Vorkommen, Speziesverteilung und Transportverhalten von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes Süd



Nils Kunze



Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Geol. Nils Kunze

2004

Thema

Vorkommen, Speziesverteilung und Transportverhalten von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes Süd

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Prof. Dr. Kurt Roth

Promotionsdatum: 20.02.2004

Abstract

The aim of the study was to investigate the concentration patterns of cyanide species in groundwater of a former manufactured gas plant (MGP) site, which is called *Testfeld Süd*, in order to find out the reactive transport processes determining the fate of cyanides in the aquifer.

Cyanide contents in groundwater have been studied for a period of about $1\frac{1}{2}$ years. Non-toxic and highly toxic cyanide species were distinguished by quantifying the operational parameters *strong acid dissociable* cyanide (SAD) and *weak acid dissociable* cyanide (WAD) according to German standard method DIN 38405. SAD values reached concentration levels up to 4.5 mg/l, whereas WAD concentrations were not higher than $35 \mu g/l$. These results show that the dominating cyanide species in groundwater of the investigated aquifer are non-toxic hexacyanoferrates. Within the aquifer an extended cyanide plume (71 000 m²) has developed, which behaved non-progressive during the entire period of investigations. The extend of the plume depends on interacting physical and geochemical processes such as cyanide input by leachate, dilution due to mixing with uncontaminated groundwater as well as sorption and degradation processes during the transport of cyanides in the aquifer.

Cyanide species distributions were calculated using PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2001). The calculated results on the basis of thermodynamic equilibria differed significantly from the species distributions measured in the samples. In batch experiments conducted with sediment and groundwater from the test site degradation of WAD was demonstrated. It is a first order kinetic process with a rate constant of $k = 0.02 [h^{-1}]$ and is probably mediated by microorganisms. Due to this degradation of WAD the species distribution shifts to a higher content of the hexacyanoferrate fraction. The batch experiments also provided evidence that adsorption and hence retardation of the dominating cyanide species take place within the aquifer. The hexacyanoferrates form weak surfacecomplexes either at iron oxide/-hydroxide-, kaolinite- or chlorite-surfaces. These minerals could be detected in the fine fraction of the aguifer material. From the results of the study it can be deduced that the risk potential concerning cyanides in groundwater of the Testfeld Süd is low because the non-progressive cyanide plume is restricted to a distinct area within the former MGP site and because the toxic WAD-fraction of total cyanide is below risk level due to degradation processes.

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Konzentrationsverteilungen von Cyanidspezies auf einem ehemaligen Gaswerkstandort, dem *Testfeld Süd*, zu untersuchen und die reaktiven Transportprozesse zu identifizieren, die die Verteilung der Cyanide bestimmen.

Über einen Zeitraum von ca. 1¹/₂ Jahren wurden Grundwasserproben auf Cyanidgehalte untersucht. Zur Unterscheidung nicht toxischer und hoch toxischer Cyanidspezies wurden die operativen Parameter Gesamtcyanid (CN_{qes}) und leicht freisetzbares Cyanid (CN_{lfr}) in Anlehnung an DIN 38405 ermittelt. Die Messwerte lagen für CN_{aes} zwischen n.n. und 4,5 mg/l, für CN_{lfr} zwischen n.n. und 35 µg/l, d.h. nicht toxische Hexacyanoferratkomplexe stellen im untersuchten Grundwasserleiter die dominierende Cyanidspezies dar. Es wurde eine großflächige (71 000 m²), im Untersuchungszeitraum nicht progradierende Cyanidfahne im Grundwasserleiter festgestellt. Die Ausdehnung der Fahne wird durch rezent stattfindende physikalisch-geochemische Prozesse bestimmt. Dieses sind Cyanideinträge mit dem Sickerwasser, Verdünnung infolge von Mischung mit nicht kontaminiertem Grundwasser sowie Sorptions- und Abbauprozesse der Cyanide während des Transportes im Grundwasserleiter.

Modellierungen mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2001) zeigten, dass die beobachtete Speziesverteilung der Cyanide nicht thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten folgt. Vielmehr scheint sich die Speziesverteilung unter dem Einfluss eines vermutlich mikrobiellen Abbaus von CN_{lfr} einzustellen. In Laborversuchen mit Sediment und Grundwasser vom Testfeld Süd wurde der Abbau von *CN_{ifr}* nach einer Kinetik erster Ordnung mit einem Ratenkoeffizienten von k= 0,02 [h⁻¹] nachgewiesen. In der Folge dieser Abbauvorgänge wird die Speziesverteilung der Cyanide im Grundwasser in Richtung eines hohen Hexacyanoferratanteils verschoben. Die Laborversuche ergaben weiterhin, dass die dominierende Cyanidspezies im Grundwasserleiter adsorbiert und so retardiert wird. Die Hexacyanoferrate bilden schwache Oberflächenkomplexe an Oberflächen von Eisenoxid/-hydroxid, Kaolinit und/oder Chlorit. Diese Mineralphasen wurden im Feinanteil des Grundwasserleitermaterials nachgewiesen. Insgesamt ist das Gefährdungspotential durch Cyanide im Grundwasser des Testfeldes Süd als gering einzustufen, weil die stationäre Cyanidfahne auf ein Areal innerhalb des Standortes begrenzt ist und weil der toxische leichtfreisetzbare Cyanidanteil infolge des nachweislichen Abbaus vernachlässigbar gering ist.

Inhaltsverzeichnis

1 EIN	ILEITUNG	1
2 WI	SSENSSTAND/ CYANIDE	3
2.1	Spezies	3
2.1.1	Freies Cyanid	3
2.1.2	Einfache Cyanide	4
2.1.3	Cyanidkomplexe	5
2.1.4	Anorganische, cyanidverwandte Verbindungen	7
2.2	Toxizität	7
2.2.1	Humantoxizität	8
2.2.2	Fischtoxizität	10
2.2.3	Geringfügigkeitsschwellen für $\mbox{CN}_{\mbox{ges}}$ und $\mbox{CN}_{\mbox{lfr}}$	10
2.3	Natürliche Vorkommen	11
2.4	Industrielle Nutzung	12
2.4.1	Stadtgasproduktion	12
2.5	Gefährdungspotenzial ehemaliger Gaswerkstandorte	15
2.6	Potenzielle Prozesse in Grundwasserleitern	17
3 TE	STFELD SÜD	19
3.1	Nutzungsgeschichte	19
3.2	Hydrogeologie	19
4 ME		22
4.1	Geländeuntersuchungen	22
4.1.1	Probennahme im Gelände	24
4.1	.1.1 Bestimmung der Säurekapazität (K _{S 4,3})	
4.1	.1.2 Probenentnahme für Cyanidspezies- Bestimmungen	
4.1	.1.3 Probenentnahme für Anionen- und Kationenbestimmungen	
4.1.2	Bestimmung der Cyanidspezies	

4.1.	2.1 Gesamtcyanid (<i>CN_{ges}</i>)	
4.1.	.2.2 Leicht freisetzbares Cyanid (<i>CN</i> _{lfr})	
4.1.3	.3 Anionenbestimmung	
4.1.4	Kationenbestimmung	
4.1.5	Bestimmung des gelösten Kohlenstoffs	
4.1.	5.1 Gesamter anorganischer Kohlenstoff (TIC)	
4.1.	5.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	
4.2	Laborversuche	
4.2.1	Verwendetes GWL-Material	39
4.2.2	Verwendetes Grundwasser	40
4.2.3	Vorbereitung der Versuchsreihen	40
4.2.4	Bestimmung von CN_{ges} und CN_{lfr} im Überstand	42
4.2.5	Bestimmung von CN _{ges} am bzw. im Sediment	42
4.2.6	Bestimmung von CN_{ges} am bzw. im Sediment nach Extraktion	43
4.2.7	Petrographie des GWL-Materials	44
4.2.	7.1 Fraktionsgemisch ≤6,3 mm	44
4.2.	7.2 Fraktion <2μm	
5 ER	GEBNISSE	48
5 ER 5.1	GEBNISSE	48 48
5 ER 5.1 5.1.1	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung	 48 48 48
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung	 48 48 48 52
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu	48 48 52 55
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu	 48
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials	48 48 52 55 62
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers	48 48 52 55 62 62 62
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CNges-Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers Zeitliche Änderung des CNges und CNlfr im Überstand	48 48 48 52 55 62 62 62 62 62
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CNges-Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers Zeitliche Änderung des CNges und CN _{lfr} im Überstand CNges-Rückgewinnung/-Desorption durch direkte Mikrodestillation	48 48 48 52 55 62 62 62 62 62 62 62 62
5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 5.2.5	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CN _{ges} -Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers Zeitliche Änderung des CN _{ges} und CN _{lfr} im Überstand CN _{ges} -Rückgewinnung/-Desorption durch direkte Mikrodestillation CN _{ges} -Rückgewinnung/-Desorption durch verschiedene Eluate	48 48 48 52 55 62 62 62 62 62 62 62 62 62
 5 ER 5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 5.2.5 6 INT 	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CNges-Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers Zeitliche Änderung des CNges und CNlfr im Überstand CNges-Rückgewinnung/-Desorption durch direkte Mikrodestillation CNges-Rückgewinnung/-Desorption durch verschiedene Eluate ERPRETATION UND DISKUSSION	
 5 ER 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.2 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 5.2.5 6 INT 6.1 	GEBNISSE Geländeuntersuchungen Räumliche und zeitliche CNges-Verteilung Cyanid-Speziesverteilung Geochemisches Milieu Laborversuche Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers Zeitliche Änderung des CNges und CNlfr im Überstand CNges-Rückgewinnung/-Desorption durch direkte Mikrodestillation CNges-Rückgewinnung/-Desorption durch verschiedene Eluate ERPRETATION UND DISKUSSION Cyanideintrag in den Neckarkies-GWL	

6.3	Plausibilitätsprüfung der Grundwasseranalysen	
6.4	Cyanidtransport im Neckarkies-GWL	86
6.5	Verhalten von Cyaniden in Batch-Experimenten	92
7	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	99
8	LITERATUR	102

Abbildungsverzeichnis

Titelbild: Gasmachen von Hand im alten Ofenhaus (KETT 1995)	
Abb. 1: Beziehung zwischen HCN und CN ⁻ in Abhängigkeit vom pH-Wert	.4
Abb. 2: Funktionsschema Gaserzeugung und –reinigung (modifiziert nach LFU 1995)	13
Abb. 3: Beispiel für die Zusammensetzung von verbrauchter Gasreinigermasse (modifiziert nach LFU	
1995)	15
Abb. 4: Geochemisch-physikalische Prozesse, denen Cyanide im GWL potenziell unterliegen	18
Abb. 5: GWGL-Plan, Transportrichtung und NAPL-Kontamination des Neckarkies-GWL	20
Abb. 6: Lage der GWM aller vier Probennahme-Kampagnen	23
Abb. 7: Geologischer Querschnitt des im Herbst 2000 beprobten Profils	24
Abb. 8: Schematische Darstellung des Probennahmeaufbaus	25
Abb. 9: Destillationsschemata zur Bestimmung von CNges (li) und CNlfr (re) in Anl. an DIN 38405	28
Abb. 10: Querschnitt eines MicroDistillers [®]	30
Abb. 11: Reaktionsschritte zur colorimetrischen Bestimmung von CN-aq (nach DIN 38405)	32
Abb. 12: Schematische Versuchsaufstellung für ein Messintervall	41
Abb. 13: Elutionsschema am Beispiel einer der insgemsamt sechs Versuchreihen	44
Abb. 14: CNges-Verteilung im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd (Winter 1999)	49
Abb. 15: CN _{ges} -Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Herbst 2000)	49
Abb. 16: CN _{ges} -Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Frühjahr 2001)	50
Abb. 17: Cyanid-Tiefen-verteilung in GWM B57 bei Erstbeprobung sowie 6 Tage danach (Frühjahr	
2001)	51
Abb. 18: CN _{ges} -Messwerte im Verlauf der vier Probennahme-Kampagnen	52
Abb. 19: Absolute (li) und relative (re) Cyanid-Speziesverteilung sämtlicher Geländeproben	52
Abb. 20: CN _{lfr} -Verteilung im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd (Winter 1999)	53
Abb. 21: CN _{lfr} -Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Sommer 2000)	54
Abb. 22: CN _{lfr} -Messwerte im Verlauf der vier Probennahme-Kampagnen.	55
Abb. 23: Redoxzonierung im Grundwasser des Testfeldes Süd (Winter 1999)	56
Abb. 24: Relation von pH- zu pe-Werten (Messwerte aller Kampagnen).	56
Abb. 25: Verteilung redoxindikativer Spezies in Relation zu "pe-Redoxzonen" (Winter 1999).	58
Abb. 26: Typische Tiefenverteilung von SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺ und Mn ²⁺ (am Beispiel: Herbst 2000)	59
Abb. 27: Veränderte Verteilungsmuster der redoxindikativen Spezies im Frühjahr 2001	60
Abb. 28: Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit im Neckarkies-GWL (Winter 1999)	61
Abb. 29: XRD-Spektren des verwendeten GWL-Materials (Fraktionsgemisch <6,3mm)	63
Abb. 30: XRD-Spektren der Sedimentfraktion <2µm ohne (Mitte) und mit EDTA-Vorbehandlung	63
Abb. 31: Quantitative Mineralphasen-Zusammensetzung des verwendeten GWL-Materials insgesamt (A	.)
und semiquantitative Verteilung in der zugehörigen Fraktion <2µm (B)	65
Abb. 32: Gesamt-Zusammensetzung des verwendeten Grundwassers aus GWM B14 und B61	66
Abb. 33: CN _{ges} (li)- und CN _{lfr} (re)-Gehalte in den Überstandslösungen der 6 verschiedenen Batch-	
Experimentsansätze in Abhängigkeit von der Zeit.	68
Abb. 34: Speziesverteilung im Überstand der 6 Reihen zu Beginn und am Ende des Versuchs	68
Abb. 35: CNges-Rückgewinnungsraten duch Extraktion mit verschiedenen Eluaten	70

Abb. 36: Potenzielle Cyanid-Eintragsflächen nach historischer Erkundung (BUSCHHAUS & WEIS	SKE
1994) im Vergleich mit der <i>CN_{ges}-</i> Verteilung im Neckarkies-GWL (Winter 1999)	72
Abb. 37: Prädominanz von gelösten Cyanidspezies in Abhängigkeit von pH, pe und CN _{ges} -Konzentr	ation
$(10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} \text{ M})$, im Gleichgewicht mit Fe(OH) ₃ ; berechnet mit Ca _t = 5 mM, K _t = 1mM,	
Ionenstärke = 0,01M (verändert nach MEEUSSEN et al. 1992)	76
Abb. 38: Mit PHREEQC 2.4.2 berechnete CN _{tfr} -Gehalte im Vergleich mit Messwerten	78
Abb. 39: CNges-/ CNgr-Bestimmung in Testfeld Süd Grundwasserproben nach unterschiedlicher	
Präparation der Proben ∥ O: in Anlehnung an DIN 38405 stabilisiert ∥ ●: nicht stabilisiert	80
Abb. 40: Differenz der CN _{ges} -Messwerte von nicht stabilisierten und stabilisierten Grundwasserpro	ben im
Vergleich mit deren Sulfatgehalten	82
Abb. 41: Ionenbilanz aller Grundwasserproben der Geländekampagnen	83
Abb. 42: Hydrogencarbonatgehalt der Grundwasserproben bei Bestimmung aus K _{S 4,3} (Winter 1999	9) und
bei Bestimmung aus TIC (ab Sommer 2000)	84
Abb. 43: SO ₄ ²⁻ -Messwerte gegenüber zum Ausgleich der Ionenbilanz berechneten SO ₄ ²⁻ -Werten (an	n
Beispiel der Analysen vom Herbst 2000)	85
Abb. 44: CN _{ges} -Gradienten zwischen ausgewählten GWM mit hoher CN _{ges} -Belastung und GWM en	tlang
des jeweils vermuteten Abstroms (Werte / Winter 1999)	
Abb. 45: Isochronen der Durchbruchsdauer eines idealen Tracers bei Annahme der in Tab. 13	
aufgeführten hydraulischen Parameter im Vergleich mit der <i>CN_{ges}-</i> Verteilung (Winter 1999).	90
Abb. 46: Sättigungsindizes von Berliner Blau und Turnbulls Blau in den Grundwasserproben aller	
Geländekampagnen; berechnet mit PHREEQC 2.4.2.	92
Abb. 47: <i>CN_{ges}</i> (li)- und <i>CN_{lfr}</i> (re)-Gehalte in den Überstandslösungen der 6 verschiedenen Batch-	
Experimentsansätze in Abhängigkeit von der Zeit.	93
Abb. 48: Bestimmung der Ordnung (n) und der spezifischen Rate (k) des Abbaus von CN _{lfr} in den	
Versuchsreihen mit KCN-Zusatz.	97

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Klassifikation von Cyaniden und Cyanidverbindungen auf der Basis ihrer Stabilität (modifiziert
nach SCOTT & INGLES 1987)3
Tab. 2: Stabilitätskonstanten von Metallcyanidkomplexen (Quelle: SMITH & MUDDER 1991)6
Tab. 3: Löslichkeiten von Ferrocyanid- und Ferricyanidsalzen (Quelle: HUIATT et al. 1982)6
Tab. 4: Wichtige cyanogene Nahrungspflanzen (MARQUARDT & SCHÄFER 1997)11
Tab. 5: Destillationsapparaturen im Vergleich
Tab. 6: Mischungsverhältnisse KCN (1 mgCN ⁻ /l) zu 0,1M NaOH zur Aufstellung von Eichkurven33
Tab. 7: Standardkonzentrationen f Gamma Standardkonzentrationen f 36
Tab. 8: Stichtagsmessungen des Grundwasserspiegels [m NN] (Frühjahr 2001)51
Tab. 9: Verwendung ausgewählter redoxindikativer Spezies (verändert nach CHRISTENSEN et al. 2000).
Tab. 10: CN _{ges} - und CN _{lfr} -Ausgangsgehalte in den Überstandslösungen der 6 Versuchsreihen
Tab. 11: CN _{ges} -Rückgewinnungsraten durch direkte Destillation des Sediments69
Tab. 12: Vergleich mittlerer saisonaler <i>CN_{ges}</i> -Gehalte (A= Winter/Sommer B= Herbst/Frühjahr)73
Tab. 13: Zur Modellierung verwendete hydraulische Parameter; k _f , i, n _e und α aus HERFORT (2000) &
HERFORT & PTAK (2002); v _a berechnet nach Gl. 6-389
Tab. 14: Wesentliche Unterschiede zwischen CN _{ges} und CN _{lfr} in den Batch-Experimenten

Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptions-Spektrometrie	
BTEX	leicht flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole)	
CN _{ges}	Gesamtcyanid	
CN _{lfr}	leicht freisetzbares Cyanid, leicht freisetzbare Cyanide	
C _{org}	organischer Kohlenstoff	
DOC	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)	
GOK	Geländeoberkante	
GWGL	Grundwassergleiche(n)	
GWM	Grundwassermessstelle(n)	
HKL	Hohlkathodenlampe	
IR	Infrarotspektroskopie	
KG	Körpergewicht	
LD	letale Dosis	
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration	
N, S, O, W	Norden, Süden, Osten, Westen	
N', S', O', W'	nördlich, südlich, östlich, westlich	
NAPL	non-aqueous-phase liquids (nicht-wässrige flüssige Phasen)	
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Phenantren, Anthracen, Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Benzo(ghi)perylen)	
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse	
тс	total carbon (gesamter Kohlenstoff)	
TIC	total inorganic carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)	
XRD	Röntgendiffraktometrie	

1 Einleitung

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sind als ein Teilvorhaben des Schwerpunktprogramms 546 der Deutschen Forschungsgemeinschaft erfolgt. Im Rahmen des Schwerpunktprogramms wurden spezifische Standorte von verschiedenen interdisziplinären Arbeitsgruppen im Hinblick auf "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" untersucht. Einer der Standorte ist das sogenannte Testfeld Süd in SW-Deutschland, auf dem von 1874 bis 1972 ein Gaswerk betrieben wurde. Das Grundwasser des Standortes weist infolge des Gaswerkbetriebes erhebliche Verunreinigungen auf, die hauptsächlich organischer Art sind und im Abstrom eine ausgedehnte Schadstofffahne hervorrufen. Die hier vorliegende Arbeit befasst sich mit der ebenfalls gaswerktypischen Kontamination des Standortes durch Cyanide, die Schadstoffe im Sinne der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999) sowie der Trinkwasserverordnung (TRINKWV 1990) sind.

Unter dem Sammelbegriff Cyanide wird eine Vielzahl von chemischen Verbindungen zusammengefasst, die das Cyanidion (CN⁻) enthalten. Darunter befinden sich z.B. Zyankali (KCN) oder Berliner Blau ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$). Während das erste leicht löslich ist und sich durch eine hohe, schnell wirksame Toxizität auszeichnet, ist das zuletzt Genannte schwer löslich und wird als ungiftig eingestuft. Der Sammelbegriff Cyanide vereint also Verbindungen mit höchst unterschiedlichen Eigenschaften. Die Toxizität von Cyanidverbindungen ist i.d.R. auf die Wirkung von CN-ag bzw. dessen konjugierter Säure HCN_{ag} (Blausäure) zurückzuführen. Deshalb bergen grundsätzlich alle Cyanide, die unter bestimmten Umständen CN⁻ag freisetzen können, ein Gefährdungspotenzial. Auf ehemaligen Gaswerkstandorten geht dieses Gefährdungspotenzial hauptsächlich von Berliner Blau Partikeln aus, die in sogenannter Gasreinigermasse enthalten sind, einem Nebenprodukt der Stadtgasproduktion. Reste der Gasreinigermasse, die noch während das Gaswerkbetriebes, im Zuge der Stillegung oder beim Abriss der Anlagen in den Untergrund eingebracht wurden, verursachen i.d.R. trotz der geringen Löslichkeit des enthaltenen Berliner Blaus die Kontamination des Sicker- und Grundwassers mit Cyaniden, hauptsächlich in der Form von gelösten Hexacyanoferratkomplexen (z. B. KJELDSEN 1999; MANSFELDT et al. 1998; MEEUSSEN et al. 1995). Wechselwirkungen im und mit dem Grundwasserleiter können gegebenenfalls zur Freisetzung von CN_{ag} führen.

1

1 Einleitung

Ziel der Arbeit war es, zunächst das momentane Vorkommen sowie die Speziesverteilung der Cyanide auf dem Testfeld Süd zu erfassen. Anschließend sollten die standortspezifischen Prozesse erkundet werden, die zu Änderungen im Vorkommen und in der Speziesverteilung über die Zeit beitragen. Viele in der Literatur beschriebene Untersuchungen zu diesem Themenkreis konzentrieren sich Untersuchung ausgewählter Prozesse wie auf die Fällung/Rücklösung, Adsorption/Desorption, Komplexzerfall/ Komplexierung sowie biologischen oder chemischen Abbau unter kontrollierten Laborbedingungen. Der Schwerpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen wurde dagegen auf Geländestudien gelegt, die im Ergebnis durch das komplexe Zusammenwirken verschiedener Prozesse unter natürlichen Bedingungen bestimmt werden. Über einen Zeitraum von ca. 1¹/₂ Jahren wurden insgesamt vier Probennahmekampagnen durchgeführt, bei denen in Grundwasserproben ausgewählte Parameter zur Beschreibung des geochemischen Milieus (pH, Eh, Temperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, Säurekapazität, Hauptkationen, Hauptanionen) sowie die operativen Parameter Gesamtcyanid und leicht freisetzbares Cyanid ermittelt wurden. Der resultierende wurde bezüglich der Speziesverteilung von Cvaniden Datensatz durch Modellrechnungen mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2001) interpretiert, bezüglich des Transportverhaltens von Cyaniden durch Berechnungen mit einem eindimensionalen Transportmodell (ISENBECK-SCHRÖTER 1995). Die Interpretation im Hinblick auf standortspezifische Prozesse erfolgte im Vergleich mit Literaturangaben und wurde in ergänzenden Laboruntersuchungen (Batch-Experimenten) verifiziert.

2

2.1 Spezies

Unter dem Sammelbegriff *Cyanide* wird eine breite Palette von chemischen Verbindungen zusammengefasst, die sich von der Blausäure [$H-C\equiv N$] ableiten.

Es existiert eine tautomere Variante dieses Moleküls, die Isoblausäure [$H - \overset{\oplus}{N} \equiv \overset{\oplus}{C}$]. Weil das Gleichgewicht zwischen beiden Formen fast ganz auf der Seite der Blausäure liegt, überwiegen in der Natur die sich von der Blausäure ableitenden Cyanide gegenüber den sich von der Isoblausäure ableitenden Isocyaniden.

Organische Cyanide heißen Nitrile. Sie lassen sich durch die allgemeine Formel $[R-C\equiv N]$ darstellen. Mit Ausnahme der einfachsten Vertreter sind Nitrile in Wasser wenig oder gar nicht, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich und stark assoziiert (FALBE & REGITZ 1992). Bei der Untersuchung der geochemischen Prozesse im Grundwasser des Testfeldes Süd sind sie nicht in Betracht gezogen worden. Die z.T. sehr gut wasserlöslichen anorganischen Cyanide werden im folgenden ausführlicher dargelegt. Zu ihnen zählen neben der Blausäure und dem gelösten Cyanidion (CN⁻_(aq)) eine Reihe von einfachen und komplexen Cyanidverbindungen mit Metallen. Sie werden entsprechend ihrer Bindungsmechanismen und der damit verbundenen Stabilität in die drei Gruppen Freies Cyanid, Einfache Cyanide und Cyanidkomplexe eingeteilt (Tab. 1).

Gruppe	Verbindungen (Beispiele)	
1. Freies Cyanid	CN ⁻ , HCN	
2. Einfache Cyanide		
a) leicht lösliche	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂	
b) schwer lösliche	Zn(CN) ₂ , Cd(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN	
3. Cyanidkomplexe		
a) schwache	$Zn(CN)_4^{-2}$, Cd(CN) ₃ ⁻¹ , Cd(CN) ₄ ⁻²	
b) mäßig stabile	Cu(CN)2 ⁻¹ , Cu(CN)3 ⁻² , Ni(CN)4 ⁻² , Ag(CN)2 ⁻¹	
c) stabile	Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , Fe(CN) ₆ ⁻³ , Co(CN) ₆ ⁻⁴ , Au(CN) ₂ ⁻¹	

 Tab. 1: Klassifikation von Cyaniden und Cyanidverbindungen auf der Basis ihrer Stabilität (modifiziert nach SCOTT & INGLES 1987).

2.1.1 Freies Cyanid

Unter dem Begriff freies Cyanid werden die gelöste Blausäure $(HCN^{0}_{(aq)})$ und das gelöste Cyanidion $(CN^{-}_{(aq)})$ zusammengefasst. HCN ist eine schwache, in Wasser gut lösliche Säure, die über eine vom pH-Wert abhängige Hydrolysereaktion mit $CN^{-}_{(aq)}$

im Gleichgewicht steht (Gl. 2-1). Der pK_S-Wert dieser Reaktion beträgt 9,31 (bei 20°C). Unterhalb des pK_S-Wertes überwiegt der Anteil von $HCN^{0}_{(aq)}$, der ab pH 7,69 100% beträgt. Oberhalb des pK_S-Wertes überwiegt der Anteil von $CN^{-}_{(aq)}$, der ab pH 11,69 100% beträgt (Abb. 1).

GI. 2-1 $CN_{(aq)}^{-} + H_2O \rightleftharpoons HCN_{(aq)}^{0} + OH^{-}$



Abb. 1: Beziehung zwischen HCN und CN⁻ in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Aufgrund des niedrigen Siedepunktes (25,7°C) bzw. des hohen Dampfdruckes (350 hPa bei 0°C; 830 hPa bei 20°C) stellt $HCN^{0}_{(aq)}$ außerdem ein Gleichgewicht zu Blausäure in der Gasphase ($HCN^{0}_{(g)}$) ein. Die Rate, mit der HCN aus cyanidhaltigen Lösungen entgast, hängt neben dem Dampfdruck von $HCN^{0}_{(aq)}$ und dem pH-Wert der Lösung von weiteren Parametern, wie Luftdruck, Temperatur, Größe der Kontaktfläche zwischen Lösung und Gasraum, Tiefe, Konzentration und dem Maß der Durchlüftung bzw. Umwälzung der Lösung ab (Dodge & ZABBON 1952). Nur 50 von 100 Versuchspersonen registrieren den charakteristischen Bittermandelöl-Geruch von $HCN^{0}_{(g)}$. Die Geruchsschwelle variiert dabei stark von 0,2 bis 5 ppm. Die Anderen sind infolge genetischer Veranlagung praktisch nicht fähig, diesen Geruch wahrzunehmen (MARQUARDT & SCHÄFER 1997).

2.1.2 Einfache Cyanide

Als einfache Cyanide werden elektrisch neutrale Salze der Blausäure bezeichnet. Aufgrund von Parallelen im Bindungsmechanismus weisen sie ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie Halogenide auf und werden deshalb auch Pseudohalogenide genannt. Analog zu entsprechenden Halogeniden treten in Abhängigkeit vom beteiligten Kation Bindungen mit ionischem bis kovalentem Charakter auf. Einfache Alkali- und Erdalkalimetallcyanide sind ionisch aufgebaut und dissoziieren in Wasser spontan und vollständig zu freien Metallionen und CN⁻_(aq).

GI. 2-2 NaCN \rightarrow Na⁺ + CN⁻

GI. 2-3 $Ca(CN)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2CN^{-}$

Weil CN⁻_(aq) weiterhin der oben beschriebenen Hydrolysereaktion unterliegt, setzen neutrale bis saure Alkali- und Erdalkalimetallcyanid-Lösungen den typischen Bittermandelöl-Geruch von Blausäure frei (SMITH & MUDDER 1991). Einfache Übergangsmetallcyanide weisen mit zunehmender Oxidationszahl und abnehmender Atomgröße der Metalle einen zunehmend kovalenten Bindungscharakter bzw. eine geringere Löslichkeit auf. Mit Ausnahme von Quecksilbercyanid sind einfache Schwermetallcyanide i.d.R. schwer löslich und können im Wasser sedimentiert oder kolloidal transportiert werden (KRUTZ 1979).

2.1.3 Cyanidkomplexe

Tendenz. Das Cyanidion hat eine starke als einzähniger Ligand Durchdringungskomplexe mit Übergangsmetallen zu bilden. Insgesamt 28 Elemente sind in der Lage, als Zentralatom in Cyanidkomplexen aufzutreten. Die resultierende Zahl verschiedener Metallcyanidkomplexe beläuft sich auf 72 (FORD-SMITH 1964). Wie bei einfachen Cyaniden hängt auch ihre Stabilität vom beteiligten Metallion ab. Neben Faktoren wie der Größe des Metallions und seiner Oxidationszahl ist die 18-er Elektronenregel Erfüllung der (Edelgaskonfiguration) maßgeblich: Metallcyanidkomplexe sind i.d.R. in der Oxidationsstufe am stabilsten, die eine Edelgaskonfiguration erreicht (FALBE & REGITZ 1992). Die Wertigkeit der Metalle hängt dabei vom Redoxmilieu ab.

Zink und Cadmium bilden schwache Cyanidkomplexe, die relativ leicht zu CN⁻_(aq) und freien Metallionen dissoziieren. Kupfer, Nickel und Silber formen mäßig stabile Cyanidkomplexe. Am stabilsten sind Cyanidkomplexe mit Gold, Kobalt oder Eisen (Tab. 2). Sie werden in der Literatur gelegentlich sogar als inert bezeichnet. Die chemische Dissoziationsrate, mit der die Komplexe freies Cyanid bilden, wird durch verschiedene Faktoren wie Lichtintensität, Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke und die Komplexkonzentration der Lösung beeinflusst (SMITH & MUDDER 1991).

5

Cyanidkomplex	Stabilitätskonstante	Cyanidkomplex	Stabilitätskonstante
[Cd(CN) ₄] ⁻²	10 ¹⁹	[Cr(CN) ₆]⁻ ³	10 ³³
[Ag(CN) ₂] ⁻¹	10 ²⁰	[Au(CN) ₂] ⁻¹	10 ³⁷
$[Cr(CN)_6]^{-4}$	10 ²¹	[Hg(CN) ₄] ⁻²	10 ³⁹
[Zn(CN) ₄] ⁻²	10 ²¹	[Pt(CN) ₄] ⁻²	10 ⁴⁰
[Ag(CN) ₃] ⁻²	10 ²²	[Pd(CN) ₄] ⁻²	10 ⁴²
[Cu(CN)₂] ⁻¹	10 ²⁴	[Fe(CN) ₆] ⁻⁴	10 ⁴⁷
[Cu(CN) ₃] ⁻²	10 ²⁹	$[Co(CN)_{6}]^{-4}$	10 ⁵⁰
[Ni(CN) ₄] ⁻²	10 ³⁰	[Fe(CN) ₆] ⁻³	10 ⁵²
[Cu(CN) ₄] ⁻²	10 ³¹	[Au(CN)₄] ⁻¹	10 ⁸⁵ (abgeschätzt)

Tab. 2: Stabilitätskonstanten von Metallcyanidkomplexen (Quelle: SMITH & MUDDER 1991).

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die sehr stabilen Hexacyanoferrate, bei denen sechs Cyanogruppen ein zwei- oder dreiwertiges Eisenatom umgeben: *Hexacyanoferrat (II) (Ferrocyanid* | ($[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$) und *Hexacyanoferrat (III) (Ferricyanid* | ($[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$). Verbindungen, bei denen eine der sechs Cyanogruppen durch einen anderen Liganden ersetzt ist, z.B. NO oder NH₃, werden Prusside oder Prussiate genannt. Hexacyanoferrate können mit Kationen Salze bilden bzw. als Salze ausfallen. Alkali-/ Erdalkalimetall-Hexacyanoferrate sind wasserlöslich; die entsprechenden Schwermetallsalze dagegen i.d.R. unlöslich (Tab. 3).

Tab. 3: Löslichkeiten von Ferrocyanid- und Ferricyanid	dsalzen (Quelle: HUIATT et al. 1982).
--	---------------------------------------

Name	Formel	Löslichkeit [g/l] (T°C)
Ammonium Ferricyanid	(NH ₄) ₃ Fe(CN) ₆	sehr löslich
Ammonium Ferrocyanid	$(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	löslich
Barium Ferrocyanid	Ba ₂ Fe(CN) ₆ · 6H ₂ O	1.7 (15)
Cadmium Ferrocyanid	$Cd_2Fe(CN)_6 \cdot XH_2O$	unlöslich
Calcium Ferrocyanid	Ca ₂ Fe(CN) ₆ · 12H ₂ O	868 (25)
Cobalt Ferrocyanid	Co ₂ Fe(CN) ₆ · XH ₂ O	unlöslich
Kupfer(I) Ferricyanid	Cu ₃ Fe(CN) ₆	unlöslich
Kupfer(II) Ferricyanid	Cu ₃ Fe(CN) ₆ · 14H ₂ O	unlöslich
Kupfer(III) Ferrocyanid	Cu ₂ Fe(CN) ₆ · XH ₂ O	unlöslich
Eisen(II) Ferricyanid	$Fe_3(Fe(CN)_6)_2$	unlöslich
Eisen(III) Ferricyanid	FeFe(CN) ₆	
Eisen(II) Ferrocyanid	Fe ₂ Fe(CN) ₆	unlöslich
Eisen(III) Ferrocyanid	$Fe_4(Fe(CN)_6)_3$	unlöslich
Blei Ferricyanid	$Pb_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot 5H_2O$	schwach löslich
Magnesium Ferrocyanid	$Mg_2Fe(CN)_6 \cdot 12H_2O$	330
Mangan(II) Ferrocyanid	$Mn_2Fe(CN)_6 \cdot 7H_2O$	unlöslich
Nickel Ferrocyanid	Ni ₂ Fe(CN) ₆ · XH ₂ O	unlöslich
Kalium Ferricyanid	K ₃ Fe(CN) ₆	330 (4)
Kalium Ferrocyanid	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	278 (12)
Silber Ferricyanid	Ag ₃ Fe(CN) ₆	0.00066 (20)
Silber Ferrocyanid	$Ag_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$	unlöslich
Natrium Ferricyanid	Na ₃ Fe(CN) ₆ · H ₂ O	189 (0)
Natrium Ferrocyanid	Na₄Fe(CN) ₆ · 10H₂O	318.5 (20)
Thallium Ferrocyanid	$TI_4Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$	3.7 (18)
Zinn(II) Ferrocyanid	Sn ₂ Fe(CN) ₆	unlöslich
Zinn(IV) Ferrocyanid	SnFe(CN) ₆	unlöslich
Zink Ferrocyanid	Zn ₂ Fe(CN) ₆	unlöslich

Eisen-Hexacyanoferrate bilden eine Reihe von intensiv und typisch gefärbten Festphasen, bei denen das Eisen in variierenden Oxidationsstufen wahlweise die Kationenposition und die Position im Anionenkomplex besetzt. Steigend nach dem resultierenden Fe^{II}/Fe^{III} Verhältnis geordnet heißen die Feststoffe: Berliner Braun ($Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$), Berliner Grün (nicht spezifiziert), Berliner Blau ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$), Turnbulls Blau ($Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$) sowie Berliner Weiß ($Fe_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$). Stabil sind lediglich das Berliner Blau ($Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_3$) im oxischen und Turnbulls Blau ($Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$) im reduzierenden Milieu. Berliner Braun, Berliner Grün sowie Berliner Weiß, die nur unter extremen Redoxbedingungen gebildet werden, sind dagegen sehr instabile Feststoffe, die Alterungsprozessen unterliegen bzw. in stabiles Berliner Blau oder Turnbulls Blau umgebildet werden (GHOSH et al. 1999a).

