

**INAUGURAL-DISSERTATION**

**zur**

**Erlangung der Doktorwürde**

**der**

**Naturwissenschaftlich-Mathematischen**

**Gesamtfakultät**

**der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

**vorgelegt von:**

**Diplom-Geologen Martin Maier**

**Aus: Montreal, Kanada**

**Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2014**

## **Thema**

# **Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen im Grundwasserleiter**

**Prozessstudie und Entwicklung einer neuartigen Sanierungs-  
methode an einem Altstandort in Hessen, Deutschland**

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter  
Prof. Dr. Heinz Friedrich Schöler

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen im Grundwasserleiter -

Prozessstudie und Entwicklung einer neuartigen Sanierungsmethode an einem Altstandort

in Hessen, Deutschland

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich ~~wie folgt~~ bislang nicht<sup>1)</sup> an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: \_\_\_\_\_

Hochschule und Jahr: \_\_\_\_\_

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: \_\_\_\_\_

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, 10.02 . 2014

Ort und Datum

  
Unterschrift

<sup>1)</sup>Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.

# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG	3
1.1	Forschungskonzept und durchgeführte Untersuchungen	6
1.2	Beschreibung des Standortes	10
2	HYDRAULISCHE BEWERTUNG DER SCHADENSSITUATION	11
2.1	Geologischer und hydrogeologischer Überblick	12
2.2	Aufbau des hydraulischen Modells	14
2.3	Modelllimitierungen	18
2.4	Modellierung des Arsentransportes	19
2.4.1	Prognosen	20
2.4.2	Arsenausbreitung ohne Sicherungsmaßnahmen	21
2.4.3	Prognose mit Fortsetzung der hydraulischen Sicherung	22
3	MATERIAL UND METHODEN FÜR DIE GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG	23
3.1	Feststoffprobenahme und -bearbeitung	23
3.1.1	Kerngewinnung durch Linerbohrungen	23
3.1.2	Kerngewinnung durch Direct-Push	25
3.1.3	Aufbereitung der Sedimentproben	26
3.1.4	Herstellung von Extrakten und Eluaten	27
3.1.5	Dokumentation und Kernbeschreibung	28
3.1.6	Bestimmung des Wassergehaltes	29
3.1.7	Bestimmung der hydraulischen Parameter	29
3.2	Entnahme von Wasserproben	29
3.2.1	Grundwasserprobenahme durch Messstellenbeprobung	29
3.2.2	Grundwasserprobenahme durch Direct-Push-Verfahren	30
3.2.3	Vorort-Messungen	31
3.3	Analytische Labormethoden	32
3.3.1	Analytische Standardmessmethoden	33
3.3.2	Arsen-Spezies-Analytik	34
3.4	Fehlerbetrachtung und Qualitätskontrollen	34
3.4.1	Fehler bei Probenahme und Probenvorbereitung	34
3.4.2	Analysefehler und Qualitätskontrollen	35
3.5	Säulenversuche	37
3.5.1	Aufbau und Durchführung	37
3.5.2	Generelle Zielsetzung	39
3.6	Auswertungsmethoden	40
3.6.1	Datenauswertung und graphische Darstellungen	40
3.6.2	Berechnungen und Interpolationen	40

3.6.3	Thermodynamische Modellierung und Modellierung der Säulenversuche	41
3.6.4	Hydraulische Modellierung und Transportmodellierung	41
4	ERGEBNISSE DER WASSERUNTERSUCHUNGEN	42
4.1	Charakterisierung des Grundwassers	42
4.2	Arsengehalte im Grundwasser (Messstellenbeprobungen)	47
4.3	Arsengehalte im Grundwasser (Direct-Push-Sondierungen)	50
5	ERGEBNISSE DER FESTSTOFFUNTERSUCHUNGEN	53
6	ERGEBNISSE DER SÄULENVERSUCHE	64
6.1	Untersuchung des Mobilitätsverhaltens und Gefährdungsabschätzung	64
6.1.1	Anoxischer Versuch im Wechsel zu oxischen Bedingungen	64
6.1.2	Oxischer Versuch im Wechsel zu anoxischen Bedingungen	70
6.1.3	Tracerversuche zur Bestimmung der hydrodynamischen Parameter	73
6.1.4	Arsenkonzentrationen im Feststoff und Bilanzierung der Versuche	74
6.2	Versuche zur beschleunigten Freisetzung von Arsen	79
6.2.1	Beladung und Remobilisierung (Versuche 9 und 10) unter oxischen Bedingungen	80
6.2.2	Kurzzeit-Versuche zur Arsenmobilisierung (Versuche 11 und 12) unter anoxischen Bedingungen	81
6.2.3	Langzeitversuche zur Arsenmobilisierung unter oxischen Bedingungen (Versuche 13 und 14)	82
6.2.4	Langzeitversuche zur Arsenmobilisierung unter anoxischen Bedingungen (Versuche 15 und 16)	83
6.2.5	Vergleichende Darstellung der Austragsbilanzen	87
7	FRACHTBILANZEN UND PROZESSE AM STANDORT	90
7.1	Bilanzierung der Arsenbelastung in der Festphase	90
7.2	Kontaminationsrelevante Produktionsschritte	93
8	GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG	96
8.1	Thermodynamische Modellierung ausgewählter Grundwasserproben	96
8.2	Geochemische Modellierung ausgewählter Säulenversuche	98
9	DISKUSSION	102
9.1	Geochemische Interpretation der Labor- und Geländeuntersuchungen	102
9.2	Belastungssituation am Standort und mögliche Sanierungsoptionen für Arsenbelastungen	106
10	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	117

## Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 2-1: Großräumige Gliederung des Untersuchungsgebietes im südlichen Hessen ( <i>Hydrogeologische Kartierung</i> , 1999)	12
Abbildung 2-2: Hydrogeologischer Schnitt durch die Oberrheinebene südlich des Untersuchungsgebietes im Bereich von Mannheim und Frankental ( <i>Hydrogeologische Kartierung</i> , 1999)	13
Abbildung 2-3: Fazielle Ausbildung des OZH ( <i>Hydrogeologische Kartierung (1999), modifiziert</i> )	14
Abbildung 2-4: Modelldiskretisierung in der Aufsicht ( Plangrundlage TK 25)	14
Abbildung 2-5: Grundwassergleichen in den Jahren 2007 bis 2010. Modifiziert nach <i>www.hlug.de</i> , abgerufen 2010	16
Abbildung 2-6: Auswertung der Grundwasserstände im Nahbereich des Untersuchungsgebietes (Daten: <i>CDM 2009</i> , Plangrundlage TK 25, modifiziert)	16
Abbildung 2-7: Berechnete Grundwassergleichen (Plangrundlage TK 25)	18
Abbildung 2-8: Vergleich der berechneten mit den gemessenen Grundwasserständen	18
Abbildung 2-9: Schadstoffausbreitung – aktuelle Situation mit hydraulischer Sicherung	21
Abbildung 2-10: Prognostizierte Schadstoffausbreitung in 60 Jahren mit hydraulischer Sicherung	21
Abbildung 2-11: Prognostizierte Schadstoffausbreitung nach 60 Jahren ohne hydraulische Sicherung	21
Abbildung 2-12: Prognostizierte Schadstoffausbreitung in 300 Jahren ohne hydraulische Sicherung	21
Abbildung 3-1: Standorte der 2010 errichteten Messstellen 27, 28 und 29, der Linerbohrung 30 und der bestehenden Grundwassermessstellen (blau) sowie der Förder- (grün) und Infiltrationsbrunnen (rot) (verändert nach CDM 2010)	24
Abbildung 3-2: Entnahme des Probenliners aus der Schlagvorrichtung. Im Hintergrund: PE-DN 100 Liner	25
Abbildung 3-3: Einführen der Schappe zum Ausräumen des Bohrgutes aus dem verrohrten Bohrloch. Im Vordergrund: Schlagvorrichtung zur Gewinnung der Linerproben	25
Abbildung 3-4: Lage der Grundwassermessstellen (GW und MP) und der Direct-Push- Sondierungen (GP). Die roten Punkte markieren die Sondierpunkte, bei denen Feststoff und Grundwasser entnommen wurde. Die Kreise markieren entsprechend die Sondierpunkte, bei denen auf eine Entnahme von Grundwasser verzichtet wurde (Plangrundlage <i>CDM 2010</i> )	26
Abbildung 3-5: Entnahme von Feststoffproben aus der Mitte der geöffneten Liner unter Argonatmosphäre (aus <i>Salm, 2010, unv.</i> )	27
Abbildung 3-6: Glovebox mit Dosiervorrichtungen zur Eluat-Herstellung unter Inertbedingungen durch Argon (aus <i>Salm, 2010, unv.</i> )	27
Abbildung 3-7: Sondenmessung in Durchflusszelle	32
Abbildung 3-8: Messkette und Prüfpullen	32

Abbildung 3-9: Feldtitration	32
Abbildung 3-10: Feldphotometer	32
Abbildung 3-11: Aufbau der Säulenversuche, modifiziert nach <i>Tretner (2002)</i>	37
Abbildung 4-1: Grundwassertypisierung (PIPER-Diagramm) der Wasseranalysen aus der Messstellenbeprobung in der gesamten Schadstofffahne	43
Abbildung 4-2: Grundwassertypisierung (PIPER-Diagramm) der Wasseranalysen aus den Direct-Push-Sondierungen im Schadenszentrum und dem direkten Umfeld	43
Abbildung 4-3: Verteilungen von Arsen und der beiden Arsenspezies in den oberen und unteren Bereichen des Grundwasserleiters, Probenahme an GW-Messstellen, Herbst 2009 (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 1000 m)	48
Abbildung 4-4: Verteilungen von Arsen und der beiden Arsenspezies in den oberen und unteren Bereichen des Grundwasserleiters, Probenahme an GW-Messstellen, Frühjahr 2010 (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 1000 m)	49
Abbildung 4-5: Verteilung der Arsengehalte im Schadenszentrum und im nahen Abstrom in verschiedenen Probeentnahmetiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)	50
Abbildung 4-6: Verteilung der As(III)-Gehalte im Schadenszentrum und nahen Abstrom (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)	51
Abbildung 4-7: Verteilung der As(V)-Gehalte im Schadenszentrum und nahen Abstrom (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)	52
Abbildung 5-1: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 27, Achsenskalierungen an Schadstoffmengen angepasst, modifiziert nach <i>Salm (2010 unv.)</i>	56
Abbildung 5-2: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 29, modifiziert nach <i>Salm (2010 unv.)</i>	57
Abbildung 5-3: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 28, modifiziert nach <i>Salm (2010 unv.)</i>	58
Abbildung 5-4: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der B 30 (modifiziert nach <i>Salm, 2010 unv.</i> )	59
Abbildung 5-5: Verteilung der im Königswasser aufgeschlossenen Arsenkonzentrationen in den jeweiligen Untersuchungstiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m), aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	60
Abbildung 5-6: Verteilung des wasserlöslichen As(V)-Anteils in den jeweiligen Untersuchungstiefen, Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m) aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	61
Abbildung 5-7: Verteilung des durch Phosphat eluierbaren As(V)-Anteils in den jeweiligen Untersuchungstiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m); aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	62
Abbildung 5-8: Summe der mobilisierbaren und der Gesamtarsen-Gehalte in den verschiedenen Tiefen aus der Direct-Push-Sondierung GP 1 im Schadenszentrum; aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	63
Abbildung 5-9: Summe der mobilisierbaren und der Gesamtarsen-Gehalte in 7-8 m Tiefe aus den Direct-Push-Sondierungen im Abstrom des Schadenszentrums, aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	63

Abbildung 6-1: As(III)- und As(V)-Anteile im Verlauf des Säulenversuchs 1 mit unbelasteter Säule (oben) und des Säulenversuchs 2 mit der belasteten Säule (unten). Die Flächensignatur im oberen Diagramm stellt die Bestimmungsgrenze dar. Vertikale Linien markieren die Zeitpunkte der Wasserwechsel. Modifiziert nach: <i>Salm (2010 unv.)</i>	66
Abbildung 6-2: Gehalte an Nitrat und Nitrit am Säulenauslauf der unbelasteten Säule (oben) und der belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel der Versuche in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Modifiziert nach <i>Al Najem (2011 unv.)</i> .	67
Abbildung 6-3: Gehalte an Calcium und Hydrogenkarbonat am Säulenauslauf der unbelasteten (oben) und belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel des Versuches in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Die vertikalen Linien illustrieren die Wasserwechsel. Modifiziert nach <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	68
Abbildung 6-4: Gehalte an Eisen und Mangan am Säulenauslauf der unbelasteten (oben) und belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel des Versuches in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Die vertikalen Linien illustrieren die durchgeführten Wasserwechsel. Modifiziert nach <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	69
Abbildung 6-5: Freisetzung der Arsenspezies As (III) und As (V) aus der unbelasteten (oben) und der belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel der Versuche in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Das transparent orange Feld illustriert die Bestimmungsgrenze für Arsen. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar. Modifiziert nach <i>Al Najem (2011 unv.)</i> .	70
Abbildung 6-6: Arsenaustrag aus der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) unter oxischen Milieubedingungen (Versuche 5 und 6). Daten: Ritter (2011, unv.)	71
Abbildung 6-7: Arsenaustrag aus der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) unter anoxischen Milieubedingungen (Versuche 7 und 8). Daten: Ritter (2011, unv.)	72
Abbildung 6-8: Gemessene und berechnete Bromid-Durchbruchskurven der vier Säulen. Die blauen Punkte stellen die Messwerte dar, die einem numerisch ermittelten Verlauf eines idealen Tracers (rote Linie) gegenübergestellt wurden. Die daraus abgeleiteten hydraulischen Größen sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt.	74
Abbildung 6-9: Arsengehalte im Feststoff der beiden Säulen aus verschiedenen Elutionen. Links: unbelastete Säule (GW 27, Versuch 3), Proben 29-1 bis 29-5 Schichten aus der belasteten Säule (GW 29, Versuch 4) in Strömungsrichtung. Aus <i>Al Najem (2011 unv.)</i>	75
Abbildung 6-10: Arsengehalte am Feststoff der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) aus verschiedenen Elutionen (Versuche 7 und 8). Die Probennummern 1 bis 5 entsprechen Schichten der Säule in Strömungsrichtung. Nach Ritter (2011, unv.)	77
Abbildung 6-11: Beim Vorversuch 10 wurde das Substrat in destilliertem Wasser verabreicht. Die stufenweise Steigerung der Dosierungen in den Versuchen 11 bis 16 erfolgte in Replikatwasser, mit Ausnahme der höchsten Eingabekonzentration in den Versuchen 11 und 12.	79
Abbildung 6-12: Versuch 9 (oben) ohne und Versuch 10 (unten) mit Phosphatzugabe. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar, die Zahlen geben die Konzentrationen der Phosphateingabe [mg/l] an. Der Versuch wurde mit Ausnahme des mit „dest“ gekennzeichneten Wassers (= destilliertes Wasser) mit dem Standort entsprechend repliziertem Wasser durchgeführt.	81



Abbildung 6-13: Versuche 11 und 12 mit stufenweise ansteigender Phosphatbeaufschlagung. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar, die Zahlen geben die Konzentrationen der Phosphat eingabe [mg/l] an. Die Eingabe erfolgte mit dem Standort entsprechend repliziertem Wasser, mit Ausnahme der mit „dest“ (= destilliertes Wasser) gekennzeichneten Lösung	82
Abbildung 6-14: Vergleichende Darstellung des oxischen Versuchs 4 (oben) ohne Phosphatzugabe (siehe auch Abbildung 6-5) mit den Versuchen 13 und 14 unter vergleichbaren Bedingungen und stufenweiser Phosphatzugabe in [mg/l]. Die Wasserwechsel sind als vertikale Linien dargestellt. Bei der Zugabe von Phosphat sind die Eingabekonzentrationen als Zahl an den jeweiligen oberen Achsenenden dargestellt.	84
Abbildung 6-15: Vergleichende Darstellung des anoxischen Versuchs 2 (oben) ohne Phosphatzugabe (siehe auch Abbildung 6-1) mit den Versuchen 15 und 16 unter vergleichbaren Bedingungen und stufenweiser Phosphatzugabe in [mg/l]. Die Wasserwechsel sind als vertikale Linien dargestellt. Bei der Zugabe von Phosphat sind die Eingabekonzentrationen als Zahl an den jeweiligen oberen Achsenenden dargestellt.	85
Abbildung 6-16: Kumulative Arsenausträge in den Säulenversuchen 15 und 16. Bezogen auf die Gesamtausträge von Arsen findet in beiden Säulen nach dem Porenvolumen 22 ein steiler Anstieg statt, der im Folgenden geringfügig abflacht. Bis zum Versuchsende können konstante Austräge beobachtet werden	86
Abbildung 7-1: Klassifikationen zur Bilanzierung der Arsengehalte auf Grundlage der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)	91
Abbildung 7-2: Prozesse am Standort, verändert nach Högy (2014 unv.)	96
Abbildung 8-1: Aus Wasseranalysen und thermodynamischen Daten mit PHREEQC berechnete Sättigungsindizes für Eisenkarbonat (Siderit) im Profil des Grundwasserleiters am Beispiel der Direct-Push-Sondierungen GP 2 und GP 4	97
Abbildung 8-2: Vergleich zwischen mit PHREEQC berechneten und gemessenen Speziesverteilungen von As(V) und As(III) in den Wässern der Sondierbohrungen GP 1, GP 2 und GP 4	98
Abbildung 8-3: Modellierung der Arsengehalte bei der Freisetzung unter anoxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)	99
Abbildung 8-4: Modellierung der Speziesverteilung bei der Arsenfreisetzung unter anoxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)	100
Abbildung 8-5: Modellierung der Arsengehalte bei Freisetzung unter oxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)	100
Abbildung 8-6: Modellierung der Speziesverteilung bei der Arsenfreisetzung unter oxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)	101
Abbildung 8-7: Modellierung des oxischen Mobilisierungsversuchs 2. Aus Schwarzenberger (2011, unv.)	102
Abbildung 9-1: Abhängigkeit der Arsenmobilität von den Konzentrationen (modifiziert nach <i>Welch &amp; Stollenwerk, 2003</i> ). Im aquatischen Milieu (rot markiert) bewirkt die Zugabe von Phosphat im Überschuss für beide Spezies eine deutliche Mobilitätssteigerung	109
Abbildung 9-2: Eisen- und Manganfreisetzung unter anoxischen Bedingungen (Versuch 16). Die geochemischen Milieus durchlaufen die Eisenreduktion, die durch steigende Gehalte an Eisen angezeigt wird	110

Abbildung 9-3: Prozesse und Arsenspeziesverteilung unter Einfluss von Phosphat P(V). Am Standort bildet As(V) Oberflächenkomplexe mit der Festphase von Eisen und Calcit	111
Abbildung 9-4: Abiotische und biotische Reaktionen von Arsen an Eisen <sup>III</sup> mineralen ( <i>Borch et al., 2009</i> )	114
Abbildung 9-5: Geochemische Korrelation von Natrium, Phosphat und Calcium in Versuch 15. Natrium zeigt die eingegebenen Substratdosierungen an. Phosphat und Calcium sind negativ korreliert	117

### **Tabellenverzeichnis:**

Tabelle 2-1: Hydraulische Parameter nach der Modellkalibrierung	15
Tabelle 2-2: Modellgrenzen nach der Modellkalibrierung	17
Tabelle 2-3: Eingabeparameter für Transportmodellierung nach Kalibrierung	20
Tabelle 3-1: Probenvorbereitung und angewandte analytische Methoden	28
Tabelle 3-2: Probenumfang für Vorort- und Laboranalytik	30
Tabelle 3-3: Messmethoden und Bestimmungsgrenzen in Wasser- und Eluatproben	33
Tabelle 3-4: Bestimmungsgrenzen der Eluat- und Königswasserbestimmungen	36
Tabelle 3-5: Säulengeometrie und Sedimentmaterial für die Untersuchung der Redoxreaktionen	38
Tabelle 3-6: Säulengeometrie und Sedimentmaterial für die Entwicklung der Mobilisierungsmethode	38
Tabelle 3-7: Zusammensetzung der Versuchswässer für die Säulenversuche	39
Tabelle 4-1: Redox-sensitive Parameter in den Wasserproben der Direct-Push-Sondierungen	44
Tabelle 4-2: Redox-sensitive Parameter in den Wasserproben der Messstellenbeprobung im Schadenszentrum (Auszug; vollständige Tabelle im Anhang)	45
Tabelle 4-3: Arsenspeziesgehalte für drei Entnahmetiefen in ausgewählten Messstellen im Schadenszentrum (GW 8 und GW 29) und im Abstrom in [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	47
Tabelle 5-1: Geochemische Eigenschaften der Feststoffmatrix am Standort	54
Tabelle 5-2: Übersicht über die angewendeten Extraktions- und Elutionsverfahren	54
Tabelle 5-3: Maximale Arsengehalte in Eluaten und Extrakten in [ $\text{mg}/\text{kg}$ ]	55
Tabelle 6-1: Hydrodynamische Parameter aus Tracerversuchen	73
Tabelle 6-2: Ausgetragene Arsenmenge durch Ermittlung der Konzentrationen im Königswasseraufschluss (belastete Säule, Versuch 4)	75
Tabelle 6-3: Bilanzierung des Arsenaustrags durch Ermittlung der Arsenfrachten während der Freisetzungsversuche (belastete Säule, Versuch 4)	76

Tabelle 6-4: Bilanzierung der Feststoffgehalte nach Beendigung der Versuche 7 und 8 in [mg/kg].	78
Tabelle 6-5: Bilanzierung der Feststoffgehalte nach Beendigung der Versuche 7 und 8 mit den kumulierten Austragsgehalten in [mg]	78
Tabelle 6-6: Massenbilanz des Gesamtarsenaustrages im Referenzversuch 9 ohne Phosphatzugabe, sowie in den Versuchen 10 – 12 mit Phosphatzugabe	88
Tabelle 6-7: Massenbilanz des Gesamtarsenaustrages im Referenzversuch 9 ohne Phosphatzugabe, sowie in den Versuchen 10 – 12 mit Phosphatzugabe	88
Tabelle 6-8: Massenbilanz des Phosphat-eluierbaren Arsen für die Versuche 11 und 12	88
Tabelle 6-9: Arsengehalte in Sedimentextrakten vor und nach den Säulenversuchen 13 und 14 (oxisch) sowie 15 und 16 (anoxisch) bezogen auf die Feststoffmasse der verwendeten Säulen	88
Tabelle 6-10: Arsengehalte [mg] in Sedimentextrakten vor und nach den Säulenversuchen 13 und 14 (oxisch) sowie 15 und 16 (anoxisch) bezogen auf die Feststoffmasse der verwendeten Säulen	89
Tabelle 7-1: Bilanzierung der Schadstoffmenge am Standort	92
Tabelle 7-2: Entnommene Arsenfracht bei aktueller hydraulischer Sicherung (Stand 2010)	93
Tabelle 9-1: Arsenspeziesverteilung in Sediment-Eluaten und im Säulenausgang	113
Tabelle 9-2: Massenbilanz für Phosphat in den Versuchen 11 und 12 (anoxisch)	116

## **Anlagenverzeichnis:**

### **Anlage 1 Grundwasseruntersuchungen**

- Anlage 1.1 Messergebnisse des ersten Grundwassermonitorings
- Anlage 1.2 Messergebnisse des zweiten Grundwassermonitorings
- Anlage 1.3 Messergebnisse der Direct-Push-Grundwasserentnahme

### **Anlage 2 Feststoffuntersuchungen**

- Anlage 2.1 Schichtenverzeichnis GW 27 bis GW 29 und Bohrung 30
- Anlage 2.2 Auswertung der Siebanalysen (Linerbohrungen)
- Anlage 2.3 Messergebnisse der Linerbeprobungen (Feststoff und Eluate)
- Anlage 2.4 Messergebnisse der Direct-Push-Sondierungen (Feststoff und Eluate)

### **Anlage 3 Säulenversuche zur Untersuchung des Transportverhaltens**

- Anlage 3.1 Versuche 1 und 2 im anoxischen Milieu (Salm, 2010)
- Anlage 3.2 Versuche 3 und 4 im oxischen Milieu (Al Najem, 2011 unv.)
- Anlage 3.3 Versuche 5 und 6 im oxischen Milieu (Simon Ritter, unv.)
- Anlage 3.4 Versuche 7 und 8 im anoxischen Milieu (Simon Ritter, unv.)
- Anlage 3.5 Tracerversuche (Al Najem, 2011 unv. / Simon Ritter, unv.)
- Anlage 3.6 Feststoffuntersuchungen

### **Anlage 4 Säulenversuche zur Mobilisierung von Arsen**

- Anlage 4.1 Vorversuche 9 und 10 im oxischen Milieu (Schwarzenberger, 2011)
- Anlage 4.2 Vorversuche 11 und 12 im anoxischen Milieu (Maier, unv.)
- Anlage 4.3 Versuche 13 und 14 im oxischen Milieu (Wolter, 2013 unv.)
- Anlage 4.4 Versuche 15 und 16 im anoxischen Milieu (Zentler, 2013 unv.)
- Anlage 4.5 Feststoffuntersuchungen

## Vorwort

„Gut Ding will Weile haben“, sagt der Volksmund. Die Qualität dieser Arbeit, zu beurteilen ist nun Aufgabe der Betreuerin Prof. Dr. **Margot Isenbeck-Schröter** und des Zweitgutachters Prof. Dr. **Heinfried Schöler**. Beide kenne ich schon sehr lange. In der Arbeitsgruppe von Margot habe ich bereits 2002 und 2003 am Projekt Cape Cod, Massachussets mitgewirkt. In den folgenden Jahren kreuzten sich mehrmals unsere Wege, als ich im Rahmen meiner Tätigkeit in einem Ingenieurbüro über diverse Diplomarbeiten mit dem Lehrstuhl kooperierte. In dieser Zeit reifte die Idee einer Promotion, die ich aber erst 2009 mit dem vorliegenden Thema wieder aufgriff. Für die vielen fachlichen und persönlichen Gespräche und Anregungen möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken. Auch Herrn Schöler möchte ich für die Begutachtung meiner Arbeit danken.

Meine Arbeit wäre nicht das, was sie ist, ohne die fleißige und kompetente Unterstützung aus der Arbeitsgruppe. Insbesondere ist hier Dipl.-Geol. **Christian Scholz** zu nennen, mit dem ich seit dem Grundstudium befreundet bin. Mein Dank gilt der tatkräftigen Unterstützung bei dieser Arbeit. Danke auch an die „festen“ der Arbeitsgruppe, Dipl.-Ing. **Stefan Rheinberger** und **Silvia Rheinberger** und die Super-Hiwis **Simon Ritter**, **Jan Hartmann** und **Thomas Krengel** für Rat und Tat. Im Rahmen des Projektes wurden zwei Diplomarbeiten (Dipl.-Geol. **Nadja Salm** und Dipl.-Geol. **Sami Al Najem**), zwei Master-Arbeiten (**Yvonne Wolters** MSc. und **Daniel Zentler** MSc.) sowie vier Bachelor-Arbeiten (**Sabrina Miesch** MSc., **Tim Schwarzenberger** BSc, **Yvonne Wolters** MSc. und **Daniel Zentler** MSc.) verfasst (vergl. Literaturverzeichnis). Diese Arbeiten stellen die Grundlage dieser Arbeit dar.

Über meine Tätigkeit beim Ingenieurbüro CDM Smith entstand der Kontakt zwischen den Projektbeteiligten und der Universität Heidelberg. Hierfür danke ich Dr. **Wolfgang Balzer**, Dipl.-Ing. **Jörn Müller** und Dipl.-Ing. **Katharina Mittag**. Ich möchte mich auch bedanken bei der HIM ASG (Dipl.-Ing. **Birgit Schmitt-Biegel** und Dipl.Geol. **Ulrich Urban**) sowie beim Land Hessen (**Berthold Meise** vom Regierungspräsidium Darmstadt **Mustafa Dönmez** vom hessischen Umweltministerium) für die Finanzierung des Vorhabens.

Aus der Arbeit ist ein konkretes Ergebnis erwachsen, das in einem nächsten Projektschritt im Gelände eingesetzt wird. Möglicherweise wurde damit eine neue Methode geboren, mit der zukünftig schwierige Grundwasserschadensfälle mit Arsen saniert werden können.

## Abstract

The scientific group “Hydrogeochemistry and Hydrogeology” of the University of Heidelberg has been studying the behavior of arsenic in the groundwater for a long time. During laboratory and field studies geochemical factors were evaluated, which cause sorption and desorption of arsenic and therefore influence the transport properties. Recently the studies were continued at a contaminated site in Hessen, Germany, where a hydraulic pump and treat remediation was run without detectable success within a decade. Scientific focus was set on the interactions of sediment and groundwater, the As-species distribution and the geochemical conditions within the aquifer, as well as their influence on sorption and desorption of arsenic. Additionally changes of redox conditions were replicated in the laboratory in order to predict contaminations further development.

Several studies on sediment and groundwater were obtained in order to understand the entire processes within a complex geochemical system. The results of groundwater sampling indicate a vertical zonation of suboxic to anoxic redox conditions. This setting is well known at other sites within the Rhine Graben and follows from the oxidation of pyrite. A domination of As(III)-species refers to this zonation, but also an increase of the reduced species was indicated within longitudinal direction. By spatially extracted sediment and groundwater samples low interactions between solid and liquid were detected in the lower parts of the aquifer. Additionally the domination of As(III) indicates a high mobility of contamination in these parts of the aquifer. This was verified by various sediment extractions showing, that the percentage of the desorbing As partitions increase from source area towards the outer plume.

Dependencies between arsenic mobility and hydrogeochemical settings were confirmed by column tests using sediment from the investigated site. By transitions of redox conditions the reversibility of processes revealed, that adsorbed arsenic under oxic conditions can be desorbed by the implementation of anoxic conditions and vice versa. A model based hydraulic interpretation indicates a probable long-term danger on a downgradient drinking water supply. The interpretation of risk must be based on desorption and transport kinetics and their dependency on space and time.

Limited suitable remediation methods at the site led to a second research focus. In another set of column tests the acceleration of arsenic mobility by addition of Phosphate was studied in order to generate a potential remediation method for the investigated site. Remarkable acceleration of arsenic release was investigated at oxic and anoxic conditions. Mass balances indicate that the mobile share of arsenic was completely released during laboratory tests under anoxic conditions. Multiple processes were suggested. During low dosage

the microbial processes dominate. Higher dosage might enhance the hydrogeochemical process, while there might be a technical limitation by precipitation within the hydrogen carbonate dominated system of the site.

In contrary to immobilization, remediation by mobilization of arsenic is not in the focus of science and practice. In a recent project continuation further column tests are performed in order to distinguish and quantify the ongoing processes. In combination with a lysimeter and pilot test at the site they also provide technical information for the cost-effective usage in a remediation modus and reduce application limitations.

## **Kurzfassung**

Die Arbeitsgruppe Hydrogeochemie und Hydrogeologie der Universität Heidelberg beschäftigt sich seit vielen Jahren mit Arsen im Grundwasser. Hierbei wurden durch Labor- und Geländeuntersuchungen die geochemischen Faktoren ermittelt, die zur Sorption bzw. Desorption von Arsen führen und damit die Transporteigenschaften beeinflussen. An einem Altstandort in Hessen, an dem seit fast 10 Jahren ein Arsengrundwasserschaden durch eine hydraulische Maßnahme saniert wird, ohne dass erkennbare Erfolge zu verzeichnen sind, bestand aktuell die Möglichkeit die bisher gewonnen Erkenntnisse anzuwenden und auf diese aufzubauen. Im wissenschaftlichen Fokus standen hierbei die Interaktionen von Feststoff und Grundwasser, die Speziesverteilung des Arsens und die geochemischen Bedingungen im Aquifer und deren Einfluss auf die Sorption und Desorption von Arsen. Weiterhin wurde zur Prognose der Prozesse die zeitliche Komponente durch Wechsel der Milieubedingungen im Laborversuch nachgestellt.

Für ein Prozessverständnis im komplexen geochemischen System wurde eine Vielzahl von Untersuchungen am Feststoff und im Grundwasser durchgeführt. Die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen zeigen eine vertikale Zonierung der geochemischen Verhältnisse von suboxisch bis anoxisch an. Diese geschichtete Ausbildung ist auch von anderen Standorten im Oberrheingraben bekannt und resultiert aus der Pyritverwitterung. Entsprechend dieser Zonierung, aber auch in longitudinaler Richtung, ist eine Dominanz der reduzierten As(III)-Spezies festzustellen. Durch rasterförmige Untersuchungen des Feststoffs und des Grundwassers kann beobachtet werden, dass in den tieferen Aquiferbereichen im Schadenszentrum keine nennenswerten Interaktionen mit der Festphase stattfinden und die dort gelösten Arsenspezies über eine vergleichsweise hohe Mobilität verfügen. Auch die Feststoffuntersuchungen mit verschiedenen Extraktions- und Elutions-

verfahren deuten darauf hin, dass die desorbierbaren Anteile des Arsens vom Schadenszentrum zum Abstrom prozentual ansteigen.

Unter künstlich hergestellten Milieubedingungen durchgeführte Säulenversuche mit Standortproben zeigen deutliche Abhängigkeiten zwischen der Arsenmobilität und den geochemischen Bedingungen. Dabei besteht auch eine Reversibilität der Prozesse, d.h. im oxidischen Milieu sorbiertes Arsen lässt sich im Wechsel zum anoxischen wieder mobilisieren und umgekehrt. Die modellgestützte hydraulische Bewertung des Standortes weist auf eine mögliche längerfristige Gefährdung der Trinkwassergewinnung im abstromigen Wasserwerk hin. Bei der Gefährdungsabschätzung müssen jedoch Lösungs- und Transportkinetik abhängig von Raum und Zeit gleichermaßen betrachtet und bewertet werden.

In einem zweiten Forschungsschwerpunkt dieses Projektes wurde die künstliche Mobilisierung des Schadstoffes durch Zugabe von Phosphat als mögliche für den Standort geeignete Maßnahme untersucht. Eine beschleunigte Freisetzung findet unter oxidischen und anoxischen Bedingungen statt, die zu einer vollständigen Entfernung der desorbierbaren Anteile des Arsens führt. Verschiedene Prozesse wurden hierbei identifiziert. Während geringe Substratgaben vermutlich die mikrobiellen Prozesse unterstützen, bewirken hohe Dosierungen eine Freisetzung über geochemische Prozesse. Die dahinter stehenden Prozesse konnten durch umfangreiche Prozessstudien und Literaturrecherchen hinreichend beschrieben werden. Eine mögliche technische Limitierung für den hydrogencarbonatdominierten Standort könnte in der Ausfällung von Apatit bestehen.

Im Gegensatz zur Immobilisierung findet die Mobilisierung von Arsen in der Wissenschaft bisher kaum Berücksichtigung. Die vielversprechenden Ergebnisse werden zeitnah in einem weiteren Projektschritt auf Eignung am Standort überprüft. Hierzu ist vorgesehen, zunächst in weiteren Säulenversuchen die stattfindenden Prozesse separat zu studieren und zu bilanzieren. Anschließende Versuche im Lysimeter sowie auf einem Pilotfeld sollen technische Informationen für einen kosteneffizienten Einsatz als Sanierungsmethode liefern und technische Limitierungen beseitigen.

## **1 Einleitung und Fragestellung**

Arsen gelangte in den 1990-er Jahren in den Fokus der Wissenschaft, als es in Folge der Grundwassernutzung zur Trinkwasserversorgung insbesondere in Asien verstärkt zu gesundheitlichen Problemen der Bevölkerung führte. In diesen ausgedehnten Grundwasservorkommen wurden geogene Ursachen für die Arsenbelastung ermittelt. Daneben gibt es eine Vielzahl von industriellen Altstandorten, bei denen eine nachhaltige Sicherung bzw.



Sanierung der Grundwasserbelastung aufgrund des geochemischen Verhaltens von Arsen technisch schwierig zu bewerkstelligen ist.

Die Mobilität von Arsen hängt in einem hohen Maße von den Bindungsformen ab. Daneben beeinflussen die mineralogische Zusammensetzung des Aquifermaterials und die aquatischen Redoxbedingungen die Arsenreaktionen. Daher werden in Fallstudien die Transporteigenschaften mit sehr großen Schwankungen angegeben (z.B. Kuhlmeier, 1997 und Smedley & Kinniburgh, 2002).

Unter oxidischen Bedingungen dominiert die Redoxspezies As(V). Diese Spezies tendiert dazu, Oberflächenkomplexe an Mineraloberflächen, vor allem an Eisen(hydr)oxiden, einzugehen (Guo et al., 2009; Bowell, 1994 und Dzombak & Morel, 1990). As(V) geht auch Oberflächenkomplexe mit Calcit (Sø et al., 2011) ein, scheint aber auch in das Mineral eingebaut zu werden (Yokoyama et al. (2012). Unter eisenreduzierenden Bedingungen wird Arsen von diesen Oberflächen abgelöst und liegt im Wasser als As(III) vor (Biswas et al., 2011; Saunders et al., 2008 und Smedley & Kinniburgh, 2002). Unter sulfatreduzierenden Bedingungen hingegen fällt Arsen als Sulfid aus oder bildet Sulfidkomplexe (Rochette et al., 1998, 2000 und Bostick & Fendorf, 2003). In einem natürlichen, insbesondere aber auch in anthropogen beeinflussten Grundwasserleitern können die geochemischen Bedingungen variieren, so dass das Transportverhalten von Arsen in der Regel von vielen Faktoren abhängt und daher schwer zu beschreiben ist.

Die Arbeitsgruppe Hydrogeochemie und Hydrogeologie des Institutes für Geowissenschaften (GEOW) der Universität Heidelberg (Leitung Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter) hat in der Vergangenheit vielfältige Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen durchgeführt und publiziert (Tretner et al., 2001; Tretner, 2002 und 2003). Auf der Basis von Batch- und Säulenversuchen konnten das Transportverhalten von Arsen für untersucht sowie relevante Transportmechanismen und beeinflussende Faktoren abgeleitet werden. Hierbei wurde die oxidierende Wirkung von Manganoxiden auf As(III) nachgewiesen, sowie die Eigenschaft von Mangan- und Eisenphasen zur Bildung von Oberflächenkomplexen beobachtet. Höhn (2005) belegte einen Einfluss von Sulfiden auf die Reduktion von As(V) und verweist auf eine mögliche Beteiligung spezialisierter Mikroorganismen.

Umfangreiche Untersuchungen fanden an einem Standort auf Cape Cod, Massachusetts, USA statt (Maier & Isenbeck-Schröter, 2004; Isenbeck-Schröter et al., 2002 und 2004 und Kent et al. 2003). Hier wurde im Rahmen von verschiedenen Tracerversuchen an einem Versuchsstandort des US Geological Survey (USGS) Arsen künstlich in den Aquifer eingebracht (Höhn et al., 2006; Höhn & Isenbeck-Schröter, 2004 und Isenbeck-Schröter et al., 2004). Bei den am Standort ideal ausgebildeten und durch Messstellen erschlossenen Redoxzonen im Aquifer konnte das Transportverhalten der beiden Arsenspezies As(III) und

As(V) unter oxidischen, suboxidischen und anoxischen Milieubedingungen detailliert untersucht werden ([toxics.usgs.gov/highlights/arsenic\\_gw/experiment.html](http://toxics.usgs.gov/highlights/arsenic_gw/experiment.html)).

## 1.1 Forschungskonzept und durchgeführte Untersuchungen

Der im Kapitel 1.2 beschriebene Standort wurde im Rahmen einer Altlastenbearbeitung mehrjährig untersucht und bearbeitet. Die Bewertung erfolgte nach gültigen bodenschutz- und grundwasserschutzrechtlichen Aspekten und den dort definierten Prüfwerten (*BBodSchV 1999, Hess. GW-VwV 2009*), sowie unter dem Grundsatz der Einzelfallentscheidung. Auf Basis der bis dato vorliegenden Untersuchungsergebnisse ließ sich keine belastbare Bewertung des Transportverhaltens der Arsenfahne ableiten. Aus diesem Grunde wurde die fachliche Kompetenz der Universität Heidelberg gesucht, um wissenschaftliche Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen am Standort durchzuführen. Im Fokus der Untersuchungen standen die Abschätzung der von der Grundwasserbelastung ausgehenden Gefährdung zum aktuellen Zeitpunkt sowie die Prognose hinsichtlich zukünftiger Entwicklungen. Hierzu wurden die vorhandenen Arsenbelastungen am Feststoff mengenmäßig erfasst und die Mobilität dieser Arsendepots untersucht.

Die Mobilität von Arsen hängt von vielen Faktoren ab und ist daher sehr stark standortabhängig (*Kuhlmeier et al., 1997 und Smedley et al., 2001*). Daher bieten die publizierten Wertebereiche keine verlässliche Quelle für die Interpretation des Standortes. Zum umfassenden Verständnis des Standortes sowie der geochemischen Verhältnisse, Prozesse und Interaktionen sind umfangreiche wissenschaftliche Untersuchungen notwendig. Diese Vorgehensweise ist in der Ingenieurpraxis nicht etabliert und auch in der Wissenschaft konnten bei umfangreichen Literaturrecherchen keine vergleichbar umfassenden Forschungsansätze recherchiert werden.

Die Forschungsgruppe hat in der Vergangenheit verschiedene Untersuchungsansätze verfolgt, um die Prozesse der Sorption und Desorption von Arsen zu erforschen. Der hier beschriebene Standort bot ideale Voraussetzungen, auf die bisherigen Erkenntnisse der Arbeitsgruppe und dem publizierten Stand der Wissenschaft komprimiert an einem Standort anzuwenden und darauf aufzubauen.

In dem Forschungskonzept spielte die Untersuchung der **Interaktionen zwischen Grundwasser und Feststoff** eine zentrale Rolle. Hierzu wurden lateral und horizontal im Raster parallel Feststoff- und Grundwasserproben entnommen und untersucht. Bei den Untersuchungen fand u.a. ein **fraktioniertes Aufschluss- und Analyseverfahren** in Anlehnung an *Keon et al. (2001)* Anwendung, mit dem unterschiedlich gebundene Arsenfraktionen differenziert betrachtet und zwischen festgebundenem Arsen, desorbierbarem und

wasserlöslichem Arsen unterschieden wurde. Diese Differenzierung definiert das tatsächliche Nachlieferungspotential ins Grundwasser und damit im vorliegenden Schadensfall die zeitliche Prognose der Schadstoffentwicklung. Sowohl an der Festphase als auch im Grundwasser wurden hierfür die jeweils vorliegenden **Arsenspeziesverteilungen** bestimmt und interpretiert.

Des Weiteren standen die Untersuchung der **mineralogischen Zusammensetzung** des Sediments und die der **geochemischen Verhältnisse** im Grundwasserleiter im wissenschaftlichen Fokus. Diese beeinflussen maßgeblich die Transporteigenschaften von Arsen, da eine Sorption von Arsen u.a. über die Bildung von Oberflächenkomplexen an der Festphase oder über die Desorption bei deren Instabilität unter bestimmten Milieubedingungen gesteuert wird.

Im mächtigen Grundwasserleiter am Untersuchungsstandort spielen die geochemischen Bedingungen eine wesentliche Rolle. Diese variieren in vertikaler Richtung, so dass Aussagen über die geochemischen Prozesse dreidimensional interpretiert werden müssen. Eine vierte Dimension ergibt sich aus der zeitlichen Entwicklung des Standortes. Aufgrund der Einleitung von Prozesswässern muss davon ausgegangen werden, dass sich gegenüber der Eintragszeit die heute vorliegenden geochemischen Verhältnisse verändert haben. Zur Untersuchung des **Verhaltens von Arsen unter wechselnden Milieubedingungen** und der Reversibilität der Prozesse wurden Säulenversuche durchgeführt.

Im Zeitraum von Oktober 2009 bis Juni 2011 wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

#### **Untersuchungen der Arsenbelastungen im Schadenszentrum sowie in dessen Zustrom und Abstrom:**

- Zweimalige fachliche und messtechnische Begleitung planmäßig angesetzter Grundwassermonitoringkampagnen mit Entnahme von Grundwasserproben sowie Analytik auf Arsengehalte und auf das geochemische Grundwassermilieu charakterisierende Parameter.
- Fachliche Begleitung der Niederbringung von vier Linerbohrungen (inkl. Messstellenausbau) in einer Transekte durch Zustrom, Schadensquelle und Abstrom inkl. Beschreibung des geologischen Untergrundaufbaus, Probenentnahme und -aufbereitung sowie Analytik der gewonnenen Feststoffproben im Feststoff und im Eluat.
- Numerisches Strömungs- und Transportmodell unter Berücksichtigung der durch die Untersuchungen abgeleiteten hydraulischen und stofflichen Kenngrößen. Prognose-simulationen für den Weiterbetrieb der Sanierung sowie deren sofortige Beendigung.

### **Rasterförmige Untersuchungen der Arsenbelastungen im Schadenszentrum sowie in dessen direkten Abstrom:**

- Fachliche und messtechnische Begleitung der Niederbringung von rasterförmig im Schadenszentrum angeordneten Direct-Push-Sondierungen. Entnahme von Grundwasser- und Feststoffproben, analytische Messung der Grundwasserproben sowie der aufgeschlossenen und eluierten Feststoffproben.
- Mathematische Interpolation und Bilanzierung der an die Feststoffmatrix gebundenen Gesamtmenge an Arsen.

### **Säulenversuche mit Standortsediment unter wechselnden Milieubedingungen:**

- Durchführung von Säulenversuchen mit Standortproben aus dem Schadenszentrum sowie dessen Zu- und Abstrom. Die Versuche wurden unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt, bei denen die am Standort vorhandenen Redoxbedingungen nachgebildet wurden. Zusätzlich wurde der Wechsel in andere Redoxbedingungen simuliert.

Die Ergebnisse wurden in einem Abschlussbericht (*Universität Heidelberg, 2011*) dokumentiert und dem Auftraggeber vorgelegt. Teile der Untersuchungen sind in *Isenbeck-Schroeter et al. (2013)* publiziert.

Durch numerische Transportberechnungen (Kapitel 2) wurden die Funktionalität der derzeitigen Sanierung überprüft und erforderliche Zeiträume des Weiterbetriebes prognostiziert. Zudem wurden das Szenario der sofortigen Beendigung der Grundwasserreinigung betrachtet und zukünftige Maßnahmen und Optimierungen der Sanierung des Standortes abgeleitet.

In vorliegender Arbeit sind die Ergebnisse der Geländeuntersuchungen in den Kapiteln 3 bis 5 dargestellt. Zur Herleitung der Mobilitätseigenschaften von Arsen am Standort und damit der Transportgeschwindigkeiten wurden die Arsenspezies im Feststoff und im Wasser untersucht. Aufgrund speziestypischer Interaktionen des Schadstoffs mit der Festphase und dem Grundwasser wird die Mobilität des Schadstoffs maßgeblich durch die Geochemie und die vorliegenden Redoxbedingungen bestimmt. Daher waren die Säulenversuche (Kapitel 6) ein zentrales Instrument, um das Verhalten unter variierenden Bedingungen zu studieren. Mit dieser Methode wurden Versuche unter verschiedenen und wechselnden geochemischen Milieubedingungen durchgeführt.

Die umfangreichen Untersuchungen zu den hydrogeochemischen Verhältnissen sind geeignet, den Standort und die dort stattfindenden Prozesse umfassend zu verstehen. In Ka-

pitel 7 wird versucht, die für die Grundwasserbelastung verantwortlichen Prozesse zu charakterisieren sowie die gesamten und mobilen Schadstoffmassen zu bilanzieren. In der anschließenden Diskussion (Kapitel 8) werden die Prozesse diskutiert, die von den Schadstoffen ausgehende Gefährdung abgeleitet sowie Möglichkeiten für den zukünftigen Umgang mit der Altlast empfohlen.

Die Kenntnisse der Arsenspezies im Feststoff und Wasser sowie der geochemischen Bedingungen sind für die Beurteilung des Mobilitätsverhaltens von entscheidender Bedeutung. Weiterhin gibt es verschiedene Stoffe, die die Mobilität von Arsen beeinflussen können. Bei diesen Stoffen handelt es sich um Silizium, Hydrogenkarbonat, Phosphat und organische Säuren (*Simeoni et al., 2003*).

Die potentielle Sanierungsmethode, die für diese Arbeit mittels Laborversuchen näher studiert wurde, setzt auf die Eigenschaft von Phosphat, die Mobilisierung von Arsen hervorzurufen bzw. zu verstärken. In diesem Tätigkeitsbereich gibt es bisher kaum Literatur. Das Verfahren wurde in den 1970er Jahren (z.B. *Woolsen, 1973*) für die Bodenwäsche beschrieben, ohne sich als Verfahren zu etablieren. Andere Ansätze verfolgten vertiefend den Immobilisierungsansatz (vgl. Diskussion, Kapitel 9.3). *Wovkulich (2010)* hat Batch- und Säulenversuche mit Phosphat zur Mobilisierung von Arsen durchgeführt, als Verfahren aber nicht weiter verfolgt. Anwendungen zur aktiven Mobilisierung von Arsen im Aquifer durch Phosphatgaben gibt es folglich bisher nicht.

Anhand erster Untersuchungen die in dieser Arbeit in Kapitel 6.4 beschrieben sind, ist ein Verfahren zur Mobilisierung von Arsen eine interessante Ergänzung zur vorhandenen hydraulischen Sicherungsmaßnahme. Die Mobilisierung von Arsen erfolgt unter bestimmten Milieubedingungen sowie beim Vorhandensein von Stoffen, die die Adsorption von Arsen behindern. Phosphat konkurriert mit Arsen bei der Adsorption an der Festphase und ist daher geeignet, Arsen zu mobilisieren (siehe auch Kapitel 9). Zur Erforschung dieser Prozesse wurden verschiedene Säulenversuche durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Arsenfrachten, als auch der Einfluss auf die geochemischen Verhältnisse und die Mobilität des Schadstoffs in den Säulen beobachtet:

#### **Mobilisierungsversuche:**

- Durchführung von Säulenversuchen mit Standortproben aus dem Schadenszentrum unter kontrollierten oxidischen und anoxischen Bedingungen mit hochdosierter Phosphatbeaufschlagung.
- Durchführung von Säulenversuchen mit Standortproben aus dem Schadenszentrum unter kontrollierten oxidischen und anoxischen Bedingungen mit zunächst gering dosierter Phosphatbeaufschlagung und anschließend stufenweiser Konzentrationserhöhung.

Die Prozesse, die für die Sorption und Desorption von Arsen an die Festphase verantwortlich sind, konnten im Säulenversuch durch Ansetzen wechselnder Milieubedingungen im Detail studiert werden (Kapitel 1.2). Im Rahmen der Mobilisierungsversuche konnten parallel stattfindende mikrobiologische und geochemische Prozesse abgeleitet werden. Eine Übersicht zu den am Standort relevanten Prozessen nach dem heutigen Stand der Wissenschaft wird in Kapitel 9 aufgeführt. Durch die Versuchsergebnisse sowie umfangreiche internationale Forschungen zum Transport- und Reaktionsverhalten von Arsen sind die Prozesse nun hinreichend bekannt, um die Methode im Gelände zu etablieren.

## **1.2 Beschreibung des Standortes**

Auf dem Betriebsgelände einer ehemaligen chemischen Fabrik in Hessen, Deutschland, gelangten im vorigen Jahrhundert bei der Herstellung von Soda und Säuren Schadstoffe in den Untergrund. Rückstände aus der Produktion wurden über einen Betriebszeitraum von fast 100 Jahren flächig auf dem ehemaligen Firmengelände aufgebracht sowie in dessen Umfeld in Geländesenken ein- oder als Halden aufgebaut. Diese Altablagerungen stammen überwiegend aus der Röstung von Schwefelkies und enthalten neben Arsen und Schwermetallen auch Dioxine.

Arsenhaltige flüssige Abfälle aus der Säureproduktion gelangten über Sickergruben an der westlichen Liegenschaftsgrenze ungeklärt in das Grundwasser, das am Standort bei ca. 6 m unter Gelände ansteht. Ausgehend von dieser Schadstoffeintragsstelle breitete sich eine Grundwasserbelastung mit der Grundwasserfließrichtung nach West-Nordwest aus. Die Geometrie der Abstromfahne konnte durch die Errichtung eines Grundwassermessstellennetzes eingegrenzt werden. Hierdurch ließ sich eine Längserstreckung von ca. 600 m und eine laterale Ausdehnungen von ca. 150 m ermittelt. In der Abstromfahne wurde Arsen teilweise in Konzentrationen deutlich oberhalb der hessischen Prüfwerte (*GWS-VwV, 2011*) festgestellt.

Die Grundwassermessstellen auf dem Standort erschließen in der überwiegenden Zahl den gesamten Aquifer vollständig bis zum Grundwasserstauer in ca. 30 m Tiefe. Durch jeweils zwei abgesetzte Vollrohrstrecken innerhalb der Brunnenfilter und entsprechenden Tondichtungen in den Ringräumen wurden diese Messstellen als dreifach verfilterte Multilevelbrunnen ausgebaut. Seit 1999 findet ein regelmäßiges Grundwassermonitoring statt, bei dem die Messstellen mit einem Doppel-Packersystem und Unterwasserpumpen horizontal beprobt werden. Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen können keine sichtbaren Trends in der vertikalen Arsenausbreitung festgestellt werden.

Zur Beseitigung der Schadensquelle und zur Sicherung des Grundwasserabstroms erfolgte in den 2000er Jahren im Bereich des ehemaligen Betriebsgeländes ein großflächiger Bodenaustausch. Aufgrund der vorhandenen Wohnbebauung konnten die Belastungen hierbei nicht vollständig entfernt werden. Die Einbringung einer Sperrschicht und einer Drainage soll die Versickerung von Niederschlagswasser verhindern und damit die Auswaschungen von im tieferen Untergrund verbliebenen Bodenbelastungen minimieren.

Seit Beginn der Grundwasserüberwachung Ende der 1990er Jahre konnten keine wesentlichen Veränderungen des Schadensbildes – z.B. eine Abnahme der Konzentrationen im Schadensherd oder eine Verlängerung der Fahnenerstreckung – festgestellt werden. Auch durch eine 2003 in Betrieb gesetzte und zum Zeitpunkt der hier beschriebenen Untersuchungen noch laufende Grundwassersicherungsmaßnahme ließen sich bisher keine messbaren Erfolge erzielen. Hieraus resultierte die Überlegung, ob die Schadstofffahne möglicherweise stationär sei und keine weitere Ausbreitung zu besorgen wäre. Weiterhin bestand die Hoffnung, dass unter dem Aspekt der abgeschlossenen Bodensanierung eine Nachlieferung von Schadstoffen ausgeschlossen war. Zur Neubewertung des Standortes nach erfolgter Bodensanierung sollte überprüft werden, ob die hydraulische Grundwassersicherung abgeschaltet werden kann und als Ersatz eine fachtechnische Kontrolle für den Standort ausreichend ist. Ein besonderes Augenmerk bei der Bewertung des Standortes lag auf dem Schutzgut Trinkwasserversorgung, da die Spitze der Schadstofffahne bereits nachweislich in eine Trinkwasserschutzzone III vorgedrungen war.

## **2     Hydraulische Bewertung der Schadenssituation**

Um die im Gelände gewonnenen Daten im Sinne einer Schadstoffprognose auszuwerten, wurde ein numerisches Grundwassermodell mit der Software PROCESSING MODFLOW (Simcore PMWIN 8.0, [www.simcore.com](http://www.simcore.com)) berechnet. Hierzu wurde zunächst auf der Basis vorliegender hydraulischer Daten ein stationäres hydraulisches Strömungsmodellgebiet diskretisiert und schrittweise durch Anpassung der Eingabeparameter aus Literatur und Versuchen kalibriert, so dass eine Übereinstimmung mit der groß- und kleinräumigen Grundwassersituation am Standort erzielt wurde (Modelleichung).

Im zweiten Schritt wurde das kalibrierte Strömungsmodell um Transportparameter ergänzt. Für den Zeitraum des Betriebes der Sickergruben, der für die Grundwasserverunreinigung ursächlich ist, konnten die letzten 10 Jahre der Produktion ermittelt werden. Aus dieser Eintragszeit und der heutigen Ausbreitung der Arsenfahne wurde die Retardation des Ar-





hydrogeologisch als Mittlerer und Oberer Grundwasserleiter (MGWL bzw. OGWL) bezeichnet.

Die fazielle Ausbildung des Aquifers ist an der südlichen Bergstraße großräumig durch tertiäre Sand- und Kieslager mit Einschaltungen toniger Lagen geprägt (*Hydrogeologische Kartierung, 1999*). Der Untere Zwischenhorizont (UZH) und der Obere Zwischenhorizont (OZH) bilden jeweils als mächtige und flächenhaft ausgebildete Aquitarde die Basis der Grundwasserleiter (Abb 2-2).

Im Nahbereich des Standortes nimmt der OZH in seiner Höhenlage und Mächtigkeit in nördlicher und westlicher Richtung ab und keilt wenige Meter vor dem Wasserwerk aus bzw. geht in sandige Fazies über (Abb. 2-3 aus *Hydrogeologische Kartierung, 1999*). Grundsätzlich hat sich die Ausbildung des OZH auch durch neuere Bohrungen (*Hoselmann C. & Lehné R., 2012*) bestätigt.

Auf der Webpräsenz des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie sind für den Bereich des Untersuchungsgebietes 64 Messstellen gelistet ([www.geologie.hessen.de](http://www.geologie.hessen.de)). Davon sind 19 neueren Datums und bei der Auswertung der *Hydrogeologischen Kartierung (1999)* noch nicht erfasst.

