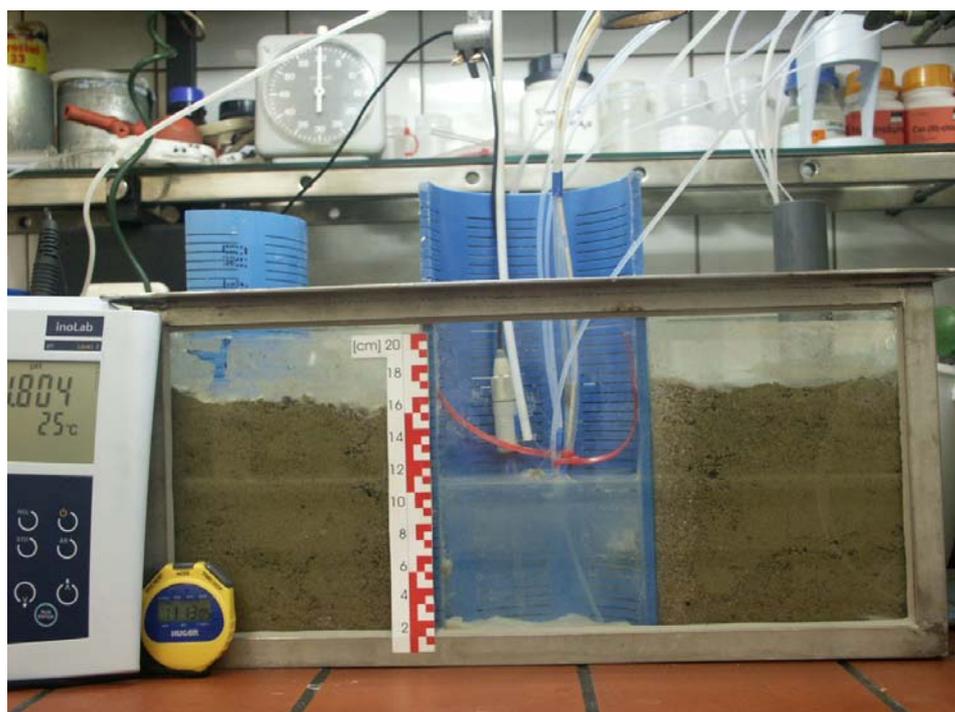
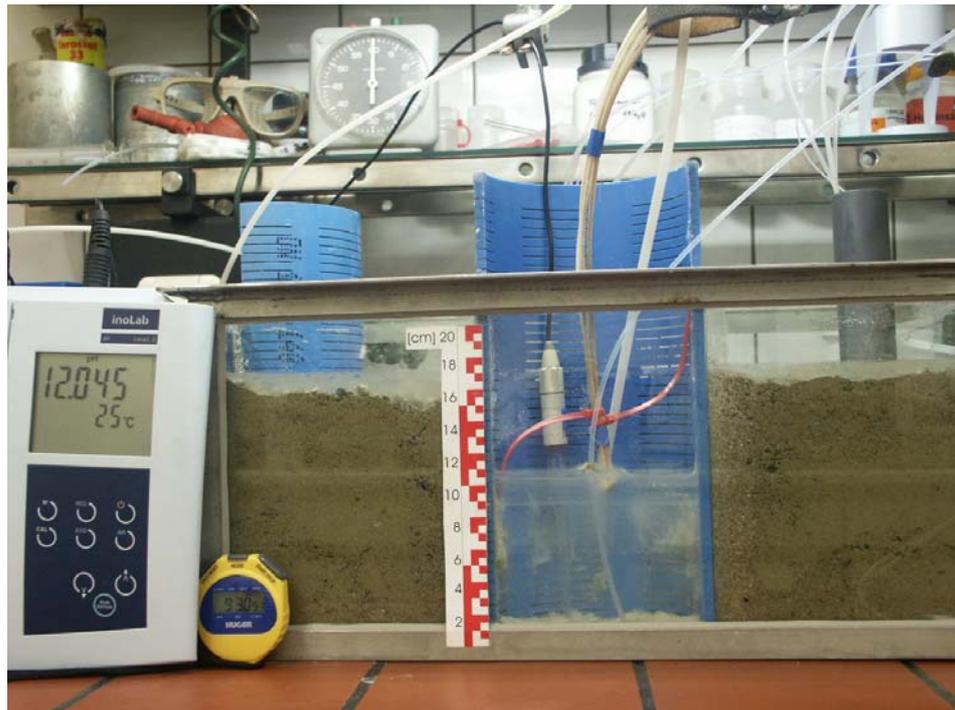


Abbildung A.10: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Zunahme der Versinterungen (1070 h), unten Auflösung einzelner Versinterungen durch CO<sub>2</sub> (1144 h)