2.1.4 Anorganische, cyanidverwandte Verbindungen

Cyanide können in wässrigen Lösungen verschiedenen Reaktionen unterliegen und so diverse cyanidverwandte Verbindungen formen. Diese stellen oft nur Zwischenprodukte beim chemischen Abbau von Cyaniden dar und zerfallen ihrerseits weiter, um Nitrat oder Ammoniak zu bilden (SMITH & MUDDER 1991). *Cyanat (OCN')* ist eine cyanidverwandte Verbindung, die gebildet wird, wenn alkalische Cyanidlösungen mit Oxidationsmitteln wie Chlor, Hypochlorit, Ozon oder Wasserstoffperoxid reagieren. Bei der Reaktion mit Hypochlorit entsteht zunächst *Chlorcyan (CICN)* als Zwischenprodukt, das anschließend zu Cyanat umwandeln. Mit verschiedenen Schwefelverbindungen wie Thiosulfat oder Sulfid reagiert Cyanid zu *Thiocyanat (SCN) (LUTHY & BRUCE 1979; LUTHY et al. 1979)*.

2.2 Toxizität

Die Toxizität von Cyaniden ist abhängig vom betroffenen Organismus, der Dosis und der Cyanidspezies. Einfache Cyanide bzw. das aus ihnen freigesetzte freie Cyanid gehören zu den am schnellsten tödlich wirkenden Giften, die auch dem Laien durch spektakuläre Morde und Selbstmorde allgemein bekannt sind. Zu besonders trauriger Berühmtheit ist die Blausäure durch ihre homizidale Anwendung (Zyklon[®]) in Massenvernichtungslagern wie Auschwitz gekommen und durch einen besonders dramatischen Massenselbstmord von über 900 Männern, Frauen und Kindern in Jonestown, Guayana, die 1978 einem fanatischen Sektierer in den Tod gefolgt sind. Mordanschläge durch vergiftete Getränke (Enzianlikörmord) oder kriminelle

Auswechslung von Arzneimittel-Kapseln (Tylenol[®]-Kapseln, 10 Todesfälle) durch Kapseln mit Kaliumcyanid machten Schlagzeilen (MARQUARDT & SCHÄFER 1997). Im Folgenden wird die Humantoxizität (2.2.1) und die Fischtoxizität (2.2.2) behandelt, aus denen sich Schwellenwerte ableiten, die zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen herangezogen werden (2.2.3).

2.2.1 Humantoxizität

Freies Cyanid nimmt bezüglich der Humantoxizität eine zentrale Stellung ein. Seine Wirkung beruht auf der Tendenz des Cyanids, mit Übergangsmetallen Komplexe zu bilden. So werden generell alle Enzyme gehemmt, die Übergangsmetalle in ihrer Struktur aufweisen. Hauptangriffspunkt in warmblütigen Organismen ist die Cytochromoxidase, die das Endglied in der Atmungskette bildet, einem in den Mitochondrien der Zellen lokalisierten Multienzymsystem. Sie enthält je Molekül zwei Eisen (Fe^{III})- und zwei Kupferatome (Cu^{II}), an die Cyanid jeweils binden kann. Die Hemmung der Cytochromoxidase verhindert letztendlich die Verbrennung des bei katabolen Prozessen anfallenden Wasserstoffs. Gleichzeitig versiegt einer der effizientesten ATP-Regenerierungsvorgänge. Die toxische Wirkung der Blausäure ist hierbei ca. 2,5 mal stärker als die des gelösten Cyanidions, weil sie über eine größere Mobilität in Zellwänden verfügt (SMITH & MUDDER 1991).

Blausäure kann oral, durch Inhalation oder Hautresorption aufgenommen werden. Die akut letale Dosis für den Menschen beträgt ca. 1 mg CN⁻/ kg KG, mit einem Schwankungsbereich von 0,7 bis 3,5 mg CN⁻/ kg KG (MENGEL & FRIEDBERG 1991), und führt in Form der oben beschriebenen Unterbindung der Zellatmung binnen Minuten bis längstens einer Stunde zum Tod durch Ersticken (HUIATT et al. 1982). Sie wird bei einem Erwachsenen z.B. durch Aufnahme von ca. 0,2 g KCN, 50 Stück bitteren Mandeln oder durch Inhalation von Luft mit 200-300 ppm HCN erreicht (MARQUARDT & SCHÄFER 1997). Symptome einer akuten Blausäurevergiftung sind Kratzen in Hals und Nase, Brennen der Zunge und der Augenbindehäute; weiterhin Druckgefühl in der Stirngegend, Angstgefühl, Herzklopfen und Atemnot. Übelkeit kommt häufig vor, Erbrechen selten. Die Haut nimmt ein rosiges Aussehen an. Der Atem riecht nach Bittermandelöl (PSCHYREMBEL 1994).

Cyanid in subletalen Dosen (20-40 ppm HCN in der Atemluft werden auch bei längerer Einwirkung im allgemeinen vertragen) wird im Körper nicht akkumuliert, sondern relativ einfach und schnell entgiftet. Der größte Teil wird über eine Vielzahl

8

verschiedener Metabolisierungswege abgebaut, geringer ein äußerst Teil unverändert über Atemwege und Nieren wieder ausgeschieden. Enzyme wie Rhodanase, 3-Mercapto-Pyruvat-Sulfur-Transferase, Thiosulfatreduktase und Cystathionase, daneben auch Albumin, ein im Blut enthaltenes Protein, setzen CN⁻ zu Thiocyanat um, das zwei Größenordnungen weniger toxisch ist als Cyanid und anschließend mit dem Urin ausgeschieden wird. Nach von DER TRENCK et al. (1999) beträgt die Geschwindigkeit, mit der Cyanid im Körper zu Thiocyanat umgesetzt wird, 1 mg CN⁻ / kg KG pro Stunde. 75-80% des Cyanidmetabolismus erfolgen auf diesem enzymatischen bzw. guasi-enzymatischen Weg. Die Bildung von Amino-Thiazolodin-Carbonsäure durch Reaktion mit der Aminosäure Cystin trägt zu weiteren 15-20% zum Metabolismus bei (BASKIN 2001). Aufgrund der raschen körpereigenen Metabolisierung sind chronische Vergiftungen durch Cyanid eine Seltenheit und meistens mit einer Störung des Cyanidstoffwechsels verbunden. Man vermutet, dass eine Störung im Vitamin B₁₂-Stoffwechsel durch erhöhte Cyanidaufnahme und verminderte Cyanidentgiftung Auslöser dieser Erkrankungen sind (MARQUARDT & SCHÄFER 1997).

Bei oraler Aufnahme von Alkalicyanidsalzen tritt generell dieselbe Symptomatik auf wie bei einer Bausäurevergiftung. Der Grund dafür ist, dass sie unter extrem sauren Bedingungen im Magen sehr schnell zu Blausäure dissoziieren (SHIFRIN et al. 1996). Herrschen im Magen zum Zeitpunkt der Aufnahme dagegen alkalische Bedingungen vor, wird die Bildung von freiem Cyanid gehemmt bzw. die toxische Wirkung deutlich verzögert (MARQUARDT & SCHÄFER 1997). Die bei der Dissoziation einfacher Cyanide gleichzeitig freigesetzten Metallionen können, je nach Metall, ebenfalls toxische Konzentrationen erreichen (SMITH & MUDDER 1991).

Die Toxizität von Metall-Cyanidkomplexen wird in erster Linie durch die Dissoziationsrate bedingt, mit der sie freies Cyanid bilden. Stabile Komplexe wie Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat gelten dementsprechend als ungiftig (NIELSEN ET AL. 1990), sofern keine Faktoren vorliegen, die zu einer Erhöhung der Dissoziationsrate führen (s. 2.1.3). Kolloidales Eisen(II)-hexacyanoferrat wird im klinisch eingesetzt bei Thalliumvergiftungen Gegenteil sogar oder bei Kontaminationen mit radioaktiven Actiniden. Orale Gaben von 20-24g/d, führen zur Bindung des Thalliums oder der Actiniden und zu deren anschließender Ausscheidung über den Darm (MARQUARDT & SCHÄFER 1997). Radioaktives Caesium, das in großen Mengen durch das Reaktorunglück in Tschernobyl, am 26. April 1986,

freigesetzt worden ist, wird ebenfalls sehr effektiv durch Hexacyanoferrate gebunden. In Russland, der Ukraine, Weißland und innerhalb der Europäischen Union sind Hexacyanoferrate deshalb als Futtermittelzusatz zugelassen. Deren Gabe bewirkt, dass im Tierkörper gebundenes ¹³⁷Cs mit den Fäkalien ausgeschieden wird. So können ¹³⁷Cs-Gahalte in tierischen Produkten wie Fleisch und Milch deutlich reduziert werden (RATNIKOV et al. 1998).

2.2.2 Fischtoxizität

Fische reagieren wesentlich sensitiver auf freies Cyanid. So variiert die akut toxische Konzentration für verschiedene Fischarten von 20 bis 640 µg/l. Die empfindlichsten Fischarten sind die Regenbogenforelle und die Bachforelle, bei denen Konzentrationen von 20 bis 80 µg/l akut toxischen wirken. Chronisch toxische Effekte werden für Konzentrationen von 5-20 µg/l berichtet. Anders als beim Menschen reichen selbst die relativ geringen Mengen freien Cyanids, die aus Cyanidkomplexen stets freigesetzt werden, bei Fischen aus, um toxische Reaktionen hervorzurufen. Hexacyanoferrate erreichen z.B. bei einer Konzentration von 300 mg/l (im Dunkeln) eine akut toxische Wirkung. Wird ihre Dissoziationsrate durch Lichteinwirkung erhöht, sinkt die akut toxische Konzentration sogar auf 0,2 mg/l (SCOTT & INGLES 1987).

2.2.3 Geringfügigkeitsschwellen für CN_{ges} und CN_{lfr}

Als Entscheidungskriterium, ob ein Grundwasserschaden und damit eine Störung der öffentlichen Sicherheit vorliegt, wurde der Begriff Geringfügigkeitsschwelle eingeführt. Grundwasser kann nur dann als geringfügig verunreinigt eingestuft werden, wenn trotz einer Erhöhung gegenüber den geogenen Hintergrundwerten und unabhängig von der Nutzungssituation im oder durch das Grundwasser (z.B. bei einer angenommenen Nutzung oder beim Austritt in ein oberirdisches Gewässer) keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und im Grundwasser die Anforderungen der Trinkwasserverordnung (TRINKWV 1990) eingehalten werden. Übersteigen Stoffgehalte aufgrund anthropogenen Stoffeintrags die Geringfügigkeitsschwelle, so liegt ein Grundwasserschaden vor (von der Trenck et al. 1999).

Zur Beurteilung, ob auf dem Testfeld Süd ein Grundwasserschaden bezüglich der eingetragenen Cyanide vorliegt, werden die Gehalte der operativen Speziesgruppen Gesamtcyanid (CN_{ges}) und leicht freisetzbares Cyanid (CN_{ffr}) herangezogen, die in der hier vorliegenden Arbeit erfasst wurden (4.1.2). Die Geringfügigkeitsschwelle für

 CN_{ges} liegt bei 50 µg/l. Sie ist humantoxikologisch begründet und entspricht dem geltenden Trinkwassergrenzwert (TRINKWV 1990). Die Geringfügigkeitsschwelle für CN_{lfr} wird dagegen aus der besonderen Toxizität von Cyaniden für Fische abgeleitet, d.h. sie ist ökotoxikologisch begründet. Versuche mit Forellen ergaben letale Effekte bis hinunter zu einer Konzentration von 40 µg/l. Die Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 10 führt zu einem Schwellenwert von 5 µg/l.

2.3 Natürliche Vorkommen

Weniger bekannt als seine Toxizität ist i.d.R. die Rolle des Cyanids bei der Entstehung des Lebens auf unserem Planeten: Blausäure war in der präbiotischen Phase der Erde reichlich in der Atmosphäre vorhanden und diente dort wahrscheinlich als Grundbaustein für die Synthese der wichtigsten biologischen Grundkörper, wie Aminosäuren, Purine und Pyrimidine.

Vermutlich zum Schutz vor Tierfraß enthält eine Reihe von Pflanzenspezies und Pflanzenteilen sogenannte cyanogene Glykoside (Tab. 4). Der Verzehr solcher Pflanzen bzw. Pflanzenteile ohne geeignete Vorbehandlung führt im menschlichen Körper zur Freisetzung von Blausäure aus den cyanogenen Glykosiden. Aufgrund der weiter oben beschriebenen körpereigenen Abbauwege sind jedoch die entstehenden Blausäuremengen bei mäßigem, unregelmäßigem Verzehr i.d.R. ungefährlich.

Cyanogenes Glykosid	Gehalt (mg HCN /kg)	Vorkommen
Amygdalin	2,5-5	Bittermandel-, Pfirsich- und Aprikosenkerne
	<1	Pflaumen-, Birnen und Apfelkerne
Prunasin	1,0-1,5	Kirschlorbeer
Linamarin	0,3-2,5	Manjok-Knollen
	bis 8	Bambussprossen (unreif)
	bis 3	Lima-Bohnen (Phaseolus lunatus)
	bis 0,5	Leinsamen
Dhurrin	0,3-2,5	Sorghum-Hirse

Tab. 4	: Wichtige cy	anogene Nał	nrungspflanzen	(MARQUARDT &	SCHÄFER 1997).
				(

Es gibt Insekten, die Blausäure synthetisieren. Der Erdläufer (Gruppe der Tausendfüßer) bildet z.B. Mandelsäurenitril, das durch Muskelkontraktion in eine Reaktionskammer gepumpt wird und dort HCN freisetzt. Dadurch werden Fraßfeinde wie Vögel oder Eidechsen vertrieben (MARQUARDT & SCHÄFER 1997).

Weitere, mittelbare natürliche Quellen für Cyanide sind z.B. Wolle, Seide, Pferdehaar, Tabak, Polyurethan, Polyacrylnitril und weitere N-haltige, organische

Materialien. Sie setzen in Bränden, insbesondere Schwelbränden, neben Kohlenmonoxid Blausäure frei, was zu Mischintoxikationen führt. Einsatzkräfte von Feuerwehren sind bei Löscheinsätzen entsprechend gefährdet. Es gibt sogar Hinweise darauf, dass die Erstickung von Brandopfern in bestimmten Fällen zu bedeutenderen Anteilen durch die toxische Wirkung der Blausäure hervorgerufen wird als durch die üblicherweise als Haupttodesursache angenommene toxische Wirkung des Kohlenmonoxids (BALLANTYNE & MARRS 1987).

2.4 Industrielle Nutzung

Cyanide werden bzw. wurden in zahlreichen industriellen Prozessen genutzt, z.B. in der Metallhärterei, in der Galvanotechnik, zur Gold- und Silber-Extraktion, zur Papier-, Textil-, Gummi- und Plastikherstellung, in der Farb- und Photoindustrie, zur Ledergerberei, zur Insektenund Unkrautbekämpfung sowie in der Düngemittelindustrie. Zu Beginn der 1980-er Jahre wurden Cyanide in den USA sogar für den Einsatz in der Viehwirtschaft vorgeschlagen: Schafe sollten durch cyanidhaltige Halsbänder vor Kojoten geschützt werden, die ihre Opfer typischerweise durch einen Biss ins Genick attackieren (BALLANTYNE & MARRS 1987; SMITH & MUDDER 1991). Als Zusätze zu Speise- und Streusalz verhindern Hexacyanoferrate, dass das Salz koaguliert (NOVOTNY et al. 1998; PASCHKA et al. 1999). Cyanide begegnen uns letztendlich in den verschiedensten industriellen Produkten des täglichen Bedarfs.

Neben Prozessen, bei denen Cyanidverbindungen gezielt eingesetzt werden bzw. wurden, gibt es solche, bei denen Cyanidverbindungen als Nebenprodukte anfallen bzw. -fielen. Dazu zählen z.B. die Koks- und Stadtgasproduktion (KJELDSEN 1999). Da letztere für das untersuchte Testfeld Süd als ehemaligem Gaswerkstandort von besonderer Relevanz ist, wird sie im folgenden Unterkapitel ausführlicher dargestellt.

2.4.1 Stadtgasproduktion

Die Stadtgasproduktion ist ein technisches Verfahren mit dem um 1850 die Gaserzeugung begann. Daneben diente es der Herstellung von Koks, Rohteer, Rohbenzol und Ammoniakprodukten. Stadtgas wurde zunächst für Beleuchtungszwecke eingesetzt, später und in stetig wachsendem Maß fand es auch in Haushalten, gewerblichen und industriellen Betrieben Verwendung.

Im Folgenden wird der generelle Ablauf der Gaserzeugung sowie der Teil der Gasreinigung eingehender beschrieben, der im wesentlichen zur Kontamination ehemaliger Gaswerkstandorte mit Cyaniden beigetragen hat. Einen Überblick über die Prozesse, die zur Stadtgasproduktion erforderlich waren, gibt Abb. 2.



Abb. 2: Funktionsschema Gaserzeugung und -reinigung (modifiziert nach LFU 1995).

Zur Gewinnung des Stadtgases wurde zunächst Steinkohle unter Luftabschluss, bei 1000 bis 1200°C, trocken destilliert. Dieser Prozess trieb rohes Steinkohlengas, ein Gemisch aus Gasen und Dämpfen, aus der Steinkohle. Zurück blieb entgaste Steinkohle bzw. Koks. Neben den nutzbaren Bestandteilen Wasserstoff, Kohlendioxid und Methan enthielt das Rohgas Verunreinigungen wie Teer, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Blausäure. THEIS et al. (1994) geben typische Blausäuregehalte von 500-1000 ppm an. Diese Schadstoffe mussten beseitigt werden, um das Gas für die leitungsgebundene Verteilung und die Verwendung in Gasgeräten geeignet zu machen. Dazu wurde das Rohgas zunächst gekühlt und gewaschen, wodurch Teer- und Ammoniakbestandteile sowie Naphthalin, Benzol und kondensierbare Schwefelverbindungen entfernt wurden. Zumeist als letzte Reinigungsstufe schloss sich die Entfernung von Schwefelwasserstoff und Blausäure in einem sogenannten "trockenen" Verfahren an: Das vorbehandelte Rohgas wurde dazu über eine Eisen(III)hydroxid enthaltende Reinigermasse geleitet, z.B. Raseneisenerze oder auch gemahlene Hochofenschlacken sowie Holzspäne, die mit einer chemisch aktiven Form hydratisierten Eisenoxids versetzt waren (GHOSH et al. 1999c). Dadurch konnte Schwefelwasserstoffgas als Eisensulfid (Gl. 2-4) und Blausäure als Eisen-Hexacyanoferratkomplex (Gl. 2-5) nach den folgenden vereinfacht dargestellten Reaktionen gebunden werden.

GI. 2-4 2 Fe(OH)_{3(s)} + 3 H₂S_(g) \rightarrow Fe₂S_{3(s)} + 6H₂O

GI. 2-5 2 $Fe(OH)_{3(s)}$ + 6 $HCN_{(g)} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6]_{(s)}$ + 6H₂O

Wenn die Schwefelwasserstoff-Bindungskapazität der Gasreinigermasse erschöpft war, wurde sie durch Umschaufeln im Freien oder in offenen Hallen regeneriert. Der Luftsauerstoff setzte dabei Eisensulfid zu Eisenhydroxid und elementarem Schwefel um (Gl. 2-6). Auch die Eisen- Hexacyanoferratkomplexe wurden bei der Regenerierung sukzessiv umgebildet, allerdings nicht in radikale Cyanidverbindungen, sondern in sehr stabiles Eisen(III)Hexacyanoferrat(II) bzw. Berliner Blau.

GI. 2-6 $Fe_2S_{3(s)} + {}^{3}\!/_{2}O_{2(g)} + 3 H_2O \rightarrow 2 Fe(OH)_{3(s)} + 3 S_{(s)}$

Nach Erschöpfung der Regenerierbarkeit blieb eine erdige Substanz mit bläulichgrünlicher oder bräunlicher Farbe zurück, die auch wie Blähton aussehen kann. Nach THEIS et al. (1994) sind bei der Produktion von 1000 m³ Stadtgas 8-21 kg dieser

Substanz. sogenannter verbrauchter Gasreinigermasse, entstanden. Ihre Zusammensetzung (Abb. 3) kann erheblich variieren und ist bedingt durch die Art der eingesetzten Reinigermasse, den verfahrenstechnischen Reinigungsprozess, den Beladungsgrad mit Schadstoffen und Alterungsprozesse. Zeitweise konnte verbrauchte Gasreinigermasse an die chemische Industrie abgesetzt werden, zwecks Herstellung von Schwefel, Sulfitlauge, Kaliumhexacyanoferraten oder Berliner Blau. Reichs- und Bundesbahn verwendeten verbrauchte Gasreinigermasse zuweilen als Unkrautbekämpfungsmittel auf Gleisanlagen. I.d.R. musste sie aber als Abfallprodukt entsorgt werden (LFU 1995).



Abb. 3: Beispiel für die Zusammensetzung von verbrauchter Gasreinigermasse (modifiziert nach LFU 1995).

Entsprechend der steigenden Nachfrage unterlag die Stadtgasproduktion einem stetigen Wachstum bis sie im Verlauf der 1970-er Jahre durch die Nutzung von Erdgasvorkommen verdrängt wurde und die Gaswerke stillgelegt werden mussten (SOUREN 2000). MANSFELDT (2000) schätzt, dass auf dem Gebiet der alten Bundesländer der BRD ca. 1000 ehemalige Gaswerkstandorte existieren.

2.5 Gefährdungspotenzial ehemaliger Gaswerkstandorte

Cyanidkontaminationen ehemaliger Gaswerkstandorte scheinen bei unkritischer Betrachtung harmlos zu sein verglichen mit Unfällen, bei denen große Mengen Cyanids innerhalb kurzer Zeit austreten und massive Schäden an Ökosystemen bewirken, wie z.B. zu Beginn des Jahres 2000 in einer Goldgewinnungsanlage in Rumänien (DENUT et al. 2001). Dort sind innerhalb von 11 Stunden 100 000 m³ cyanidhaltige Lauge aufgrund eines Dammbruches aus einem Rückhaltebecken

ausgelaufen und haben unter anderem den Tod von 500 t Fisch verursacht. Da sich aber ehemalige Gaswerke, im Unterschied z.B. zu Goldlaugungsanlagen, beinahe immer in Gebieten mit hoher Bevölkerungsdichte befinden, geht von ihnen ein hohes Risikopotenzial für den Menschen aus (SOUREN 2000).

Schadstoffquellen, die auf nahezu allen ehemaligen Gaswerkstandorten noch heute angetroffen werden, sind vorwiegend Gaswerksteer (Steinkohlenteer), verbrauchte Gasreinigermasse und Ammoniakwasser. Die Kontaminationen können zum einen im Rahmen das eigentlichen Gaswerkbetriebs verursacht worden sein, z.B. infolge von Tropf- und Schüttverlusten, unsachgemäßer Lagerung der Abfallprodukte, oder gezielter Versickerung flüssiger Abfallstoffe. Zum anderen können aber auch Zerstörungen im Krieg oder in einigen Fällen unsachgemäße Stillegungen, z.B. Überlaufen ehemaliger Teer- und Ammoniakwassergruben infolge deren Auffüllung mit Erde, Bauschutt u.ä. verantwortlich sein. Insgesamt stellt sich eine komplexe Mischkontamination aus einer Reihe organischer sowie anorganischer Stoffe ein, die über Jahrzehnte hinweg aktiv sein kann. Cyanide werden dabei hauptsächlich aus verbrauchter Gasreinigermasse freigesetzt, die 2 - 15 % komplexe Eisencyanidverbindungen enthält (Abb. 3). Mit Gasreinigermasse können Böden Wände Reinigerhäusern und Regenerierhallen, Lagersowie von und Umschlagplätze, die im allgemeinen nicht abgedichtet waren, sowie verfrachtetes kontaminiert sein. Aushubund Bauschuttmaterial Reste verbrauchter Gasreinigermasse im Untergrund ehemaliger Gaswerke sind aufgrund vielfältiger Standort sowohl während der Aktivitäten am Betriebszeit (Erweiterungen, Modernisierungen), als auch nach Stillegung der Anlage (Abriss, Umnutzung, Erdbewegungen) meistens heterogen verteilt und auf kleine, schwierig lokalisierbare Bereiche beschränkt. Weitere Quellen für mögliche Cyanidverunreinigungen sind Gruben im Bereich des Ofenhauses sowie der Generatoranlage, in denen durch Koksschlamm verschmutztes Löschwasser aufgefangen wurde. Diese können einen cynaidhaltigen Bodensatz aufweisen. Reste von Ammoniakwasser, die in Rohren oder Behältern enthalten sein können, sowie Sickerstellen, über die Ammoniakwasser entsorgt worden ist, können Cyanide enthalten. Typische Cyanidgehalte von Ammoniakwasser liegen bei 5 mg/l (LFU 1995). BARCLAY et al. (1998) geben typische, resultierende Cyanidkonzentrationen mit 1 bis 1 000 mg/kg Boden an; fügen aber hinzu, dass diese auch bis zu 8 000 mg/kg Boden erreichen können. Auf Gaswerkstandorten im Staat New York sollen sogar Konzentrationen bis zu 50 000 mg/kg Boden gemessen worden sein.

Verbrauchte Gasreinigermasse kann die Bodenqualität beeinträchtigen bzw. das Pflanzenwachstum stören und auf unterirdische Anlagen wie Fundamente und Rohrleitungen korrosiv wirken. Die harmloseste Gefährdung, die von verbrauchter Gasreinigermasse ausgehen kann, ist eine Geruchsbelästigung durch aus ihr freigesetzte Schwefelverbindungen. Wird dagegen gasförmige Blausäure freigesetzt, kann dies unter ungünstigen Umständen (z.B. in geschlossenen Räumen oberhalb der Quelle) zu einer Gesundheitsgefährdung durch Inhalation dieses Gases führen. Weiterhin kann eine Gesundheitsgefährdung durch Inkorporation entweder kontaminierten Bodens (Geophagie) oder kontaminierten Trinkwassers entstehen. Wenn Reste verbrauchter Gasreinigermasse entweder im Grundwasser lagern oder mit Niederschlags- bzw. Sickerwasser in Berührung kommen, werden aus ihnen insbesondere Cyanide, aber auch andere Schadstoffe, abgeben, wodurch die Grundwasserproben von 12 holländischen Gaswerksgeländen Maximalwerte von 0,5 bis 35 mg CN⁷/ I nachweisen.

2.6 Potenzielle Prozesse in Grundwasserleitern

Berliner Blau, das entweder als Partikel oder in Form von gelöstem Ferrocyanid $([Fe^{II}(CN)_6]^{-4})$ und/ oder Ferricyanid $([Fe^{III}(CN)_6]^{-3})$ aus verteilten Resten verbrauchter Gasreinigermasse vom Hangenden in einen GWL transportiert wird (z.B. MANSFELDT et al. 1998; MEEUSSEN et al. 1995), kann hier vielfältigen geochemisch-physikalischen Prozessen unterliegen, die auf komplexe Weise ineinandergreifen (Abb. 4).

- Zunächst können eingetragene Berliner Blau Kolloide gelöst, bzw. können die gelösten Hexacyanoferratkomplexe mit Eisen als Berliner Blau oder Turnbulls Blau gefällt werden (z.B. GHOSH et al. 1999a; GHOSH et al. 1999b).

- Berliner Blau Kolloide können koagulieren und so gegebenenfalls immobilisiert werden (HOFMANN & SCHÄFER 2000).

- Hexacyanoferratkomplexe können entweder am GWL-Material adsorbiert werden (z.B. CHENG & HUANG 1996; HINGSTON et al. 1972; RENNERT & MANSFELDT 2001; THEIS et al. 1988) oder sie zerfallen (z.B. MEEUSSEN et al. 1992; RADER et al. 1993) und setzen das toxische CN⁻ frei, welches seinerseits mit gelösten Metallen (M) bzw. Alkali-/ Erdalkalimetallen (A) in Form einfacher Cyanide gefällt oder durch Hydrolyse zu Blausäure umgebildet werden kann, die gegebenenfalls entgast (z.B. SMITH & MUDDER 1991).

- CN⁻ kann neue Komplexe mit Metallionen bilden oder es unterliegt (in Abb. 4 nicht dargestellt) einem bilologischen (z.B. ADAMS et al. 2001; BOUCABEILLE et al. 1994; JAMES & BOEGLI 2001; THOMAS & LESTER 1993) oder chemischen Abbau (z.B. LUTHY & BRUCE 1979; LUTHY et al. 1979; ZHANG & WADSWORTH 1990).

Wie einleitend bereits erwähnt, sind in der Literatur zahlreiche Untersuchungen zu ausgewählten Prozessen wie Fällung/Rücklösung, Adsorption/Desorption, Komplexzerfall/ Komplexierung sowie biologischem oder chemischem Abbau von Cyaniden beschrieben. Einige dieser Prozesse sind, wie die durchgeführten Untersuchungen erwiesen haben, bedeutsam für die Speziierung und das Transportverhalten von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes. Nähere Erläuterungen zu diesen Prozessen sind in Kapitel 6 ausgeführt. Für nähere Informationen zu denjenigen Prozessen, die dort nicht näher beschrieben sind, sei an dieser Stelle auf die oben angegebenen und weiterführende Zitate verwiesen.



Abb. 4: Geochemisch-physikalische Prozesse, denen Cyanide im GWL potenziell unterliegen.

3 Testfeld Süd

3.1 Nutzungsgeschichte

Auf dem Gelände des sogenannten *Testfeldes Süd* wurde von 1874 bis 1972 Gas produziert (KETT 1995). Bis 1956 erfolgte die Gasproduktion ausschließlich durch trockene Destillation von Steinkohle. Ab 1956 wurde diese durch Spaltung von Mineralöl ergänzt und sukzessiv ersetzt. Seit der Stilllegung des ehemaligen Gaswerkes befindet sich auf dem Gelände eine Umschlagsanlage für Erdgas. Die resultierende Kontamination des Standortes durch organische, aber auch anorganische Schadstoffe wurde sechs Jahre lang intensiv untersucht im Rahmen des DFG-SPP 546 *"Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser*". Eine dementsprechend gute Infrastruktur für Probennahmen bestand im Zeitraum der hier beschriebenen Untersuchungen aus 60 bis 70 Grundwassermessstellen (GWM), angelegt auf einer Fläche von ca. 250.000 m².

3.2 Hydrogeologie

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse über den untersuchten SPP 546 Grundwasserleiter. basierend auf drei Veröffentlichungen zusammengefasst (Herfort 2000; Herfort & Ptak 2002; Herfort et al. 1998). Danach existieren zwei GWL im Bereich des Testfeldes Süd, die möglicherweise über W/O streichende Störungen miteinander in Kontakt stehen (Aufstiegswege). Der liegende GWL wird aus einzelnen wasserführenden Schichten in Ton- und Mergelsteinen des unteren- und mittleren Gipskeupers gebildet. Der hangende GWL besteht aus sogenanntem Neckarkies; einer quartären, fluviatilen Ablagerung aus schlecht sortierten Kiesen und Sanden. Das Hauptaugenmerk der hier beschriebenen Untersuchungen galt dem Neckarkies-GWL, in dem die Mehrzahl der GWM verfiltert ist.

Er erreicht Mächtigkeiten von 0 bis 5,5 m bei einer mittleren Mächtigkeit von 3,2 m und ist größtenteils gespannt infolge einer Überlagerung durch 1-2 m mächtigen Auelehm. In nördlichen und zentralen Teilbereichen treten auch ungespannte Verhältnisse auf. Dort ist der Auelehm durch anthropogene Auffüllungen ersetzt, die das gesamte Testfeld Süd mit Mächtigkeiten von 0,5 bis 5,7 m bedecken. Der

```
3 Testfeld Süd
```



mittlere Flurabstand beträgt 4,1 m. Minimale Druckhöhen-Schwankungen spiegeln ein konstantes Strömungsregime wider (\emptyset 0,11 m; beobachtet über 3 Jahre).

Abb. 5: GWGL-Plan, Transportrichtung und NAPL-Kontamination des Neckarkies-GWL.

Im Zentrum des Testfeldes birgt der Neckarkies einen Kontaminationsherd bestehend aus NAPL (BTEX, PAK, Phenole), der sich über eine Fläche von ca. 20.000 m² erstreckt (Abb. 5). Die Kontamination in diesem Bereich führt u.a. zu einer Verringerung der effektiven Porosität sowie des k_r-Wertes. Außerhalb der NAPL-
Fahne beträgt die mittlere effektive Porosität 14 %, der mittlere k_f-Wert 1.6x10⁻³ m/s. Multitracer Versuche zur Bestimmung nicht reaktiver Transportparameter unter natürlichem Gradienten, die nördlich der NAPL-Fahne durchgeführt worden sind, ergaben eine hohe durchschnittliche Transportgeschwindigkeit von 2 m/d. Dabei wurde eine generelle Transportrichtung ermittelt, die einen leicht gekrümmten Bogen in nördlicher bis nordwestlicher Richtung beschreibt (Abb. 5) und deutlich von der Transportrichtung abweicht, die anhand der Grundwassergleichen abgeschätzt werden würde. Longitudinale Dispersivitäten variierten über eine Distanz von 230 m zwischen 1,5 m und 30 m. Werte für die transversale Dispersivität von 0,01 bis 1 m sind mit großer Unsicherheit behaftet. Alle hier genannten Werte unterliegen entsprechend der Heterogenität des Neckarkies-GWL lokalen Varianzen.

4 Methodik

Über einen Zeitraum von ca. 1½ Jahren wurden zunächst die reale Ausbreitung sowie die Speziesverteilung von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes Süd in zeitlichen Intervallen erfasst (4.1). Neben Cyanidspezies-Bestimmungen sind ferner Messungen der Hauptkationen- und Anionengehalte sowie ausgewählter Parameter zur Beschreibung des geochemischen Milieus jeder einzelnen Probe erfolgt. Prozesse, die potenziell in den Transport der Cyanidspezies innerhalb des Neckarkies-GWL eingreifen (Adsorption/Desorption; Fällung/Lösung; Abbau), wurden anschließend in Batch-Experimenten untersucht (4.2).