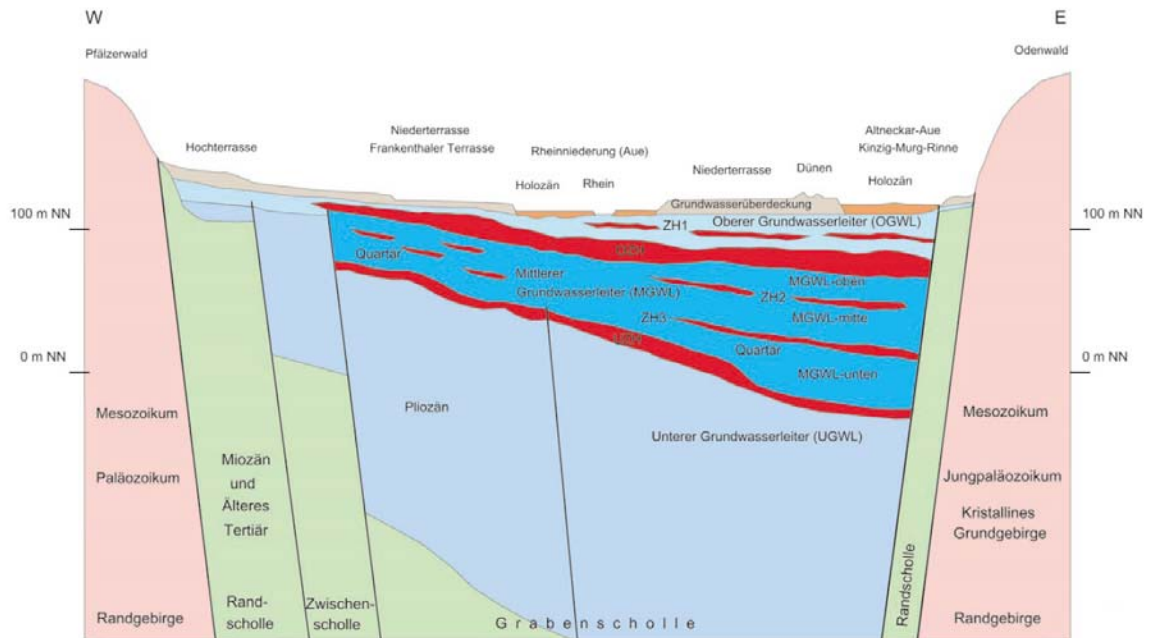


Abbildung 2-2: Hydrogeologischer Schnitt durch die Oberrheinebene südlich des Untersuchungsgebietes im Bereich von Mannheim und Frankental (*Hydrogeologische Kartierung, 1999*)

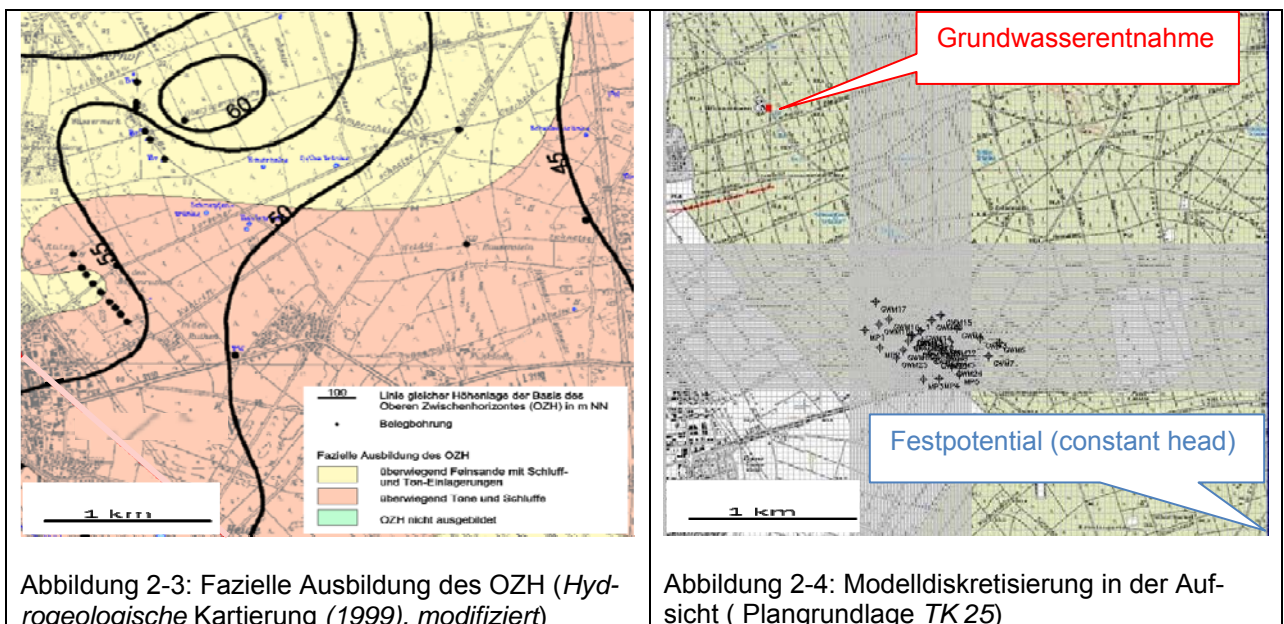
Mit wenigen Ausnahmen weisen die Schichtenverzeichnisse der neuen Bohrungen GW 5 bis GW 24 (Abb. 2.6 bzw. 3.1) darauf hin, dass der OZH im Bereich des Standortes weitestgehend flächenhaft in einer tonigen Fazies vorhanden ist. Gelegentlich ist der Ton

durch einen Schluff substituiert (GW 19 und GW 20). Allerdings wurde durch die Bohrungen GW 6, GW 7, GW 13 und GW 14 auch belegt, dass zusätzlich zu den bekannten Lücken im Aquitard im Zustrombereich des Wasserwerkes weitere regionale hydrogeologische Fenster vorhanden sind. Im direkten Abstrom der Arsenfahne kann lokal eine vertikale Ausbreitung in den MGWL nicht ausgeschlossen werden.

## 2.2 Aufbau des hydraulischen Modells

Der hydrogeologische Aufbau am Standort lässt sich wie in der *Hydrogeologischen Kartierung (1999)* dargestellt vereinfacht in 3 Schichten wiedergegeben, die den OGWL, den OZH und den MGWL repräsentieren (Abb. 2-2).

Für die Simulation des Schadstofftransports wird die Schicht, die den OGWL repräsentiert entsprechend der Auflösung im Gelände durch Dreifachmessstellen dreigeteilt, so dass sich für das Modell insgesamt 5 Schichten ergeben. Das Modellgitter setzt sich aus 200 Reihen und 200 Spalten zusammen (Abb. 2-4).



Vereinfachend werden diese Unterschiede in Mächtigkeit und Tiefenlage des OZH bei der Modellparametereingabe nicht berücksichtigt, da sie hydraulisch keine Auswirkungen haben. Stattdessen werden die Schichten horizontal gleichmäßig verteilt. Die Ober- bzw. Untergrenzen der Schichten 1-3, 4 und 5 sind der *Hydrogeologischen Kartierung (1999)* entnommen. Hierbei wird angenommen, dass die durchflossene Wegstrecke von der Altlast bis zum Wasserwerk homogen ist. Es gibt auf Grundlage der *Hydrogeologischen Kartierung (1999)* keine Hinweise darauf, dass die Lithologie in diesem Bereich stark variiert.

Tabelle 2-1: Hydraulische Parameter nach der Modellkalibrierung

Schicht	Höhe [m NN]	Aquifertyp	Geol. Einheit	$k_f$ -Wert horizontal [m/s]	$k_f$ -Wert vertikal [m/s]	Quelle
1	95	frei	OGWL	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	D/K
2	85	frei/gespannt	OGWL	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	D/K
3	75	frei/gespannt	OGWL	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	D/K
4a	65	gespannt	OZH – Ton	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	D/K
4b	65	frei/gespannt	OZH - Sand	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	D/K
5	55	frei/gespannt	MGWL	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	D/K

K = Kalibrierung, D = Daten

Mit Ausnahme des OZH (Schicht 4a, Tab. 2-1) werden für alle Schichten konstante Durchlässigkeitsbeiwerte angesetzt. Die Auswertung der Schichtenverzeichnisse zu den Linerbohrungen sowie die der Siebanalysen von daraus gewonnenen Feststoffproben (Kapitel 5) lassen den Schluss zu, dass mit Ausnahme von lokalen Heterogenitäten die Schichtenabfolgen in ihren hydraulischen Eigenschaften über die gesamte Tiefe relativ einheitlich sind. Ausgehend von den bei Pumpversuchen ermittelten Größenordnungen (z.B. *Infutec Dr. Neumayr, 1997*) werden die Durchlässigkeitsbeiwerte im Kalibrierungsprozess angepasst. Die ermittelten Werte entsprechen denen der Siebanalysen ( $k_f = 2 \cdot 10^{-4}$ ; Kapitel 5) und sind charakteristisch für Materialien, die im mittelkörnigen bis feinkörnigen Sandbereich liegen (*Prinz, 1997*).

Über die eingesetzte Software kann ein Auskeilen von Schichten nicht direkt simuliert werden. Daher wird der fazielle Wechsel im OZH durch eine Eingabeänderung der hydraulischen Parameter im Modell (Schicht 4a bzw. 4b) berücksichtigt. Für die vertikale Durchlässigkeit wird von 1/10 der horizontalen Durchlässigkeit ausgegangen (Tab. 2-1).

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie veröffentlicht jährlich eine Auswertung der Grundwasserstände in Hessen ([www.hlug.de](http://www.hlug.de)). Zur Feststellung des großräumigen Grundwasserregimes wird die HLUG-Auswertung der Grundwasserstände im Oktober 2009 herangezogen (Abb. 2-5), da sich diese mit einer Stichtagsmessung am Standort korrelieren lässt (Abb. 2-6). Generell zeigen die Grundwasserisolinien im Bereich des Standortes über die mehrjährigen Beobachtungszeiträume wenig Veränderungen. Für das im Modell repräsentierte Areal liegen die jährlichen Schwankungen im verfügbaren Beobachtungszeitraum von 2002 bis 2010 im direkten Anstrom des Standortes zwischen 91 m üNN (2002 und 2003) und 89,5 m üNN (2009). Im Nahbereich des Wasserwerkes liegen die Grundwasserhöhen im Beobachtungszeitraum meist stabil bei 86,5 m üNN. Lediglich die Grundwasserhöhen von 2002 (87,5 m üNN) und 2010 (87,0 m üNN) zeigen leichte Abweichungen. Der Verlauf der Grundwassergleichen bzw. die Richtung des Grundwasser-

stroms im Nahbereich des Standortes wird durch die Schwankungen des Grundwasserspiegels nicht maßgeblich beeinflusst.

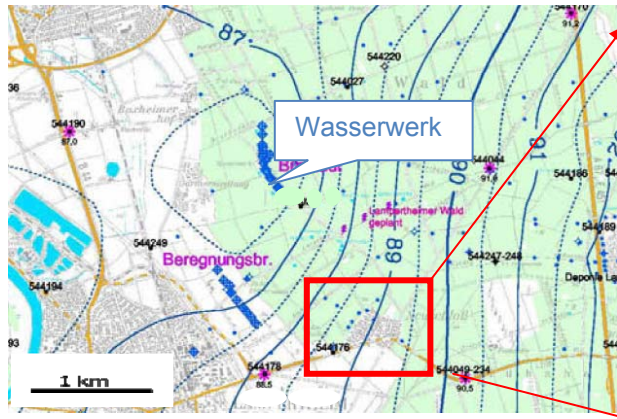


Abbildung 2-5: Grundwassergleichen in den Jahren 2007 bis 2010. Modifiziert nach [www.hlug.de](http://www.hlug.de), abgerufen 2010

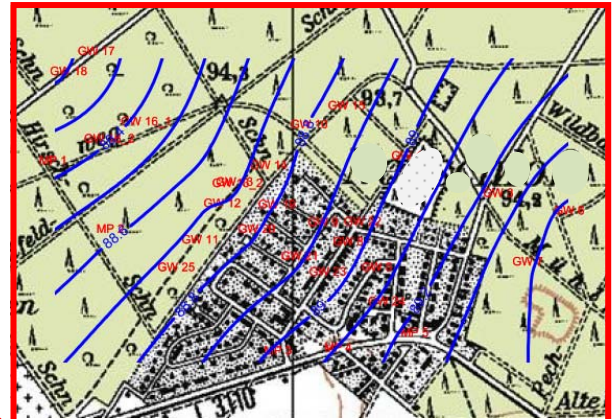


Abbildung 2-6: Auswertung der Grundwasserstände im Nahbereich des Untersuchungsgebietes (Daten: CDM 2009, Plangrundlage TK 25, modifiziert)

Die Auswertung der großräumigen Daten dient zur Festlegung der Modellgrenzen. Die östliche Modellgrenze wird durch einen Festpotentialrand repräsentiert. Die westliche Modellgrenze stellt das Wasserwerk bzw. der durch die Trinkwasserentnahme verursachte Absenktrichter dar, der durch eine permanente Trinkwasserentnahme aus dem fünften Layer (MGWL) simuliert wird. Da die Förderbrunnen und die Entnahmeraten zeitlich variabel sind, wird die gesamte Wasserentnahme vereinfachend auf eine Modellzelle zusammengeführt. Der stationäre Rechenansatz geht von der Annahme aus, dass die angesetzte Entnahmemenge über den gesamten Modellzeitraum konstant ist. Änderungen in der Vergangenheit durch Erweiterung der Trinkwasserentnahmen sind nicht berücksichtigt.

Im Bereich der Schadensquelle ist eine westliche Fließrichtung festzustellen, die erst im weiteren Abstrom bedingt durch die Trinkwasserentnahme auf Nordwest dreht. Somit sind die Einflüsse der Trinkwasserentnahme im schadensnahen Bereich bzw. zu den Betriebszeiten der chemischen Fabrik und frühen Stadien der Schadstoffausbreitung vernachlässigbar. Auf einen instationären Rechenansatz wurde verzichtet, weil keine Daten für die Situationen vorliegen, mit denen diese Rechenansätze kalibriert werden können.

Beide Modellgrenzen werden im Kalibrierungsprozess variiert. Mit den in Tabelle 2-2 dargestellten Eingabedaten lässt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten erzielen.

Tabelle 2-2: Modellgrenzen nach der Modellkalibrierung

Modellgrenze	Art der Modellgrenze	Eingabewert	Quelle
Osten	Festpotentialzellen (constant head)	95,1 m	D/K
Nordwesten	Entnahmebrunnen im MGWL	6.000 m <sup>3</sup> /d	D/K

K = Kalibrierung, D = Daten

Das hydraulische Modell (Abb. 2-7) weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den jährlichen großräumigen Auswertungen der HLUG auf (Abb. 2-5). Lediglich im südwestlichen Randbereich des Modells biegen die berechneten Grundwassergleichen stärker in Richtung Wasserwerk um als in der Auswertung der HLUG. Diese Diskrepanz wird von der TGU (1998) bei der Beschreibung ihres Modells auf den Einfluss der Beregnungsanlagen zurückgeführt. Der diskontinuierliche Betrieb dieser Anlagen wird mangels vorhandener Daten im Modell nicht berücksichtigt. Überdies hat der Effekt aufgrund der randlichen Lage im Modellgebiet keinen direkten Einfluss auf die Hydraulik im Kernbereich der Schadstofffahne. Er führt bei der Transportmodellierung ggf. lokal zu einer in Grundwasserfließrichtung geringfügig späteren Verbiegung der Abstromfahne in Richtung Wasserwerk, ohne dass hierbei die berechnete Transportgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst wird.

Bei der Auswertung der Daten des Grundwassermonitorings deutet sich bereits im Nahbereich des Standortes (Abb. 2-6) ein Übergang von nordwestlichen zu nördlichen Strömungen an. Abbildung 2-8 zeigt den Vergleich der errechneten mit den gemessenen Grundwasserständen. Eine sehr gute Übereinstimmung mit Fehlern < 10 cm wird im oberstromigen Bereich erzielt (Grundwasserstände > 88,6 m üNN). Verglichen mit den Höhendifferenzen des Grundwasserspiegels am Standort (89,5 m – 88,1 m = 1,4 m) liegt die Abweichung damit in der Regel deutlich unter 10 %. Lediglich in den weiter entfernt gelegenen Arealen der Schadstofffahne sind die Unterschiede gelegentlich etwas größer. Die stärksten Abweichungen sind in den Förder- und Infiltrationsbrunnen der Grundwassersanierung zu verzeichnen. Die Ursache hierfür könnte in Schwankungen der Förderraten sowie in Brunneneffekten liegen, die beide bei den Berechnungen nicht berücksichtigt sind.



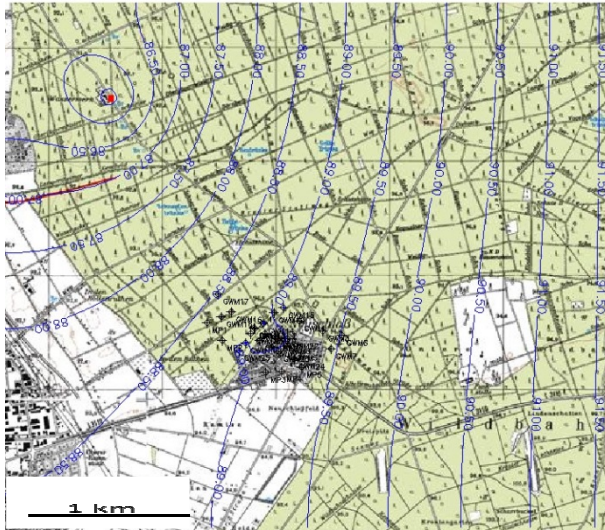


Abbildung 2-7: Berechnete Grundwassergleichen (Planungrundlage TK 25)

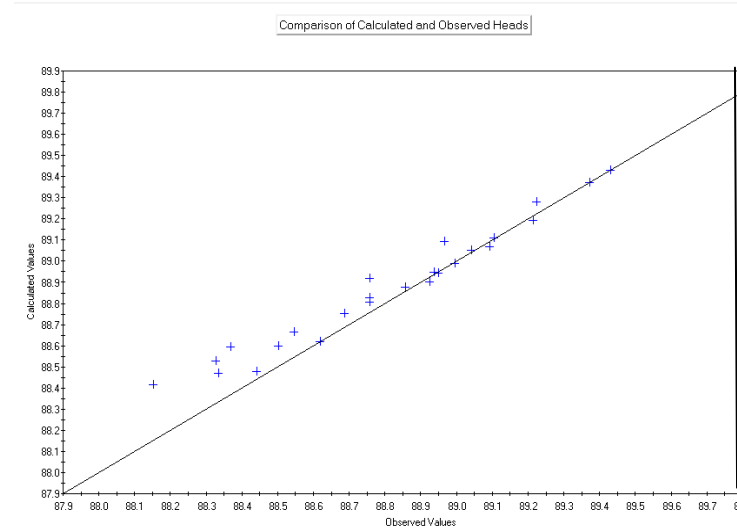


Abbildung 2-8: Vergleich der berechneten mit den gemessenen Grundwasserständen

## 2.3 Modelllimitierungen

Die dem Grundwassermodell zugrunde liegenden Informationen stützen sich auf die vorhandenen Gutachten, Berichte und Annahmen aus vorangegangenen Grundwassermodellierungen sowie eigene im Rahmen der Untersuchungen gewonnene Informationen. Über die Eintragsmenge, die tatsächliche Dauer und die Zusammensetzung der zu Betriebszeiten der chemischen Fabrik eingetragenen Flüssigabfälle und ihren Einfluss auf den Grundwasserchemismus liegen keine Informationen vor (Kapitel 7). Wechselwirkungen zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone können Software-bedingt nicht simuliert werden. Auf die Berechnung der am Standort vorliegenden Reaktionen mit dem Softwaremodul PHT3D bzw. der geochemischen Simulationssoftware PHREEQC wird auf Grund dieser Informationslücken bei der Transportmodellierung verzichtet, da sie zu einer rein spekulativen Aussage geführt hätten (*Parkhurst & Appelo, 1999 und Prommer, 2002*). Des Weiteren gibt es auf Grundlage der Mobilisierungsversuche Hinweise darauf, dass ein Großteil der Prozesse nicht rein geochemisch, sondern vielmehr mikrobiologisch hervorgerufen wird. Eine Differenzierung und Gewichtung der Prozesse kann auf Grundlage der hier beschriebenen Versuche nicht bewerkstelligt werden.

Auf Grund des homogen ausgebildeten geologischen Untergrundes wird für das Modell von konstanten Aquifereigenschaften vom Untersuchungsgebiet bis in den Bereich des Wasserwerkes ausgegangen. Auch wird eine räumliche und zeitliche Konstanz der physikalischen und geochemischen Verhältnisse in Schadenszentrum und Abstrom angenommen. Hierbei ist nicht berücksichtigt, dass die eingetragenen Abwässer zu Betriebszeiten möglicherweise einen Einfluss auf den Grundwasserchemismus hatten, der heute nicht mehr erkennbar ist. Wahrscheinlich sind hierbei entsprechend der historischen Recherche

(Kapitel 7) pH-saure Zusammensetzungen der Abwässer sowie erhöhte Gehalte an Sauerstoff und Organik.

## 2.4 Modellierung des Arsentransportes

Das Arsen wurde mit großer Wahrscheinlichkeit über die Sickergruben an der nordwestlichen Liegenschaftsgrenze des ehemaligen Betriebsgeländes in den Untergrund eingetragen. Der Beginn der Versickerung, die Betriebsdauer, die Menge und Zusammensetzung des versickerten Wassers und die entsprechenden Arsenkonzentrationen sind nicht bekannt.

Die longitudinale Ausbreitung der Schadstofffahne beträgt zum Zeitpunkt der Untersuchungen nach den vorliegenden Ergebnissen 500 bis 700 m. Für die erste Einschätzung der mittleren Transportgeschwindigkeit lässt sich aus den ermittelten Grundwasserständen der hydraulische Gradient ( $\Delta h/\Delta l$ ) von 0,0012 [-] ableiten. Mit einem mittleren Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ) von  $2 \cdot 10^{-4}$  m/s und einer Porosität ( $n_e$ ) von 30 % ergibt sich nach der Formel von DARCY eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a$ ) von 25 m/Jahr. Bezogen auf die Betriebszeit der ehemaligen Versickerungsanlage vor 100 Jahren errechnet sich für das versickerte Wasser eine Fließstrecke von 2,5 km.

Der Retardationsfaktor  $R_d$  ergibt sich aus dem Verhältnis von  $v_a$  zur Geschwindigkeit des Stofftransportes (*Kinzelbach und Rausch, 1995*). Für ideale Tracer (z.B. Bromid) ist dieses Verhältnis 1, da ideale bzw. konservative Stoffe nicht mit dem Feststoff interagieren. Andere Stoffe, wie beispielsweise Arsen, gehen mit der Festphase des Aquifers in Wechselwirkung, z.B. durch Sorption an Oberflächen von Mineralen. Durch diese Wechselwirkung werden sie langsamer transportiert als das Wasser fließt, d.h. sie werden retardiert und es ergeben sich Retardationsfaktoren größer als 1. Die Wechselwirkung zwischen einem gelösten Stoff und der Festphase lässt sich im Gleichgewicht durch einen Verteilungskoeffizienten  $K_d$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) zwischen beiden Phasen quantifizieren (*Kinzelbach & Rausch, 1995*). Unter Berücksichtigung der Feuchtraumdichte  $\rho_b$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), d.h. der Lagerungsdichte unter Beachtung des Wassers in den Poren und der effektiven Porosität  $n_e$  des Aquifermaterials lässt sich eine Beziehung zwischen dem Retardationsfaktor und dem Verteilungskoeffizienten angeben. Diese mathematische Lösung wird von PMWIN bei der Transportberechnung herangezogen (Gleichung 1-1).

$$R_d = 1 + K_d \cdot (\rho_b / n_e) \quad \text{(Gleichung 1-1)}$$

Tabelle 2-3: Eingabeparameter für Transportmodellierung nach Kalibrierung

Eingabeparameter		Quelle
Effektive Porosität [ $m^3/m^3$ ]	0,3	L
Longitudinale Dispersivität $\alpha_L$ [m]	10	L
Transversale Dispersivität $\alpha_T$ [m]	1	L
Verteilungskoeffizient $K_d$ [ $cm^3/g$ ]	0,5	K
Lagerungsdichte $\rho$ [ $g/cm^3$ ]	2,0	L
Schadstoffeintragsfläche [ $m^2$ ]	50	D
Eintragskonzentration [ $\mu g/l$ ]	600	D

L= Literatur, K = Kalibrierung, D = Daten

Unter der Annahme einer Fahnenausdehnung von 500 m, einem Ersteintrag vor 100 Jahren sowie einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit des Wassers von 25 m/a ergibt sich rechnerisch eine Verzögerung des Transports um den Faktor 5. Aus dem Retardationsfaktor ergibt sich rechnerisch ein  $K_d$ -Wert von  $0,5 \text{ cm}^3/g$ , der im Größenbereich der Literaturangaben liegt (Kuhlmeier, 1997 und Smedley & Kinniburgh, 2002). Bei der Modellierung wird der  $K_d$ -Wert anhand der aktuellen Situation (Abb. 2-9) unter Berücksichtigung des angenommenen Startzeitpunktes empirisch ermittelt. Auf dieser Basis werden die Prognosen für das zukünftige Verhalten der Arsenfahne mit und ohne hydraulische Sicherungsmaßnahmen berechnet.

#### 2.4.1 Prognosen

In den Abbildungen 2-9 bis 2-11 sind Prognosen mit und ohne hydraulische Sicherung dargestellt. Wie bereits ausgeführt, sind die Zeiträume der Schadstoffeinwirkung, die Prozesse bei der Versickerung sowie deren Entwicklungen seit Ende der Betriebszeit nicht bekannt und finden daher bei der Modellierung keine Berücksichtigung bzw. müssen durch Annahmen abgedeckt werden. Die Transportmodellierung erfolgt mit Arsen ohne nähere Spezifizierung. Dieses Arsen entspricht damit in der Modellierung einem Stoff, welcher eine Mischung der Eigenschaften von As(V) und As(III) aufweist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in den tieferen Bereichen des Aquifers und weiter abstromig die Anteile an As(III) signifikant ansteigen (Kapitel 5). Letzteres besitzt gegenüber As(V) eine deutlich geringere Retardation, weshalb das berechnete Szenario eine eher konservative Abschätzung darstellt.



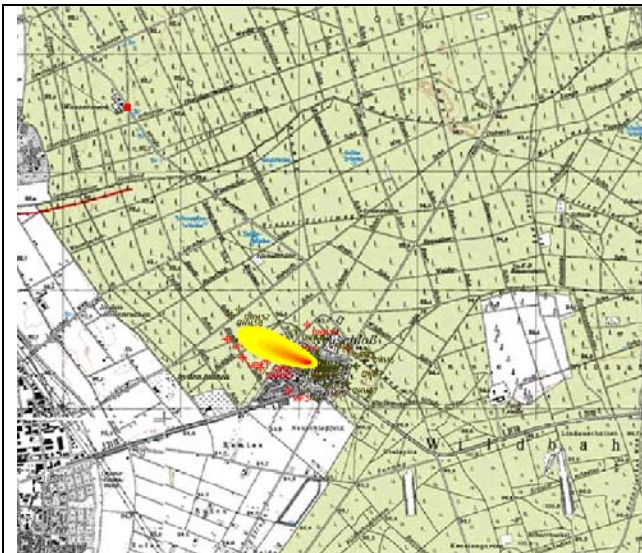


Abbildung 2-9: Schadstoffausbreitung – aktuelle Situation mit hydraulischer Sicherung



Abbildung 2-10: Prognostizierte Schadstoffausbreitung in 60 Jahren mit hydraulischer Sicherung

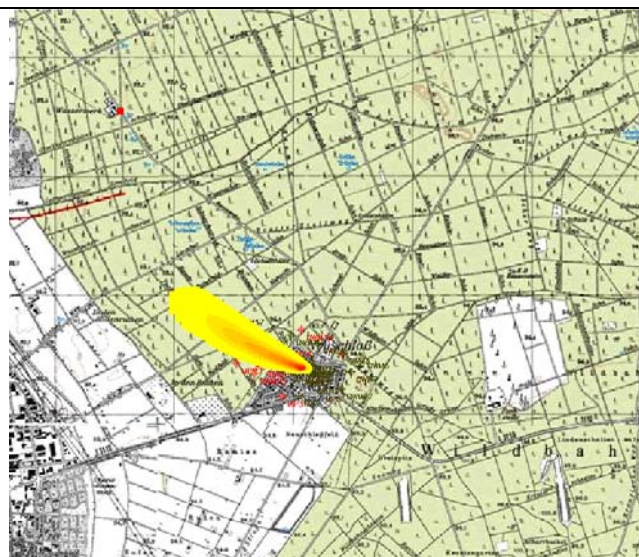
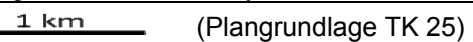


Abbildung 2-11: Prognostizierte Schadstoffausbreitung nach 60 Jahren ohne hydraulische Sicherung

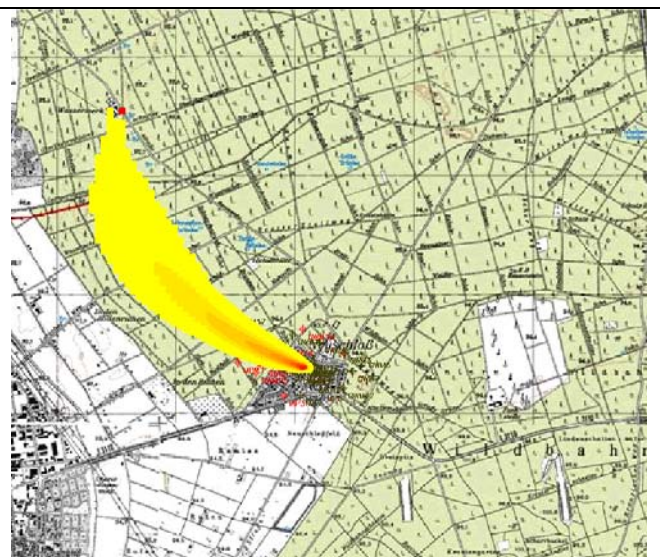
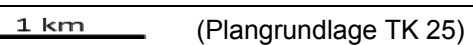


Abbildung 2-12: Prognostizierte Schadstoffausbreitung in 300 Jahren ohne hydraulische Sicherung



## 2.4.2 Arsenausbreitung ohne Sicherungsmaßnahmen

Bei der Simulation des Schadstofftransportes unter der Annahme, dass die laufende Grundwassersanierung beendet wird, lässt sich eine Ausbreitung der Schadstofffahne in Richtung Wasserwerk feststellen (Abb. 2-11). In einem Zeitraum von ca. 60 Jahren treten der Modellierung zu Folge Arsenbelastungen um  $100 \mu\text{g/l}$  in den abstromigen Messstellen GW 17 und GW 18 – und damit in der Wasserschutzzone III des Wasserwerkes – auf.

Dies deutet darauf hin, dass die Schadstofffahne unter den angenommenen Modellbedingungen nicht stationär ist. Während des Beobachtungszeitraums von wenigen Jahren seit Messstellenerrichtung (*Infutec Dr. Neumayr, 1996; Infutec Dr. Neumayr, 1997*) ist kein signifikanter Anstieg der Arsenkonzentration in diesen abstromigen Messstellen zu beobachten. Dies liegt maßgeblich daran, dass die Abstände zwischen den Messstellengalerien mit 100 bis 250 m für kurzzeitige Beobachtungen keine ausreichende Auflösung zulassen. Ein Anstieg des Arsengehaltes über die Hintergrundbelastung von 2 µg/l hinaus ist für das Wasserwerk entsprechend der Modellrechnung in einem Zeitraum von 300 Jahren zu erwarten (Abb. 2-12). Eine Überschreitung der Grenzwerte der *TrinkwV (2001)* hingegen ist erst deutlich später zu erwarten, insbesondere weil bei der Grundwasserförderung erhebliche Verdünnungseffekte auftreten.

#### **2.4.3 Prognose mit Fortsetzung der hydraulischen Sicherung**

Die Simulation der Schadstoffausbreitung unter laufender hydraulischer Sicherung erfolgt unter der Annahme, dass diese mit den derzeitigen Förder- und Infiltrationsraten fortgesetzt wird.

Die Abbildung 2-10 zeigt das Szenario in 60 Jahren. Es ist klar erkennbar, dass die Schadstoffe durch die Entnahme bei GW 9 nahe des Schadenszentrums gehalten werden. Im weiteren zeitlichen Verlauf nehmen die Gehalte durch die Entnahme von gelöstem Arsen ab und es treten Effekte der Infiltration von gereinigtem Wasser in die Messstellen GW 11 und GW 14 auf.

Das Szenario zeigt, dass in diesem Zeitraum die Belastungen in der Schadstofffahne die erforderlichen Sanierungszielwerte von 10 µg/l erreicht haben. Lediglich im Kernschadensbereich dürften noch höhere Belastungen auftreten. Diese müssten ggf. weiterhin mit reduzierten Förderraten gesichert werden. Andernfalls würde sich unmittelbar nach Abschalten der Sicherungsbrunnen Schadstoff in den Abstrom ausbreiten, da das an die Feststoffmatrix adsorbierte Arsen unter den gegebenen Milieubedingungen mobil bleibt (Kapitel 6.1). Eine Alternative könnte bereits zum jetzigen Zeitpunkt die Optimierung des Anlagenbetriebes darstellen (Kapitel 8.3).

### **3 Material und Methoden für die geochemische Untersuchung**

#### **3.1 Feststoffprobenahme und -bearbeitung**

Die Gewinnung von Sedimentproben für die Schadstoffanalytik und zur Untersuchung der geochemischen Verhältnisse erfolgt über die Anwendung zweier Methoden:

- Zur Untersuchung der geochemischen Verhältnisse und des Einflusses der Schadstoffbelastung wurden in einer Profillinie durch den unbelasteten Anstrom, die hoch belastete Schadensquelle und deren Abstrom Linerbohrungen im Trockenbohrverfahren durchgeführt. Die Arbeiten wurden von der Fa. Wöltjen im Frühjahr 2010 ausgeführt.
- In einem weiteren Arbeitsschritt wurden zur flächigen Betrachtung der Situation im Bereich der Schadensquelle sowie zur Bilanzierung der Gesamtschadstoffmenge im Sommer 2010 rasterförmige Sondierungen im Direct-Push-Verfahren durch die Fa. Tueg abgeteuft.

In beiden Untersuchungsschritten wurden die Firmen direkt vom Auftraggeber respektive von dem beauftragten Ingenieurbüro CDM Smith, Niederlassung Rhein-Main (CDM) angefragt und beauftragt. Die fachgutachterliche Begleitung der Maßnahme lag im Verantwortungsbereich des Ingenieurbüros.

Die Anzahl und Lage der Bohrungen sowie die Art der Probengewinnung wurde durch das GEOW festgelegt. Die tägliche Probenabholung und Feinabstimmung mit den Bohrunternehmern lag im Aufgabenbereich des GEOW.

##### **3.1.1 Kerngewinnung durch Linerbohrungen**

Grundlage für die Festlegung der Bohransatzpunkte waren die Ergebnisse bisheriger historischer und technischer Untersuchungen, die vom Auftraggeber zur Auswertung überstellt wurden. Eine Bohrung (GW 27) wurde im Anstrom des ehemaligen Betriebsgeländes niedergebracht. Weitere drei Bohrungen wurden in linearer Anordnung im Schadenszentrum (GW 29), im proximalen Abstrom (GW 28) sowie distal (GW 30) niedergebracht. Alle Bohrungen trafen bei ca. 30 m auf den Stauer. Mit Ausnahme der Bohrung 30 wurden alle Bohrungen als Grundwassermessstellen ausgebaut. Die Bohrung 30 lag in unmittelbarer Nähe zur vorhandenen Messstelle GW 19, so dass auf den Ausbau verzichtet werden konnte. Das Messstellennetz inklusive der neuen Bohransatzpunkte ist in der Abbildung 3-1 dargestellt.







Abbildung 3-2: Entnahme des Probenliners aus der Schlagvorrichtung. Im Hintergrund: PE-DN 100 Liner



Abbildung 3-3: Einführen der Schappe zum Ausräumen des Bohrgutes aus dem verrohrten Bohrloch. Im Vordergrund: Schlagvorrichtung zur Gewinnung der Linerproben

### 3.1.2 Kerngewinnung durch Direct-Push

Die Bohransatzpunkte für die Direct-Push-Sondierungen wurden rasterförmig im Schadensbereich sowie im proximalen Abstrom niedergebracht. Die Teufe der Sondierungen konnte auf der Grundlage der Ergebnisse der vorgenannten Linerbohrungen auf 20 m festgelegt werden. Die Bohrstrecke wurde in vier gleiche Abschnitte geteilt. Dementsprechend wurden Feststoffproben in Tiefen von 7-8 m, 11-12 m, 14-15 m und 19-20 m über das DualTube-Verfahren ([www.geoprobe.com](http://www.geoprobe.com)) im PVC-Liner mit einem Durchmesser von 36 mm (PVC-DN 36) entnommen. Die Bohransatzpunkte sind in Abbildung 3-4 dargestellt. Die Liner wurden direkt nach der Entnahme mit Verschlusskappen und Klebeband luftdicht geschlossen. Die Bezeichnung der Proben erfolgt durch Angabe des Bohrsatzpunktes sowie der Entnahmetiefe.

Durch eine zuvor festgelegte Ausführungsreihenfolge der Bohrungen sowie eine zeitnahe Aufbereitung und Analytik der entnommenen Proben konnte das Konzept bezüglich der Lage der Sondierungen sowie der Entnahme von Grundwasserproben (s. Kapitel 4) im Detail abgestimmt werden. Die Abholung der Liner erfolgte arbeitstäglich durch das GEOW. Bis zur Weiterverarbeitung am Folgetag wurden die Proben im Kühlraum bei 4°C gelagert.

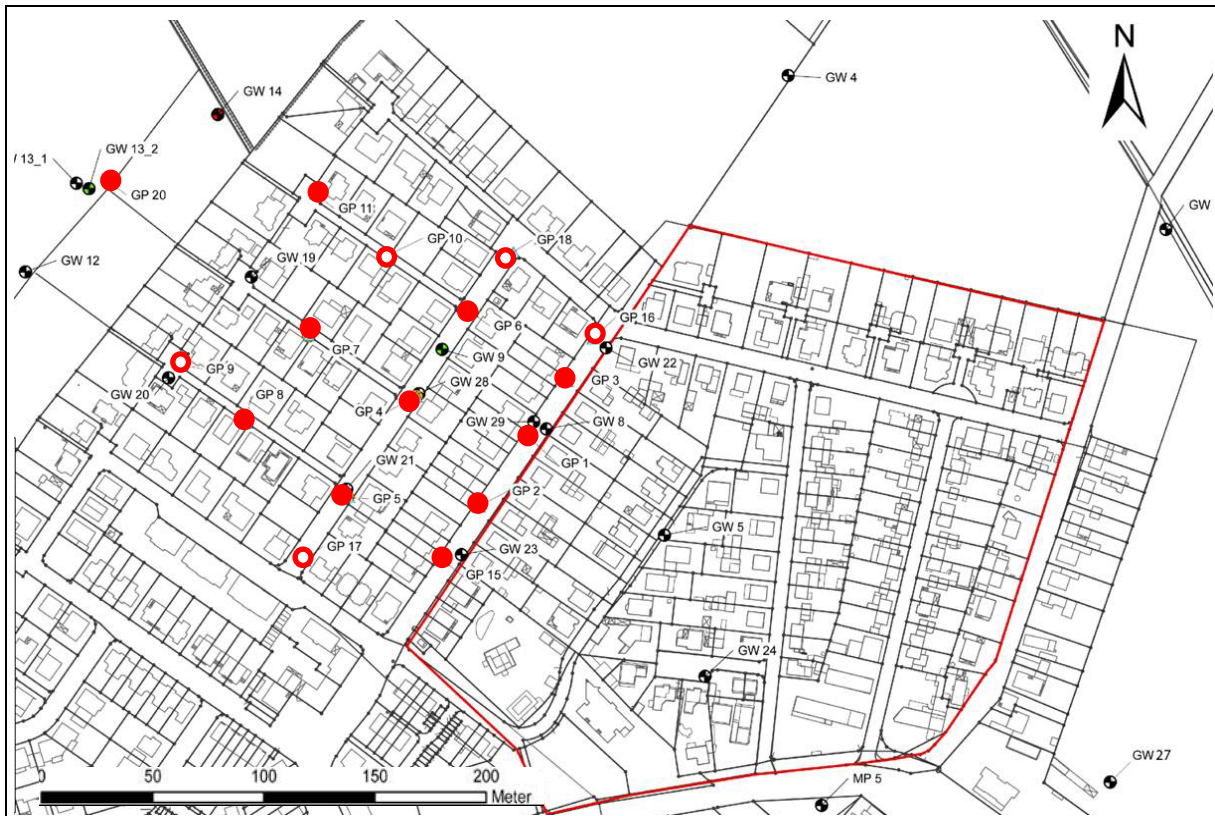


Abbildung 3-4: Lage der Grundwassermessstellen (GW und MP) und der Direct-Push-Sondierungen (GP). Die roten Punkte markieren die Sondierpunkte, bei denen Feststoff und Grundwasser entnommen wurde. Die Kreise markieren entsprechend die Sondierpunkte, bei denen auf eine Entnahme von Grundwasser verzichtet wurde (Plangrundlage CDM 2010)

### 3.1.3 Aufbereitung der Sedimentproben

Die PE-100-Linerrohre wurden mit einer elektrischen Tischkreissäge an zwei Seiten längs aufgesägt und mit Klebeband fixiert in eine mit Argon geflutete Box eingeführt. Dort wurden die Liner aufgetrennt. Eine Hälfte des Liners wurde sofort in der Inertatmosphäre in Frischhaltefolie eingewickelt, aus der Box ausgeführt und im Gefrierschrank bei  $-18^{\circ}\text{C}$  eingelagert.

Aus der anderen Linerhälfte erfolgte mittig die Entnahme von Feststoffproben, um Randeffekte nahe der Linerwandung zu vermeiden. Jeder zweite Bohrmeter wurde beprobt und analysiert. Abbildung 3-5 zeigt eine zur Einlagerung vorbereitete Hälfte sowie die Probenentnahme.

Die PVC-Liner der Direct-Push-Sondierungen wurden ebenfalls in der Argon-gefluteten Box mit einer Handsäge in Stücke geteilt und mit einem Laborlöffel ausgekratzt.





Abbildung 3-5: Entnahme von Feststoffproben aus der Mitte der geöffneten Liner unter Argonatmosphäre (aus *Salm, 2010, unv.*)



Abbildung 3-6: Glovebox mit Dosiervorrichtungen zur Eluat-Herstellung unter Inertbedingungen durch Argon (aus *Salm, 2010, unv.*)

Alle entnommenen Feststoffproben wurden in Porzellanschalen gefüllt, durch Rühren homogenisiert und in fest verschließbare beschriftete Gläser gefüllt. Die weitere Verarbeitung erfolgte nach Einschleusen in eine mit Argon geflutete Glove-Box (Abb. 3-6). Dort wurden entsprechend der Tabelle 3-1 aus den Gläsern definierte Probenmengen ausgewogen, in 50 ml-Szintillationsgefäße abgefüllt und mit Elutionsmitteln versetzt.

### 3.1.4 Herstellung von Extrakten und Eluaten

Für alle angesetzten Extrakte und Eluate wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit jeweils Doppelproben (A + B) vorbereitet und gemessen.

Für die Königswasseraufschlüsse wurde jeweils 1 g feuchte Probe in ein kleines Becherglas eingewogen und mit 3 ml konzentrierter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und 9 ml konzentrierter Salzsäure (HCl) versetzt (z.B. *Jander & Blasius, 1983*). Die so angesetzten Proben wurden mit einem Uhrglas abgedeckt und ca. drei Stunden auf einem Sandbett gekocht. Die Temperatur war dabei so eingestellt, dass die vorbereiteten Lösungen über den gesamten Zeitraum leicht köchelten. Nach dem Abkühlen wurden die Extrakte über einen Faltenfilter abgossen und auf 50 ml aufgefüllt und in beschriftete Probengefäße überführt. Die Proben lagerten bis zur Messung im Kühlschrank.

Tabelle 3-1: Probenvorbereitung und angewandte analytische Methoden

a) Feststoffproben			
Königswasser-aufschluss	As (ges) und Kationen	1g Probe mit 3 ml 65%, HNO <sub>3</sub> und 9 ml 37% HCl versetzt, gekocht, filtriert durch 45 µm; add. 50 ml destilliertes Wasser	HG-AAS (Analytik Jena; AAS vario 6)
Wasser-Elution	As (III) und As (ges)	3.5 g Probe add. 40 ml destilliertes Wasser, filtriert durch 45 µm und stabilisiert bei pH 1 mit HCl; geschüttelt (24 h), zentrifugiert	ICP-AES (VISTA-MPX CCD Simultaneous; VARIAN)
Phosphat-Elution	As (III) und As (tot)	3.5 g Probe add. 40 ml 1 M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> filtriert durch 45 µm und stabilisiert bei pH 1 mit HCl; geschüttelt (24 h), zentrifugiert	
Feststoffprobe	TC		SC-Analyzer (LECO SC 144R)
b) Flüssige Proben			
Grundwasserproben und Versuchswässer	As (III) und As (ges), sowie Kationen	Stabilisiert bei pH 1 mit HCl	HG-AAS (Analytik Jena; AAS vario 6) ICP-AES (VISTA-MPX CCD Simultaneous; VARIAN)
	Anionen		IC (DX-120; DIONEX)
	TIC / TC		TOC (TOC-VCSN; SHIMADZU)
Tracerversuch	Phosphat	Molybdänblau-Methode nach <i>Murphy and Riley (1962)</i>	UV vis Spectrophotometer; Specord 50; ANALYTIK JENA)
	Bromid	Wahlweise punktförmige oder kontinuierliche Eingabe	Ionenselektive Sonde (Br 500, WTW)

Die Herstellung der Wasser- und Phosphat-Eluate beruht auf den Studien von *Keon et al. (2001)*. In einer Argon-gefluteten Glovebox wurden für die Eluate jeweils 3,5 g feuchter Probe eingewogen. Zwei Proben wurden mit 40 ml destilliertem Wasser, zwei weitere Proben mit 40 ml 1-molarem Natriumdihydrogenphosphat (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) versetzt. Alle Proben wurden nach dem Ausschleusen über 24 Stunden auf einem Schütteltisch eluiert. Nach anschließender Zentrifugierung wurde der flüssige Überstand durch einen Membranfilter (45µm) gefiltert, mit Salzsäure auf pH 1 konserviert und bis zum Beginn der Messung im Kühlschrank gelagert.

An ausgewählten zentrifugierten Rückständen der Phosphataufschlüsse erfolgten sequenzielle Elutionen durch Zugabe von 20 ml 1-molarer Salzsäure. Die weiteren Probenschritte erfolgten analog zu den oben beschriebenen Elutionen.

### 3.1.5 Dokumentation und Kernbeschreibung

Zur Qualitätssicherung wurden der Probeneingang und alle weiteren Verarbeitungsschritte durch Listeneintrag dokumentiert. Dies umfasste die fotografische Dokumentation der Ker-



ne, die Beschreibung des Sedimentmaterials gemäß *DIN EN ISO 14688* für die geotechnische Erkundung und Untersuchung über Geruch, Korngröße, Wassergehalt und Farbe sowie die grafische Darstellung der Bohrprofile gemäß *DIN 4023*.

Bei den Direct-Push-Sondierungen (GP) erfolgte lediglich eine Bodenansprache am entnommenen Material, während auf die den Feststoff charakterisierenden Untersuchungen bei diesen Proben verzichtet wurde.

### **3.1.6 Bestimmung des Wassergehaltes**

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach *DIN 18121* durch Ofentrocknung. Hierzu wurden mindestens 100 g der feuchten Probe in einer Porzellanschale eingewogen. Nach 24-stündigem Trocknungsvorgang bei 105 °C wurde die abgekühlte Probe erneut gewogen und aus der Differenz der Wassergehalt abgeleitet.

### **3.1.7 Bestimmung der hydraulischen Parameter**

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte an den trockenen Proben durch Siebung über mehrere übereinander angeordnete standardisierte Prüfsiebe entsprechend *DIN 18123-4*. Die Siebrückstände wurden eingewogen und die prozentualen Verteilungen der Korngrößen als Kornverteilungskurve ausgewertet. Aufgrund des weitgehenden Fehlens von Feinstkorn konnte auf eine anschließende Schlämmung verzichtet werden.

Aus den Kornverteilungslinien wurden charakterisierende Parameter wie Ungleichförmigkeitsgrad (U) und hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert ( $K_F$ -Wert) ermittelt.

## **3.2 Entnahme von Wasserproben**

Die Entnahme von Grundwasserproben erfolgte in drei Kampagnen und mit unterschiedlichen Verfahren: Im Oktober 2009 und im Mai 2010 wurden im Rahmen regulär stattfindender Monitoringkampagnen alle auf dem Untersuchungsgebiet befindlichen Messstellen beprobt. Zusätzlich fand während der Direct-Push-Erkundung im Juni 2010 eine Entnahme von Grundwasserproben statt.

### **3.2.1 Grundwasserprobenahme durch Messstellenbeprobung**

Im Rahmen fachtechnischer Kontrollen wurde das Messstellennetz am Standort seit Beginn der Erkundung regelmäßig durch die CDM überwacht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde hierzu ein bezüglich der Entnahmetiefen und Förderdauer festgelegtes Pro-

benahmeprogramm entwickelt und systematisch bei allen Probennahmen eingehalten. Hierbei werden die Vollrohrstrecken der mehrfach verfilterten Grundwassermessstellen mit einem Doppel-Packersystem abgedichtet. Mit einer in dieses System eingebrachten Unterwasserpumpe (Grundfos MP 1) werden die drei Entnahmestufen nacheinander in aufsteigender Richtung bepumpt. Das Programm berücksichtigt die Vorgaben der *DWGV W 112 (2011)*, insbesondere bezüglich des ausreichenden Wasseraustausches während der Probenahme.

Tabelle 3-2: Probenumfang für Vorort- und Laboranalytik

Menge	Behandlung	Messparameter	Ort
	Im Pumpenauslass via Bypass in Durchflusszelle	<b>Feldparameter:</b> pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff, Redox-Potential, Temperatur	vorort
100 ml	unfiltriert	Säurekapazität bis pH 4,3	vorort
50 ml	filtriert	Eisen(II), Sulfid, Nitrit	vorort
50 ml	filtriert	<b>Anionenbestimmung:</b> Nitrat, Sulfat, Chlorid und Fluorid <b>Kohlenstoffbestimmung:</b> TC, TIC	Labor
50 ml	filtriert; mit HNO <sub>3</sub> stabilisiert	<b>Kationenbestimmung:</b> Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium	Labor
50 ml	filtriert; mit HCl stabilisiert; Doppelproben	<b>Arsenmessung:</b> Arsen(III) und Arsen gesamt	Labor

Am Ablauf der Pumpe wurden über einen Bypass eine Durchflusszelle mit Messsonden angeschlossen und die Feldparameter über den Förderzeitraum dokumentiert. Zur Entnahme der Wasserproben wurde die Durchflussmenge reduziert. Die Probenahmeverrichtung sowie die eingesetzten Messgeräte sind in den Abbildungen 3-7 und 3-8 dargestellt.

Im Herbst 2009 und Frühjahr 2010 erfolgte die Probenahme durch das GEOW entsprechend des Messumfangs der Tabelle 3-2. Mit Ausnahme der Proben für die Hydrogenkarbonatbestimmung wurden alle Proben im Einwegfilter (0,45 µm) filtriert. Die Proben zur Arsen- und Kationenbestimmung wurden durch Beaufschlagung mit Säuren auf pH 1 stabilisiert.

### 3.2.2 Grundwasserprobenahme durch Direct-Push-Verfahren

Mittels Direct-Push-Verfahren wurde eine Bohrsonde auf die gewünschte Teufe gepresst bzw. gerammt. Die eingebrachte Sonde wurde in entsprechender Tiefe geöffnet und Grundwasserproben einer ausfahrbaren Filterstrecke konnten tiefengenau über einen ein-

geführten Schlauch mit Fußventil entnommen werden. Da bei dem eingesetzten DualTube-Verfahren zur Entnahme von Feststoffproben bei den vorliegenden Untergrundverhältnissen Fremdwasser zugefügt werden musste, wurden die Grundwasserproben vor Entnahme der Feststoffproben in eigens dafür gesetzten Bohrungen entnommen. Die Probeentnahmetiefen entsprachen hierbei den Horizonten, aus denen in einem späteren Arbeitsschritt die Sedimente entnommen werden sollten. Die Abtrennung der teilweise starken Trübung erfolgte durch eine Handzentrifuge und anschließende Unterdruckfiltration im Membranfilter. Der Untersuchungsumfang entsprach dem der Messstellenbeprobung (Tab. 3-3).

### **3.2.3 Vorort-Messungen**

Während der Probenahme wurden in einer luftdichten Durchflusszelle die Feldparameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotenzial und Sauerstoff durch entsprechende Sonden und Messgeräte der Fa. WTW kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Für eine gleichbleibende Qualität der Messungen erfolgte eine arbeitstägliche Kalibrierung der Messsonden unmittelbar vor ihrem Einsatz.

Erfahrungsgemäß reagiert die Messsonde im Konzentrationsbereich kleiner 1 mg/l nicht sehr empfindlich. Daher wurde der Sauerstoffgehalt zusätzlich durch Chemets der Fa. Karmina Ltd. gemessen (Abb. 3-8). Hierbei werden die mit einer speziellen Flüssigkeit gefüllten Glasampullen im Grundwasserstrom geöffnet. Einströmendes Wasser verursacht einen Farbkomplex, der mit einer Referenzreihe verglichen werden kann. Diese Messmethode hat eine Empfindlichkeit von 0,1 mg/l und wurde immer dann angewendet, wenn das WTW-Gerät Sauerstoffgehalte < 1 mg/l detektierte.

Die Bestimmung der Säurekapazität erfolgte in Anlehnung an die *DIN 38409-7* im Gelände unmittelbar nach der Probenahme durch Titration mit 0,1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,3. Hierzu wurden 100 ml der ungefilterten Probe in einen Messkolben gegeben und unter ständigem Rühren und tropfenweiser Zugabe von Säure die Abnahme des pH-Wertes mit einem Messgerät und einer Sonde der Fa. WTW beobachtet (Abb. 3-9).



Abbildung 3-7: Sondenmessung in Durchflusszelle



Abbildung 3-8: Messkette und Prüfpullen



Abbildung 3-9: Feldtitration



Abbildung 3-10: Feldphotometer

Die instabilen Parameter zweiwertiges Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ), Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ) und Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) wurden bereits im Gelände in einem mobilen Feldlabor (Abbildung 3-10) fotometrisch bestimmt (Spectroquant NOVA der Fa. Merck). Vor Beginn der Probenahme erfolgte die Kalibrierung des Gerätes durch die Erstellung von Standardreihen mit definierten Verdünnungen für jeden der genannten Parameter. Für Nitrit und Sulfid wurden Schnelltests der Fa. Merck (Spekroquant) entsprechend der Anwendungsweise im Beipackzettel verwendet. Die Messung von Eisen erfolgte in Anlehnung an die *DIN 38406- E 1-1* durch eine Lösung aus Phenanthrolin und Eisessig-Ammoniumacetat.

### 3.3 Analytische Labormethoden

Die aus den Feststoffproben gewonnenen Extrakte und Eluate sowie die Wasserproben wurden im Labor des GEOW untersucht. Die angewendeten Methoden und deren Bestimmungsgrenzen sind in der Tabelle 3-3 aufgeführt.

Die Bestimmung von Kationen, Anionen und Kohlenstoff erfolgte nach Standardmethoden, die in diversen Lehrbüchern (z.B. *Schwedt, 1980*) beschrieben sind. Hier wird im Detail nur auf die angewendete Spezialanalytik eingegangen.

### 3.3.1 Analytische Standardmessmethoden

Wasserproben und Feststoffextrakte/-elutionen wurden mit der ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – Optisches Emissionsspektrometer) vom Typ „Varian Vista MPX simultaneous“ auf Kationenelemente wie Mangan, Eisen, Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium und Kalium untersucht. Die Analytik der Anionen Chlorid, Nitrat, Sulfat und Fluorid erfolgte durch einen Ionenchromatograph (Dionex DX-120).

Tabelle 3-3: Messmethoden und Bestimmungsgrenzen in Wasser- und Eluatproben

Messparameter	Messmethode	Bestimmungsgrenze [mg/l]
Säurekapazität bis pH 4,3	Titration mit Salzsäure	
Eisen(II)	Fotometrie	0,2
Sulfid		0,1
Nitrit		0,1
<b>Anionen</b>	Ionenchromatographie	
Nitrat		0,1
Sulfat		1,0
Chlorid		0,1
Fluorid		0,5
<b>Kohlenstoff</b>	Infrarotspektroskopie	
TC		*
TIC		*
<b>Kationen</b>	ICP-OES	
Eisen		0,005
Mangan		0,001
Calcium		*
Magnesium		*
Kalium		*
Natrium		*
<b>Arsen</b>	Hydrid-AAS	
Arsen(III)	ICP-OES	0,001
Arsen gesamt		0,002

Der gelöste Gesamtkohlenstoff (TC) und der anorganische Kohlenstoff (IC) wurden mit einem TOC-5000 der Firma Shimadzu bestimmt. Aus der Differenz dieser Messungen kann der organische Kohlenstoff (TOC) ermittelt werden. Der TC der Feststoffproben wurde mit einem Schwefel/Kohlenstoff-Analyzer SC 144DR der Firma Leco gemessen. Die Bestimmung des Karbonatgehaltes erfolgte mit einer Karbonat-Bombe nach *Müller & Gastner (1971)*.