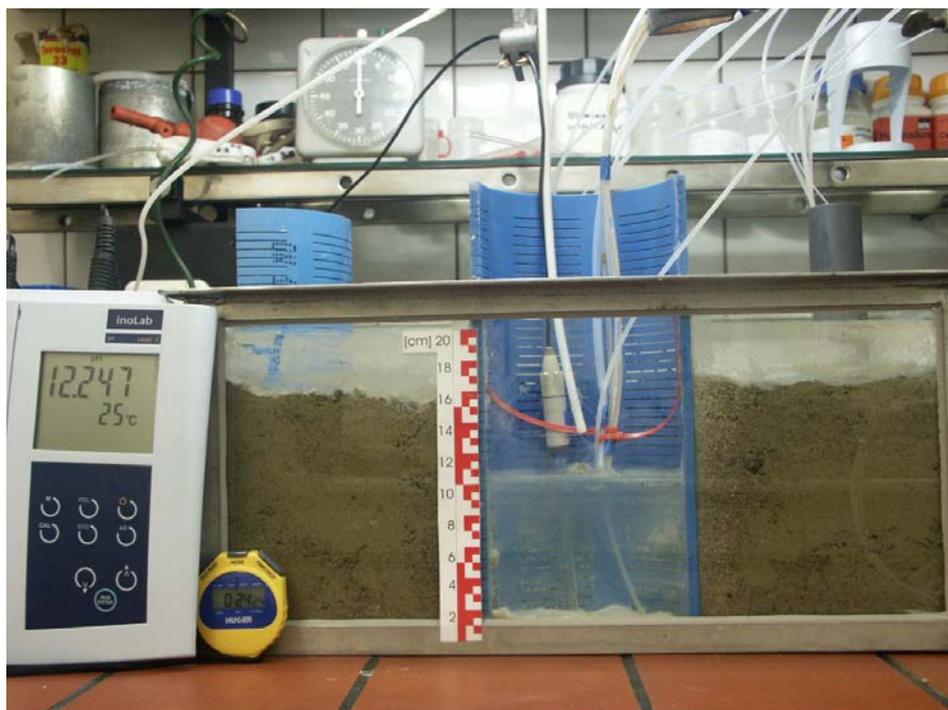
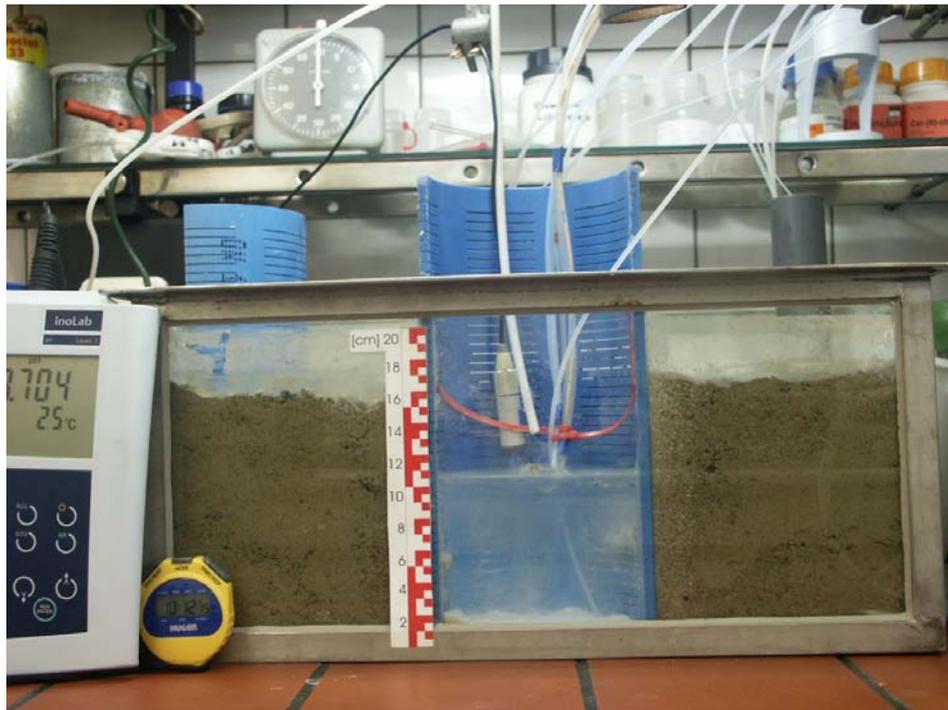


Abbildung A.11: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Absinken des pH-Werts auf pH 7-8 (1169 h), unten Stagnation des Versinterungszustandes (1231 h)



Abbildung A.12: Zeitliche Entwicklung der Versinterungen im Laborversuch: oben Leichte Verbesserung des Versinterungszustandes durch Lösung von Carbonaten (1413 h), unten Bestandsaufnahme bei Versuchsende (1468 h)