4.1 Geländeuntersuchungen

Insgesamt wurden vier Probennahme-Kampagnen auf dem Testfeld Süd durchgeführt. Die erste Kampagne, bei der alle zugänglichen GWM beprobt wurden (Abb. 6 und Lageplan im Anhang), erfolgte im Winter 1999 mit dem Ziel, zunächst die zweidimensionale Cyanid-Ausbreitung festzustellen. In drei weiteren Kampagnen wurden GWM entlang ausgewählter Geländeprofile beprobt, um die dreidimensionale und zeitliche Ausbreitung der Cyanide zu erfassen bzw. um Aussagen über den Cvanid- Transport zu gewinnen. Die Geländeprofile wurden dabei so gewählt, dass sie einen möglichst hoch mit Cyaniden belasteten Bereich durchschnitten und in etwa dem Strömungsverlauf des GWL folgten. Die Daten der ersten Kampagne und der Verlauf der Grundwassergleichen dienten hierbei als Auswahlhilfen. Eine Schwierigkeit bestand darin, die Geländeprofile zur dreidimensionalen Erfassung der Daten so zu wählen, dass sie durch Multilevel-GWM aufgespannt wurden. Es standen insgesamt nur 10, lokal geballte, Multilevel-GWM zur Verfügung, von denen wiederum lediglich fünf GWM (B44, B48, B57, B54, B52) zu einem sinnvollen Profil verknüpft werden konnten. Wie dessen Beprobung im Sommer 2000 bewies, war dieses Geländeprofil zu kurz, um auch den Zuund Abstrom des cvanidkontaminierten Bereiches zu erfassen. Also wurden die Profile der verbleibenden Kampagnen im Herbst 2000 und Frühighr 2001 um sieben integrale GWM erweitert (B67, B22, B9, B14, B61, B41, P2), damit im Zu- und Abstrombereich Informationen über die zweidimensionale Ausbreitung der Cyanide gesammelt werden konnten. Der unterschiedliche Verlauf im Norden der beiden Profile Herbst 2000 und Frühjahr 2001 (Abb. 6) ist darauf zurückzuführen, dass GWM B41

zwischen beiden Kampagnen durch den Besitzer des Testfeldes Süd stillgelegt wurde.



Abb. 6: Lage der GWM aller vier Probennahme-Kampagnen.

Abb. 7 zeigt den geologischen Querschnitt der Geländeprofile am Beispiel des im Herbst 2000 beprobten Profils. Darin sind die unterschiedlichen Entnahmeniveaus der integralen und der Multilevel-GWM abgebildet, die den Darstellungen der Messergebnisse in Kapitel 5 zugrundeliegen. Zu beachten ist, dass die Lage der GWM B44 und B57 sowie der GWM B54 und B48 zueinander im Profilschnitt verfälscht widergegeben wird. Im geologischen Schnitt scheinen sie aufeinander zu folgen. Bezüglich der aus dem GWGL-Verlauf abgeschätzten Strömungsrichtung des Grundwassers liegen sie jedoch nebeneinander (vgl. Abb. 6).

4 Methodik



Abb. 7: Geologischer Querschnitt des im Herbst 2000 beprobten Profils.

4.1.1 Probennahme im Gelände

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: Lichtlot, 30 m (SPOHR); Gewebeschlauch (I.D. 10 mm); Silikonschlauch (I.D. 8 mm); Schlauchkupplungen; peristaltische Pumpe (MULTIFIX RECORD); Durchflussmesszelle; pH-Meter (WTW pH340) + Elektrode (WTW SenTix[®]41); Eh-Meter (WTW pH330) + Elektrode (WTW SenTix[®]ORP); Leitfähigkeitsmessgerät (WTW LF330) + Elektrode (WTW TetraCon[®]325); Oximeter (WTW Oxi323-A) + Elektrode (WTW CellOx[®]325); Filterelement (200 I; Kokosnussschalenkohle 5830 und Aquakat-Granulat, Körnung 4×8).

Vor jeder Beprobung einer integralen GWM wurde der Pegelstand gemessen. Während der letzten Kampagne im Frühjahr 2001 wurde darüber hinaus zu jedem Probennahmetermin eine Stichtagsmessung aller im Profil liegenden integralen GWM durchgeführt, um kurzzeitige Schwankungen des Grundwasserspiegels zu kontrollieren. Pegelstände von Multilevel-GWM konnten aufgrund ihres Ausbaus nicht gemessen werden. Das Grundwasser wurde mit einer peristaltischen Pumpe gefördert (Förderrate ca. $1,0\pm0,1$ l/min). Bei integralen GWM wurde es ungefähr aus halber Höhe des Grundwasserleiters angesaugt, indem der Förderschlauch entsprechend tief in die GWM eingehängt wurde. Multilevel-GWM verfügten für jeden Level über einen permanent installierten Förderschlauch, der direkt an die Pumpe angeschlossen werden konnte. Zur Einschränkung des Arbeitsaufwandes wurde im

Verlauf der Kampagne im Winter 1999 ausschließlich der jeweils mittlere Level verwendet. Dieser wurde als repräsentativ für die jeweilige Multilevel-GWM angenommen bzw. wurden die Proben aus diesem Level als am ehesten vergleichbar mit den Proben der integralen GWM eingeschätzt. Während der restlichen Kampagnen wurden entsprechend der Zielsetzung alle Level der ausgewählten Multilevel-GWM für Probennahmen genutzt.



Abb. 8: Schematische Darstellung des Probennahmeaufbaus.

Von der Pumpe aus wurde das Grundwasser durch eine mit verschiedenen Messelektroden bestückte Durchflussmesszelle geleitet und daran anschließend durch ein Aktivkohlefass der Kanalisation zugeführt (Abb. 8). Vor jeder Entnahme fand ein Vorlauf statt, um das in der zu beprobenden GWM gestaute Grundwasser gegen frisch zulaufendes auszutauschen. Der Vorlauf wurde jeweils 10-15 Minuten lang durchgeführt, bis die an die Durchflussmesszelle angeschlossenen Messgeräte stabile Werte für den pH-Wert, das Redoxpotenzial, die elektrische Leitfähigkeit und den Sauerstoffgehalt anzeigten. Bei wenigen GWM bzw. Leveln einiger GWM (z.B: B70, B67, B44L4) mussten die Vorlaufzeiten verlängert werden, um starke anfängliche Trübungen des Grundwassers zu entfernen. Nach dem Erreichen stabiler Messwerte wurden diese aufgezeichnet. Darüber hinaus wurden organoleptische Merkmale des geförderten Grundwassers wie Geruch, Färbungen oder Trübungen festgehalten. Im Anschluss wurden Proben für die weitere Analytik aus der nach wie vor durchflossenen Messzelle entnommen.

4.1.1.1 Bestimmung der Säurekapazität (K_{S 4,3})

<u>Verwendete Geräte und Chemikalien</u>: 100 ml Vollpipette; 25 ml Glasbürette; 250 ml Becherglas; Rührfisch; Magnetrührer; pH-Meter (WTW pH340) + Elektrode (WTW SenTix[®]41); 0,1 M HCI (J.T.BAKER).

Nur während der Kampagne im Winter 1999 wurde im Gelände die Säurekapazität bis pH 4,3 jeder Probe als Maß für die Pufferkapazität des GW gegenüber Säuren gemessen (nach DIN 38409). Dazu wurden 100 ml frische Probe mit 0,1 M Salzsäure gegen pH 4,3 titriert. K_{S 4,3} [mmol/l] wird nach nach Gl. 4-1 aus dem Volumen ("v") [ml] und der Konzentration der verbrauchten Salzsäure ("c") [mol/l] sowie einem Umrechnungsfaktor bei Anwendung von 100 ml Probe ("f" = 10) [mmol/(mol·ml)] berechnet und auf die Temperatur [°C] am Ende der Titration bezogen.

GI. 4-1: $K_{S 4,3} = v \times c \times f \text{ [mmol/l]}$

Maßgeblich wird $K_{S4,3}$ durch die im Wasser gelösten Hydrogenkarbonate von Calcium, Magnesium und Natrium bestimmt (Gl. 4-2), die zwischen pH 4,3 und pH 8,2 den vorwiegenden Anteil gelösten anorganischen Kohlenstoffs stellen und Protonen binden.

GI. 4-2: $H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_3$

Demzufolge kann die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (HCO_3^{-}) [mg/l] aus dem Produkt der Säurekapazität K_{S 4,3} [mmol/l] und des Molgewichts von HCO_3^{-} [g/Mol] abgeschätzt werden (Gl. 4-3).

GI. 4-3: (HCO₃⁻) = $K_{S 4,3} \times M_{HCO3-}$ [mg/l]

4.1.1.2 Probenentnahme für Cyanidspezies- Bestimmungen

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: 0,45 µm Zellulose-Nitrat-Filter (SARTORIUS); 10 ml Vollpipette; 50 µl | 0,1 ml | 1 ml Pipetten (EPPENDORF); 20 ml Borosilikatglas- Rollrandflaschen (TROTT); Universal- Borosilikatglas- Glasfritten (D=12 mm, H=2 mm | EPPENDORF); Bördelkappen mit eingelegtem, gelochtem Silikon-Teflon-Septum (EPPENDORF); Bördelkappenzange; Gewebeband (TESA); Aluminiumfolie.

<u>Verwendete Chemikalien</u>: **5M NaOH**: 20 g NaOH zur Analyse (ROTH) werden in dest. Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt; **Chloroform-Phenolphthalein-Lsg.** (nach DIN 38405); **SnCl₂×2H₂O- Lsg.** (wöchentlich frisch nach DIN 38405); **1M NaOH** (J.T.BAKER); **1M HCI** (J.T.BAKER); **ZnSO₄×7H₂O-/ 3CdSO₄×8H₂O- Lsg.** (nach DIN 38405).

An jeder GWM wurden für eine Doppelbestimmung zwei ungefilterte Proben à 10 ml zur Messung von Gesamtcyanid (4.1.2.1) sowie zwei ungefilterte Proben à 10 ml zur

Messung von leicht freisetzbarem Cyanid (4.1.2.2) in Rollrandflaschen abgefüllt. Während der Kampagne im Herbst 2000 wurde zusätzlich je GWM eine <u>gefilterte</u> Probe à 10 ml zur Bestimmung von Gesamtcyanid entnommen, um zu überprüfen, ob sich in den ungefilterten Proben Cyanid-tragende Partikel >45 µm befanden. Bedingt durch die Kapazität der Messapparatur und die Dauer der einzelnen Messungen sowie unter der Vorgabe, Cyanidspezies entweder am selben oder spätestens am darauf folgenden Tag zu messen, konnten pro Termin maximal sechs integrale GWM oder sechs Level beprobt werden.

In Anlehnung an DIN 38405 wurden die Proben bzw. die enthaltenen Cyanidspezies durch den Zusatz verschiedener Reagenzien stabilisiert. Durch Zugabe einer Zinn(II)-chlorid-Lsg. sollte der oxidative Abbau von eventuell vorhandenem, freiem Cyanid zu Cyanat verhindert werden. Die Zugabe von Zink-Cadmiumsulfatlsg. sollte freies Cyanid gegebenenfalls in schwachen Zink- bzw. Cadmiumcyanidkomplexen binden, um die Neubildung schwer löslicher Cyanidkomplexe zu verhindern. Indem der pH-Wert der Probe mittels Farbindikator (Chloroform-Phenolphthalein) auf 8 eingestellt wurde, sollte schließlich der Übertritt von Blausäure in den Gasraum vermieden werden. Die in DIN 38405 angegebenen Volumina der Zusätze wurden an das für die Mikrodestillation erforderliche, geringere Probenvolumen angepasst. So wurden den Proben der Reihenfolge nach jeweils 50 µl 5M Natriumhydroxidlsg., 100 µl Chloroform-Phenolphthalein Lsg., 50/ 0 µl Zinn(II)-chlorid-Lsg. *, tropfenweise 1M Natriumhydroxidlsg. oder 1M Salzsäure (bis Farbumschlag) sowie 100 µl Zink-Cadmiumsulfatlsg. zugesetzt. Im Anschluss an die Reagenzien wurde den Proben jeweils eine Glasfritte gegen Siedeverzug beim späteren Destillationsschritt zugegeben. Die Gefäße wurden mit Bördelkappen verschlossen. Abschließend wurde das Loch im Septum der Bördelkappen mit Gewebeband abgedichtet und die verschlossenen Rollrandflaschen zum Schutz vor UV-Strahlung mit Aluminiumfolie umwickelt. Der Probentransport erfolgte bei 4°C.

^{*}Für den Zusatz der Zinn(II)-chlorid-Lsg. sieht DIN 38405, in Abhängigkeit von unterschiedlichen Verfahrensmodifikationen zur Bestimmung von CN_{lfr} , unterschiedliche Zugabevolumina vor. Entsprechend der hier gewählten Verfahrensmodifikation (4.1.2.2) sollte der Überschuss an Zinn(II)-chlorid-Lsg. auf 1 µl/ 10 ml Probe begrenzt werden. Weil dieses Zugabevolumen sehr gering bzw. schwierig zu dosieren ist, erfolgte bei den Proben zur Bestimmung des CN_{lfr} keine Zugabe von Zinn(II)-chlorid-Lösung. Nur CN_{ges} -Proben sind mit 50 µl Zinn(II)-chlorid-Lsg. versetzt worden.

```
4 Methodik
```

4.1.1.3 Probenentnahme für Anionen- und Kationenbestimmungen

<u>Verwendete Materialien und Chemikalien</u>: 0,45 µm Zellulose-Nitrat-Filter (SARTORIUS); 20 ml PE-Szintillationsfläschchen (ROTH); HNO₃ zur Analyse, min. 65% (RIEDEL-DE HAËN).

Zur Bestimmung von Kationen und Anionen wurden jeweils 20 ml gefilterte Probe entnommen. Kationenproben wurden zusätzlich mit 4 Tropfen konzentrierter Salpetersäure pro 20 ml angesäuert. Der Transport erfolgte bei 4°C. Weil Anionenund Kationenmessungen erst am Ende einer Probennahmekampagne durchgeführt wurden und so insbesondere die Proben vom Beginn einer Kampagne über einen längeren Zeitraum gelagert werden mussten (4-6 Wochen), wurden die Proben bis zur Messung tiefgefroren.

4.1.2 Bestimmung der Cyanidspezies

Cyanide wurden entsprechend der üblichen Vorgehensweise zur Untersuchung eines Cyanidschadensfalls (KJELDSEN 1999; LFU 1995; SMITH & MUDDER 1991) in Form operativer Speziesgruppen erfasst. Dieses sind *Gesamtcyanid* (CN_{ges}) und *leicht freisetzbares Cyanid* (CN_{lfr}). Im Wesentlichen repräsentiert der Parameter CN_{lfr} eine Gruppe leicht löslicher, hoch toxischer Cyanidspezies, während die Differenz aus CN_{ges} und CN_{lfr} eine Gruppe schwer- bis unlöslicher, ungiftiger Cyanidspezies umfasst. Standardverfahren zur Bestimmung beider Parameter sind in DIN 38405 beschrieben. Sie bestehen jeweils aus einem Destillationsschritt, in dem unter festgelegten Temperatur- und pH- Bedingungen sowie durch Zugabe verschiedener Reagenzien Cyanwasserstoff von Cyaniden abgespalten und aus der Probe ausgetrieben wird (Abb. 9). Die in die Gasphase überführte Blausäure wird in einer Absorptionslösung aufgefangen, deren Cyanidgehalt abschließend bestimmt wird.





Als CN_{ges} im Sinne dieser Norm wird die Summe der einfachen und komplexen Cyanide bezeichnet und außerdem diejenigen organischen, Cyangruppen enthaltenden Verbindungen, z.B Cyanhydrine, die unter den Bedingungen des Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten. Einfache Nitrile (R-CN), wie Acetonitril und Benzonitril, sowie Cyanationen (OCN⁻), Thiocyanationen (SCN⁻) und Chlorcyan (CICN) werden mit dem Verfahren zur Bestimmung von CN_{ges} nicht erfasst. Nach MILOSAVLJEVIC & SOLUJIC (2001) werden auch diverse Metallcyanidkomplexe entweder nicht ([Co(CN)₆]³⁻; [Pt(CN)₄]²⁻; [Pt(CN)₆]²⁻) oder nur teilweise ([Pd(CN)₄]²⁻ zu ca. 69%; [Au(CN)₂]⁻ zu ca. 57%; [Ru(CN)₆]⁴⁻ zu ca. 50%) registriert.

Als CN_{lfr} im Sinne von DIN 38405 werden Cyanwasserstoff sowie alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur sowie einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten, bezeichnet. Dazu zählen die leicht löslichen einfachen Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle, aber auch schwache Cyanidkomplexe, z.B. des Kupfers, Zinks oder Cadmiums. Über die bereits vom CN_{ges} ausgeschlossenen Verbindungen hinaus werden insbesondere komplex gebundene Cyanide des Eisens mit der Bestimmung des CN_{lfr} nicht erfasst.

Die in DIN 38405 beschriebenen Destillationsapparaturen nehmen viel Platz ein und sind besonders energie- sowie zeitaufwendig. Außerdem wird eine relativ große Probenmenge benötigt, was gleichzeitig mit einem hohen Chemikalienverbrauch verbunden ist. Um diesen Mängeln entgegenzuwirken, wurden zur Bestimmung von CN_{aes} und CN_{lfr} neuere, in Anlehnung an DIN 38405 modifizierte Verfahren angewendet, bei denen ein Mikrodestillationsapparat (MicroDistiller®/ EPPENDORF-NETHELER-HINZ GmbH) die herkömmlichen Apparaturen ersetzt. Der MicroDistiller[®] (Abb. 10) bildet eine kompakte Einheit, bestehend aus sechs Heizpositionen zur Aufnahme von Probengefäßen und sechs Kühlpositionen zur Aufnahme von Auffanggefäßen, so dass bis zu sechs Proben parallel destilliert werden können. Während des Destillationsvorgangs werden die einzelnen Positionen programmgesteuert geheizt bzw. gekühlt (Toleranz ± 1°C), wobei Proben- und Auffangflaschen über eine Destillationskapillare miteinander verbunden sind. Die wesentlichen Vorteile des MicroDistillers[®] sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Es gibt bisher keine Publikationen zur Bestimmug von CN_{ges} und CN_{lfr} in natürlichem Grundwasser mithilfe eines MicroDistillers[®]. Deshalb werden die hier verwendeten Verfahren im Folgenden detailliert beschrieben, um Bezüge zu bzw. Abweichungen von der DIN 38405 herauszustellen.



Abb. 10: Querschnitt eines MicroDistillers[®].

Destillations-	Platzbedarf	Vol. einer	Zeitbedarf à 6 Proben		Energieverbrauch für CN _{ges}		
apparatur		Probe	CN _{ges}	CN _{lfr}	(MANSFELDT & BIERNATH 2000)		
Nach DIN	1 Digestorium à	100 ml	7°24'	24°0'	5,00 kWh à 6 Proben		
38405	1 Probe						
MicroDistiller [®]	50×31 cm Stell-	10 ml	1°14'	4°0'	0,72 kWh à 6 Proben		
	fläche à 6 Proben						

4.1.2.1 Gesamtcyanid (CN_{ges})

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: 10 ml Borosilikat- Auffangkolben, kalibriert (EPPENDORF); Schraubverschlüsse für Auffangkolben mit eingelegtem, geschlitztem Silikon-Teflon-Septum (EPPENDORF); Universal- Destillationskapillaren aus Fused Silica, L=200 mm (EPPENDORF); Mikrodestillationsapparat + Isolierkappen für Heiz- und Kühlpositionen (EPPENDORF MicroDistiller[®]); Digestorium; sterile 10 ml PE-Einwegspritzen (SARSTEDT) + Kanülen, 0,4×19 mm (MICROLANCE); 100- 1000 µl Pipette (EPPENDORF); PS-Einwegküvetten, 10×4×45 mm (SARSTEDT); Photometer (MILTON ROY COMPANY Spectronic[®] 1201).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: **0,1M NaOH** (J.T.BAKER); **6M HCI**: 250 ml HCl zur Analyse, min. 37% (RIEDEL-DE HAËN) werden mit destilliertem Wasser auf 500 ml aufgefüllt; **CuSO₄×5H₂O-Lsg.** (nach DIN 38405); **SnCl₂×2H₂O- Lsg.** (wöchentlich frisch nach DIN 38405); **CyanidstammIsg. (100 mg CN'/I)**: 250 mg KCN zur Analyse (MERCK) werden in 400 ml 1M NaOH (J.T.BAKER) gelöst und mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt; **Cyanidstandardlsg. (1 mg CN'/I)**: 1 ml Cyanidstammlsg. und 3 ml dest. Wasser werden zu ca. 70 ml 0,1M NaOH (J.T.BAKER) gegeben und mit 0,1M NaOH auf 100 ml aufgefüllt; **Kaliumhydrogenphthalatlsg. (pH 4,8)**: 40,85 g C₈H₅KO₄ zur Analyse (FLUKA) werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt; **Chloramin-T-Lsg.**: 0,5 g C₇H₇Cl N NaO₂S×3H₂O werden in dest. Wasser

gelöst und auf 100 ml aufgefüllt (täglich frisch); **Barbitursäure-Pyridin-Lsg.**: 1,75 g NaOH zur Analyse (ROTH) werden in ca. 125 ml Wasser gelöst || 4,2 g $C_6H_8N_2O_3$ zur Analyse (ALDRICH) sowie 3,4 g $C_6H_5NO_2$ zur Analyse (MERCK) werden hinzugefügt und unter halbstündigem Rühren gelöst || die Lösung wird mit dest. Wasser auf 250 ml aufgefüllt (wöchentlich frisch, Aufbewahrung im Dunkeln).

Die im Gelände zur CN_{aes}- Bestimmung vorbereiteten Proben wurden 6 h bis maximal 20 h nach der Probennahme bearbeitet. Dazu wurden die Heizpositionen des MicroDistillers[®] mit Probenflaschen bestückt. Sechs Auffangkolben wurden mit jeweils 1 ml 0,1M Natriumhydroxidlsg. befüllt, durch Schraubdeckel verschlossen und in die Kühlpositionen des MicroDistillers® gestellt. Anschließend wurden die Probenund Auffanggefäße über Destillationskapillaren miteinander verbunden. Weil sich in den meisten Probengefäßen während des Transports ein Überdruck aufgebaut hatte, wurden dazu die Kapillaren zuerst in die Asorptionslsg. und dann in das Probengefäß eingeführt. So wurden potenzielle Cyanidverluste bei der Destillationsvorbereitung minimiert. In Anlehnung an DIN 38405 erfolgten unmittelbar vor der Destillation Zugaben verschiedener Reagenzien. Der Reihenfolge nach wurde jeweils 1 ml eines im Verhältnis 1:5 angesetzten Gemisches aus Zinn(II)-chloridlsg. und Kupfer(II)sulfatlsg. sowie 1 ml 6M Salzsäure in die Proben eingespritzt. Der anschließende Destillationsprozess dauerte inklusive einer Aufheizphase von 14 Minuten insgesamt 74 Minuten. Die Prozesstemperatur der Heizpositionen betrug +110°C, die der Kühlpositionen +10°C. Nach Abschluss des Destillationsprozesses wurden zuerst die Kapillaren aus den Auffanggefäßen entfernt, um Verluste der cyanidhaltigen Absorptionslsg. durch Aufsteigen in den Kapillaren zu verhindern. Der Destillationsrückstand wurde verworfen. Die cyanidhaltigen Absorptionslsg. wurden einem anschließenden colorimetrischen Nachweisverfahren (DIN 38405; MERTENS 1974) zugeführt. Die gesamte Durchführung der Destillation erfolgte in einem Digestorium.

Für die colorimetrische Bestimmung wurden Absorptionslösungen, bei denen Massenkonzentrationen > 100 µgCN⁻/l bzw. jenseits des kalibrierten Bereichs (s.u.) zu erwarten waren, zunächst im Verhältnis 1:10 mit dest. Wasser verdünnt. Dazu wurden die betreffenden Auffangkolben mit dest. Wasser bis zur Eichmarke auf 10 ml aufgefüllt und geschüttelt. Anschließend wurde 1 ml der aufgefüllten Absorptionslösung mit einer Pipette abgenommen und zusammen mit 4 ml dest. Wasser in einen 10 ml Messkolben umgefüllt. Im weiteren wurden verdünnte und unverdünnte Absorptionslösungen gleich behandelt.



Abb. 11: Reaktionsschritte zur colorimetrischen Bestimmung von CN⁻_{aq} (nach DIN 38405).

Der Reihenfolge nach wurden jeweils 1 ml Kaliumhydrogenphthalatlsg. und 1 ml Chloramin-T-Lsg. zu den Absorptionslösungen pipettiert. Zwischen den Zugaben wurden die Gefäße kurz verschlossen und geschüttelt. In der nach Zupipettieren des Puffers schwach sauren Lösung reagierte enthaltenes Cyanid mit dem aktiven Chlor des Chloramin-T zu Chlorcyan (Abb. 11). Nach einer Reaktionszeit von 5 min, innerhalb der das gesamte Cyanid umgesetzt worden sein sollte, wurden weiterhin 1 ml Barbitursäure-Pyridin-Lsg.^{*} zupipettiert, die Auffangkolben mit dest. Wasser bis zum Eichstrich auf 10 ml aufgefüllt und geschüttelt. Direkt im Anschluss wurden jeweils ca. 2 ml Lösung aus den Auffangkolben in Küvetten umgefüllt und für 40 min im Dunkeln stehen gelassen. Während dieser Zeit reagierte Chlorcyan durch Addition an einen Pyridinring und anschließende Hydrolyse weiter zu

^{*}Die Barbitursäure-Pyridin-Lsg. ist nach EPPENDORF (1999) bzw. MANSFELDT & BIERNATH (2000) aus 1,3-Dimethylbarbitursäure und Pyridin-4-Carbonsäure hergestellt worden. Reines Pyridin, das laut DIN 38405 verwendet werden sollte, ist leicht entzündlich und gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken oder bei Berührung mit der Haut. Darüber hinaus ist die Farbentwicklung mit 1,3-Dimethylbarbitursäure schneller und intensiver als mit reiner Barbitursäure wie in DIN 38405 vorgeschlagen (Meeusen et al. 1989).

Glutacondialdehyd. Dieses wiederum kondensierte mit 1,3-Dimethylbarbitursäure zu einem blauen Farbkomplex. Dessen Konzentration wurde abschließend als Maß für die Massenkonzentration an Cyanidionen in den Proben bei einer Wellenlänge von 601 nm in den Küvetten photometrisch bestimmt.

An jedem Messtag wurde eine Eichkurve aufgestellt. Dazu wurden in eine Serie von 10 ml Messkolben jeweils 4 ml dest. Wasser und anschließend die in Tab. 6 aufgeführten Mengen Kaliumcyanid-Standardlösung (1 mgCN⁻/l) sowie 0,1M Natriumhydroxidlsg. pipettiert. Die Aufstellung der Bezugskurve erfolgte grundsätzlich ohne vorherige Durchführung des Destillationsschrittes, da der Übergang von Kaliumcyanid während der Destillation quantitativ stattfindet (EPPENDORF 1999). Die photometrische Bestimmung der Standards wurde wie oben bereits für Absorptionslösungen beschrieben durchgeführt.

Tab. 6: Mischungsverhältnisse KCN (1 mgCN⁻/l) zu 0,1M NaOH zur Aufstellung von Eichkurven.

Konzentration der Bezugskurve [µgCN ^{-/} l]	0	20	40	60	80	100
0,1M NaOH-Lsg. [ml]	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
KCN-StdLsg (1mgCN ⁻ /I) [ml]	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

4.1.2.2 Leicht freisetzbares Cyanid (CN_{lfr})

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: 10 ml Borosilikat- Auffangkolben, kalibriert (EPPENDORF); Schraubverschlüsse für Auffangkolben mit eingelegtem, geschlitztem Silikon-Teflon-Septum (EPPENDORF); Universal- Destillationskapillaren aus Fused Silica, L=200 mm (EPPENDORF); Mikrodestillationsapparat + Isolierkappen für Kühlpositionen (EPPENDORF MicroDistiller[®]); Gasflussregler + 6 Gaszuleitungen mit Lueranschlüssen und Schnellkupplungen + Kanülen, 0,6×80 mm (EPPENDORF); Digestorium; sterile 10 ml & 20 ml PE-Einwegspritzen (SARSTEDT) + Kanülen, 0,4×19 mm & 0,8×40 mm (MICROLANCE); 100- 1000 µl Pipette (EPPENDORF); PS-Einwegküvetten, 10×4×45 mm (SARSTEDT); Photometer (MILTON ROY COMPANY Spectronic[®] 1201).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: 0,1M NaOH (J.T.BAKER); EDTA-Lsg. (nach DIN 38405); ZnSO₄×7H₂O-/ $3CdSO_4 \times 8H_2O$ - Lsg. (nach DIN 38405); Kaliumhydrogenphthalatlsg. (pH 4,0) (nach DIN 38405); Entschäumer: ca. 0,5 g mittelviskose Silikonpaste (BAYER Baysilone[®]) werden in 20 ml n-Pentan zur Analyse (MERCK) gelöst; N₂ 4.6 (MESSER); Cyanidstammlsg. (s. 4.1.2.1); Cyanidstandardlsg. (s. 4.1.2.1); Kaliumhydrogenphthalatlsg. (pH 4,8) (s. 4.1.2.1); Chloramin-T-Lsg. (s. 4.1.2.1); Barbitursäure-Pyridin-Lsg. (s. 4.1.2.1).

Die im Gelände zur *CN*_{*lfr*} Bestimmung vorbereiteten Proben wurden 24 h bis maximal 27 h nach der Probennahme bearbeitet. Dazu wurden zunächst

Auffangkolben mit jeweils 1 ml 0,1M Natriumhydroxidlsg. sowie 3 ml dest. Wasser befüllt und durch Schraubdeckel verschlossen. Die Bestückung des MicroDistillers® mit Auffangkolben und Probenflaschen sowie die Verbindung der Gefäße mit Destillationskapillaren erfolgte wie bereits für die CN_{ges}-Bestimmung beschrieben (4.1.2.1). In Anlehnung an DIN 38405 erfolgten auch zur Bestimmung von CN_{lfr} vor der Destillation Zugaben verschiedener Reagenzien. Den Proben wurden der Reihenfolge nach 1 ml Zink-Cadmiumsulfatlsg. zur Maskierung von Hexacyanoferrat, 1 ml EDTA-Lsg. zur vollständigen Zersetzung schwacher Cyanidkomplexe und 5 ml Pufferlsg. (pH 4) über Einwegspritzen zugegeben. Nach Zugabe der Reagenzien waren die 20 ml Rollrandflaschen zu insgesamt 85% ihres Volumens gefüllt. Um bei diesem hohen Füllstand einen Übertritt von Schaum durch die Kapillaren in die Absorptionslsg. zu vermeiden, wurden abschließend jeweils 4 Tropfen Entschäumer auf den Probenoberflächen gegeben. Nach DIN 38405 wäre weiterhin, angepasst an das hier verwendete Probenvolumen, der Zusatz von 30 mg Zinkpulver möglich gewesen, um eventuell enthaltene Kupferkomplexe vollständig zu zersetzen und darüber hinaus Prusside (2.1.3) teilweise mitzubestimmen (bis zu etwa 50% bezogen auf ihren Gehalt an CN-Gruppen). Zwingend erforderlich ist die Zugabe von Zinkpulver aber nur dann, wenn eine Massenkonzentrationen an Kupferionen >1 mg/l in den Proben zu erwarten ist. Da eine teilweise Erfassung von möglicherweise enthaltenen Prussiden nicht zweckmäßig erschien und kein Anlass bestand, Kupferionen-Konzentrationen >1 mg/l zu vermuten, wurde auf den Zinkpulverzusatz verzichtet, um potenzielle Cyanidverluste bei der Destillationsvorbereitung zu minimieren. Dementsprechend ist bei der Probennahme der Überschuss an Zinn(II)chlorid-Lösung begrenzt worden (s. Fußnote auf S. 27).

Als nächstes wurde ein Stickstoffstrom an die Proben angelegt, weil CN_{lfr} im Unterschied zu CN_{ges} während der Destillation aktiv ausgetrieben werden musste. Dazu wurde Stickstoff über einen Gasflussregler geführt, der den Gasstrom auf sechs Leitungen aufteilte. Die Enden der Gasleitungen ragten in die Probengefäße, so dass die Proben von Stickstoff durchströmt wurden. Der Gasdruck wurde auf 0,5 bar eingeregelt. Während des vierstündigen Destillationsprozesses wurden die Heizpositionen im Unterschied zur CN_{ges} -Destillation bei Raumtemperatur belassen. Die Prozesstemperatur der Kühlpositionen betrug +10°C. Die Durchführung der Destillation ist in einem Digestorium erfolgt. Das weitere Verfahren, d.h. die Entnahme der Absorptionslösungen sowie die colorimetrische Bestimmung der absorbierten Blausäure, entsprach dem zur Bestimmung von CN_{ges} (4.1.2.1).

34

4.1.3 Anionenbestimmung

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: 10 ml PE-Einwegspritzen (SARSTEDT); PVP-Filterkartuschen (DIONEX OnGuard[™]-P); Voll- und EPPENDORF-Pipetten, Messkolben (Proben-/ Standardvorb.); Autosampler (DIONEX ASM-3); 5 ml Phiolen + Kappen (DIONEX PolyVial[™]); Ionenchromatograph (DIONEX Serie 4000i) mit Vorsäule: IonPac[®] AG14 und Trennsäule: IonPac[®] AS14 (DIONEX).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: Sulfat-Standard 1000±2 mg/l SO₄²⁻, Schwefelsäure in Wasser (MERCK Titrisol[®]); Chlorid-Standard 1000±2 mg/l Cl⁻, Salzsäure in Wasser (MERCK Titrisol[®]); Nitrat-Standardlösung 1000±5 mg/l NO₃⁻, Natriumnitrat in Wasser (MERCK Titrisol[®]); Eluent (3,5mM Carbonat/ 1,0mM Bicarbonat): 3710 mg Na₂CO₃ zur Analyse (MERCK) sowie 840 mg NaHCO₃ zur Analyse (MERCK) werden in dest. Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt || diese Stammlösung wird nach Bedarf im Verhältnis 1:100 mit dest. Wasser verdünnt; Helium 4.6 (MESSER).

Als Hauptanionen wurden Sulfat, Chlorid und Nitrat ionenchromatographisch bestimmt; während der ersten beiden Kampagnen einfach, danach zweifach zwecks Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die aufgetauten Anionenproben wurden zunächst im Verhältnis 1:11 mit dest. Wasser verdünnt, um die Sulfat- und Chloridkonzentrationen in linear kalibrierbare Bereiche abzusenken. Um einer irreversiblen Belegung und damit einer Verkürzung der Funktionsdauer der Trennsäulen durch C_{org}-Verbindungen vorzubeugen, wurden die verdünnten Proben durch OnGuard[™]-P Kartuschen^{*} gefiltert, bevor sie in Phiolen gefüllt wurden. Weiterhin wurden Mischstandards mit Sulfat- und Chloridgehalten von jeweils 10, 50 und 100 mg/l sowie Nitratgehalten von 1, 5 und 10 mg/l zur Dreipunktkalibrierung vorbereitet. Sie wurden wie die Proben gefiltert und in Phiolen gefüllt.

Die Messung erfolgte programmgesteuert, wobei die Messlösungen aus den Phiolen dem Ionenchromatographen über einen Autosampler zugeführt wurden. Mit einer Fließrate von 1,5 ml/min wurden der Eluent bzw. auch die Messlösungen über die Trennsäulen geführt. Nach dem Säulenausgang wurden Chromatogramme zur Bestimmung von Sulfat und Chlorid über einen Leitfähigkeitsdetektor, zur Bestimmung von Nitrat über einen UV-Detektor aufgezeichnet. Um ein mögliches Driften der Messungen innerhalb einer Reihe feststellen und bei der Auswertung der Chromatogramme berücksichtigen zu können, erfolgte sowohl am Anfang als auch am Ende jeder Messreihe eine Dreipunkteichung. Außerdem wurde nach jeder 10. Probe der mittlere Mischstandard gemessen.

Laut Hersteller entfernen OnGuard[™]-P Filterkartuschen durch Ionenaustausch die phenolische Fraktion von Huminsäuren, Gerbsäuren, Lignin, Anthocyanine und Azofarbstoffe.