Die Messungen des Parameters Arsen in den Grundwasser- und Eluatproben erfolgten grundsätzlich mit der ICP-OES und aufgrund der geringen Empfindlichkeit zusätzlich mit einem Atomabsorptionsspektrometer.

### 3.3.2 Arsen-Spezies-Analytik

Die Bestimmung der Arsengehalte erfolgte über ein Atomabsorptionsspektrometer mit einem gekoppeltem Hydridsystem (HG-AAS vario 6) der Firma Analytik Jena. Hierbei wird Arsen mit einer Natriumborhydridlösung ( $\text{NaBH}_4$ ) zu Arsengas ( $\text{AsH}_3$ ) reduziert. Das entstandene Gas wird mit Argon in einem Gas-/Flüssigkeitsseparator ausgegast und anschließend in einer beheizten Quarzküvette ( $935\text{ }^\circ\text{C}$ ) thermisch zu atomarem Arsen und Wasserstoff zersetzt. Das atomare Arsen lässt sich durch eine monochromatische Lampe der definierten Wellenlänge von  $193,7\text{ nm}$  vermessen (Welz & Sperling, 1997).

Mit dieser Methode wird die Arsenspezies As(III) direkt aus der unbehandelten Probe gemessen. Für die direkte Messung der Arsenspezies As(V) verfügt die Messmethode jedoch über keine ausreichende Messempfindlichkeit. Daher wird die Probe mit Kaliumjodid und Ascorbinsäure versetzt und dadurch das gesamte vorhandene Arsen zu As(III) reduziert. Die in dieser Probe gemessenen Arsengehalte entsprechen somit dem As (gesamt).

Aus der Differenz der beiden Messungen ergibt sich der Gehalt an As(V) in der Probe. Bei der As(III)-Messung muss eine Querempfindlichkeit des enthaltenen As(V) von ca. 5 % durch ein iteratives Rechenverfahren nach Rüde (1996) herausgerechnet werden.

Mit dieser Methode wurden die Grundwasser- und Säulenversuchsproben sowie die Eluate der Feststoffproben mit Ausnahme der Salzsäure-Eluate analysiert. Proben für die Mobilisierungsversuche wurden nach Neuanschaffung eines Hydridsystems mit der ICP-OES gemessen.

## 3.4 Fehlerbetrachtung und Qualitätskontrollen

### 3.4.1 Fehler bei Probenahme und Probenvorbereitung

Durch die Probenahme bedingte Fehler sind durch die tiefenzionierte Entnahme aus Linern im Verhältnis zu gestörten Proben relativ gering. Durch den sofortigen luftdichten Verschluss der Proben im Gelände und einer zeitnahen Probenvorbehandlung unter Inertbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die natürlichen Milieubedingungen weitestgehend erhalten blieben. Zusätzliche Reproduzierbarkeit ließ sich durch die Herstellung und Vermessung von Doppelproben (A+B) erzielen. Die Abweichungen der jeweiligen Doppelproben lagen in der Regel deutlich unter 20 %.

Durch die sofortige Beschriftung der Proben bei deren Gewinnung und allen folgenden Aufbereitungsschritten sowie der Listeneintragen konnte eine Verwechslung von Pro-

ben in den Arbeitsschritten der Probenvorbereitung und Analytik ausgeschlossen werden. So konnte bei wenig plausiblen Befunden aus Direct-Push-Sondierungen ein Fehler bei der Beschriftung im Gelände rekonstruiert werden. Hierbei handelt es sich um die Kerne GP 1-2 und GP 3-2. An den Aussagen bezüglich der Schadstoffverteilung änderte sich nichts, die Kontinuität der Verunreinigungen war mit Wissen über den Beschriftungsfehler jedoch plausibler.

Sensible Parameter wurden direkt nach der Gewinnung von Grundwasserproben im Gelände untersucht. Für alle Bestimmungen im Labor wurden die Grundwasserproben entsprechend der zu untersuchenden Parameter stabilisiert und bis zur zeitnahen Verarbeitung abgedunkelt und gekühlt gelagert.

### **3.4.2 Analysefehler und Qualitätskontrollen**

Die Kalibrierung des Hydridsystem erfolgte über die Standardkalibriermethode für den Messbereich zwischen 1 und 20 µg/l. Zwischen jede sechste und achte Probe wurde als Driftkontrolle jeweils ein Standard mit 3 und 10 µg/l gestellt und vermessen. Bei der As-Gesamtmessung konnte die Genauigkeit der HG-AAS durch Messung einer Standardreferenz (SPS-SW2, Surface water – Trace metals) zu Beginn und am Ende eines jeden Messlaufs überprüft werden.

Für die As (III)-Messung gibt es kein Standardreferenzmaterial. Hier erfolgte die Qualitätskontrolle ausschließlich über die Standards. Jede Probenvermessung mit der Hydrid-AAS basierte auf der Mittelwertbildung aus zwei aufeinanderfolgenden Messungen. Bei zu großen Abweichungen in den Einzelmessungen wurde die Analyse wiederholt.

Zur Qualitätskontrolle der As(gesamt)-Messungen wurden alle im Projekt gemessenen 42 Standardreferenzproben (Referenzwert 50 µg/l ± 0,3 µg/l) statistisch ausgewertet. Es ergaben sich ein Mittelwert von 51,2 µg/l, respektive eine relative Standardabweichung (v) von 8,24 %. Für die As(III)-Messungen wurden 100 Kontrollstandards (10 µg/l) statistisch geprüft und ausgewertet. Der Mittelwert lag hier bei 10,5 µg/l. Dies entspricht einer relativen Standardabweichung von 8,56 %.

Bei den As(III)-Messungen wird methodenbedingt ggf. ein Anteil des vorhandenen As(V) mit erfasst. Zur Kontrolle dieser Querempfindlichkeit (ca. 5 %) wurde zu Beginn der Messungen ein As(V)-Kontrollstandard (100 µg/l) mit vermessen. Die gemessenen As(III)-Gehalte mussten in einem interaktiven Rechenprozess korrigiert werden. Unter Berücksichtigung der statistischen Fehler lag die Bestimmungsgrenze der As(III)-Messungen bei 1 µg/l und der As(gesamt)-Messungen bei 2 µg/l. Geringere Werte wurden mit < BG aus-

gewiesen. Die höhere Bestimmungsgrenze bei der As(gesamt)-Messung resultiert aus der Verdünnung während der Probenvorbehandlung (Reduktion). Ein Einfluss der Elutionsmittel auf die Arsenspezies konnte nicht festgestellt werden (Tretner, 2002).

Bei der Messung von Arsen in den Königswasserproben mit der ICP-OES-Methode lag der Blindwert bei der Zehnpunkt-Kalibration um 20 µg/l. Auf dieser Grundlage wurde die Bestimmungsgrenze auf 50,0 µg/l festgelegt. Eine analytische Fehlerabschätzung erfolgte durch zehnmahlige Messung einer Mischprobe aus Königswasseraufschlüssen der Bohrung GWM 27. Der Mittelwert der Messungen lag bei 51,0 µg/l bei  $v = 5,36\%$ . Weitere Kontrollmessungen mit einer mit 30,0 µg/l versetzten Mischprobe ergab bei 9 Messungen einen Mittelwert von 81,6 µg/l bei  $v = 2,83\%$ . Die Reproduzierbarkeit dieser Spikes lag bei 102 %.

Bei der Kationenanalyse der Grundwasserproben und der Säulenversuche wurde als Referenzmaterial das Standardreferenzmaterial SPS-SW2 verwendet. Die Auswertung der Referenzproben ergibt für Eisen eine Reproduzierbarkeit von 107 % bei  $v = 3,59\%$ . Für Mangan lagen diese bei 105 % bzw. 2,55 %. Die Bestimmungsgrenzen aller gemessenen Stoffe sind in Tabelle 3-3 angegeben.

Die Messergebnisse der Elutionslösungen wurden auf die eingewogene Feststoffprobe bezogen. Hierbei wurde ein Verdünnungsfaktor berücksichtigt, der sich aus dem Verhältnis der Trockensubstanz zur zugegebenen Menge an Elutionsmittel und zum Wassergehalt der Probe errechnet. In Tabelle 3-4 sind die Bestimmungsgrenzen aufgeführt.

Tabelle 3-4: Bestimmungsgrenzen der Eluat- und Königswasserbestimmungen

<b>Eluat</b>	<b>Methode</b>	<b>As (III)</b>	<b>As-Gesamt</b>
			<b>[µg/kg]</b>
Wasser-Eluat	HG-AAS	15	30
Phosphat-Eluat	HG-AAS	15	30
Salzsäure-Eluat	ICP-OES		350
Königswasser Aufschluss	ICP-OES		2500

Zur Überprüfung der Messqualität wurden bei der Analytik der Grundwasserproben die Ionenbilanzen berechnet. Mit wenigen Ausnahmen lagen diese unterhalb des Toleranzwertes von  $\pm 5\%$ .



### 3.5 Säulenversuche

#### 3.5.1 Aufbau und Durchführung

Alle Säulenversuche wurden nach dem gleichen Prinzip (Abb. 3-11) aufgebaut. Unterschiede bestehen lediglich im Durchmesser der verwendeten Säulen (Tab. 3-5 und 3-6). Die Säulen wurden mit dem sandigen Aquifermaterial unter Wassersättigung befüllt. An beide Öffnungen wurden Filter aus Gazenetz und Glaswolle eingebaut, die eine gleichmäßige Verteilung des Wassers innerhalb der Säule ermöglichen sollten. Die Säulenenden wurden luftdicht mit Schraubverschlüssen bzw. Gummistopfen verschlossen, in die jeweils ein Ein- bzw. Auslass eingebracht ist. Die Experimente im oxischen Milieu wurden unter atmosphärischen Bedingungen auf einem Labortisch aufgebaut und betrieben. Zur Konservierung der Insitu-Bedingungen wurden die Versuche im anoxischen Milieu unter Argonatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt.

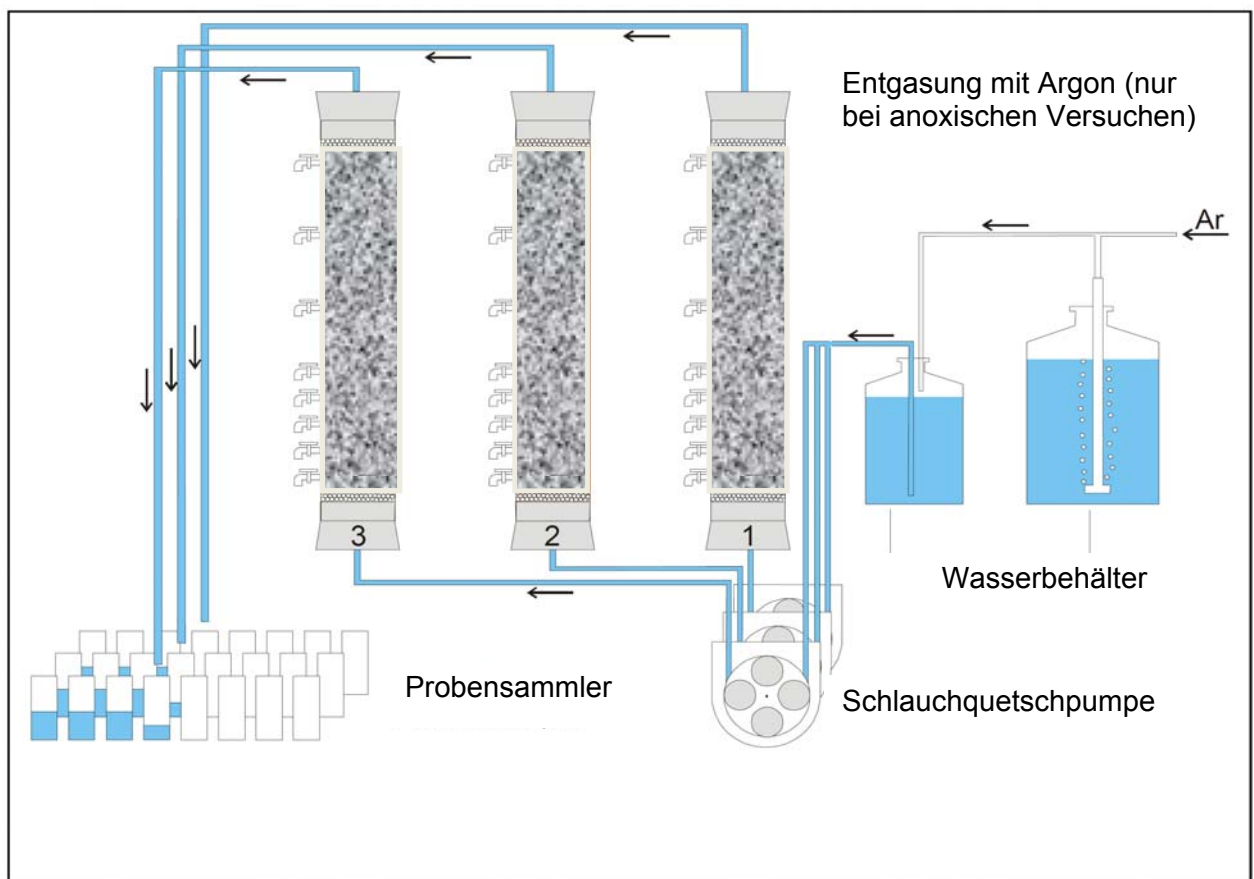


Abbildung 3-11: Aufbau der Säulenversuche, modifiziert nach *Tretner (2002)*

Die Säulen wurden vertikal auf Stativen befestigt und die Säulenenden mit einer Schlauchpumpe verbunden, welche die Säulen bei gleichmäßiger Durchflussrate von unten nach oben mit Versuchswasser versorgten. Die Versuchswässer wurden entsprechend

der an der Probenherkunft vorliegenden Grundwasserzusammensetzung künstlich hergestellt (Tab. 3-7). Kohlendioxid wurde über eine Sodamaschine hinzugefügt. Die Durchflussraten entsprachen je nach verwendeten Säulendurchmessern zwischen 180 und 220 ml/d.

Tabelle 3-5: Säulengeometrie und Sedimentmaterial für die Untersuchung der Redoxreaktionen

Test	Durchmesser [m]	Länge [m]	Redox milieu	Material	Durchfluss [l/Tag]	Zweck der Untersuchung
1	0.005	0.3	anoxisch	unbelastet	0.18	
2	0.005	0.3	anoxisch	stark belastet	0.18	Milieuwechsel von anoxisch zu oxisch
3	0.005	0.3	oxisch	unbelastet	0.18	
4	0.005	0.3	oxisch	stark belastet	0.18	
5	0.004	0.3	oxisch	schwach belastet	0.22	
6	0.004	0.3	oxisch	stark belastet	0.22	Milieuwechsel von oxisch zu anoxisch
7	0.004	0.3	anoxisch	schwach belastet	0.22	
8	0.004	0.3	anoxisch	stark belastet	0.22	

Tabelle 3-6: Säulengeometrie und Sedimentmaterial für die Entwicklung der Mobilisierungsmethode

Test	Durchmesser [m]	Länge [m]	Redox-Bedingungen	Material	Durchfluss [l/Tag]	Phosphat-Applikation
9	0.004	0.3	oxisch	unbelastet	0.22	destilliertes Wasser
10	0.004	0.3	oxisch	unbelastet	0.22	
11	0.005	0.3	anoxisch	stark belastet	0.18	Versuchswasser vor Entgasung
12	0.005	0.3	anoxisch	stark belastet	0.18	
13	0.004	0.3	oxisch	stark belastet	0.22	Über Bypass
14	0.004	0.3	oxisch	stark belastet	0.22	
15	0.005	0.3	anoxisch	stark belastet	0.18	Versuchswasser nach Entgasung
16	0.005	0.3	anoxisch	stark belastet	0.18	

Das durch die Säulen strömende Wasser wurde mindestens einmal täglich als Sammelprobe entnommen oder über einen Fraktionssammler in definierten Zeitabschnitten gesammelt (Versuch 1, 2, 8, 10, 12, 14 und 16). Das Versuchswasser im Vorratsbehälter wurde direkt vor dem Anschluss an die Säulen und mehrfach während der Versuchsdurchführung beprobt und analysiert. Generell erfolgte die Entnahme von zwei Proben, eine für die Anionenbestimmung und eine weitere, durch Vorlage der Probengefäße mit konzentrierter Salzsäure auf pH 1 stabilisiert, für die Bestimmung von Arsen und Kationen.

Tabelle 3-7: Zusammensetzung der Versuchswässer für die Säulenversuche

Ion	Konzentration (mg/l)		Zugabe als:	Herkunft /Qualität
	oxisch	anoxisch**		
Ca <sup>2+</sup>	128	85	CaSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> · H <sub>2</sub> O and CaCO <sub>3</sub>	MERCK/Grüssing (p.a)
Mg <sup>2+</sup>	8	10	MgCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup> · 6 H <sub>2</sub> O	AppliChem (p.a)
Na <sup>+</sup>	10	11	NaHCO <sub>3</sub>	Grüssing (p.a)
K <sup>+</sup>	5	7	KHCO <sub>3</sub>	Theoretikum (p.a)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20/5*	0	NaNO <sub>3</sub>	Grüssing (p.a)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	125	Ca SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	MERCK (p.a)
Cl <sup>-</sup>	23	42	MgCl <sub>2</sub> <sup>2-</sup> · 6 H <sub>2</sub> O	AppliChem (p.a)

\* der Zahlenwert von 5 mg/l wurde bei den oxischen Mobilisierungsversuchen angewendet

\*\* Luftsauerstoff mit Argon ausgetrieben

Nach Beendigung der Säulenversuche wurden zur Bestimmung der hydraulischen Parameter Tracerversuche mit Lithiumbromid durchgeführt. Hierzu wurde der Tracer in zwei Säulen (Versuch 1 und 2) punktuell (1 mg Br<sup>-</sup>), in den anderen Säulen kontinuierlich (15 mg/l Br<sup>-</sup>) eingegeben. Bromid gilt als konservativer Tracer, d.h. es wird davon ausgegangen, dass diese Substanz ohne Reaktionen mit dem Sediment mit dem Wasser transportiert wird. Die Konzentrationen des Tracers wurden im Auslass der Säule über eine ionenselektive Sonde mit einer Bestimmungsgrenze von 0,1 mg/l detektiert.

Nach Beendigung aller Messungen wurden Sedimentproben aus den Säulen entnommen. Das unbelastete Material wurde vorab homogenisiert, während bei den belasteten Säulen zur Feststellung von Schadstoffverlagerungen innerhalb der Säulen während der Versuche die Entnahme des Material aus fünf Horizonten erfolgte. An den Proben wurden Feststoffuntersuchungen entsprechend Kapitel 5.1 durchgeführt.

### 3.5.2 Generelle Zielsetzung

Zunächst waren zur Feststellung des reaktiven Transportes von Arsen acht Säulenversuche geplant. Hierbei wurden zwei Säulenversuche (1 + 2) mit unbelastetem Material aus GW 27 und belastetem Sediment aus GW 29 unter Standortbedingungen, d.h. im anoxischen Milieu durchgeführt. Im Anschluss fand in diesen Säulen ein Wechsel ins oxische Milieu statt (Versuche 3 + 4).

Für die Versuche 5 + 6 wurde schwach belastetes Material aus der Bohrung GW 28 und stark belastetes Material aus der Bohrung GW 29 an der Luft oxidiert. Nach Einbau des Materials erfolgte der Versuch zunächst unter oxischen Bedingungen. Anschließend fand ein Wechsel ins anoxische Milieu statt (Versuche 7 + 8).

Aus den Säulenversuchen sowie einer gesamtheitlichen Betrachtung der Ergebnisse konnte abgeleitet werden, dass die am Standort vorliegende Grundwasserbelastung nicht stati-

onär ist. Bei der Bewertung in Frage kommender Sicherungs- oder Sanierungsverfahren erschien die aktive Mobilisierung des Schadstoffs zur Effizienzsteigerung der laufenden Sanierung eine zielführende Methode für den Standort.

Die grundsätzliche Eignung der Mobilisierung durch Phosphat wurde in zwei Vorversuchen untersucht (Versuche 9 + 10). Hierbei wurde das Säulenpaar mit unbelastetem Sediment aus dem Zustrom (GW 27) befüllt und im oxischen Milieu künstlich mit Arsen beaufschlagt. Anschließend wurde versucht, dieses Arsen mit destilliertem Wasser (Versuch 9) und einer hochdosierten Phosphatlösung (Versuch 10) wieder zu mobilisieren. Die weiteren Versuche 11- 16 dienten dem Prozessstudium und der Methodenoptimierung.

### **3.6 Auswertungsmethoden**

#### **3.6.1 Datenauswertung und graphische Darstellungen**

Für die textliche, tabellarische und graphische Darstellung der Ergebnisse wurde das Office-Paket von Microsoft verwendet. Weitere Hilfsprogramme waren PDF-XChange Viewer (tracker software) und Adobe Acrobat.

#### **3.6.2 Berechnungen und Interpolationen**

Die Auswertung der Untersuchungsergebnisse wurde in der Regel über das Programm Excel durchgeführt. Aus den Zellenverknüpfungen wurden Berechnungen durchgeführt, die im Einzelnen aufgelistet sind:

- Ionenbilanzen nach *Appelo & Postma (2005)*
- Durchlässigkeitsbeiwerte nach BEYER und nach HAZEN (in *Prinz 1997*)
- Auswertung von Tracerversuchen: Worksheet auf der Basis der analytischen Lösung der 1-D-Transportgleichung (nach *Kinzelbach 1987*)

Für die Interpolationen der Grundwassergleichen und die Flächenberechnungen zur Bilanzierung der Arsenmenge wurden die Software SURFER 9 (Golden Software) und das geostatistische Verfahren „Kriging“ verwendet, bei dem Werte an Orten ohne Stichprobe durch umliegende Messwerte interpoliert werden.

### 3.6.3 Thermodynamische Modellierung und Modellierung der Säulenversuche

Mithilfe hydrogeochemischer Rechenprogramme wie beispielsweise PHREEQC werden chemische Zustände und Prozesse im Wasser-gesättigten Milieu auf der Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik berechnet (z.B. *Wisotzky 2011*). PHREEQC ist eine freie Software, die durch den United States Geological Survey entwickelt wurde und per Internet bereitgestellt wird. Das Programm kann verschiedene Wechselwirkungen von Stoffen in der Lösung und in anderen Phasen simulieren. Dieses sind u.a. Gas-Wasserreaktionen, Lösungs- und Fällungsreaktionen, Ionenaustauschprozesse und Redoxreaktionen. Darüber hinaus ermöglicht der 1D-Transport-Algorithmus eine eindimensionale Reaktionsmodellierung unter Berücksichtigung von longitudinaler Dispersion und Diffusion. *Parkhurst & Appelo (1999)* geben eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise und Anwendungsbeispiele.

### 3.6.4 Hydraulische Modellierung und Transportmodellierung

Das numerische Grundwassermodell wurde mit der Software PROCESSING MODFLOW (PMWIN) in der Version 8 gerechnet. PMWIN ist ein Windows-gestütztes Rechenprogramm, das in seiner ursprünglichen Form vom US Geological Survey (*USGS, 1996*) entwickelt wurde. In den neuen kommerziellen Versionen wird die Software von SIMCORE ([www.simcore.com](http://www.simcore.com)) vertrieben und in einem aktualisierten Benutzerhandbuch ausführlich beschrieben (*Simcore, 2010*).

Die Berechnungen folgen dem numerischen Ansatz der Finiten Differenzen (FD). Das Prinzip besteht darin, die den Berechnungen zugrunde liegenden Differenzialgleichungen als Differenzenausdruck darzustellen. Hierfür wird das Untersuchungsgebiet in ein diskretes Gitter (Raster) mit Zellen eingeteilt und jede Zelle ist durch den Mittelpunkt (Knoten) repräsentiert. Jede Zelle wird von vier Zellen umgeben. Für die Knoten wird eine Grundwasserhöhe  $h$  aus den Zuflüssen in und Abflüssen aus der mittleren Zelle aus bzw. in die umgebenden Zellen berechnet, d.h. es wird eine Wasserbilanz über jeden Zeitschritt aufgestellt. Da die Randzellen nicht durch vier Zellen umgeben sind, müssen hier für die Berechnung spezifische Randbedingungen vorgegeben sein. In der Modellpraxis werden die Zellgrößen dem Untersuchungsgebiet angepasst und im Zentrum des Modellgebietes verdichtet. Durch die Implementierung von horizontalen Schichten kann ein dreidimensionaler Rechenansatz erfolgen, der durch eine dreidimensionale Differenzengleichung mathematisch aufgelöst wird (*Rausch et al., 2002*)

## 4 Ergebnisse der Wasseruntersuchungen

Am Standort wurde bis zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchungen ein halbjährliches Grundwassermonitoring mit Beprobung aller vorhandenen Messstellen durchgeführt. Diese Kampagnen beinhalteten die Schadstoffanalytik, nicht aber die Untersuchung von Grundwasserchemismus und Redoxmilieu. Diese Informationen aber sind wichtig, um Rückschlüsse auf die Mobilität des Schadstoffs Arsen abzuleiten. Weiterhin ist es erforderlich, die vorliegenden Spezies des Arsens zu kennen.

Im Rahmen dieser Studie wurde das gesamte Messstellennetz im Herbst 2009 und Frühjahr 2010 beprobt. Diese Untersuchung erstreckte sich über das Schadenszentrum sowie die umliegenden Bereiche. Eine weitere horizontspezifische Beprobung des Grundwassers fand im Zusammenhang mit Direct-Push-Sondierungen ebenfalls im Schadenszentrum und dessen direkten Umfeld statt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Anlage 1 zusammengestellt. Eine Qualitätskontrolle über Ionenbilanzen zeigt in der Regel tolerierbare Abweichungen kleiner 5 %. Die Ergebnisse der zweiten Monitoringkampagne sind in den Bachelorarbeiten von *Miesch (2010 unv.)*, *Wolter (2010 unv.)* und *Zentler (2010 unv.)* ausführlich dargestellt.

### 4.1 Charakterisierung des Grundwassers

Eine grafische Charakterisierung von Grundwasserzusammensetzungen kann über PIPER-Diagramme erfolgen (z.B. *Hölting, 2008*). Aus Abbildung 4–1 ist ersichtlich, dass die Wässer des Schadenszentrums sowie der gesamten umliegenden Bereiche fast alle im Feld „d“ liegen. Diese Einstufung entspricht erdalkalischen Wässern mit höherem Alkaligehalt, die überwiegend hydrogen-karbonatisch sind. Mit zunehmender Tiefe sind keine markanten Änderungen feststellbar. Lediglich die Messstellen GW 5, GW 21, GW 24 und GW 18 (nur unterer Bereich) weisen höhere Gehalte an Natrium und Kalium und dem entsprechenden Anion Chlorid auf. Auch die während der Direct-Push-Sondierungen gewonnenen Wasserproben entsprechen diesen Charakteristika (Abb. 4–2).

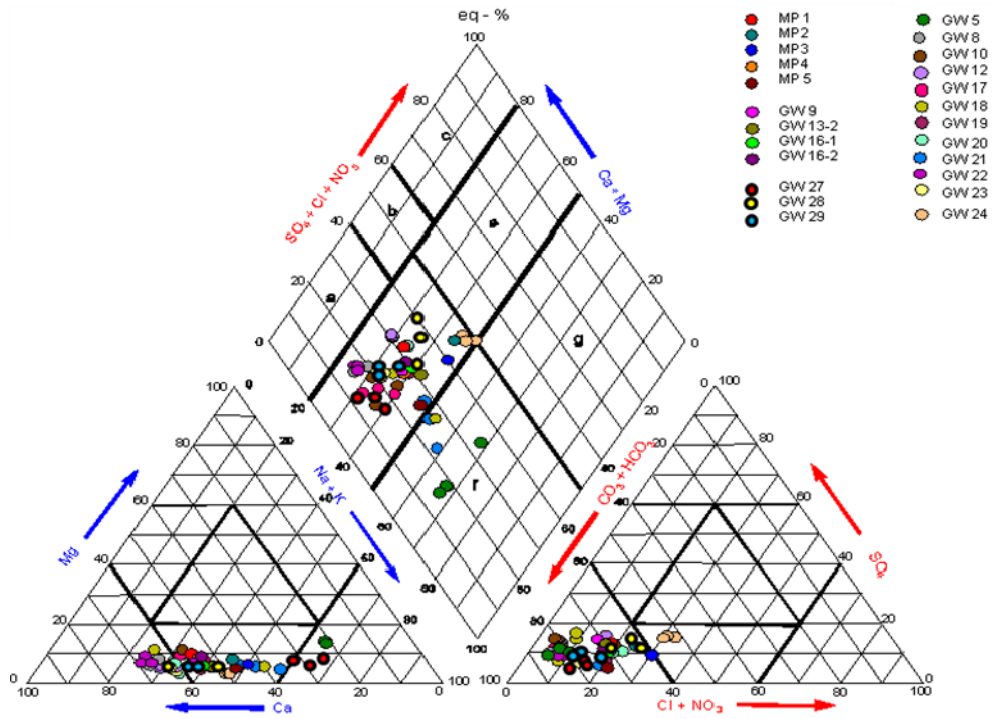


Abbildung 4-1: Grundwassertypisierung (PIPER-Diagramm) der Wasseranalysen aus der Messtellenbeprobung in der gesamten Schadstofffahne

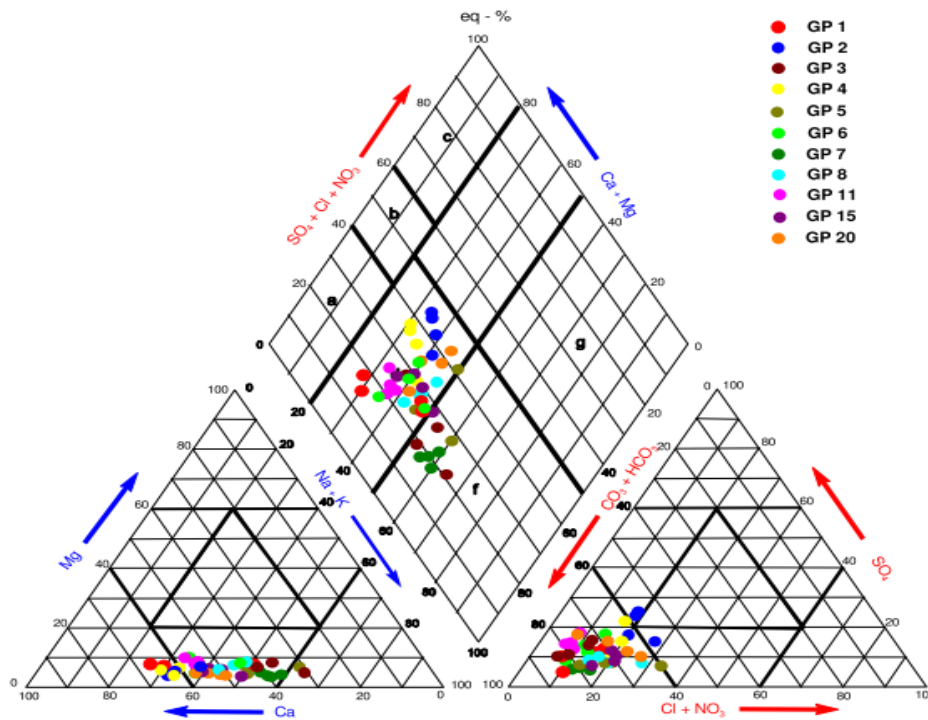


Abbildung 4-2: Grundwassertypisierung (PIPER-Diagramm) der Wasseranalysen aus den Direct-Push-Sondierungen im Schadenszentrum und dem direkten Umfeld

Tabelle 4-1: Redox-sensitive Parameter in den Wasserproben der Direct-Push-Sondierungen

Bohrpunkt	Entnahmetiefe [m]	EH [mV]	O <sub>2</sub> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [µg/l]
GP 1	15-16	53	1,0	0,22	1,73	279
GP 1	19-20	-35	<0,1	0,16	3,26	315
GP 1	23-24	-41	<0,1	0,97	2,42	187
GP 1	27-28	40	<0,1	1,30	2,72	120
GP 2	7-8	-145	<0,1	9,68	2,98	189
GP 2	11-12	-105	<0,1	<0,1	3,31	571
GP 2	15-16	-67	0,15	0,32	4,85	478
GP 2	19-20	-129	<0,1	0,18	5,72	525
GP 2	23-24	-13	0,1	0,15	4,41	341
GP 2	27-28	32	0,18	0,39	2,97	633
GP 3	7-8	63	0,3	14,4	n.b.	236
GP 3	11-12	54	0,38	12,0	2,24	464
GP 3	15-16	25	0,15	0,29	2,45	524
GP 3	19-20	71	0,17	0,18	1,65	613
GP 4	7-8	71	0,16	11,4	2,05	516
GP 4	11-12	32	<0,1	7,94	3,32	578
GP 4	15-16	38	<0,1	2,53	2,16	624
GP 4	19-20	60	<0,1	0,30	3,20	804
GP 5	7-8	115	<0,1	46,1	1,53	201
GP 5	11-12	76	0,16	0,12	2,75	192
GP 5	15-16	71	0,27	0,48	3,39	619
GP 5	19-20	85	0,26	0,18	1,15	394
GP 6	7-8	6	0,6	26,2	n.b.	639
GP 6	11-12	0	0,12	18,4	3,04	459
GP 6	15-16	-10	<0,1	7,21	2,59	403
GP 6	19-20	84	<0,1	1,92	1,33	420
GP 7	7-8	-66	<0,1	4,16	5,19	667
GP 7	11-12	3	<0,1	0,40	3,86	416
GP 7	15-16	60	<0,1	4,00	4,74	732
GP 7	18-19	27	0,1	5,70	5,20	622
GP 8	7-8	68	0,35	42,2	2,23	857
GP 8	11-12	70	0,1	31,5	4,28	338
GP 8	15-16	52	0,13	0,49	2,50	506
GP 8	19-20	69	1,8	0,29	1,66	341
GP 11	7-8	41	<0,1	8,62	2,59	717
GP 11	11-12	-40	<0,1	0,22	3,39	545
GP 11	15-16	21	0,12	0,31	2,78	726
GP 11	19-20	94	0,15	0,41	0,93	990
GP 15	7-8	166	<0,1	17,0	4,02	490
GP 15	11-12	119	<0,1	0,15	4,14	439
GP 15	15-16	132	<0,1	<0,1	3,38	386
GP 15	19-20	194	<0,1	1,29	2,38	262
GP 20	7-8	183	<0,1	9,26	1,53	1370
GP 20	11-12	186	<0,1	0,32	2,51	488
GP 20	15-16	172	<0,1	2,33	3,50	670
GP 20	19-20	106	<0,1	0,64	2,27	874



Tabelle 4-2: Redox-sensitive Parameter in den Wasserproben der Messstellenbeprobung im Schadenszentrum (Auszug; vollständige Tabelle im Anhang)

Messstelle	Entnahmetiefe [m]	EH [mV]	O <sub>2</sub> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Fe [mg/l]	Mn [µg/l]
GWM 8	oben	292	-	0,5	359	2,3
GWM 8	Mitte	228	-	0,4	601	0,9
GWM 8	unten	219	0,2	0,5	314	< 0,5
GWM 10	oben	286	4,6	< 0,2	140	0,6
GWM 10	Mitte	125	1,2	< 0,2	252	-
GWM 10	unten	151	1,2	< 0,2	237	< 0,5
GWM 12	oben	148	1,5	0,6	551	< 0,5
GWM 12	Mitte	99	1	1,7	649	2,3
GWM 12	unten	116	0,5	1	621	5,3
GWM 19	oben	163	< 1	0,8	582	< 0,5
GWM 19	Mitte	135	-	1,4	569	-
GWM 19	unten	129	1,2	1,2	530	-
GWM 20	oben	131	0,2	1,8	612	2,9
GWM 20	Mitte	123	0,3	1,1	592	4,4
GWM 20	unten	113	0,6	1,6	640	< 0,5
GWM 21	oben	292	0,3	< 0,2	346	6,1
GWM 21	Mitte	215	0,3	< 0,2	537	0,5
GWM 21	unten	189	2,8	0,3	402	2,5
GWM 22	oben	193	1,1	< 0,2	802	2,1
GWM 22	Mitte	180	0,3	< 0,2	1170	-
GWM 22	unten	121	-	1	618	-
GWM 23	oben	108	0,2	< 0,2	398	< 0,5
GWM 23	Mitte	113	0,2	0,2	411	-
GWM 23	unten	117	0,2	0,2	413	< 0,5
GWM 28	oben	202	1,7	0,3	376	14,5
GWM 28	Mitte	55	1,9	3,6	891	< 0,5
GWM 28	unten	83	-	3,6	947	-
GWM 29	oben	149	1,1	2,5	407	5,4
GWM 29	Mitte	49	-	1,7	462	1,1
GWM 29	unten	117	-	1,5	480	1,2

Ohne Werte: nicht untersucht.

Besonders auffällig sind die durchgehend hohen Sulfatgehalte der Wässer zwischen 80 und 300 mg/l. Diese hohen Sulfatgehalte wurden auch in anderen Studien in der Region identifiziert (*Baumann, 2008, Schulte et al., 2001*). Diese hohen Gehalte lassen auf eine Pyritoxidation schließen (*Moses & Herman 1990, Nichol森 et al. 1988 und 1990*).

Im Vergleich zwischen den Ergebnissen der Direct-Push-Grundwasserprobenahme (Tab. 4–1) und der Messstellenbeprobung (Tab. 4–2) fällt auf, dass sich das Redoxpotential und einige redox-sensitiven Parameter, wie z.B. Sauerstoff und Eisen je nach Beprobungsmethode deutlich voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse der Messstellenbeprobung sind dabei nicht immer eindeutig. Ein gemeinsames Vorkommen von Eisen- und Sauerstoffgehalten in Wasserproben ist vermutlich durch die Probenahme bedingt. Bei den Dreifach-Messstellen fand vermutlich durch deren Ausbau bei dem angewandten Probe-nahmeverfahren keine klare Trennung der Horizonte statt, und es wurden Mischwässer gefördert. Auf die redox-sensitiven Parameter bei der Messstellenbeprobung wird daher hier nicht weiter eingegangen.

Zum Verständnis des Redoxmilieus und der zugrunde liegenden geochemischen Vorgänge trägt daher die Horizont-spezifische Wasserentnahme im Zuge der Direct-Push-Sondierungen bei. Die Tabellen 4-1 und 4-2 zeigen im Vergleich charakteristischer Parameter bei der Direct-Push-Kampagne eine deutlich differenziertere Auflösung und damit plausible Ergebnisse.

Die Redoxpotentiale weisen zum Zeitpunkt der Probenahme insgesamt auf ein suboxisches bis anoxisches Redoxmilieu hin. Diese Messungen alleine genügen jedoch nicht, um detaillierte Aussagen bezüglich des Milieus zu machen. Vor allem lässt sich keine klare Abgrenzung von suboxisch zu anoxisch ableiten, da es sich bei den gemessenen Werten um ein Mischpotential aller in Reaktion miteinander stehenden Redox-Paare handelt (*Appelo & Postma 2005*). Direkte Milieuanzeiger sind die redoxsensitiven Parameter Sauerstoff, Nitrat, Nitrit, Mangan, Eisen, Sulfid, Methan und Wasserstoff.

Methan und Wasserstoff wurden in diesen Untersuchungen nicht gemessen. Nitrit und Sulfid konnte in den Proben nicht signifikant nachgewiesen werden. Diese Parameter sind in den Tabellen und Diagrammen daher nicht aufgeführt. Mangan und Eisen weisen auf suboxische bis anoxische Bedingungen hin, ohne jedoch einen Trend anzuzeigen.

Nitrat hingegen ist am Standort prinzipiell geeignet, suboxische Bedingungen anzuzeigen. Die Bedingungen sind dann als suboxisch zu bezeichnen, wenn Nitrat enthalten ist. Dies ist in den oberflächennahen Proben (7 bis 8 m) flächendeckend der Fall. Schon in der zweiten Entnahmetiefe (11 bis 12 m) sind die gemessenen Gehalte deutlich geringer oder nicht mehr nachweisbar. Hier herrschen demnach anoxische Bedingungen vor. Für die ausführliche Diskussion des geochemischen Milieus wird auf Kapitel 8 verwiesen.

## 4.2 Arsengehalte im Grundwasser (Messstellenbeprobungen)

Die Messstellenbeprobungen ergeben im Vergleich beider Monitoringkampagnen (Herbst 2009 und Frühjahr 2010) sehr gut reproduzierbare Ergebnisse. Die maximalen Gehalte von ca. 300 µg/l Arsen wurden bei der ersten Kampagne in den Messstellen GW 8 und GW 9 gemessen (Abb. 4-4). Diese Gehalte bestätigten sich bei der zweiten Kampagne. In der neu errichteten Messstelle GW 29 wurde mit 667 µg/l Gesamtarsen ein deutlich höherer Gehalt gemessen (Abb. 4-5).

In den meisten mehrfach verfilterten Brunnen ist tendenziell eine leichter Konzentrationsanstieg mit zunehmender Tiefe festzustellen. Geringe Gehalte an Arsen im Bereich der Hintergrundwerte wurden in den abstromigen Messstellen GW 17 und GW 18 gemessen. Auch lateral konnte mit Ausnahme der Messpegel MP 1 bis MP 4, GW 3 und GW 10 in allen Messstellen Arsen in Spuren nachgewiesen werden (Daten in Anlage 1.1 und 1.2).

Tabelle 4-3: Arsenspeziesgehalte für drei Entnahmetiefen in ausgewählten Messstellen im Schadenszentrum (GW 8 und GW 29) und im Abstrom in [µg/l]

Messstelle	Entnahmetiefe	Messkampagne Herbst 2009		Messkampagne Frühjahr 2010	
		As (V)	As (III)	As (V)	As (III)
GW 8	oben	157	50,6	292	31,1
	Mitte	74,5	48,5	190	9,30
	unten	155	145	219	101
GW 29	oben			648	19,0
	Mitte			254	68,1
	unten			203	26,9
GW 21	oben	41,0	15,2	70,3	1,20
	Mitte	21,2	50,1	35,3	6,90
	unten	25,3	49,4	30,1	19,4
GW 28	oben			37,7	36,8
	Mitte			40,8	70,2
	unten			29,1	33,1
GW 19	oben	14,3	61,0	52,1	33,3
	Mitte	1,93	59,8	31,6	67,6
	unten	4,28	65,9	47,7	51,8
GW 23	oben	23,6	19,8	5,90	40,3
	Mitte	3,40	13,8	3,80	32,6
	unten	4,91	32,9	9,40	34,5
GW 20	oben	6,11	30,4	8,40	25,3
	Mitte	7,27	16,1	9,10	18,7
	unten	2,47	33,1	6,20	27,6

Die Speziesverteilungen unterscheiden sich in einigen Messstellen deutlich, ohne dass hierbei die Interpretation der Ergebnisse beeinflusst wird. In den Messstellen nahe der Schadensquelle (GW 8 und GW 29) dominiert im oberen Entnahmebereich As(V) deutlich

gegenüber As(III). Mit zunehmender Tiefe nimmt As(III) zu und liegt in der untersten Tiefenzone mit einem bis zu 50 %-Anteil vor (GW 8, erste Kampagne, Tab. 3-2).

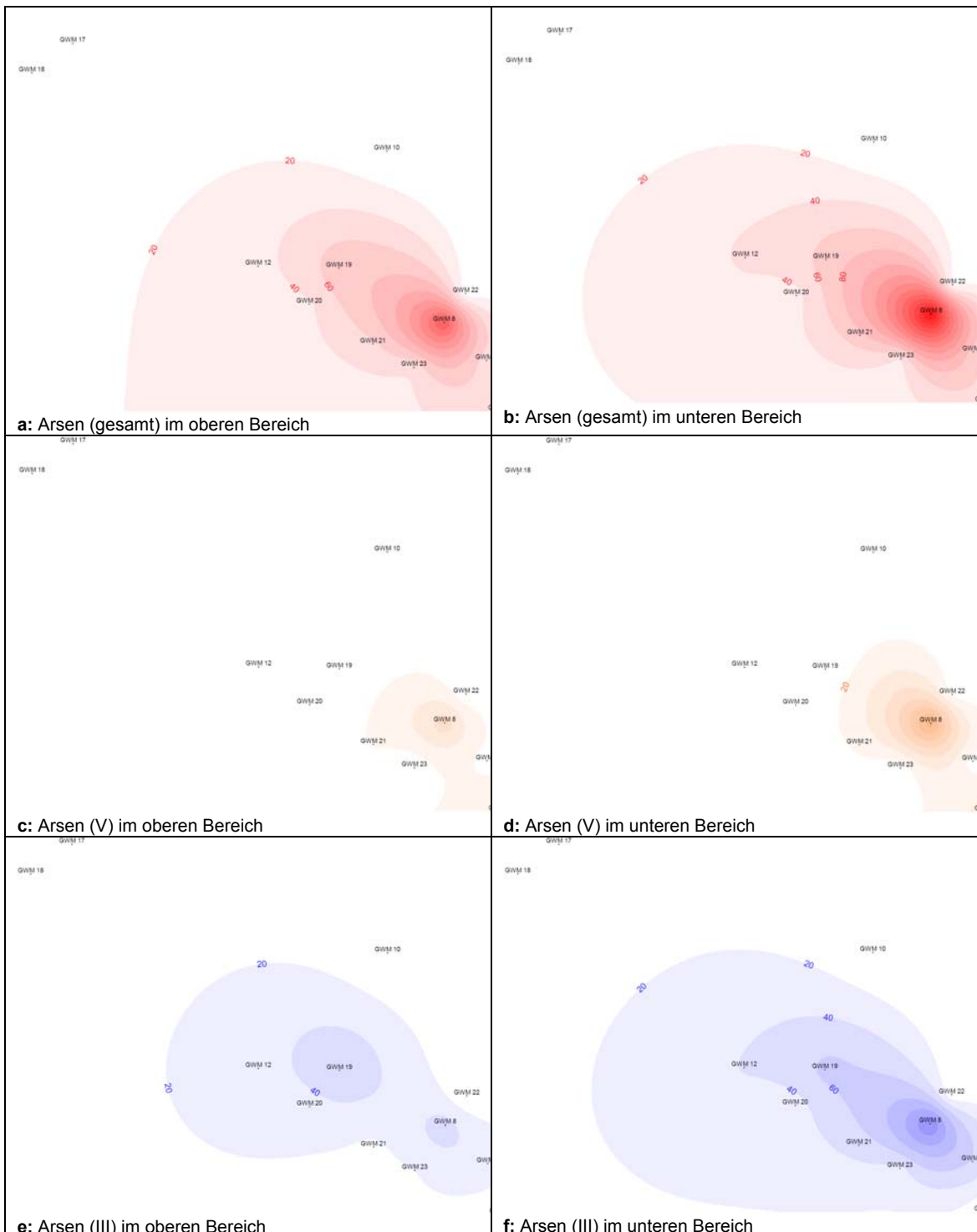


Abbildung 4-3: Verteilungen von Arsen und der beiden Arsenspezies in den oberen und unteren Bereichen des Grundwasserleiters, Probenahme an GW-Messstellen, Herbst 2009 (Maßstab: Bild-diagonale = ca. 1000 m)

GW 28 zeigt ein etwa ausgeglichenes Verhältnis der Spezies in allen drei Tiefen. Den Übergang vom Schadenszentrum in den Abstrombereich charakterisiert die Messstelle

GW 21. Hier dominiert bei der ersten Kampagne, wie auch in abgeschwächter Form in der zweiten Kampagne, im oberen Bereich As(V) und im untersten Bereich As(III).

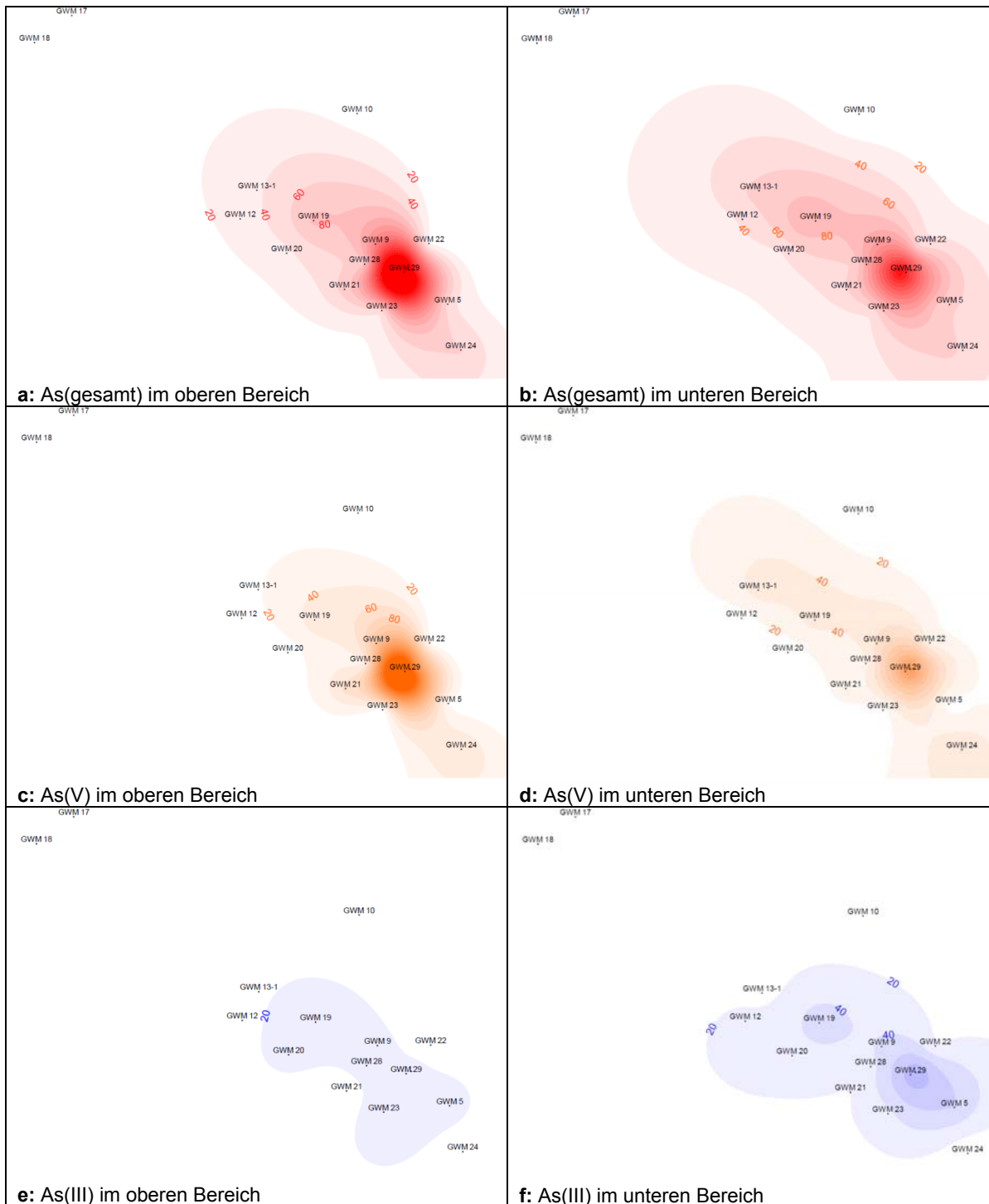


Abbildung 4-4: Verteilungen von Arsen und der beiden Arsenspezies in den oberen und unteren Bereichen des Grundwasserleiters, Probenahme an GW-Messstellen, Frühjahr 2010 (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 1000 m)

Weiter in abstromiger Richtung (GW 19, GW 23 und GW 20, Tab. 3-2) steigt der Anteil von As(III) an. In den Grundwassermessstellen GW 17 und GW 18 liegt das Arsen zu annä-

hernd 100 % als As(III) vor. Dies entspricht in Speziesverteilung und Konzentration der zu-  
 stromigen Messstelle GW 27, so dass es sich hierbei wahrscheinlich um Hintergrundbelas-  
 tungen handelt. Aus den Abbildungen 4-4 und 4-5 lässt sich erkennen, dass im Schadens-  
 zentrum und im nahen Abstrombereich das Arsen in überwiegend oxidiert Form als  
 As(V) vorliegt. Im weiteren Abstrom und mit steigender Tiefe nehmen die Anteile an As(III)  
 tendenziell zu.

### 4.3 Arsengehalte im Grundwasser (Direct-Push-Sondierungen)

Der beschriebene Trend der Speziesverteilung ist auch bei den Direct-Push-Sondierungen  
 wieder zu finden: Abbildung 4-6 stellt Arsengesamtgehalte in den vier Tiefen dar. In den  
 oberen Tiefenbereichen dominiert As(V), unten hingegen As(III). In den tiefer gelegenen  
 Bereichen von GP 1 und GP 2 (27-28 m, nicht dargestellt) setzt sich dieser Trend fort.

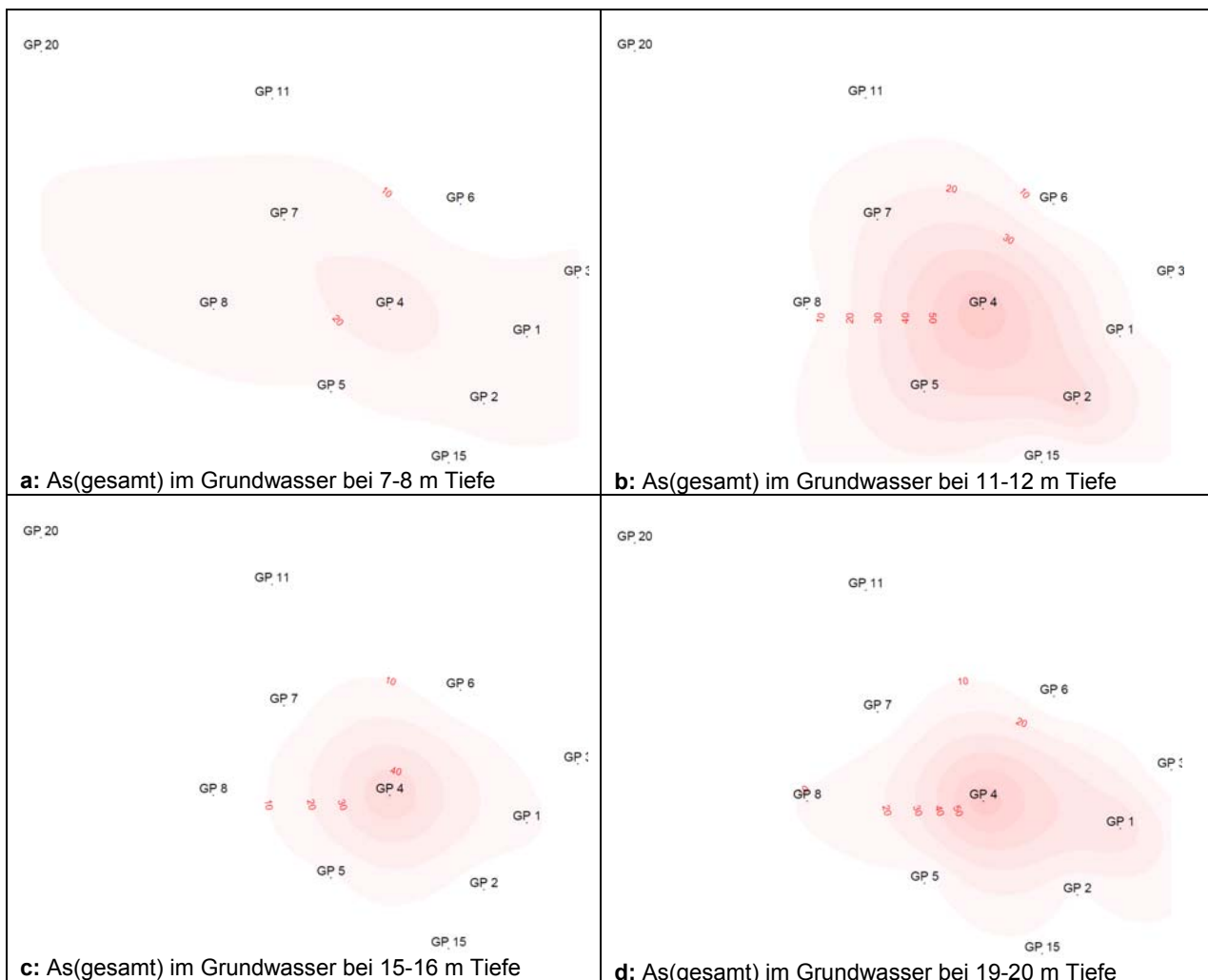


Abbildung 4-5: Verteilung der Arsengehalte im Schadenszentrum und im nahen Abstrom in ver-  
 schiedenen Probeentnahmetiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)

Die maximalen Gehalte an As werden in GP 4 erreicht. Die Gehalte nehmen von 27 µg/l im obersten Entnahmelevel auf 70 µg/l in den Entnahmetiefen 11-12 m und 19-20 m zu. Mit zunehmender Tiefe sind die Belastungen in diesem Bereich nicht eingegrenzt. Bei einer der zwei tiefer reichenden Sondierungen (GP 1, 27-28 m; nicht dargestellt) steigen die Gehalte auf bis 140 µg/l As. Insgesamt ergeben die Untersuchungen der Direct-Push-Wasserproben deutlich niedrigere Arsengehalte als die der Messstellenbeprobung.