## B Durchbruchkurven der Wannerversuche

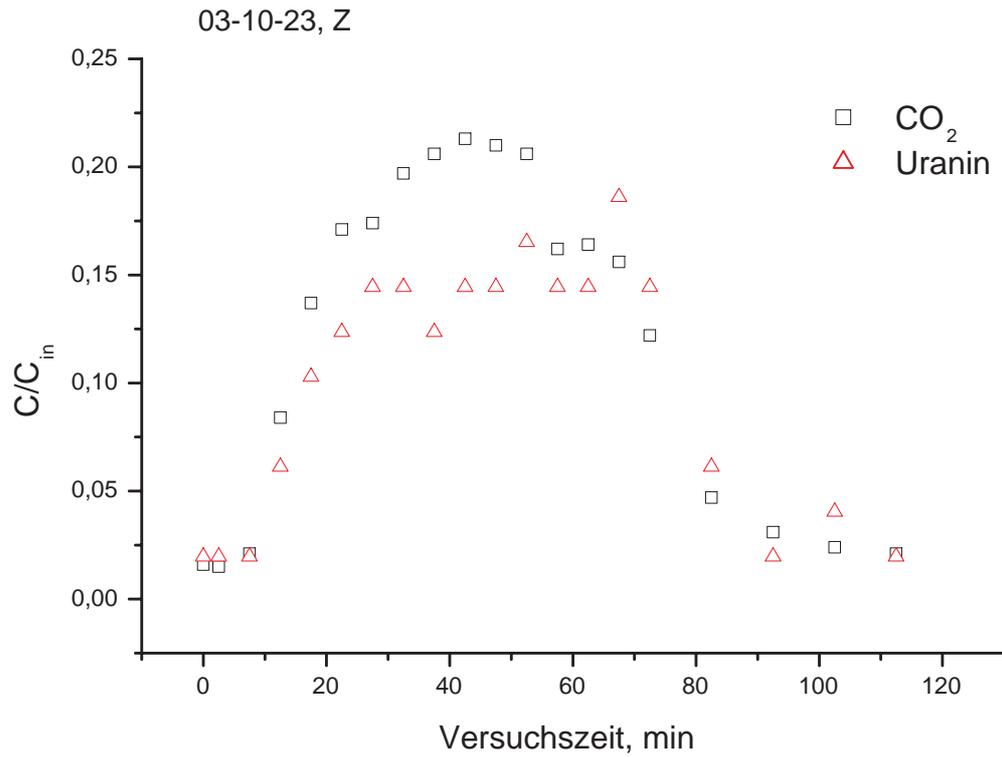


Abbildung B.1: Ausbreitungsverhalten von CO<sub>2</sub> im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für CO<sub>2</sub> und Uranin an der Meßstelle Z

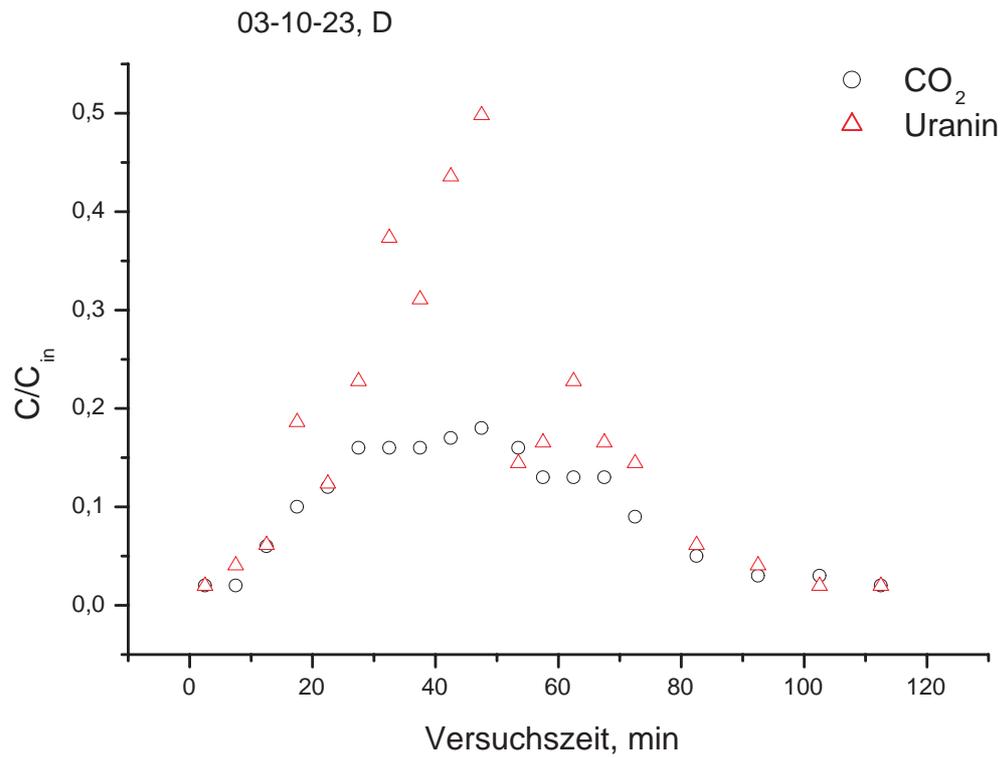


Abbildung B.2: Ausbreitungsverhalten von CO<sub>2</sub> im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für CO<sub>2</sub> und Uranin an der Meßstelle D