4.1.4 Kationenbestimmung

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: Voll- und EPPENDORF-Pipetten, Messkolben (Proben-/ Standardvorb.); **15 ml PP-Probenröhrchen** (GREINER); **Flammen-AAS** (PERKIN ELMER AAS 4100); Mg/Ca-HKL (VARIAN); Fe-HKL (S&J. JUNIPER & CO.); Mn-HKL (S&J. JUNIPER & CO.).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: Kalium-Standard 1000±2 mg/l K, Kaliumchlorid in Wasser (MERCK Titrisol[®]); Natrium-Standard 1000±2 mg/l Na, Natriumchlorid in Wasser (MERCK Titrisol[®]); Magnesium-Standard 1000±2 mg/l Mg, Magnesiumchlorid in 6%iger Salzsäure (MERCK Titrisol[®]); Calcium-Standard 1000±2 mg/l Ca, Calciumchlorid in 6,5%iger Salzsäure (MERCK Titrisol[®]); Eisen-Standard 1000±2 mg/l Fe, Eisen(III)-chlorid in 15%iger Salzsäure (MERCK Titrisol[®]); Mangan-Standard 1000±2 mg/l Mn, Manganchlorid in Wasser (MERCK Titrisol[®]); HNO₃ zur Analyse, min. 65% (RIEDEL-DE HAËN); Cs-La-Lösung: 50 g La₂O₃ zur Analyse (FLUKA) werden in 250 ml HCl_{konz}. gelöst und mit dest. Wasser auf 1 I aufgefüllt || 10 g CsCl₂ zur Analyse (MERCK) werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 I aufgefüllt || Jeweils 100 ml beider Lösungen werden zusammengeführt und mit dest. Wasser auf 1 I aufgefüllt; Acetylen 2.6 (MESSER).

Als Hauptkationen wurden Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer in den Kationenproben bestimmt. Die Bestimmung erfolgte während der ersten drei Kampagnen einfach; nur während letzten Kampagne zweifach, zwecks Überprüfung der der Reproduzierbarkeit. Kationenstandards zur Dreipunktkalibrierung wurden für jedes Element separat und in zu erwartenden Konzentrationsbereichen des jeweiligen Elements angesetzt (Tab. 7). Da sich Salpetersäure, die den Kationenproben im Gelände zur Konservierung zugesetzt worden war, auf die Messung auswirkt (HEINRICHS & HERRMANN 1990), wurde den Standards Salpetersäure im selben Verhältnis wie den Kationenproben zugefügt (4.1.1.3).

Element	Std. 1 [mg/l]	Std. 2 [mg/l]	Std. 3 [mg/l]
К	5	10	20
Na	10	50	100
Ca	100	200	300
Mg	10	50	100
Fe	0,1	0,5	1,0
Mn	0,1	0,5	1,0

Tab. 7: Standardkonzentrationen für Hauptkationen-Kalibrierung.

Alle Messungen erfolgten in einer Luft-Acetylen-Flamme. Proben und Standards für die Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen mussten dabei in Anwesenheit eines Cäsium- und Lanthan-Überschusses gemessen werden, um spezifische Störungen der Luft-Acetylen-Flamme: Ionisation sowie Dampf- und

Schmelzphasenstörungen zu unterdrücken (HEINRICHS & HERRMANN 1990). Dazu wurde jeweils 1 ml Probe bzw. Standard zu 10 ml Cäsium-Lanthan-Lösung in PP-Probenröhrchen gegeben.

Kalium und Natrium wurden über Atom-Emission bei 766,5 nm bzw. 589,0 nm gemessen; Calcium und Magnesium mit einer Multielement-Hohlkathodenlampe über Atom-Absorption bei 422,7 nm bzw. 202,6 nm. Auch die Messung von Eisen und Mangan erfolgte über Atom-Absorption bei 248,3 nm bzw. 279,5 nm, allerdings unter Verwendung von Einzelelement-Hohlkathodenlampen. Abgesehen von dem Cäsium-Lanthan-Lösungszusatz zur Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen wurden alle Proben zunächst unverdünnt gemessen. Bei der Ermittlung von Konzentrationen außerhalb des jeweiligen Kalibrierungsbereichs wurden entsprechende Proben, je nach ihrer Anzahl, entweder durch Verdünnung an die Kalibrierung angepasst oder mit einer angepassten Kalibrierung erneut gemessen. Um ein mögliches Driften der Messungen zur erkennen und Messwerte entsprechend zu bereinigen, waren die Messreihen analog zur Anionenbestimmung aufgebaut (4.1.3).

4.1.5 Bestimmung des gelösten Kohlenstoffs

Ab der Kampagne im Sommer 2000 wurde anstelle der im Gelände ermittelten Säurekapazität der gesamte anorganische Kohlenstoffgehalt (TIC) der GW-Proben im Labor bestimmt. Darüber hinaus wurde der Gehalt gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) ermittelt.

4.1.5.1 Gesamter anorganischer Kohlenstoff (TIC)

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: Voll- und EPPENDORF-Pipetten, Messkolben (Standardvorb.); Gesamt Kohlenstoff Messgerät (SHIMADZU TOC-5000).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: **TIC-Standardlösung** 1000 mg C/I: 3.50 g hochreines NaHCO₃ (MERCK) und 4,41 g hochreines Na₂CO₃ (MERCK), das für 30 min auf 500-600°C erhitzt und in einem Sulfat-Trockenapparat gekühlt wurde, werden in ultrareinem Wasser gelöst und auf 500 ml aufgefüllt; ~**25%ige H₃PO**₄: 100 ml H₃PO₄, mind. 85% zur Analyse (RIEDEL-DE HAËN) werden mit ultrareinem Wasser auf 500 ml aufgefüllt; **Synthetische Luft**, 20,5% O₂ in N₂ (MESSER).

Der gelöste anorganische Kohlenstoffgehalt wurde mit einem TOC-Messgerät in Anionenproben bestimmt, d.h. der TIC-Anteil eines definierten Probenvolumens (100 μ I) wurde durch Mineralsäure zu CO₂ zersetzt und dieses durch ein Trägergas ausgetrieben. Der CO₂-Gehalt des Trägergases wurde schließlich mit einem nichtdispersiven Infrarotgasanalysator gemessen. Dieser Vorgang wurde mit insgesamt

mind. 3 Aliquoten jeder Probe durchgeführt. Wenn die Abweichung der Messwerte vom Mittelwert >1,5% betrug, wurde die Zahl der Aliquote auf max. 5 erhöht und der aus den drei am engsten zusammenliegenden Messungen berechnete Mittelwert als Messwert ausgegeben.

Es erfolgte eine Dreipunktkalibrierung des Messgerätes mit TIC-Standards, die 50, 100 bzw. 150 mg/l anorganischen Kohlenstoff enthielten. Um ein mögliches Driften der Messungen zur erkennen und Messwerte entsprechend zu bereinigen, waren die Messreihen analog zur Anionenbestimmung aufgebaut (4.1.3). Die Messwerte wurden nach Gl. 4-4 als (HCO_3^{-}) berechnet.

GI. 4-4: $(HCO_3) = (C) \times 5.08 \text{ [mg/l]}$

4.1.5.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Verwendete Materialien und Geräte: wie 4.1.5.1.

Verwendete Chemikalien: wie 4.1.5.1.

Der gelöste organische Kohlenstoffgehalt wurde indirekt aus der Differenz des gesamten Kohlenstoffgehalts (TC) und des TIC ermittelt. Dazu wurde zunächst der TC mit demselben Messgerät und in denselben Proben wie der TIC bestimmt. Der TC eines definierten Probenvolumens (30 µl) wurde dazu in einer Verbrennungsröhre bei 680°C in Anwesenheit eines Katalysators zu CO₂ zersetzt und mit einem Trägergas ausgetrieben. Die TC-Einheit des SHIMADZU TOC-5000 ist der oben beschriebenen TIC-Einheit vorgeschaltet. Dementsprechend war der weitere Verlauf der Messung analog zur TIC-Messung, abgesehen davon, dass die Mineralsäure in diesem Fall ausschließlich zur Kühlung des Trägergases diente.

Die Eichung des Gerätes erfolgte mit den oben beschriebenen IC-Standards, da TC und TIC ähnliche Größenordnungen aufwiesen. Auch die Anordnung der Messreihen war dieselbe. TC- und TIC-Bestimmung einer Probe folgten direkt aufeinander.

4.2 Laborversuche

Um mögliche Reaktionen gelösten Cyanids innerhalb des Neckarkies-GWL (z.B. Fällung) bzw. Wechselwirkungen mit dem GWL-Material (z.B. Adsorption) eingehender zu untersuchen, wurden Batch-Experimente unter möglichst standortnahen Bedingungen durchgeführt, d.h. mit GWL-Material (4.2.1) und Grundwasser (4.2.2) vom Testfeld Süd. Dazu wurden nach Maßgabe der folgenden Fragestellungen verschiedene Versuchsreihen aufgestellt (s. 4.2.3):

- Wie viel Cyanid wird dem Grundwasser im Kontakt mit nicht kontaminiertem GWL-Material in Abhängigkeit von der Zeit entzogen?
- Wie verhält sich CN_{lfr} im Vergleich zu Hexacyanoferratkomplexen?
- Welchen Einfluss haben verschiedene auf dem Testfeld Süd festgestellte Redoxbedingungen?
- Welche Prozesse treten auf, die zur Bindung verschiedener Cyanidspezies am oder im Sediment führen?

Über einen Zeitraum von 51 Tagen wurde beobachtet, wie sich die operativen Parameter CN_{ges} und CN_{lfr} in den Überstandslösungen der unterschiedlichen Versuchreihen entwickelten (s. 4.2.4). Der CN_{ges} –Gehalt des verwendeten GWL-Materials am Ende des Batch-Experiments wurde durch direkte Mikrodestillation des Sediments bestimmt (s. 4.2.5). Die Bindungsart der Cyanide am bzw. im Sediment wurde schließlich durch Extraktion des Cyanids aus dem verwendeten GWL-Material mit verschiedenen Eluaten und anschließende Bestimmung des CN_{ges} in den Extrakten untersucht (s. 4.2.6). Außerdem wurde die Ausgangszusammensetzung des verwendeten GWL-Materials bestimmt (4.2.7).

4.2.1 Verwendetes GWL-Material

<u>Verwendete Geräte</u>: Analysensiebe nach DIN 4188 mit 6,3 mm Quadratlochung bzw. 2 mm Maschenweite (ECKHARDT), **Gefriertrocknungsanlage** (STERIS[®] LYOVAC[®]GT2).

Als Feststoff wurde Aushubmaterial der GWM B51 verwendet, das bei deren Bau, 26.06.1996, gewonnen und seitdem luftdicht, unter Bedeckung von am Grundwasser, im Dunkeln gelagert worden war (mündl. Mitt. A. HADELER, Uni Bremen). Das mutmaßlich nicht mit Cyaniden kontaminierte Aushubmaterial stammte aus 5,5-7,0 m Teufe u. GOK, d.h. aus dem Bereich des Neckarkies-GWL. Es wurde durch Nasssiebung in drei Korngrößenklassen geteilt und anschließend gefriergetrocknet. Die Fraktion >6,3 mm (1820 g) wurde verworfen. Verwendung fand nur die Fraktion <2 mm (889 g), in der für Cyanide adsorptiv wirksame Partikel angereichert sein konnten, sowie ein Teil der Fraktion 2-6,3 mm (insg.: 6543 g), die durch ihren Gehalt Kalksteinkomponenten Potenzial poröser ein für Intrapartikeldiffusion besaß (HERFORT 2000). Beide Fraktionen wurden gut homogenisiert.

Der *CN_{ges}*–Hintergrundgehalt des GWL-Materials wurde gemäß Kapitel 4.2.5 bestimmt. Unter der Annahme, dass eventuell adsorbierte oder ausgefällte Cyanide

überwiegend in der Feinkornfraktion vorkommen, wurden dazu drei repräsentative Aliquote á 0,5 g der Fraktion <2 mm verwendet.

4.2.2 Verwendetes Grundwasser

Nach Maßgabe der Ergebnisse der Geländeuntersuchungen (5.1) wurde Grundwasser der GWM B14 und der GWM B61 eingesetzt, repräsentativ für verschiedene Redoxmilieus des Grundwassers auf dem Testfeld Süd. Zur genaueren Charakterisierung der verwendeten Grundwassertypen wurden während der 4.1.1 Entnahme in-situ-Parameter gemäß Kapitel bestimmt sowie in Dreifachbestimmung die Hintergrundgehalte der Hauptanionen, der Hauptkationen, des CN_{aes} und des CN_{lfr} gemäß der Kapitel 4.1.1.2 bis 4.1.5 ermittelt. Da die Entnahme des Grundwassers für die Batch-Experimente je GWM bis zu 2 h 15' dauerte, wurde der CN_{aes} -Gehalt zusätzlich in jeweils einer Probe vom Beginn, zur Halbzeit und vom Ende einer Probennahme ermittelt, um ein mögliches Driften der Cyanidgehalte gegebenenfalls zu registrieren.

4.2.3 Vorbereitung der Versuchsreihen

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: 20 ml Borosilikatglas- Rollrandflaschen (TROTT); 10 ml Vollpipette; 0,1 ml Pipette (EPPENDORF); Bördelkappen mit eingelegtem Silikon-Teflon-Septum (TROTT); Bördelkappenzange.

<u>Verwendete Chemikalien</u>: KCN-StammIsg. (1000 mg CN'/I): 250 mg KCN zur Analyse (MERCK) werden in 40 ml 1M NaOH (J.T.BAKER) gelöst und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt; KCN-StandardIsg. (75 mg CN'/I): 7,5 ml der KCN-StammIsg. und 22,5 ml dest. Wasser werden zu ca. 50 ml 0,1M NaOH (J.T.BAKER) gegeben und mit 0,1M NaOH auf 100 ml aufgefüllt; K₄[Fe(CN)₆]-StammIsg. (1000 mg CN'/I): 270.58mg K₄[Fe(CN)₆]*3 H₂O zur Analyse (MERCK) werden in 40 ml 1M NaOH (J.T.BAKER) gelöst und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt; K₄[Fe(CN)₆]-StammIsg. (75 mg CN'/I): 7,5 ml der K₄[Fe(CN)₆]-StammIsg. und 22,5 ml dest. Wasser werden zu ca. 50 ml 0,1M NaOH (J.T.BAKER) gelöst und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt; K₄[Fe(CN)₆]-StandardIsg. (75 mg CN'/I): 7,5 ml der K₄[Fe(CN)₆]-StammIsg. und 22,5 ml dest. Wasser werden zu ca. 50 ml 0,1M NaOH (J.T.BAKER) gegeben und mit 0,1M NaOH auf 100 ml aufgefüllt, die Lösung wurde frisch angesetzt sowie dunkel und kühl aufbewahrt; 0,1M NaOH (J.T.BAKER).

Zur Untersuchung der Fragestellungen wurden insgesamt sechs Versuchsreihen aufgebaut, die sich in der Verwendung verschiedener Zusätze und Grundwassertypen unterschieden: Um das Verhalten der verschiedenen Cyanidspezies miteinander zu vergleichen, wurde dem Grundwasser entweder Kaliumcyanid- oder Gelbe Blutlaugensalzlsg. beigemengt und so der jeweilige Hintergrundgehalt an *CN_{ifr}* bzw. stabilen Cyanidkomplexen aufdotiert. Diesen beiden Varianten wurde ein Ansatz mit nicht-cyaniddotiertem Grundwasser gegenübergestellt, dem zwecks Vergleichbarkeit mit den anderen beiden Varianten lediglich 0,1M NaOH-Lsg. hinzugefügt wurde (KCN und K₄[Fe(CN)₆] wurden beide in 0,1M NaOH-Lsg. angesetzt). Um gleichzeitig den Einfluss verschiedener Redoxbedingungen zu erfassen, wurde jede der drei Varianten einmal mit Grundwasser aus sulfatreduzierendem (GWM B14) und einmal mit Grundwasser aus eisenreduzierendem Redoxmilieu (GWM B61) angesetzt (Abb. 12). Zur späteren Doppelbestimmung von CN_{qes} und CN_{lfr} in sieben Zeitintervallen im Überstand Versuchsreihe aus 28 bestand iede Replikaten. Entsprechend dieser Versuchsaufstellung wurden zunächst insgesamt 168 Rollrandflaschen im Labor für die spätere Befüllung mit Grundwasser vorbereitet, d.h. das Tara-Gewicht jeder Flasche, incl. einer Bördelkappe wurde ermittelt und in jede Flasche wurde ca. 5,3 g Sediment der Fraktion <2 mm sowie ca. 4,7 g der Fraktion 2-6,3 mm eingewogen.



Abb. 12: Schematische Versuchsaufstellung für ein Messintervall.

Die nachfolgende Befüllung der Behälter mit Grundwasser, das in weiter oben beschriebener Weise (4.1.1) den GWM B14 und GWM B61 entnommen wurde, fand im Gelände statt. Jede Flasche wurde vorerst nur etwa zur Hälfte befüllt; das Gefäß dabei geschwenkt, um das enthaltene Sediment zu suspendieren und Blasen zu entfernen. Anschließend wurden je nach Versuchsreihe entweder 100µl KCN-Standardlsg. oder K₄[Fe(CN)₆]-Standardlsg. zugegeben. Den Replikaten, die nicht mit Cyanid dotiert wurden, wurden jeweils 100 µl 0,1M NaOH hinzugefügt. Abschließend wurde jedes Gefäß mit Grundwasser aufgefüllt bis sich ein leicht konvexer Meniskus über der Öffnung bildete. Es wurde blasenfrei sowie luftdicht mit einer Bördelkappe verschlossen und kräftig aufgeschüttelt. Alle Arbeitsschritte im Gelände wurden Replikat für Replikat in zügiger Folge durchgeführt, um mögliche

Cyanidverluste über die Gasphase zu minimieren. Der Zeitpunkt des Verschließens wurde als jeweiliger Beginn des Batch-Experiments registriert.

Transport und anschließende Lagerung erfolgten bei Raumtemperatur im Dunkeln. Zurück im Labor wurde das Gesamtgewicht der Behälter bestimmt bzw. unter Annahme einer Dichte von 1 g/cm³ das Zugabevolumen des Grundwassers ermittelt (jeweils ca. 18 ml). Nach dem Wiegen wurden alle Gefäße noch einmal aufgeschüttelt und von diesem Zeitpunkt an ruhig gelagert.

4.2.4 Bestimmung von CN_{ges} und CN_{lfr} im Überstand

Verwendete Materialien und Geräte: wie 4.1.1.2 & 4.1.2.1.

Verwendete Chemikalien: wie 4.1.2.1.

Die Bestimmung der Cyanidspezies im Überstand erstreckte sich für ein Zeitintervall, entsprechend der Probenanzahl und des Zeitbedarfs der angewendeten Verfahren, über jeweils zwei Tage. So wurden 2-3, 4-5, 7-8, 10-11, 14-15, 36-37 sowie 50-51 Tage nach Beginn des Batch-Experiments je Versuchsreihe 2 Replikate zur Bestimmung von CN_{ges} und 2 Replikate zur Bestimmung von CN_{lfr} beprobt. In Abhängigkeit von der bekannten Cyanid-Anfangskonzentration der Versuchsreihen bzw. in den folgenden Messungen von der aus dem jeweils vorhergehenden Zeitintervall bekannten Cyanidkonzentration, wurde den Überstandslösungen entweder 10 ml Probe entnommen oder 1 ml Probe, die mit dest. Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt wurde. Die Replikate wurden jeweils direkt vor der Messung mit einer Einwegspritze beprobt, wobei darauf geachtet wurde, dass kein Sediment in die Proben gelangte. Es erfolgten keine stabilisierenden Zusätze (vgl. 4.1.1.2). In den unverdünnten oder verdünnten Proben wurde anschließend, wie in Kapitel 4.1.2.1 und 4.1.2.2 beschrieben, CN_{ges} bzw. CN_{lfr} bestimmt.

4.2.5 Bestimmung von CN_{ges} am bzw. im Sediment

Verwendete Materialien und Geräte: Gefriertrocknungsanl. wie 4.2.1; weitere wie 4.1.1.2 & 4.1.2.1.

Verwendete Chemikalien: wie 4.1.2.1.

Die Cyanidmenge, die während 51 Versuchstagen am bzw. im Sediment der verschiedenen Versuchsreihen gebunden worden war, wurde an Replikaten des letzten Messintervalls bestimmt. Dazu wurde die restliche überstehende Lösung der Gefäße dekantiert und das Sediment gefriergetrocknet sowie homogenisiert. Jeweils drei Replikaten einer Versuchreihe wurde ein Sedimentaliquot à 2,5 g entnommen,

das in 10 ml dest. Wasser suspendiert und zur Bestimmung von CN_{ges} durch Mikrodestillation nach MANSFELDT & BIERNATH (2000) verwendet wurde. Die dort beschriebene Verfahrensweise ist im Wesentlichen dieselbe wie zur Bestimmung von CN_{ges} in Lösungen (4.1.2.1), abgesehen davon, dass die Destillationsprozess-Dauer von 74 Minuten auf 134 Minuten erhöht wird, um eine vollständige Erfassung des CN_{ges} zu gewährleisten, und dass Suspensionen anstelle stabilisierter (4.1.1.2) oder unstabilisierter (4.2.4) wässriger Proben verwendet werden.

4.2.6 Bestimmung von CN_{ges} am bzw. im Sediment nach Extraktion

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: **50 ml PP- Zentrifugenröhrchen** (GREINER); **20 ml Vollpipette**; **Universalschüttler** (EDMUND BÜHLER SM 25); **Zentrifuge** (HEREAUS Megafuge[®] 1.0); weitere wie 4.1.1.2 & 4.1.2.1.

<u>Verwendete Chemikalien</u>: **1M NaCI-Lsg.**: 29,22 g NaCl zur Analyse (J.T.BAKER) werden in dest. Wasser gelöst und auf 500ml aufgefüllt; **0,2M NaH₂PO₄-Lsg.**: 13,80 g NaH₂PO₄×H₂O zur Analyse (APPLICHEM) werden in dest. Wasser gelöst, der pH-Wert wird mit 0,01 M HNO₃ auf 3,5 eingestellt, die Lösung auf 500 ml aufgefüllt; **0,1M NaOH** (J.T.BAKER); weitere wie 4.1.2.1.

Um über die Menge der am oder im Sediment gebundenen Cyanide hinaus deren Bindungsart zu untersuchen, wurden verschiedene Extrakte weiterer Sedimentaliquote derselben Replikate hergestellt, deren CN_{ges}–Gehalt nach Kapitel 4.2.5 bestimmt worden war. Die Wahl der Eluate erfolgte unter der Annahme, dass der größte Teil der im oder am Sediment gebunden Cyanide in Form von Hexacyanoferraten vorlag. In Anlehnung an RENNERT & MANSFELDT (2002a) sowie Rennert & MANSFELDT (2002b) wurden 1 M Natriumchloridlsg. 0,2 M Natriumdihydrogenphosphatlsg. sowie 0,1 M Natriumhydroxidlsg verwendet. Der pH-Wert der eigentlich alkalischen (pH 8,3) 0,2M NaH₂PO₄-Lsg. wurde dabei mit $0.01M \text{ HNO}_3$ auf 3.5 eingestellt, um zu gewährleisten, dass mit diesem Extraktionsmittel eventuell im Sediment enthaltene, ausgefällte Hexacyanoferrate nicht gelöst wurden.

Die Extraktion erfolgte nicht-sequentiell, indem drei separate Aliquote à ca. 2,5 g jeden Replikats jeweils mit 20 ml eines der drei Eluate versetzt wurden (Abb. 13). Der Ansatz erfolgte in Rollrandflaschen, die mit Bördelkappen gasdicht verschlossen wurden, um Cyanidverluste über die Gasphase einzuschränken. Die Gefäße wurden 24 h lang, horizontal, bei 100 U/min im Dunkeln geschüttelt, anschließend in Zentrifugenröhrchen platziert und ca. 15 min lang bei 4000 U/min zentrifugiert bis die

Eluate klar waren. In unverdünnten oder verdünnten Proben der Eluate wurde abschließend CN_{qes} wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben bestimmt.



Abb. 13: Elutionsschema am Beispiel einer der insgemsamt sechs Versuchreihen.

4.2.7 Petrographie des GWL-Materials

Zur Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials sowie zur Identifikation von Tonmineralen, die für Cyanide adsorptiv wirksam sein können, wurde die mineralogische Zusammensetzung des Neckarkies-Fraktionsgemisches ≤6,3 mm bzw. der darin enthaltenen Fraktion <2µm untersucht. Diese Untersuchungen konnten aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Materialmenge erst nach der Durchführung der Batch-Experimente erfolgen, an repräsentativen Proben die zuvor in den Batch-Experimenten verwendet worden waren.

4.2.7.1 Fraktionsgemisch ≤6,3 mm

<u>Verwendete Materialien und Geräte</u>: Scheibenschwingmühle (RETSCH RS100); Röntgendiffraktometer (SIEMENS Kristalloflex); Schwefel-Kohlenstoff-Messgerät (LECO[®] SC-144DR); Mikrowellen-Laborsystem + 100 ml Teflon-Druckbehälter (MLS ETHOSplus); Flammen-AAS (PERKIN ELMER AAS 4100); Mg/Ca-HKL (VARIAN); Si–HKL (NARVA); Fe-HKL (S&J. JUNIPER & CO.); Mn-HKL (S&J. JUNIPER & CO.) Cu-HKL (BECKMAN[®]); Ni-HKL (NARVA); Co-HKL (BECKMAN[®]).

<u>Verwendete Chemikalien</u>: HNO₃ zur Analyse, min. 65% (RIEDEL-DE HAËN); H₂O₂ zur Analyse, 30% (MERCK); HF zur Analyse, 40% (MERCK); CaCO₃-Kalib.-Probe, 12,00% C (LECO[®]); ZnS-Kalib.-Probe, 32,6±0,2% S (LECO[®]); Synthetische Luft, 20,5% O₂ in N₂ (MESSER); K-, Na-, Mg-, Ca-, Si-, Fe-, Mn-, Cu-, Ni-, Co- Standardlösungen (MERCK Titrisol[®]); Cs-La-Lösung: wie in 4.1.4; Acetylen 2.6 (MESSER); N₂O/ Lachgas UHP (MESSER).

Die natürliche mineralogische Zusammensetzung des verwendeten Fraktionsgemisches ≤6,3 mm wurde an insgesamt 5 repräsentativen Einzelproben untersucht, ausgewählt aus der Versuchsreihe, die mit nicht dotiertem Grundwasser der GWM B61 angesetzt und so am geringsten mit Cyaniden kontaminiert worden war (5.2.2). Die gefriergetrockneten Einzelproben wurden analysenfein (<60-100 µm) gemahlen. Drei der gemahlenen Proben wurden freundlicherweise am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Heidelberg qualitativ per Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Die beiden übrigen Proben wurden für quantitative Bestimmungen verwendet: In jeweils zwei Aliquoten à ca. 200 mg dieser Proben wurden mit einem Schwefel-Kohlenstoff-Messgerät die Gesamtschwefelbzw. Gesamtkohlenstoff- Gehalte gemessen. Jeweils zwei weitere Aliguote à ca. 100 mg wurden zur Durchführung von Flammen-AAS Messungen, in Anlehnung an KRACHLER et al. (1996) und WEISS et al. (1999) mit Mikrowellen in einem Salpetersäure- Wasserstoffperoxid- Flusssäure-Gemisch aufgeschlossen. In den Aufschlussproben wurden anschließend zum einen die Gehalte der Elemente gemessen, die bereits in den GW-Proben als Hauptkationen bestimmten worden 4.1.4). anderen der Siliziumgehalt waren (s. zum als einer der Hauptmineralbestandteile. Alle AAS Messungen erfolgten in einer Luft-Acetylen-Flamme, abgesehen von der Silizium-Messung, die in einer Lachgas-Acetylen-Flamme durchgeführt wurde.

4.2.7.2 Fraktion <2μm

<u>Zur Probenvorbereitung verwendete Materialien und Geräte</u>: 5000 ml Becherglas (SCHOTT); Heizplatte; Zentrifuge + 4 Rundbecher à 500 ml (KENDRO Megafuge[®] 2.0 R); Ultraschall-Desintegrator (BRANSON Sonifier[®] II 450); Trockenschrank (MEMMERT).

Zur Probenvorbereitung verwendete Chemikalien: **0,27 M EDTA-Lsg**.: 400 g EDTA zur Analyse (ROTH) werden in 3,9 l dest. Wasser gelöst, die Lösung wird durch Zugabe von NaOH-Plätzchen zur Analyse (MERCK) auf pH 8 eingestellt und anschließend auf 4 l aufgefüllt.

Zur Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung der Fraktion <2 μ m wurde das Sediment der Versuchsreihe ausgewählt, die mit K₄[Fe(CN)₆]-dotiertem Grundwasser der GWM B14 angesetzt worden war. Es erfolgten qualitative Analysen in Form von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Infrarotspektroskopie (IR) sowie in Kombination mit diesen eine semiquantitative Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die eigentliche Analytik wurde freundlicherweise in der Arbeitsgruppe Mineralogie/Petrographie des Fachbereichs Geowissenschaften der Universität

Bremen durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte in Eigenleistung wie nachstehend beschrieben.

Das gefriergetrocknete Sediment der Versuchsreihe wurde unterteilt: in einen Teil à 121 g, aus dem der Karbonatanteil zur Anreicherung der Silikate herausgelöst wurde sowie einen anderen Teil à 111 g, bei dem diese Vorbehandlung unterblieb. Die Abtrennung der Karbonate erfolgte in Anlehnung an Bodine & FERNALLD (1973), indem die ausgewählte Teilcharge 4 Stunden lang in basischer EDTA-Lösung gekocht wurde. Um dabei einen EDTA-Überschuss zu gewährleisten, wurde der Karbonatgehalt der Teilcharge gemäß der korngrößenabhängigen, lithologischen Zusammensetzung des Neckarkieses nach HERFORT (2000) auf ca. 78 g geschätzt und wurden entsprechend insgesamt 4 I einer 0,27 M EDTA-Lösung verwendet. Die abgekühlte, überstehende EDTA-Lösung wurde anschließend 30 Minuten lang bei 4000 U/min vom Sediment abzentrifugiert und verworfen. Um EDTA-Reste zu entfernen, wurde das Sediment nachfolgend mit Ultraschall in dest. Wasser dispergiert und erneut zentrifugiert, der kristallklare Überstand dekantiert und verworfen. Dieser Waschvorgang wurde so oft wiederholt bis der Überstand selbst nach 60-minütigem Zentrifugieren bei 4000 U/min eine Trübung behielt, was anzeigte, dass keine zur Flockulation von Tonmineralen führenden EDTA-Reste mehr vorhanden waren.

Zur Abtrennung der Fraktion <2µm wurden beide Teilchargen jeweils mit Ultraschall in dest. Wasser dispergiert und anschließend zentrifugiert. Die Dauer der Zentrifugation bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit wurde dazu, wie in MOORE & REYNOLDS JR. (1989) beschrieben, nach dem Stokes'schen Gesetz (Gl. 4-5) bestimmt, das den gravitationsbedingten Fall eines sphärischen Partikels gegen den Widerstand einer viskosen Flüssigkeit beschreibt.

GI. 4-5: $t = \frac{18\eta h}{g(d_p - d_l)D^2}$ $t = \text{Fallzeit [s]; } \eta = \text{Viskosität der Flüssigkeit [cm²/s];}$ h = Fallstrecke [cm]; g = Gravitationskraft [cm/s²]; $d_p = \text{Dichte des Partikels [g/cm³]; } d_l = \text{Dichte der Flüssigkeit [g/cm³]; } D = \text{Partikeldurchmesser [cm]}$

Demnach durchquert ein spärischer Partikel mit einem Durchmesser von 2µm, unter Berücksichtigung der Abmessungen der verwendeten Zentrifuge und der Zentrifugenbehälter sowie bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 U/min in 4 Minuten die gesamte Flüssigkeitssäule. Unter der Annahme, dass nicht-spärische Partikel, z.B. Tonminerale, genauso schnell fallen wie spärische, enthielt der

46

Überstand nach 4-minütigem Zentrifugieren bei 1000 U/min also ausschließlich Partikel mit einem Durchmesser von per Definition <2µm, während sämtliche größere Partikel zu Boden gesunken waren. Die enthaltenen Partikel mit einem Durchmesser von per Definition <2µm wurden schließlich durch Dekantieren des Überstandes und Eintrocknen bei 65°C gewonnen. Um eine möglichst quantitative Ausbeute zu erreichen, wurde die Abtrennung mit dem Zentrifugenrückstand zweimal wiederholt. Die erhaltene Fraktion <2µm beider Teilchargen wurde abschließend gewogen und zur extern durchgeführten Analyse versandt.

5.1 Geländeuntersuchungen

Im Folgenden werden die Messergebnisse zur orts- und zeitabhängigen Verteilung bzw. zur Speziesverteilung der Cyanide dargestellt (s.a. KUNZE & ISENBECK-SCHRÖTER 2000; KUNZE & ISENBECK-SCHRÖTER 2002). Außerdem wird das geochemische Milieu im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd anhand der Messwerte für Eh, pH und redoxindikative Parameter sowie der elektrischen Leithähigkeit beschrieben. Zu beachten ist, dass sich die angegebenen Messwerte für CN_{ges} und CN_{lfr} jeweils auf die Massenkonzentration von CN^- beziehen, und dass allen Abbildungen von horizontalen oder vertikalen Verteilungen eine lineare Interpolation der Messdaten im optimalen Delaunay-Triangulations-Verfahren (SURFER 1999) zugrunde liegt.

5.1.1 Räumliche und zeitliche CN_{ges}-Verteilung

Die CN_{ges} -Messwerte der entnommenen Grundwasserproben reichten von n.n. bis 4,5 mg/l. Sie zeigten, dass der Neckarkies-GWL im Bereich des Testfeldes Süd im Zeitraum der durchgeführten Untersuchungen großflächig mit Cyaniden kontaminiert war. Es zeichnete sich eine annähernd elliptische, NW/SO-streichende Fahne mit CN_{ges} -Werten oberhalb des Trinkwasser-Grenzwertes von 50 µg/l (von DER TRENCK et al. 1999) ab (Abb. 14). Vorbehaltlich ihres weiteren Verlaufs im SW des Geländes, der aufgrund dort fehlender GWM nicht ermittelt werden konnte, betrug die horizontale Ausdehnung der Cyanidfahne mindestens 71.000 m², d.h. gut $^{1}/_{3}$ der Gesamtfläche des Testfeldes Süd. Innerhalb der Fahne lagen CN_{ges} -Konzentrationen i.d.R. zwischen 50 µg/l und 250 µg/l. In vereinzelten GWM wurden auch stark erhöhte CN_{ges} -Werte verzeichnet, die im Zentrum des Geländes Werte zwischen 1,0 und 2,7 mg/l erreichten, nördlich davon Werte zwischen 600 und 900 µg/l. Außerhalb der dargestellten Schadstofffahne konnte CN_{ges} entweder nicht nachgewiesen werden oder trat in Konzentrationen <50 µg/l auf.

Der in Abb. 15 dargestellte Profilabschnitt zwischen den Multilevel-GWM B44 bis B52 zeigt die *CN_{ges}*–Verteilung über die Tiefe des Neckarkies-GWL am Beispiel der Messergebnisse der Kampagne im Herbst 2000. Es ist zu erkennen, dass *CN_{ges}* überwiegend gleichmäßig über die Tiefe es GWL verteilt war. Ausnahmen sind die schwachen Zunahmen mit der Tiefe in GWM B44, B48 und B52. Divergenzen zwischen den verschiedenen Niveaus einer GWM waren insgesamt deutlich geringer als Divergenzen zwischen benachbarten GWM.



Abb. 14: CN_{ges}-Verteilung im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd (Winter 1999).



Abb. 15: CN_{ges}–Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Herbst 2000).

Die Messwerte der Kampagne im Sommer 2000 zeigten in diesem Profilabschnitt annähernd dasselbe Bild. Nur im Rahmen der Kampagne im Frühjahr 2001 konnte einmalig in GWM B57 eine ausgeprägte Änderung der CN_{ges} -Konzentration mit der Tiefe nachgewiesen werden (Abb. 16). Während die Grundwasserproben der unteren drei Level dieser GWM mit ca. 1,0 mg/l CN_{ges} gegenüber den vorangegangenen Kampagnen nur geringfügig erhöhte Werte aufwiesen, zeigten die Proben der oberen drei Level mit Werten von 2,7, 3,9 bzw. 4,5 mg/l eine deutliche, aufwärts zunehmende Erhöhung des CN_{ges} -Gehalts.



Abb. 16: CN_{ges}–Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Frühjahr 2001).