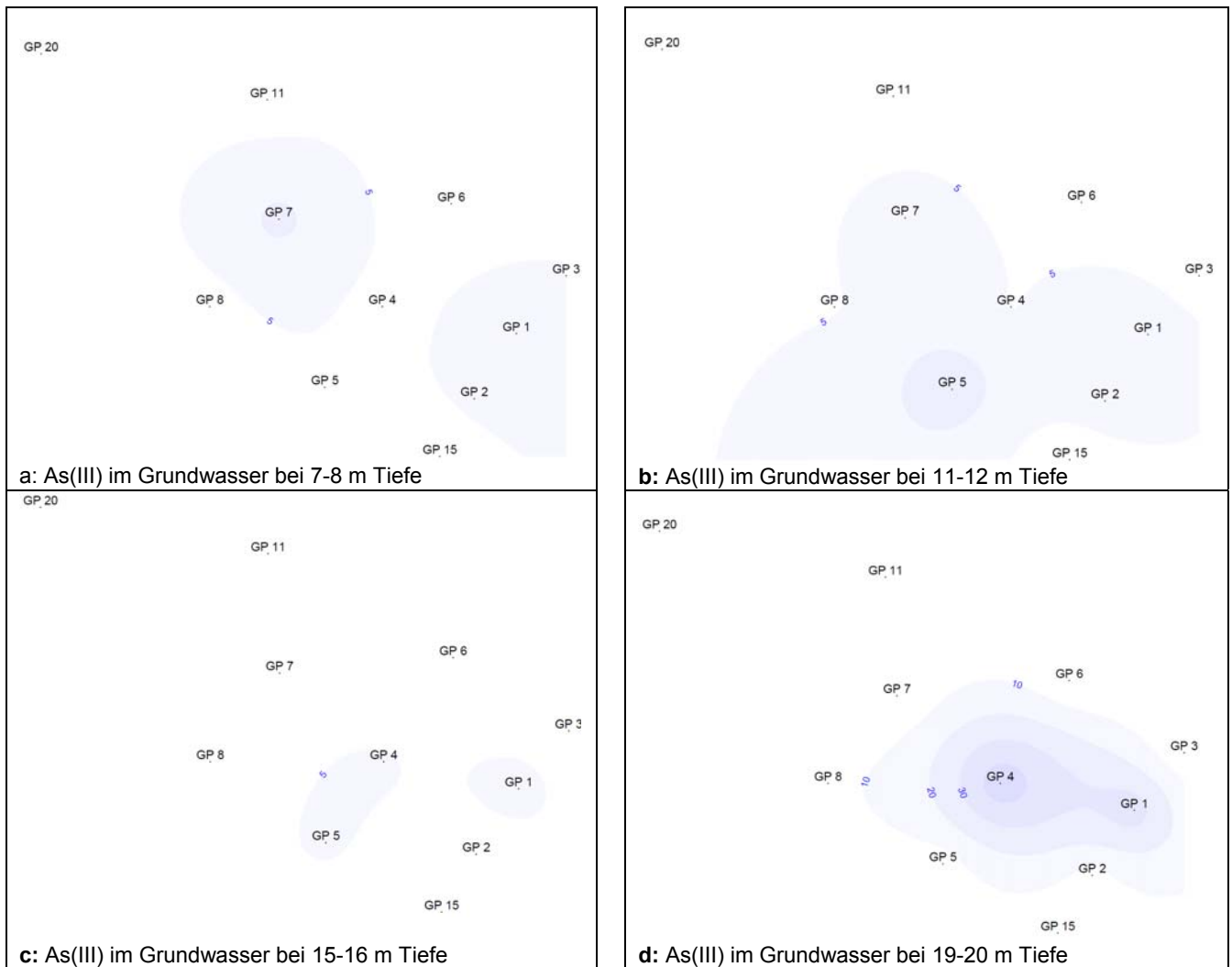


Abbildung 4-6: Verteilung der As(III)-Gehalte im Schadenszentrum und nahen Abstrom (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)

Die Entnahme der Grundwasserproben im Direct-Push-Verfahren liefert methodenbedingt aufgrund der geringen Fördervolumina stark punktuelle Ergebnisse. Diese sind aufgrund der anderen Methodik nicht mit denen der Messstellen zu vergleichen. Bei den Arsengehalten wurden in den DP-Sondierungen grundsätzlich deutlich geringere Gehalte gemessen als in unmittelbar benachbart gelegenen Grundwassermessstellen. Wegen der starken Heterogenität des Untergrundes und der ungleichmäßigen Verteilung der Schadstoffe (Kapitel 5) sind die punktuellen Ergebnisse aus den DP-Sondierungen für die Feststellung der

gelösten Schadstoffgehalte möglicherweise nicht repräsentativ. Die Redoxzonen hingegen unterliegen am Standort vergleichsweise geringen lokalen Schwankungen und wurden daher mit dieser Methode plausibel abgebildet.

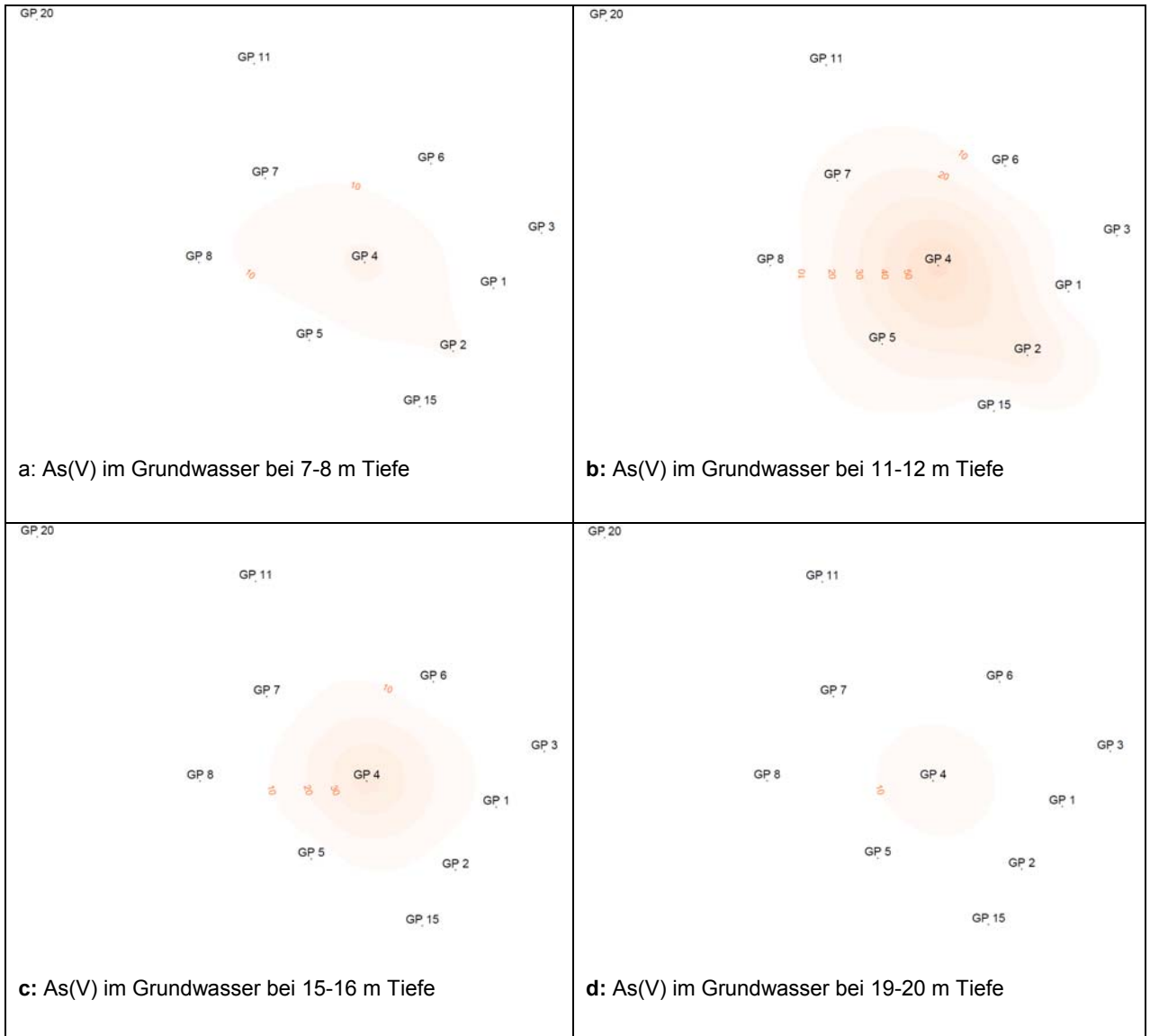


Abbildung 4-7: Verteilung der As(V)-Gehalte im Schadenszentrum und nahen Abstrom (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)

Die Messstellenbeprobungen liefern hinsichtlich der Gesamtgehalte reproduzierbare Ergebnisse. Die Auswertung der hydrogeochemischen Parameter und die Speziesverteilungen, weisen darauf hin, dass bei den Probenahmen Mischwässer generiert wurden. Die Gründe sind gleichermaßen im Ausbau der Messstellen als auch in der Probenahmetechnik selbst zu suchen. In jedem Fall wurden während des Pumpens der Messstellen Wasser aus der gesamten Filterstrecke und über einen größeren Einflussbereich der Pumpe gewonnen. Aufgrund starker Heterogenitäten im Untergrund und in der Schadstoffverteilung (Kapitel 5) sind daher Schwankungen in den gelösten Arsengehalten unvermeidlich. Es ist



auch denkbar, dass während der Probenahme durch vertikale Kurzschlüsse die tieferen und höherbelasteten Grundwasserschichten überproportional repräsentiert werden.

Eine Bewertung über die in der Verwaltungspraxis eingesetzten Rechtsgrundlagen ergibt unabhängig des eingesetzten Probenahmeverfahrens deutliche Überschreitungen der Grenzfähigkeitsschwellenwerte der *LAWA (2004)* bzw. der Grenzwerte der *TrinkwV (2001)*, die beide bei 10 µg/l Arsen liegen.

## **5 Ergebnisse der Feststoffuntersuchungen**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der visuellen und bodenmechanischen Ansprachen des entnommenen Feststoffmaterials (Anlage 2) dargestellt. Die geochemischen Untersuchungen sowie die Ergebnisse der Schadstoffanalysen wurden getrennt nach der jeweils verwendeten Extraktions- bzw. Elutionsmethode beschrieben und erste Einschätzungen zur Arsenmobilität diskutiert. Die in den folgenden Kapiteln dargestellten Untersuchungen wurden im Rahmen von Diplomarbeiten bearbeitet und sind bei *Salm (2010, unv.)* und *Al Najem (2011, unv.)* ausführlich beschrieben.

### **5.1 Sedimentologische und geochemische Eigenschaften des Aquifers**

Am untersuchten Standort stehen überwiegend fein- bis mittelsandige Sedimente an (Anlage 2.1). Gelegentlich sind diesen Ablagerungen schluffige oder kiesige Lagen eingeschaltet. Nach Siebanalysen (Anlage 2.2) liegen die Ungleichförmigkeitswerte  $U$  nur gelegentlich  $> 5$ . Damit sind diese Sedimente entsprechend der *DIN EN ISO 14688-2:2004* als gleichförmig anzusprechen. Die Durchlässigkeitsbeiwerte ( $k_F$ -Werte) nach HAZEN und BEYER (*Prinz, 1997*) liegen in einem Wertebereich von  $7 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  m/s und lassen sich daher nach *DIN 18130 (Teil 1)* als durchlässig bis stark durchlässig einstufen.

Die bodenmechanischen Kenngrößen sind charakteristisch für die fluviatilen pleistozänen Lockersedimente am Standort. Der Grundwasserstauer liegt in den Bohrungen bei ca. 30 m unter Geländeoberkante. Die Werte entsprechen denen der großräumigen Auswertung (*Hydrogeologische Kartierung, 1999*). Eine ausführlichere Darstellung des Ablagerungsraums wird in den Kapitel 1 und 2 dargestellt.

Durch Königswasseraufschlüsse werden allgemeine geochemische Parameter charakterisiert, die für das Verständnis der Arsenbindung essentiell sind (Tab. 5-1). Dies gilt insbesondere für die Parameter in Tabelle 5-1, die mögliche Partner bei der Oberflächenkomplexierung des Arsens darstellen. Die Daten sind mit Anlage 2.3 beigelegt. Eisen liegt im

Wertebereich von 0,17 bis 2,3 Gewichts-%, Mangan bis 300 mg/kg. Die Calcium- und Carbonatgehalte sind sehr heterogen verteilt und schwanken deutlich innerhalb einer Spanne von 0,1 bis 6 Gewichts-% für Calcium bzw. 1 bis 20 Gewichts-% für Karbonat. Der organische Kohlenstoffgehalt ist in allen Proben deutlich kleiner als 1 %. Es lässt sich feststellen, dass die Eisen- und Mangangehalte im oberen Bereich der Sedimentfolge am niedrigsten sind und nach unten hin etwas zunehmen. Lateral sind keine Trends erkennbar.

Tabelle 5-1: Geochemische Eigenschaften der Feststoffmatrix am Standort

		Linerbohrungen			Direct-Push-Sondierungen		
		minimal	maximal	Median	minimal	maximal	Median
Eisen	[%]	0,17	2,30	0,36	0,16	0,85	0,35
Mangan	[mg/kg]	30,0	160	97,3	30	300	92,9
Calcium	[Gewichts-%]	0,10	6,00	2,99	0,3	6	2,44
Karbonat	[Gewichts-%]	1,00	20,0	9,17	0	19	7,76

## 5.2 Ergebnisse der Arsenuntersuchungen

In den folgenden Abschnitten werden die Arsengehalte in Abhängigkeit von der jeweils angewendeten Extraktions- bzw. Elutionsmethode dargestellt, welche Rückschlüsse auf die Bindungsformen des Arsens zulassen. Eine Übersicht über die durchgeführten Verfahren bzw. die Arsenmobilität zeigt Tabelle 5-2. Die Analysenergebnisse sind mit den Anlagen 2.3 und 2.4 beigelegt.

Tabelle 5-2: Übersicht über die angewendeten Extraktions- und Elutionsverfahren

Wasser-Eluat	in Wasser <b>löslicher</b> , mobiler Arsenanteil	Messung von As(III) und As(V)
Phosphat-Eluat	an Oberflächen des Feststoffs sorbierter, <b>leicht mobilisierbarer</b> Arsenanteil	Messung von As(III) und As(V)
Salzsäureaufschluss	säurelösliche Fraktion, z.B. an Karbonaten und Tonmineralen gebundenes Arsen, <b>schwer mobilisierbar</b>	Messung von As(ges)
Königswasseraufschluss	im Feststoff vorhandenes gesamtes Arsen, bzw. in Eisenminerale inkludiertes Arsen, <b>refraktionär</b> außer Silikate	Messung von As(ges)

### 5.1.1 Linerbohrungen

In der GW 27 im Zustrom des Untersuchungsgebietes liegen die gemessenen As-Gehalte zwischen der Bestimmungsgrenze < 2,5 mg/kg und 4 mg/kg. Diese Gehalte stellen die regionalen Hintergrundbelastungen dar. Abgesehen von erhöhten Werten im Tonstauer von 35 µg/kg liegen die leicht mobilisierbaren Gehalte bei maximal 20 µg/kg. Die Phosphat-löslichen Anteile wurden um den Faktor 10 höher gemessen. Die Anteile an As(III) und As(V) sind in diesen Proben gleichmäßig verteilt (Abb. 5-1).

Im Schadenszentrum (GW 29) liegen die löslichen Anteile an Arsen in den obersten Metern im Bereich der Hintergrundwerte und ausschließlich als As(III) vor (Abb. 5-2). Die maximale Konzentration von 2.000 µg/kg findet sich in einer Tiefe von 11 m (Probe 29-11). Hier ist fast ausschließlich die Spezies As(V) vertreten. Auch die mit Phosphat leicht mobilisierbaren Arsengehalte bestehen hauptsächlich aus As(V). Im Unterschied zu den Wasser-Eluaten können in den oberen Bereichen der Bohrung durch Phosphat hohe Gehalte an Arsen freigesetzt werden. Die Konzentrationsverteilung und eine Tiefenbegrenzung bei 17 m werden durch die Salzsäure-Eluate und die Königswasseraufschlüsse bestätigt.

Weiter im Abstrom (GW 28 und B 30) nehmen die gemessenen Gehalte an Arsen insgesamt sowie relativ zueinander ab (Tab. 5.3, Abb. 5.3 und 5.4). Eine wesentliche Tiefenverlagerung gegenüber dem Schadenszentrum kann nicht festgestellt werden. Die basale Grenze der Belastungen im Schadensherd kann somit bei 17 m festgelegt werden. Noch in der Bohrung 30 liegen 1.200 µg/kg lösliches Arsen und 6.600 µg/kg durch Phosphat desorbierbares Arsen vor. Bezüglich der Arsenspezies zeigt sich durch das ausschließlich vorliegende As(V) ein konstantes Bild. Im Königswasseraufschluss liegen die Gehalte bei 12 mg/kg.

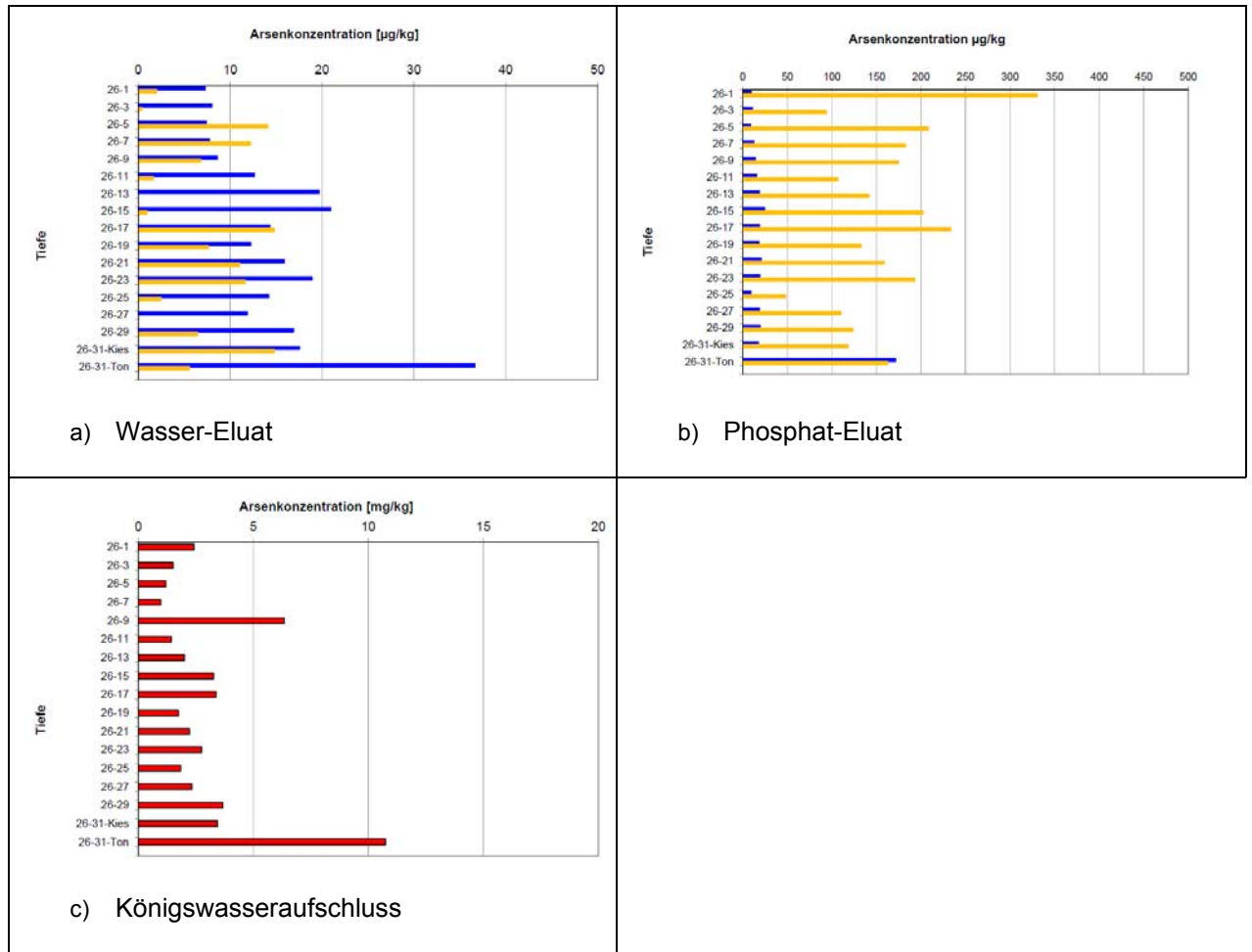
Tabelle 5-3: Maximale Arsengehalte in Eluaten und Extrakten in [mg/kg]

	Anstrom	Schadenszentrum	Proximaler Abstrom	Distaler Abstrom
	GW 27	GW 29	GW 28	B 30
Wasser-Eluat	30	2.000	1.500	1.200
Phosphat-Eluat	320	22.000	9.000	6.600
Salzsäureaufschluss	n.a	22.000	n.a	2.600
Königswasseraufschluss	4.000	60.000	15.000	12.000

n.a Probenaufbereitungsschritt nicht durchgeführt

Die vergleichende Betrachtung von Ergebnissen der Königswasseraufschlüsse mit denen der Phosphat-Eluate zeigt Diskrepanzen. Bei diesen Fraktionen handelt es sich um Bindungen des Arsens an Karbonate oder Tonminerale, die durch Lösung aus den Phosphatrückständen mit Salzsäure eluiert werden können. Die Summe aus Wasser-, Phosphat-

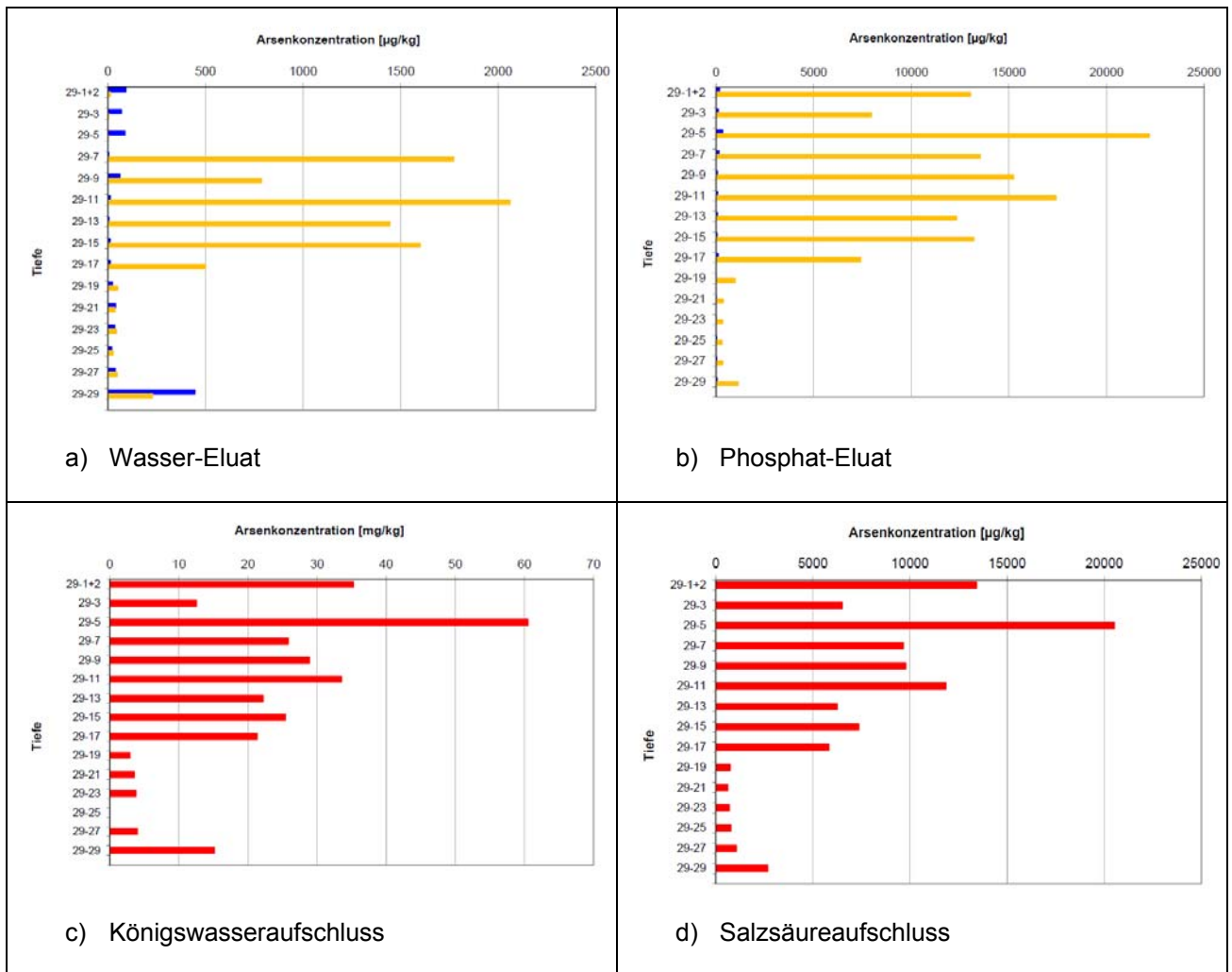
und Salzsäure-Eluaten lässt sich als die Gesamtheit des mobilisierbaren Arsens ansehen. Die Differenz zum Königswasseraufschluss stellt den refraktären Anteil an Arsen dar, d.h. Anteile an Arsen, die fest in Mineralgitter eingebaut sind.



blau = As(III), orange = As(V), rot = As(gesamt)

Abbildung 5-1: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 27, Achsenskalierungen an Schadstoffmengen angepasst, modifiziert nach *Salm (2010 unv.)*

Eine differenzierte Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass die durch die Phosphat- desorbierbaren und die karbonatisch gebundenen (Salzsäure-Eluat) Arsenfraktionen im Schadenszentrum in der gleichen Größenordnung liegen. Mit zunehmender Entfernung zum Schadenszentrum nehmen die desorbierbaren Anteile deutlich zu und liegen im Mittel bei Faktor 2 gegenüber den karbonatisch gebundenen Fraktionen. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Mobilität des Arsens mit Entfernung zum Schadenszentrum zunimmt.

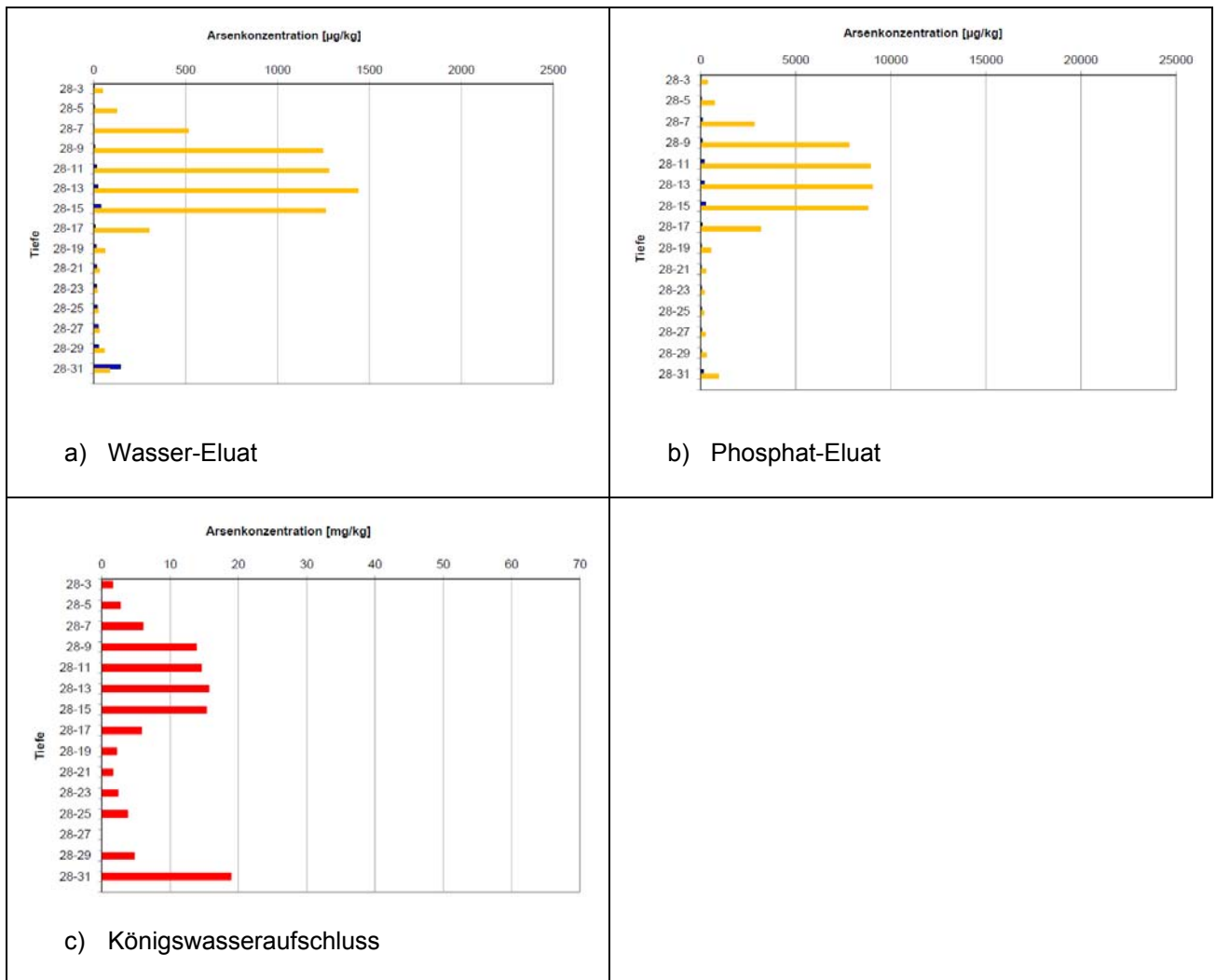


blau = As(III), orange = As(V), rot = As(gesamt)

Abbildung 5-2: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 29, modifiziert nach Salm (2010 unv.)

Für die Einschätzung der Mobilität des Schadstoffs wurden die Mengenverhältnisse der einzelnen Eluate und Extrakte verglichen. Während bei GW 29 im Mittel 3 % des Arsens im Wasser-Eluat und ca. 28 % im Phosphat-Eluat freigesetzt wurden, lag das Verhältnis im Abstrom mit etwa 10 % und 50 % deutlich höher.

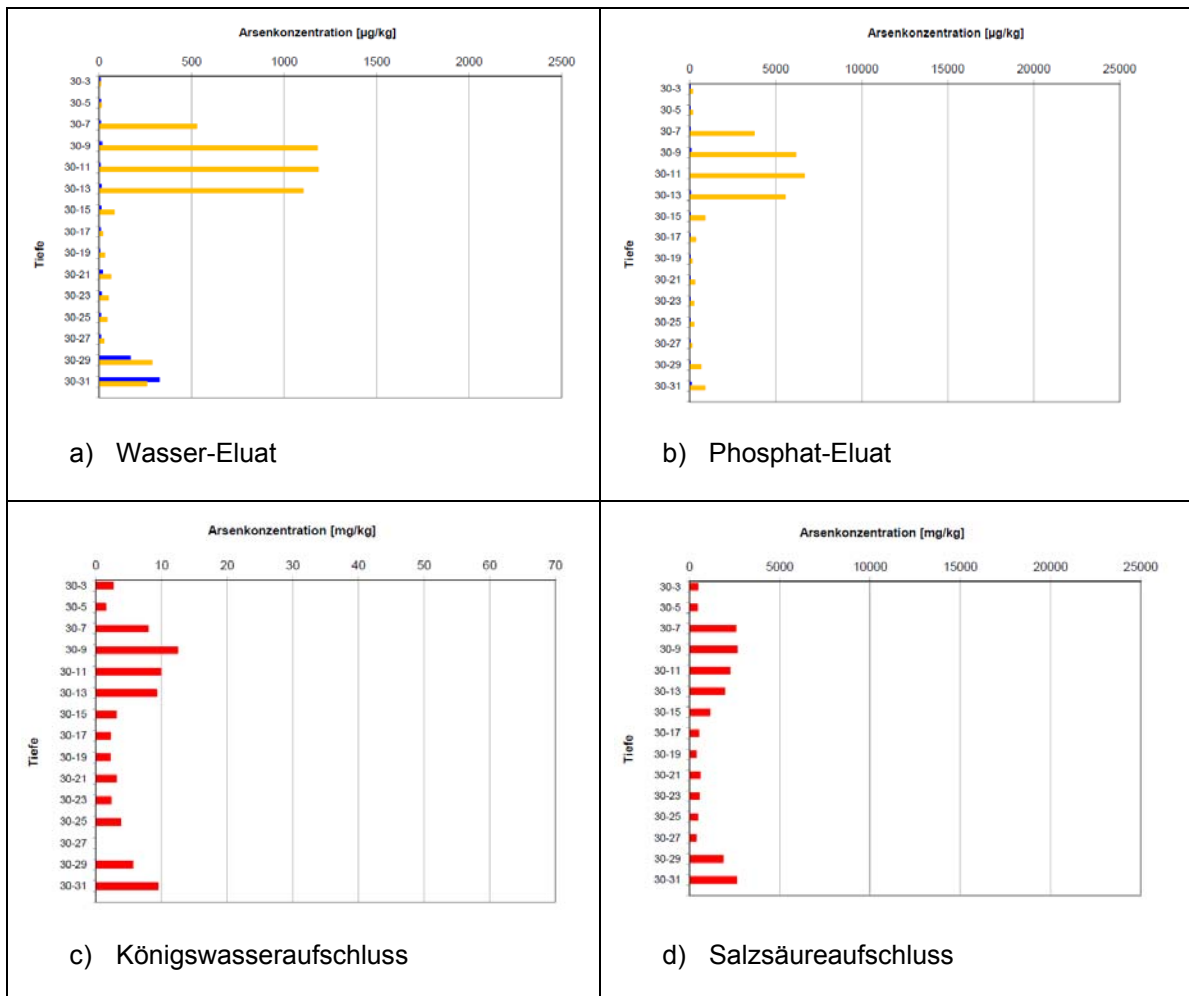
Die ermittelten Gesamtarsengehalte durch Königswasseraufschlüsse lassen sich nach den gültigen Rechtsgrundlagen bewerten. So stufen die landesspezifischen Prüflisten (z.B. *LAGA, 2004, RP Darmstadt et al. 2009* etc.) Gehalte an Arsen größer 20 mg/kg als belastet (Qualitätsstufe > Z 0) ein. Dies gilt für den Großteil der Proben aus dem Schadenszentrum.



blau = As(III), orange = As(V), rot = As(gesamt)

Abbildung 5-3: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der GW 28, modifiziert nach *Salm (2010 unv.)*

Die ermittelten Eluatgehalte hingegen lassen sich nicht mit den Bewertungsgrundlagen abgleichen. Das angewendete Verfahren nach *Keon et al. (2001)* ist nicht direkt vergleichbar mit den in der Umweltanalytik verbreiteten Verfahren des *DEV S4 (DIN 38414 Teil 4)* oder der Bodensättigung nach der *BBodschV (1999, Anhang 1, Fußnote zu Tabelle 2)*. Zudem werden bei diesen Verfahren die eluierten Gehalte auf das eingesetzte Elutionsmittel bezogen. Im Vergleich mit den Feststoff-bezogenen Gehalten in dieser Studie ergibt sich aufgrund der Wassergehalte der Proben eine grobe Annäherung. Mit einem Umrechnungsfaktor von ca. 1/10 liegen die gemessenen Gehalte in der Wasser-Elution auch noch in den weiter vom Schadenszentrum entfernten Bohrungen deutlich oberhalb des angesetzten Prüfwertes von 10 µg/l. Phosphat- und Salzsäure-Eluate sind Spezialanwendungen und werden in der Praxis der Umweltgeologie respektive Altlastenbearbeitung nicht angewendet. Daher sind hierfür keine Prüfwerte definiert.



blau = As(III), orange = As(V), rot = As(gesamt)

Abbildung 5-4: Tiefenprofil der Arsenbelastungen im Feststoff der B 30 (modifiziert nach *Salm, 2010 unv.*)

### 5.1.2 Ergebnisse der Arsenuntersuchungen der Direct-Push-Sondierungen

Die rasterförmigen Direct-Push-Sondierungen wurden zur flächenhaften Eingrenzung der Arsenbelastungen abgeteuft. Aus den Ergebnissen konnte die am Standort vorhandene Gesamtmenge an Arsen ermittelt werden, die am Sediment gebunden vorliegt (Kapitel 7). Eine weitere Fragestellung beinhaltete die Bindungsformen des Arsens, aus denen Abschätzungen bezüglich der Mobilität des Schadstoffs abgeleitet wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Anlage 2.4 dargestellt.

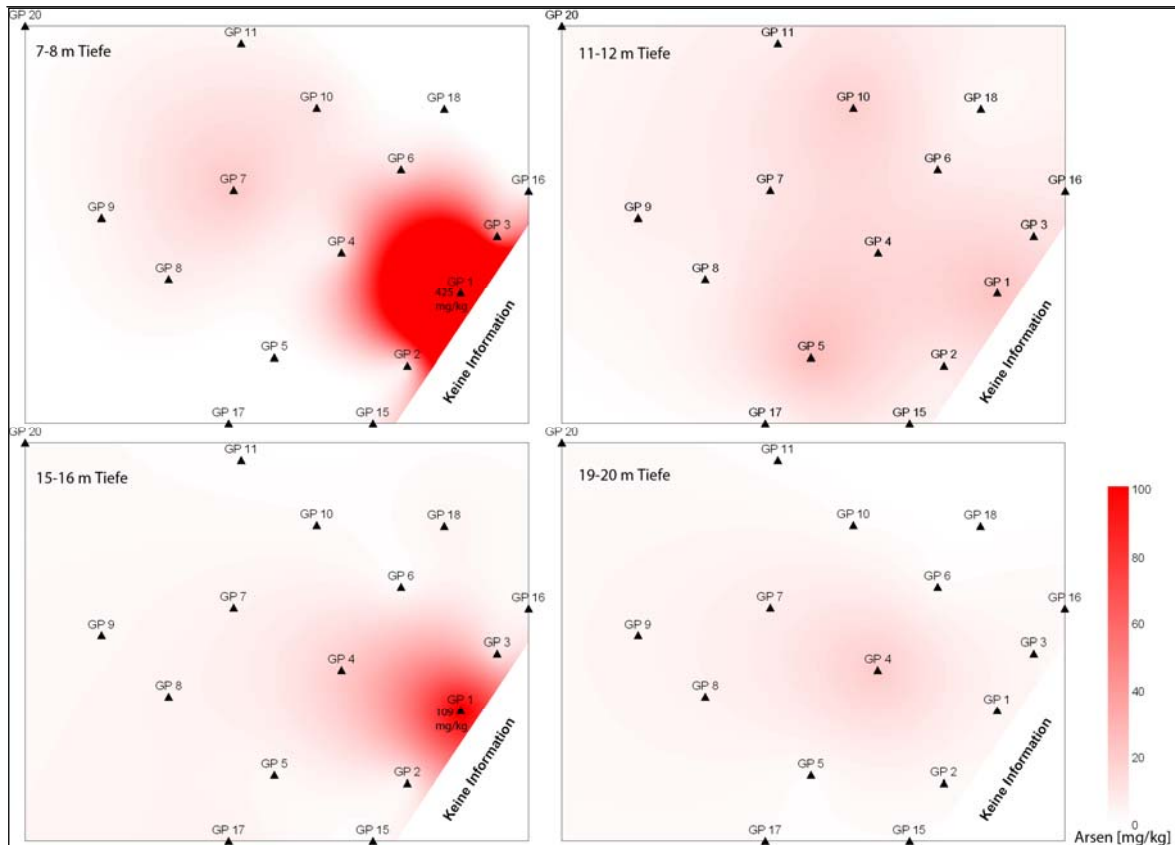


Abbildung 5-5: Verteilung der im Königswasser aufgeschlossenen Arsenkonzentrationen in den jeweiligen Untersuchungstiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m), aus *Al Najem (2011 unv.)*

Bezüglich der Bindungsformen werden die Ergebnisse der Linertransekte (Kapitel 5.1.1) über die gesamte untersuchte Fläche dahingehend bestätigt, dass es sich beim an den Feststoff gebundenen Arsen fast ausschließlich um As(V) handelt. Auch bezüglich der Tiefenverteilung des Schadstoffs lässt sich eine Eingrenzung bei 15-20 m Tiefe nachweisen. Die Ergebnisse werden in Form interpolierter ortsabhängiger Verteilungsmusters dargestellt. Diese basieren auf den Arsengehalten im Königswasseraufschluss sowie den Wasser- und Phosphat-Eluaten, die mit der Software SURFER 8 ausgewertet wurden (Abb. 5-5 bis 5-7).

Im direkten Schadenszentrum wurden an den Sondierpunkten GP 1 bis GP 3 auch aus der wasserungesättigten Zone (3-4 m Tiefe) Feststoffproben gewonnen. Erhöhte Arsengehalte lassen sich nur in GP 1 mit 1.000 mg/kg im Königswasseraufschluss und 23 µg/kg bzw. 230 µg/kg im Wasser- bzw. Phosphat-Eluat nachweisen. Die aus den benachbarten Sondierpunkten GP 2 und GP 3 aus dem vergleichbaren Stockwerk entnommenen Proben weisen lediglich Gehalte < 10 mg/kg im Königswasseraufschluss auf. Hierdurch wird angezeigt, dass keine wesentliche laterale Verlagerung der Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone stattgefunden hat.



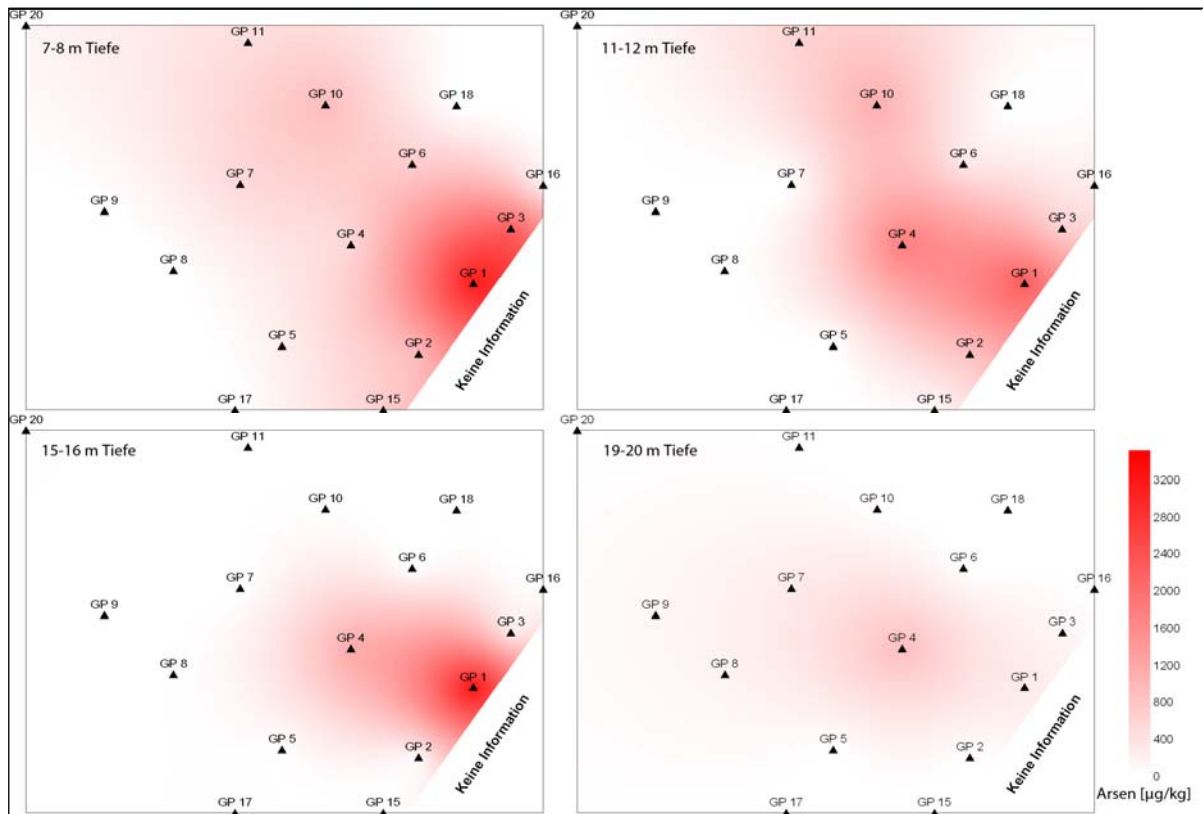


Abbildung 5-6: Verteilung des wasserlöslichen As(V)-Anteils in den jeweiligen Untersuchungstiefen, Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m) aus *Al Najem (2011 unv.)*

Die Proben aus den tieferen Schichten zeigen auch im obersten Bereich (7-8 m) des Aquifers ein Schadstoffmaximum bei GP 1 (425 mg/kg Arsen). Die Gehalte nehmen mit der Entfernung in alle Richtungen relativ schnell ab und sind in allen umliegenden Sondierungen kleiner als 20 mg/kg. Mit zunehmender Tiefe ist eine Ausweitung des Schadensbereiches festzustellen, die sich ausgehend von GP 1 (109 mg/kg in 15-16 m) auch in den Sondierpunkten GP 3 bis GP 5 mit Gehalten oberhalb von 20 mg/kg widerspiegelt.

Die Verteilung des wasserlöslichen As(V)-Anteils weist eine deutlich geringere Differenzierung auf (Abb. 5-6). Im obersten Entnahmebereich liegen die Konzentrationen bei 2-3 mg/kg (GP 1) und gehen im Abstrom auf 0,5-1 mg/kg zurück. In tieferen Entnahmebereichen ist eine leichte Verlagerung des Kontaminationsbereiches nach West-Nordwest festzustellen.

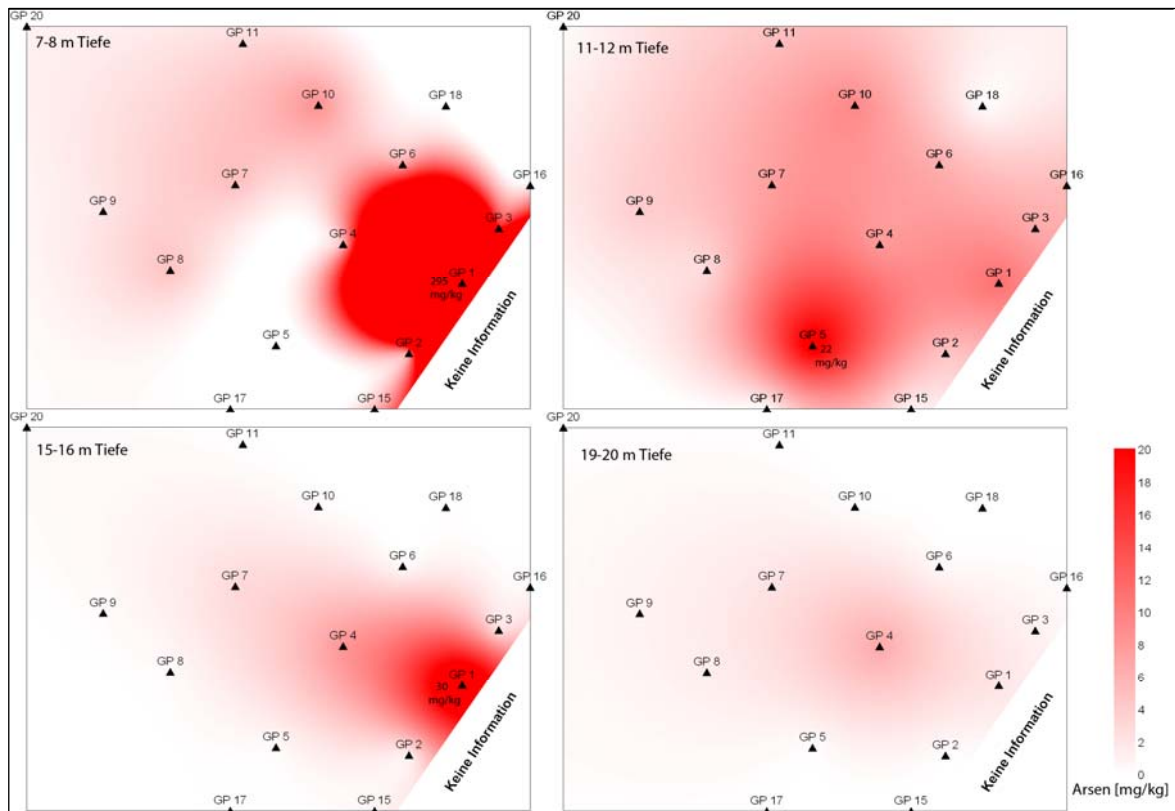


Abbildung 5-7: Verteilung des durch Phosphat eluierbaren As(V)-Anteils in den jeweiligen Untersuchungstiefen (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m); aus *Al Najem (2011 unv.)*

Im Phosphat-Eluat treten Arsen-Maximalgehalte von nahezu 300 mg/kg im Bereich der GP 1 auf (Abb. 5-7). In größeren Tiefen nehmen die gemessenen Gehalte stark ab. Zudem ist der Hauptschadensbereich in der zweiten Entnahmetiefe Richtung GP 5 sowie in der vierten Entnahmetiefe Richtung GP 4 verschoben.

Insgesamt tragen die Direct-Push-Sondierungen zu einer besseren Auflösung und einem genaueren Verständnis der durch die Linerbohrungen erzielten Befunde bei. Dennoch führten die relativ geringe Rasterdichte und die sehr stark ausgeprägten Konzentrationsunterschiede durch punktuellen Schadstoffeintrag bei der rechnergestützten Interpolation der Messergebnisse zu einer Überzeichnung der Schadenssituation. Real handelt es sich bei der GP 1 um einen sehr kleinräumigen hochbelasteten Bereich und damit um ein lokales Phänomen. Bei der Bilanzierung der Schadstoffe (Kapitel 7) wird daher im Schadenszentrum von einer Maximalkonzentration ausgegangen, wie sie im direkten Umfeld der GP 1 niedergebrachten Linerbohrung GW 29 (max. 60 mg/kg) repräsentiert wird.

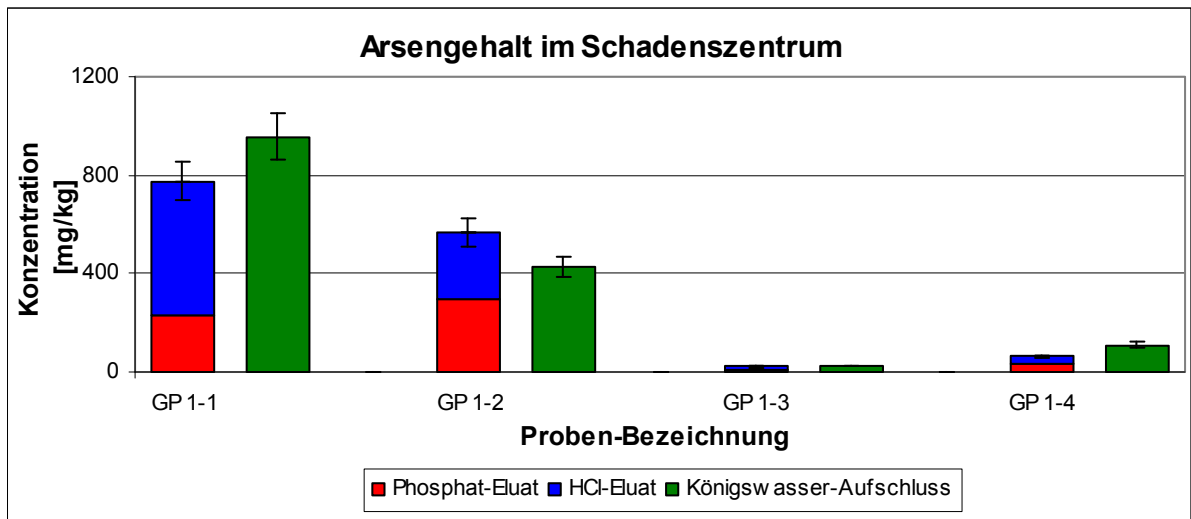


Abbildung 5-8: Summe der mobilisierbaren und der Gesamtarsen-Gehalte in den verschiedenen Tiefen aus der Direct-Push-Sondierung GP 1 im Schadenszentrum; aus *Al Najem (2011 unv.)*

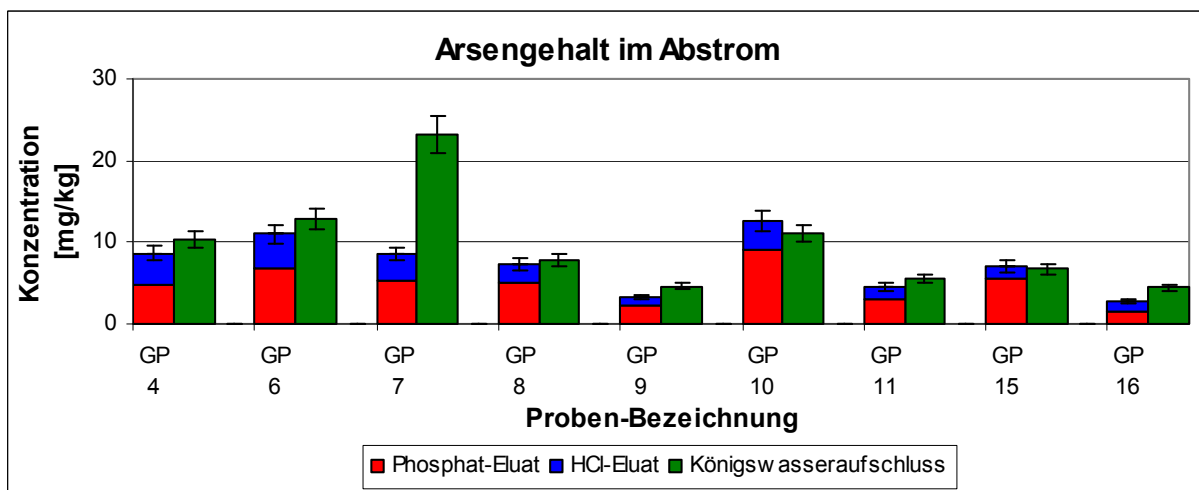


Abbildung 5-9: Summe der mobilisierbaren und der Gesamtarsen-Gehalte in 7-8 m Tiefe aus den Direct-Push-Sondierungen im Abstrom des Schadenszentrums, aus *Al Najem (2011 unv.)*

Für die Einschätzung der Mobilität des Schadstoffs werden die Mengenverhältnisse in den einzelnen Eluat- und Extrakten verglichen (Abb.5-8 und 5-9). Wie im voranstehenden Kapitel ausführlich erläutert und bei den Linerbohrungen beobachtet, steigt mit Abstand zur Schadensquelle der mobilisierbare Anteil an Arsen. Während bei GP 1 im Mittel 2,5 % des Arsens im Wasser-Eluat und circa 40 % im Phosphat-Eluat freigesetzt wurden, liegt im Abstrom das Verhältnis deutlich höher bei etwa 6 % und 60 %. Damit liegen die Verhältnisse in vergleichbaren Größenordnungen wie zuvor für die Linerbohrungen dargestellt.

## 6 Ergebnisse der Säulenversuche

Zur Untersuchung des reaktiven Transportes von Arsen wurden insgesamt acht Säulenversuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche 1–4 basieren maßgeblich auf Diplomarbeiten (*Salm, 2010 unv.* und *Al Najem, 2011 unv.*). Die Versuche 5–8 wurden von *Ritter (2011, unv.)* durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind mit Anlage 3 beigelegt. Die methodische Ausführung der Säulenversuche ist in Kapitel 3 dargestellt.

Zwei Versuche (9 und 10) zur Mobilisierung von Arsen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit (*Schwarzenberger, 2011*) durchgeführt. Die Versuche 13–16 basieren auf Masterarbeiten von *Wolter (2012, unv.)* und *Zentler (2012, unv.)* und sind dort ausführlich beschrieben. In Anlage 4 sind die relevanten Daten aufgeführt.

### 6.1 Untersuchung des Mobilitätsverhaltens und Gefährdungsabschätzung

#### 6.1.1 Anoxischer Versuch im Wechsel zu oxischen Bedingungen

##### Sediment aus dem Schadenszentrum und Referenz aus dem Zustrom unter anoxischen Milieubedingungen (Säulenversuch 1 und 2)

Für diese Versuche wurde Sedimentmaterial aus einer Aquifertiefe verwendet, in der bei den Feststoff- und Grundwasseruntersuchungen (Kapitel 4 und 5) anoxische Verhältnisse festgestellt wurden. Die Arsenkonzentration des belasteten Versuchsmaterials, das aus einem Tiefenbereich von 11 m aus der GW 29 im Schadenszentrum stammt, wurde mit 30 mg/kg bestimmt. Das unbelastete Referenzmaterial wurde aus der Probe 27-10 der GW 27 aus dem Abstrom gewonnen. Hier lagen die gemessenen Gehalte im Bereich der Hintergrundwerte (ca. 2 mg/kg).