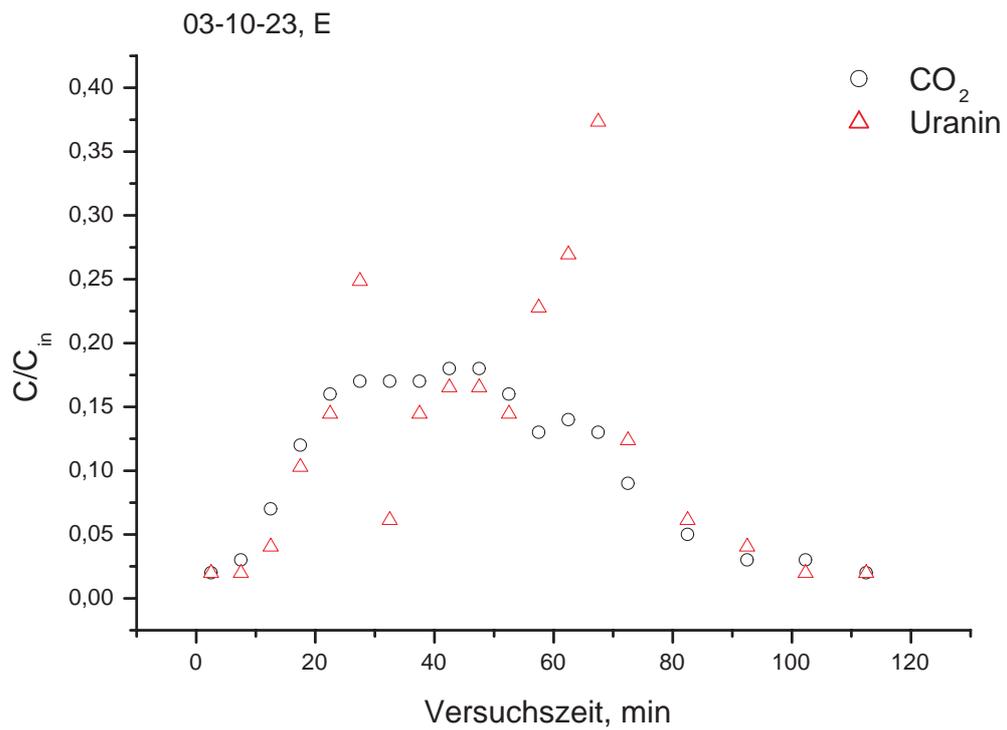


Abbildung B.3: Ausbreitungsverhalten von CO<sub>2</sub> im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für CO<sub>2</sub> und Uranin an der Meßstelle E

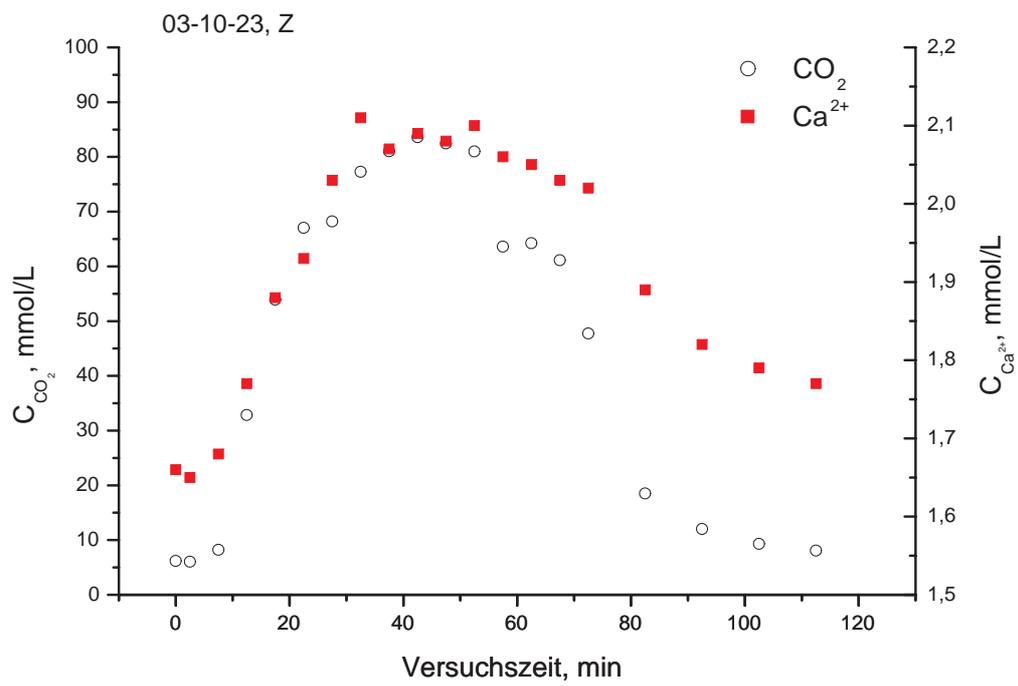


Abbildung B.4: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ca}^{2+}$  an der Meßstelle Z