Bei einer sechs Tage später durchgeführten Kontrollbeprobung von GWM B57 war der CN_{ges} -Gehalt im obersten und im dritten Level von oben bereits auf 2,1 bzw. 1,9 mg/l CN_{ges} zurückgegangen, während der zweite Level von unten weiterhin 1,0 mg/l CN_{ges} aufwies (Abb. 17), d.h. die zuvor festgestellte Erhöhung war reversibel, und zwar innerhalb einer kurzen Zeitspanne. Vorgreifend auf das folgende Kapitel sind in Abb. 17 auch CN_{lfr} -Konzentrationen dargestellt. Diese zeigten prinzipiell denselben Verlauf mit der Tiefe wie CN_{ges} . Während Grundwasserproben der unteren drei Level, wie in den vorangegangenen Kampagnen CN_{lfr} -Werte um 4 µg/l aufwiesen, war zum Hangenden hin eine deutliche Erhöhung bis auf 29 µg/l festzustellen, die innerhalb von sechs Tagen auf 16 µg/l abfiel.



Abb. 17: Cyanid-Tiefenverteilung in GWM B57 bei Erstbeprobung sowie 6 Tage danach (Frühjahr 2001).

Parallel zu den höchsten Messwerten für CN_{ges} und CN_{lfr} in GWM B57 wurden maximale Grundwasserstände in den integralen GWM des Profils registriert (Tab. 8). Maximum und Minimum des Grundwasserspiegels während der Kampagne Frühjahr 2001 sind auch in Abb. 16 dargestellt.

GWM						
Datum	P2	B61	B14	B9	B22	B67
07/03/2001	216.97	216.97	217.39	217.39	217.57	217.61
20/03/2001	217.03	217.02	217.45	217.45	217.63	217.67
22/03/2001	217.12	217.11	217.54	217.54	217.73	217.78
26/03/2001	217.09	217.08	217.49	217.49	217.67	217.72
28/03/2001	217.05	217.05	217.47	217.47	217.66	217.71
14/05/2001	216.97	216.96	217.39	217.39	217.56	217.61

Tab. 8: Stichtagsmessungen des Grundwasserspiegels [m NN] (Frühjahr 2001).

Abgesehen von der kurzzeitigen, aber markanten Erhöhung in GWM B57 im Frühjahr 2001, traten in den meisten anderen GWM im Verlauf der vier Kampagnen nur relativ geringe, zeitabhängige Schwankungen der CN_{ges} -Konzentration auf, so dass mit Ausnahme der GWM B57 die Messwerte aller Kampagnen dasselbe Verteilungsmuster nachzeichneten (Abb. 18; vgl. auch Abb. 14 bis Abb. 16): Generell zeigte GWM B22 mit Werten um 3,2 mg/l die höchsten CN_{ges} -Gehalte. Moderat hohe CN_{ges} -Werte um 600 µg/l wurden in den GWM B67 und B9 bis B48 festgestellt, niedrigere CN_{ges} -Werte um 200 µg/l in GWM B52 sowie nur geringe CN_{ges} -Werte zwischen 10 und 50 µg/l in den GWM B61 bis P2. Die zeitabhängige Schwankungsbreite innerhalb einer einzelnen GWM nahm tendenziell mit der CN_{ges} -Konzentration zu. So lag im Verlauf der vier durchgeführten Kampagnen die Schwankungsbreite in GWM B22 bei ca. \pm 500µg/l, in den GWM B67 und B9 bis B48 bei ca. $\pm 200 \ \mu$ g/l, in GWM B52 bei ca. $\pm 100 \ \mu$ g/l sowie in den GWM B61 bis P2 bei ca. $\pm 15 \ \mu$ g/l.



Abb. 18: CN_{ges}–Messwerte im Verlauf der vier Probennahme-Kampagnen.

5.1.2 Cyanid-Speziesverteilung

 CN_{lfr} machte mit Messwerten von n.n. bis 35 µg/l einen sehr geringen Teil des CN_{ges} –Gehalts der im Gelände entnommenen Grundwasserproben aus. Generell wurden mit steigenden CN_{ges} –Gehalten auch steigende CN_{lfr} -Gehalte bestimmt, wobei der relative CN_{lfr} -Anteil am CN_{ges} sowie dessen Schwankungsbreite mit steigendem CN_{ges} -Gehalt sank (Abb. 19).



Abb. 19: Absolute (li) und relative (re) Cyanid-Speziesverteilung sämtlicher Geländeproben.

So betrug der relative CN_{lfr} -Anteil <u>0,5±0,3 %</u> von CN_{ges} -Werten >1 mg/l, <u>1,1±0,9 %</u> von CN_{ges} -Werten im Bereich 0,1 -1 mg/l bzw. <u>4,7±5,7 %</u> von CN_{ges} -Werten <0,1 mg/l. Obwohl die positive Korrelation von CN_{lfr} mit CN_{ges} nur schwach ausgeprägt war, hatte sie zur Folge, dass CN_{lfr} eine ähnliche räumliche Verteilung wie CN_{ges} einnahm. Die CN_{lfr} -Messwerte der Kampagne im Winter 1999 bildeten ebenfalls eine NW-SO streichende Fahne ab (Abb. 20). Diese wurde von 14 der insgesamt 60 beprobten GWM aufgespannt, welche CN_{lfr} -Werte >5 µg/l, d.h. oberhalb der Geringfügigkeitsschwelle zur Beurteilung von Grundwasser-Verunreinigungen (von DER TRENCK et al. 1999) aufwiesen. Verglichen mit bzw. im Unterschied zu der CN_{ges} -Fahne fiel die CN_{lfr} -Fahne kleinräumiger aus und bestand aus drei separaten Teilbereichen. Die Position der einzelnen Teilbereiche stimmte jedoch annähernd mit der Lage lokaler Maxima innerhalb der CN_{ges} -Fahne überein (vgl. Abb. 20 mit Abb. 14).



Abb. 20: CN_{ifr}-Verteilung im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd (Winter 1999).

Auch für die tiefenabhängige Verteilung des CN_{lfr} ergaben sich Parallelen zu CN_{ges} . So war CN_{lfr} überwiegend gleichmäßig über die Tiefe des Neckarkies-GWL verteilt, abgesehen von einer schwachen Zunahme mit der Tiefe in GWM B44, B48 und B52. Im Unterschied zu CN_{ges} konnte bei CN_{lfr} -Messwerten jedoch kein wesentlicher Unterschied zwischen vertikalen und horizontalen Divergenzen festgestellt werden. Des weiteren wurde im Unterschied zu den CN_{ges} -Bestimmungen in GWM B57 nicht nur während der Kampagne im Frühjahr 2001 eine deutliche Änderung der CN_{lfr} -Gehalte mit der Tiefe beobachtet, sondern auch im Sommer 2000 (Abb. 21).



Abb. 21: CN_{lfr}–Verteilung im Profilquerschnitt des Neckarkies-GWL (Sommer 2000).

Die CN_{lfr} -Messwerte unterlagen starken zeitabhängigen Schwankungen und ließen anders als die CN_{ges} -Messwerte kein festes Verteilungsmuster entlang des Profils erkennen (Abb. 22). So war für die GWM B67 bis B52 ein relativ willkürliches Schwanken der CN_{lfr} -Werte um 5 µg/l festzustellen. Lediglich die Grundwasserproben der GWM B61 bis P2 wiesen kontinuierliche CN_{lfr} -Werte von 1±1 µg/l, d.h. deutlich unterhalb der Geringfügigkeitsschwelle zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen, auf.



Abb. 22: CN_{lfr}–Messwerte im Verlauf der vier Probennahme-Kampagnen.

5.1.3 Geochemisches Milieu

Das geochemische Milieu im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd zeichnete sich während der Beprobung im Winter 1999 durch einen deutlichen Redoxgradienten aus, der von sulfatreduzierenden Bedingungen im Bereich der NAPL-Fahne zu oxischen Bedingungen in den Randbereichen des Testfeldes Süd reichte. Der Gradient lässt sich anschaulich an der Verteilung des Redoxpotenzials (pe-Werte, berechnet aus Eh-Messwerten) zeigen: Unter Klassifizierung der pe-Werte nach & (3 bis 14 = Sauerstoffreduktions-; STUMM MORGAN (1981)1 bis 10 = -9 bis 1 = -12 bis -2 = Mangan(IV)reduktions-; Eisen(III)reduktions-; Sulfatreduktionszone) bildeten sich elliptische Redoxzonen derselben Ausrichtung ab, die auch die CN_{aes}-Fahne aufwies (Abb. 23). Dabei wurden von der NAPL-Fahne ausgehend Zonen der Sulfat-, Eisen-, Mangan- bis hin zur Sauerstoffreduktion durchlaufen. In Richtung NO, d.h. in Richtung des angrenzenden Neckars, fielen die pe-Werte wieder ab, einen spiegelbildlichen Fortlauf der Redoxzonen in dieser Richtung andeutend. Der weitere Verlauf der Zonen im SW des Testfeldes konnte wie bei der CN_{ges} -Fahne nicht erfasst werden.

Die Verteilung der pH-Werte war generell gegenläufig zu der Verteilung der pe-Werte, d.h. i.d.R. wurden steigende pH-Werte mit sinkenden pe-Werten verzeichnet. Von einer negativen linearen Korrelation kann bei einem Korrelations-Koeffizienten (R^2) von 0,4 nicht gesprochen werden (Abb. 24). Nichtsdestotrotz ergaben sich

infolge der tendenziellen Gegenläufigkeit von pH-Werten und pe-Werten sehr ähnliche Verteilungsmuster für beide Redoxparameter, wobei die Schwankungsbreite der pH-Werte mit Messwerten zwischen 6,2 und 7,5 bzw. einem Mittelwert von $7,2 \pm 0,2$ deutlich geringer ausfiel als bei den pe-Werten.



Abb. 23: Redoxzonierung im Grundwasser des Testfeldes Süd (Winter 1999).



Abb. 24: Relation von pH- zu pe-Werten (Messwerte aller Kampagnen).
Direkt gemessene Redoxpotenziale können i.d.R. nicht im Sinne der Nernst'schen Gleichung interpretiert werden bzw. sind sie alleine nicht geeignet, tatsächlich stattfindende Redoxprozesse zu identifizieren oder gar zu kalkulieren. Insbesondere in komplexen Systemen wie der hier untersuchten NAPL-Schadstofffahne birgt die direkte Messung des Redoxpotenzials Fehler, die ihre Interpretationsmöglichkeit erheblich einschränken. Dazu zählen in erster Linie analytische Fehler bei der Messung mit einer Hg₂Cl₂- oder AgCl-referenzierten Pt-Elektrode (mangelnde Elektroaktivität der Pt-Oberfläche, Mischpotenziale, Vergiftung der Elektrode) und das typische Fehlen eines internen thermodynamischen Gleichgewichts der Redoxprozesse (APPELO & POSTMA 1999; SCHÜRING et al. 2000; TRETNER et al. 2001). Deshalb wird empfohlen, auf Alternativansätze für eine verlässlichere Beschreibung des Redoxmilieus zurückzugreifen. CHRISTENSEN et al. (2000) geben einen umfassenden Überblick über die vorhandene Ansätze, ihr jeweiliges Prinzip und ihre Anwendbarkeit. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Verteilung der in Tab. 9 aufgeführten redoxindikativen Spezies im Grundwasser verwendet.

 Tab. 9: Verwendung ausgewählter redoxindikativer Spezies (verändert nach CHRISTENSEN et al.

 2000).

Spezies	Indikation	Einschränkung der Indikation durch
SO4 ²⁻	Elektronenakzeptor. Verminderte SO ₄ ²⁻ - Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen zeigen Sulfatreduktion an.	
Fe ²⁺	Endprodukt bei der Fe(III)-Reduktion. Die Gegenwart von von Fe ²⁺ zeigt anaerobe Bedingungen sowie Fe(III)-Reduktion an.	Transport, Kationenaustausch, Fällung als Karbonat, Sulfid und Oxidation durch Sauerstoff.
Mn ²⁺	Endprodukt bei der Mn(IV)-Reduktion. Die Gegenwart von von Mn ²⁺ zeigt anaerobe Bedingungen sowie Mn(IV)-Reduktion an.	Transport, Kationenaustausch, Fällung als Karbonat, Sulfid und Oxidation durch Sauerstoff.
O ₂ ⁰	Elektronenakzeptor. Niedrige Konzentrationen (<0,5-1 mg/l) zeigen anaerobe Bedingungen an.	

Diese zeigte während der Beprobung im Winter 1999 so wie die Verteilung der pe-Werte einen Gradienten von sulfatreduzierenden Bedingungen im Bereich der NAPL-Fahne zu aeroben Bedingungen in den Randbereichen des Testfeldes Süd. Unterschiede zur Interpretation anhand von pe-Werten wurden bezüglich der Lage und Ausdehnung der einzelnen Redoxzonen ersichtlich. Außerdem traten Überlagerungen verschiedener Redoxzonen deutlich hervor (Abb. 25).

Verminderte SO₄²⁻-Gehalte von 200-300 mg/l, gegenüber Maximalgehalten von 800-1000 mg/l, zeigten eine Sulfatreduktionszone S' des Flüssigerdgasspeichers an, diesen halbkreisförmig umschließend, mit einem nach SO weisenden Ausläufer.



Abb. 25: Verteilung redoxindikativer Spezies in Relation zu "pe-Redoxzonen" (Winter 1999).

Weitere Zonen mit verminderten SO₄²⁻-Gehalten im NO und NW des Testfeldes (z.T. <100mg/l) sind vermutlich nicht auf die Reduktion von Sulfat zurückzuführen (s. Ausführungen zur elektrischen Leitfähigkeit w.u.).

Erhöhte Fe²⁺-Konzentrationen von 2-10 mg/l dokumentierten eine ringförmige, dabei nach W geöffnete Fe(III)-Reduktionszone, die den Flüssigerdgasspeicher von O umschloss. Wegen ihrer Relevanz für den Transport der Cyanide war dabei eine wichtige Beobachtung, dass die Fe(III)-Reduktionszone eine viel größere Ausbreitung aufwies als nach der Verteilung der pe-Werte zu vermuten war. Nur im Bereich der Sulfatreduktionszone (vermutlich infolge von Fällung mit Sulfid) sowie in Bereichen mit erhöhten O₂⁰-Gehalten (Oxidation des Fe²⁺ durch O₂⁰ bzw. keine Reduktion von Fe³⁺) waren die Fe²⁺-Gehalte i.d.R. deutlich <1 mg/l.

Erhöhte Mn²⁺-Gehalte (1-2 mg/l) traten haupsächlich am SO' und O' Rand des Testfeldes Süd auf sowie in einem Flecken NO' des Flüssigerdgasspeichers. So bildete die Mn(IV)-Reduktionszone mit einer Unterbrechung im NO ebenfalls einen nach nach W offenen Ring. Im Unterschied zur Fe(III)-Reduktionszone wies sie einen größeren Radius und Abstand zum Flüssigerdgasspeicher auf. Ferner konnte beim Mn²⁺ ein Abklingen der Konzentration mit dem Grundwasserstrom beobachtet werden, was auf Verdünnung infolge Mischung und Dispersion hindeutet. Insbesondere im O und SO des Testfeldes Süd überlagerten sich die Mn(IV)- und Fe(III)-Reduktionszonen, entweder aufgrund des Transports der gelösten Ionen oder durch gleichzeitige Mn(IV)- und Fe(III)-Reduktion.

O₂⁰ trat i.d.R. in Konzentrationen <0,5 mg/l auf, überwiegend anaerobe Bedingungen im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd anzeigend. Konzentrationen über 1 bis zu 4 mg/l, d.h. eine aerobe Zone lag nur am äußersten Rand des Testfeldes Süd vor. So bildete auch die aerobe Zone einen nach W offenen Ring, mit einem noch mal größeren Radius und Abstand zum Flüssigerdgasspeicher als die Mn(IV)-Reduktionszone.





Bedeutsame Redoxgradienten über die Tiefe konnten anhand der beobachteten

indikativen Spezies nicht identifiziert werden (Abb. 26). Fe²⁺ und Mn²⁺ nahmen jeweils zum Hangenden der GWM B44, B57 und B52 leicht zu, während SO₄²⁻ im wesentlichen über die Tiefe unverändert blieb. Insgesamt zeigten die Multilevel-GWM im Verlauf der unterschiedlichen Kampagnen wiederkehrende Verteilungsmuster für SO₄²⁻, Fe²⁺ und Mn²⁺, die sich in das während der Kampagne im Winter 1999 gewonnene Gesamtbild des Redoxmilieus einpassten (vgl. Abb. 25 und Abb. 26). So war Fe²⁺ in GWM B52 stark erhöht und nahm SO₄²⁻ in Richtung S ab, während Mn²⁺ in Richtung N zunahm.



Abb. 27: Veränderte Verteilungsmuster der redoxindikativen Spezies im Frühjahr 2001.

Deutliche Änderungen des Redoxmilieus wurden bei der Kampagne im Frühjahr 2001 beobachtet. Diese traten insbesondere in den oberen 1-2 m des Neckarkies-GWL in GWM B57 auf. Hier wurden mit 945±199 mg/l gegenüber sonst 194±32 mg/l deutlich erhöhte $SO_4^{2^2}$ -Gehalte verzeichnet. Ebenso zeigten sich hier deutlich erhöhte O_2^{0} -Gehalte bis zu 3 mg/l, die sonst eher unter 1 mg/l lagen, während Fe²⁺- und Mn²⁺-Gehalte von sonst 1,4±0,8 mg/l bzw. 0,2±0,1 mg/l auf 0,8±0,1 mg/l bzw. 0,1±0,0 mg/l vermindert waren (Abb. 27). Insgesamt zeigten die Konzentrationen der 60

indikativen Spezies im Frühjahr 2001 einen Wechsel zu aeroben Bedingungen im Hangenden der GWM B57 an, der sich auch in einer entsprechenden Änderung der pe-Werte abzeichnete (3,8±3,2 gegenüber sonst -1,8±0,3) und mit einer starken CN_{ges} -Erhöhung einherging (5.1.1). Eine Verschiebung zu weniger reduzierenden Bedingungen wurde im Abstrom von GWM B57 festgestellt, indem erhöhte SO₄²⁻-Gehalte etwas in Richtung S sowie erhöhte Fe²⁺- und Mn²⁺- Gehalte leicht in Richtung N verschoben waren (vgl. Abb. 26 und Abb. 27). Inwieweit sich diese Verschiebung auch auf die O₂⁰-Verteilung ausgewirkt hat, konnte nicht überprüft werden, weil Vergleichsmessungen der Kampagnen im Sommer und Herbst 2000 infolge technischer Probleme bei der Messung nicht auswertbar waren.





Neben dem oben beschriebenen Redoxgradienten zeichnete sich das geochemische Milieu im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd durch starke lokale Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit aus. Während die mittlere elektrische Leitfähigkeit 1920±350 µS/cm betrug, wurden in den NW' und O' Randbereichen des Testfeldes deutlich niedrigere Werte zwischen 620 und 1360 µS/cm gemessen. In diesen

Teilgebieten kam es offensichtlich zur Infiltration durch Oberflächenwasser des angrenzenden Hanges (NW) bzw. Uferfiltrat des Neckars (O). Stark erhöhte Werte von 2800 bis 3900 μ S/cm, die in einzelnen GWM (B33, B31) hauptsächlich im N des Testfeldes auftraten, könnten auf Infiltration durch aufsteigendes, mineralisiertes Tiefenwasser zurückzuführen gewesen sein (s.a. HERFORT et al. 1998). Der Verdünnungseffekt durch die Infiltration in diesen Bereichen wirkte sich auch auf die Verteilung der redoxindikativen Spezies und damit auf ihre Interpretierbarkeit aus. Insbesondere die Verteilung des insgesamt hoch konzentrierten SO4²⁻ war hiervon betroffen, wie die Deckungsgleichheit der Bereiche mit verringerter elektrischer Leitfähigkeit und verringerten SO4²⁻-Gehalten im NO und W des Testfeldes nahe legt (vgl. Abb. 25 li.o. mit Abb. 28).

5.2 Laborversuche

Im Folgenden wird zunächst das in den Batch-Experimenten verwendete GWL-Ergebnisse Material anhand der der petrographischen Untersuchungen charakterisiert (5.2.1) sowie die Ausgangszusammensetzung der beiden verwendeten Grundwasser-Typen anhand der im Gelände und im Labor erfassten geochemischen Parameter beschrieben (5.2.2). Anschließend wird die zeitliche Änderung der CN_{aes} - und CN_{lfr} -Gehalte im Überstand der Batch-Experimentsreplikate (5.2.3) sowie die Rückgewinnbarkeit von CN_{ges} durch direkte Mikrodestillation (5.2.4) oder durch Mikrodestillation verschiedener Eluate von Aliquoten des GWL-Materials nach Durchführung der Batch-Experimente dargestellt (5.2.5).

5.2.1 Charakterisierung des verwendeten GWL-Materials

Im Mikrodestillations-Verfahren nach MANSFELDT & BIERNATH (2000) konnte an repräsentativen Aliquoten der Fraktion <2 mm kein CN_{ges} -Hintergrundgehalt des verwendeten GWL-Materials nachgewiesen werden. Das Ausgangsmaterial war demnach vor dem Versuchsbeginn nicht mit Cyaniden kontaminiert (vgl. 5.2.3).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung von Pulverpräparaten des verwendeten GWL-Materials ergab nahezu identische XRD-Spektren für alle untersuchten Proben (Abb. 29). Danach besteht das verwendete Fraktionsgemisch <6,3mm qualitativ aus Quarz und Kalzit. Weitere Bestandteile können Anhydrit und Dolomit sein, deren jeweiliger Hauptpeak sich im XRD-Spektrum bei 25,6°20 bzw. 31,0°2 0 schwach über den Untergrund erhebt. Eine eindeutige Identifikation dieser beiden Minerale war nicht möglich, weil weniger intensive Peaks aus dem Untergrund des Spektrums

nicht hervortreten. Bei dem Anhydrit handelt es sich zudem wahrscheinlich um ein Artefakt der Probenpräparation. Da das GWL-Material naturgemäß mit Wasser in Kontakt gestanden hatte, muss diese Phase ursprünglich als Gips vorgelegen haben.



Abb. 29: XRD-Spektren des verwendeten GWL-Materials (Fraktionsgemisch <6,3mm).



Abb. 30: XRD-Spektren der Sedimentfraktion <2µm ohne (Mitte) und mit EDTA-Vorbehandlung.

Als komplexer erwies sich das Mineralgemisch in der Fraktion <2µm. So belegen IRund XRD-Spektren das Vorkommen von Kaolinit, Illit, Quarz, Kalzit, Kalifeldspat, Albit, Smektit (verm. Bodenchlorit) und Chlorit. Abb. 30 stellt zum einen das Kalzitdominierte XRD-Spektrum einer Probe ohne EDTA-Vorbehandlung dar und zum anderen XRD-Spektren von zwei EDTA-vorbehandelten Proben, die entsprechend mit silikatischen Tonmineralen angereichert sind. Unterschiede zwischen den zwei zuletzt genannten Spektren sind auf die Messung mit unterschiedlichen Geräten und Geräteeinstellungen der verschiedenen beauftragten Institute zurückzuführen. Eine Glyzerinbehandlung der Sedimentfraktion <2µm führte zum Aufquellen des enthaltenen Smektits auf nur d=16,2 Å, während "reiner" Smektit auf d=17,7 Å quellen sollte (MOORE & REYNOLDS JR. 1989). Vermutlich handelt es sich um einen teilweise zu sogenanntem Bodenchlorit umgebildeten Smektit, d.h. dass Aluminium-Hydroxide in die Zwischenschicht des Smektits eingelagert sind. Für den Chlorit konnte, zum einen wegen seines geringen Anteils am Sediment und zum anderen wegen Überlagerungen von Chlorit- durch Kaolinitpeaks, nicht festgestellt werden, ob es sich um einen Mg- oder Fe-reichen Chlorit handelt.

Aus der ermittelten qualitativen Mineralphasen-Zusammensetzung des GWL-Materials und den nach Mikrowellenaufschluss sowie durch Schwefel- und Kohlenstoff-Messungen bestimmten Elementgehalten wurde die quantitative Zusammensetzung berechnet (Abb. 31 A). Danach enthält das Gesamtsediment $53,4\pm0,4$ Gew.-% Kalzit und $34,6\pm0,2$ Gew.-% Quarz. Dolomit- und Gipsgehalte wurden unter Veranschlagung des gesamten bestimmten Magnesiums in Dolomit sowie des gesamten bestimmten Schwefels in Gips zu $4,0\pm0,1$ bzw. $2,5\pm0,0$ Gew.-% berechnet. Die restlichen bestimmten Elemente (für Gehalte >0,01 Gew.-% als Oxide berücksichtigt) machen zusammen einen Anteil von $1,5\pm0,0$ Gew.-% aus, während sich ein nicht bestimmter Rest auf $4,1\pm0,6$ Gew.-% beläuft. Hierin sind neben potenziellen, nicht erfassten Gehalten an organischem Material und adsorptiv gebundenem Wasser die Tonminerale in der Fraktion <2µm enthalten.

Die Mineralphasen-Zusammensetzung der Fraktion <2µm, die ca. 1,8 Gew.-% des gesamten Sediments ausmacht, wurde semiquantitativ in Kombination mit den IR-Daten und den Ergebnissen der chemischen Analyse mittels RFA nach der Flächenfaktormethode aus dem XRD-Spektrum einer nicht mit EDTA behandelten Probe <2µm bestimmt (Abb. 31 B). Dabei wurde vereinfachend für den Smektit ein Chemismus angenommen, der aus Norddeutschland bekannt ist, sowie ein

magnesiumreicher Chlorit. Mit 21 bzw. 3 Gew.-% sind Kalzit und Quarz in der Fraktion <2µm wie zu erwarten deutlich abgereichert. Den größten Anteil mit 36 Gew.-% hat Illit. Die übrigen Schichtsilikate Chlorit, Kaolinit und Smektit sind mit 9, 8 bzw. 3 Gew.-% vertreten. Überschüssiges Eisen, das nicht mit anderen Mineralphasen zu verrechnen war, wurde als Goethit (α -FeOOH) zu einem Anteil von 7 Gew.-% berechnet. Der gesamte Schwefelgehalt wurde der vermuteten Mineralphase Pyrit (FeS_2) zugeschlagen, die demnach ca. 1 Gew.-% der Fraktion <2µm ausmacht. Zusammen mit den weiteren Nebenbestandteilen K-Feldspat, Albit, Apatit und Rutil/ Anatas kommen die Nebenbestandteile insg. auf rund 4 Gew.-%, so dass ein Rest von ca. 8 Gew.-% bleibt. Dieser besteht vermutlich teils aus organischem Material und teils aus adsorptiv gebundenem Wasser. Eine exakte Bestimmung des Corg-Anteils war aufgrund der geringen Gesamt-Probenmenge nicht möglich.



Abb. 31: Quantitative Mineralphasen-Zusammensetzung des verwendeten GWL-Materials insgesamt (A) und semiquantitative Verteilung in der zugehörigen Fraktion <2µm (B).

Bei quantitativen Angaben über Mineralphasen in der Fraktion <2µm ist zu beachten, dass zum einen aufgrund des variierenden Chemismus hauptsächlich der Schichtsilikate und zum anderen aufgrund der mangelnden Bestimmbarkeit von

Phasen mit geringer Konzentration, geringem Kristallinitätsgrad oder einem in Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge hohen Massenabschwächungs-Koeffizienten, z.B. Pyrit und Goethit (BRINDLEY & BROWN 1984), eine Vielzahl von Annahmen zur Berechnung getroffen werden müssen, die einen entsprechend großen Fehlerbereich verursachen. MOORE & REYNOLDS JR. (1989) geben einen Fehler von mindestens ±10% für Hauptbestandteile und sogar mindestens ±20% für Minerale mit einem Anteil <20 Gew.-% an.

5.2.2 Ausgangszusammensetzung des verwendeten Grundwassers

Die Auswertung der in-situ und im Labor gemessenen geochemischen Parameter belegte unterschiedliche Redoxmilieus für das aus den GWM B14 und B61 entnommene Grundwasser. Demnach zeigten ein erhöhter pH-Wert von 7,3 bei gleichzeitig vermindertem pe-Wert von -1,8 sowie verminderte SO_4^{2-} und Fe^{2+} -Konzentrationen (181 / 0,4 mg/l) in GWM B14 sulfatreduzierende Bedingungen an. Ein verminderter pH-Wert von 6,8 bei gleichzeitig erhöhtem pe-Wert von 1,8 sowie erhöhte SO_4^{2-} und Fe^{2+} -Konzentrationen (466 / 7,8 mg/l) dokumentierten dagegen eisenreduzierende Bedingungen in GWM B61. Die Gesamt-Zusammensetzung beider GWM, aufgeteilt in Haupt (>10mg/l)- und Nebenionengehalte (<10mg/l), ist in Abb. 32 dargestellt.



Abb. 32: Gesamt-Zusammensetzung des verwendeten Grundwassers aus GWM B14 und B61.

Insgesamt niedrigere lonengehalte von 30 mmol/l in GWM B14, gegenüber 38 mmol/l in GWM B61 spiegeln sich in einer verminderten elektrischen Leitfähigkeit von 1529 μ S/cm in GWM B14 gegenüber 1847 μ S/cm in GWM B61 wider.

Die $CN_{\alpha es}$ -Hintergrundgehalte in GWM B14 und B61 lagen bei 855±45 µg/l bzw. 44±35 μ g/l, während die *CN*_{lfr}-Hintergrundgehalte 26±4 μ g/l bzw. 1±1 μ g/l betrugen. Ein Driften der *CN*_{ges}-Werte über die Dauer der Probennahme wurde anhand der zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Stichproben nicht festgestellt. Dementsprechend konnten die oben genannten Mittelwerte zur Berechnung der CN_{aes} - und CN_{lfr} -Ausgangsgehalte in den Überständen der einzelnen Replikate verwendet werden. Außerdem floss die durch Zugabe von KCN- oder K₄[Fe(CN)₆]-Standard zugeführte Cyanidmenge, bezogen auf das durch Wiegen ermittelte Gesamtvolumen des Überstands, sowie der Verdünnungseffekt durch die Zugabe der Standards bzw. der 0,1M NaOH in die Berechnung ein. Tab. 10 fasst die mittleren berechneten Ausgangsgehalte der sechs verschiedenen Versuchsreihen zusammen.

Tab. 10: CN_{ges}- und CN_{lfr}-Ausgangsgehalte in den Überstandslösungen der 6 Versuchsreihen.

B14	CN _{ges} [µg/l]	CN _{ifr} [µg/l]	B61	CN _{ges} [µg/l]	CN _{lfr} [µg/l]
Blindansatz	851 ± 45	26 ± 4	Blindansatz	43 ± 35	1 ± 1
+ K ₄ [Fe(CN) ₆]	1272 ± 49	26 ± 4	+ K ₄ [Fe(CN) ₆]	463 ± 38	1 ± 1
+ KCN	1271 ± 50	446 ± 9	+ KCN	463 ± 37	421 ± 3

5.2.3 Zeitliche Änderung des CN_{ges} und CN_{lfr} im Überstand

Generell wurde sowohl CN_{ges}, als auch CN_{lfr} den überstehenden Lösungen im Verlauf der Batch-Experimente entzogen (Abb. 33). Am stärksten bzw. schnellsten war die Abreicherung jeweils zwischen dem Beginn des Versuchs und der ersten Messung. Die größten negativen CN_{ges}-Gradienten während des ersten Zeitschritts traten mit -198 bzw. -410 µg/l/d in denjenigen Versuchsreihen auf, die sich auch durch die höchsten CN_{qes} -Ausgangsgehalte auszeichneten (B14 + K₄[Fe(CN)₆] | B14 + KCN). Entsprechend wiesen die Versuchsreihen mit den höchsten CN_{IIr}-Ausgangsgehalten (B14 + KCN | B61 + KCN) mit -158 bzw. -145 µg/l/d auch die größten negativen CN_{ltr}-Gradienten auf. Unabhängig davon, ob und welche Zusätze von Cyanidspezies erfolgt waren, stellten CN_{ges}-Gehalte ca. ab dem 15. Tag der Batch-Experimente einen konstanten Wert von ca. 400µg/l unter sulfatreduzierenden (B 14) sowie ca. 200µg/l unter eisenreduzierenden Bedingungen (B 61) ein. CN_{lfr} erreichte dagegen bei allen sechs verschiedenen Versuchsansätzen spätestens ab 15. Versuchstag Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze dem des Messverfahrens (6.2).



Abb. 33: CN_{ges} (li)- und CN_{ifr} (re)-Gehalte in den Überstandslösungen der 6 verschiedenen Batch-Experimentsansätze in Abhängigkeit von der Zeit.

Entgegen dem generellen Trend zur Cyanid-Abreicherung wurde CN_{ges} in der Versuchsreihe mit dem geringsten CN_{ges} -Ausgangsgehalt (B61 Blindansatz) bis zum Ende des Versuchs bis auf ca. 200 µg/l angereichert, d.h. aus dem Sediment wurden wider Erwarten (s. 5.2.1) Cyanide freigesetzt.





Die schnelle und vollständige Entfernung von CN_{lfr} aus den Überstandslösungen im Kontakt mit dem verwendeten GWL-Material führte in allen Versuchsreihen zu einer deutlichen Verschiebung der Speziesverteilung zugunsten des Anteils schwerlöslicher Cyanidspezies, der sich aus der Differenz von CN_{ges} und CN_{lfr} ergibt (Abb. 34).

5.2.4 CN_{ges}-Rückgewinnung/-Desorption durch direkte Mikrodestillation

Gemessen an dem CN_{ges} -Anteil, der den überstehenden Lösungen nach 50 Tagen Batch-Experimentsdauer entzogen worden war, und unter der Annahme, dass dieser Anteil am oder im verwendeten GWL-Material gebunden wurde, enthielt das Sediment nach dem Batch-Experiment je nach Versuchsreihe mind. 0,44 bis 1,48 mg/kg CN_{ges} bezogen auf die Masse des Sediments in den Replikaten (Tab. 11). Hinzu kommt der unerwartet aufgetretene Hintergrundgehalt des Sediments unbekannter Höhe (5.2.3). In der Versuchsreihe mit dem geringsten CN_{ges} -Ausgangsgehalt (B 61 Blindansatz) sind während des Batch-Experiments 0,16±0,09 mg/kg CN_{ges} aus dem GWL-Material freigesetzt worden.

Durch direkte Mikrodestillation von Sedimentaliquoten à 2,5 g jeder Versuchsreihe nach MANSFELDT & BIERNATH (2000) konnten nur sehr geringe Mengen des im oder am Sediment gebundenen CN_{ges} zurückgewonnen werden. Rückgewinnungsraten lagen lediglich zwischen 1,2 und 12,0 %. Dabei ist anzumerken, dass die CN_{ges} -Werte der Sediment-Destillate unterhalb der Nachweisgrenze des colorimetrischen Verfahrens (6.2) lagen und damit eigentlich nicht auswertbar waren.

Versuchsreihe	CN ges [mg/kg] in 50Tagen der Lösung entzogen, bezogen auf die Sedimentmasse	CN_{ges} [µg/kg] rückgewinnbar durch Mikrodestillation des Sediments nach MANSFELDT & BIERNATH 2000	Rückgewinnungsrate [%]
B14 Blindansatz	-0.77 ± 0.12	24.9 ± 5.0	3.3 ± 1.2
B14 + K ₄ [Fe(CN) ₆]	-1.47 ± 0.08	76.1	5.2 ± 0.3
B14 + KCN	-1.48 ± 0.11	17.4 ± 0.2	1.2 ± 0.1
B61 Blindansatz	+0.16 ± 0.09	17.3 ± 0.3	n.b.
B61 + K ₄ [Fe(CN) ₆]	-0.44 ± 0.08	53.0 ± 25.4	12.0 ± 8.4
B61 + KCN	-0.56 ± 0.06	17.5	3.2 ± 0.4

Tab. 11: CN _{ges} -Rückgewinnu	ngsraten durch direkte	Destillation des Sediments.
---	------------------------	-----------------------------

Generell war bei separater Betrachtung der drei Versuchsreihen mit sulfatreduzierendem Milieu sowie eisenreduzierendem Milieu die Rückgewinnung in den Reihen mit K_4 [Fe(CN)₆]-Zugabe am höchsten, in den Reihen mit KCN-Zugabe dagegen am niedrigsten. Unter eisenreduzierenden Bedingungen wurden tendenziell höhere Rückgewinnungsraten beobachtet als unter sulfatreduzierenden.