Zur Beobachtung der geochemischen Verhältnisse sowie der ausgetragenen Arsenspezies wurden im Versuchsdurchlauf von ca. 30 Tagen Proben entnommen. Zum zeitlichen Vergleich der beiden Versuche, die mit geringfügig unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten liefen, wurden nach Beendigung der Säulenversuche die durchströmten Porenvolumina in Tracerversuchen ermittelt.

Die Anlage 3.1 zeigt geochemische Leitparameter im zeitlichen Verlauf. Die Sulfatgehalte sind über die Versuchsdauer konstant. Daraus kann abgeleitet werden, dass keine Pyritverwitterung und keine Sulfatreduktion stattfindet. Die pH-Werte sowie Eisen- und Mangangehalte schwanken, ohne dass Trends und Korrelationen erkennbar sind. Das Referenzmaterial weist höhere Mangangehalte auf als die belastete Probe. Bei letzterer sind

jedoch die Eisengehalte etwas höher. Da beide Ionen dem Versuchswasser nicht beigelegt wurden, werden sie aus dem Feststoff ausgetragen. Unter den angesetzten Redoxbedingungen gehen Eisen- und Mangan(hydr)oxide sowie -karbonate in Lösung. Die Konzentrationsunterschiede liegen im Probenmaterial selbst bzw. in Heterogenitäten im Aquifer begründet (Kapitel 4).

In beiden Versuchen gehen die Gehalte an Calcium und Hydrogenkarbonat im Versuchsverlauf zurück. Ein weißer Niederschlag in den Zuleitungen der Versuche deutet auf eine Calcitfällung hin. Ursache hierfür ist vermutlich die Verschiebung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes durch Austreiben des Kohlendioxids während der ständigen Argonbegasung. Hieran ist insbesondere der Kohlendioxid-Überschuss bei der Herstellung des Versuchswassers beteiligt.

#### Arsenfreisetzung im Verlauf der Säulenversuche 1 und 2

Die aus der unbelasteten Säule ausgetragenen Arsenkonzentrationen liegen im Größenbereich der Hintergrundbelastung (2 µg/l). Leichte Schwankungen (Abbildung 6-1) in der Speziesverteilung sind möglicherweise auf Veränderungen im Versuchswasser oder auf Wasserwechsel zurückzuführen. Durch den Überschuss an Kohlendioxid im frisch angesetzten Versuchswasser können vermehrt Karbonate gelöst und damit gebundenes Arsen freigesetzt werden.

Diese Tendenzen müssen auch bei der Interpretation der Ergebnisse aus den belasteten Proben berücksichtigt werden. In diesen Versuchen (Abbildung 6-2) liegen die ausgetragenen Arsengehalte zunächst bei ca. 300 µg/l. Nach ca. 25 Porenvolumina erhöhen sich die Gehalte auf ca. 600 µg/l und gehen anschließend auf Werte um 450 µg/l zurück. Die Speziesverteilung des Arsens während des Versuchs zeigt signifikante Veränderungen. Zu Beginn liegen die ausgetragenen Arsengehalte ausschließlich als As(V) vor. Im Laufe des Versuchs nehmen die Anteile an As(III) zu. Ab dem 18. Porenvolumen ist ein sprunghafter Anstieg des As(III) zu verzeichnen, der zu einer starken Dominanz dieser Spezies führt.

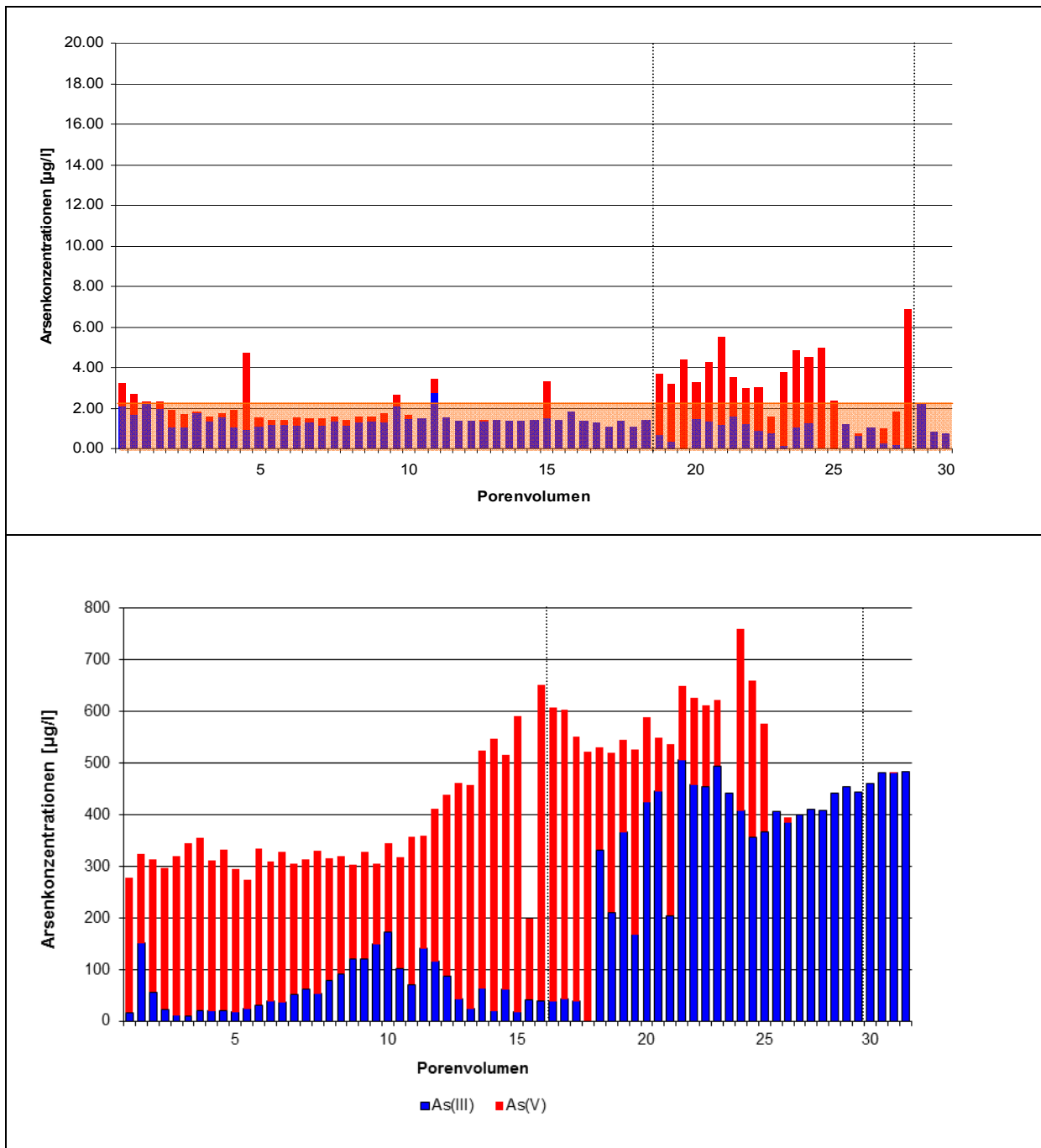


Abbildung 6-1: As(III)- und As(V)-Anteile im Verlauf des Säulenversuchs 1 mit unbelasteter Säule (oben) und des Säulenversuchs 2 mit der belasten Säule (unten). Die Flächensignatur im oberen Diagramm stellt die Bestimmungsgrenze dar. Vertikale Linien markieren die Zeitpunkte der Wasserwechsel. Modifiziert nach: *Salm (2010 unv.)*

Der abrupte Spezieswechsel fällt mit einem Versuchswasserwechsel zusammen, der auch im unbelasteten Versuch erkennbaren Einfluss auf die ausgetragene Arsenmenge und -spezies hat. Dieser Effekt wirkt sich jedoch nur kurzfristig aus. Langfristig zeigt die Speziesverteilung deutlich, dass sich reduzierende Verhältnisse eingestellt haben. Ein weiterer Versuchswasserwechsel zeigt hingegen keinen Einfluss auf die Arsenkonzentration oder -speziesverteilung.

Sediment aus dem Schadenszentrum und Referenz aus dem Zustrom im Wechsel zu oxidischen Milieubedingungen (Säulenversuche 3 und 4)

Im Anschluss an die anoxischen Bedingungen wurden die Säulen durch Veränderung der Wasserzusammensetzung in oxidische Bedingungen überführt (Kapitel 3, Tab. 3-7). Die Zusammensetzung des Versuchswassers orientiert sich an der am Standort im oxidischen Bereich des Aquifers gemessenen Wasserzusammensetzung. Die Veränderung der geochemischen Bedingungen lässt sich anhand der Konzentrationsmuster von Nitrat, Mangan, Eisen und Calcium bzw. Hydrogenkarbonat nachvollziehen.

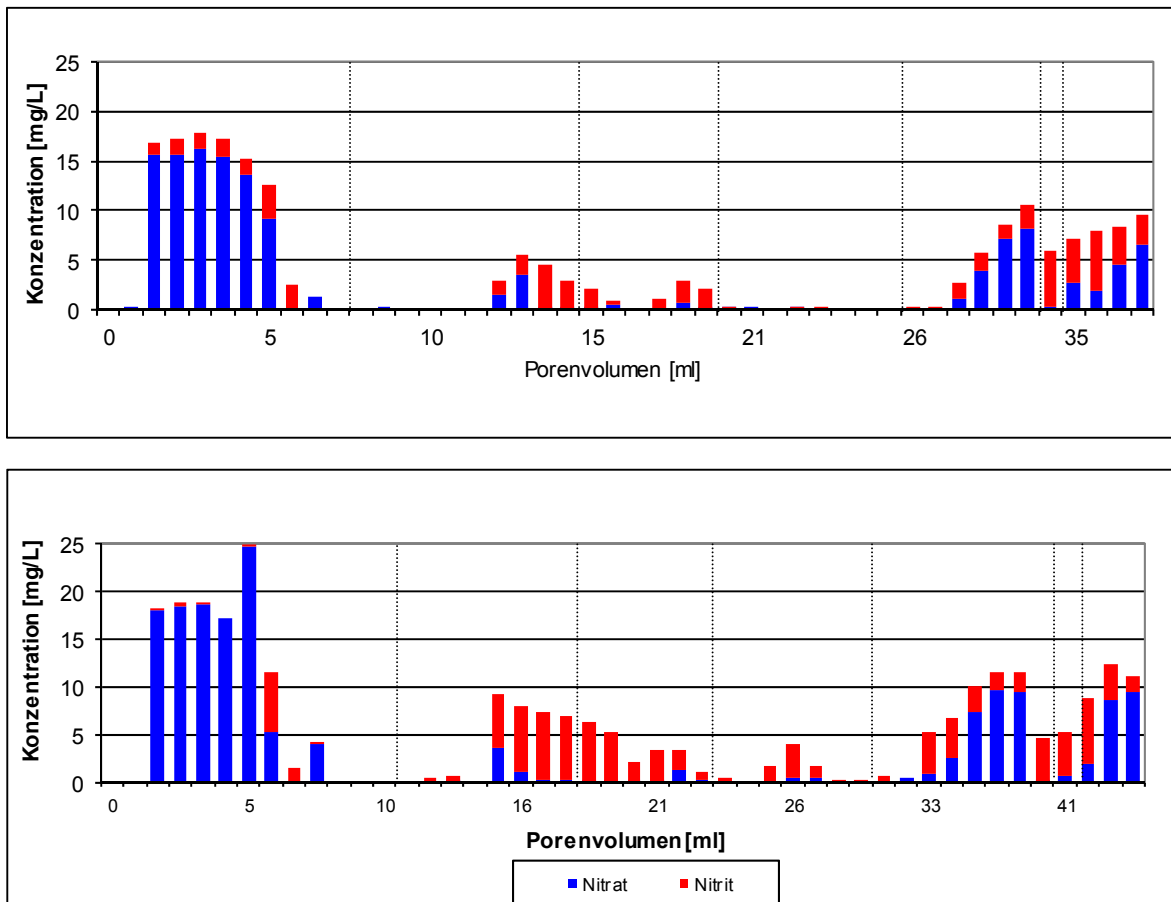


Abbildung 6-2: Gehalte an Nitrat und Nitrit am Säulenauslauf der unbelasteten Säule (oben) und der belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel der Versuche in das oxidische Milieu (Versuche 3 und 4). Modifiziert nach Al Najem (2011 unv.).

In Abbildung 6-2 sind die Nitrat- und Nitrit-Gehalte am Säulenauslauf beider Säulen gegen die durchflossenen Porenvolumen aufgetragen. In der ersten Versuchsphase ist Nitrat am Auslauf fast vollständig wiederzufinden. In der unbelasteten Säule bilden sich bereits zu Beginn geringe Mengen an Nitrit. Im weiteren Versuchsverlauf nehmen in beiden Säulen die Nitratkonzentrationen vollständig ab. Gelegentlich ist Nitrit zu finden und stellt hierbei ein Zwischenprodukt der Denitrifikation dar (z.B. *Appelo & Postma, 2005*). Im überwiegen-

den Teil des Versuchs ist im Ablauf der Säulen weder Nitrat noch Nitrit zu finden, d.h. es findet eine vollständige Umwandlung zu Stickstoff statt. Die Prozesse unterliegen während des Versuchs Schwankungen, die teilweise deutlich mit den Wasserwechseln korrelieren.

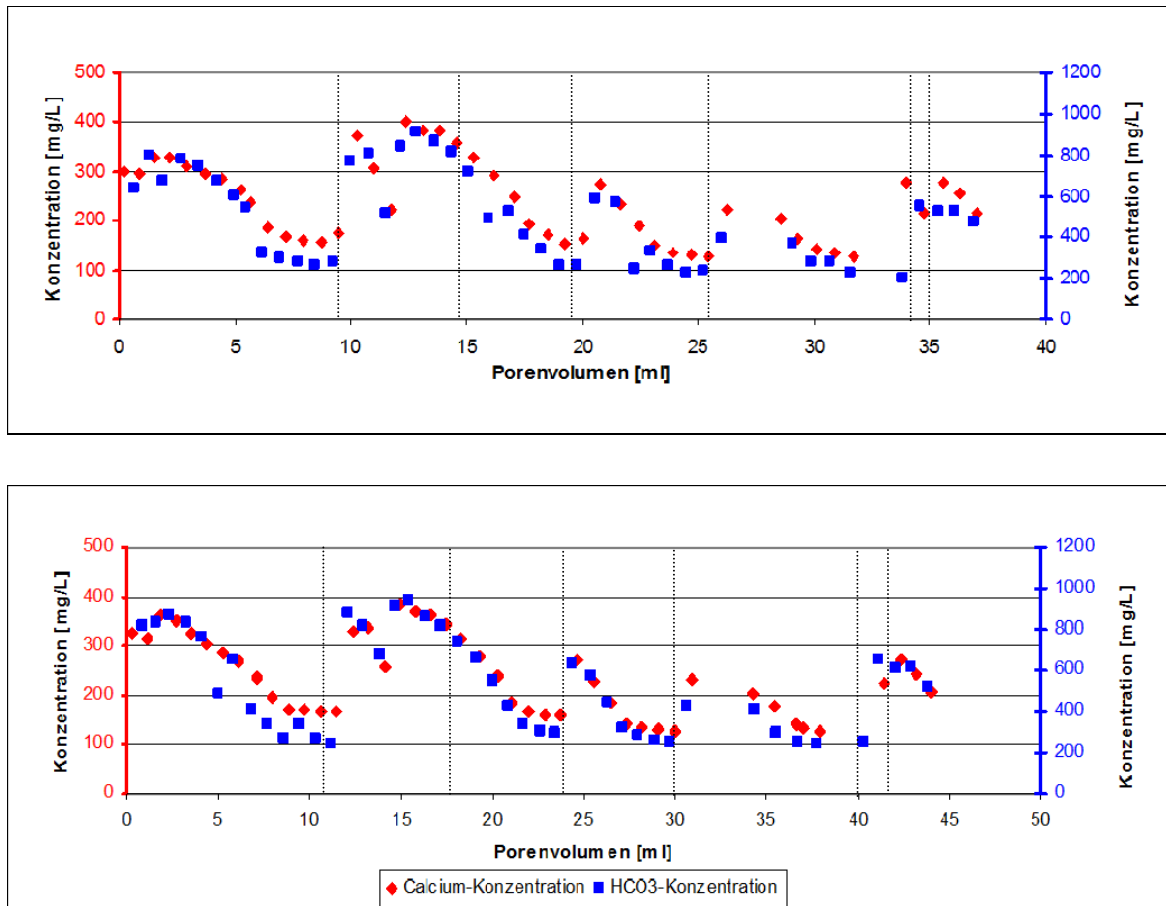


Abbildung 6-3: Gehalte an Calcium und Hydrogenkarbonat am Säulenauslauf der unbelasteten (oben) und belasten Säule (unten) nach dem Wechsel des Versuches in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Die vertikalen Linien illustrieren die Wasserwechsel. Modifiziert nach *Al Najem (2011 unv.)*

Die Wasserwechsel werden signifikant durch eine Freisetzung von Calcium und Hydrogenkarbonat begleitet (Abb. 6-3). Die Zyklen sind an die Sättigung des Eingabewassers mit Kohlendioxid gekoppelt. Die Kohlendioxid-Gehalte im Eingabewasser sind dabei in den oxischen Versuchen deutlich höher als in den anoxischen Versuchen, da die Gase nicht durch Argon ausgetrieben wurden. Die gelösten Calcium- und Hydrogenkarbonatgehalte liegen dabei in beiden Versuchen in gleicher Größenordnung.

Mangan sowie im unbelasteten Versuch Eisen folgen dem Zyklus (Abb. 6-4). Hier sind die gemessenen Gehalte an beiden Parametern in der unbelasteten Säule signifikant höher als in der belasteten. Die eindeutig feststellbaren Einflüsse aufgrund schwankender Zusammensetzung der Versuchswässer oder zeitlicher Veränderungen durch Lagerung sind



jedoch nur von temporärer Natur und nehmen mit fortschreitender Versuchsdauer signifikant ab. Die Korrelation mit den Calcium- bzw. Hydrogenkarbonatgehalten deutet auf eine Freisetzung von Eisen und Mangan in Folge der Karbonatlösung hin.

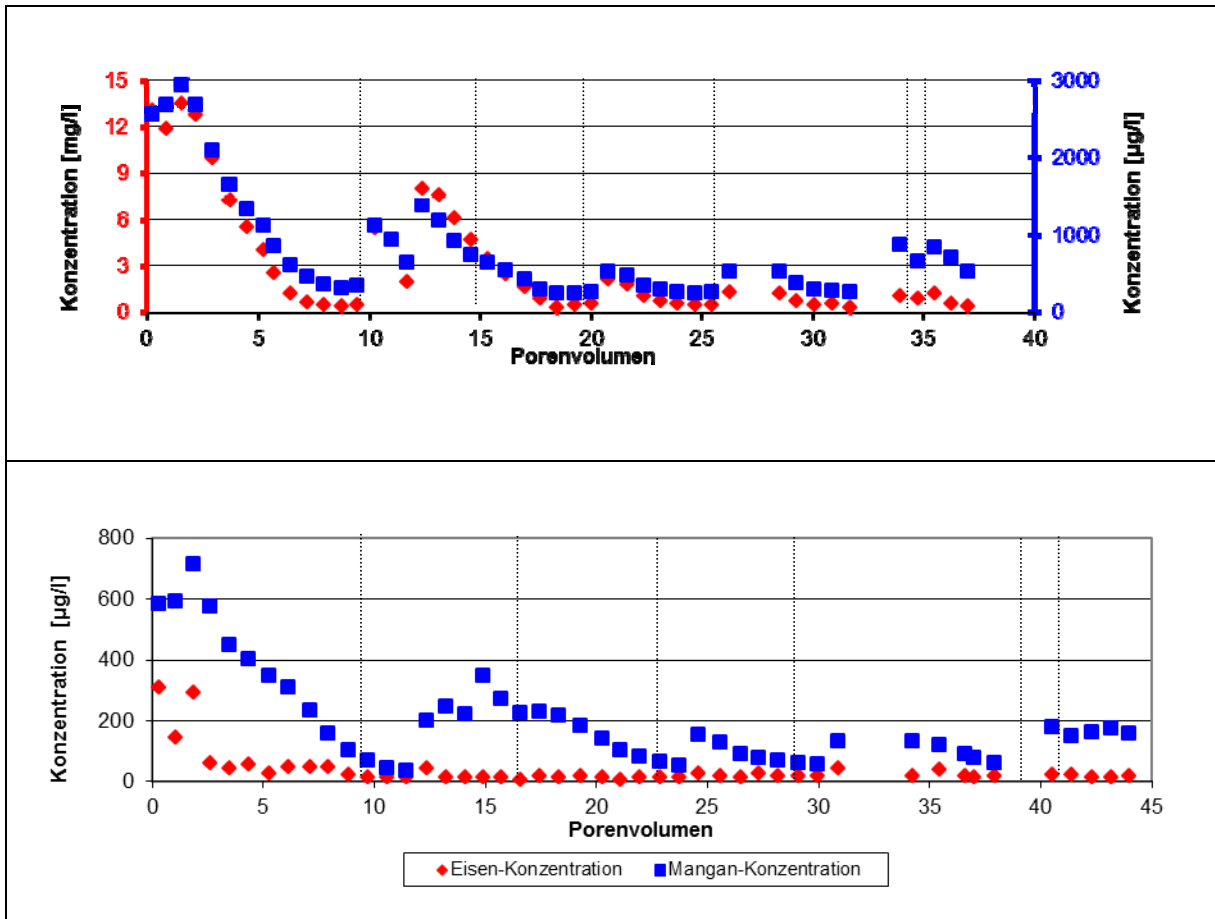


Abbildung 6-4: Gehalte an Eisen und Mangan am Säulenauslauf der unbelasteten (oben) und belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel des Versuches in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Die vertikalen Linien illustrieren die durchgeführten Wasserwechsel. Modifiziert nach Al Najem (2011 unv.)

#### Arsenfreisetzung im Verlauf der Säulenversuche 3 und 4

Wie auch im anoxischen Teilversuch liegen die Gehalte an Arsen im Ablauf der unbelasteten Säule im Bereich der Hintergrundwerte und der Bestimmungsgrenze (Abbildung 6–5). Im Ablauf der belasteten Säule liegen die Arsengehalte bei Umstellung auf oxische Bedingungen bei etwa 300 µg/l und sinken kurz darauf signifikant. Bis zum Ende der Messung bleiben die Arsenkonzentrationen relativ konstant bei 45 bis 100 µg/l. Die As(III)-Dominanz aus dem anoxischen Versuch lässt bei Umstellung auf oxische Bedingungen relativ schnell nach. Nach sieben Porenvolumina taucht allmählich As(V) im Ablauf auf nimmt im weiteren Verlauf so lange kontinuierlich zu, bis sich zum Ende des Versuchs eine Dominanz einstellt.

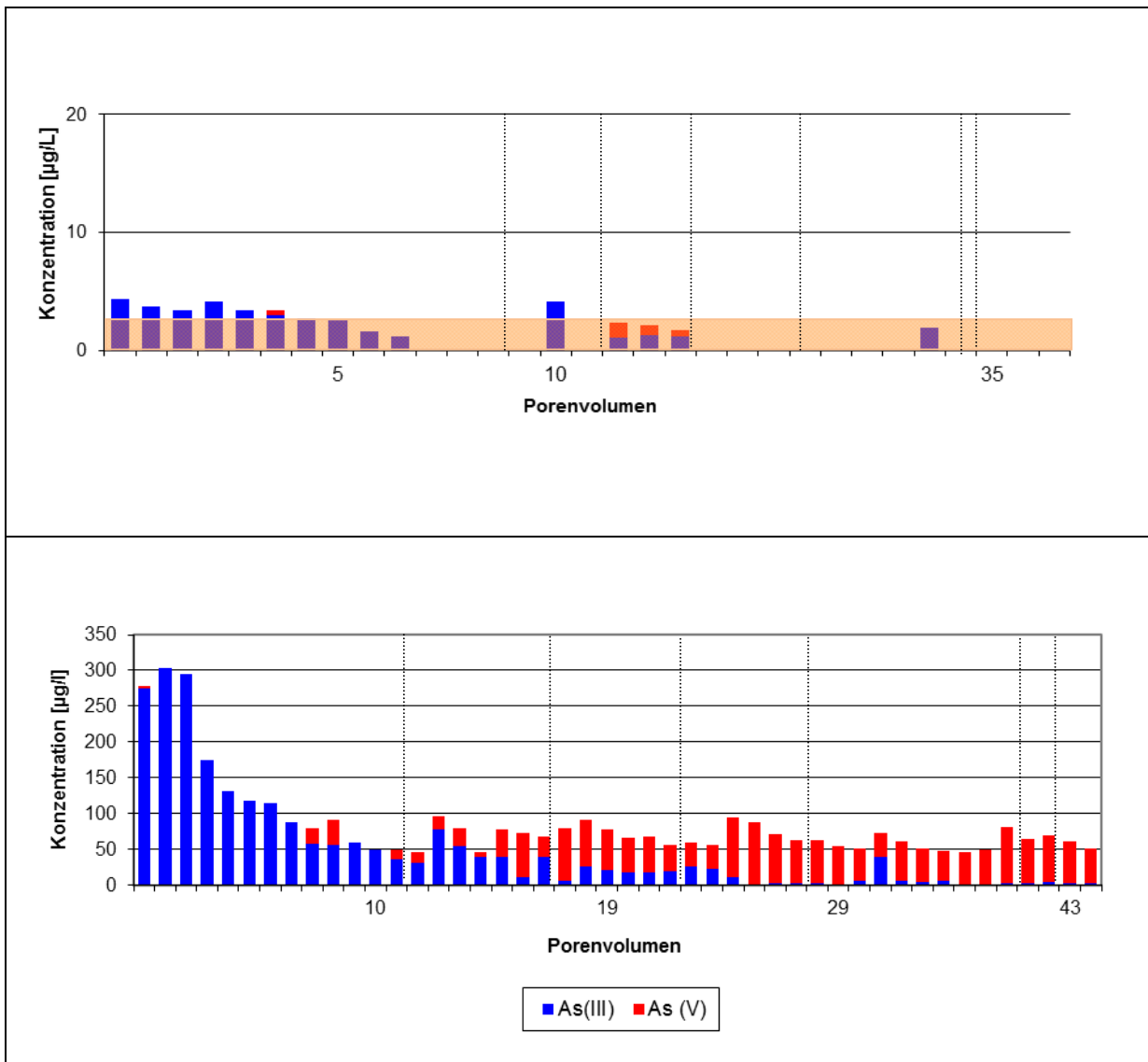


Abbildung 6-5: Freisetzung der Arsenspezies As (III) und As (V) aus der unbelasteten (oben) und der belasteten Säule (unten) nach dem Wechsel der Versuche in das oxische Milieu (Versuche 3 und 4). Das transparent orange Feld illustriert die Bestimmungsgrenze für Arsen. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar. Modifiziert nach Al Najem (2011 unv.).

### 6.1.2 Oxischer Versuch im Wechsel zu anoxischen Bedingungen

Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde Sediment vom Standort zunächst unter atmosphärischen Bedingungen gelagert und damit oxidiert. Das stark belastete Probenmaterial für den Versuch 5 stammt aus dem gleichen Liner wie in den in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Versuchen. Ein weiterer Versuch wurde mit Material aus der abstromig gelegenen Bohrung GW 28 durchgeführt. Nach dem Einbau des oxidierten Materials in die Säulen wurden die Versuche zunächst mit oxischem Versuchswasser betrieben und anschließend in anoxische Bedingungen überführt.

Sediment aus dem Schadenszentrum und schwach belastete Referenz aus dem Abstrom unter oxischen Milieubedingungen (Säulenversuch 5 und 6)

Die aus der stark belasteten Säule ausgetragenen Arsengehalte liegen zu Beginn des Versuchs bei 250 µg/l (Abb. 6-6). Im weiteren Versuchsverlauf nehmen die Gehalte kontinuierlich ab und erreichen gegen Ende des Versuchs Werte um 100 µg/l.

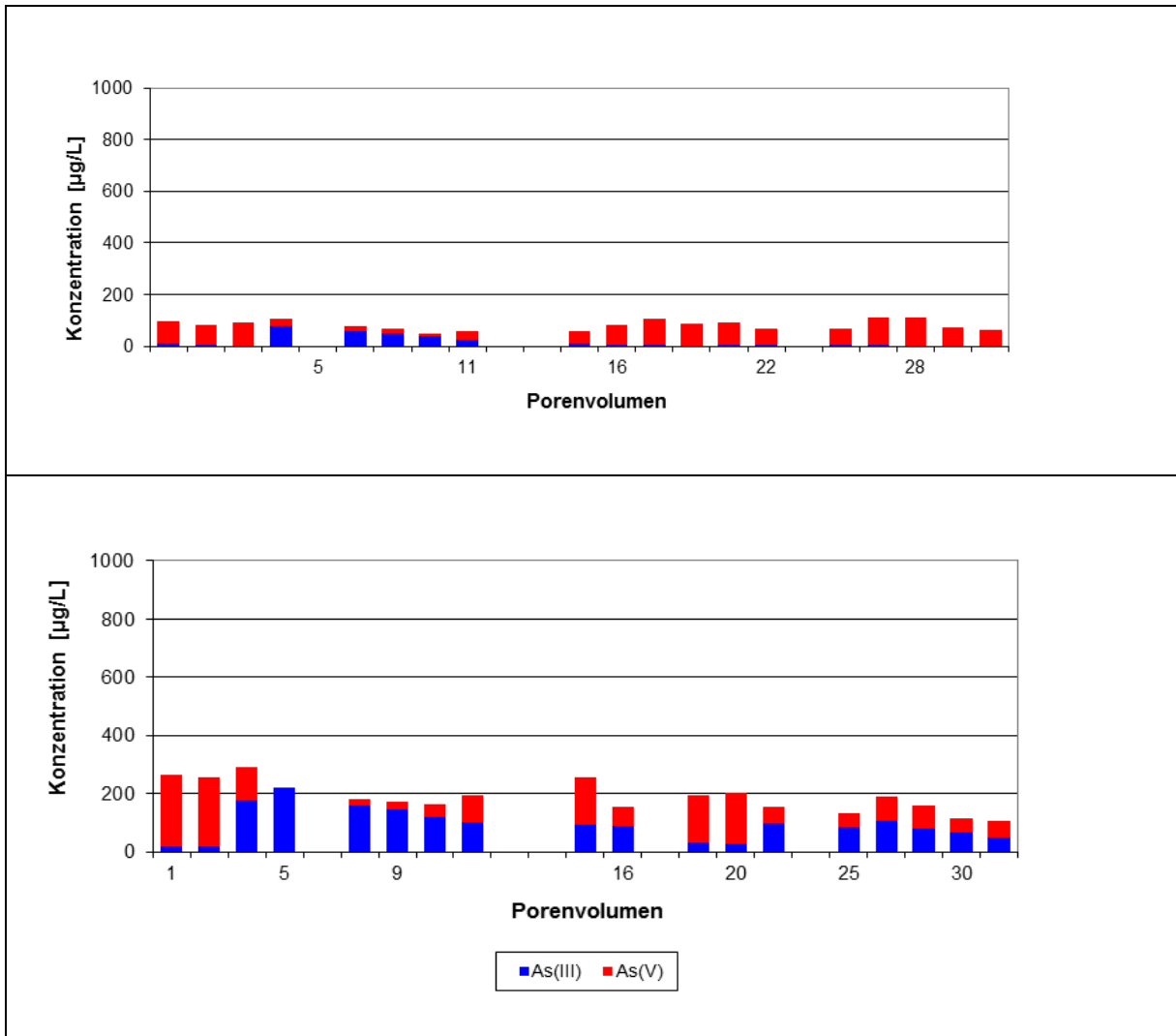


Abbildung 6-6: Arsenausgang aus der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) unter oxischen Milieubedingungen (Versuche 5 und 6). Daten: Ritter (2011, unv.)

Damit liegen die gemessenen Gehalte im oxischen Milieu im vergleichbaren Wertebereich wie in den zuvor beschriebenen Versuchen unter vergleichbaren Bedingungen. Allerdings ist der Übergang der Speziesverteilungen von As(III) zu As(V) in dieser Säule undifferenzierter ausgeprägt als in der schwach belasteten Säule, in der eine schnelle Oxidation des Arsens stattfindet. Der Konzentrationsverlauf zeigt keinen sichtbaren Trend. Die Austragskonzentrationen liegen um 100 µg/l Arsen (Abb. 6-6).

Sediment aus dem Schadenszentrum und schwach belastete Referenz aus dem Abstrom im Wechsel zu anoxischen Milieubedingungen (Säulenversuche 7 und 8)

Im Wechsel zu anoxischen Bedingungen steigen die Gehalte in beiden Säulen kontinuierlich an. Aus dem stark belasteten Sediment werden Gehalte bis zu 480 µg/l freigesetzt (Abb. 6-7).

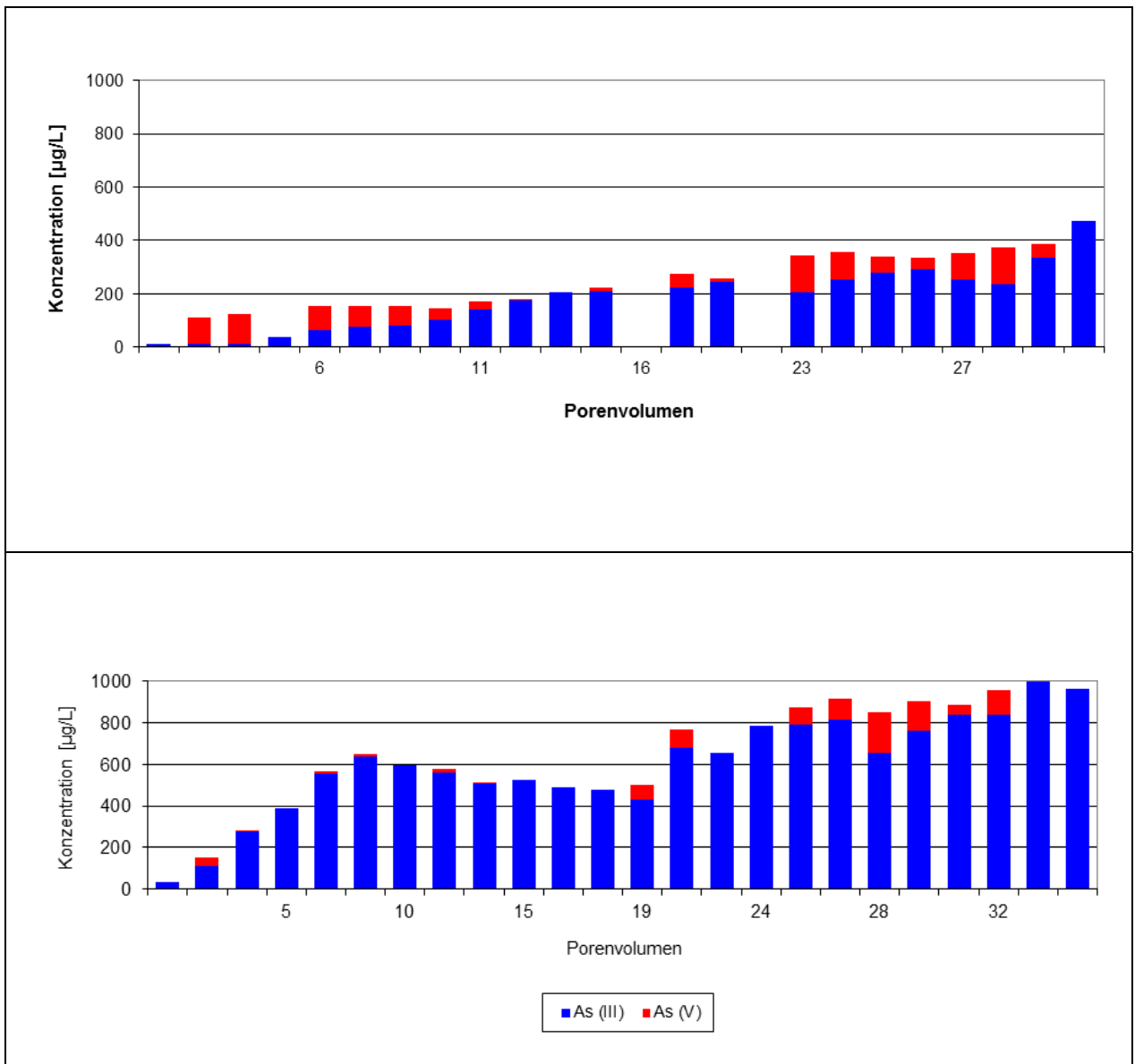


Abbildung 6-7: Arsenaustrag aus der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) unter anoxischen Milieubedingungen (Versuche 7 und 8). Daten: Ritter (2011, unv.)

Damit korrelieren die Arsengehalte zum Ende des Versuchs mit denen aus Versuch 2 unter vergleichbaren Bedingungen. Die Anteile an As(III) steigen dabei kontinuierlich an. Hierbei kann aufgrund des klaren Trends eine As(III)-Dominanz zum Ende des Versuchs abgeleitet werden, wie es auch in Versuch 2 der Fall ist.

In der Säule mit dem schwach belasteten Sediment aus dem Grundwasserabstrom (GW 28) bewirkt der Milieuwechsel einen besonders starken Konzentrationsanstieg. Hierbei lässt sich fast ausschließlich As(III) nachweisen. Schon kurz nach der Umstellung erreichen die Gehalte 600 µg/l und steigen zum Versuchsende auf 1.000 µg/l an. Damit sind die Gehalte etwa doppelt so hoch wie in der belasteten Säule.

### 6.1.3 Tracerversuche zur Bestimmung der hydrodynamischen Parameter

Nach der Beendigung der Versuche wurden zur Bestimmung der relevanten hydrodynamischen Parameter Tracerversuche an den jeweiligen Säulenpaaren 3 und 4, sowie 7 und 8 durchgeführt. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde Bromid als punktförmige Injektion (1 ml) mit einer Konzentration von 1.000 mg/l zugegeben. In kurzen Zeitabschnitten wurde der Durchbruch des Tracers beobachtet. Beim Säulenpaar 7 und 8 erfolgte die Zugabe des Tracers kontinuierlich mit einer Eingabekonzentration von 16 mg/l. Zusätzlich wurden für die jeweiligen Versuchsbedingungen die Durchbrüche eines idealen Tracers mit einem eindimensionalen Transportmodellierungsprogramm (Gleichungen aus *Kinzelbach, 1987*) berechnet und den Messwerten gegenübergestellt (Abb. 6-8). Die daraus ermittelten hydrodynamischen Parameter sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Hydrodynamische Parameter aus Tracerversuchen

Versuch		1 + 3	2 + 4	5 + 7	6 + 8
Br-Eingabe (punktförmig)	[mg]	1	1	-	-
Br-Eingabe (kontinuierlich $C_0$ )	[mg/l]	-	-	16	16
effektive Porosität	[%]	42	39	34	36
Dispersivität $\alpha$	[m]	0,003	0,008	0,001	0,002
Fließstrecke	[m]	0,30	0,30	0,25	0,25
Transport-Geschwindigkeit $v_a$	[m/d]	0,82	0,88	0,40	0,38
Säulenvolumen	[ml]	589	589	313	308
Porenvolumen	[ml]	247	230	106	111

Die effektiven Porositäten liegen zwischen 34 und 42 %. Hieraus resultieren bezogen auf die Geometrie der verwendeten Säulen Porenvolumina von 106 bis 247 ml. Die Abstandsgeschwindigkeiten liegen bei 0,4 bis 0,9 m/d. Die Unterschiede sind auf Heterogenitäten im Probenmaterial, Unterschiede in der Verdichtung des Materials während der Säulenpräparation der verwendeten Säulen sowie der Pumpraten zurückzuführen. Um innerhalb dieser Schwankungen die einzelnen Versuche miteinander vergleichbar zu machen, werden die Versuche auf die experimentell und rechnerisch ermittelten Porenvolumina bezogen. Die hydrodynamischen Durchflussraten entsprechen 1 bis 1,2 Porenvolumina pro Tag.

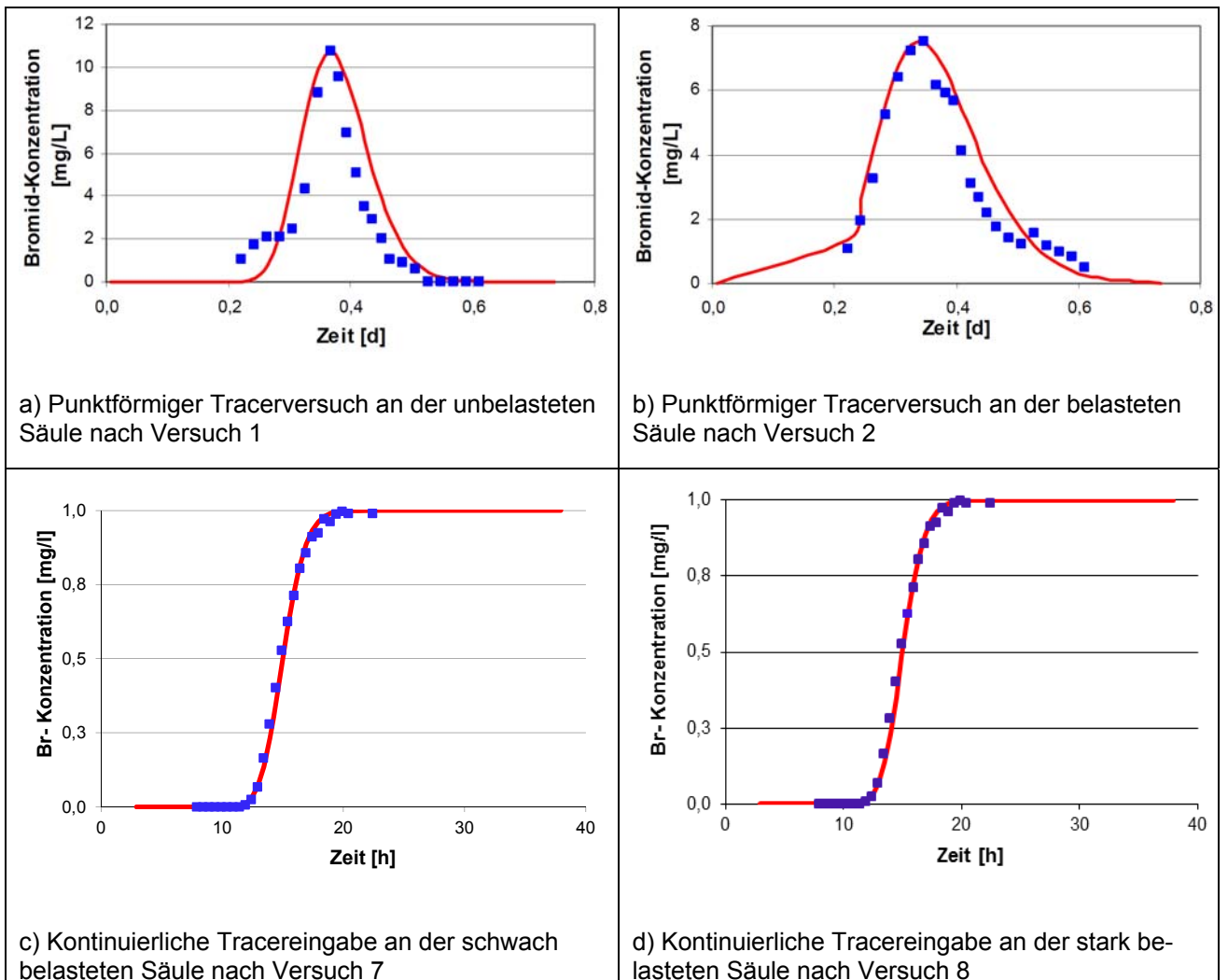


Abbildung 6-8: Gemessene und berechnete Bromid-Durchbruchskurven der vier Säulen. Die blauen Punkte stellen die Messwerte dar, die einem numerisch ermittelten Verlauf eines idealen Tracers (rote Linie) gegenübergestellt wurden. Die daraus abgeleiteten hydraulischen Größen sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt.

#### 6.1.4 Arsenkonzentrationen im Feststoff und Bilanzierung der Versuche

Nach Beendigung der Versuche wurden die Säulen geöffnet und Sedimentproben entnommen. Hierbei wurden die Säulen zur Ermittlung einer eventuell vorhandenen Zonierung in Folge von Arsenmobilisierungen in fünf Bereiche in Fließrichtung unterteilt. Die Nomenklatur in Abbildung 6-9 ergibt sich aus der Probenherkunft und der in Richtung der Durchströmung entnommenen Feststoffprobe. Zur Untersuchung der Arsenspeziesverteilung wurden analog zu den Feststoffuntersuchungen in Kapitel 5 Wasser-, Phosphat- und Salzsäure-Eluate sowie Königswasseraufschlüsse hergestellt und analysiert.

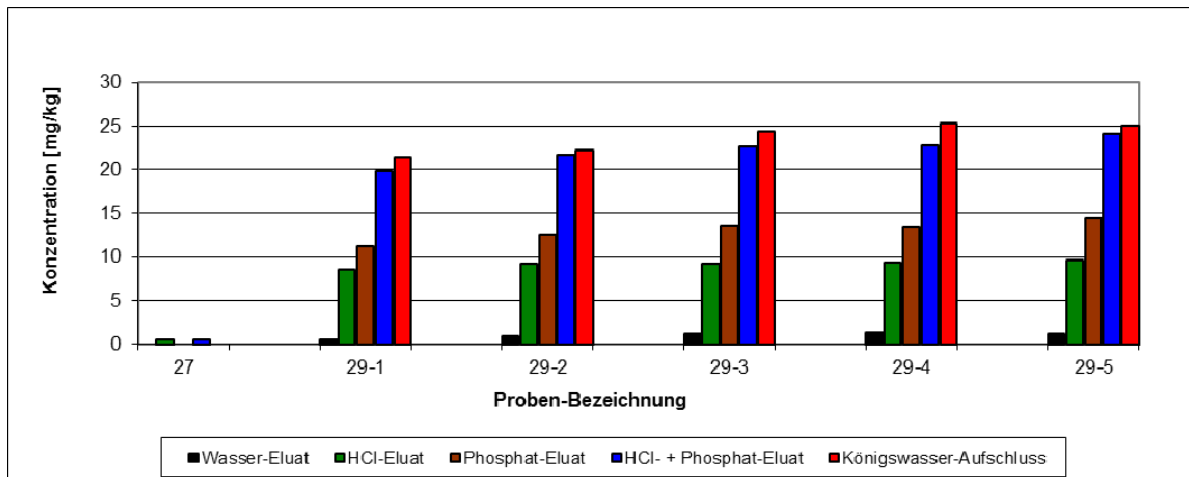


Abbildung 6-9: Arsengehalte im Feststoff der beiden Säulen aus verschiedenen Elutionen. Links: unbelastete Säule (GW 27, Versuch 3), Proben 29-1 bis 29-5 Schichten aus der belasteten Säule (GW 29, Versuch 4) in Strömungsrichtung. Aus *Al Najem (2011 unv.)*

Die unbelastete Referenzsäule weist lediglich geringe Arsengehalte im Salzsäure-Eluat auf. Theoretisch müssten sich aufgrund der sequenziellen Extraktion diese Gehalte – respektive die Summe aus Phosphat- und Salzsäure-Eluat auch in der Königswasserextraktion wiederfinden. Im Falle der unbelasteten Säule liegen die Gehalte jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2,5 mg/kg.

Aus Abbildung 6-9 geht hervor, dass die gemessenen Gehalte im belasteten Feststoff in Richtung der Durchströmung ansteigen. Die Eluate zeigen ein mit den Feststoffuntersuchungen in Kapitel 5 vergleichbares Bild. Durch Wasser lösliches Arsen liegt zwischen 0,5 und 1,2 mg/kg Feststoff. Der durch Phosphat eluierbare Anteil an Arsen liegt mit 11,2 und 14,5 mg/kg geringfügig oberhalb des durch Salzsäure löslichen Anteils (9 mg/kg). In Addition entsprechen die Ergebnisse der beiden Eluate weitestgehend dem gemessenen Gesamtgehalt aus dem Königswasseraufschluss. In Durchströmungsrichtung ist unabhängig von der Probenaufbereitung ein Anstieg der Arsengehalte festzustellen. Am deutlichsten ist dieser bei den Phosphat-Eluaten zu beobachten, in denen As(V) die dominante Spezies ist.

Tabelle 6-2: Ausgetragene Arsenmenge durch Ermittlung der Konzentrationen im Königswasseraufschluss (belastete Säule, Versuch 4)

	As [mg/kg]
As-Konzentration vor dem Beginn der Säulenversuche	33,6 +/- 0,2
As-Konzentration nach Beendigung der Säulenversuche	23,7 +/- 1,7
<b>Ausgetragene As-Konzentration</b>	<b>9,9</b>

Tabelle 6-3: Bilanzierung des Arsenaustrags durch Ermittlung der Arsenfrachten während der Freisetzungsversuche (belastete Säule, Versuch 4)

Tage	Pumprate [ml/h]	Gefördertes Volumen [L]	Mittlere As-Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	Ausgetragene As-Fracht [mg]
54	8,10	10,5	461	4,84
4	50,0	4,80	326	1,57
4	37,5	3,60	461	1,66
50	8,45	10,1	87,2	0,88
20	3,00	1,40	59,1	0,08
<b>Ausgetragene As-Fracht [mg]:</b>				<b>9,03</b>
<b>Masse des eingebauten Feststoffes [g]:</b>				<b>952</b>
<b>Ausgetragene As-Konzentration [mg/kg]</b>				<b>9,50</b>

Die Bilanz aus Messungen vor und nach den Säulenversuchen ergibt für die Säule 2 respektive 4 aus dem Schadenszentrum einen Austrag von ca. 9,9 mg/kg (Tab. 6-2). Dies entspricht einem Anteil von ca. 30 % der Gesamtarsenmenge. Über die Durchflussmengen und gemessenen Arsengehalte lässt sich eine Bilanz von 9,5 mg/kg ermitteln. Hierbei wird entsprechend des Tracerversuchs von einer effektiven Porosität von 39 % ausgegangen sowie einem Säulenvolumen von 589 ml. Bezogen auf eine spezifische Dichte von 2,65 g/cm<sup>3</sup> entspricht dies einer Masse von 952 g (Tab. 6-3). Somit stimmen die aus zwei Methoden bestimmten Massenbilanzen aus den Säulenversuchen sehr gut überein.

Aus Versuch 7 ergibt sich bezüglich des stark belasteten Materials ein ähnliches Verteilungsmuster wie zuletzt beschrieben (Abb. 6-10 oben). Allerdings verbleibt bei der belasteten Probe eine deutliche Differenz beim Vergleich der kumulierten Eluatgehalte (Summe Phosphat- und Salzsäure-Eluat) mit den Werten der Königswasserextrakte. Ein systematischer Fehler in der Probenvorbereitung/Analytik konnte nicht als Grund festgestellt werden.

Verglichen mit Säule 4 kann aus Säule 7 unter ähnlichen Versuchsbedingungen deutlich weniger Arsen mobilisiert werden. Es ist zu vermuten, dass durch die Oxidation an Luft-sauerstoff vor dem Einbau des Probenmaterials in die Säule das Arsen in stärkere Bindungsformen übergegangen war. Hierbei wird nicht Arsen mit dem Sauerstoff oxidiert, sondern das reduzierte Eisen. Während dieses Prozesses wird Arsen in die Eisenhydroxide eingebaut. Es zeigt sich durch den ansteigenden Trend in Abbildung 6-7 (oben), dass die Mobilisierung des Arsens zeitverzögert stattfindet. Aus den Feststoffuntersuchungen vor und nach dem Versuch kann ein Austrag von ca. 17,5 mg ermittelt werden, der somit höher liegt als im Versuch 4. Dieser ist zum überwiegenden Teil den Phosphat-löslichen Anteilen zuzuordnen. Allerdings wurden in diesem Versuch auch nennenswerte Salzsäure-lösliche Anteile ausgetragen (Tab. 6-4).



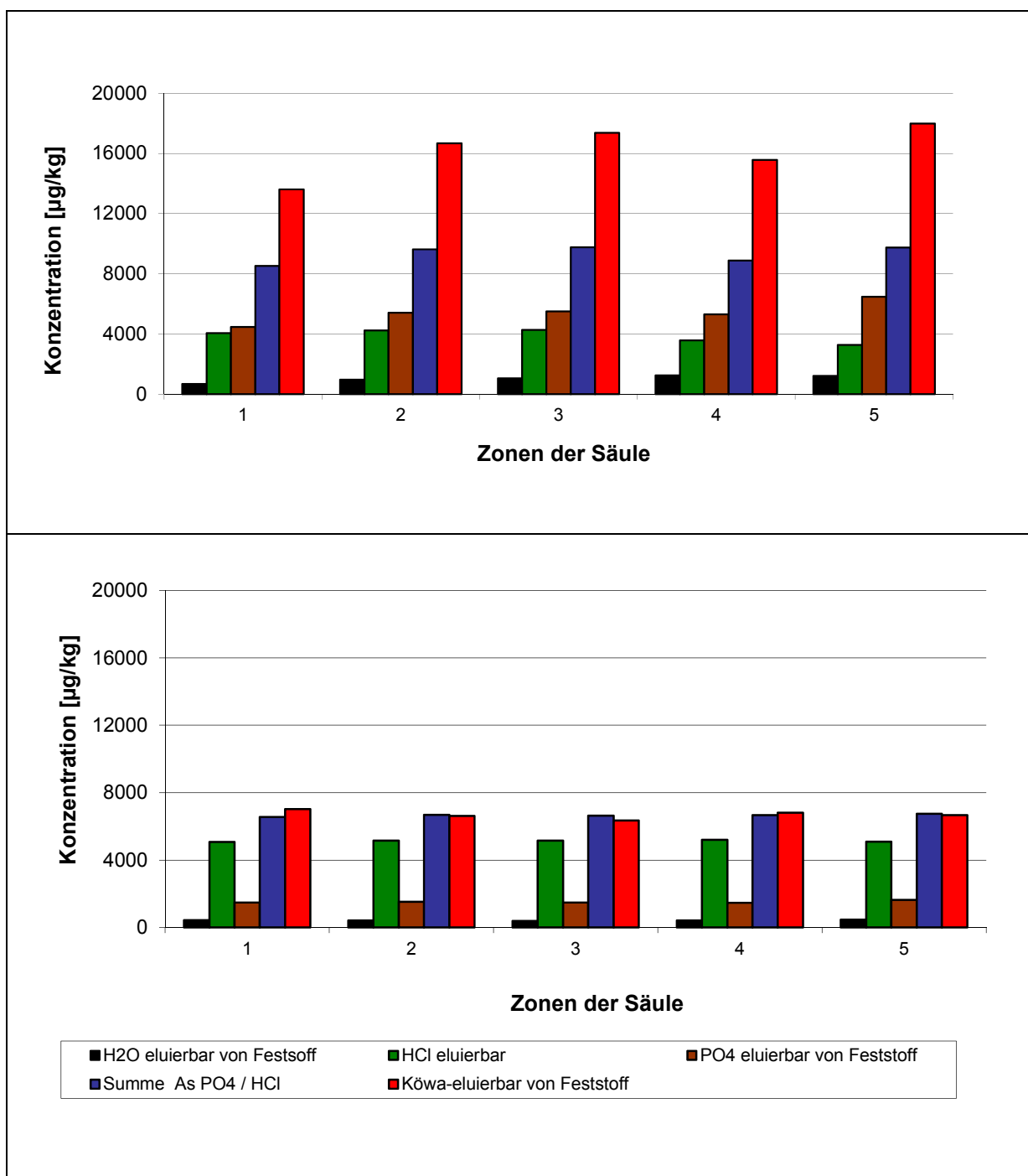


Abbildung 6-10: Arsengehalte am Feststoff der stark belasteten (oben) und schwach belasteten Säule (unten) aus verschiedenen Elutionen (Versuche 7 und 8). Die Probennummern 1 bis 5 entsprechen Schichten der Säule in Strömungsrichtung. Nach Ritter (2011, unv.)

Im Falle der schwach belasteten Feststoffproben zeigt sich eine ausgeglichene Bilanz aus den Sedimentuntersuchungen und den kumulierten Säulenausträgen. Aus der schwach belasteten Säule 8 werden 9 mg Arsen ausgetragen, die fast ausschließlich der Phosphat-löslichen Fraktion zuzuordnen sind (Abb. 6-10, Tab. 6-4).

Tabelle 6-4: Bilanzierung der Feststoffgehalte nach Beendigung der Versuche 7 und 8 in [mg/kg].