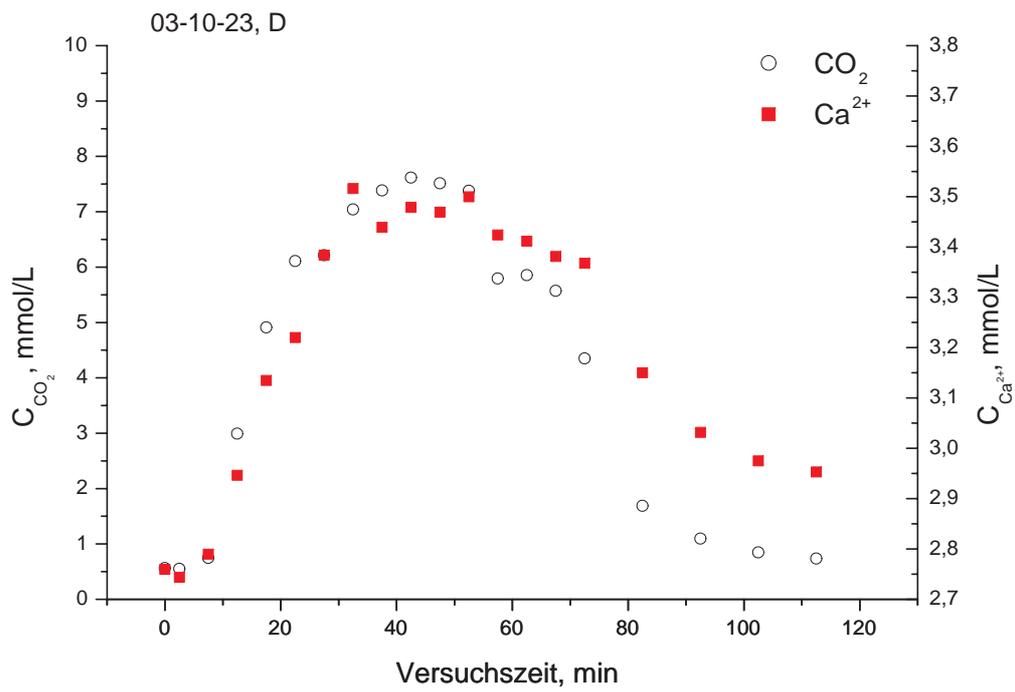


Abbildung B.5: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ca}^{2+}$  an der Meßstelle D

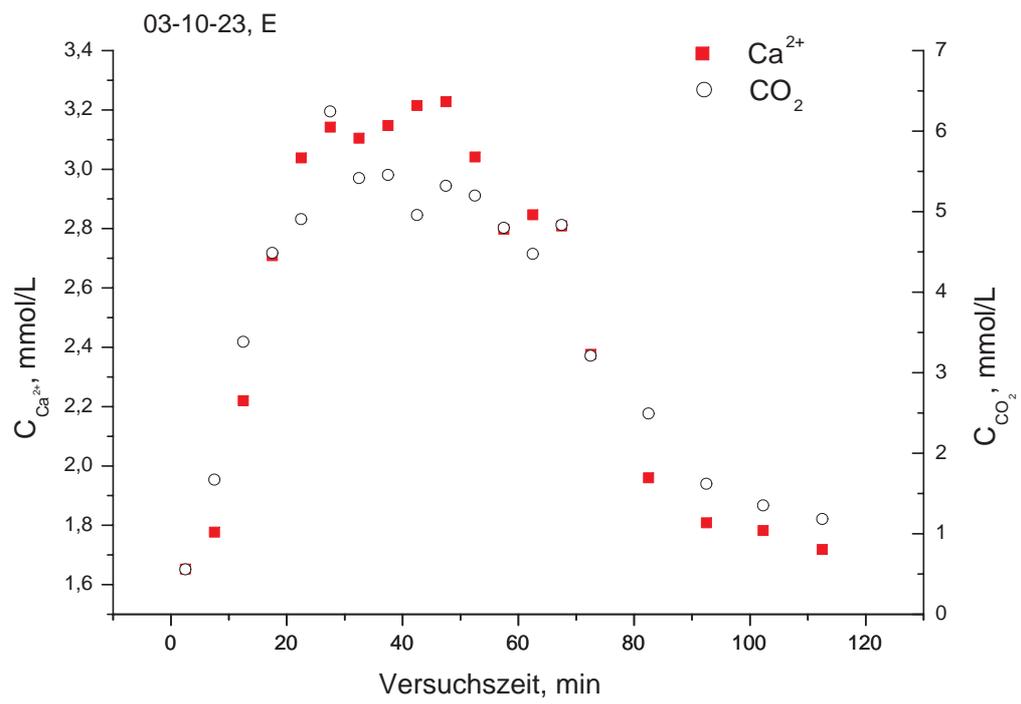


Abbildung B.6: Ausbreitungsverhalten von  $CO_2$  im unbeeinflussten Aquifer: Durchbruchkurven für  $CO_2$  und  $Ca^{2+}$  an der Meßstelle E