5.2.5 CN_{ges}-Rückgewinnung/-Desorption durch verschiedene Eluate

NaCl-, NaH₂PO₄- und NaOH-Auszüge von Aliquoten des verwendeten GWL-Materials ergaben im Vergleich mit der direkten Mikrodestillation höhere Ausbeuten bei der Rückgewinnung des CN_{ges} . Rückgewinnungsraten lagen zwischen 26±7 % und 156±34 % des CN_{ges} , das während der Dauer der Versuche den Lösungen entzogen worden war (Abb. 35). Die angeführten Abweichungen wurden aus der Summe der Standardabweichungen der CN_{ges} -Ausgangsgehalte, der CN_{ges} -Messwerte im Überstand nach 50 Tagen Versuchsdauer sowie der CN_{ges} -Messwerte in den Eluaten berechnet. In Abb. 35 ist nicht darstellbar, dass auch dem Sediment des Blindansatzes unter eisenreduzierenden Bedingungen durch verschiedene Eluate Cyanid entzogen wurde. Für diese Eluate konnte keine Rückgewinnungsrate berechnet werden, da die zur Berechnung benötigte Bezugsgröße inform eines den Überstandslösungen während des Batch-Experiments entzogenen Cyanidanteils fehlte.



Abb. 35: *CN*_{ges}-Rückgewinnungsraten duch Extraktion mit verschiedenen Eluaten.

Die höchsten Rückgewinnungsraten wurden mit den NaCl-Eluaten im Sediment des Blindansatzes sowie der Versuchsreihen mit K₄[Fe(CN)₆]-Zusatz erzielt. Durch das NaH₂PO₄- und NaOH-Eluat derselben Versuchsreihen wurden wider Erwarten weit geringere Rückgewinnungsraten (50 bis 80%) erreicht als mit dem NaCl-Eluat. Zusammen mit der beobachteten Freisetzung von CN_{ges} aus dem Sediment während der Batch-Experimente (5.2.3) zeigten die CN_{ges} -Ausbeuten der NaCl-Eluate mit Rückgewinnungsraten <100%, dass das verwendete GWL-Material entgegen der Messergebnisse des Mikrodestillationsverfahrens (5.2.4) mit CN_{ges} vorbelastet war. Die geringsten Rückgewinnungsraten wurden in den Versuchsreihen mit KCN-Zugabe beobachtet. Hier konnte selbst mit NaCl-Eluaten durchschnittlich nur ca. 65 ± 10 % des der Lösung entzogenen CN_{ges} aus dem Sediment wieder freigesetzt werden. Die NaH₂PO₄- und NaOH-Eluate erzielten sogar nur durchschnittliche Wiederfindungsraten von 35 ± 15 %.

Unter der Annahme, dass bei den Blindansätzen durch die NaCI-Eluate eine vollständige Freisetzung des im oder am Sediment gebundenen CN_{ges} erzielt wurde, errechnete sich aus der Differenz der nach dem Batch-Experiment durch 1M NaCI-Lösung eluierbaren CN_{ges} -Masse und der CN_{ges} -Masse, die der überstehenden Lösung während des Versuchs entzogen worden war (jeweils bezogen auf die Masse des Sediments), ein maximaler CN_{ges} -Hintergrundgehalt des GWL-Materials von 0,39 mg/kg (B61 Blindansatz) bis 0,44 mg/kg (B14 Blindansatz). Folglich können in die Berechnung der oben angegebenen Wiederfindungsraten unbekannte Anteile des CN_{ges} -Hintergrundgehalts eingeflossen sein.

6 Interpretation und Diskussion

6.1 Cyanideintrag in den Neckarkies-GWL

Der Cyanideintrag von entsprechenden Quellen im Boden oder in anthropogenen Aufschüttungen hinein in den Neckarkies-GWL konnte nicht direkt untersucht werden. Dazu fehlte eine genaue Lokalisierung, Qualifizierung und Quantifizierung der offensichtlich vorhandenen Cyanidquellen. Diese Informationen sind aufgrund der aktuellen Bebauung und Nutzung des Testfeldes Süd nicht erfassbar. Aus einer historischen Erkundung (BUSCHHAUS & WEISKE 1994) sind lediglich Flächen bekannt, die aufgrund ihrer früheren Nutzung ein Gefährdungspotenzial bezüglich der Kontamination mit Cyaniden darstellen. Bei den Flächen handelt es sich um ehemalige Standorte einer Ammoniakwasser- und Teergrube, einer Gas- und einer Ammoniakreinigungsanlage sowie um zwei ehemalige Lagerplätze verbrauchter Gasreinigermasse (Abb. 36).



Abb. 36: Potenzielle Cyanid-Eintragsflächen nach historischer Erkundung (BUSCHHAUS & WEISKE 1994) im Vergleich mit der CN_{ges} -Verteilung im Neckarkies-GWL (Winter 1999).

Darüber hinaus ist lediglich das grundsätzliche Vorkommen von Berliner Blau als Bestandteil verbrauchter Gasreinigermasse bzw. als vermutliche Hauptquelle der Cyanide durch Funde im Aushubmaterial mehrerer GWM belegt; identifiziert anhand seiner typischen Blaufärbung. Ebenso wurden Gaswerksteeranteile als weitere mögliche Cyanidquelle im Aushubmaterial mehrerer GWM anhand organoleptischer Befunde festgestellt (mündl. Mitt. Fa. DR. JUNGBAUER).

Indirekte Rückschlüsse auf den Cyanideintrag sind aus der von 1999 bis 2001 saisonal erfassten Cyanidverteilung im Neckarkies-GWL möglich: Offensichtlich sind Bereich der historisch belegten Risikoflächen tatsächlich im Cyanid-Kontaminationsquellen lokalisiert, denn die auffälligen CN_{aes}-Konzentrationsspitzen innerhalb der Cyanidfahne im Zentrum und Norden des Testfeldes Süd (5.1.1) befinden sich entweder direkt unterhalb oder in unmittelbarer Nähe dieser Areale (Abb. 36). Wahrscheinlich werden Cyanide von dort rezent mit dem Sickerwasser in den Neckarkies-GWL transportiert. Dafür spricht zum einen, dass in den niederschlagsreichen Jahreszeiten Herbst 2000 und Frühjahr 2001 generell höhere mittlere CN_{aes}-Konzentrationen registriert wurden als in den niederschlagsarmen Jahreszeiten Winter 1999 und Sommer 2000. Die Differenz zwischen den mittleren CN_{ges}-Gehalten niederschlagsreicher und niederschlagsarmer Jahreszeiten reicht von +29 µg/l in GWM B61 bis zu +805 µg/l in GWM B57 (Tab. 12).

GWM*	durchschnittliche	ΔCN_{ges} [µg/l]	
	A) niederschlagarme Saisons	B) niederschlagsreiche Saisons	
B67	394	480 ± 104	+ 87
B22	2680	3440 ± 293	+760
B9	571	742 ± 136	+171
B14	684	914 ± 123	+229
B44**	305 ± 99	648 ± 188	+343
B57**	813 ± 100	1617 ± 1310	+805
B54**	295 ± 100	368 ± 49	+ 72
B48**	670 ± 66	831 ± 18	+160
B52**	107 ± 31	288 ± 113	+181
B61	14	42 ± 17	+ 29

Tab. 12: Vergleich mittlerer saisonale	r <i>CN_{ges}-</i> Gehalte (A= Winter/Sommer	B= Herbst/Frühjahr).
--	--	----------------------

*Lage der GWM s. Abb. 6 oder Abb. 14 ** Mu

Zum anderen konnte der Eintrag von Cyaniden mit dem Sickerwasser in GWM B57 direkt beobachtet werden. Der hier im Frühjahr 2001 mit einer sehr starken, kurzzeitigen Erhöhung der CN_{ges} — und CN_{lfr} -Konzentration einhergegangene Zutritt von Sickerwasser zum GWL wurde unter anderem dadurch angezeigt, dass:

^{**} Multilevel-GWM

- das sonst sulfatreduzierende Redoxmilieu in dieser GWM (Abb. 26) zu eisenreduzierenden bis aeroben Bedingungen wechselte (Abb. 27),
- die Änderungen in der Zusammensetzung des Grundwassers auf die oberen drei Level der GWM beschränkt blieben (Abb. 17)
- die stärksten Veränderungen in der Zusammensetzung des Grundwassers gleichzeitig mit dem höchsten Grundwasserspiegel dieser Kampagne auftraten (vgl. Abb. 17 mit Tab. 8).

Es stellt sich die Frage, in welcher Form Cyanide in den Neckarkies-GWL eingetragen werden. MANSFELDT et al. (1998) postulieren für einen vergleichbaren mit Cyaniden kontaminierten Standort einer ehemaligen Kokerei einen von Lösung und Fällung unabhängigen Transport von Berliner Blau-Kolloiden über Makroporen bzw. mit dem Sickerwasser. der zumindest zusätzlich zum lösungsund fällungsabhängigen Transport stattfindet. Sie stützen ihre Annahme auf Berechnungen der Transportgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Lösung und Fällung sowie unter Berücksichtigung der beobachteten hydraulischen und geochemischen Bedingungen. Diese konnten die große vorgefundene Eindringtiefe der Cyanide in den Untergrund bzw. ihre hohe Mobilität nicht erklären.

Die auf die Grundwasserproben vom Testfeld Süd angewandte Cyanidanalytik unterscheidet nicht zwischen gelöstem und kolloidalem Cyanid. Ein Vergleich von gefilterten und ungefilterten Proben während der Kampagne im Herbst 2000 konnte lediglich zeigen, dass potenzielle Berliner Blau-Kolloide im Neckarkies-GWL kleiner als 0,45 µm sein müssten, weil keine nennenswerte Unterschiede zwischen den unterschiedlich präparierten Proben feststellbar waren (CN_{tot/ungefiltert} : CN_{tot/gefiltert} = 0,95 ± 0,13). Messungen an Vergleichsproben des Sickerwassers oder des Grundwassers aus GWM B57 zur Zeit des Eintragsereignisses im Frühjahr 2001 liegen leider nicht vor, weil zum einen Sickerwasserproben nicht direkt entnommen werden konnten und zum anderen die Vergleichsmessungen zur Aufwandsminimierung nur exemplarisch in der o.g. Kampagne durchgeführt wurden. Insofern ist weder auszuschließen noch zu bestätigen, dass auf dem Testfeld Süd ein Transport von kolloidalem Cyanid stattfindet.

Die Intensität der Cyanideinträge bzw. das Ausmaß der Cyanidkontamination einer GWM ist in erster Linie sicherlich abhängig von der Nähe zum und/ oder der Ergiebigkeit des jeweils angebundenen Kontaminationsherdes. Darüber hinaus ist aber auch eine Abhängigkeit von den geologischen Lagerungsverhältnissen

feststellbar, insbesondere von der Existenz des Auelehms, der den Neckarkies-GWL bei natürlicher Lagerung als halbdurchlässige Sperrschicht überdeckt. In der Auelehmschicht werden die mit dem Sickerwasser eingetragenen Cyanide wahrscheinlich retardiert bevor sie in den Neckarkies-GWL eindringen können. Dadurch werden zum einen die Einträge über einen längeren Zeitraum ausgedehnt, zum anderen wird die temporäre Eintragsmenge vermindert bzw. egalisiert. Ein Beispiel für die folglich relativ gleichförmigen (quasi-kontinuierlichen) Cyanideinträge, Testfeld die auf dem Süd gemäß den natürlichen geologischen Lagerungsverhältnissen überwiegen, gibt GWM B22. Die *CN_{ges}*-Gehalte der Grundwasserproben dieser GWM schwankten saisonal lediglich um ±10% des Mittelwerts (3200 µg/l). In Arealen des Testfeldes Süd, in denen Auelehm durch anthropogene Auffüllungen ersetzt worden ist (3.2), kann die Retardation des CN_{ges} dagegen stark vermindert sein, je nach den hydraulischen und geochemischen Eigenschaften der Aufschüttung sowie dem Grad des anthropogenen Eingriffs. Dort finden Cyanideinträge gegebenenfalls in relativ kurzen, an Niederschlagsereignisse gebundenen, Intervallen sowie mit einer relativ hohen Eintragsmenge statt. Ein solcher pulsartiger, intensiver Cyanideintrag wurde im Frühjahr 2001 in GWM B57 beobachtet (Abb. 17). GWM B57 liegt in einem Profilabschnitt (B44-B57-B54), der durch starke anthropogene Eingriffe gekennzeichnet ist (Abb. 7). Die Intensität dieses einmalig beobachteten Eintragsereignisses verursachte eine insgesamt starke saisonale Schwankung der CN_{qes} -Gehalte in GWM B57 von ±80% des Mittelwerts aller Kampagnen (ca. 1300 µg/l).

6.2 Verteilung gelöster Cyanidspezies/ Speziesanalytik

Auf die Speziesverteilung der Cyanide im Grundwasser hat die ortsabhängig verschieden stark ausgeprägte Retardation in der vadosen Zone offensichtlich keine Auswirkung. Dasselbe gilt für den Einfluss des Redoxmilieus, das im untersuchten GWL aufgrund des stellenweisen Abbaus organischer Substanz variiert. Vorausgesetzt im Neckarkies-GWL können sich thermodynamische Gleichgewichts-Bedingungen einstellen, sollte sich die Variation des pH-Wertes und des Redoxpotenzials bzw. des Eisengehalts auf die Cyanid-Speziesverteilung auswirken (MEEUSSEN et al. 1992). Stattdessen wurde unabhängig von den genannten potenziellen Einflussgrößen in allen untersuchten Geländeproben (n=160) einheitlich ein vernachlässigbar geringer CN_{lfr} -Anteil am CN_{ges} von 2±2 % festgestellt.

Dieser Wert entspricht in etwa Literaturangaben und scheint für Grundwasserproben ehemaliger Gaswerke oder Kokereien typisch zu sein (z.B. GHOSH et al. 1999c; MEEUSSEN et al. 1992; THEIS et al. 1994). Er wird allerdings von den verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich interpretiert. GHOSH et al. (1999c) nehmen z.B. an, dass sich die beobachtete Speziesverteilung unter den Bedingungen in dem von ihnen untersuchten GWL (Gaswerkstandort im Mittleren Westen der USA) in einem Gleichgewicht befindet. thermodynamischen Der Befund. dass Transportmodellierungen unter Annahme eines nichtreaktiven Transports das tatsächlich beobachtete Fortschreiten der untersuchten CN_{ges}-Fahne nachbilden konnten, demonstriere, so die Autoren, "den nichtreaktiven Charakter des CN_{ges-} Transports und die Stabilität von Hexacyanoferrat-Komplexen im Dunkeln". Inwieweit dieser Rückschluss von dem nichtreaktiven Transportverhalten des CN_{aes} auf die thermodynamischen Bedingungen des untersuchten Systems zulässig ist, wurde dabei leider nicht überprüft. Eine fundiertere Interpretation geben MEEUSSEN et al. (1992): Diese Autoren berechnen die Speziesverteilung gelöster Cyanidspezies in einem Modellsystem unter Annahme thermodynamischer Gleichgewichts-Bedingungen (Abb. 37) und vergleichen diese anschließend mit Speziesverteilungen, die in Grundwasserproben von verschiedenen ehemaligen Gaswerken (in den Niederlanden) effektiv bestimmt worden sind.



Abb. 37: Prädominanz von gelösten Cyanidspezies in Abhängigkeit von pH, pe und CN_{ges} -Konzentration (10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M), im Gleichgewicht mit Fe(OH)₃; berechnet mit Ca_t = 5 mM, K_t = 1mM, lonenstärke = 0,01M (verändert nach MEEUSSEN et al. 1992).

Bezogen auf die im Gelände vorgefundenen Redoxbedingungen stellen sie dabei fest, dass berechnete *CN*_{lfr}-Anteile deutlich höher ausfallen als die realiter gemessenen, d.h. nach Ansicht der Autoren, dass in den untersuchten 76

Grundwasserproben ein thermodynamisches Ungleichgewicht bestand. Als eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wird angegeben, dass eine sehr langsame Zerfallsrate der Hexacyanoferrat-Komplexe verantwortlich sein könnte, so dass die Speziesverteilung eher durch die Kinetik des Komplexzerfalls als durch dessen Thermodynamik bestimmt wird. Belege, z.B. in Form von Zerfallsraten, werden jedoch nicht genannt.

Eine weitere Aussage der Berechnungen von MEEUSSEN et al. (1992) ist, dass sich die Prädominanzfelder gelöster Cyanidspezies mit zunehmendem CN_{qes} -Gehalt der Hexacyanoferrat-Komplexe verschieben (Abb. 37). Dieser zugunsten Zusammenhang wird durch die Speziesbestimmung in den Grundwasserproben des Testfeldes Süd bestätigt, indem Proben mit einem niedrigen CN_{ges}-Gehalt generell höhere CN_{ifr} -Anteile aufwiesen als Proben mit hohem CN_{qes} -Gehalt (Abb. 19), d.h. die Speziesverteilung im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd folgt zumindest tendenziell thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten. Ob das von MEEUSSEN et al. (1992) beschriebene thermodynamische Ungleichgewicht in Abhängigkeit vom Redoxmilieu auch in den Grundwasserproben des Testfeldes Süd vorliegt, wurde durch Berechnungen in PHREEQC 2.4.2. (PARKHURST & APPELO 2001) überprüft.

Dazu wurde die Speziesverteilung jeder einzelnen Grundwasserprobe unter Einbindung aller geochemischen Parameter, die bei ihrer Entnahme oder anschließend im Labor bestimmt worden sind (pH, pe, Temperatur, O2-Gehalt, Hauptkationen und -anionen, CN_{ges}-Gehalt), berechnet. Vereinzelten Proben, bei denen der gemessene Eisengehalt nicht ausreichte, um CN_{aes} stöchiometrisch vollständig zu Hexacyanoferrat umzusetzen, wurde zuvor ein entsprechend "korrigierter" Eisengehalt zugewiesen, um diesen nicht als begrenzenden Faktor der Speziesverteilung zuzulassen. Die "Korrektur" kann als vertretbar angenommen werden, da sie ausschließlich Proben mit Eisengehalten <<1mg/l betraf und im Bereich potenzieller Messfehler lag. Standard-Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeitsprodukte der zu berücksichtigenden Cyanidspezies wurden z.T. GHOSH et al. (1999a) und z.T. MEEUSSEN et al. (1992); MEEUSSEN et al. (1995) entnommen. Alle anderen von PHREEQC 2.4.2. zur Berechnung verwendeten thermodynamischen Daten sind in der programminternen Datenbankdatei "phreegc.dat" festgelegt. Eine Beispiel-Eingabedatei zur Berechnung der Cyanid-Speziesverteilung mit PHREEQC 2.4.2. ist dem Anhang der Arbeit beigefügt.

Die Ergebnisse der Modellierung zeigen tendenziell dieselbe Diskrepanz zwischen berechneter und gemessener Speziesverteilung, die auch in MEEUSSEN et al. (1992) beschrieben ist (Abb. 38). Berechnete CN_{lfr} -Werte (= [HCN⁻] + [CN⁻]), liegen durchschnittlich bei 52 ±33 µg/l, sind also im Vergleich mit den durchschnittlichen Messwerten: 5 ±5 μ g/l um einen Faktor von ca. 10 erhöht. Der relative CN_{lfr}-Anteil beträgt dann durchschnittlich 26 \pm 32% des CN_{aes} , d.h. die bei der Berechnung berücksichtigten Hexacyaonoferrat-Komplexe stellen i.d.R. die dominierenden Cyanidspezies. Entsprechend dem im Grundwasser vorherrschenden niedrigen Redoxpotenzial wird Cyanid dabei überwiegend in Ferrocyanidkomplexen veranschlagt $([Fe^{II}(CN)_6]^{4-};$ $[NaFe^{II}(CN)_{6}]^{3-};$ $[KFe^{II}(CN)_6]^{3-};$ [Na₂Fe^{ll}(CN)₆]²⁻: [HFe^{II}(CN)₆]³⁻). Inwiefern die kalkulierte Verteilung gelöster Hexacyanoferratspezies der effektiv nachweisbaren entspricht, ist nicht überprüfbar, weil Hexacyanoferrate analytisch nicht separat erfasst worden sind.



Abb. 38: Mit PHREEQC 2.4.2 berechnete CN_{ifr}-Gehalte im Vergleich mit Messwerten.

Der Modellierungsbefund unter Berücksichtigung des jeweiligen geochemischen Milieus spricht gemäß MEEUSSEN et al. (1992) zunächst dafür, dass sich die Cyanidspezies auch im Grundwasser des Testfelds Süd in einem thermodynamischen Ungleichgewicht befinden. Diese Interpretation mag zutreffend sein und soll an dieser Stelle ausdrücklich nicht ausgeschlossen werden. Ein ebenfalls möglicher Erklärungsansatz wäre jedoch, dass sich die Speziesverteilung innerhalb der Grundwasserproben schlicht den während der Probennahme und präparation veränderten Redoxbedingungen angepasst hat. Diese Möglichkeit wurde insbesondere im Hinblick auf die pH-Wert Änderung während der Probenpräparation untersucht, indem der in situ gemessene pH-Wert durch den in Anlehnung an DIN 38405 eingestellten pH8 (4.1.1.2) ersetzt und die Speziesverteilung erneut mit PHREEQC 2.4.2. berechnet wurde. Die so berechneten CN_{lfr} -Werte sind dann mit durchschnittlich 11 ±8 µg/l nur noch um einen Faktor von ca. 2 gegenüber den Messwerten erhöht (Abb. 38), d.h. sie erzielen eine wesentlich bessere Annäherung an die Messwerte. Folglich ist es möglich, dass die CN_{lfr} -Konzentration einer Grundwasserprobe infolge der Probenpräparation in Anlehnung an DIN 38405 unterschätzt wird. Für die Grundwasserproben des Testfelds Süd wäre die Unterschätzung gravierend, weil die effektiven CN_{lfr} -Gehalte dann nicht nur oberhalb der Geringfügigkeitsschwelle zur Beurteilung von Grundwasser-Verunreinigungen für CN_{lfr} (von DER TRENCK et al. 1999), sondern größtenteils sogar oberhalb des Trinkwassergrenzwertes für CN_{ges} liegen würden.

Aus diesem Grund ist die potenzielle Auswirkung der Probenpräparation auf die Speziesverteilung im Nachhinein näher untersucht worden. Dazu wurden aus drei schwach bis stark mit Cyaniden belasteten GWM (B52, B44 und B57) jeweils zwei Probenchargen zur Dreifachbestimmung von CN_{aes} und von CN_{lfr} entnommen, d.h. insgesamt 36 Proben. Bei einer Charge wurden die Cyanidspezies im Gelände wie gehabt in Anlehnung an DIN 38405 stabilisiert (4.1.1.2). Bei der zweiten Charge unterblieb im Unterschied dazu sowohl die pH-Wert Einstellung, als auch der Zusatz von Zinn(II)-chlorid- und Zink-Cadmiumsulfat-Lösung, d.h. es erfolgte keinerlei Stabilisierung der Cyanidspezies. Der Sinn der pH-Wert Einstellung, d.h. die Vermeidung von Verlusten des CN_{lfr} durch Evaporation, war ohnehin hinfällig, weil die Analysengefäße bis zum Beginn der Destillation gasdicht verschlossen wurden. Auf den Zusatz von Zinn(II)-chlorid- und Zink-Cadmiumsulfat-Lösung wurde entsprechend einer Empfehlung von SMITH & MUDDER (1991) verzichtet, nach der grundsätzlich jeglicher Zusatz von Chemikalien unterbleiben sollte, dessen Eignung zur Verwendung mit dem zu analysierenden Probenmaterial, wie eben im Fall der komplex zusammengesetzten Grundwasserproben vom Testfeld Süd, nicht bekannt ist. Stattdessen soll besser die Zeit zwischen der Probennahme und der Analyse so kurz wie möglich gehalten werden, um akkurate Messwerte CN_{aes} CN_{lfr} zu erhalten. Also wurden für die zweite Charge im Gelände lediglich definierte Proben-Volumina in die Analysengefäße abgefüllt und gegebenenfalls (wenn CN_{ges} >100 µg/l zu

erwarten) mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Analyse der Proben beider Chargen erfolgte z.T. noch am Tag der Probennahme, z.T. an einem der beiden darauf folgenden Tage.



Abb. 39: *CN_{ges}-/ CN_{lfr}-Bestimmung in Testfeld Süd Grundwasserproben nach unterschiedlicher Präparation der Proben || ○: in Anlehnung an DIN 38405 stabilisiert || ●: nicht stabilisiert.*

In den nicht stabilisierten Proben konnten keine höheren CN_{lfr} -Gehalte nachgewiesen werden als in den stabilisierten (Abb. 39). Die Proben aus GWM B57 zeigten im Gegenteil sogar geringere CN_{lfr} -Gehalte (-10µg/l \approx 50%), wenn sie bei der Probennahme nicht stabilisiert worden waren. Gleichzeitig wurden generell in den nicht stabilisierten Proben höhere CN_{ges} -Gehalte nachgewiesen als in den stabilisierten (+160±60µg/l), so dass sich die Verteilung der gelösten Cyanidspezies in den nicht stabilisierten Proben insgesamt sogar entgegengesetzt der vermuteten Richtung verschob. Die Messergebnisse liefern also keinen Beleg dafür, dass CN_{lfr} -Gehalte infolge der Probenpräparation in Anlehnung an DIN 38405 unterschätzt werden. Einen Hinweis darauf, dass keine Unterschätzung stattfindet, geben sie andererseits ebenso wenig. Vielmehr verdeutlichen sie Schwierigkeiten und Grenzen des Destillationsverfahrens zur Cyanidanalytik in "natürlichen" Proben mit komplexer Matrix. Offensichtlich muss in Abhängigkeit vom zu bestimmenden operativen Parameter (CN_{ges}/CN_{lfr}) und vom übrigen Lösungsinhalt der Proben individuell entschieden werden, ob und wie die Proben für die Analyse zu präparieren sind.

So wurde den nicht stabilisierten Grundwasserproben der GWM B57, trotz der relativ geringen Zeit zwischen Entnahme und Analyse, ein unbekannter Anteil des

ursprünglich vorhandenen CN_{lfr} entweder durch Umbildung zu Cyanat oder Thiocyanat oder durch Festlegung in stabilen Cyanidkomplexen entzogen. Inwieweit auch den Proben der anderen beiden GWM CN_{lfr} entzogen wurde, kann nicht beurteilt werden, weil sich deren CN_{lfr} Messwerte im Bereich der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze des colorimetrischen Verfahrens von 2µg/l bzw. 7µg/l bewegen (Grenzwerte mit DINTEST (SCHMITT & HERBOLD 2000) nach DIN 32645 aus insgesamt fünf Fünf-Punkt-Kalibrierungen berechnet). In jedem Fall hat sich die in SMITH & MUDDER (1991) empfohlene Vorgehensweise (s.o.) als ungeeignet erwiesen, um *CN_{ifr}* in den Grundwasserproben vom Testfeld Süd adäguat zu bestimmen. Der Zusatz eines Antioxidations- (Zinn(II)-chlorid Lösung) und/oder Maskierungsmittels (Zink-Cadmiumsulfat Lsg.) zu den Proben der zweiten Charge wäre unbedingt erforderlich gewesen. Im Hinblick auf die Bewertung bzw. Validität der CN_{lfr}-Messwerte der Geländekampagnen ist dementsprechend festzuhalten, dass die durchgeführte Probenpräparation in Anlehnung an DIN 38405 sinnvoll war; eventuell abgesehen von der pH-Wert Einstellung, dessen Einfluss auf die Speziesverteilung weiterer Überprüfung bedarf.

Interessant bezüglich der Bewertung bzw. Validität der CN_{ges}-Messwerte der Geländekampagnen sind die unerwartet aufgetretenen *CN*_{ges}-Minderbefunde bei den in Anlehnung an DIN 38405 vorbereiteten Proben. Die Ursache der CN_{aes}-Minderbefunde ist unbekannt. Denkbar wäre, dass das zugesetzte Reduktionsmittel (Zinn(II)-chlorid) Anteile des bereits in den Proben enthaltenen Sulfats (ca. 50-500 mg/l) und desjenigen Sulfats, das mit der Zink-Cadmiumsulfat-Lsg. zugeführt wurde (ca. 670 mg/l) zu Sulfid umgesetzt hat. Von Sulfid ist bekannt, dass es als H₂S zusammen mit HCN in die Absorptionslösung überdestilliert und darin den colorimetrischen Nachweis nachteilig beeinflusst (z.B. ASTM-METHOD:4500-CN; LUTHY et al. 1979). Angaben zur kritischen Konzentration, ab welcher Sulfid als Störfaktor des *CN_{aes}*-Nachweisverfahrens auftritt, variieren in der Literatur sehr stark. Während DIN 38405 eine kaum in den Grundwasserproben vom Testfeld Süd zu erwartende Konzentration von 1000 mg/l angibt, stellen SMITH & MUDDER (1991) sowie MILOSAVLJEVIC & SOLUJIC (2001) fest, dass sich bereits sehr geringe Mengen Sulfids störend auswirken. Als Gegenmaßnahme sollen sulfidhaltige Proben deshalb vor der Destillation z.B. mit Blei- oder Cadmiumverbindungen versetzt und anschließend gefiltert werden, um Sulfid in Form schwerlöslicher Verbindungen abzutrennen (ASTM-METHOD:4500-CN; LUTHY et al. 1979; SMITH & MUDDER 1991). Eine Filtration der Grundwasserproben vom Testfeld Süd war jedoch gezielt

81

unterblieben, um zum einen Cyanidverluste über die Gasphase zu minimieren, und zum anderen z.B. Berliner Blau Kolloide >0,45µm mit zu erfassen, deren Existenz zu Beginn der Geländeuntersuchungen nicht ausgeschlossen werden konnte. So wurde eventuell in den Proben bereits enthaltenes oder aus Sulfat gebildetes Sulfid nicht abgetrennt, sondern höchstens vorübergehend durch Fällung mit Cadmiumionen gebunden. Während der Destillation wurde es gegebenenfalls wieder freigesetzt und konnte die o.g. Störung hervorrufen. Einen Hinweis darauf, dass dieser Vorgang tatsächlich stattgefunden haben könnte, gibt die tendenzielle Zunahme der Differenz der CN_{ges} -Messwerte von nicht stabilisierten und stabilisierten Proben mit deren Sulfatgehalt als Quelle des Sulfids (Abb. 40), auch wenn keine Korrelation der Wertepaare nachgewiesen werden kann. Dazu ist die Schwankungsbreite insbesondere der relativ geringen CN_{ges} -Messwerte stabilisierter Proben aus GWM B44 und B52 zu groß (vgl. Abb. 39). Ferner müsste dazu auch der jeweilige Sulfid-Hintergrundgehalt berücksichtigt werden, der aber nicht bestimmt wurde.



Abb. 40: Differenz der *CN*_{ges}-Messwerte von nicht stabilisierten und stabilisierten Grundwasserproben im Vergleich mit deren Sulfatgehalten.

In jedem Fall ist davon auszugehen, dass die in den Geländekampagnen bestimmten CN_{ges} -Gehalte generell Minderbefunde darstellen. Inwieweit die Höhe der Minderbefunde anhand des jeweiligen Sulfat-Gehalts der analysierten Proben abgeschätzt werden kann, bedarf weiterer Untersuchungen. Nichtsdestotrotz führt die angewendete Analytik, wie das wiederkehrende CN_{ges} -Verteilungsmuster entlang des untersuchten Geländeprofils zeigt (Abb. 18), insgesamt zu reproduzierbaren CN_{ges} -Werten, anhand derer das Vorkommen und der Transport von Cyaniden im

Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd abgeschätzt werden können. Für eine akkurate Beurteilung der Speziesverteilung ist dagegen, wie oben bereits erwähnt, eine probenspezifische Optimierung der Cyanidanalytik nötig, die im Rahmen der Dissertation nicht mehr geleistet werden konnte.

6.3 Plausibilitätsprüfung der Grundwasseranalysen

Die Analysenergebnisse der Hauptkationen und Hauptanionen-Bestimmung in den Grundwasserproben vom Testfeld Süd wurden einer Plausibilitätsprüfung anhand ihrer Ionenbilanz unterzogen. Diese ergab überwiegend "auffällige Werte", mit einem Ionensummenfehler << 2%, d.h. deutlich außerhalb des in DVWK Regeln (DVWK 1992) festgelegten plausiblen Vertrauensbereichs. Selbst bei einer Erweiterung der Vertrauensbereichs auf ±10% bestand die Mehrzahl der Analysenergebnisse die Plausibilitätsprüfung nicht (Abb. 41). Ionenbilanzen der Kampagnen im Winter 1999 und Sommer 2000 reichten sogar bis zu -50%.





Bei Überschreitung des plausiblen Vertrauensbereichs sehen die DVWK Regeln eigentlich vor, entweder verdächtige Parameter an Rückstellproben erneut zu bestimmen und so zu korrigieren, oder die Analyse nach nochmaliger Probennahme komplett zu wiederholen. Da die Messwerte aber keine Grundlage für weitreichende Entscheidungen am Standort Testfeld Süd darstellen, wurde stattdessen versucht, die Analysen der Kampagnen nach dem Winter 1999 dahingehend zu verändern, dass möglichst plausible Ionenbilanzen erzielt wurden. Dazu wurden potenzielle Ursachen eingegrenzt bzw. ausgenommen: Eigentlich wäre in den Grundwasserproben vom Testfeld Süd, aufgrund der teilweise starken Belastung mit organischen Schadstoffen (EISWIRTH et al. 1998; HERFORT 2000; WEIGAND et al. 1998; ZAMFIRESCU & GRATHWOHL 1998), eine Minderbestimmung auf der Seite der Anionen zu erwarten gewesen. Die Ursache hierfür ist, dass bestimmte organische Chemikalien zur Bildung quantitativ wirksamer Carbonsäureanionen oder Succinate führen können, deren Gehalt i.d.R. nicht bestimmt wird (DVWK 1992). Die vorwiegend ausgeprägt negativen Ionenbilanzen sprechen jedoch eindeutig gegen eine Minderbestimmung von Anionen, sondern vielmehr für Analysenfehler, die gerade im Gegenteil zu einer Überbestimmung eines oder sogar mehrerer Anionen geführt haben.

Weil bekannt ist, dass die Ermittlung von [HCO₃⁻] aus der im Gelände bestimmten Säurekapazität (K_{S 4,3}) zu einer Überschätzung dieses Parameters führt, wenn die untersuchte Probe neben den gelösten anorganischen Karbonatspezies weitere säurebindende Stoffe, z.B. organische Kohlenstoffverbindungen, enthält (APPELO & POSTMA 1999), wurde diese Methode ab der Kampagne im Sommer 2000 ersetzt. Stattdessen erfolgte die Ermittlung von [HCO₃⁻] aus dem im Labor bestimmten gesamten anorganischen Kohlenstoffgehalt (4.1.5.1).



Abb. 42: Hydrogencarbonatgehalt der Grundwasserproben bei Bestimmung aus $K_{S 4,3}$ (Winter 1999) und bei Bestimmung aus TIC (ab Sommer 2000).

Infolgedessen wurden ab dem Sommer 2000 plausiblere, d.h. mindere Hydrogencarbonatgehalte mit einer wesentlich geringeren Streuung ermittelt (510±80 mg/l) als im Winter 1999 (670±210 mg/l). Die dadurch erzielte Verbesserung

der lonenbilanzen war jedoch minimal (vgl. Abb. 42 mit Abb. 41), weil Hydrogencarbonat als einwertiges Anion nur mit relativ wenig Gewicht in die lonenbilanz einfließt. Eine merkbare Verbesserung der lonenbilanzen trat erst ab dem Herbst 2000 auf. Zwischen dieser und der vorangegangenen Kampagne waren die Vor- und die Trennsäule des lonenchromatographen erneuert worden, was darauf hindeutet, dass die mit diesem Gerät bestimmten Anionengehalte eine schwerwiegendere Fehlerquelle darstellten. Unter ihnen ist insbesondere das Sulfat von Bedeutung, da es verglichen mit Chorid und Nitrat zum einen zweiwertig ist und zum anderen in größeren Konzentrationen bestimmt wurde (s. Anhang), d.h. mit größerem Gewicht in die Ionenbilanz einfließt. Ein Indiz dafür, dass maßgeblich die Sulfat-Messwerte zur Überbestimmung der Anionensummen führten, ist der lineare Trend zwischen den gemessenen Sulfat-Gehalten und Sulfat-Gehalten, die zum theoretischen Ausgleich der Ionenbilanz berechnet wurden (Abb. 43). Der negative Achsenabschnitt der Regressionsgraden macht dabei aber gleichzeitig auch deutlich, dass die Sulfatgehalte nicht die einzige Fehlerquelle sein können.