	<b>Stark belastete Säule (Versuch 7)</b>	<b>Schwach belastete Säule (Versuch 8)</b>
<b>Vor dem Versuch:</b>		
Wasser-löslicher Anteil	2,07 +/- 0,20	1,46 +/- 0,05
Phosphat-löslicher Anteil	17,5 +/- 2,9	9,21 +/- 0,07
Salzsäure-löslicher Anteil	11,9 +/- 0,01	Nicht bestimmt
Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss)	33,6 +/- 0,22	15,7 +/- 0,5
<b>Nach dem Versuch:</b>		
Wasser-löslicher Anteil	1,02 +/- 0,22	0,43 +/- 0,03
Phosphat-löslicher Anteil	5,43 +/- 0,7	1,52 +/- 0,07
Salzsäure-löslicher Anteil	3,88 +/- 0,43	5,14 +/- 0,05
Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss)	16,1 +/- 1,7	6,68 +/- 0,24
Bilanz der Phosphat-löslichen Anteile vor und nach den Versuchen	12,2	8,41
Bilanz der Gesamtgehalte vor und nach den Versuchen	17,5	9,02

Tabelle 6-5: Bilanzierung der Feststoffgehalte nach Beendigung der Versuche 7 und 8 mit den kumulierten Austragsgehalten in [mg]

	<b>Stark belastete Säule (Versuch 7)</b>	<b>Schwach belastete Säule (Versuch 8)</b>
Kumulierter Austrag im Säulenablauf	1,65*	2,96
Bilanz aus Königswasseraufschlüssen (Tab. 6-4) bezogen auf Sedimentmasse (0,5 kg)	8,75	4,51

\* unplausibler Wert aufgrund unzureichender Datenlage

Auf der Grundlage der Versuchsergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Mobilisierbarkeit des Arsens mit der Entfernung zum Schadenszentrum deutlich zunimmt.

Das in den Abstrom gelangte Arsen verfügt demnach über eine für den Schadstoff relativ hohe Mobilität. Die Residuen in den Salzsäure-Eluaten dagegen entsprechen den ursprünglich vorhandenen Gehalten (Kapitel 4). Dies wird auch durch die Versuche 1 bis 4 belegt, bei denen die Anteile des Salzsäure-eluierbaren Arsens nach Versuchsende in der gleichen Größenordnung liegen wie in der Ausgangsprobe. Die Verbindungen scheinen insbesondere im Abstrom des Schadens stabil zu sein und unter den gegebenen Bedingungen nur geringen Beitrag zur mobilen As-Fraktion zu leisten.

## 6.2 Versuche zur beschleunigten Freisetzung von Arsen

Im folgenden Kapitel werden acht Säulenversuche beschrieben, die zum Ziel hatten, die beschleunigte Freisetzung von Arsen durch Zugabe von Phosphat zu untersuchen. Hierbei wurde im Vergleich mit einer nicht beaufschlagten Referenz (Versuch 9) die Steigerung des As-Austrags durch Zugabe von Phosphat in Versuch 10 unter Laborbedingungen untersucht.

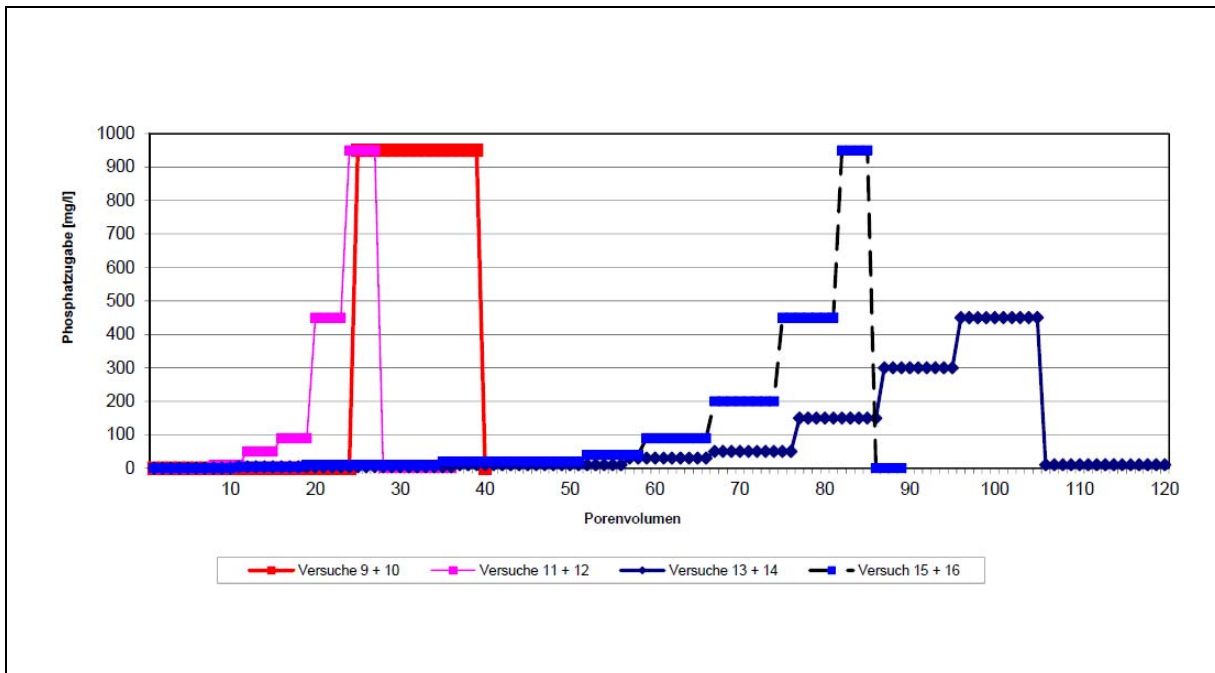


Abbildung 6-11: Beim Vorversuch 10 wurde das Substrat in destilliertem Wasser verabreicht. Die stufenweise Steigerung der Dosierungen in den Versuchen 11 bis 16 erfolgte in Replikatwasser, mit Ausnahme der höchsten Eingabekonzentration in den Versuchen 11 und 12.

Die Versuche 11 und 12 stellen Parallelversuche mit belasteten Materialien des Standortes unter vergleichbaren Bedingungen dar. Hierbei sollten jeweils für die anaeroben Standortbedingungen geeigneten Substratkonzentrationen ermittelt werden.

Die Versuche 12 bis 16 erschließen detaillierter und über einen längeren Zeitraum die stattfindenden Prozesse. In Abbildung 6-11 sind die Zugaben des Substrats für die Versuche dargestellt. Tabelle 3-6 demonstriert die Säulengeometrien und die unterschiedlichen Eingabemodi.

### 6.2.1 Beladung und Remobilisierung (Versuche 9 und 10) unter oxischen Bedingungen

Die Säulenversuche zur Beladung von unbelastetem Material mit Arsen sowie dessen Remobilisierung sind bei *Schwarzenberger (2011)* beschrieben. Relevante Daten sind in Anlage 4.1 beigefügt.

Zwei Säulen wurden mit unbelastetem Sediment vom Untersuchungsgebiet jeweils unter oxischen Bedingungen über 530 Stunden (entspricht 26 Porenvolumen) mit As(V) in einer Eingabekonzentration von 7,1 mg/l beaufschlagt. Die Zusammensetzung der Wässer entsprach hierbei den oxischen Säulenversuchen aus dem vorangehenden Kapitel sowie der Tabelle 3-7. Hierbei ist in beiden Säulen nach 6 Porenvolumen ein Austrag von Arsen zu verzeichnen, der in einer Größenordnung von 10 % der Eingangskonzentrationen liegt (Abb. 6-12). In der anschließenden Akkumulationsphase gehen die Austräge stetig zurück und nach 15–20 Porenvolumina wird das zugegebene Arsen vollständig vom Aquifermaterial adsorbiert. Die um den kurzzeitigen Austrag korrigierte sorbierte Arsenmenge kann mit 6,1 mg je Säule bilanziert werden. Dies entspricht bezogen auf das Säulenvolumen einer Beladung von jeweils 12,2 mg/kg.

Im zweiten Teil der Versuche wurden die oxischen Bedingungen beibehalten. Die Zusammensetzung des Versuchswassers wurde jedoch dahingehend verändert, dass den Säulen eine Phosphatlösung von 10 mM (entspricht 960 mg/l) in destilliertem Wasser zugeführt wurde. Dies hatte den Hintergrund, mögliche Störfaktoren auszuschalten und das Augenmerk lediglich auf den erwarteten Prozess des Austausches der Oberflächenbelegung zu konzentrieren.

Bei Versuch 9 kann über die gesamte Versuchsdauer kein nennenswerter Austrag von Arsen beobachtet werden. Anders dagegen bewirkt die Zugabe von Phosphat im Versuch 10 eine schnelle Mobilisierung des beaufschlagten Arsens. Kurz nach der Applikation werden Gehalte an Arsen um 23.000 µg/l gemessen. Nach der drastischen Freisetzung gehen die Austragskonzentrationen schnell wieder zurück. Weitere Mobilisierungen finden trotz der fortdauernden Phosphatzugaben nicht mehr statt (*Schwarzenberger, 2011*).

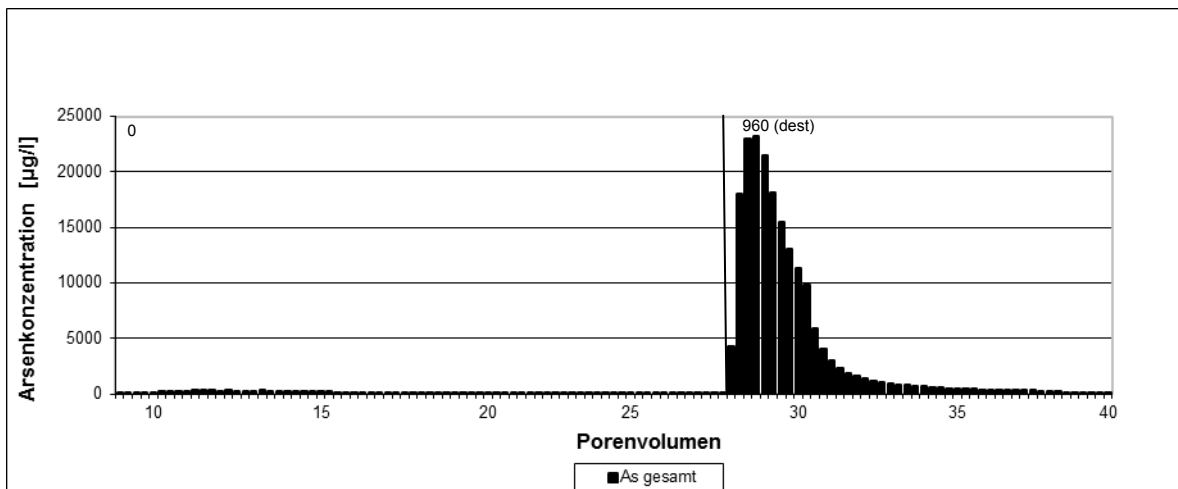
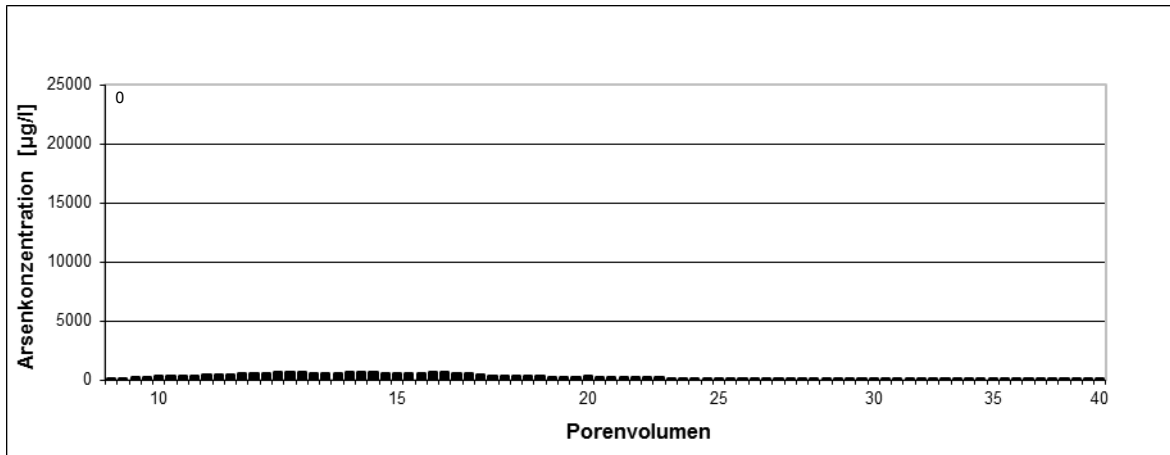


Abbildung 6-12: Versuch 9 (oben) ohne und Versuch 10 (unten) mit Phosphatzugabe. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar, die Zahlen geben die Konzentrationen der Phosphateingabe [mg/l] an. Der Versuch wurde mit Ausnahme des mit „dest“ gekennzeichneten Wassers (= destilliertes Wasser) mit dem Standort entsprechend repliziertem Wasser durchgeführt.

### 6.2.2 Kurzzeit-Versuche zur Arsenmobilisierung (Versuche 11 und 12) unter anoxischen Bedingungen

Bei den Austragsdiagrammen der Versuche 11 und 12 in Abbildung 6-13 ist zu erkennen, dass die stufenweise Erhöhung der Phosphateingaben (Abbildung 6-11) zunächst keinen nennenswerten Einfluss auf die Freisetzung von Arsen aus belasteten Sedimenten des Untersuchungsgebietes hatten. Auffällig ist jedoch die Veränderung der dominanten Spezies von anfänglich As(V) zu As(III) in beiden Versuchen, die mit der Zugabe der ersten Phosphatgaben von 7 mg/l zeitlich zusammenfallen.

Im weiteren Verlauf ähneln die Versuche dem zuvor beschriebenen Versuch 10. Offensichtlich spielt das Alter der Arsenkontamination keine wesentliche Rolle. Nach der Beaufschlagung des Versuchswassers auf eine Konzentration von 115 mg/l Phosphat – in künst-

lich hergestelltem Versuchswasser – wird eine schnelle Freisetzung mit Konzentrationen von 14.000 µg/l (Versuch 11) bzw. 17.000 µg/l (Versuch 12) festgestellt. Hierbei wird zum überwiegenden Teil As(V) nachgewiesen. Auffällig ist auch der zeitweise Anstieg der As(III)-Anteile auf > 1.000 µg/l, die damit deutlich höher liegen als zu anderen Versuchszeitpunkten.

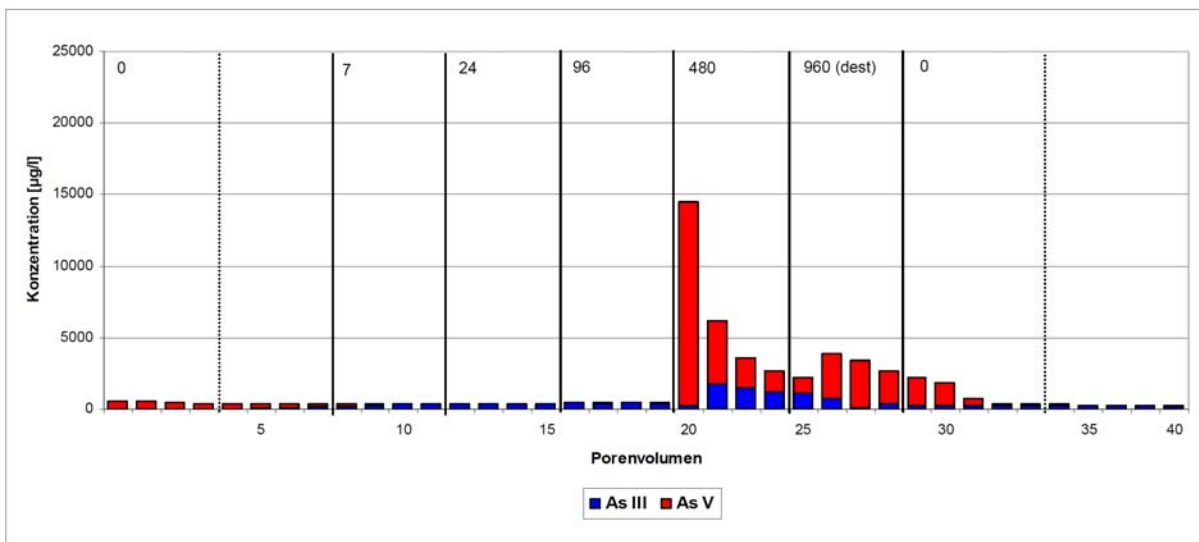
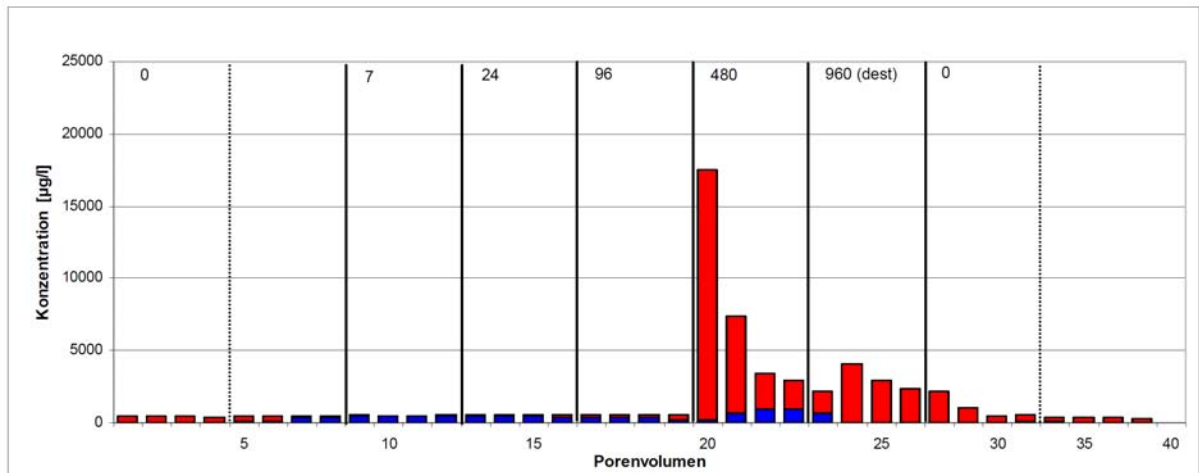


Abbildung 6-13: Versuche 11 und 12 mit stufenweise ansteigender Phosphatbeaufschlagung. Die vertikalen Linien stellen die Wasserwechsel dar, die Zahlen geben die Konzentrationen der Phosphateingabe [mg/l] an. Die Eingabe erfolgte mit dem Standort entsprechend repliziertem Wasser, mit Ausnahme der mit „dest“ (= destilliertes Wasser) gekennzeichneten Lösung

### 6.2.3 Langzeitversuche zur Arsenmobilisierung unter oxidischen Bedingungen (Versuche 13 und 14)

Die Versuche 13 und 14 wurden unter oxidischen Bedingungen mit Arsen aus einer belasteten Sedimentprobe aus dem Schadenszentrum des Untersuchungsgebietes durchgeführt. Beide Versuche liefen zur Verifizierung der Ergebnisse parallel und unter vergleichbaren

Bedingungen. Als Referenz wird der unter äquivalenten Versuchsbedingungen, aber ohne Phosphat-Zugabe durchgeführte Versuch 4 (Kapitel 6.1) dargestellt, der im Folgenden näher beschrieben wird.

Wie Versuch 4 mit Abbildung 6-5 und 6-14 (oben) zeigt, findet ohne Phosphatzugabe ein schneller Rückgang der Arsengehalte im Säulenablauf von ca. 300 µg/l auf 50 µg/l statt. Diese Konzentrationsabnahme wird von einem Arsenspezieswechsel von einer anfänglichen As(III)-Dominanz zu ausschließlich As(V) zum Versuchsende begleitet. Aufgrund der geringen Austragsraten und dem eindeutig abnehmenden Trend stellt die berechnete Austragsbilanz von 0,7 mg trotz der kürzeren Versuchsdauer einen Blindwert für die unter diesen oxidischen Bedingungen durchgeführten Versuche 13 und 14 dar. In diesen finden sich zu Beginn Arsengehalte von 300 µg/l bzw. 500 µg/l, wobei in dieser Phase jeweils As(V) dominiert (Abb. 6-14). Nach der ersten Phosphat-Applikation (4 mg/l) steigen die Austragskonzentrationen schnell auf 690 µg/l bzw. 820 µg/l As an. In diesen Konzentrationsbereichen ist insbesondere im Versuch 14 fast ausschließlich As(III) nachweisbar. Nachfolgende Peaks korrelieren jeweils mit den steigenden Konzentrationen der Phosphatzugaben. Am Ende der Versuche ist As(V) die dominante Spezies. Die Arsenkonzentrationen im Ausgang der Säulen liegen bei Zugabe von Versuchswasser ohne Phosphat-Beaufschlagung mit 35 µg/l mit Abschluss der Versuche deutlich unterhalb der Startkonzentrationen.

#### **6.2.4 Langzeitversuche zur Arsenmobilisierung unter anoxischen Bedingungen (Versuche 15 und 16)**

Die Versuche 15 und 16 wurden unter anoxischen Versuchsbedingungen mit belasteten Sedimentproben aus dem Schadenszentrum des Untersuchungsgebiets durchgeführt. Beide Versuche liefen zur Verifizierung der Ergebnisse parallel unter vergleichbaren Bedingungen. Als Referenz wird der in Abbildung 6-1 und 6-15 (oben) unter vergleichbaren Versuchsbedingungen, aber ohne Phosphat-Zugabe durchgeführte Versuch 2 (Kapitel 6.1) dargestellt und nachfolgend beschrieben.

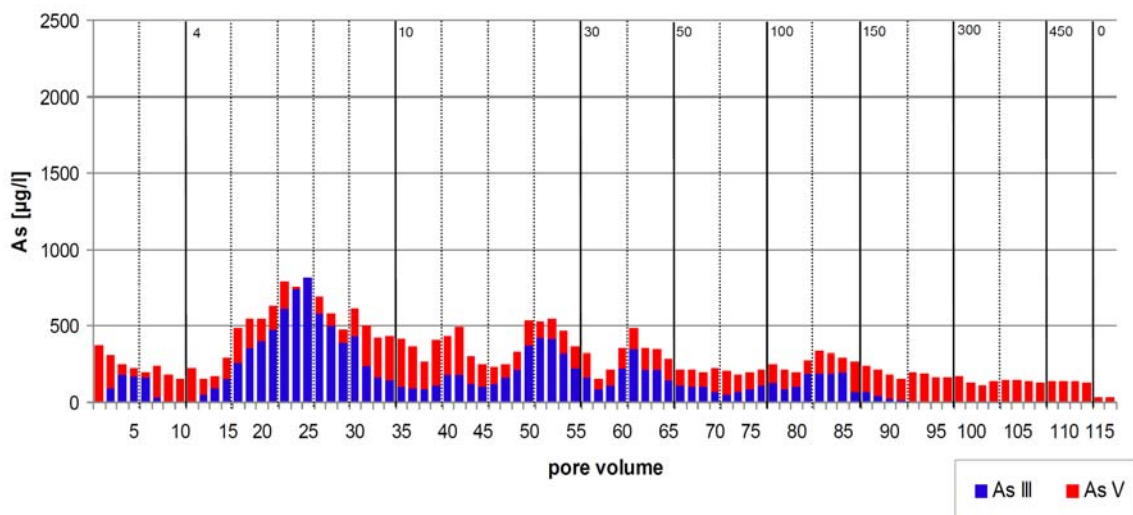
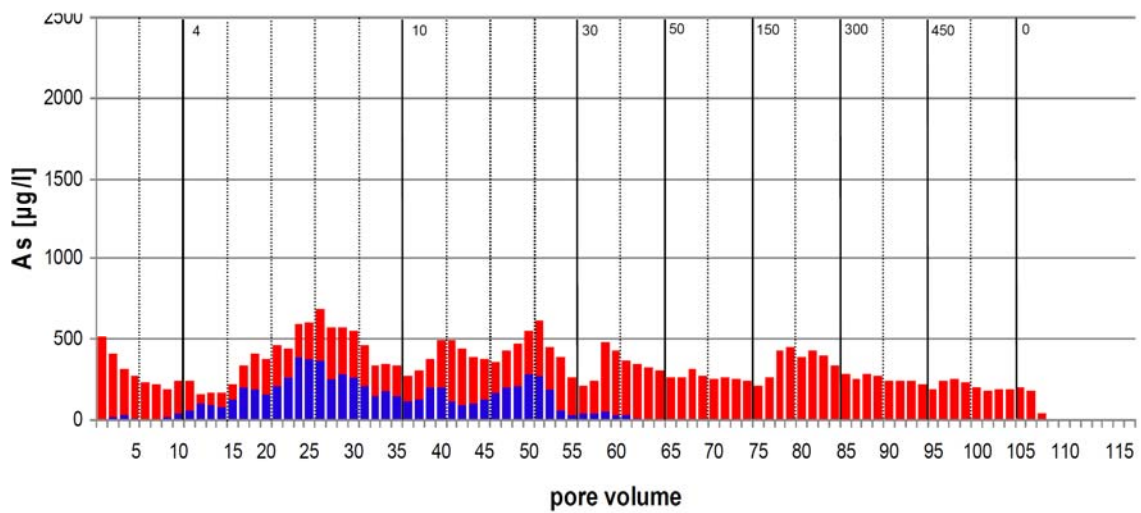
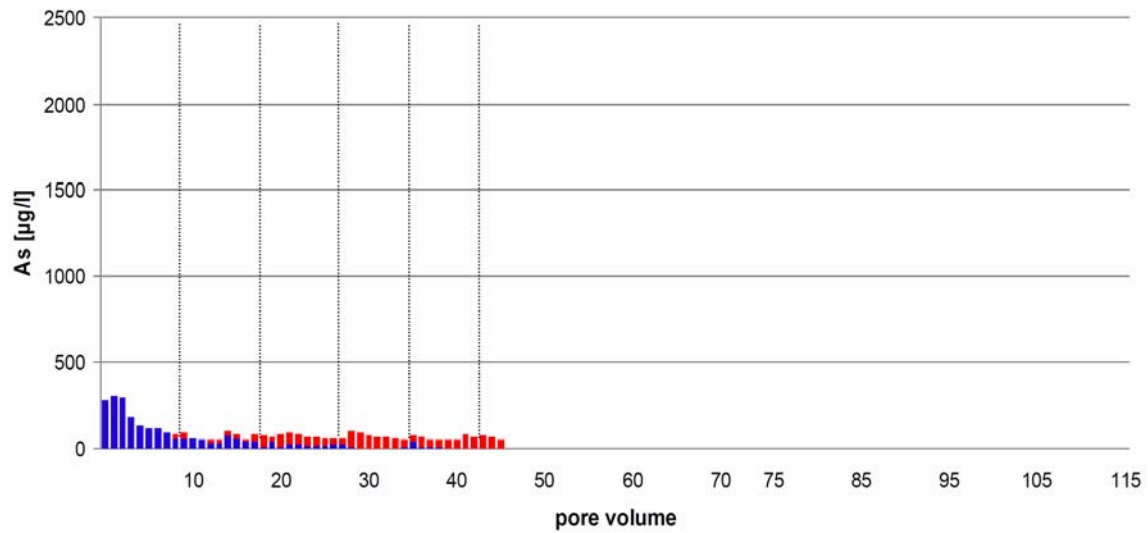


Abbildung 6-14: Vergleichende Darstellung des oxischen Versuchs 4 (oben) ohne Phosphatzugabe (siehe auch Abbildung 6-5) mit den Versuchen 13 und 14 unter vergleichbaren Bedingungen und stufenweiser Phosphatzugabe in [mg/l]. Die Wasserwechsel sind als vertikale Linien dargestellt. Bei der Zugabe von Phosphat sind die Eingabekonzentrationen als Zahl an den jeweiligen oberen Achsenenden dargestellt.



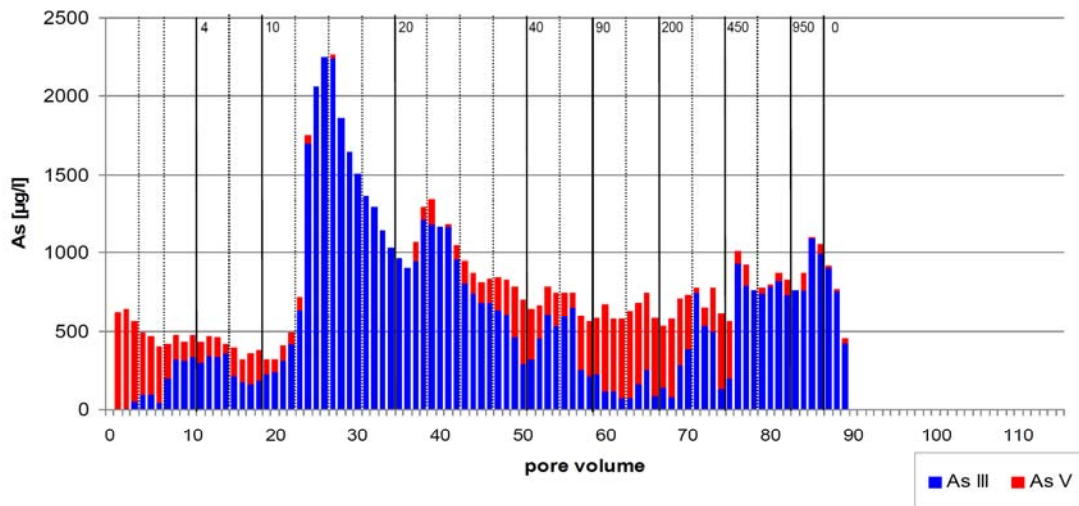
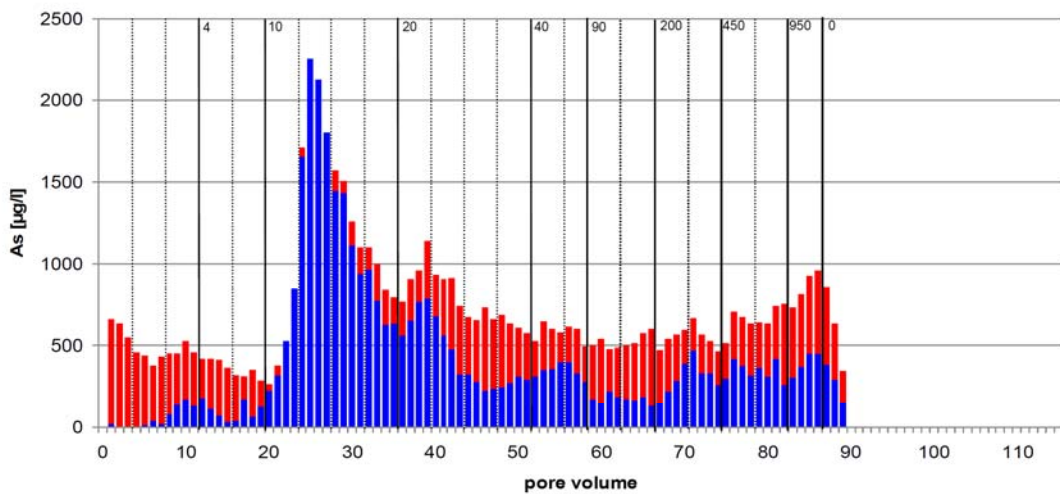
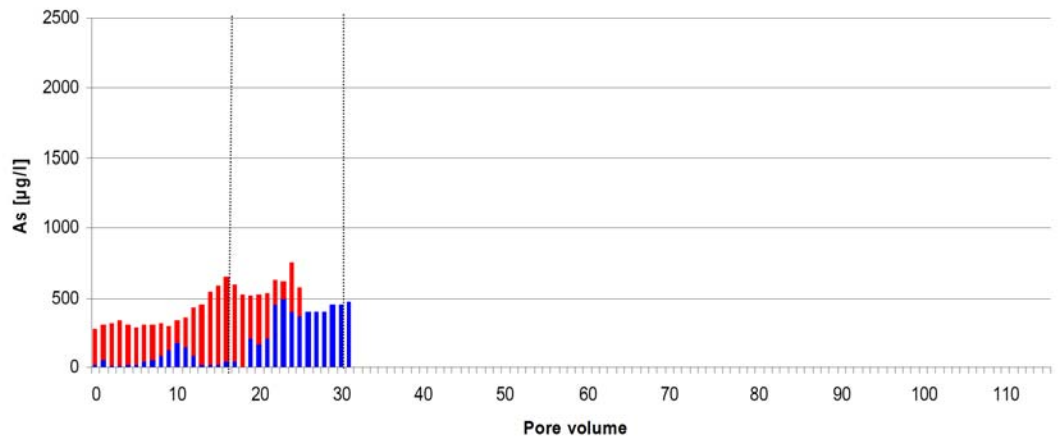


Abbildung 6-15: Vergleichende Darstellung des anoxischen Versuchs 2 (oben) ohne Phosphatzugabe (siehe auch Abbildung 6-1) mit den Versuchen 15 und 16 unter vergleichbaren Bedingungen und stufenweiser Phosphatzugabe in [mg/l]. Die Wasserwechsel sind als vertikale Linien dargestellt. Bei der Zugabe von Phosphat sind die Eingabekonzentrationen als Zahl an den jeweiligen oberen Achsenenden dargestellt.

Ohne Phosphatzugabe liegen die Arsenkonzentrationen zu Versuchsbeginn bei ca. 300 µg/l (Abbildung 6-1). Während des Versuchs steigen die Gehalte zeitweise auf 700 µg/l an und bleiben dann auf diesem Niveau. Die Speziesverteilung verschiebt sich dabei von dominantem As(V) zu Versuchsbeginn nach As(III) zu Versuchsende. Aus der Kumulation der Austräge kann ein Gesamtaustrag von 2,6 mg für den Versuch 2 ermittelt werden.

Die Verteilungsmuster zu Beginn der Versuche 15 und 16 ähneln dem des Versuchs 4, wobei die Anfangskonzentrationen mit ca. 600 µg/l etwas höher liegen (Abb. 6-15). Im Versuchsverlauf schwanken die Konzentrationen in der Vorlaufphase und zeigen während niedriger Phosphatzugaben (4 mg/l) leicht abnehmende Tendenzen. Mit der Zugabe von 10 mg/l Phosphat steigt der Arsenaustrag signifikant an. Jede weitere Erhöhung der Phosphateingabekonzentration ist von einem erneuten Peak begleitet. Die freigesetzte Arsenkonzentration liegt im Versuch 16 generell etwas höher als im Versuch 15.

Die Amplitude des ersten Peaks wird dabei auch bei sehr hohen Dosen nicht mehr erreicht. Grund hierfür ist, dass bereits 30% bzw. 50% des Gesamtaustrages auf den ersten bzw. zweiten Peak entfallen. Bezogen auf den Gesamtaustrag von den Säulen findet nach dem ersten Peak bis hin zum Versuchsende eine konstante Freisetzung statt (Abb. 6-16).

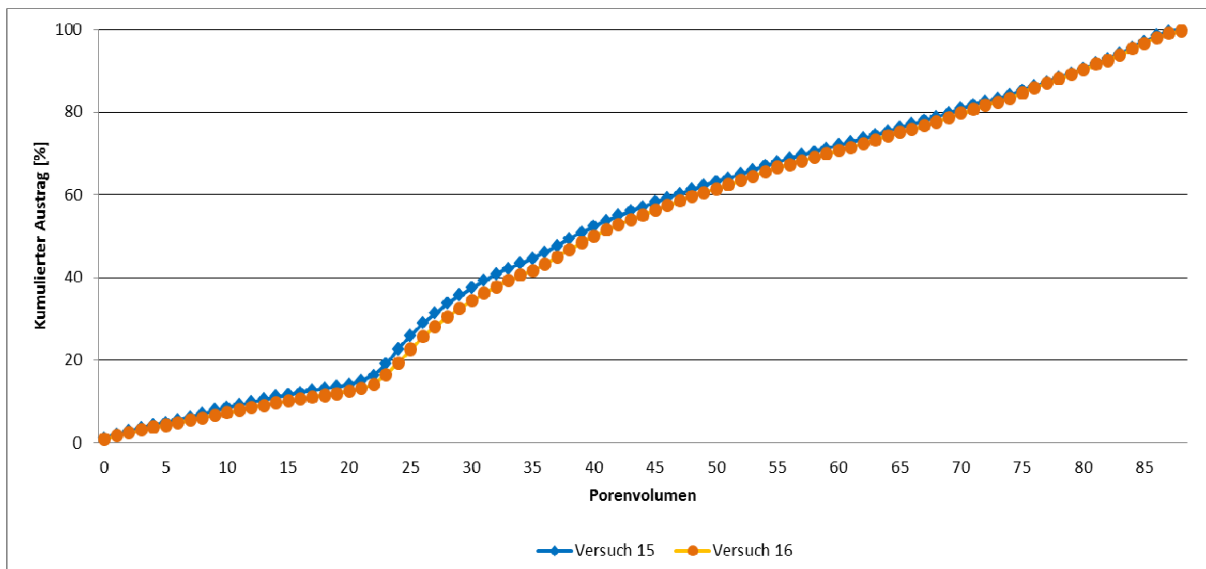


Abbildung 6-16: Kumulative Arsenausträge in den Säulenversuchen 15 und 16. Bezogen auf die Gesamtausträge von Arsen findet in beiden Säulen nach dem Porenvolumen 22 ein steiler Anstieg statt, der im Folgenden geringfügig abflacht. Bis zum Versuchsende können konstante Austräge beobachtet werden

Die Speziesverteilung ist in den beiden Versuchen sehr ähnlich. Unterschiede im Detail liegen möglicherweise in Heterogenitäten des Sedimentes, dem organischen Anteil oder der Arsenkonzentrationen begründet. Während der Versuche verändert sich die Speziesverteilung von anfänglichem As(V) zu ausschließlich As(III) schon bei der ersten Freisetzung von Arsen. Im weiteren Verlauf steigen die Anteile an As(V) im Säulenausgang, insbesondere bei Versuch 15. Während hier beide Spezies bis zum Schluss in etwa gleichen Anteilen vertreten sind, ist zum Versuchsende As(III) im Versuch 16 die dominierende Spezies. Vor allem in diesem Versuch sind die hohen Freisetzungskonzentrationen mit den Anteilen an As(III) korreliert.

### **6.2.5 Vergleichende Darstellung der Austragsbilanzen**

Im Versuch 9 ohne Phosphatzugabe wurden über die gesamte Versuchsdauer 0,2 mg Arsen ausgetragen. Gegenüber dieser Referenz wurde im Säulenversuch 10 eine Gesamtfracht von 2,6 mg entnommen. Beide Werte entstammen der kumulativen Bilanz der kontinuierlich entnommenen Wasserproben. Bezogen auf die eingebrachte Arsenmenge von 6 mg ergibt sich über die Zeit der Applikation eine Verringerung der Belastungen im Sediment in Säule 10 um 40 %. Im Vergleich beider Versuche wurde durch die Behandlung mit Phosphat ein Mehraustrag um den Faktor 10 erzielt.

Die Austragsbilanz der Säulenversuche 11 und 12 liegt bei 10 bzw. 12 mg Arsen. Bezogen auf die Feststoffgehalte im Königswasseraufschluss und unter Berücksichtigung der Probenahme- und Messfehler entspricht dies einer Reduktion von mindestens 37-49 % (Tab. 6-6 und 6-7). Für diese Versuche wurden auch die Anteile an Phosphat-mobilisierbarem Arsen im Sediment vor und nach den Säulenversuchen untersucht. Die Abnahme dieser Fraktionen lag bei 11,5 bis 11,8 mg. Dies korreliert mit den kumulierten Arsenausträgen aus diesen beiden Säulen (Tab. 6-8). Die Abnahme der Phosphat-eluierbaren Anteile des Arsens liegt bei rund 65 %. Hierdurch wird angezeigt, dass das Mobilisierungspotential zum Versuchsabbruch noch nicht vollständig erschöpft wurde und vermutlich höhere Gesamtausträge mit längerer Versuchsdauer erzielt worden wären.

In Tabelle 6-10 sind die kumulierten Arsenbilanzen aus den Versuchen 13 und 14 unter oxidischen Bedingungen dargestellt. Eine Freisetzung von durchschnittlich 4,5 mg Arsen entspricht einer Abnahme um 30 %, bezogen auf die Ergebnisse aus den Königswasseraufschlüssen (Tab. 6-9). Im Vergleich zum Versuch 4 (ohne Phosphatzugabe, Tab. 6-2) liegt der Austrag mit Faktor 4 wesentlich höher. Während dieser Versuche wurden 93–95 % des zugegebenen Phosphats im Säulenausgang wieder aufgefangen.

Tabelle 6-6: Massenbilanz des Gesamtarsenaustrages im Referenzversuch 9 ohne Phosphatzugabe, sowie in den Versuchen 10 – 12 mit Phosphatzugabe

<b>Säulenversuch</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Königswasseraufschluss vor Versuch [mg]	6,1		32,7 +/- 5,7	
Königswasseraufschluss nach Versuch [mg]	nicht bestimmt		16,9 +/- 1,9	16,6 +/- 1,4
Bilanz aus Königswasseraufschlüssen vor und nach den Versuchen [mg]		nicht bestimmbar	15,8	15,5
Austragsbilanz [%]			48	49

Tabelle 6-7: Massenbilanz des Gesamtarsenaustrages im Referenzversuch 9 ohne Phosphatzugabe, sowie in den Versuchen 10 – 12 mit Phosphatzugabe

<b>Säulenversuch</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Beladung der Säule* [mg]	6,1		32,7 +/- 5,7	
Kumulierter Austrag in den Säulenabläufen während Versuch [mg]	0,2	2,6	12,0	10,0
Austragsbilanz [%]	4	43	37	31

\* bestimmt durch Bilanzierung der Arsenzugaben (Versuche 9 und 10) bzw. Königswasseraufschluss (Versuche 11 und 12)

Tabelle 6-8: Massenbilanz des Phosphat-eluierbaren Arsen für die Versuche 11 und 12

<b>Säulenversuch</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Phosphat-eluierbares As vor Versuch [mg]		17,8 +/- 2,5
Phosphat-eluierbares As nach Versuch [mg]	6,3 +/- 0,8	6,0 +/- 0,7
Austragsbilanz [mg]	11,5	11,8
Austragsbilanz [%]	65	66

Tabelle 6-9: Arsengehalte in Sedimentextrakten vor und nach den Säulenversuchen 13 und 14 (oxisch) sowie 15 und 16 (anoxisch) bezogen auf die Feststoffmasse der verwendeten Säulen

<b>Säulenversuch</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Königswasseraufschluss vor Versuch [mg]	17,0 +/- 5,0		25,0 +/- 0,8	
Königswasseraufschluss nach Versuch [mg]	12,1 +/- 2,8	11,4 +/- 3,8	15,5 +/- 3,3	12,9 +/- 2,6
Bilanz aus Königswasseraufschlüssen vor und nach den Versuchen [mg]	4,9	5,6	9,5	12,1
Austragsbilanz [%]	29	33	38	48

Bei den anoxischen Versuchen 15 und 16 wurden Arsenfrachten von 11,4 mg und 13,1 mg freigesetzt (Tab. 6-10). Bezogen auf eine Feststoffkonzentration von 25 mg/kg im Königswasseraufschluss wurde ein Anteil von 46–52 % der Gesamtarsengehalte von der Säule mobilisiert. Eine etwas höhere Bilanz ergibt sich aus den Messungen der Sedimentproben vor und nach dem Versuch (Tab. 6-9).

Tabelle 6-10: Arsengehalte [mg] in Sedimentextrakten vor und nach den Säulenversuchen 13 und 14 (oxisch) sowie 15 und 16 (anoxisch) bezogen auf die Feststoffmasse der verwendeten Säulen

<b>Säulenversuch</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Königswasseraufschluss vor Versuch [mg]	17,0 +/- 5,0		25,0 +/- 0,8	
Kumulierter Austrag aus den Säulenabläufen während der Versuche [mg]	4,7	4,4	11,4	13,1
Austragsbilanz [%]	28	26	46	52

Verglichen mit Versuch 2 (ohne Phosphatzugabe) wurde eine Steigerung des Austrags um das 4- bis 5-fache durch Zugabe von Phosphat bewirkt. Dieser Wert ist ggf. zu hoch gegriffen, da sich der Blindwert von Versuch 2 auf eine kürzere Versuchszeit bezieht. Beim Versuch 2 sind die Tendenzen nicht erkennbar und eine lineare Erhöhung der Austragsraten auf die Versuchslaufzeit von den Versuchen 15 und 16 ist nicht zulässig.

Andererseits erschöpft sich bei den Versuchen 15 und 16 das Nachlieferungspotential, so dass die Austragsbilanz hierdurch limitiert wird. Im Vergleich mit den Feststoffuntersuchungen und mobilisierbaren Anteilen von 30–50 % (Kapitel 4) kann davon ausgegangen werden, dass zum Versuchsende das Phosphat-eluierbare Arsen fast vollständig entfernt wurde. Bei den anoxischen Versuchen wurden 85 % des zugegebenen Phosphates im Säulenausgang wieder aufgefangen. Aus den Königswasseraufschlüssen kann eine Anreicherung von 150 mg/kg Phosphat im Sediment nachgewiesen werden.

Alle Säulenversuche folgen einem ähnlichen Muster. Die im Detail auftretenden Unterschiede legen die Vermutung nahe, dass verschiedene Prozesse parallel ablaufen. Im Vergleich zu den oxischen Versuchen (13 und 14) sind unter anoxischen Bedingungen höhere Austräge zu erzielen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Mobilität des Arsens auch ohne Beaufschlagung deutlich höher ist. Eine seriöse Bilanzierung ist daher aufgrund der Unsicherheiten nicht möglich. Hierfür müssten weitere Versuche durchgeführt werden.

Interessant ist auch der Vergleich der künstlichen Arsenbeaufschlagung mit den Standortproben. In allen Fällen wird das vorhandene Arsen bei der Phosphatbehandlung nicht voll-

ständig eluiert. Dies lässt darauf schließen, dass im Sediment unter derzeitigen Standortbedingungen ein Teil des Arsens schwerlösliche Verbindungen eingeht. Dies ist bei der Diskussion der Prozesse zu berücksichtigen (Kapitel 7 und 8).

## **7 Frachtbilanzen und Prozesse am Standort**

### **7.1 Bilanzierung der Arsenbelastung in der Festphase**

Auf Basis der Ergebnisse der rasterförmigen Direct-Push-Sondierungen respektive der Königswasseraufschlüsse (Abb. 5-5) wurde eine Flächeninterpolation in den verschiedenen Entnahmetiefen durchgeführt. Die verwendete Software (Golden Software, SURFER 9) verfügt über die Interpolationsoption „Kriging“, mit der aus punktuellen Daten Flächen und Volumina berechnet werden können.

Für jede der untersuchten Tiefenzonen wurde entsprechend der in Tabelle 7–1 dargestellten Klassifikationen eine Flächengröße ermittelt (blaue Signatur). Die Flächen der dazwischen liegenden Tiefenbereiche wurden durch gewichtete Mittelwerte berechnet.

Dabei wurden die gemessenen Schadstoffgehalte ausgehend von einer Hintergrundbelastung von 1 mg/kg TS in Klassen zu je 5 mg/kg TS eingeteilt. Der lokale Schadstoffkonzentrationsschwerpunkt bei GP 1 (Kapitel 5.2.2) wurde ohne Berücksichtigung der tatsächlichen Gehalte in die höchste Klassifikation (40 mg/kg) eingestuft. Die lokal sehr starken Belastungen in der ungesättigten Bodenzone (Tiefenzone 2-3 m) werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Interpolation sind in Abbildung 7-1 exemplarisch für zwei Tiefenhorizonte dargestellt.

Eine räumliche Abgrenzung nach unten erfolgte unter der Annahme, dass in einer Tiefe von 24-25 m, die methodenbedingt nicht untersucht wurde, keine Schadstoffe oberhalb der Hintergrundgehalte vorhanden sind.

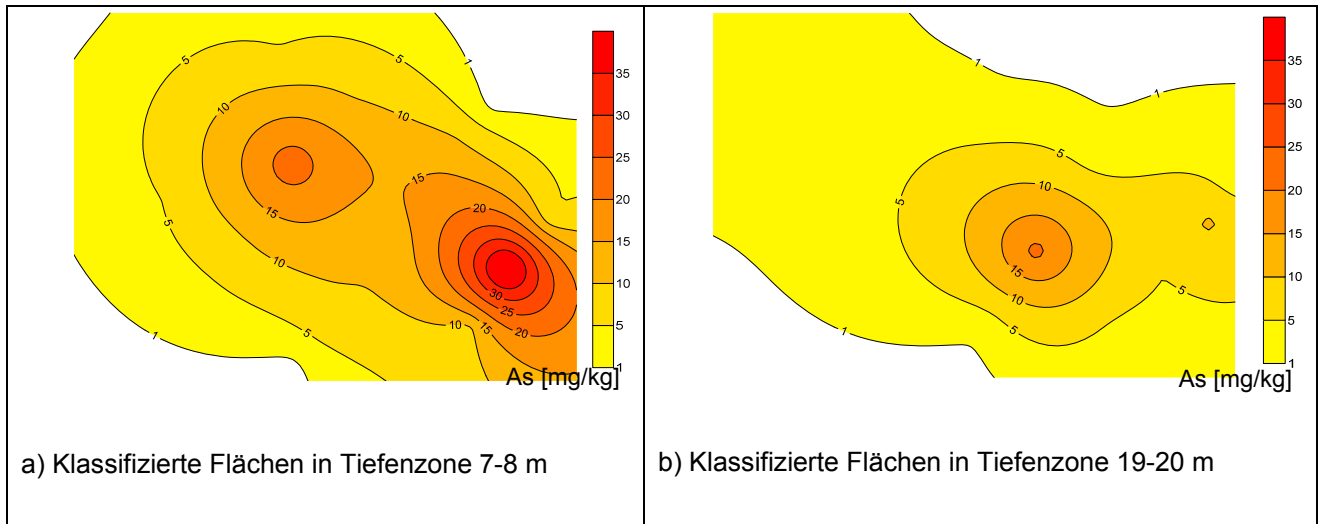


Abbildung 7-1: Klassifikationen zur Bilanzierung der Arsengehalte auf Grundlage der Ergebnisse der Königswasseraufschlüsse (Maßstab: Bilddiagonale = ca. 300 m)

Da die ermittelten Flächen jeweils einer Schichtmächtigkeit von 1 m entsprechen, ergibt sich durch Addition der Einzelflächen für jede Klassifikation ein entsprechendes Volumen  $[m^3]$ . Durch Multiplikation mit der spezifischen Lagerungsdichte ( $2,0 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $2.000 \text{ kg/m}^3$ ) von Sand wird unter Berücksichtigung der effektiven Porosität [%] die entsprechende Trockenmasse  $[kg]$  bestimmt.

Zur Bilanzierung der Schadstoffmenge am Standort wurden die ermittelten Massen mit den in den einzelnen Schadstoffklassen zusammengefassten Schadstoffgehalten multipliziert. Die errechnete minimale Schadstoffmenge (9.400 kg Arsen) berücksichtigt jeweils die untere, die maximale Menge (18.400 kg Arsen) die obere Bandbreite der jeweiligen Schadstoffklasse. Das große Spektrum wird insbesondere durch Randeffekte in den niedrigsten Schadstoffklassen hervorgerufen. Weiterhin muss eine Korrektur um die Hintergrundbelastungen (bis  $4 \text{ mg/kg}$ ) erfolgen. Ohne Berücksichtigung der niedrigsten Klasse, die Schadstoffgehalte zwischen  $1$  und  $5 \text{ mg/kg}$  enthält, ergibt sich ein Anteil des anthropogen eingebrachten Arsenanteils von 8.400 bis 13.500 kg. Da die höchsten Gehalte der „hot spots“ und der ungesättigten Zone unberücksichtigt bleiben, bildet die Obergrenze den plausiblen Wert.

Auf Grundlage der Ergebnisse des zweiten Grundwassermonitorings sowie der zu diesem Zeitpunkt eingestellten Förderraten der Entnahmebrunnen wurden die derzeitigen Frachten für die Sanierung ermittelt (Tab. 7–2). Bei der derzeitigen hydraulischen Sicherungsmaßnahme wurden zum Zeitpunkt der Untersuchungen ca.  $45 \text{ kg/a}$  entnommen. Unter der Annahme konstanter Zulaufkonzentrationen ergibt sich aus dem Mittel der bilanzierten Arsenmenge rein rechnerisch eine Dauer der Sicherungs- und Sanierungsmaßnahme von vielen Jahrzehnten.

Tabelle 7-1: Bilanzierung der Schadstoffmenge am Standort

Klassifikation	[mg/kg]	1	5	10	15	20	25	30	35	40	
Interpoliertes Volumen											
Tiefe 7-8 m	[m³]	30.411	21.856	13.676	7.517	2.965	1.337	669	299	82	
Tiefe 8-9 m		29.532	23.861	13.803	8.306	2.666	1.023	502	224	62	
Tiefe 9-10 m		28.652	25.866	13.930	9.095	2.366	708	335	150	41	
Tiefe 10-11 m		27.773	27.871	14.057	9.884	2.067	394	167	75	21	
Tiefe 11-12 m	[m³]	26.893	29.876	14.184	10.673	1.767	79				
Tiefe 12-13 m	[m³]	30.632	26.763	12.009	8.262	1.329	59				
Tiefe 13-14 m	[m³]	34.371	23.649	9.833	5.852	891	40				
Tiefe 14-15 m	[m³]	38.110	20.536	7.658	3.441	453	20				
Tiefe 15-16 m	[m³]	41.849	17.422	5.482	1.030	15					
Tiefe 16-17 m	[m³]	39.944	15.943	4.897	1.031	23					
Tiefe 17-18 m	[m³]	38.039	14.464	4.313	1.032	30					
Tiefe 18-19 m	[m³]	36.133	12.985	3.728	1.033	38					
Tiefe 19-20 m	[m³]	34.228	11.506	3.143	1.034	45					
Tiefe 20-21 m	[m³]	25.671	8.630	2.357	776	34					
Tiefe 21-22 m	[m³]	17.114	5.753	1.572	517	23					
Tiefe 22-23 m	[m³]	8.557	2.877	786	259	11					
Tiefe 23-24 m	[m³]	0	0	0	0	0					
Gesamtvolumen	[m³]	487.908	289.856	125.426	69.741	14.721	3.659	1.673	748	205	
Schadstoffmenge (mittel)	[kg]	2.927	4.348	3.136	2.441	662	201	109	56	17	<b>13.898</b>
Schadstoffmenge (min)	[kg]	976	2.899	2.509	2.092	589	183	100	52	16	<b>9.416</b>
Schadstoffmenge (max.)	[kg]	4.879	5.797	3.763	2.790	736	220	117	60	18	<b>18.379</b>

Ein Hinweis auf signifikant zurückgegangene Schadstoffkonzentrationen seit 2004 (CDM, 2005) konnte im Vergleich zu den aktuellen Messergebnissen nicht erbracht werden. Die vorliegenden Grundwasser-Milieubedingungen deuten darauf hin, dass eine Nachlieferung von Arsen aus der Festphase fortlaufend und über eine undefinierte Zeitdauer stattfindet. Allerdings liegen die für diesen Zeitraum zu erwartenden Konzentrationsabnahmen innerhalb der Schwankungsbreite der Messergebnisse, sodass eine endgültige Aussage zum Sanierungserfolg derzeit nicht möglich ist.

Es ist davon auszugehen, dass fortlaufend Einträge über die ungesättigte Zone durch versickerndes Grundwasser stattfinden. Diese sind jedoch aufgrund der im Hauptschadensbereich vorhandenen Oberflächenversiegelung von ca. 70% begrenzt. Im Zuge einer geplanten großräumigen Grundwasseraufspiegelung ist zu erwarten, dass durch die Erschließung bisher nicht gesättigter Bereiche der Schadensquelle weitere Mobilisierungen von Arsen aus höher belasteten Zonen eintreten werden.



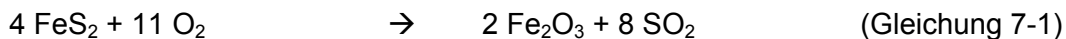
Tabelle 7-2: Entnommene Arsenfracht bei aktueller hydraulischer Sicherung (Stand 2010)

Förderbrunnen	Entnahmerate [m <sup>3</sup> /h]	Arsengehalte (2010) in [µg/l]	Entnommene Fracht [kg/Jahr]
<b>GW 9</b>	16,6	267	38,8
<b>GW 13-1</b>	10,4	62,0	5,65
<b>GW 16-1</b>	4,20	8,00	0,29
			<b>44,8</b>

## 7.2 Kontaminationsrelevante Produktionsschritte

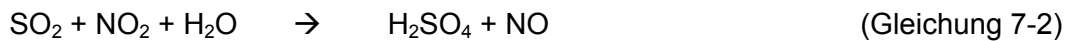
Für die Beurteilung des Standortes hinsichtlich zeitlicher Entwicklung und Ausmaß der Schadstoffbelastung sind die Kenntnis der relevanten Produktionsschritte sowie eine Massenbilanzierung hilfreich. Aus Archivunterlagen der chemischen Fabrik ist bekannt, dass bis Mitte des 19. Jahrhunderts Soda im LeBlanc-Verfahren hergestellt wurde. Mit der Einführung des wesentlich effizienteren und wirtschaftlicheren Solvay-Verfahren und der Niederlassung von konkurrierenden Betrieben wurde die Produktion in den Folgejahren bis zur Werksschließung im frühen 20. Jahrhundert auf die Herstellung von Schwefelsäure und Salzsäure verlagert.

Ein wichtiger Ausgangsstoff des LeBlanc-Verfahrens ist die Schwefelsäure. Diese wurde am Standort selbst produziert. Hierbei stellt die Röstung von Sulfiden – am Standort vorzugsweise Pyrit – den ersten Produktionsschritt dar. Pyrit wird dabei auf über 800 °C erhitzt, wobei sich Röstgase bilden (Clauss, 2000).