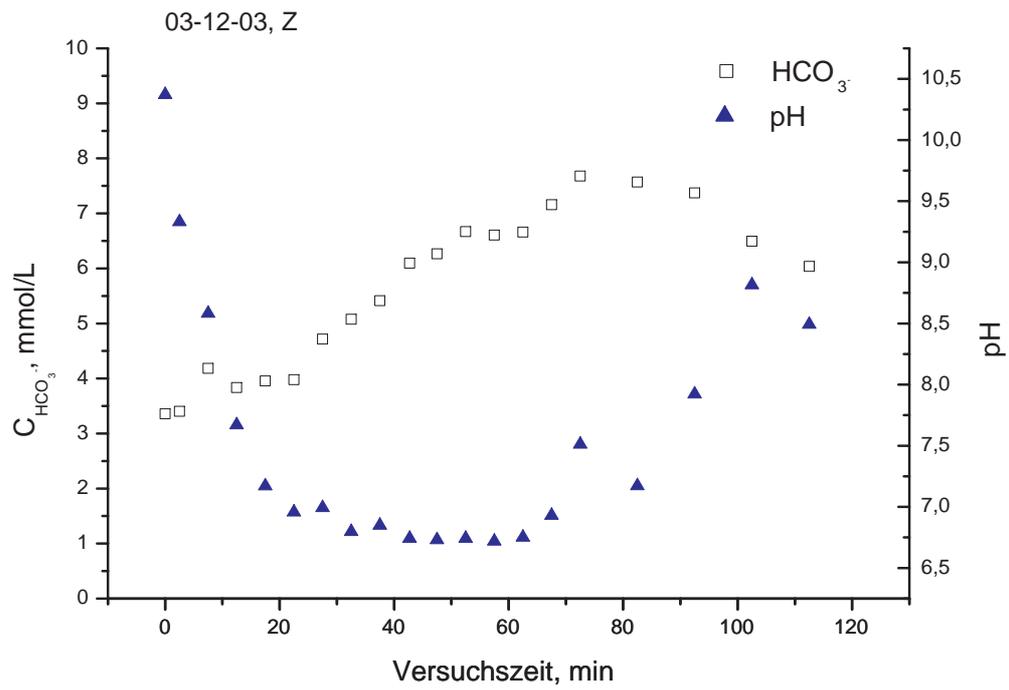


Abbildung B.7: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer: Verlauf des pH-Werts und Durchbruchkurve für  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle Z

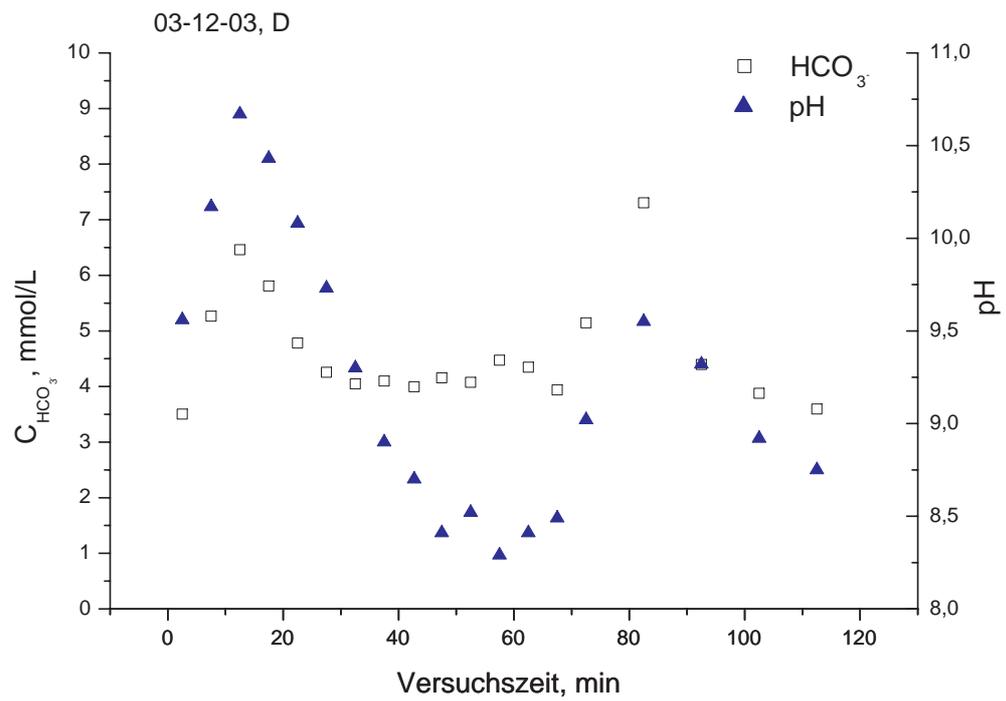


Abbildung B.8: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer: Verlauf des pH-Werts und Durchbruchkurve für  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle D