Abb. 43: SO₄²⁻-Messwerte gegenüber zum Ausgleich der Ionenbilanz berechneten SO₄²⁻-Werten (am Beispiel der Analysen vom Herbst 2000).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die mangelnde Plausibilität der meisten durchgeführten Grundwasseranalysen offensichtlich insbesondere auf die Anionenbestimmung mit dem Ionenchromatographen (DIONEX Serie 4000i) zurückzuführen ist. Wodurch genau, die Fehlbestimmungen verursacht wurden, konnte nicht geklärt und dementsprechend auch nicht behoben werden. Letztendlich erzielte auch die o.g. Erneuerung der Vor- und Trennsäule des Messgerätes nicht, dass die Mehrzahl der Grundwasseranalysen eine Plausibilitätsprüfung bestand. Wie für die CN_{ges} -Messwerte bleibt jedoch festzuhalten, dass trotz systematischer Messfehler reproduzierbare und dadurch miteinander vergleichbare Daten erhoben worden sind.

6.4 Cyanidtransport im Neckarkies-GWL

In der Literatur zum Thema "Transport von Cyaniden" ließ sich nur eine einzige Veröffentlichung finden, die eine vergleichbare Geländestudie wie die hier dargestellte beschreibt. GHOSH et al. (1999c) konnten im GWL eines ehemaligen Gaswerkstandortes im Mittleren Westen der USA eine kontinuierliche Kontamination durch Cyanide nachweisen. In einem Beobachtungszeitraum von etwa zwei Jahren stellten sie eine longitudinale Ausdehnung der Kontaminationsfahne in Richtung der Grundwasserströmung fest. Die beobachtete stetige Abnahme der Cyanidgehalte von 6 mg/l nahe einer stationären Kontaminationsquelle auf 10 µg/l im Abstrom über eine Distanz von 300 m konnte durch Verdünnung infolge von Advektion und Dispersion erklärt werden, d.h. in dem von GHOSH et al. (1999c) untersuchten Quarzsand/-kies-GWL erfolgte der Cyanidtransport nicht-reaktiv.

Im Vergleich mit der o.g. Studie wurde im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd ein abweichendes Transportverhalten von Cyaniden festgestellt. Zwar erfolgt die Kontamination des Neckarkies-GWL aus den verschiedenen Quellen im Hangenden auch überwiegend kontinuierlich bzw. quasi-kontinuierlich (s. 6.1). Im übrigen wurden aber im Rahmen der Geländekampagnen folgende kontrastierende Phänomene beobachtet:

- Während des gesamten Untersuchungszeitraums vom Winter 1999 bis zum Frühjahr 2001 ergab sich ein konstantes Verteilungsmuster der CN_{ges} - und CN_{lfr} -Konzentrationen. Zwar wurde in den drei Kampagnen vom Sommer 2000 bis zum Frühjahr 2001 nur eine Auswahl von GWM untersucht. Die Konstanz des Cyanid-Verteilungsmusters entlang dieses Profilschnittes durch alle Kampagnen hindurch (Abb. 18), d.h. einschließlich derjenigen im Winter 1999, lässt jedoch darauf schließen, dass während des Beobachtungszeitraums in der gesamten Fläche des Testfeldes Süd keine nennenswerten Änderungen der Cyanid-Verteilung auftraten.

- Zeitliche Änderungen der Cyanid-Konzentrationen, die eine longitudinale Ausdehnung wie in GHOSH et al. (1999c) bzw. eine Progression der Cyanid-Fahne in Abstromrichtung angezeigt hätten, wurden nicht beobachtet. Stattdessen wurde

86

lediglich eine saisonale Oszillation insbesondere der *CN_{ges}*-Konzentrationen registriert, die vermutlich auf die Abhängigkeit der Cyanideinträge in den Neckarkies-GWL von saisonal variierenden Sickerwassermengen zurückzuführen ist (s. 6.1).

- Im Abstrom derjenigen GWM, die eine starke bis mittlere Cyanidbelastung aufwiesen (B22, B15, B10, B14, B57, B9, B47), sank die CN_{ges} -Konzentration über relativ kurze Distanz rasch ab; innerhalb der Cyanid-Fahne i.d.R. auf Werte von 50-200 µg/l. CN_{ges} -Gradienten entlang des mutmaßlichen Transportweges (abgeschätzt anhand des Verlaufs der Grundwassergleichen) wurden nach GI. 6-1 berechnet.

GI. 6-1:
$$Grad(CN_{ges}) = \frac{C_x - C_0}{x}$$

$$\begin{aligned} C_x & CN_{ges} [\mu g/l] \text{ in ausgewählter GWM}_x \text{ im mutmaßlichen Abstrombereich von GWM}_0 \\ C_0 & CN_{ges} [\mu g/l] \text{ in GWM}_0 (=B22, B15, B10...) \\ x & \text{Distanz zwischen GWM}_x \text{ und GWM}_0 [m] \end{aligned}$$

Die Berechnung ergab CN_{ges} -Gradienten von -1 bis -60 µg/l/m (Abb. 44), wobei sich im Abstrom der am stärksten belasteten GWM B22, B15 und B10 die höchsten Gradienten von -21±18 µg/l/m abzeichneten. Für den Abstrom der mittelstark belasteten GWM B14, B57, B9 und B47 wurden demgegenüber geringere Gradienten von -7±5 µg/l/m berechnet.



Abb. 44: CN_{ges} -Gradienten zwischen ausgewählten GWM mit hoher CN_{ges} -Belastung und GWM entlang des jeweils vermuteten Abstroms (Werte / Winter 1999).

Insbesondere diese Erhöhung der CN_{ges} -Gradienten im vermuteten Abstrom stark belasteter GWM gegenüber denen im vermuteten Abstrom weniger stark belasteter GWM, aber auch die zu beobachtende logarithmische Abnahme sämtlicher CN_{ges} -Gradienten mit zunehmender Distanz von den GWM lässt im Unterschied zu der von GHOSH et al. (1999c) durchgeführten Studie vermuten, dass der Cyanidtransport im Neckarkies-GWL des Testfeldes Süd reaktiv erfolgt.

Die Plausibilität eines reaktiven Cyanidtransports im Hinblick auf die hydraulischen Eigenschaften des Neckarkies-GWL wurde durch Transportmodellierungen überprüft. Dabei galt die Arbeitshypothese, dass ein reaktiver Cyanidtransport dann plausibel ist, wenn Modellierungen unter der Annahme eines nicht-reaktiven Transports eine weitere Cyanidausbreitung anzeigen als während der Dauer der Geländeuntersuchungen (ca. 500 Tage) anhand der CN_{ges}-Verteilung tatsächlich beobachtet wurde. Bereits bestehende dreidimensionale Transportmodelle des Testfeldes Süd (z.B. HERFORT 2000; MAK 2003; PETER 2002) waren für die bezweckte Plausibilitätsprüfung leider nicht geeignet, weil sie speziell zur Untersuchung des Transports organischer Schadstoffe im Abstrom der NAPL-Fahne konzipiert wurden. Das bedeutet, eine akkurate Kalibrierung der Modelle anhand der Auswertung von Tracerversuchen sowie Sensitivitätsanalysen sind jeweils nur in einem Teilgebiet im Norden der NAPL-Fahne erfolgt. Der Cyanidtransport findet aber hauptsächlich im Bereich der NAPL-Fahne selbst statt, der in den o.g. Transportmodellen lediglich auf der Grundlage von Pegelmessungen kalibriert wurde. Da zwischen der auf Grundlage von interpolierten Potenziallinien abgeschätzten und der tatsächlichen Transportrichtung im Neckarkeis-GWL erhebliche Abweichungen nachgewiesen wurden (HERFORT & PTAK 2002), ist diese Kalibrierung unzureichend. Um trotz der Unkenntnis der tatsächlichen Transportpfade im Bereich der NAPL-Fahne zu einer Einschätzung des Cyanid-Transportverhaltens unter den hydraulischen Bedingungen im Neckarkies-GWL zu gelangen, wurden Berechnungen mit einem Transportmodell durchgeführt, das auf der analytischen Lösung der eindimensionalen Transportgleichung (Gl. 6-2) beruht (ISENBECK-SCHRÖTER 1995).

GI. 6-2:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_l \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - v_a \cdot \frac{\partial C}{\partial r}$$

- C Konzentration / nicht reaktiver Stoff [mol·m⁻³] x Transportstrecke [m]
 - Transportstrecke [m] Zeit [s]

- Abstandsgeschwindigkeit [m·s⁻¹]
- D₁ Longitudinaler Dispersionskoeffizient [m²·s⁻¹]

Die Bestimmung der Parameter v_a " und D_l " erfolgte dabei nach GI. 6-3 bzw. GI. 6-4 aus durchschnittlichen hydraulischen Parametern des Neckarkies-GWL, die HERFORT (2000) sowie HERFORT & PTAK (2002) entnommenen wurden (Tab. 13).

GI. 6-3: $v_a = \frac{k_f \cdot i}{n_e}$	k _f i n₀	Durchlässigkeitsbeiwert [m·s ⁻¹] hydraulischer Gradient [m m ⁻¹] effektive Porosität [m ³ ·m ⁻³]
Gl. 6-4: $D_1 = \alpha \cdot v_a$	α	Dispersivität [m]

Tab. 13: Zur Modellierung verwendete hydraulische Parameter; k_f , i, n_e und α aus HERFOR
(2000) & HERFORT & PTAK (2002); v _a berechnet nach Gl. 6-3.

Parameter		Innerhalb der NAPL-Fahne	Außerhalb der NAPL-Fahne	
k f	[m·s-1]	2,43E-04	9,43E-04	
i	[m m-1]	3.20E-03	3.20E-03	
n _e	[m3·m-3]	0.06	0,13	
α	[m]	$=1,5+\frac{28,5}{230}\times Transportstrecke$	$=1,5+\frac{28,5}{230}\times Transportstrecke$	
Va	[m·d-1]	1.1	2,0	

Der wesentliche Vorteil dieser im Vergleich mit den o.g. Transportmodellen einfacheren Modellierung ist, dass die Ausbreitung eines Stoffes von einem ausgewählten Punkt aus in verschiedenen, frei wählbaren Transportrichtungen berechnet werden konnte. So wurden Durchbruchskurven für eine Auswahl von GWM im potenziellen Abstrombereich einer als Quelle angenommenen GWM berechnet. Dabei wurde angenommen, dass ein nicht-reaktiver Stoff bzw. idealer Tracer kontinuierlich in die als Quelle angenommene GWM "eingegeben" wird, dessen Transport jeweils über die kürzeste Distanz zwischen der Quelle und einer Beobachtungs-GWM erfolgt. Aus den Durchbruchskurven wurde das Zeitintervall bis zum Erreichen von 99,5% der Ausgangskonzentration der Quell-GWM als Durchbruchsdauer für die jeweilige Beobachtungs-GWM erfasst. Die ermittelten Werte wurden anschließend im optimalen Delaunay-Triangulations-Verfahren (SURFER 1999) linear interpoliert und in Form von Isochronen dargestellt. Der Verlauf der Isochronen zeigt die maximale Ausbreitung eines idealen Tracers innerhalb bestimmter Zeitintervalle im potenziellen Abstrombereich einer Quell-GWM unter der Annahme, dass sich der Tracer isotrop ausbreiten kann.

Die oben beschriebenen Berechnungen wurden exemplarisch für insgesamt 35 GWM nördlich der am höchsten mit Cyaniden belasteten GWM B22 durchgeführt. Entlang der jeweils angenommen Transportpfade wurde berücksichtig, dass

89

innerhalb der NAPL-Fahne der k_{f} -Wert und die effektive Porosität des Neckarkies-GWL gegenüber Bereichen außerhalb der NAPL-Fahne erniedrigt sind (3.2). Die für die jeweiligen Streckenabschnitte verwendeten hydraulischen Parameter sind in Tab. 13 zusammengefasst.



Abb. 45: Isochronen der Durchbruchsdauer eines idealen Tracers bei Annahme der in Tab. 13 aufgeführten hydraulischen Parameter im Vergleich mit der CN_{ges} -Verteilung (Winter 1999).

Dem Verlauf der berechneten 500-Tage-Isochrone nach zu urteilen (Abb. 45), hätte ein ab Beginn der Geländeuntersuchungen kontinuierlich in GWM B22 eingegebener idealer Tracer den Durchbruch am Ende der Geländeuntersuchungen in etwa auf der Höhe der nördlichen Begrenzung der NAPL-Fahne erreicht. Wenn man bedenkt, dass die entsprechende Cyanidquelle das Grundwasser in GWM B22 nicht erst seit 1999, sondern mindestens seit Stilllegung des Gaswerkes 1972 kontaminiert, ist der Durchbruch eines idealen Tracers sogar weit jenseits der Grenzen des Testfeldes Süd zu erwarten. Der tatsächliche Transportpfad von GWM B22 aus verläuft wahrscheinlich westlich des Flüssigerdgasspeichers. Das bedeutet, wenn der Cyanidtransport nicht-reaktiv erfolgen würde, sollten zumindest einige der GWM 90

westlich und nordwestlich des Flüssigerdgasspeichers CN_{ges} -Gehalte im Bereich des mittleren CN_{ges} -Gehalts in GWM B22 (3180±400 µg/l) oder etwas darunter aufweisen. Der höchste nachgewiesene CN_{ges} -Wert in diesem Bereich liegt jedoch lediglich bei 680 µg/l, d.h. deutlich darunter. Unter der Voraussetzung, dass die zur Transportmodellierung getroffenen Annahmen in etwa die realen Bedingungen wiederspiegeln, ist also ein reaktiver Cyanidtransport auch im Hinblick auf die hydraulischen Eigenschaften des Neckarkies-GWL grundsätzlich plausibel.

Der Verdünnungseffekt durch nachweislich infiltrierendes Oberflächenwasser des angrenzenden Hanges im NW, Uferfiltrat des Neckars im O sowie aufsteigendes, mineralisiertes Tiefenwasser im N des Testfeldes Süd (5.1.3) wurde in die oben beschriebenen Transportmodellierungen nicht einbezogen. MAK (2003) berücksichtigt in seinem MODFLOW-MT3DMS-Modell vom Testfeld Süd für den Ablauf vom Hang, das Uferfiltrat vom Neckar sowie das aufsteigende Tiefenwasser jeweils eine Durchflussmenge von 3,1 E-3, 5,9 E-5 bzw. 1,8 E-3 [m³/s]. Im Verhältnis zur Gesamtdurchflussmenge des Neckarkies-GWL, angegeben mit 1,5 E-2 [m³/s], ergibt sich daraus ein über den Bereich des Testfeldes Süd gemittelter Verdünnungsfaktor von ca. 2. Nahe dem jeweiligen Infiltrationsort können dementsprechend noch höhere Verdünnungsfaktoren angenommen werden. Folglich ist insbesondere im NW des Testfeldes Süd, wo Hangwasser nahe von Cyanid-Eintragsquellen in den Neckarkies-GWL infiltriert, ein nicht unerheblicher Einfluss der Verdünnung auf die beobachteten Cyanidgradienten zu erwarten. Der Verdünnungseffekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert, muss aber zusätzlich zu potenziellen cyanidimmobilisierenden Reaktionen in Betracht gezogen werden.

Potenzielle cyanidimmobilisierende Prozesse im Neckarkies-GWL sind im wesentlichen die Fällung und/oder Adsorption von Hexacyanoferraten, als vorwiegende Cyanidspezies des CN_{ges} . Dabei ist anzumerken, dass die Fällung z.B. von Berliner Blau oder Turnbulls Blau zwar generell in natürlichen wässrigen Systemen stattfinden kann, wenn darin ausreichend gelöstes Eisen vorhanden ist (GHOSH et al. 1999b). GHOSH et al. (1999a) konnten in Batch-Experimenten zeigen, dass die beiden Eisen-Hexacyanoferrate in Anwesenheit eines Fe²⁺_{aq}-Überschusses zusammen mit Eisenhydroxid gemäß Gl. 6-5 bzw. Gl. 6-6 ausfallen.

GI. 6-5:
$$Fe^{III}(OH)_{3s} + 3Fe^{3+} + 3Fe^{2+} + 18 \text{ CN}^- + 3H^+ \Rightarrow Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_{3s} + 3H_2O$$

GI. 6-6:
$$Fe^{III}(OH)_{3s} + Fe^{3+} + 3Fe^{2+} + 12 CN^{-} + 3H^{+} \Rightarrow Fe^{II}_{3}[Fe^{III}(CN)_{6}]_{2s} + 3H_{2}O^{-}$$

Die zur Untersuchung der Cyanid-Speziesverteilung durchgeführten Modellierungen mit PHREEQC 2.4.2 (s. 6.2) zeigen jedoch, dass die Fällung dieser beiden Hexacyanoferrat-Festphasen im Neckarkies-GWL, wenn überhaupt nur eine untergeordnete Rolle spielt: Grundsätzlich zeigen die berechneten Sättigungsindizes zwar für Berliner Blau und Turnbulls Blau eine starke Übersättigung, die zum einen mit steigendem pe-Wert zunimmt, zum anderen im Vergleich der beiden Festphasen untereinander für Berliner Blau bei positiven sowie für Turnbulls Blau bei negativen pe-Werten etwas höher ausfällt (Abb. 46). Aufgrund ihrer extremen Größenordnung von 21±8 (Berliner Blau) bzw. 23±5 (Turnbulls Blau) sind sie jedoch eher als irreal und folglich die Fällung der beiden Festphasen als irrelevant einzustufen.



Abb. 46: Sättigungsindizes von Berliner Blau und Turnbulls Blau in den Grundwasserproben aller Geländekampagnen; berechnet mit PHREEQC 2.4.2.

Ein mikrobieller Abbau von Hexacyanoferraten in natürlichen wässrigen Systemen gilt generell als unwahrscheinlich (ARONSTEIN et al. 1994; CAMPOS 1999), so dass die beobachtete Cyanidabnahme im Grundwasserabstrom der verschiedenen Eintragsquellen, neben der erwähnten Verdünnung durch Infiltrationen vermutlich hauptsächlich auf adsorptive Prozesse zurückzuführen ist.

6.5 Verhalten von Cyaniden in Batch-Experimenten

Die Ergebnisse der Batch-Experimente (s. 5.2) untermauern die aus den Geländebeobachtungen geschlossene Annahme eines reaktiven Cyanid-Transports. Sowohl CN_{ges} (= vorwiegend gelöstes Hexacyanoferrat, außer in den Versuchsreihen
mit KCN-Zusatz), als auch CN_{lfr} (= hauptsächlich HCN_(aq), entsprechend den pH-Werten der Überstandslösungen) wurden dem überstehenden Grundwasser der einzelnen Replikate im Verlauf der Versuche entzogen (Abb. 47), d.h. beide operative Speziesgruppen unterlagen im Kontakt mit dem verwendeten GWL-Material immobilisierenden Reaktionen.



Abb. 47: *CN*_{ges} (li)- und *CN*_{lfr} (re)-Gehalte in den Überstandslösungen der 6 verschiedenen Batch-Experimentsansätze in Abhängigkeit von der Zeit.

Dabei wurden deutliche Parallelen zwischen dem in den Laborversuchen festgestellten kinetischen Verhalten und den in den Geländeuntersuchungen beobachteten streckenabhängigen CN_{ges} -Gradienten festgestellt: Zum einen waren die Änderungen der CN_{ges} -Gehalte zu Versuchsbeginn bzw. nahe der Eintrags-GWM sowie in den Versuchsreihen bzw. GWM mit den höchsten CN_{ges} -Ausgangsgehalten am ausgeprägtesten (vgl. 6.4 mit 5.2.3), zum anderen fiel CN_{ges} innerhalb bestimmter zeitlicher Intervalle bzw. Strecken bis auf einen "Hintergrundgehalt" ab; auf Werte von 200 µg/l (Versuchreihen mit Grundwasser aus GWM B14) in den Batch-Experimenten bzw. 50 bis 200 µg/l innerhalb der Cyanidfahne des Testfeldes Süd. Das ähnliche Verhalten der zeit- und streckenabhängigen CN_{ges} -Gradienten spricht dafür, dass die Batch-Experimentsergebnisse die im Neckarkies-GWL realiter stattfindenden Prozesse gut abbilden.

Hexacyanoferrate und CN_{lfr} unterliegen im Kontakt mit dem GWL-Material offensichtlich unterschiedlichen Prozessen. Darauf deuten die Unterschiede in der Entwicklung der CN_{ges} - und CN_{lfr} -Gehalte in den Überstandslösungen der verschiedenen Versuchsreihen mit der Zeit sowie Divergenzen in der Rückgewinnbarkeit des CN_{ges} aus dem GWL-Material der verschiedenen Versuchsreihen hin (Tab. 14).

Tab.	14: Wesentliche	Unterschiede :	zwischen	CN _{ges} und	CN _{lfr} in	den Ba	tch-Experii	menten.
		•••••••••••		er ges en e	••••			

CN _{ges}	CN _{lfr}
Einstellung einer konstanten Konzentration in den Überstandslösungen bei 200 µg/l unter eisen- bzw. 400 µg/l unter sulfatreduzierenden Bedingungen i.d.R. nach ca. 15 Tagen (5.2.3)	100%-iger Entzug aus den Überstandslösungen unabhängig vom Redoxmilieu nach spätestens 15 Tagen (5.2.3)
CN _{ges} -Rückgewinnungsraten durch Extraktion des verwendeten GWL-Materials der Versuchsreihen Blindansatz & + K ₄ [Fe(CN) ₆] mit 1M NaCI: mind. 100% (Abb. 35)	CN _{ges} -Rückgewinnungsraten durch Extraktion des verwendeten GWL-Materials der Versuchsreihe +KCN mit 1M NaCI: nur 60-70% (Abb. 35)

Bezüglich des zuletzt genannten Punktes waren die Ergebnisse der direkten Mikrodestillation sowie der Extraktion mit 0,2M NaH₂PO₄ oder 0,1M NaOH nicht auswertbar. Diese Methoden erwiesen sich vielmehr als ungeeignet zur Untersuchung des verwendeten GWL-Materials, weil sie deutlich geringere CN_{aes}-Ausbeuten erzielten als das eigentlich schwächste Extraktionsmittel: 1M NaCl (5.2.4 & 5.2.5). Einen erheblichen Störfaktor stellte sicherlich der hohe Calciumcarbonatgehalt des Sediments von über 50 % dar (5.2.2). Bei der direkten Mikrodestillation reichte der Carbonatgehalt des Sediments aus, um die gesamte zugesetzte Salzsäure zu neutralisieren und so die Zersetzung der enthaltenen Hexacyanoferrat-Komplexe zu verhindern. Bei dem Versuch der Extraktion durch 0,2M NaH₂PO₄ wurde vermutlich ein großer Teil des gelösten Phosphats mit Ca²⁺_(ag) z.B. als Hydroxylapatit (Ca₅[OH](PO₄)₃]) gefällt, so dass Phosphat nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stand, um adsorbierte Hexacyanoferrat-Komplexe zu desorbieren. Welche Störung zu den geringen CN_{ges}-Ausbeuten der Extraktion durch 0,1 M NaOH führte, ist ungeklärt.

Lediglich die Ergebnisse der *CN_{ges}*-Extraktion durch 1M NaCl waren auswertbar. Sie zeigen sehr prägnant den Bindungsmechanismus der Hexacyanoferrate am verwendeten GWL-Material: Bei einer Extraktion mit NaCl-Eluat werden weder starke Oberflächenkomplexe von Hexacyanoferraten gelöst, noch vermag es, gefälltes Berliner Blau oder Turnbulls Blau rückzulösen. NaCl kann lediglich schwache

6 Interpretation und Diskussion

Oberflächenkomplexe lösen bzw. schwach adsorbierte Hexacyanoferrate durch Ionenaustausch in Abhängigkeit von der Ionenstärke desorbieren (ALEWELL & MATZNER 1996; RENNERT & MANSFELDT 2002b). Da aus dem Sediment der Versuchsreihen im Blindansatz bzw. mit K₄[Fe(CN)₆]-Zusatz, d.h. denjenigen Versuchreihen, bei denen CN_{ges} in den Überstandslösungen hauptsächlich als gelöstes Hexacyanoferrat vorlag, mit dem NaCl-Eluat i.d.R. sogar deutlich mehr CN_{aes} extrahiert werden konnte als den Überstandslösungen der einzelnen Replikate nach 51 Tagen entzogenen worden war, ist also davon auszugehen, dass Hexacyanoferrate während des Batch-Experiments überwiegend durch Bildung schwacher Oberflächenkomplexe an das GWL-Material gebunden wurden. Ob dieser Bindungsmechanismus ausschließlich auftrat, kann trotz der Rückgewinnungsraten >100% nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, weil in das zurückgewonnene CN_{ges} ein unbekannter Anteil der wider Erwarten aufgetretenen CN_{ges}-Vorbelastung des GWL-Materials mit eingeflossen ist (5.2.3). In jedem Fall bleibt festzustellen, dass durch 1M NaCl große Cyanidmengen extrahiert wurden, so dass die Bildung schwacher Oberflächenkomplexe von Hexacyanoferraten im Neckarkies-GWL einen bedeutenden Bindungsmechanismus darstellt.

Die Adsorption erfolgte wahrscheinlich an Tonmineralen und/oder Sesquioxiden, die durch Feststoffuntersuchungen entweder direkt (Tonminerale) oder indirekt (Fe₂O₃) als Bestandteile der Fraktion <2µm des GWL-Materials nachgewiesen wurden (5.2.1). Unter den nachgewiesenen Tonmineralen sind Kaolinit und Chlorit als potenzielles Sorbens für Hexacyanoferrate bekannt (ALESII & FULLER 1976). Zwar ist bei den im Neckarkies-GWL auftretenden pH-Werten von 6,2 und 7,5 nur eine geringe, auf den Austausch von Liganden (OH-Gruppen) zurückzuführende Austauschkapazität der Tonminerale zur erwarten; Umhüllungen aus Alumosilikaten können das Adsorptionsvermögen von Tonmineralen jedoch gegebenenfalls beträchtlich erhöhen (JASMUND & LAGALY 1993). In einem eventuell stärkeren Maß können Hexacyanoferrate an positiv geladenen Oberflächen von Sesquioxiden (Fe₂O₃, Al₂O₃) adsorbiert werden (z.B. CHENG & HUANG 1996; HINGSTON et al. 1972; HIPPS et al. 1988; SCHOLZ et al. 2001; THEIS et al. 1988). Die Adsorption von Ferri-($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$) und Ferrocyanid ($[Fe^{III}(CN)_6]^{4-}$) an Goethit ist in Batch-Experimenten untersucht worden (RENNERT & MANSFELDT 2001; RENNERT & MANSFELDT 2002b). Demnach bilden sowohl Ferri- als auch Ferrocyanid Oberflächenkomplexe am Goethit, und zwar in zunehmendem Maße mit sinkendem pH-Wert sowie in einer geringen Reaktionszeit von <24 h bzw. <1 h bis zur Einstellung von Gleichgewichts-

6 Interpretation und Diskussion

Bedingungen. Interessant ist, dass Ferrocyanid auch oberhalb des Ladungsnullpunktes von Goethit (pH 8,3) adsorbiert wird. Die Annahme dass im Neckarkies-GWL eine Adsorption des Hexacyanoferrats stattfindet, wird also auch durch das Vorhandensein eines unter den beobachteten Redoxbedingungen geeigneten Sorbens im GWL-Material unterstützt.

Die Einstellung unterschiedlicher Gleichgewichtskonzentrationen des CN_{ges} in den Überstandslösungen in Abhängigkeit vom Redoxmilieu (5.2.3) ist vermutlich auf eine unterschiedlich starke Protonierung bzw. Adsorptionskapazität der Mineraloberflächen mit variierendem pH-Wert zurückzuführen. Grundsätzlich steigt die Protonierung bzw. die Adsorptionskapazität für Anionen der Mineraloberflächen mit sinkendem pH-Wert, was die geringeren Gleichgewichtskonzentrationen des CN_{aes} in den Überstandslösungen der eisenreduzierenden Versuchsreihen im Vergleich zu den sulfatreduzierenden Versuchsreihen erklären würde, weil sie einen geringeren pH-Wert aufweisen (5.2.2). Für eine genauere Beschreibung der Adsorptionseigenschaften von Hexacyanoferraten im Neckarkies-GWL sind weitergehende Untersuchungen erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geleistet werden konnten.

Anders als Hexacyanoferrat wird CN_{ltr} im Kontakt mit dem GWL-Material teilweise oder ganz abgebaut, während ein anderer Anteil eventuell zu Hexacyanoferrat umgebildet wird. Infolgedessen konnte aus dem Sediment der Versuchsreihen mit KCN-Zusatz nur 60-70% des CN_{ges} durch Extraktion mit 1M NaCl zurückgewonnen werden, das den Überstandslösungen im Verlauf der Batch-Experimente entzogen worden war. Das zurückgewonnene CN_{ges} setzt sich vermutlich zum Teil aus der *CN*_{qes}-Vorbelastung des Sediments und zum Teil aus Hexacyanoferrat zusammen, das während der Batch-Experimente aus KCN gebildet und anschließend adsorbiert wurde. Es ist jedoch auch möglich, dass das zurückgewonnene CN_{ges} ausschließlich aus der CN_{qes}-Vorbelastung des Sediments stammt. Eine Unterscheidung ist nicht möglich aufgrund der weiter oben bereits beschriebenen Problematik, dass der Anteil des CN_{ges} aus der Vorbelastung des Sediments an der Extraktionsausbeute unbekannt ist. Ein Indiz dafür, dass der Abbau von CN_{ltr} zumindest bei geringen *CN*_{lfr}-Konzentrationen mit dessen Umbildungen zu Hexacyanoferrat konkurriert, gab die Entwicklung der CN_{lfr} -Gehalte in der Versuchsreihe B14 + K₄[Fe(CN)₆] (Abb. 33). Hier fielen die *CN*_{ltr}-Gehalte zunächst ab, stiegen dann aber kurzzeitig nocheinmal bis auf den Ausgangswert an, um schließlich bis auf Gehalte unterhalb der

Nachweisgrenze zu sinken. Vermutlich wurde an der Stelle des Peaks vorrübergehend mehr CN^{-} aus Hexacyanoferraten freigesetzt als abgebaut werden konnte. Spätestens ab dem 15. Versuchstag wurde CN_{lfr} jedoch in allen Versuchsreihen vollständig abgebaut.

Aus dem zeitlichen Verlauf der CN_{lfr}-Gehalte im Überstand der Replikate mit KCN-Zusatz wurde die Ordnung (n) und der Ratenkoeffizient (k) des CN_{lfr}-Abbaus in diesen Versuchsreihen nach der in APPELO & POSTMA (1999) beschriebenen Differenzialmethode bestimmt. Aufgrund des nahezu identischen zeitlichen Verlaufs in der sulfatreduzierenden (B14) und eisenreduzierenden (B61) Versuchsreihe wurde dazu eine gemeinsame Regressionsgerade zwischen dem jeweiligen dekadischen Logarithmus der CN_{lfr} -Konzentration und dem dekadischen Logarithmus der CN_{lfr} Versuchsreihen Abbaurate (dCN_{lfr}/dt) beider berechnet. Die berechnete Regressionsgerade zeigt an, dass es sich um eine konzentrationsabhängige Abbaureaktion erster Ordnung mit einem Ratenkoeffizienten von k=0,02 [h⁻¹] handelt (Abb. 48).



Abb. 48: Bestimmung der Ordnung (n) und der spezifischen Rate (k) des Abbaus von CN_{lfr} in den Versuchsreihen mit KCN-Zusatz.

Daraus ergibt sich das folgende *CN*_{lfr}-Abbauraten-Gesetz:

GI. 6-7:
$$\frac{dCN_{lfr}}{dt} = 0.02 \cdot [CN_{lfr}] \ \mu g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$$

Aus dem *CN*_{*lfr*}-Abbauraten-Gesetz allein lässt sich nicht schlussfolgern, welche Abbaureaktion(en) tatsächlich stattfinden bzw. welche Abbauprodukte dabei

6 Interpretation und Diskussion

entstehen. Es ist jedoch bekannt, dass CN_{ifr} im Gegensatz zu Hexacyanoferrat, das eine ausgeprägte Resistenz gegenüber biologischem Abbau aufweist, besonders unter aeroben, aber auch unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar ist (JAMES & BOEGLI 2001; KJELDSEN 1999; THOMAS & LESTER 1993). Cyanid dient Bakterien vorwiegend der Arten Pseudomonas und Escherichia coli als Kohlenstoffund/oder Stickstoffguelle. Signifikant ist dabei die katalysierend wirkende Beteiligung von Enzymen, durch die CN_{ltr} zu Thiocyanat, Ammonium, Kohlendioxid oder Sulfat umgewandelt wird. Thiocyanat wird seinerseits zu Nitrat, Kohlendioxid und Sulfat umgewandelt, Ammonium zu Nitrat. Sowohl die Überstandslösungen der eisenreduzierenden, als auch diejenigen der sulfatreduzierenden Versuchsreihen wiesen pH-Werte innerhalb des Bereiches auf, der sich für die Bakterien typischerweise als optimal erweist (pH 6-8). Abiotische Abbauprozesse, wie z.B. die Bildung von Thiocyanat mit reduzierten Schwefelspezies (LUTHY & BRUCE 1979; LUTHY et al. 1979), sind ebenfalls möglich. Für eine eindeutige Identifikation und darüber hinaus auch Quantifikation der Abbauprozesse sind weitergehende Untersuchung erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Die Tatsache, dass CN_{lfr} im Neckarkies-GWL, d.h. unter natürlichen Bedingungen, offensichtlich in erheblichen Mengen abgebaut wird, ist im Hinblick auf die Interpretation der vorgefundenen Speziesverteilung sehr wichtig. Um den unter natürlichen Grundwasserbedingungen i.d.R. niedrigen CN_{lfr}-Anteil am CN_{aes} zu erklären, werden in den meisten Veröffentlichungen (z.B. GHOSH et al. 1999a; KJELDSEN 1999; MEEUSSEN et al. 1992) nur thermodynamische Gleichgewichts- oder kinetisch gehemmte Reaktionen in Erwägung gezogen, der nachweisbare Abbau von CN_{lfr} wurde dagegen bisher außer Acht gelassen. Die vorliegenden Batch-Experimentsergebnisse stützen jedoch für die Bedingungen im Neckarkies-GWL die Annahme, dass das in geochemischen Gleichgewichtsberechnungen vorhergesagte Speziesgleichgewicht durch mikrobielle Abbauvorgänge des CN_{ifr}-Anteils am CN_{aes} in Richtung der Hexacyanoferrat-Komplexe verschoben wird.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch die Geländeuntersuchungen auf dem Testfeld Süd wurde eine großflächige Neckarkies-GWL Verunreinigung des durch Cyanide festgestellt. Im Mikrodestillationsverfahren DIN 38405 in Anlehnung an untersuchte Grundwasserproben zeigten CN_{aes}-Konzentrationen von n.n. bis 4,5 mg/l bzw. CN_{lfr}-Konzentrationen von n.n. bis 35 µg/l. Ca. ²/₃ der im Winter 1999 beprobten GWM wiesen CN_{aes}-Konzentrationen oberhalb des geltenden Trinkwassergrenzwertes $(CN_{aes} = 50 \mu g/l)$ auf. Dagegen zeigte nur ca. ¹/₃ dieser GWM CN_{lfr} -Konzentrationen zur oberhalb der Geringfügigkeitsschwelle Beurteilung von Grundwasser-Verunreinigungen (CN_{lfr} = 5 µg/l). Die Cyanide liegen im Grundwasser wahrscheinlich in gelöster Form vor, z.T. vielleicht auch als Kolloide mit einer Partikelgröße <0,45µm. Zur Klärung dieser Frage sind weitergehende Untersuchungen erforderlich (z.B. Vergleichsmessungen nach Ultrazentrifugation). Aus der zweidimensionalen Verteilung des Cyanids ergibt sich eine in Richtung des Grundwasserstroms ausgelängte Kontaminationsfahne, die sich spätestens seit der Stilllegung des Gaswerks im Jahr 1972 im Neckarkies-GWL ausgebildet hat. Die Ausdehnung der Cyanidfahne ist nach Maßgabe des Verlaufs der 50 μ g/l-CN_{ges}-Isolinie sowie unter dem Vorbehalt, dass über das SW' Teilgebiet mangels GWM keine Informationen erhoben werden können, begrenzt auf ein ca. 71 000 m² großes Areal innerhalb des Testfeldes Süd (Gesamtfläche: 250 000 m²). Entsprechend dem gleichbleibenden Verteilungsmuster der CN_{aes}-Werte entlang des untersuchten Profilschnitts erwies sie sich während der Geländeuntersuchungen als relativ ortsstabil.