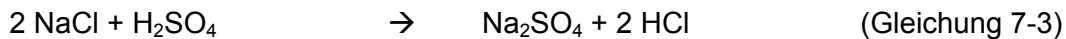


Im Bleikammerverfahren wurde das entstehende Schwefeldioxid weiterverarbeitet. Die residualen Metalloxide, neben Eisenoxid auch andere (Schwer-)Metallverbindungen, kamen auf dem Betriebsgelände und in dessen Umgebung zur Ablagerung. Nebenprodukt der unvollständigen Verbrennung waren auch Dioxine und Furane (TCDD/F). Die Verwitterung dieser Ablagerungen war voraussichtlich auch eine der Quellen für die Arsenbelastungen am Standort.

Im Bleikammerverfahren reagiert das Schwefeldioxid mit Salpetersäure zu Schwefelsäure (Lunge, 1894). Später wurde anstelle der Salpetersäure Stickstoffdioxid verwendet. Entstehendes Stickstoffmonoxid reagiert mit Luftsauerstoff wieder zu Stickstoffdioxid und wurde der Produktion wieder zugeführt.



Bei der Herstellung von Soda reagiert Natriumchlorid mit Schwefelsäure zu Natriumsulfat („Salzkuchen“). Nebenprodukt bei dieser Reaktion war Salzsäure. Natriumsulfat, das handelsüblich auch Glaubersalz genannt wird, wurde mit Kalk und Kohle gebrannt. Dabei wurde der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert. Das Sulfat wurde zu Calciumsulfid reduziert. In einem weiteren Schritt wurde das entstandene Natriumkarbonat (Soda) aus der Asche gewaschen und das Wasser abgedampft.



Umweltrelevant sind hierbei die sulfidischen Abfälle, die bei der Verwitterung zur Schwefelwasserstoffbildung führen können. Diese Prozesse sind durch Untersuchungen an Haldenablagerungen nahe dem Standort bekannt.

Bei diesem Prozess freigesetztes Chlorwasserstoffgas führte zunächst zu Belastungen der umliegenden Bereiche. Später entwickelte sich die daraus durch Kondensation hergestellte Salzsäure zu einem lukrativen Nebenprodukt des LeBlanc-Verfahrens. Die Kondensation des gasförmigen Chlorwasserstoffs sowie dessen Aufkonzentration erfolgten nach *Lunge 1894* in Muffelöfen. Hierbei wurden die aus den Öfen tretenden Gase in ein System von tönernen Flaschen (Woulfsche Flasche) geleitet. Dort traten die Gase in Kontakt mit dem Wasser. Verbliebene Gase wurden in einem mit Koks gefüllten Turm kondensiert.

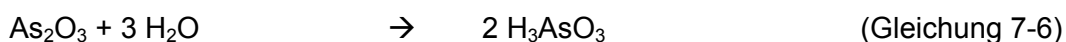
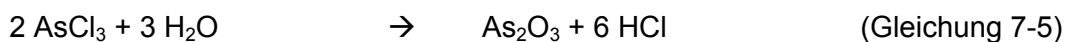
Schwefelsäure, wie auch die daraus hergestellte und destillierte Salzsäure, beinhalteten Verunreinigungen an Arsen in der Größenordnung von 1 Promille (*Lunge 1894*). Zur Beseitigung dieser Verunreinigungen waren die Salzsäurereinigung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelbarium, Zinkchlorid, Vanadiumchlorid oder die Destillation mit Eisenchlorid gängige Methoden. Im Falle der Konditionierung mit Metallchloriden bildet sich bei der Reinigung von Säure im Destillat amorphes Arsenchlorid (*Lunge 1894*). Dieses reagiert exotherm bei der Einleitung in Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Arsen(III)-oxid (Arsenik). Dieser Stoff ist das Anhydrid der arsenigen Säure, die sich im wässrigen Milieu bildet. Die postulierten Reaktionen, die nach der Einleitung der Prozesswässer zur Ausbreitung der Schadstoffe geführt haben, werden im Kapitel 8.1 ausführlich beschrieben.

Entsprechend dieser Prozesse entstanden möglicherweise hochkonzentrierte Arsenverbindungen, die in den Säuregruben versickert wurden. Andererseits wird bei *Hintz (1904)* dargelegt, dass die chemische Fabrik auch Arsensäure herstellte. Dies legt nahe,

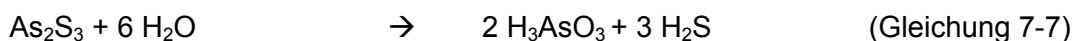
dass auch diese Abfallprodukte weiterverwendet wurden. Eine Bilanzierung der Prozesswässer ist daher nicht möglich. Lt. mündlicher Aussage der CDM wurde die Sickeranlage erst im Jahre 1910 genehmigt und daher nur über einen Zeitraum von 17 Jahren betrieben. Dies bedeutet aber auch, dass bis zu der Errichtung der Sickergruben die anfallenden Prozesswässer möglicherweise über sehr lange Zeiträume andernorts versickert wurden.

Lokale anthropogene Quellen von Sulfat und Chlorid lassen sich mit der einstigen Säureherstellung selbst an den Produktionsstellen (GWM 24) erklären. Bei dem Prozess der Salzsäurereinigung wurden vermutlich Metallchloride eingesetzt, die in Reaktion mit dem gelösten Arsen Arsenchlorid bildeten.

Bei der exothermen Reaktion im Kontakt mit Wasser im Übertritt von den Säuregruben ins Grundwasser entsteht gemäß den folgenden Formeln Arsentrioxid bzw. arsenige Säure, zudem stellen sich saure pH-Bedingungen ein. Unter diesen Bedingungen liegt Arsen als As(III) vor und ist sehr mobil. Es kann davon ausgegangen werden, dass zu Betriebszeiten die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schadstoffe im Grundwasser deutlich höher lag als heute.



Eine weitere gängige Methode zur Säurereinigung war die Zugabe von Schwefelwasserstoff. Hierbei ist davon auszugehen, dass sich übersättigte Lösungen an Arsentrisulfid (Auripigment,  $\text{As}_4\text{S}_6$ ) bildeten bzw. dieses als amorphes Mineral ausfiel. Schon Höltje (1929) erkannte, dass dieses Sulfid im reinen Wasser eine größere Löslichkeit besitzt als nach seiner Beständigkeit gegenüber Salzsäure zunächst zu erwarten wäre. Bei pH-Werten  $> 6$  können verschiedene Thioarsenate als Zwischenprodukte gebildet werden. Es ist zu erwarten, dass sich diese Verbindungen im oxischen bis suboxischen Milieu zugunsten der arsenigen Säure auflösen (*Suess & Planer-Friedrich, 2012* und *Stauder et al., 2005*).



Die Bildung von Thioarsenaten respektive arseniger Säure ist auch bei Verwitterung von Auripigment möglich (*Suess & Planer-Friedrich, 2012*). Dieser Prozess würde eine ständige und langsame Nachlieferung von Arsen aus der ungesättigten Zone mit sich bringen. Bei der Probennahme konnten allerdings weder gelb gefärbte Auripigment-Niederschläge noch  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch festgestellt werden. Zudem sind anhand der geochemischen Parameter keine Einfüsse auf das oxische Milieu der oberflächennahen Aquiferbereiche festzustellen.

Es muss auch davon ausgegangen werden, dass aufgrund der oberflächlichen Versickerung in Gruben und den dadurch entstandenen geruchlichen Beeinträchtigungen auf die Anwendung von Schwefelwasserstoff am Standort verzichtet wurde. Die Reinigung mit Zink-, Eisen- oder Vanadiumchlorid (Lunge, 1894) stellen daher die wahrscheinlicheren Optionen dar.

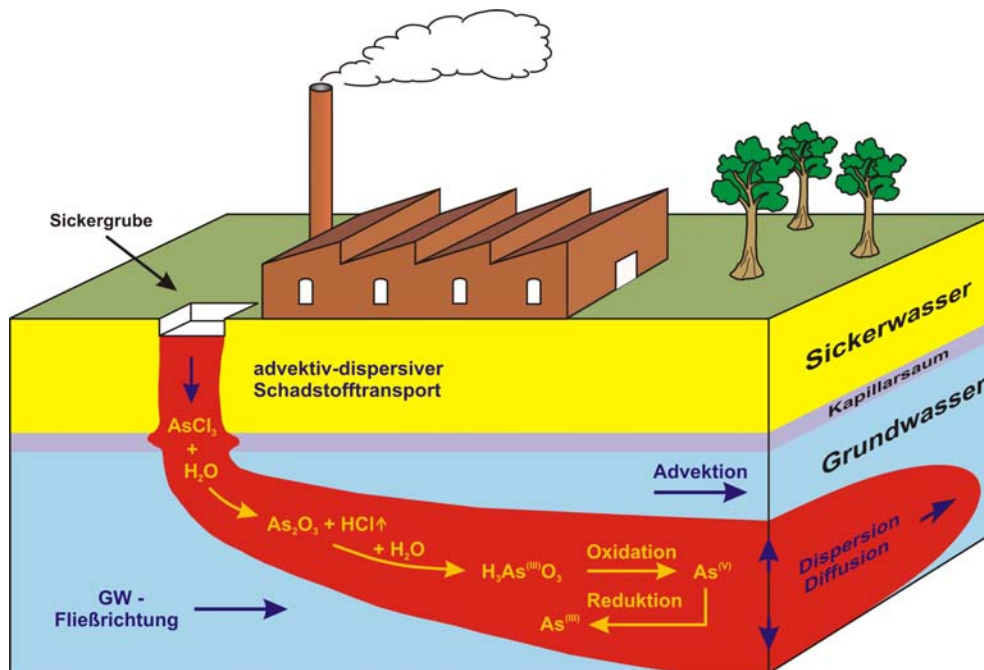


Abbildung 7-2: Prozesse am Standort, verändert nach Högy (2014 unv.)

## 8 Geochemische Modellierung

Die im folgenden Kapitel dargestellten Berechnungen wurden durch Isenbeck-Schröter (Universität Heidelberg, 2011, unv.) und Schwarzenberger (2011, unv.) durchgeführt.

### 8.1 Thermodynamische Modellierung ausgewählter Grundwasserproben

Berechnungen der Sättigungsindizes der Wässer aus GP 2 und GP 4 mit PHREEQC zeigen über die gesamte untersuchte und modellierte Wassersäule negative Sättigungsindizes an. Dies bedeutet, dass sich in den gesamten Aquiferbereichen noch Minerale lösen können, während in den oberen Bereichen des Aquifers eine Übersättigung der Wässer ( $\text{SI} > 0$ ) ein Fällungsmilieu anzeigt.

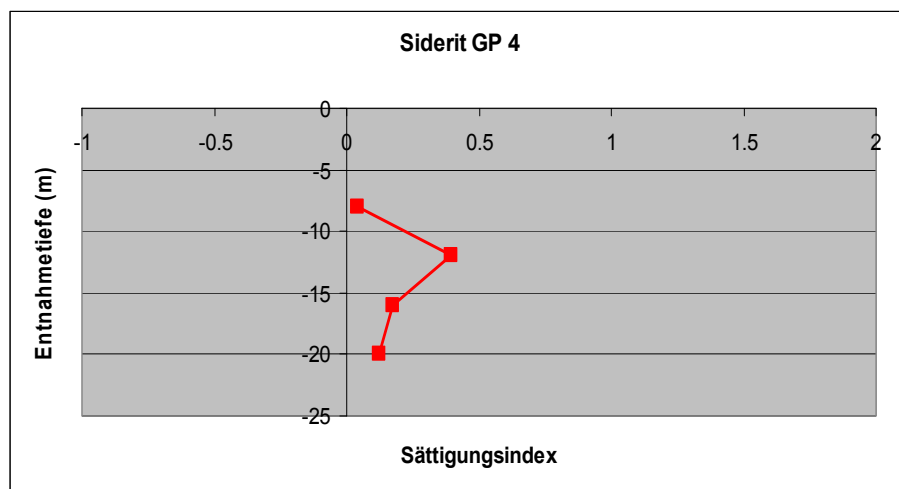
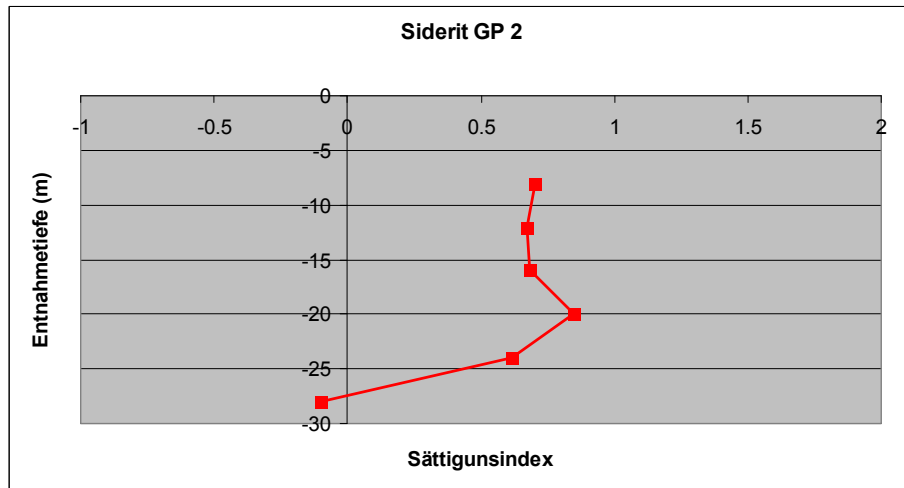


Abbildung 8-1: Aus Wasseranalysen und thermodynamischen Daten mit PHREEQC berechnete Sättigungsindizes für Eisenkarbonat (Siderit) im Profil des Grundwasserleiters am Beispiel der Direct-Push-Sondierungen GP 2 und GP 4

Berechnungen der Speziesverteilung der Wässer aus GP 1, GP 2 und GP 4 mit PHREEQC ergaben deutliche Abweichungen zwischen den berechneten und den vorhergesagten Speziesverteilungen (Abb. 8-2), gleichwohl wurde der Trend jeweils getroffen.

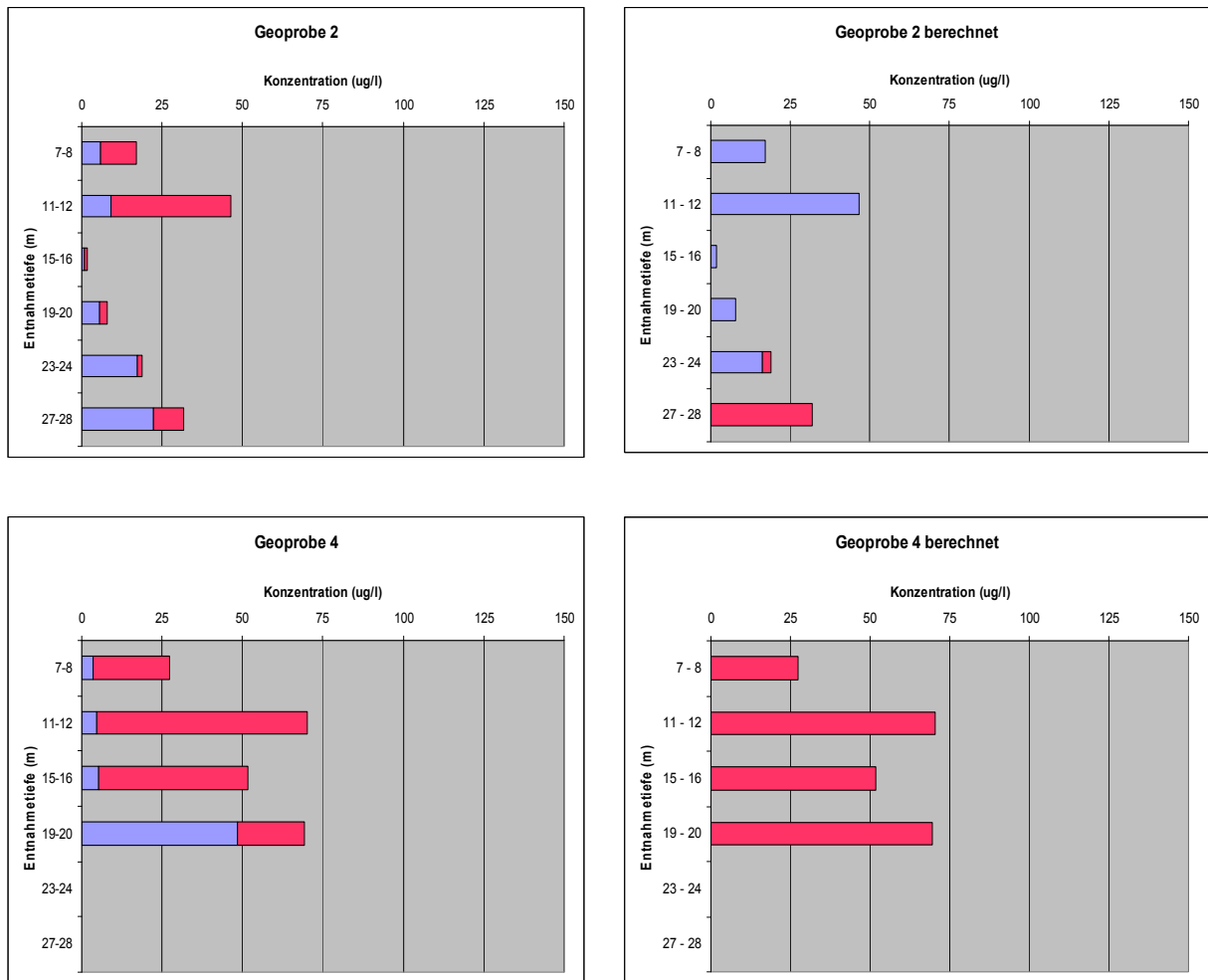


Abbildung 8-2: Vergleich zwischen mit PHREEQC berechneten und gemessenen Speziesverteilungen von As(V) und As(III) in den Wässern der Sondierbohrungen GP 1, GP 2 und GP 4

## 8.2 Geochemische Modellierung ausgewählter Säulenversuche

Zum Verständnis des Reaktionsverhaltens von Arsen wurden ferner die zwei Freisetzungsexperimente der stark belasteten Säule im anoxischen Milieu sowie nach dem Wechsel zum oxischen Milieu mit dem geochemischen Modell PHREEQC simuliert.

Das Modell berechnet einen eindimensionalen Transport unter der Berücksichtigung verschiedener Wechselwirkungen zwischen Wasser und Feststoff. Die Säule wurde in Fließrichtung in 15 Zellen zu 2 cm Länge aufgeteilt, die jeweils durch die physikalischen Transportparameter (Dispersivität und Porosität) gekennzeichnet wurden. Zusätzlich wurden dem Feststoff geochemische Eigenschaften zugeordnet. Die Vorbelastung der Säule wurde berücksichtigt, indem der Phosphat-eluierbare Arsengehalt aus der Kernuntersuchung

in 11 m Tiefe dem Oberflächen-komplexierten Arsen gleichgesetzt wurde (Abb. 5-2b). Das eingegebene Versuchswasser entsprach der jeweiligen Eingabelösung.

Die Gesamtausträge aus der belasteten Säule unter anoxischen Bedingungen (Abb. 8-3) lassen sich mithilfe des Modells vergleichsweise gut abschätzen. Sie liegen zu Beginn des Versuches zwar deutlich über den gemessenen Werten, gleichen sich ab dem 12. Porenvolumen jedoch hinreichend an. Ein Vergleich der Kurvenverläufe deutet hier an, dass die Vorgänge in der Säule langsamer ablaufen als mit dem Modell simuliert wird.

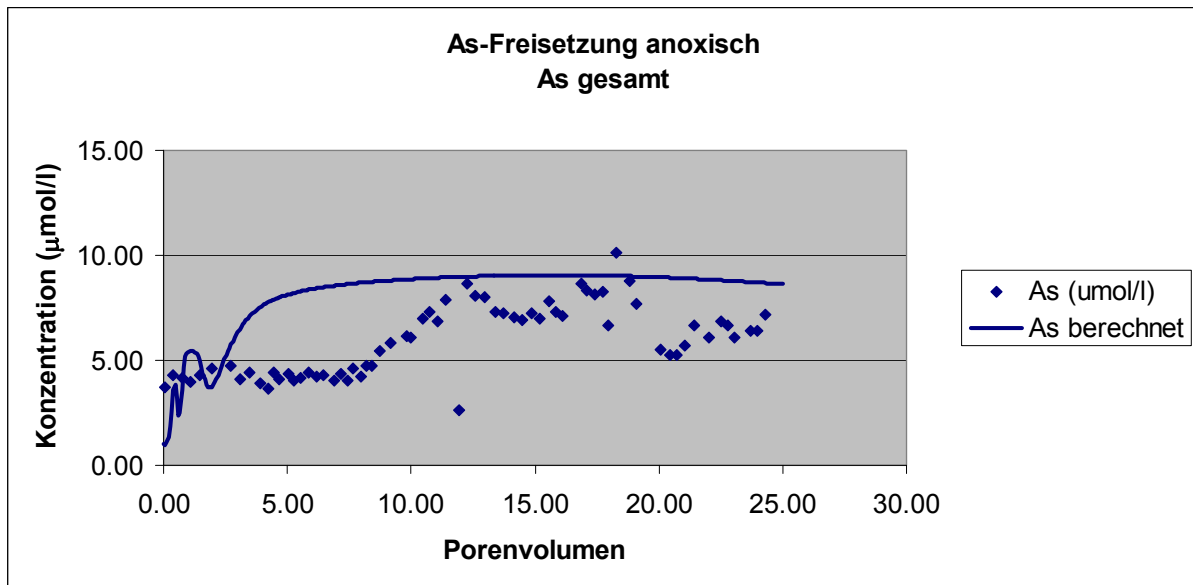


Abbildung 8-3: Modellierung der Arsengehalte bei der Freisetzung unter anoxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)

In der Abb. 8-4 sind die gemessenen und simulierten Speziesverteilungen des Arsens am Säulenausgang dargestellt. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den simulierten Kurven und den beobachteten Gehalten, besonders zwischen dem 3. und 18. durchflossenen Porenvolumen. Während eine Freisetzung von As(III) simuliert wurde, kann im Versuch trotz der anoxischen Bedingungen nach über zwei Dritteln der Versuchszeit As(V) in erheblichen Konzentrationen beobachtet werden. Erst im letzten Drittel des Versuchs, wenn Arsen vollständig als As(III) vorliegt, stimmen Modell und Realität in etwa überein. Diese Betrachtung verdeutlicht, dass die Vorgänge der Reduktion in der Säule wesentlich langsamer ablaufen, als sie von dem Modell beschrieben werden können. Die Berechnungen der Reaktionen in jeder Zelle basieren auf den Prinzipien des thermodynamischen Gleichgewichtes. Langsame Vorgänge sind daher nicht realistisch abzubilden.

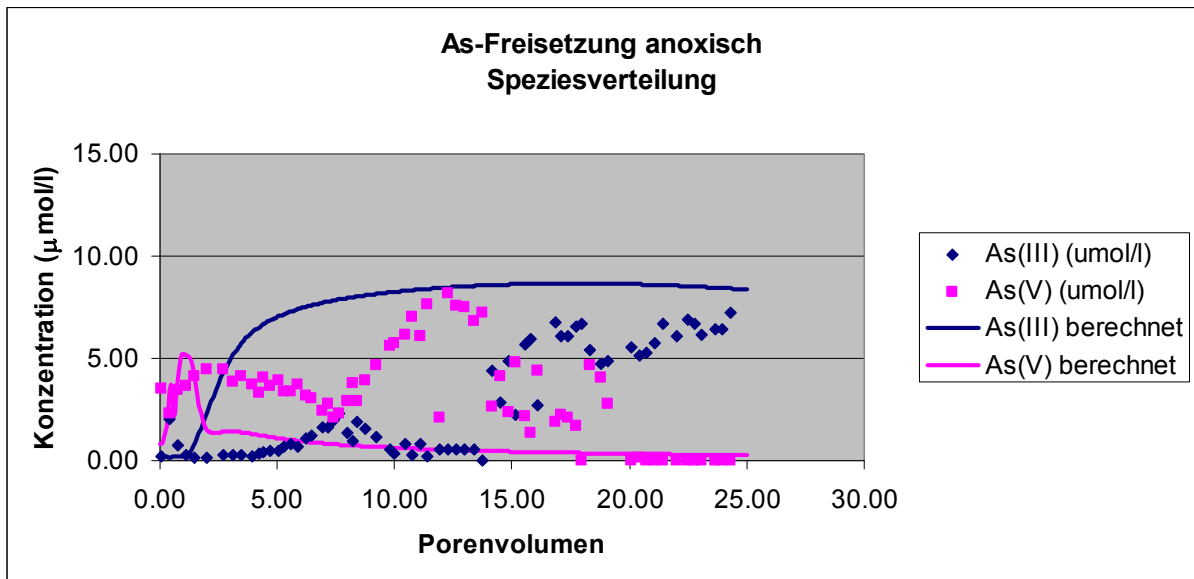


Abbildung 8-4: Modellierung der Speziesverteilung bei der Arsenfreisetzung unter anoxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)

Der Versuch mit der belasteten Säule nach dem Wechsel ins oxische Milieu lässt sich mit dem Modell etwas besser beschreiben (Abb. 8-5 und 8-6). Die Kurve der Gesamtausträge ist hier recht gut angepasst, führt jedoch zu einer leichten Unterschätzung der Mobilisierungsrate. Die Speziesverteilung lässt sich ebenfalls besser vorhersagen. Lediglich der langsame Abfall der As(III)-Spezies zwischen dem 3. und dem 10. Porenvolumen ist so nicht abbildbar. Im Modell dominiert hier das As(V).

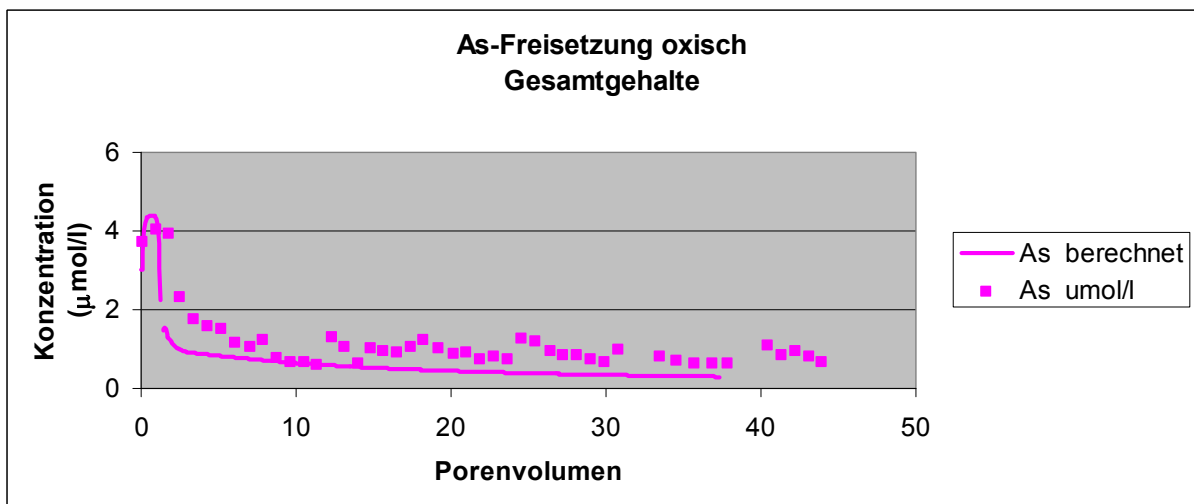


Abbildung 8-5: Modellierung der Arsengehalte bei Freisetzung unter oxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)



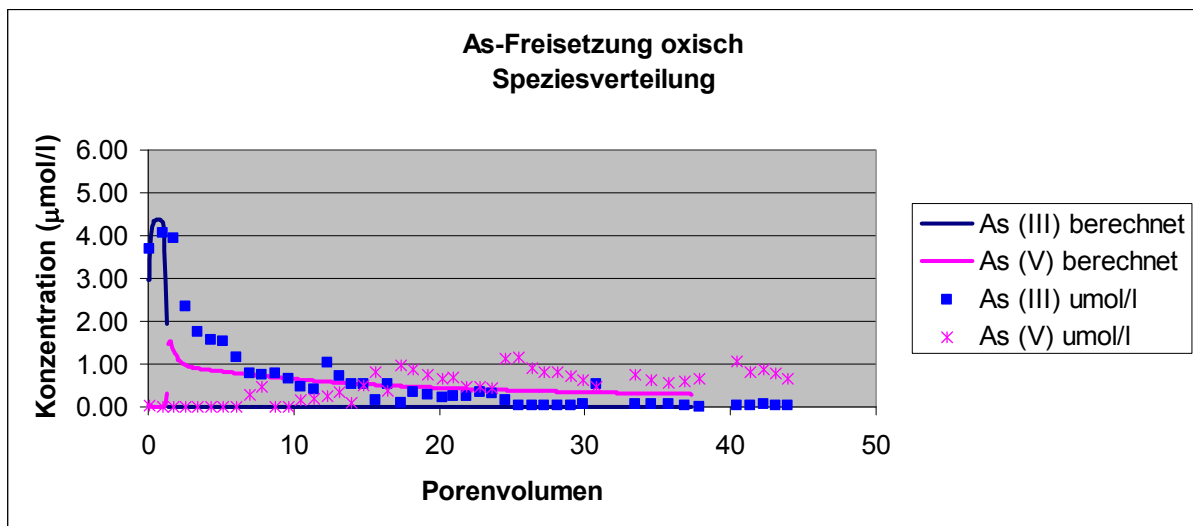


Abbildung 8-6: Modellierung der Speziesverteilung bei der Arsenfreisetzung unter oxischen Milieubedingungen (Säule 29, Schadenszentrum)

An dieser Stelle muss eingeräumt werden, dass die Nitratgehalte bei der Modellierung zu erheblichen "Störeffekten" geführt haben. Bei der Simulation der Eingabe des Versuchswassers mit 20 mg/l Nitrat kam es direkt zu einer vollständigen Oxidation und Festlegung des Arsens, und es konnte kein Austrag beobachtet werden. Aus thermodynamischen Gründen wird das Milieu stark oxidierend, weshalb As(III) nicht mobilisiert werden kann. In dem Experiment wurde parallel beobachtet, dass zu dessen Beginn zunächst das Nitrat direkt wieder ausgetragen wurde, also nicht mit den reduzierten Stoffen in der Säule reagiert hat (Abb. 6-2). Erst nach dem 6. Porenvolumen nahmen die Gehalte am Auslauf der Säule ab, vermutlich aufgrund der Entwicklung von denitrifizierenden Bakterien in der Säule. In der Austragskurve des As(V) in Abb. 6-5 ist zu erkennen, dass genau zu diesem Zeitpunkt erstmals As(V) auftritt. Eventuell ist ein Zusammenhang zwischen der Oxidation des Arsens und der Denitrifizierung gegeben. Für die Modellrechnung wurden die Nitratgehalte des Wassers sehr gering angesetzt. Mit diesem "thermodynamischen Kunstgriff" konnte der Versuch beschrieben werden.

Bei der Modellierung der Arsenfreisetzung durch Phosphat im oxischen Säulenversuch 9 stellt die modellierte Kurve eine fast symmetrische Durchbruchskurve dar (Abb. 8-7). Die Messungen hingegen zeigen nach dem Peak eine Verschleppung des Arsens. Diese ist zurückzuführen auf die kinetischen Austauschreaktionen an den Oberflächen, die wiederum zu einer verzögerten Abnahme der Arsenkonzentrationen führen. Bei PHREEQC werden diese kinetischen Prozesse nicht einberechnet.

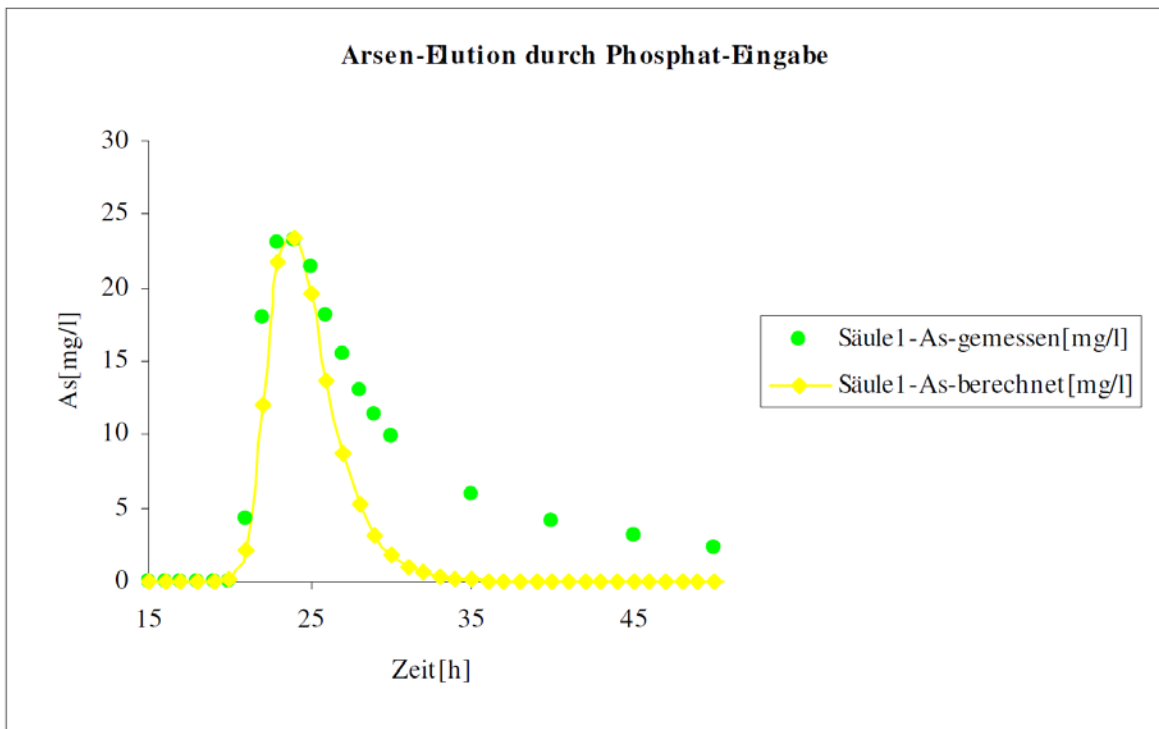


Abbildung 8-7: Modellierung des oxischen Mobilisierungsversuchs 2 (Schwarzenberger, 2011 unv.)

Aus den Modellierungen, wie auch weiteren Projekten der Arbeitsgruppe (Tretner, 2002, Maier & Isenbeck-Schröter, 2004.) kann abgeleitet werden, dass das Reaktionsverhalten des Arsens mit dem Transport-Reaktionsmodell PHREEQC gut beschrieben werden kann. Die Reaktionskinetik ist allerdings noch nicht ausreichend definiert, um ein "upscaling" auf den Feldmaßstab zu erlauben. Daher wurde in dem regionalen Transportmodell (Kapitel 2) der einfachere Retardationsansatz gewählt, um die Ausbreitung des Arsens zu beschreiben.

## 9 Diskussion

Das Forschungskonzept beinhaltet Laborversuche gleichermaßen wie Untersuchungen im Gelände. Im Folgenden werden die Ergebnisse interpretiert und die Übertragbarkeit der Laborergebnisse in den größeren Maßstab diskutiert.

### 9.1 Geochemische Interpretation der Labor- und Geländeuntersuchungen

Die Calciumkarbonat-Gehalte liegen in den Sondierpunkten im Schadenszentrum (Kapitel 5) bei ca. 10 % des Gesamtbestandes. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass

während der Betriebszeit in den Untergrund eingeleitete saure Prozesswässer im karbonatischen System abgepuffert wurden. Nach Beendigung der Versickerung haben sich die natürlichen Grundwasserverhältnisse eingestellt. Auf Grundlage der im Kapitel 4 beschriebenen Daten ist eine Zonierung der Redoxbedingungen im Aquifer zu erkennen. In den oberen Bereichen mit oxischen Bedingungen dominiert die fünfwertige Arsenspezies, die meist stark an Aquifermaterial gebunden ist. Unter suboxischen und anoxischen Bedingungen in den tieferen Bereichen des Aquifers kommt es zu verschiedenen Redox-Übergängen. Von Bedeutung ist die Reduktion von As(V) zu As(III) im suboxischen und im anoxischen Milieu, durch die die Mobilität gegenüber den oxischen Bedingungen deutlich zunimmt (z.B. *Tretner, 2002 und Höhn et al., 2006*).

Die oxidierte As-Spezies tendiert dazu, Oberflächenkomplexe an Mineraloberflächen, vor allem an Eisenhydroxiden, einzugehen (z.B. *Guo et al., 2009; Bowell, 1994 und Dzombak and Morel, 1990*). Durch die geochemischen Analysen des Aquifermaterials wurden am Standort geringe Eisen- und Mangangehalte festgestellt. Eine direkte Korrelation zwischen den Arsenkonzentrationen im Feststoff und den Eisen- bzw. Mangankonzentrationen ist nicht zu erkennen.

Arsen, vornehmlich in der oxidierten Spezies, interagiert ferner mit Calcit (*Sø et al., 2011*). Während Arsen in der Regel durch Oberflächenkomplexe an Oxide und Hydroxide gebunden wird, binden Karbonate und Sulfide Arsen an Oberflächen und nehmen dieses in das Mineralgitter auf (*Yokoyama et al., 2012*). Calcium spielt im vorliegenden Karbonatdominierten System bei der Sorption von Arsen eine deutlich größere Rolle als Eisen.

Darüber hinaus wird Arsen auch in organische Phasen eingebaut. Dies spielt aufgrund der geringen Gehalte an organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) am Standort eine untergeordnete Rolle.

Unter eisenreduzierenden Bedingungen wird Arsen von den Mineraloberflächen abgelöst und liegt im Wasser überwiegend als As(III) vor (*Biswas et al., 2011; Saunders et al., 2008 und Smedley & Kinniburgh, 2002*). Die Untersuchungen an der Feststoffmatrix zeigen, dass im Bereich der Schadensquelle ein As-Anteil von ca. 40 % durch Wasser und Phosphat eluiert werden kann. Dieser Anteil ist an Mineraloberflächen komplexiert und stellt den mobilen Anteil des Arsens dar. Ein weiterer Teil ist mit stabileren Bindungen in Karbonate, Sulfide, Tonminerale oder Organik eingebaut und können im Salzsäure-Eluat freigesetzt werden. Refraktionäre Anteile sind vermutlich auch silikatisch gebunden. Arsen ist in diesen Verbindungen stabil, kann aber unter bestimmten Lösungs- und Verwitterungsbedingungen auch mobilisiert werden.

Im Säulenversuch (Kapitel 6) korrelierten die Eisen- und Mangangehalte deutlich miteinander. Gleichzeitig ist eine Wechselwirkung zwischen den Calcit- und Karbonatgehalten festzustellen. Die Freisetzung von Eisen und Mangan korreliert mit den Schwankungen der Karbonate und scheint daher im Säulenversuch mit der Karbonatlösung zusammen zu hängen. Diese Lösungsprozesse sind insbesondere bei den oxischen Säulenversuchen zu erwarten, da hier eine CO<sub>2</sub>-Übersättigung des Versuchswassers vorliegt. Im anoxischen Versuch wird der Überschuss durch die Begasung mit Argon wieder ausgetrieben. Möglicherweise stehen die in den Säulenversuchen ausgetragenen Anteile des Salzsäureeludierbaren Arsens mit diesen Prozessen in Verbindung. Die Prozesse führen dennoch unter den angesetzten Versuchsbedingungen nur untergeordnet zu Freisetzungen von Arsen, da diese unter den oxischen Bedingungen ohnehin sehr langsam abzulaufen.

Anders als in den anoxischen Laborversuchen, ist das Milieu des Standorts durch die Pyritoxidation geprägt. Hierbei wird Eisen und Sulfat gelöst, während Sauerstoff verbraucht wird (Moses and Herman, 1990; Nicholson et al., 1988; Nicholson et al., 1990). Sekundär finden eine Reihe von geochemischen Prozessen statt, z.B. Lösung- und Fällungserscheinungen von Calciumkarbonat und vermutlich eine Eisenkarbonat-Fällung. Eisen ist nur in relativ geringen Gehalten (wenige mg/l) in der Lösung stabil, da es durch die hohen Karbonatgehalte als FeCO<sub>3</sub> (Siderit) fixiert wird. Dies wird in Abbildung 8-1 auf Grundlage einer Modellierung mit PHREEQC illustriert.

Auf die Karbonatlösung- und Fällung wirkt vor allem der CO<sub>2</sub>-Partialdruck ein, der im Grundwasserleiter durch Umsatz von C<sub>org</sub> in der Regel mit steigender Tiefe zunimmt. Mit zunehmendem CO<sub>2</sub>-Partialdruck, der auch durch sinkende pH-Werte angezeigt wird, nehmen die Sättigungsindizes der Karbonate ab (Abb. 8-1).

In den Feststoffproben konnte im Schadenszentrum ein ausgeglichenes Verhältnis der Phosphat-löslichen und Salzsäure-löslichen Anteile an Arsen festgestellt werden. Im Abstrom verschiebt sich das Verhältnis nach 2:1. Gleichzeitig liegen die Salzsäure-löslichen Anteile im Abstrom im Bereich der geogenen Hintergrundbelastungen. Dies lässt vermuten, dass ein Einbau des anthropogen eingetragenen Arsens in das Calcitmineral lediglich im Schadenszentrum eine Rolle spielt. Aufgrund der geochemischen Verhältnisse im Sättigungsbereich ist die Lösung des calcitisch gebundenen Arsens unwahrscheinlich.

Eine Manganlösung ergibt sich sekundär zum einen durch die Reaktion von Manganoxiden mit Fe(II), zum anderen ebenfalls durch die Karbonatgleichgewichte. MnCO<sub>3</sub> ist den Berechnungen nach im Unterschied zu FeCO<sub>3</sub> leicht untersättigt, d.h. es kann weiterhin gelöst werden. Mn<sup>2+</sup> wird nicht reduktiv freigesetzt und ist daher nicht geeignet, suboxische Bedingungen anzuzeigen.

Suboxische Bedingungen werden angezeigt, wenn Nitrat im Wasser gelöst ist. Dies ist in den oberflächennahen Proben fast durchgehend der Fall. In den tieferen Proben fehlt Nitrat und es werden anoxische Bedingungen angezeigt. In dem vorliegenden Redoxmilieu ist As(V) in der Festphase stabil (siehe Kapitel 4), während eine Freisetzung in das Grundwasser als As(V) und als As(III)-Spezies erfolgt.

Ebenso schwierig wie die Modellierung ist eine repräsentative Nachbildung des Grundwassers im Labor. Grund dafür ist die vertikale Zonierung der hydrochemischen Milieus im Gelände, weshalb die Wässer in ihrer Zusammensetzung variieren. Darüber hinaus spielen physikalische Parameter wie Druck und Temperatur eine nicht unerhebliche Rolle. Die Parameter beeinflussen insbesondere das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und damit die Eigenschaft des Wassers, Fällungs- und Lösungsreaktionen durchzuführen. Hydrogenkarbonat, Eisen, Nitrit und Sulfid wurden daher unmittelbar nach der Probenahme untersucht (Kapitel 4). Eine Stabilisierung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts bei der Entnahme von Grundwasser aus dem Aquifer ist nicht möglich. Die Stabilisierung von Eisen gelingt durch Einstellung eines niedrigen pH-Wertes. Daher ist die Verwendung von repliziertem Wasser für die Säulenversuche im Labor die einzige Möglichkeit, die gewünschten geochemischen Milieubedingungen im Säulenexperiment zu etablieren. Hierbei ist es schwierig, die geochemischen Redoxbedingungen sowie die Sättigungsindizes nachzubilden und über die Versuchsdauer aufrecht zu erhalten.

Insbesondere in den Versuchen 15 und 16 hat sich gezeigt, dass die Säulen die Eisenreduktion durchlaufen und sich erste Anzeichen der Sulfatreduktion einstellen. Damit sind in den Langzeitversuchen die Prozesse der Pyritoxidation aus dem Gelände nicht deckungsgleich nachgestellt. Gleichermäßen findet im Versuch, wie auch im Gelände, eine starke Freisetzung des reduzierten Arsens statt. Somit sind die Reaktionen im Versuch plausibel abgebildet. Ein direkter Vergleich der Austragsraten ist aufgrund der unterschiedlichen Größenskalen nur bedingt möglich. Tendenziell ist davon auszugehen, dass die Arsenreduktion in den anoxischen Säulenversuchen gegenüber den am Standort stattfindenden Prozessen etwas überbewertet wird.

Die Lösungs- und Fällungsreaktionen von Calcit im oxischen Milieu (Versuche 3 und 4) zeigen schwankende Sättigungsindizes an, wie sie am Standort vermutlich nicht vorkommen. Im Versuch dominieren aufgrund der CO<sub>2</sub>-Überstättigung des Versuchswassers die Lösungsreaktionen, während gemäß der geochemischen Modellierung am Standort die Siderit-Fällung vorherrscht. Damit unterscheiden sich die Prozesse der Sorption und Desorption von Arsen im Versuch etwas von denen im Gelände.

Im anoxischen Versuchsmilieu (Versuche 11 + 12 und 15 + 16) führt das Austreiben des Sauerstoffs durch Argon zur Verringerung der CO<sub>2</sub>-Überstättigung des Versuchswassers.

Während dieses Ausgasungsprozesses werden im Labor möglicherweise die Fällung von Apatit verstärkt und die Prozesse damit überbewertet, die eine Anwendung am Standort limitieren könnten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich die durchgeführten Laborversuche in Hinblick auf die Gesamtheit der Prozesse sich sehr gut ins Gelände übertragen lassen. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich die Ergebnisse jedoch nur bedingt übertragen. Dies ist auch deshalb der Fall, da die hydrodynamischen Rahmenbedingungen im Labor (Porosität und Abstandsgeschwindigkeit) methodenbedingt von denen im Gelände abweichen. Für eine Anwendung im Gelände sind daher weitere Untersuchungen (Kapitel 9.4) vorgesehen.

## **9.2 Belastungssituation am Standort und mögliche Sanierungsoptionen für Arsenbelastungen**

Aus den kombinierten Direct-Push-Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass starke Interaktionen zwischen Grundwasser und Feststoff nur in den oberen Bereichen des Aquifers stattfinden. In den tieferen Bereichen und mit zunehmender Entfernung zum Schadenszentrum liegt Arsen überwiegend in der reduzierten Spezies vor und interagiert folglich kaum mit dem Aquifersediment. Die Säulenversuche mit Standortmaterial bestätigen, dass die Retardation des Arsens unter anoxischen Bedingungen relativ gering ist und dieses daher über eine vergleichsweise hohe Mobilität verfügt. Dies ist bei der Beurteilung der Trinkwassergefährdung im nahegelegenen Wasserwerk zu berücksichtigen. Verdünnungseffekte bei der Trinkwassergewinnung und eine mögliche Arsenentfernung im Prozess der Trinkwasseraufbereitung sind ebenso als gefährdungsminimierende Faktoren heranzuziehen.

Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen die Abschätzung der von der Altlast ausgehenden Gefährdung. Entsprechend der gültigen Rechtsprechung (*BBodSchG, 1998*) ist die Gefährdung von Schutzgütern alleine kein Kriterium für die Durchführung bzw. die Fortsetzung der Grundwassersanierung. Das vertiefende Studium des Standortes durch eine Machbarkeitsstudie und eine Sanierungsuntersuchung soll dazu dienen, den Grundwasserschadensfall im Detail zu verstehen und über die Prognose zukünftiger Entwicklungen die Verhältnismäßigkeit der Sanierungen zu beurteilen.

Die im Folgenden dargestellten Maßnahmen erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sollen lediglich mögliche Optionen aufzeigen. Am Standort müssen zudem die sozio-ökonomischen, politischen und wirtschaftlichen Aspekte berücksichtigt werden. Dies ist die klassische Tätigkeit eines auf Umweltfragen spezialisierten Ingenieurbüros.

Nach dem heutigen Stand der Technik werden die meisten Arsenschadensfälle durch hydraulische Maßnahmen („Pump and Treat“) gesichert oder saniert (EPA 2003). Das Grundwasser wird hierbei wahlweise aus dem Schadenszentrum oder dessen Abstrom entnommen und über eine Aufbereitungsanlage gereinigt. Eisen(II)sulfat oder Eisen(II)chlorid sind in der Wasseraufbereitung gängige Mittel, um die entnommene Arsenfracht auszufällen und zu binden (z.B. Eljamal et al., 2011 und Bissen & Frimmel 2003). Bei dauerhaftem Einsatz von Energie und Betriebsstoffen ist die Effizienz dieser Sanierungsmethode sehr häufig durch die örtliche Geochemie limitiert. Häufig werden Sanierungen aus Gründen der Verhältnismäßigkeit vorzeitig beendet, weil die Kosten den Nutzen übersteigen respektive eine sinnvolle Umweltbilanz nicht gegeben ist. Oftmals resultiert die Notwendigkeit für eine langjährige fachtechnische Kontrolle der im Untergrund verbliebenen Probleme.

Bei geringen Grundwassermächtigkeiten oder geringem Wasserdargebot können passive Sanierungsverfahren angewendet werden. Dies sind permeable reaktive Wände oder Funnel & Gate-Vorrichtungen (EPA, 2008). Beide Systeme werden in der Regel senkrecht zur Grundwasserfließrichtung in den Untergrund eingebracht und mit der Aquiferbasis dicht verbunden. Bei den reaktiven Wänden kann das Grundwasser die gesamte eingebrachte Wand durchströmen und wird bei diesem Vorgang gereinigt. Bei den Funnel & Gate-Vorrichtungen wird der Grundwasserstrom durch eine undurchlässige Wand blockiert und das Grundwasser gezielt durch in die Wand eingebrachte Tore geleitet. Auch dort findet eine Reinigung – üblicherweise eine Adsorption des Schadstoffs – statt und der Austrag in die Umwelt wird verhindert. Wenn der Reaktant aufgebraucht ist, wird er ausgewechselt. Nanoeisen wurde im Labormaßstab erfolgreich als Adsorbiermaterial getestet (Eljamal et al. 2011; Zhang et al. 2010 und Su and Puls 2003, 2008). Passive reaktive Wände auf der Basis von Nanoeisen wurden im Gelände bereits erfolgreich eingesetzt (EPA, 2008).

Ferner gibt es verschiedene Ansätze, um die Sorptionsprozesse im Untergrund künstlich zu verstärken. Hierbei wird das Redoxmilieu im Aquifer verändert. Eine Möglichkeit die Mobilität von Arsen zu verringern besteht darin, die Oxidation von As(III) zu As(V) durch Schaffung von oxidischen Verhältnissen zu forcieren. Matthes (1981) hat die Oxidation von Arsen durch Zugabe von Kaliumpermanganat  $\text{KMnO}_4$  herbeigeführt. Rott (2000) und auch Kim & Nriagu (2000) beaufschlagten das Grundwasser mit gelöstem Sauerstoff bzw. Ozon. Krüger et al. 2008 fügten dem Grundwasser gleichzeitig Wasserstoffperoxid und Eisensalze zu. Neben der Oxidation von Arsen soll mit dieser Methode auch die Einbringung zusätzlicher Mineraloberflächen in den Untergrund erreicht werden, an denen Arsen adsorbieren kann.

Verminderte Mobilität von Arsen konnte in Feldversuchen durch die Zugabe von Eisen(II)sulfat oder Eisen(II)-chlorid erzielt werden (Onstott et al. 2011; Gemeinhardt et al. 2004

und Weigand et al. 2002). Köber et al. (2005) und Klaas et al. (2007) induzierten durch die Zugabe von Kompost bzw. Molashine reduktive Verhältnisse im Aquifer, mit dem Ziel unter sulfatreduzierenden Bedingungen Arsen sulfidisch zu immobilisieren. Entgegen der Erwartung wurde unter den angesetzten Bedingungen ein Anstieg von gelöstem As(III) beobachtet.

Derzeit gibt es noch keine Langzeiterfahrungen mit der Immobilisierung von Arsen durch Sorption an die Festphase unter künstlich adaptierten oxidischen oder anoxischen Redoxbedingungen. All diese Methoden haben gemeinsam, dass der Schadstoff im Untergrund verbleibt. Es dürfte sich allerdings in der Praxis als schwierig erweisen, die geeigneten Bedingungen dauerhaft aufrechtzuerhalten. Es muss daher von einer Remobilisierung ausgegangen werden, sollten sich nach der Behandlung die natürlichen Grundwasserbedingungen wieder einstellen. Somit wird an Standorten, an denen diese Methode angewendet wird, dauerhaft eine fachtechnische Kontrolle durch Grundwassermonitoring erforderlich sein. Der Bedarf nach regelmäßigem Monitoring wird zudem erhöht durch den Aspekt, dass bei Eingriffen in den Grundwasserchemismus unbeabsichtigte Co-Reaktionen ablaufen können, wie beispielsweise die Freisetzung anderer (Schwer-)Metalle. Eine effiziente und nachhaltige Lösung des Problems kann daher nur durch die vollständige Entfernung des Schadstoffs erreicht werden.

Die Erhöhung der Arsenmobilisierung unter eisenreduzierenden Bedingungen könnte darüber hinaus genutzt werden, um hydraulische Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen effizienter zu betreiben. Vielversprechender ist die Nutzung von Substanzen, die natürlicherweise im Grundwasser oder in den Aquifersedimenten vorkommen und die Bildung der Arsenkomplexe erschweren oder verhindern. Hierbei handelt es sich um Silizium, Hydrogenkarbonat, Phosphat und organische Säuren (Simeoni et al., 2003). Insbesondere der Effekt der Arsenmobilisierung und eine damit verbundene Bioverfügbarkeit durch Phosphatdünger ist hinreichend bekannt (Sahu et al., 2012; Gunes et al., 2009 und Violante et al., 2002). Zudem gibt es einige biologische Prozesse, die eine Mobilisierung von Arsen mit sich bringen (Zobrist et al., 2000 und Uddin, 2010).

In der vorliegenden Studie wird der Ansatz verfolgt, die Mobilität von Arsen künstlich zu erhöhen, um die Effizienz der Entfernung im Zuge von Sanierungsmaßnahmen zu steigern. Hierbei liegt der Fokus insbesondere darauf, die aquatische Geochemie so wenig wie möglich zu verändern. Die Freisetzung von Arsen unter Zugabe von Phosphat beruht auf der Konkurrenz von As(V) und Phosphat um dieselben Bindungsplätze an Oberflächen. Zudem spielen die Konzentrationen von Arsen und Phosphat eine wesentliche Rolle (Abb. 9-1). Im pH-neutralen Bereich sind signifikante Mobilisierungen von Arsen bei einem



Überschuss von Phosphat von Faktor 10 zu erkennen, insbesondere für die As(V)-Spezies. Die prozentualen Austräge entsprechen hierbei denen unserer Studie.

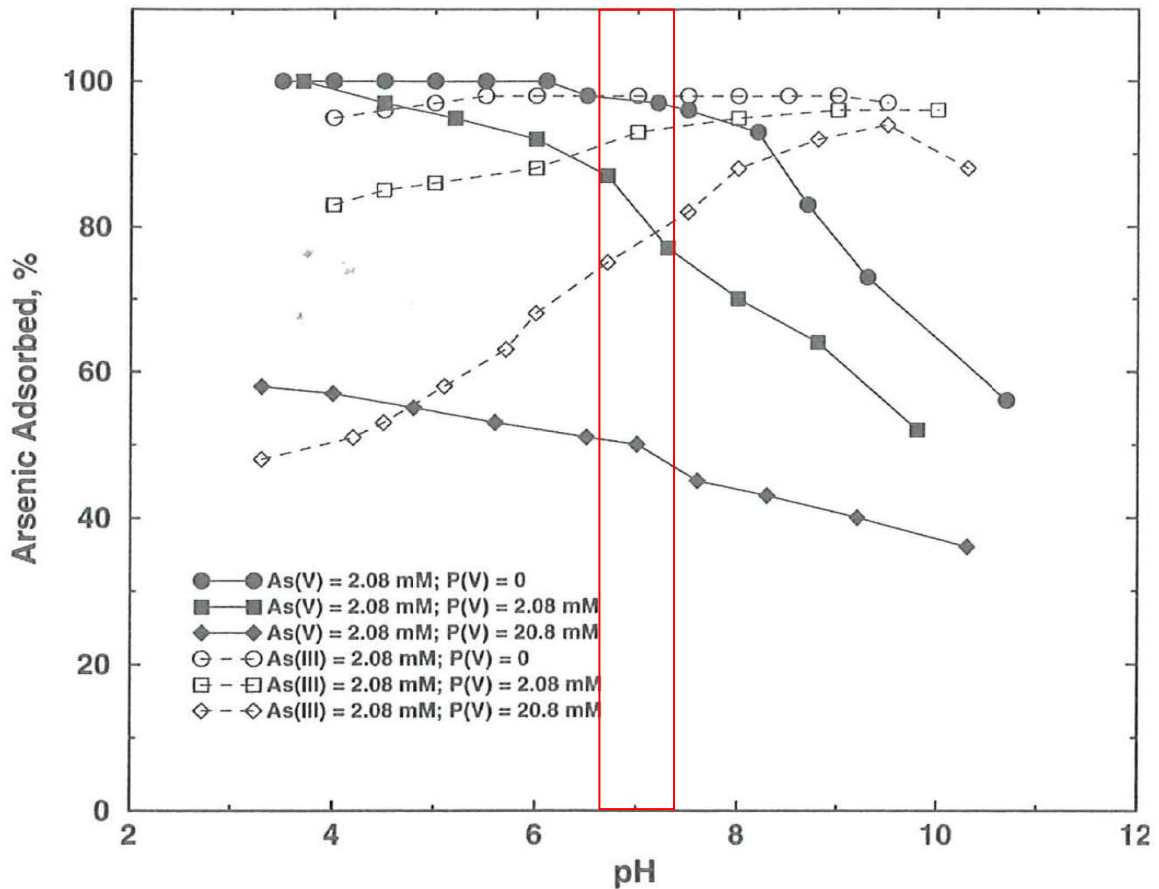


Abbildung 9-1: Abhängigkeit der Arsenmobilität von den Konzentrationen (modifiziert nach *Welch & Stollenwerk, 2003*). Im aquatischen Milieu (rot markiert) bewirkt die Zugabe von Phosphat im Überschuss für beide Spezies eine deutliche Mobilitätssteigerung

Zum besseren Verständnis dieser Prozesse unter Strömungsbedingungen wurden verschiedene Säulenversuche durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Arsenfrachten beobachtet, als auch der Einfluss der Phosphatzugaben auf die geochemischen Verhältnisse in den Säulen. Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass der Austausch von Arsen und Phosphat sowohl im oxidischen als auch im anoxischen Redoxmilieu funktioniert. Abhängigkeiten von der Expositionsdauer der Arsenbelastung wurden hierbei im Gegensatz nicht festgestellt. Der Austrag aus künstlich mit Arsen beladenem Sediment (Versuch 10) zeigt prinzipiell den gleichen Verlauf wie die Versuche 11 und 12 am belasteten Sediment des Standortes, deren Alter mit 100 Jahren bekannt ist. Somit gilt die Annahme, dass die beschriebene Methode gleichermaßen für rezente Freisetzungen und für Altlasten angewendet werden könnte.