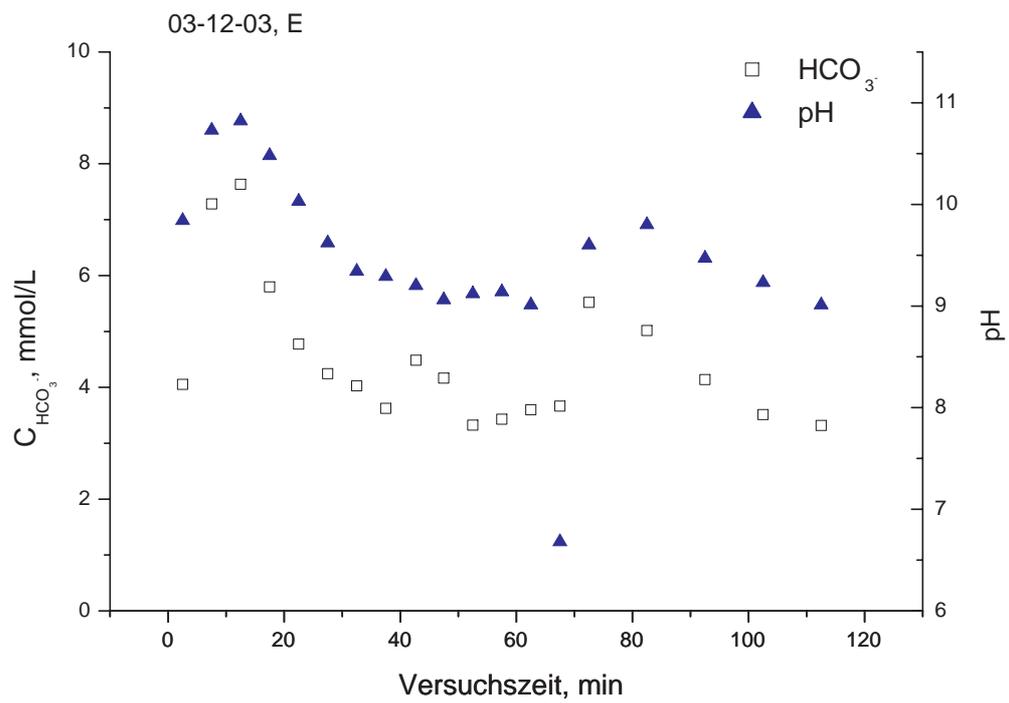


Abbildung B.9: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer: Verlauf des pH-Werts und Durchbruchkurve für  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle E

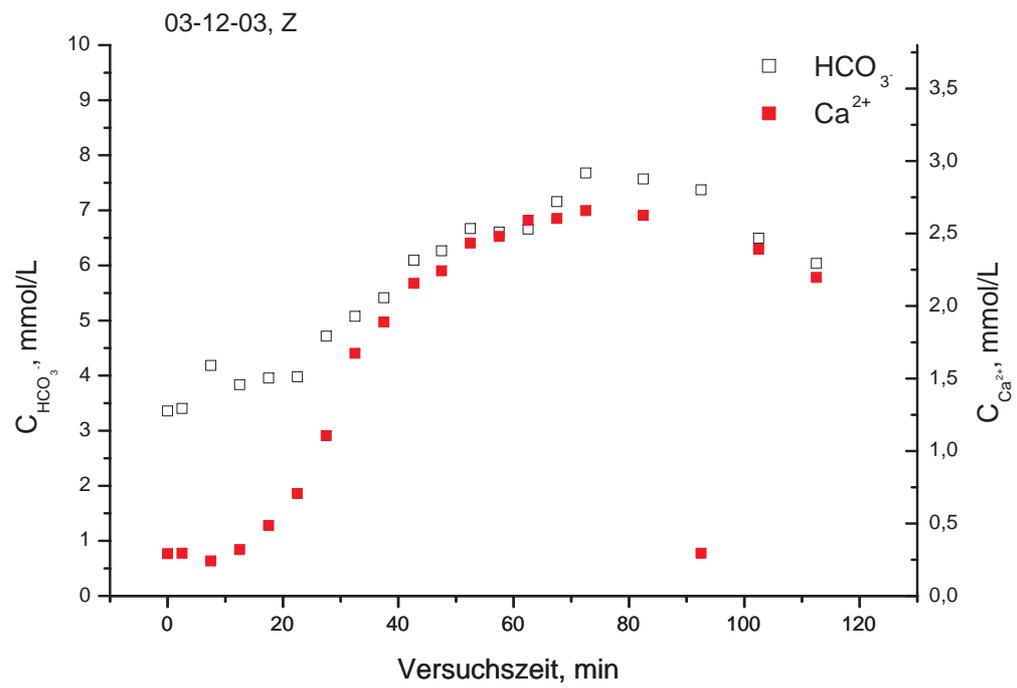


Abbildung B.10: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer:  
Durchbruchkurven für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle Z