Wie in einer GWM direkt beobachtet wurde, findet die Kontamination des Neckarkies-GWL rezent mit dem Sickerwasser aus dem Hangenden statt. In Abhängigkeit von den geologischen Lagerungsverhältnissen erfolgt sie überwiegend quasikontinuierlich infolge der Retardation von Cyaniden in einer halbdurchlässigen Sperrschicht, die den Neckarkies-GWL überlagert. An Stellen, wo diese Auelehmschicht anthropogen stark verändert oder sogar ersetzt worden ist, kann die Kontamination auch pulsartig erfolgen. Kontaminationsquellen sind verstreute, cyanidhaltige, nicht näher identifizierte oder quantifizierte Überreste der ehemaligen Stadtgas-Produktionsanlagen im Boden oder in anthropogenen Aufschüttungen. Darauf läßt die Nähe von markanten Cyanid-Konzentrationsspitzen im Neckarkies-GWL zu ehemaligen Standorten solcher Anlagen mit einem entsprechenden Gefährdungspotenzial (belegt anhand historischer Erkundungen) schließen.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Der relative Anteil des hoch toxischen leicht freisetzbaren Cyanids am Gesamtcyanid war entsprechend Literaturangaben für vergleichbare Standorte (z.B. GHOSH et al. 1999c; MEEUSSEN et al. 1992; THEIS et al. 1994) gering. Er betrug je nach $CN_{\alpha es}$ -Gehalt zwischen 0,5% (CN_{ges} >1 mg/l) und 5% (CN_{ges} <0,1 mg/l). Der Rest bzw. der weit überwiegende Anteil des als CN_{ges} erfassten Cyanids ist wahrscheinlich in $[Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$ und/oder $[Fe^{III}(CN)_6]^{-3}$ gebunden. Diese Hexacyanoferratkomplexe sind Lösungsprodukte von Berliner Blau (Fe₄^{III}[Fe^{II}(CN)₆]₃), das auf ehemaligen Gaswerkund Kokereistandorten im allgemeinen als Hauptcyanidquelle angesehen wird. Berechnungen der Speziesverteilung mit PHREEQC (PARKHURST & APPELO 2001) unter Berücksichtigung der vorgefundenen geochemischen Rahmenbedingungen zeigten, dass die beobachtete Speziesverteilung nicht der theoretisch anzunehmenden Verteilung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen entspricht. Zunächst wurde angenommen, dass das Ungleichgewicht auf einen Probennahmeartefakt zurückzuführen sein könnte, der zu einer Unterschätzung des *CN_{lfr}*-Anteils führt. Diese Annahme wurde experimentell untersucht, konnte jedoch durch das ausgewählte Experiment weder bestätigt, nocht widerlegt werden. Zur Klärung dieser Frage ist eine Wiederholung nach geeigneter Modifizierung des Experiments erforderlich.

Eine plausible Erklärung der beobachteten Cyanid-Speziesverteilung gaben schließlich die Ergebnisse der Batch-Experimente. Diese belegen, dass CN_{lfr} im Neckarkies-GWL sowohl unter eisenreduzierenden, als auch unter sulfatreduzierenden Bedingungen teilweise zu Hexacyanoferrat umgebildet, zum größeren Teil jedoch abgebaut wird. In der Folge kommt es zu einer Verschiebung der Speziesverteilung zugunsten des Anteils der Hexacyanoferratkomplexe. Zwar ist bekannt, dass CN_{lfr} mikrobiell abgebaut wird (z.B. ADAMS et al. 2001; ADJEI & OHTA 2000; BLUMENROTH & BOSECKER 2000; GRIGOR'EVA et al. 1999), nur wurde bisher angenommen, dass dieser Prozess unter natürlichen Bedingungen nicht relevant ist. Im Neckarkies-GWL ist der Abbau von CN_{lfr} unter natürlichen Bedingungen offensichtlich relevant, da in den Batch-Experimenten unter standortnahen Bedingungen eine Abbaureaktion erster Ordnung mit einem Ratenkoeffizienten von k=0,02 [h⁻¹] nachgewiesen wurde. Folglich muss der Abbau von CN_{lfr} bei der Modellierung der Speziesverteilung berücksichtigt werden.

Bezüglich des Transports von Cyaniden im Neckarkies-GWL spielt das Verhalten der Hexacyanoferrate als überwiegender Cyanidspezies eine tragende Rolle. Die Ergebnisse der Batch-Experimenten zeigen, dass Hexacyanoferrat an Komponenten des Neckarkieses adsorbiert. Es sind wahrscheinlich im **GWL-Material** nachgewiesene Eisenoxide/-hydroxide oder Tonminerale (Kaolinit, Chlorit), an denen Hexacyanoferrat schwache Oberflächenkomplexe bildet, die aus dem Sediment durch 1M NaCl wieder gelöst werden konnten. Infolge der Adsorption wurde Hexacyanoferrat den Überstandslösungen entzogen bis zum Erreichen einer Gleichgewichtskonzentration, die unter sulfatreduzierenden Bedingungen ca. doppelt so hoch war wie unter eisenreduzierenden Bedingungen. Folglich ist die Adsorptionskapazität des GWL-Materials unter eisenreduzierenden Bedingungen höher als unter sulfatreduzierenden. Übertragen auf den realen Transport im Neckarkies-GWL bedeuten diese Ergebnisse, dass zum einen neben dem anzunehmenden Verdünnungseffekt durch Infiltration und Mischung wahrscheinlich auch ein reaktiver Transport des Hexacyanoferrats zur starken Abreicherung des CN_{aes} im Abstrom der verstreuten Eintragsquellen beiträgt. Der Wechsel von sulfatreduzierenden zu eisenreduzierenden Bedingungen im Abstrom führt dabei den Ergebnissen der Batch-Experimente zufolge zu einer stärkeren Immobilisierung des Richtung. Die Übertragbarkeit Hexacyanoferrats in dieser der Batch-Experimentsergebnisse auf Geländebefunde bedarf einer Überprüfung, z.B. durch Bestimmung des Cyanidgehalts frischer Sedimentproben des Neckarkies-GWL, wobei entsprechend des hohen Karbonatgehaltes des Sediments auf die Wahl der richtigen Methode geachtet werden muss.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse sowohl der Geländeuntersuchungen als auch der Laborversuche, dass der Neckarkies-GWL zwar rezent mit Cyaniden kontaminiert wird und in der Folge eine Cyanidfahne mit stellenweise erheblichen CN_{ges} -Gehalten aufweist. Das Gefährdungspotenzial durch diese Kontamination ist jedoch als gering einzustufen, zum einen weil Verdünnungseffekte und ein reaktiver Transport verhindern, dass Cyanide in Konzentrationen oberhalb des geltenden Trinkwassergrenzwertes aus dem Testfeld Süd ausgetragen werden, zum anderen weil der Anteil der toxischer CN_{lfr} vermutlich infolge mikrobiellen Abbaus vernachlässigbar gering ist.

8 Literatur

DIN 38409 H7-1-2 (1979): "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung der Säure- und Basenkapazität." 10 pp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Beuth Verlag GmbH, Weinheim.

DIN 38405 D13/D14 (1988): "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasserund Schlammuntersuchung, Bestimmung von Cyaniden." 39 pp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Beuth Verlag GmbH, Weinheim.

ASTM-METHOD:4500-CN (1989): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." 4'20-45 pp. APHA, AWWA & WPCF, Baltimore, Maryland, USA.

ADAMS, D.J., VAN KOMEN, J. & PICKETT, T.M. (2001): "*Biological cyanide degradation.*" In: Young, C.A., Twidwell, L.G. & Anderson, C.G. (Editors), Cyanide: Soc., Ind. Econ. Aspects. Proc. Symp. Annu. Meet. TMS. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, New Orleans, Louisiana, pp. 203-213.

ADJEI, M.D., OHTA, Y. (2000): "Factors Affecting the Biodegradation of Cyanide by Burkholderia cepacia Strain C-3." J. Biosci. Bioeng., 89(3), 274-277.

ALESII, B.A., FULLER, W.H. (1976): "The Mobility of Three Cyanide Forms in Soils." In, Residual Management by Land Disposal proceedings of the Hazardous Waste Research Symposium. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development Municipal Environmental Research Laboratory (EPA-600/9-76-015), Cincinnati, Ohio, pp. 213-223.

ALEWELL, C., MATZNER, E. (1996): "*Water, NaHCO*₃-, *NaH*₂*PO*₄- and *NaCI-extractable* SO₄²⁻ *in acid forest soils.*" Z. Pflanz. Bodenkunde, 159, 235-240.

APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (1999): "*Geochemistry, groundwater and pollution.*" Balkema, Rotterdam, 536 pp.

ARONSTEIN, B.N., MAKA, A. & SRIVASTAVA, V.J. (1994): "*Chemical and Biological Removal of Cyanides from the Aqueous and Soil-Containing Systems.*" Appl. Microbiol. Biotechnol., 40, 700-707.

BALLANTYNE, B., MARRS, T.C. (1987): "*Clinical and experimental toxicology of cyanides.*" Wright, Bristol, 512 pp.

BARCLAY, M., HART, A., KNOWLES, C.J., J.C.L., M. & TETT, V.A. (1998): "*Biodegradation of metal cyanides by mixed und pure cultures of fungi*." Enzyme Microb. Tech., 22, 223-231.

BASKIN, S.I. (2001): "*The pharmacology & toxicology of cyanide & its derivatives*." In: Young, C.A., Twidwell, L.G. & Anderson, C.G. (Editors), Cyanide: Soc., Ind. Econ. Aspects. Proc. Symp. Annu. Meet. TMS. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, New Orleans, Louisiana, pp. 63-70.

BBODSCHV (1999): "Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bundes-Boden-Schutz- und Altlastenverordnung -BBodSchV)." vom 16.07.1999, BGBI. I, 1554-1582.

BLUMENROTH, P., BOSECKER, K. (2000): "*Microbial decomposition of cyanide in gold leaching process waters.*" In: Umwelt Geowissenschaften), T.W.G.F (Editor), Bergbau und Umwelt. Langfristige geochemische Einflüsse. Springer-Verlag, Berlin, pp. 183-197.

BOUCABEILLE, C., BORIES, A., OLLIVIER, P. & MICHEL, G. (1994): "*Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining wastewaters.*" Environ. Pollut., 84, 59-67.

BRINDLEY, G.W., BROWN, G. (1984): "Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification." Mineralogical Society, London, 495 pp.

BUSCHHAUS, B., WEISKE, A. (1994): "*Historische Erkundung und Erhebung des Sachstandes auf dem Gaswerksgelände der TWS AG in Stuttgart-Gaisburg.*" Dr. Jungbauer + Partner, Stuttgart, 46 pp.

CAMPOS, I.R. (1999): "*Successful experience in water pollution control.*" Waste minimisation and end of pipe treatment in chemical and petrochemical industries. IAWQ, Merida, Yucatan, Mexico, 135-141 pp.

CHENG, W.P., HUANG, C. (1996): "Adsorption Characteristics of Iron-Cyanide Complex on γ -Al₂O₃." J. Colloid Interf. Sci., 181, 627-634.

CHRISTENSEN, T.H., BJERG, P.L., BANWART, S.A., JAKOBSEN, R., HERON, G. & ALBRECHTSEN, H.-J. (2000): "*Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes.*" Contaminant Hydrology, 45, 165-241.

DENUT, I., BUD, I. & POP, I. (2001): "*Cyanide groundwater pollution after the "Aurul" tailing pond accident.*" In, Water-Rock Interaction 2001. A.A. Balkema Publishers, Villasimius/ Italy, pp. 1205-1208.

DODGE, B.F., ZABBON, W. (1952): "*Disposal of Plating Room Wastes IV. Batch Volatilization of Hydrogen Cyanide from Aqueous Solutions of Cyanides.*" Plating, 1133-1244, in SMITH & MUDDER 1991.

DVWK (1992): "Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben; DK 556.32.001.5 Grundwasseruntersuchung; DK 543.3.053 Probenahme." DVWK Regeln, 128. Verlag Paul Parey, Hamburg, Bonn, 36 pp.

EISWIRTH, M., HÖTZL, H., REICHERT, B. & WEBER, K. (1998): "*Grundwasser- und Bodenluftuntersuchungen im Testfeld Süd.*" Grundwasser, 3(4), 151-158.

EPPENDORF (1999): "*MicroDistiller Applikationsvorschrift Gesamtcyanid-Bestimmung.*" Bestell-Nr. 5325 901.014-00/1297, 8.

FALBE, J., REGITZ, M. (1992): "*Römpp Chemie Lexikon.*" 9. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

FORD-SMITH, M. (1964): "The Chemistry of Complex Cyanides." London, in SMITH & MUDDER 1991.

GHOSH, R.S., DZOMBAK, D.A. & LUTHY, R.G. (1999a): "*Equilibrium Precipitation and Dissolution of Iron Cyanide Solids in Water.*" Environ. Eng. Sci., 16(4), 293-313.

GHOSH, R.S., DZOMBAK, D.A., LUTHY, R.G. & SMITH, J.R. (1999b): "*In situ treatment of cyanide-contaminated groundwater by iron cyanide precipitation.*" Water Environ. Res., 71(6), 1217-1228.

GHOSH, R.S., DZOMBAK, D.A., LUTHY, R.G. & NAKLES, D.V. (1999c): "Subsurface fate and transport of cyanide species at a manufactured-gas plant site." Water Environ. Res., 71(6), 1205-1216.

GRIGOR'EVA, N.V., AVAKYAN, Z.A., TOUROVA, T.P., KONDRAT'EVA, T.F. & KARAVAIKO, G.I. (1999): "The search for and study of microorganisms that degrade cyanides and thiocyanates." Microbiology (Moscow), 68(4), 393-399.

8 Literatur

HEINRICHS, H., HERRMANN, A.G. (1990): "*Praktikum der Analytischen Geochemie.*" Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 669 pp.

HERFORT, M., PTAK, T., HÜMMER, O., TEUTSCH, G. & DAHMKE, A. (1998): "Testfeld Süd: *Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulischhydrogeochemischer Parameter des Grundwasserleiters.*" Grundwasser, 3(4), 159-166.

HERFORT, M. (2000): "*Reactive Transport of Organic Compounds Within a Heterogeneous Porous Aquifer.*" TGA, C54, 76.

HERFORT, M., PTAK, T. (2002): "*Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd.*" Grundwasser, 7(1), ?

HINGSTON, F.J., POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. (1972): "Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption envelopes." Journal of Soil Science, 23(2), 177-192.

HIPPS, K.W., DUNKLE, E. & MAZUR, U. (1988): "Adsorption of Ferricyanide Ion on Alumina." Langmuir, 4(2), 463-469.

HOFMANN, T., SCHÄFER, T. (2000): "Colloid release due to degradation of organic contaminants at a former gas plant - Gaisburg/ Germany." Groundwater: Past Achievements and Future Challenges. Balkema, Rotterdam, 767 - 772 pp.

HUIATT, J., KERRIGAN, J., OLSON, F. & POTTER, G. (1982): "*Cyanide from Mineral Processing.*" Proceedings of a Cyanide Workshop, Salt Lake City, Utah, in SMITH & MUDDER 1991.

ISENBECK-SCHRÖTER, M. (1995): "*Transportverhalten von Schwermetallkationen und Oxoanionen in wassergesättigten Sanden - Laborversuche in Säulen und ihre Modellierung.*" Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, No. 67, 182.

JAMES, G., BOEGLI, L. (2001): "*Degradation of cyanide and metal-cyanide complexes by bacterial consortia.*" In: Young, C.A., Twidwell, L.G. & Anderson, C.G. (Editors), Cyanide: Soc., Ind. Econ. Aspects. Proc. Symp. Annu. Meet. TMS. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, New Orleans, Louisiana, pp. 223-235.

JASMUND, K., LAGALY, G. (1993): "*Tonminerale und Tone.*" Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt, 490 pp, 168 Abb.; 474 Tab., ISBN 493-7985-0923-7989.

KETT, U. (1995): "1845-1995 150 Jahre Gasversorgung Stuttgart im Spiegel der Stadthistorie." Schriftenreihe der Technischen Werke der Stadt Stuttgart AG, 78, 103.

KJELDSEN, P. (1999): "Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review." Water Air Soil Poll., 115(1-4), 279-307.

KRACHLER, M., RADNER, H. & IRGOLIC, K.J. (1996): "*Microwave digestion methods for the determination of trace elements in brain und liver samples by inductively coupled plasma mass spectrometry.*" Fresenius J. Anal. Chem., 355, 120-128.

KRUTZ, H. (1979): "*Cyanidverbindungen in Fließgewässern.*" Veröffentlichungen des Instituts für Wasserforschung GmbH, 28, 139.

KUNZE, N., ISENBECK-SCHRÖTER, M. (2000): "Occurrence, species distribution and transport behaviour of cyanides in the groundwater of the Testfeld Süd." In, Groundwater 2000. A.A.Balkema, Rotterdam, Brookfield, Copenhagen/ Denmark, pp. 181-182.

KUNZE, N., ISENBECK-SCHRÖTER, M. (2002): "Untersuchung von Cyaniden im Grundwasser des Testfeldes Süd." Grundwasser, 7(2), 87-95.

LFU (1995): "*Erkundung ehemaliger Gaswerkstandorte.*" Materialien zur Altlastenbearbeitung, 1. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart, 91 pp.

LUTHY, R.G., BRUCE, S.G., WALTERS, R.W. & NAKLES, D.V. (1979): "Cyanide and thiocyanate in coal gasification wastewaters." Journal WPCF, 51(9), 2267-2282.

LUTHY, R.G., BRUCE, S.G. (1979): "*Kinetics of Reaction of Cyanide and Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution.*" Environ. Sci. Technol., 13(12), 1481-1487.

MAK, K. (2003): "Quantification of biodegradation of aromatic hydrocarbons in a field case: A modelling study based on stabile isotope fractionation." nicht veröffentlichte Diplomarbeit Thesis, Eberhard Karls Universität, Tübingen, 59 pp.

MANSFELDT, T., GEHRT, S.B. & FRIEDL, J. (1998): "Cyanides in a soil of a former coking plant site." Z. Pflanz. Bodenkunde, 161, 229-234.

MANSFELDT, T., BIERNATH, H. (2000): "*Determination of total cyanide in soils by microdistillation.*" Anal. Chim. Acta, 406, 283-288.

MANSFELDT, T. (2000): "*Ehemalige Gaswerk- und Zechen-Kokereistandorte in Nordrhein-Westfalen - ein aktueller Überblick.*" UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, 12(3), 122-123.

MARQUARDT, H., SCHÄFER, S.G. (1997): "*Lehrbuch der Toxikologie.*" Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.

Meeusen, J.C.L., Temminghoff, E.J.M., Keizer, M.G. & Novozamsky, I. (1989): "Spectrophotometric Determination of Total Cyanide, Iron-Cyanide Complexes, Free Cyanide and Thiocyanate in Water by a Continuous-flow System." Analyst, 114, 959-963.

MEEUSSEN, J.C.L., KEIZER, M.G. & DE HAAN, F.A.M. (1992): "Chemical Stability and Decomposition Rate of Iron Cyanide Complexes in Soil Solutions." Environ. Sci. Technol., 26(3), 511-516.

MEEUSSEN, J.C.L., VAN RIEMSDIJK, W.H. & VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. (1995): "*Transport of complexed cyanide in soil.*" Geoderma, 67, 73-85.

MEEUSSEN, J.L., KEIZER, M.G., VAN RIEMSDIJK, W.H. & DE HAAN, F.A.M. (1994): "Solubility of cyanide in contaminated soils." J. Environ. Qual., 23(4), 785-792.

MENGEL, K., FRIEDBERG, K.D. (1991): "*Toxikologische und ökotoxikologische Bewertung von Cyanid-Kontaminationen in Gaswerksböden.*" GWF, 132, 20-23.

MERTENS, H. (1974): "*Cyanidanalytik unter besonderer Berücksichtigung von Gesamtcyanid.*" Vom Wasser, 42, 169-180.

MILOSAVLJEVIC, E.B., SOLUJIC, L. (2001): "*How to analyze for cyanide.*" In: Young, C.A., Twidwell, L.G. & Anderson, C.G. (Editors), Cyanide: Soc., Ind. Econ. Aspects. Proc. Symp. Annu. Meet. TMS. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa, New Orleans, Louisiana, pp. 117-131.

MOORE, D.M., REYNOLDS JR., R.C. (1989): "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals." Oxford University Press, Oxford, New York, 332 pp.

8 Literatur

NIELSEN, P., DRESOW, B., FISCHER, R. & HEINRICH, H.C. (1990): "*Bioavailability of iron and cyanide from oral potassium ferric hexacyanoferrate(II) in humans*." Arch. Toxicol., 64, 420-422.

NOVOTNY, V., MUEHRING, D., ZITOMER, D.H., SMITH, D.W. & FACEY, R. (1998): "Cyanide and metal pollution by urban snowmelt: impact of deicing compounds." Water Sci. Technol., 38(10), 223-230.

PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. (2001): "PHREEQC 2.4.2. - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations."

PASCHKA, M.G., GHOSH, R.S. & DZOMBAK, D.A. (1999): "*Potential water-quality effects from iron cyanide anticaking agents in road salt.*" Water Environ. Res., 71(6), 1235-1239.

PETER, A. (2002): "Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling." TGA, C64, 101.

PSCHYREMBEL, W. (1994): "Klinisches Wörterbuch." Walter de Gruyter, Berlin, 1722 pp.

RADER, W.S., SOLUJIC, L., MILOSAVLJEVIC, E.B. & HENDRIX, J.L. (1993): "Sunlight-Induced Photochemistry of Aqueous Solutions of Hexacyanoferrate(II) and (III) Ions." Environ. Sci. Technol., 27, 1875.

RATNIKOV, A.N., VASILIEV, A.V., ALEXAKHIN, R.M., KRASNOVA, E.G., PASTENAK, A.D., HOWARD, B.J., HOVE, K. & STRAND, P. (1998): "The use of hexacyanoferrate in different forms to reduce radiocaesium contamination of animal products in Russia." Sci. Total Environ., 223(2,3), 167-176.

RENNERT, T., MANSFELDT, T. (2001): "Sorption of iron-cyanide complexes on goethite." Eur. J. Soil. Sci., 52(March), 121-128.

RENNERT, T., MANSFELDT, T. (2002a): "Sorption and transport of iron-cyanide complexes in uncontaminated soil investigated in column experiments." Soil Sci., 167(8), 504-512.

RENNERT, T., MANSFELDT, T. (2002b): "Sorption of Iron-Cyanide Complexes on Goethite in the Presence of Sulfate and Desorption with Phosphate and Chloride." J. Environ. Qual., 31(2), 745-751.

SCHMITT, G., HERBOLD, M. (2000): "DINTEST - Programm zur Berechnung analytischer Kenndaten nach DIN 32645." Heidelberg

SCHOLZ, F., SCHWUDKE, D., STÖSSER, R. & BOHÁCEK (2001): "The Interaction of Prussian Blue and Dissolved Hexacyanoferrate Ions with Goethite (α -FeOOH) Studied to Assess the Chemical Stability and Physical Mobility of Prussian Blue in Soils." Ecotoxicology and Environmental Safety, 49, 245-254.

SCHÜRING, J., SCHULZ, H.D., FISCHER, W.R., BÖTTCHER, J. & DUIJNISVELD, W.H.M. (2000): "*Redox. Fundamentals, Processes and Applications.*" Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 254 pp.

SCOTT, J., INGLES, J. (1987): "State-of-the-Art Processes for the Treatment of Gold Mill Effluents." in SMITH & MUDDER 1991.

SHIFRIN, N.S., BECK, B.D., GAUTHIER, T.D., CHAPNICK, S.D. & GOODMAN, G. (1996): "Chemistry, Toxicology, and Human Health Risk of Cyanide Compounds in Soils at Former Manufactured Gas Plant Sites." Regul. Toxicol. Pharm., 23(2), 106-116.

SMITH, A., MUDDER, T. (1991): "Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes." Mining Journal Books Limited, London, 350 pp.

SOUREN, A.W.M.G. (2000): "*Living with cyanide.*" The Geochemical News(105): October 2000, 16-25.

STUMM, W., MORGAN, J.J. (1981): "*Aquatic Chemistry*." John Wiley & Sons, New York, 780 pp.

SURFER (1999): "SURFER - Surface Mapping System." Colorado USA

THEIS, T.L., IYER, R. & KAUL, L.W. (1988): "*Kinetic Studies of Cadmium and Ferricyanide Adsorption on Goethite.*" Environ. Sci. Technol., 22(9), 1013-1017.

THEIS, T.L., YOUNG, T.C., HUANG, M. & KNUTSEN, K.C. (1994): "Leachate Characteristics and Composition of Cyanide-Bearing Wastes from Manufactured Gas Plants." Environmental Science and Technology, 28(1), 99-106.

THOMAS, A.O., LESTER, J.N. (1993): "*The Microbial Remediation of former Gasworks sites: A Review.*" Environ. Technol., 14, 1-24.

TRETNER, A., KOFOD, M., SCHOLZ, C. & ISENBECK-SCHRÖTER, M. (2001): "*Einflüsse des geochemischen Milieus und der Eintragsform auf die Verteilung der anorganischen Redoxspezies des Arsens im Grundwasser.*" Grundwasser, 6(1), 3-7.

TRINKWV (1990): "Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV)." vom 05.12.1990, BGBI. I, 2613-2629.

VON DER TRENCK, K.T., RÖDER, R., SLAMA, H., MARKARD, C. & KÜHL, C. (1999): "Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen." Umweltmed. Forsch. Prax., 4(3), 168-183.

WEIGAND, H., TOTSCHE, K.U., KÖGEL-KNABER, I. & HUWE, B. (1998): "*Heterogenität der Bodeneigenschaften und der Schadstoffbelastung eines ehemaligen Gaswerkstandortes.*" Grundwasser, 3(4), 175-182.

WEISS, D., SHOTYK, W., SCHÄFER, H., LOYALL, U., GROLLIMUND, E. & GLOOR, M. (1999): "*Microwave digestion of ancient peat and determination of Pb by voltammetry.*" Fresenius J. Anal. Chem., 363, 300-305.

ZAMFIRESCU, D., GRATHWOHL, P. (1998): "Schadstoffemission durch Desorption und Lösung standortspezifischer organischer Verbindungen im Schadenszentrum, Testfeld Süd." Grundwasser, 3(4), 167-174.

ZHANG, J., WADSWORTH, M.E. (1990): "*Attenuation of cyanide in pure minerals.*" In: CHATWIN, T.D. (Editor), Cyanide Attenuation / Degradation in Soil: Report & Appendix. Utah Engineering Experiment Station (UEES), Utah, pp. 60.

Anhang

Der Anhang beinhaltet in gedruckter Form:

- einen Lageplan der beprobten integralen und Multilevel-GWM auf dem Testfeld Süd
- eine Beispiel-Eingabedatei für die Speziesberechnung in PHREEQC

Außerdem sind die im Gelände und im Labor erhobenen Messdaten der Arbeit auf CD-ROM beigefügt. Auf der CD-ROM befinden sich im einzelnen folgende Dateien mit dem angegebenen Inhalt:

Dateiname	Inhalt
gwm.xls	Verzeichnis der beprobten GWM mit Geländekoordinaten
gelände.xls	Ergebnisse der Geländeuntersuchungen
batch.xls	Ergebnisse der Laboruntersuchungen
phreeqc.xls	Ergebnisse der Speziesberechnungen mit PHREEQC

Anhang



Anhang

DATABASE C:\PROGRAMME\PHREEQC INTERACTIVE 2.4.2 ALPHA\phreeqc.dat TITLE Add cyanide and speciate groundwater. SOLUTION 1 GROUNDWATER TESTFELD SUED (B48L6/Fj01) temp 14.8 pН 7.27 pe -1.69 redox pe ppm units density 1 Na 37.66 Κ 8.14 Са 193.05 Mg 43.96 0.29 (corrected) Fe CI 89.23 N(5) 6.19 as N Alkalinity 534.10 as HCO3 Cyanide 0.8306 O(0) 0.44 Mn 0.08 S 143.53 -water 1 # kg SELECTED OUTPUT -file D:\DFG-Projekt 546\Modellierung\B48L6.sel -selected out true -user punch false -high_precision true -reset false -ph true -pe true -totals Cyanide Fe(2) Fe(3) S(-2) S(6) HCyanide Cyanide- Ca2Fe(Cyanide)6 CaFe(Cyanide)6--molalities CaFe(Cyanide)6-2 CaHFe(Cyanide)6- Fe(Cyanide)6-3 Fe(Cyanide)6-4 Fe2(Cyanide)6 H2Fe(Cyanide)6-2 HFe(Cyanide)6-3 K2Fe(Cyanide)6-2 K2H2Fe(Cyanide)6 K3HFe(Cyanide)6 KFe(Cyanide)6-3 KHFe(Cyanide)6-2 Na2Fe(Cyanide)6-2 NaFe(Cyanide)6-3 NaHFe(Cyanide)6-2 -saturation indices BerlinBlue TurnbullsBlue Fe(OH)3(a) Goethite Hematite Aragonite Calcite Dolomite Rhodochrosite Siderite FeS(ppt) H2S(g) Mackinawite Pyrite Sulfur -inverse_modeling false SOLUTION MASTER SPECIES Cyanide Cyanide- 0.0 Cyanide 26.0177 SOLUTION SPECIES #primary master species for Cyanide out of GHOSH et al. 1999a Cyanide- = Cyanidelog_k 0.0 2 Fe+3 + 6 Cyanide- = Fe2(Cyanide)6 56.982 log_k Fe+2 + 6 Cyanide- = Fe(Cyanide)6-4 45.606 log_k Fe+3 + 6 Cyanide- = Fe(Cyanide)6-3 log_k 52.628 H+ + Cyanide- = HCyanide log_k 9.23 Fe+2 + 6 Cyanide- + H+ = HFe(Cyanide)6-3 log_k 49.997 Fe+2 + 6 Cyanide- + 2 H+ = H2Fe(Cyanide)6-2 52.445 log_k Fe+2 + 6 Cyanide- + K+ = KFe(Cyanide)6-3 48.12 log_k Beispiel-Eingabedatei für Speziesberechnung in PHREEQC

```
Fe+2 + 6 Cyanide- + 2 K+ = K2Fe(Cyanide)6-2
                   48.978
         log k
    Fe+2 + 6 Cyanide- + 3 K+ + H+ = K3HFe(Cyanide)6
         log k
                   50.224
    Fe+2 + 6 Cyanide- + K+ + H+ = KHFe(Cyanide)6-2
                   51.47
         log k
    Fe+2 + 6 Cyanide- + 2 K+ + 2 H+ = K2H2Fe(Cyanide)6
                   52.306
         log_k
    Fe+2 + 6 Cyanide- + Na+ = NaFe(Cyanide)6-3
                   47.989
         log_k
    Fe+2 + 6 Cyanide- + 2 Na+ = Na2Fe(Cyanide)6-2
         log_k
                   48.743
    Fe+2 + 6 Cyanide- + Na+ + H+ = NaHFe(Cyanide)6-2
         log_k
                   51.434
    #calcium species for Cyanide out of MEEUSSEN et al. 1995
    Fe+3 + 6 Cyanide- + 2 Ca+2 + e- = Ca2Fe(Cyanide)6
         log_k
                   55.3
    Fe+3 + 6 Cyanide- + Ca+2 = CaFe(Cyanide)6-
         log_k
                   46.5
    Fe+3 + 6 Cyanide- + Ca+2 + e- = CaFe(Cyanide)6-2
                   54.0
         log k
    Fe+3 + 6 Cyanide- + Ca+2 + e- + H+ = CaHFe(Cyanide)6-
                   57.0
         log_k
    #additional ironhydroxo complexes out of GHOSH et al. 1999a
    Fe+2 + 2 H2O = Fe(OH)2 + 2 H+
         log k
                   -20.57
    Fe+2 + 3 H2O = Fe(OH)3- + 3 H+
         log_k
                   -31
PHASES
    #out of GHOSH et al. 1999a
       TurnbullsBlue
    Fe3(Fe(Cyanide)6)2 = 3 Fe+2 + 2 Fe+3 + 12 Cyanide-
    log_k
               -173
    BerlinBlue
    Fe4(Fe(Cyanide)6)3 = 3 Fe+2 + 4 Fe+3 + 18 Cyanide-
               -257
    log_k
    #additional ironhydroxo phase out of GHOSH et al. 1999a
    Irondihydroxide
    Fe(OH)2 + 2H+ = Fe+2 + 2 H2O
```

```
END
```

log_k

12.1

Danksagung

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 "Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser" sowie den *Technischen Werken der Stadt Stuttgart AG* für die Genehmigung der Probennahmen auf dem Gelände des Testfeldes Süd.

Außerdem danke ich allen, die in irgendeiner Weise zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, z.B. durch die Initiierung des DFG-Projekts, durch Betreuung, durch Unterstützung beim Aufbau der Cyanidanalytik, bei den zahlreichen Probenahmen im Gelände, bei den Analysen im Labor, bei den Feststoffanalysen sowie bei der Planung und Durchführung der Batch-Experimente, durch Diskussion, durch Datentransfer, durch Korrekturlesen, durch Begutachtung, durch Geduldhaben, durch Motivierung, durch Rücksichtnahme und vieles mehr. Jede(r) Genannte wird selber wissen, wie sie oder er mir geholfen hat. Ich danke namentlich:

FERNANDO AYLLON QUEVEDO, SASCHA BIRKENSTOCK, ALEXANDER BOCKELMANNM, ALI YASAR BÜLBÜL, DAVID A. DZOMBAK, SABINE EBERLING, ISABELLE FAHIMI, MARTA GASPARRINI, ARNO GERLACH, RAJAT GHOSH, PETER GRATHWOHL, THEO GREICHGAUER, ASTRID HADELER, VERENA HAURY, HENRIK HECHT, TORSTEN HOFFMANN, THILO HOFMANN, ROUVEN HÖHN, MARGOT ISENBECK-SCHRÖTER, HELEN ISSLER, ANOUCHKA JANKOWSKI, STEFFEN JANN, FRANK KEPPLER, GERHARD KILIAN, dem KLAPPERSTORCH im Voraus, MARTIN KÖLLING, ANTJE KUNZE, BARBARA KUNZE, CHRISTIANE KUNZE, HARTMUT KUNZE, HOLGER KUNZE, RUDOLF LIEDL, RICHARD G. LUTHY, MARTIN MAIER, TIM MANSFELDT, ROSWITHA MARIOTH, BEAT MÜLLER, MARIANNE NIESNER, RALF OTTENSTEIN, ANITA PETER, ARNOLD PETTERA, MATTHIAS PIEPENBRINK, JENS PRACHT, THILO RENNERT, STEFAN RHEINBERGER, SILVIA RHEINBERGER, KURT ROTH, MAIKE SCHAEFER, WOLFGANG SCHÄFER, HEINZ-FRIEDRICH SCHÖLER, CHRISTIAN SCHOLZ, HARTWIG SCHRÖDER, WILLIAM SHOTYK, SUSANNE STADLER, GEORG TEUTSCH, ANDREAS TRETNER, MARTIN ÜBELAKER, LAURENCE WARR, BERNHARD WEHRLI, VOLKER WILD, KLAUS WOLKENSTEIN UND MICHAEL ZUTHER

sowie allen an dieser Stelle ausversehen Nichterwähnten!

Erklärung gem. §8 (3) b) und c) der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg:

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Außerdem erkläre ich hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 08.01.2004