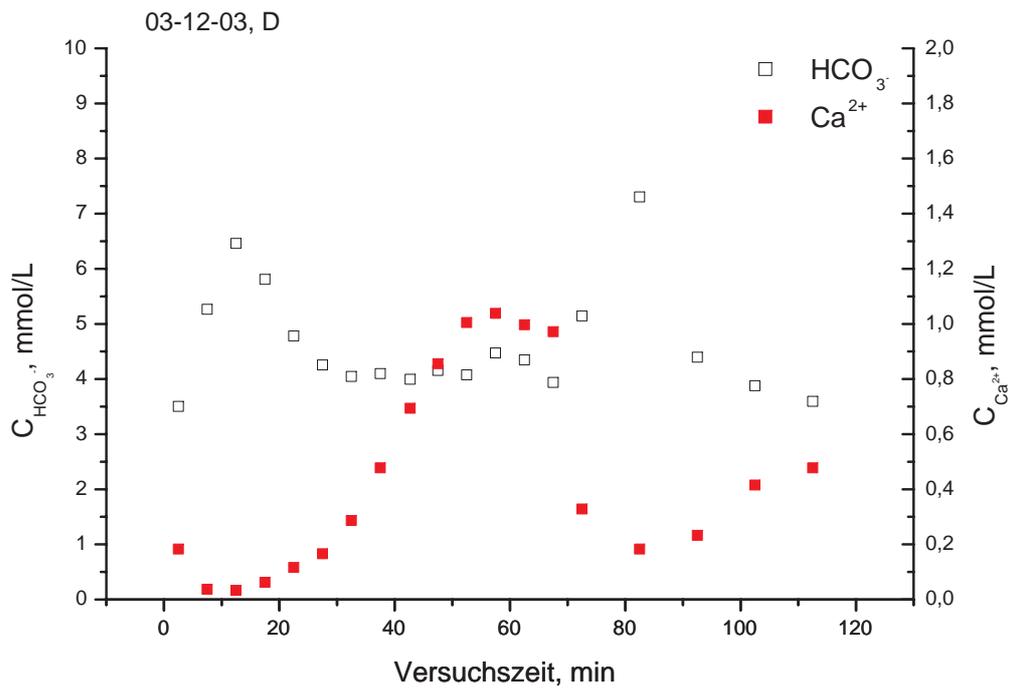


Abbildung B.11: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer:  
Durchbruchkurven für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle D

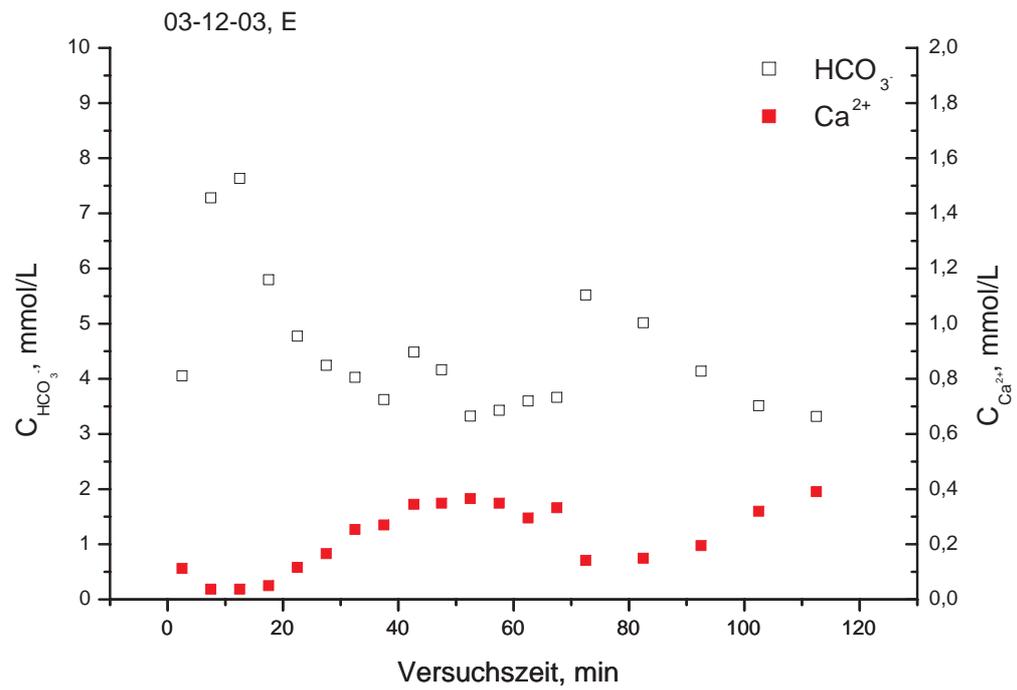


Abbildung B.12: Ausbreitungsverhalten von  $\text{CO}_2$  im NaOH-beeinflußten Aquifer:  
Durchbruchkurven für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  an der Meßstelle E