Im Ergebnisteil werden die Versuche 13 und 14 dem unter vergleichbaren Bedingungen ohne Phosphatzugabe durchgeführten Versuch 2 gegenübergestellt sowie die Versuche 15 und 16 mit dem Versuch 4 verglichen:

Die Austrags- und Massenbilanzen der Feststoffproben weisen darauf hin, dass Arsen unter oxidischen Bedingungen (Versuch 2) Oberflächenkomplexe mit der Sedimentmatrix eingeht. Die dominierende Arsenspezies ist hierbei As(V). Unter anoxischen Bedingungen, wie sie im Versuch 4 angesetzt wurden, werden diese Komplexe instabil und Arsen wird vornehmlich als As(III) gelöst. Unter Zugabe von Phosphat kann dieser Lösungsprozess unter beiden Redoxbedingungen signifikant gesteigert werden. Hierbei sind die Austräge unter anoxischen Bedingungen höher als unter oxidischen Verhältnissen. Auch die Speziesverteilung zwischen As(III) und As(V) variiert in den Versuchsverläufen deutlich, ohne dass ein klarer Zusammenhang mit der Substrateingabekonzentration besteht.

Die Ergebnisse der Tests zeigen, dass bei der Freisetzung von Arsen eine Vielzahl von Interaktionen berücksichtigt werden müssen. Signifikante Eisen- und Manganfreisetzungen konnten im oxidischen Versuch nicht festgestellt werden. Es gibt deutliche Hinweise auf Nitratreduktion und damit auf mikrobielle Aktivität (Abb. 6-2 und 6-4). Im anoxischen Test wurden steigende Gehalte an Eisen gemessen (Abbildung 9-2). Eine Schwarzfärbung des Sediments am Säuleneingang während des Versuchs lässt sich als beginnende Sulfatreduktion interpretieren.

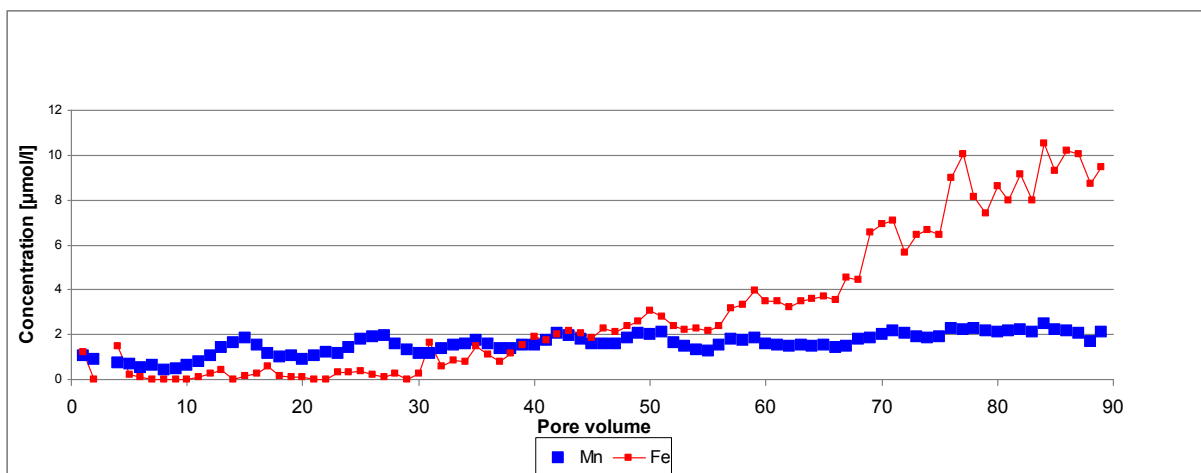


Abbildung 9-2: Eisen- und Manganfreisetzung unter anoxischen Bedingungen (Versuch 16). Die geochemischen Milieus durchlaufen die Eisenreduktion, die durch steigende Gehalte an Eisen angezeigt wird

Der Verlauf der Eisenfreisetzung deutet auf ein eisendominiertes System hin. Unter diesen Bedingungen sind die Freisetzung von Arsen und die Bildung von As(III) die dominanten Prozesse, wobei As(III) nur wenig mit der Sedimentmatrix interagiert. Ähnliche Prozesse

wurden unter eisenreduzierenden Aquiferbedingungen auf Cape Cod durch *Höhn et al. (2006)* beschrieben. Hier wurden bei der künstlichen Eingabe von As(V) die Bildung von As(III) und eine Erhöhung der Mobilität festgestellt.

Obwohl die Phosphat-Beaufschlagungen unter verschiedenen geochemischen Bedingungen erfolgten, sind die Verteilungsmuster der Arsenfreisetzung sehr ähnlich. In den Versuchen 9 bis 12 lassen sich methodenbedingt die Verteilungen der Spezies nicht klar ableiten. In allen Versuchen wurden allerdings hohe Gehalte an As(III) festgestellt, auch wenn diese – gerade in den Versuchen 11 und 12 deutlich durch As(V) dominiert wurden.

Anders dagegen in den Versuchen 13 bis 16. In diesen Tests dominiert in den ersten Freisetzungsspeaks stets das As(III). In den weiteren Versuchsverläufen nehmen die Anteile an As(V) zu. Während in den oxidischen Versuchen 13 und 14 das As(V) die dominante Spezies wird, variiert das Verteilungsmuster in den anoxischen Versuchen 15 und 16. Im Versuch 15 sind zum Ende des Versuchs beide Spezies gleichermaßen vertreten, in Versuch 16 hingegen dominiert As(III). Diese Beobachtungen führen zur Erkenntnis, dass mindestens die in Abbildung 9-3 dargestellten Prozesse die Speziesverteilung beeinflussen.

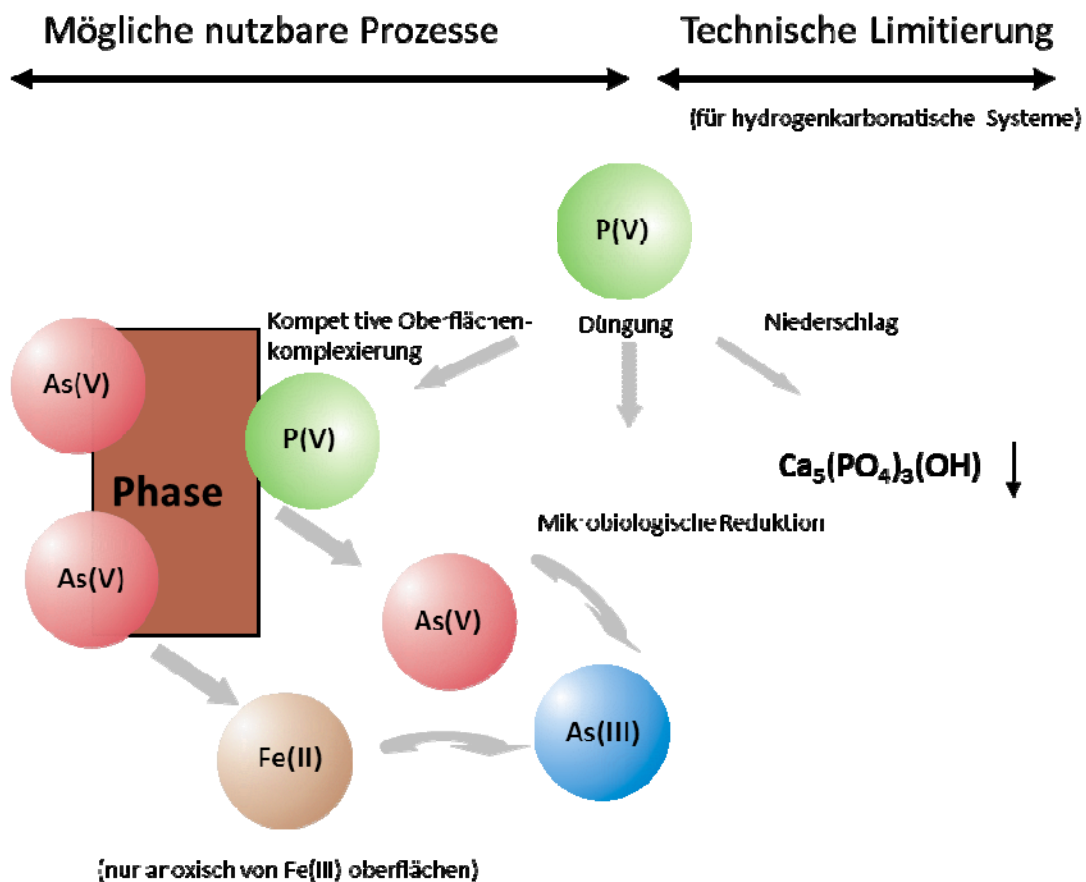


Abbildung 9-3: Prozesse und Arsenpeziesverteilung unter Einfluss von Phosphat P(V). Am Standort bildet As(V) Oberflächenkomplexe mit der Festphase von Eisen und Calcit

Phosphat bildet in Konkurrenz mit Arsen starke Oberflächenkomplexe an Eisen(hydr)oxiden (Zeng et al., 2008; Kent and Fox, 2004 und Hongshao and Stanforth, 2001). Unter pH-neutralen Bedingungen ist die relative Affinität von Phosphat zur Bildung von Oberflächenkomplexen an Goethit und Gibbsite geringfügig höher als die von As(V) (Luengo et al., 2007 und Manning and Goldberg, 1996). Neuere Studien weisen auf ähnliche Prozesse mit Calcit hin. Bardelli et al. (2011) geben an, dass im Vergleich mit Eisen die Sorption von Arsen an Calcit in geringerem Maße stattfindet. Andererseits wird dies ein relevanter Prozess, wenn die Reaktion mit Eisen verhindert wird oder eine Dominanz an Calciumkarbonat besteht. Dies ist am Standort der Fall. Die Reaktionskinetik wird dabei kontrovers diskutiert. Yokoyama et al. (2012) gehen von einem Einbau von Arsen in das Calcitgitter aus, während Sørensen et al. (2008, 2011) die Prozesse erfolgreich als Oberflächenkomplexe modellierten. Übereinstimmungen beider Arbeitsgruppen gibt es hinsichtlich des Ergebnisses, dass fast ausschließlich As(V) an der Reaktion mit Calcit beteiligt ist.

Die Arsenfreisetzung durch Phosphat wurde bereits von Pigna et al. (2006), Alam et al. (2001) und Woolson (1973) beschrieben. Bei der hochdosierten Zugabe von Phosphat bis zu 300 mM zu Feststoffproben konnten Freisetzungsraten von 80 % Arsen festgestellt werden. Die Prozesse liefen sehr schnell ab und weder Verlängerung noch Wiederholung der Zugaben konnten die Extraktion noch wesentlich erhöhen. Im Gegensatz dazu haben Wovkulich et al. (2010) mit ähnlichen Dosierungen die Gesamtdesorption signifikant auf bis zu 94 % gesteigert, indem kurzzeitige Applikationen in Schüben wiederholt wurden. O'Reilly et al. (2001) haben deutlich geringere Konzentrationen von 6 mM angewendet und konnten schnelle Desorptionen von mehr als 35 % der Gesamtarsenmenge feststellen. Bei fortdauernder Applikation konnte der Anteil auf 65 % gesteigert werden.

Die Versuche in dieser Arbeit verdeutlichen, dass ein schneller Austrag von Arsen schon bei deutlich geringerer Konzentration von 0,1 mM stattfindet und über die Zeit der Versuche andauert. Die im Kapitel 6.2 dargestellten Austragsraten von durchschnittlich 30 % im oxischen und 50 % im anoxischen Versuch müssen auf die im Kapitel 5 dargestellten, mobilisierbaren Anteile umgerechnet werden. Diese liegen je nach Lage im Untersuchungsgebiet zwischen 28 und 50 %. Hieraus kann gefolgert werden, dass durch die kurzzeitige Phosphatapplikation nahezu alles mobilisierbare Arsen von der Sedimentmatrix entfernt wurde.

Die große Spannbreite der applizierten Phosphatkonzentrationen in der Literatur führt zur Interpretation, dass die Prozesse nicht ausschließlich von der eingesetzten Phosphatkonzentration abhängen, sondern in hohem Maße durch die geochemischen Verhältnisse des Wassers und des Sediments bestimmt werden.

Die Tabelle 9-1 zeigt, dass im Sediment aus dem Schadenszentrum fast ausschließlich As(V) vorliegt. Daher kann der signifikante As(III)-Peak zu Beginn der Versuche nicht alleine dadurch erklärt werden, dass das schwächer gebundene As(III) bei der konkurrierenden Oberflächenkomplexierung bevorzugt freigesetzt wird. Die Zunahme von As(III) korreliert nicht direkt mit den aquatischen Bedingungen respektive der Eisenfreisetzung, die in Abbildung 9-2 dargestellt ist. Es muss also noch weitere Prozesse geben, welche die Reduktion von As(V) zu As(III) verursachen oder unterstützen.

Tabelle 9-1: Arsenspeziesverteilung in Sediment-Eluaten und im Säulenausgang

Säule	Wasser-Eluaten [mg]		Phosphat-Eluaten [mg]		Freisetzung aus der Säule [mg]	
	As (III)	As (V)	As (III)	As (V)	As (III)	As (V)
13	0.13	1.24	1.19	11.9	1.53	4.86
14					3.06	2.86
15	0.20	2.24	1.48	16.3	6.78	4.60
16					10.0	3.02

Der schnelle Austrag der As(III)-Anteile nach der Phosphatzugabe scheint mit einer Zunahme von Mikroorganismen zusammenzuhängen. Vermutlich ist Phosphat im vorliegenden Fall der limitierende Faktor für biologische Aktivität. *Macur et al. (2004)* vertreten die Hypothese, dass verschiedene Mikroorganismen natürlicherweise und nebeneinander im Sediment vorkommen, die fähig sind, Arsen zu oxidieren und zu reduzieren. *Macur et al.* beschreiben insbesondere im aeroben Milieu die Entgiftung als den Hauptprozess, bei dem das Arsenit zum weniger toxischen Arsenat umgewandelt wird mit dem Ziel, lebensfähige Bedingungen zu erhalten bzw. wieder herzustellen (Arsenitoxidase). Auch unter anaeroben Bedingungen kann dieser Prozess über sogenannte *ars*-Gene stattfinden. Hierbei muss über den Phosphat-Transportpfad in die Zelle gelangtes Arsenat zur Entgiftung ausgeschleust werden. Aufgrund der Ähnlichkeit mit Phosphat gelingt dies nur durch die Reduktion zu Arsenit.

*Huang et al. (2011)* und *Dhar et al. (2011)* wiesen Mikroorganismen nach, die As(V)-Reduktion unter eisenreduzierenden Bedingungen vermitteln. Sie stimmen mit *Zhang et al. (2009)* überein, dass die mikrobiell induzierte Desorption und die Eisenreduktion unabhängig voneinander ablaufen. *Champell et al. (2006)* stellen die mikrobiologische Veratmung in den Vordergrund, bei dem Arsenat von den Mikroorganismen als Elektronenakzeptor verwendet und dabei zu Arsenit reduziert wird. Es ist zu vermuten, dass dieser Prozess am Standort zur Mobilisierung des Arsens in tieferen Schichten des Aquifers beiträgt und auch der dominante Prozess während der Säulenversuche war.

*Slaugther et al. (2012)* fanden heraus, dass die Arsenatreduktion durch Phosphatkonzentrationen oberhalb von 0,5 mM unterdrückt und bei hohen P/As-Verhältnissen sogar völlig verhindert wird. Dies kann durch vorliegende Ergebnisse, bei denen insbesondere in Konzentrationsbereichen um 4 bis 10 mg/l Phosphat (entsprechend ca. 0,04 bis 0,1 mM) die Arsenfreisetzung gerade erst startete, nicht bestätigt werden. Das von *Slaugther et al.* beschriebene Phänomen liefert möglicherweise eine plausible Erklärung dafür, warum bei den beschriebenen Versuchen im späteren Versuchsverlauf tendenziell eine Verschiebung der Dominanz von anfänglich As(III) zu As(V) stattfindet. Somit wären bei niedrig dosierten Substratzugaben die mikrobiologischen Prozesse dominant, bei hohen Gaben hingegen die hydrogeochemischen.

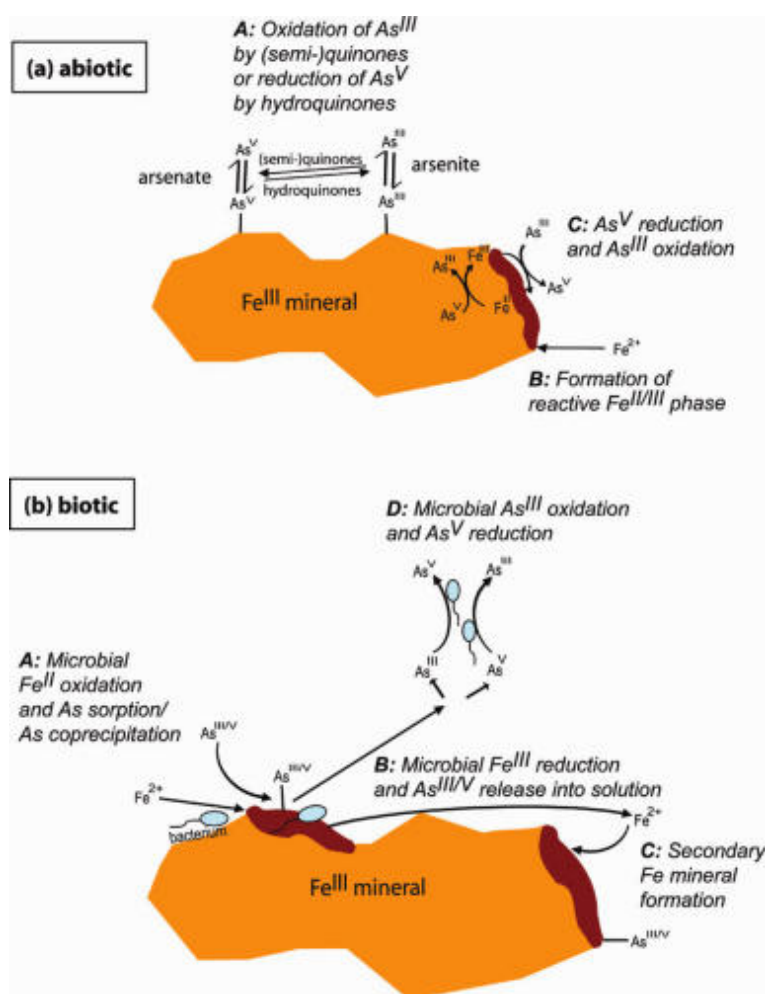


Abbildung 9-4: Abiotische und biotische Reaktionen von Arsen an Eisen<sup>III</sup>-Mineralen (*Borch et al., 2009*)

Abbildung 9-4 demonstriert verschiedene Reaktionswege der Arsenfreisetzung. *Borch et al. (2009)* unterscheiden die folgenden abiotischen Reaktionen:

(A) Reduktion von As(V) an den Oberflächen von Eisen<sup>(III)</sup>-Mineralen durch Huminsäuren (hydroquinones).

(B) Bildung von reaktiven Fe<sup>(II/III)</sup>-Phasen (z.B. durch mikrobiologische Eisenreduktion). Diese kann sekundär unter Re-oxidation von Eisen zur Reduktion von As(V) zu As(III) führen (C).

Unter den biotischen Prozessen sind nach *Borch et al. (2009)* unter (A) bis (C) mikrobiell gesteuerte Reaktionen der Fe<sup>(II)</sup>-Oxidation und Fe<sup>(III)</sup>-Reduktion verantwortlich für die Sorption und Desorption von As(III) und As(V) von der Mineraloberfläche. Sekundär entsteht reaktive Fe<sup>(II/III)</sup>-Phase. Freigesetztes Arsen wird über bakterielle Umsätze wahlweise reduziert oder oxidiert (D).

Phosphat kann die abiotischen Prozesse (A) durch Austauschreaktionen verstärken. Zudem werden vermutlich alle biotischen Prozesse unterstützt. Hier sind mikrobiologische Untersuchungen erforderlich, um die einzelnen Reaktionsschritte differenziert zu betrachten.

Die kumulierte Darstellung der Arsenfreisetzung (Abb. 6-16, Kapitel 6.2.4) zeigt über die Versuchszeit lineare Austräge. Diese Prozesse scheinen von den Phosphatdosierungen unabhängig zu sein. Hieraus könnte abgeleitet werden, dass die abiotischen Prozesse eine untergeordnete Rolle spielen, da hier eine Erhöhung der Freisetzung mit zunehmender Substratzugabe zu erwarten wäre. Umgekehrt findet das mikrobiologische Wachstum ein Optimum, das dann erreicht wird, wenn Phosphat nicht mehr den limitierenden Faktor darstellt. Mehrgaben werden daher nicht verbraucht, sondern im Ablauf der Säulen aufgefangen. Der konstante Verlauf der Austragskurve spricht dafür, dass die mikrobiologischen Prozesse auch über den Zeitraum der Phosphatüberdosierung aufrecht erhalten blieben. Eine toxische Wirkung auf die Mikrogenvergesellschaftung konnte im Versuch nicht beobachtet werden.

Bei den Versuchen 11 bis 16 wurde aus der Differenz zwischen Eingabekonzentrationen und Ablaufkonzentrationen jeweils eine Phosphatbilanz gerechnet:

- Durch Eingabe von Phosphat via Bypass direkt in den Säuleneinlass wurde bei den Versuchen 13 und 14 der Phosphatverlust auf 5 % bilanziert.
- Bei den Versuchen 11 und 12 wurde Phosphat dem Versuchswasser vor der Entgasung mit Argon zugegeben und das Wasser nach einer Standzeit von 4 Tagen an die Versuchssäulen angeschlossen. Hierbei wurden ca. 60 % des zugegebenen Phosphats verbraucht, vermutlich überwiegend als Niederschlag von Apatit.

- In den Versuchen 15 und 16 erfolgte die Zugabe von Phosphat zum Versuchswasser direkt vor dem Anschluss an die Versuchssäulen. Hierbei gingen ca. 15 % des zugegebenen Phosphates verloren.

In dem vorliegenden Karbonat-dominierten System fällt Phosphat zusammen mit Calcium als weißer Niederschlag aus. Hierbei handelt es sich vermutlich um amorphen Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{Br})$ , vorzugsweise Hydroxylapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Signifikante Anreicherungen von Phosphat an der Sedimentmatrix – nachgewiesen im Königswasseraufschluss – sind lediglich in den Versuchen 15 und 16 zu beobachten. Bei den Versuchen 13 und 14 hingegen fand keine relevante Ausfällung statt, da diese Prozesse eine verzögerte Reaktionskinetik besitzen und die Zugabe im Bypass bis zum Erreichen des Säulenausgangs hierzu offensichtlich nicht ausreicht.

In den Versuchen 11 und 12 erfolgte die Ausfällung des Calciumphosphats bereits im Vorratsbehälter, so dass überschüssiges Phosphat für eine Anreicherung am Sediment in der Säule nicht mehr vorhanden war (Tabelle 9-2). Die Verluste an Phosphat durch diese ungewollte Ausfällung liegen in den niedrigen Konzentrationsbereichen bei nahezu 100 %. In höheren Konzentrationsbereichen, jedoch ohne den Anteil, der mit destilliertem Wasser zugeführt wurde, liegen die Verluste bei ca. 50 %.

Tabelle 9-2: Massenbilanz für Phosphat in den Versuchen 11 und 12 (anoxisch)

	11	12
Phosphat-Gehalt im Sediment vor Versuch [mg]		0.19 +/- 0.03
Phosphat-Gehalt im Sediment nach Versuch [mg]	0.18 +/- 0.01	0.25 +/- 0.04
Akkumulation am Sediment [mg]	-0.01	0.06

Die Gehalte von Natrium, Phosphat und Calcium in Versuch 12 zeigen interessante Verläufe (Abb. 9-5). Phosphat wurde als Natriumdihydrogenphosphat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zugegeben. Damit korreliert die Natrium-Konzentration mit der Eingabekonzentration und der Verlauf spiegelt die Konzentrationsverläufe wider. Demgegenüber weist der Verlauf der Phosphatgehalte auf ein vollständiges Fehlen bis PV 20 hin und zeigt im Folgenden signifikante Verluste. Dies fällt mit den sichtbaren Ausfällen von Apatit im Vorratsbehälter zusammen, primär während hoher Phosphatdosierung. Die Gehalte an Phosphat im Versuchswasser gehen dabei auf Werte  $< 4$  mg/l zurück, im Säulenauslass war Phosphat nur noch in Spuren nachweisbar. Erst bei Eingabekonzentrationen von 4 mM steigen die Phosphatgehalte signifikant an. Calcium ist dazu invers korreliert und nimmt parallel zur Phosphatzugabe stetig ab. Beim Unterschreiten von 2 mM Calcium bleibt Phosphat im Überschuss in der Lösung stabil.



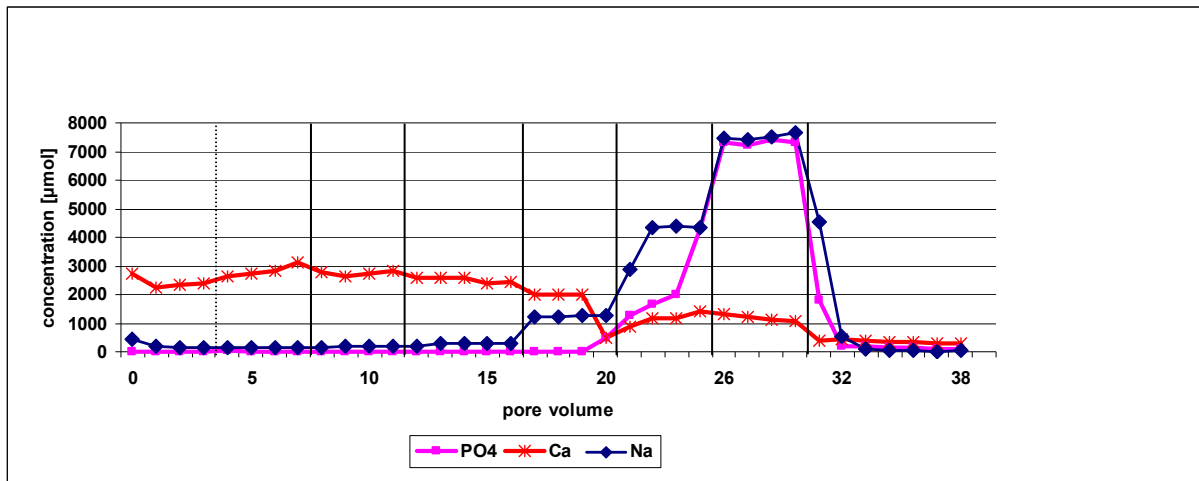


Abbildung 9-5: Geochemische Korrelation von Natrium, Phosphat und Calcium in Versuch 15. Natrium zeigt die eingegebenen Substratdosierungen an. Phosphat und Calcium sind negativ korreliert

Mit der Zugabe von hochdosierter Phosphatlösung in destilliertem Wasser von PV 24 bis 28 findet keine Ausfällung von Apatit statt. Stattdessen wird Calcium in der Säule freigesetzt, was vermutlich auf eine Lösung des amorphen Apatit-Niederschlags zurückzuführen ist. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Fällungsprozesse fast ausschließlich mit den gelösten Ca-Ionen und nur untergeordnet mit der Sedimentmatrix stattfinden.

## 10 Schlussfolgerungen und Ausblick

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die bisher in der Arbeitsgruppe entwickelten Untersuchungsansätze angewendet und verfeinert. Die umfangreichen verschiedenen Methoden führen zu einem umfassenden Verständnis der Arsenmobilität im komplexen geochemischen Milieu des Standortes. Die Tests haben gezeigt, dass eine Übertragung von wissenschaftlichen Laborergebnissen bezüglich der Sorption und Desorption von Arsen auf einen Grundwasserleiter in drei Dimensionen nur dann möglich ist, wenn dieser hochaufgelöst und zoniert betrachtet wird. Zudem ist die zeitliche Entwicklung als vierte Dimension zu berücksichtigen. Eine ähnlich umfassende Betrachtung des Standortes wie hier beschrieben findet bisher in der Literatur keine Verbreitung. Sie sollte die wissenschaftliche Basis derartiger Fragestellungen z.B. auch bei der Anwendung auf arsenkontaminierte Aquifersysteme bilden.

Die Versuche zeigen deutlich, dass eine Mobilisierung von Arsen im Grundwasser durch Zugaben von Phosphat gelingt. Prinzipiell sind hierfür bereits kleine Mengen an Phosphat

geeignet. Für die Anwendung in Grundwassersanierungen wird aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten eine sparsame Verwendung von Phosphat angestrebt.

Die bisherigen Ergebnisse sind vielversprechend. Die Methode ist geeignet, um die Effizienz aktiver hydraulischer Maßnahmen und passiver reaktiver Systeme gleichermaßen zu erhöhen. Die Säulenversuche deuten darauf hin, dass die Methode sowohl für oxische als auch anoxische Bedingungen geeignet ist und bei vorsichtiger Dosierung von Phosphat auch diese Bedingungen weitestgehend erhalten bleiben. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn geänderte Bedingungen zu ungewollten Co-Reaktionen (z.B. der Lösung von Schwermetallen) führen würden. Durch die beschleunigte Mobilisierung von Arsen, die derzeit noch keine Anwendung in der Praxis findet, ist ein technischer Fortschritt bei der Sanierung von Arsenschadensfällen gelungen.

Zukünftige Arbeiten werden sich intensiv mit den Prozessen beschäftigen, die die Mobilisierung von Arsen verstärken. In drei weiteren Langzeit-Säulenversuchen werden derzeit parallel die wesentlichen Prozesse der kompetitiven Oberflächenkomplexierung und der mikrobiellen Aktivitäten getrennt voneinander betrachtet. In diesen Versuchen wird im niedrig dosierten Applikationsbereich der Austrag beobachtet und über eine unbeaufschlagte sowie eine beaufschlagte und vergiftete Referenz bilanziert. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Anwendung im Feld bezüglich der Stabilisierung von Phosphat im hochdosierten Anwendungsbereich.

In einem weiteren Projektschritt sollen die Prozesse in zwei Lysimeterversuchen am Standort überprüft werden. Hierzu werden neu gewonnene Feststoffproben in eine Großsäule (jeweils ca. 400 l Fassungsvermögen) eingebaut und über einen Bypass mit dem Förderstrom des Sanierungsbrunnens verbunden. Diese Versuche sollen im Vorfeld zu einem Pilotversuch stattfinden, bei dem auf einem Testfeld die Eingabe von Phosphat in den Aquifer erfolgt. Es ist vorgesehen, die Lysimeter auch parallel zum Pilotversuch zu betreiben, um Modifikationen der Sanierung zu erproben, dabei mögliche unerwünschte Co-Reaktionen zu studieren und entsprechende Gegenmaßnahmen festzulegen, bevor die Anwendung im Feld etabliert wird.

Die derzeitigen und zukünftigen Forschungen werden vom Land Hessen über die HIM ASG finanziert. Die Untersuchungen finden in enger Abstimmung mit dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) und dem Regierungspräsidium Darmstadt statt. Das Ingenieurbüro CDM Smith unterstützt mit der technischen Umsetzung im Gelände.

## Literaturverzeichnis:

- Alam M.G.M., Tokunaga S. and Maekawa T. (2001): Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using Phosphate; *Chemosphere* (2001), 423, 1035–1041
- Appelo C.A.D. and Postma D. (2005): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*; Balkema Publishers, Leiden, London, New York, Philadelphia, Singapore, 649 p
- Bardelli M., Benvenuti P., Costagliola P., Di Benedetto F., Lattanzi P., Meneghini C., Romanelli M. and Valenzano D. (2011): Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2011), 3011–3023
- Bissen M. and Frimmel F.H. (2003): Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment; *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* (2003), 31(2), 97–107
- Biswas A., Majumder S., Neidhardt H., Halder D., Bhowmick S., Mukherjee-Goswami A., Kundu A., Saha D., Berner Z. and Chatterje D. (2011): Groundwater chemistry and redox processes: Depth dependent arsenic release mechanism; *Applied Geochemistry* (2011), 26, 516–525
- Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Van Campellen P., Ginder-Vogel M., Voegelen A. and Campbell K. (2009): Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics; *Environ. Sci. Technol.* (2010), 44, 15-23
- Bostick B.C. and Fendorf S. (2003): Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS<sub>2</sub>); *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2003), 67 (5), 909–921
- Bowell R.J. (1994): Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils; *Applied Geochemistry* (2003), 9, 286
- Campbell K.M., Malasarn D., Saltikow C.W., Newman D.K. and Hering J.G. (2006): Simultaneous Microbial Reduction of Iron(III) and Arsenic(V) in Suspensions of Hydrrous Ferric Oxide; *Environ. Sci. Technol.* (2006), 40, 5950–5955
- Clauss E. (2000): Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion; *Wissenschaftlicher Bericht FZKA 6617*, Forschungszentrum Karlsruhe
- Dhar R.K., Zheng Y., Salikow C.W., Radloff K.A., Mailloux B.J., Ahmed K.M. and van Geen A. (2011): Microbes Enhance Mobility of Arsenic in Pleistocene Aquifer Sand from Bangladesh; *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, 2648–2654
- Dzombak, D.A. and Morel F.M.M. (1990): *Surface Complexation Modeling: Hydrrous Ferric Oxide*; Wiley-Interscience, New York, 393 p
- Eljamal O., Sasaki K., Tsuruyama S. and Hirajima T. (2011): Kinetic Model of Arsenic Sorption onto Zero-Valent Iron (ZVI); *Water Qual. Expo. Health* (2011), 2, 125–132
- Gemeinhardt C., Müller S., Weigand H. and Marb, C. (2004): Chemical immobilisation of arsenic and chromium in contaminated soils using iron(II)sulphate- advantages and pitfalls; *Bavarian Environmental Protection Agency*
- Gunes A., Pilbeam D. J. and Inal A. (2009): Effect of arsenic–phosphorus interaction on arsenic-induced oxidative stress in chickpea plants; *Plant Soil* (2009), 314, 211–220
- Guo H., Stüben D., Berner Z. and Yu Q. (2009): Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents; *Applied Geochemistry* (2009), 24, 657–663

- Hintz E.J. (1904): Werden und Wirken des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim, ein Rückblick gelegentlich des fünfzigjährigen Bestehens, erstattet im Auftrag des Aufsichtsrates, Verlag Weber, Leipzig, 32 p
- Höhn R. and Isenbeck-Schröter M. (2004): Arsenic Reduction by Dissolved Sulfide; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2004), 68 (11) Supplement 462; URL: [goldschmidtabstracts.info/2004/462.pdf](http://goldschmidtabstracts.info/2004/462.pdf)
- Höhn R., Isenbeck-Schröter M., Kent D.B., Davis J.A., Jakobsen R., Jann S., Niedan V., Scholz C., Stadler S. and Tretner A. (2006): Tracer test with As(V) under variable redox conditions controlling arsenic transport in the presence of elevated ferrous iron concentrations; *Journal of Contaminant Hydrology* (2006), 88, 36–54
- Höhn, R. (2005): The transport and reaction behavior of arsenic in groundwater: Experiments and case studies; Dissertation an der Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Höltje R. (1929): Über die Löslichkeit von Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid; *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Volume 181, Issue 1, 395–407, 20 Juli 1929
- Hölting B. und Coldeway W.G. (2008): Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie; Spektrum Verlag
- Hongshao Z. and Stanforth R. (2001): Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite; *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35, 4753–4757
- Huang J.-H., Voegelin A., Pombo S.A., Lazzaro A., Zeyer J. and Kretzschmar R. (2011): Influence of Arsenate Adsorption to Ferrihydrite, Goethite and Boehmite on the Kinetics of Arsenate Reduction by *Shewanella putrefaciens* strain CN-32; | *Environ. Sci. Technol.* (2011), 45, 7701–7709
- Isenbeck-Schröter M., Maier M., Al Najem S. and Salm N. (2013): Arsenic Contamination in an anoxic Aquifer in Southwest Germany: Assessment and Process Studies. *Mineralogical Magazine*, 77 (5) 1360
- Isenbeck-Schröter M., Höhn R., Davis J.A., Kent D.B, Scholz C., Maier M. and Jakobsen R. (2004): Reduction of As(V) in the aquifer – a tracer test at Cape Cod Site; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (11), Supplement 455; URL: [goldschmidtabstracts.info/2004/455.pdf](http://goldschmidtabstracts.info/2004/455.pdf)
- Isenbeck-Schröter M., Höhn R., Stadler S., Davis J.A. and Kent D.B. (2002): Tracer tests with arsenic (III) and arsenic (V) at Cape Cod Site; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, Supplement 1, 356; URL: [goldschmidtabstracts.info/2002/356.pdf](http://goldschmidtabstracts.info/2002/356.pdf)
- Jander G. und Blasius E. (1983): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie; Hirzel, Stuttgart
- Kent D.B. and Fox P.M. (2004): The influence of groundwater chemistry on arsenic concentrations and speciation in a quartz sand and gravel aquifer; *J. Geochemistry*, Vol. 5, No 1 (2004)
- Kent D.B., Niedan V.W., Isenbeck-Schröter M., Stadler S., Jann S., Höhn R. and Davies J.A. (2003): The influence of oxidation-reduction and adsorption reactions on arsenic transport in the oxic, suboxic and anoxic zones of a mildly acidic sand and gravel aquifer; URL: [http://wwwbrr.cr.sgs.gov/projects/GWC\\_chemtherm/FinalAbsPDF/kent.pdf](http://wwwbrr.cr.sgs.gov/projects/GWC_chemtherm/FinalAbsPDF/kent.pdf)
- Keon N.E., Swartz C.H., Brabander D.J., Harvey C. and Hemond H.F. (2001): Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments; *Environ. Sci Technol.*, 35, 2778–2784
- Kim M.-J. and Nriagu J. (2000): Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and Oxygen; *The Science of the Total Environment* (2000), 247, 71–79
- Kinzelbach W. (1987): Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser; Oldenbourg Verlag München, Wien, 317 p

- Kinzelbach W. und Rausch R. (1995): Grundwassermodellierung. Eine Einführung mit Übungen; Bor-träger, Stuttgart, Berlin
- Klaas N., Braun J., Mackenberg S. (2007): Entwicklung eines Immobilisierungsverfahrens für Schwer-metalle unter Nutzung des geogenen Sulfatgehaltes im Grundwasser; Wissenschaftlicher Bericht Nr. 2007/06 (VEG 23), VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
- Köber R., Daus B., Ebert M., Mattusch J., Welter E. and Dahmke A. (2005): Compost-Based Permeable Reactive Barriers for the Source Treatment of Arsenic Contaminations in Aquifers: Column Studies and Solid-Phase Investigations; *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 7650–7655
- Köber R., Welter E., Ebert M. and Dahmke A. (2005): Removal of Arsenic from Groundwater by Zerovalent Iron and the Role of Sulfide; *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 8038–8044
- Krüger T., Holländer H.M., Boochs P.-W., Billib M., Stummeyer J. and Harazim B. (2008): In situ reme-diation of arsenic at a highly contaminated site in Northern Germany; - In: Trefry, M. G. (editor): *Groundwater Quality: Securing groundwater quality in urban and industrial environments*. IAHS Publ. 324, 576 p
- Kuhlmeier P.D. (1997): Sorption and desorption of arsenic from sandy soils: Column studies; *Journal of Soil Contamination*, vol. 6, Issue 1, 21–36
- Luengo C., Brigante M., Avena M. (2007): Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study; *Journal of Colloid and Interface Science* (2007), 311, 354–360
- Lunge G. (1894): Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren; Vieweg Verlag, Braunschweig, XII, 803 p
- Macur R.E., Jackson C.R., Botero L.M., McDermott T.R. and Inskeep W.P. (2004): Bacterial Popula-tions Associated with the Oxidation and Reduction of Arsenic in an Unsaturated Soil; *Environ. Sci. Technol.* (2004), 38, 104–111
- Maier M. and Isenbeck-Schröter M. (2004): Hydrogeochemical Modeling of Tracer-tests at Cape Cod, USA; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (11) Supplement 525; URL: [goldschmidtabstracts.info/2004/525.pdf](http://goldschmidtabstracts.info/2004/525.pdf)
- Maier M., Isenbeck-Schröter M., Al Najem S. and Ritter S.M. (2012): Reactive transport of arsenic in a contaminated sandy aquifer in SW-Germany: 3D-characterisation of groundwater and aquifer material by direct push probing; *Geoanalysis Brazil* (2012)
- Manning B.A. and Goldberg S. (1996): Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals; *Soil Science Society of America Journal* Volume 60, no. 1, January-February 1996
- Matthess G. (1981): In Situ Treatment of Arsenic contaminated Groundwater; *The Science of the Total Environment*, (1981), 21, 99–104
- Moses C.O., Herman J. S. (1990): Pyrite oxidation at circumneutral pH; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 55, 471–482
- Müller G. and Gastner M. (1971): The “Karbonat-Bombe”, a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils and other materials; *N. Jb. Miner. Mh.*, H. 10, 466–469
- Murphy J. and Riley J.P. (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal.Chim. Acta*, 27, 31–36
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1988): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 52, 1077–1085
- Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1990): Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54, 395–402

- o'Reilly S.E., Strawn D.G. and Sparks D.L. (2001): Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite; *Soil Sci. Soc. Am. J.* (2001), 65, 67–77
- Onstott T.C., Chan E., Polizzotto M.L., Lanzon J. and DeFlaun M.F. (2011): Precipitation of arsenic under sulphate reducing conditions and subsequent leaching under aerobic conditions; *Applied Geochemistry* (2011), 26, 269–285
- Pigna M., Krishnamurti G.S.R. and Violante A. (2006): Kinetics of Arsenate Sorption–Desorption from Metal Oxides: Effect of Residence Time; *Soil Sci. Soc. Am. J.* (2006), 70, 2017–2027
- Prinz H. (1997). *Abriss der Ingenieurgeologie*; 3. Auflage, Enke, Stuttgart, 546 p
- Rausch R., Schäfer W. und Wagner Ch. (2002): *Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser*; Bornträger, Berlin, Stuttgart 183 p
- Rochette E.A., Bostick B.C., Li, G. and Fendorf S. (2000): Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide; *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 4714–4720
- Rochette E. A., Li G.C. and Fendorf S.E. (1998): Stability of Arsenate Minerals in Soil under Biotically Generated Reducing Conditions; *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 62 No. 6, 1530–1537
- Rott U and Friedle M. (2000): Eco-friendly and cost-efficient removal of arsenic, iron and manganese by means of subterranean ground-water treatment; *Water Supply* (2000), 18 (1/2), 632–636
- Rüde T.R. (1996): *Beiträge zur Geochemie des Arsens*; *Karlsruher Geochem.* 10, Karlsruhe, 206 p
- Sahu S.J., Nath B., Roy S., Mandal B. and Chatterjee D. (2012): Bioavailability of arsenic in the soil horizon: a laboratory column study; *Environ. Earth Sci.* (2012), 65, 813–821
- Saunders J.A., Lee M.-K., Shamsudduha M., Dhakal P., Uddin A., Chowdury M.T. and Ahmed K.M. (2008): Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic Groundwaters; *Applied Geochemistry* (2008), 23, 3205–3214
- Schwedt, G. (1980): *Chromatographische Methoden in der anorganischen Analytik*; Dr. Alfred Hüting Verlag, Heidelberg, 1. Auflage
- Simeoni M.A., Batts B.D., McRae C. (2003): Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite; *Applied Geochemistry* (2003), 18, 1507–1515
- Slaughter D.C., Macurb R.E. and Inskip W.P. (2012): Inhibition of microbial arsenate reduction by phosphate; *Microbiological Research* (2012), 167, 151–156
- Smedley P.L. and Kinniburgh D.G. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters; *Applied Geochemistry* (2002), 17, 517–568
- Sø H.U., Postma D., Jakobsen R. and Larsen F. (2008): Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2008), 72, 5871–5884
- Sø H.U., Postma D., Jakobsen R. and Larsen F. (2011): Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2011), 75, 2911–2923
- Stauder S., Raue B. and Sacher F. (2005): Thioarsenates in Sulfidic Waters; *Environ. Sci. Technol.*, 39 (16), 5933–5939
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996): *Aquatic chemistry*; Wiley & Sons, New York, 1022 p
- Su C. and Puls R.W. (2003): In Situ Remediation of Arsenic in Simulated Groundwater Using Zerovalent Iron: Laboratory Column Tests on Combined Effects of Phosphate and Silicate; *Environ. Sci. Technol.* (2003), 37, 2582–2587

- Su C. and Puls R.W. (2008): Arsenate and Arsenite Sorption on Magnetite: Relations to Groundwater Arsenic Treatment Using Zerovalent Iron and Natural Attenuation; *Water Air Soil Pollut.* (2008), 193, 65–78
- Suess E and Planer-Friedrich B. (2012): Thioarsenate formation upon dissolution of orpiment and arsenopyrite; *Chemosphere* (2012), 89, 1390–1398
- Tretner A. (2003): Bedeutung und Verhalten von Arsen in der Hydrosphäre; *Grundwasser* (2003), 8, 3–12
- Tretner A., Kofod M., Scholz C. und Isenbeck-Schröter M. (2001): Einflüsse des geochemischen Milieus und der Eintragsform auf die Verteilung der anorganischen Redoxspezies des Arsens im Grundwasser; *Grundwasser* 6, 3–7
- Tretner A. (2002): Sorptions- und Redoxprozesse von Arsen an oxidischen Oberflächen – Experimentelle Untersuchungen; Dissertation an der Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 127 p
- Uddin M.S. and Kurosawa K. (2011): Effect of chemical nitrogen fertilizer application on the release of arsenic from sediment to groundwater in Bangladesh; *Procedia Environmental Sciences* (2011), 4, 294–302
- Violante A. and Pigna M. (2002): Competitive Sorption of Arsenate and Phosphate on Different Clay Minerals and Soils; *Soil Sci. Soc. Am. J.* (2002), 66, 1788–1796
- Weigand H., Müller S. and Marb C. (2002): Perspektiven einer chemischen Immobilisierung von Arsen und Chrom in kontaminierten Böden durch Zugabe von Eisen(II)sulfat; *BayLfU Fachtagung 2002*
- Welch A.H. and Stollenwerk K.G. (Ed.) (2003): *Arsenic in Ground Water*; Kluwer Academic Publishers, 2003
- Welz B. und Sperling M. (1997): *Atomabsorptionsspektrometrie*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 4. Auflage
- Wilkin R.T., Wallschläger D. and Ford R.G. (2003): Speciation of arsenic in sulfidic waters; *Geochemical Transactions* (2003), 4 (1), 1–7
- Wisotzky F. (2011): *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung – Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen*, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 240 S
- Woolson E.A., Axley J.H. and Kearney P.C. (1973): The Chemistry and Phytotoxicity of Arsenic in Soils: II. Effects of Time and Phosphorus; *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 37 No. 2, 254–259
- Wovkulich K., Mailloux B.J., Lacko A., Keimowitz A.R., Stute M., Simpson H.J. and Chillrud S.N. (2010): Chemical treatments for mobilizing arsenic from contaminated aquifer solids to accelerate remediation; *Applied Geochemistry* (2010), 25, 1500–1509
- Yokoyama Y., Tanaka K. and Takahashi Y. (2012): Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite; *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2012), 91, 202–219
- Zeng H., Fisher B. and Giammar D.E. (2008): Individual and Competitive Adsorption of Arsenate and Phosphate To a High-Surface-Area Iron Oxide-Based Sorbent; *Environ. Sci. Technol.* (2008), 42, 147–155
- Zhang X.X., Jia Y.F., Pan R.R., Wang X. and Xu L.Y. (2009): Microbial reduction and mobilization of adsorbed arsenate on ferric/aluminum hydroxides; *Huan Jing Ke Xue*, 2009, Mar 15; 30 (3), 755–60
- Zhang M.Y., Wang Y., Zhao D.Y. and Pan G. (2010): Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) particles; *Chinese Science Bulletin* February 2010 Vol.55 No.4-5, 365–372

Zobrist J., Dowdle P.R., Davis J.A. and Oremland R.S. (2000): Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate; Environ. Sci. Technol. (2000), 34, 4747–4753

### **Software Manuals:**

Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. (1999): User's guide to Phreeqc (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. – Water-Resources Investigations Report 99-4259; U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 312 p

Simcore Software (2010): Processing Modflow – An Integrated Modeling Environment for the Simulation of Groundwater Flow, Transport and Reactive Processes;

USGS (1996), Processing Modflow- User Manual. US Geological Survey

Prommer H. (2002): A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Media; PHT3D User's Manual, Contaminated Land Assessment and Remediation Research Centre, University of Edinburgh, UK, December 2002

### **Kartenwerke und Untersuchungsberichte:**

CDM (2005): Grundwassermonitoring 2004/2005, Bericht Nr. 76. CDM Consult GmbH; Niederlassung Rhein-Main, unveröffentlicht

CDM (2009): Ergebnisse des Grundwassermonitorings vom Herbst 2009; digital (Excel), unveröffentlicht

EPA (2003): Improving Nationwide Effectiveness of Pump-and-Treat Remedies Requires Sustained and Focused Action to Realize Benefits; Memorandum Report 2003-P-000006

EPA (2008): Field Application of a Permeable Reactive Barrier for Treatment of Arsenic in Ground Water; EPA 600/R-08/093; [www.epa.gov/ada](http://www.epa.gov/ada)

Högy, M. (2014): Materialien zur Altlastenbearbeitung, 2014, unveröffentlicht

Hoselmann C. und Lehné R. (2012): Neue Lithostratigraphie und ein geologisches 3D-Modell des nördlichen Oberrheingrabens; Hessisches Landesamt für Umwelt (HLUG), Jahresbericht 2012

Hydrogeologische Kartierung (1999): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum, Fortscheidung 1993 - 1999, Ministerium für Umwelt und Verkehr, Baden-württemberg, Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten, Ministerium für Umwelt und Forsten, Rheinland-Pfalz; Stuttgart, Wiesbaden, Mainz, 1999

Infutec Dr. Neumayr (1997): Hydrogeologische Recherchen und weiterführende Grundwasseruntersuchungen im Bereich des ehemaligen Betriebsgeländes der chemischen Fabrik Neuschloß; Mühl-tal/Darmstadt: Infutec Dr. Neumayr GmbH, unveröffentlicht

Infutec Dr. Neumayr (1996): Untersuchungen zur Grundwasser-Belastungssituation im Bereich des Altstandortes "Ehemaliges Betriebsgelände der chemischen Fabrik Neuschloß" und der "Altablagerung Sodabuckel", Lampertheim-Neuschloß, Gemarkung Lampertheim, Flur 13; Langen: Infutec Dr. Neumayr GmbH, unveröffentlicht

Schulte U., Stegemann C., Pawellek F. (2001): Isotopenchemische Untersuchungen im Einzugsbereich des Wasserwerkes „Schwetzinger Hardt“ des Zweckverbandes Wasserversorgung Kurpfalz, unveröffentlicht



TGU (1998): Untersuchung hydraulischer Sanierungsvarianten, Bericht zur Grundwassermodellierung; Koblenz: Technologieberatung Grundwasser und Umwelt GmbH

TK 25 (2001): Historische Topographische Karten von Hessen im Maßstab 1:25 000 (TOP 25); Hessisches Landesamt für Bodenmanagement und Geoinformation

Universität Heidelberg (2011): Lampertheim-Neuschloss: Untersuchungen zum reaktiven Transport von Arsen (Abschlussbericht), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Institut für Geowissenschaften, November 2011, unveröffentlicht

### **Diplom-und Bachelor-Arbeiten:**

Al Najem S. (2011): Arsenmobilisierung im Grundwasserleiter – Experimentelle Untersuchungen an einem kontaminierten Standort; Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 89 p, unveröffentlicht

Baumann S. (2008): Geochemische Untersuchung des Grundwassers im Einzugsgebiet des Wasserwerks Mannheim-Rheinau in Bezug auf den Ursprung der erhöhten Sulfatgehalte; Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 40 p, unveröffentlicht

Miesch S. (2010): Arsenausbreitung im Grundwasser bei Lampertheim-Neuschloß: Auswertung der mittleren Messstellen; Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 50 p, unveröffentlicht

Salm N. (2010): Untersuchung zur Mobilität der anorganischen Arsenspezies As(III) und As(V) im Grundwasserleiter am Beispiel eines kontaminierten Standorts – Experimentelle Untersuchungen; Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 74 p, unveröffentlicht

Schwarzenberger T. (2011): Säulenversuche zur Untersuchung des Sorptions- und Transportverhaltens von Arsen in einem Aquifer; Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 44 p, unveröffentlicht

Wolter Y. (2010): Arsenausbreitung im Grundwasser bei Lampertheim-Neuschloß: Auswertung der oberen Messstellen; Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 45 p, unveröffentlicht

Wolter Y. (2013): Mobilisierung von Arsen aus belastetem Aquifermaterial durch Phosphatzugabe: Säulenversuche unter oxidischen Bedingungen; Masterarbeit an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, unveröffentlicht

Zentler D. (2010): Arsenausbreitung im Grundwasser bei Lampertheim-Neuschloß: Auswertung der unteren Messstellen; Bachelorarbeit am Institut für Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 45 p, unveröffentlicht

Zentler D. (2013): Mobilisierung von Arsen aus belastetem Aquifermaterial durch Phosphatzugabe: Säulenversuche unter anoxischen Bedingungen; Masterarbeit an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, unveröffentlicht

### **Web-Seiten:**

[www.hlug.de](http://www.hlug.de)

[www.simcore.com](http://www.simcore.com)

[toxics.usgs.gov/highlights/arsenic\\_gw/experiment.html](http://toxics.usgs.gov/highlights/arsenic_gw/experiment.html)

[www.geoprobe.com](http://www.geoprobe.com)

## **Normen, Regelwerke, Handbücher und Gesetze**

DIN 18121: Untersuchung von Bodenproben - Wassergehalt - Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung, DIN 18121, 1998-04

DIN 18123: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung, DIN 18123 Norm, 2011-04

DIN 18130, Teil 1: Baugrund - Untersuchung von Bodenproben; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts - Teil 1: Laborversuche, DIN 18130-1:1998-05

DIN 38406-E1-1: Photometrische Bestimmung von Eisen

DIN 38409-7: Bestimmung der Säurekapazität (Ks 4,3)

DIN 38414: Eluierbarkeit mit Wasser; vormals DEV S4; DIN 38414, Teil 4

DIN 4023: Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Zeichnerische Darstellung der Ergebnisse von Bohrungen und sonstigen direkten Aufschlüssen, DIN 4023:2006-02 (D)

DIN EN ISO 14688-2: Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Benennung, Beschreibung und Klassifizierung von Boden - Teil 2: Grundlagen für Bodenklassifizierungen (ISO 14688-2:2004); Deutsche Fassung

DVGW W 112 (2011): Technische Regel - Arbeitsblatt: Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen; Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches e.V., Oktober 2011

LAGA (2003): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln; Länderarbeitsgemeinschaft Abfall M 20; 6. Nov. 2003

LAWA (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Koblenz ([www.LAWA.de](http://www.LAWA.de))

RP Darmstadt, Gießen, Kassel (2009): Merkblatt „Entsorgung von Bauabfällen, Regierungspräsidien Darmstadt, Gießen und Kassel, Abteilung Umwelt, Stand 15.05.2009

HLUG (2008): Arbeitshilfe zur Sanierung von Grundwasserverunreinigungen, Handbuch Altlasten Bd. 3, Teil 7; Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden

BBodSchG (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG), 17.03.1998, zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 31 G v. 24.02.2012

BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), 12.07.1999, zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 31 G v. 24.02.2012

GWS-VwV (2011): Verwaltungsvorschrift zur Erfassung, Bewertung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen (GWS-VwV) vom 16. Februar 2011, StAnz. S. 475

TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch; Trinkwasserverordnung, 01.01. 2003; letzte Änderung am 14.12.2012



Anlage 1.1: Messergebnisse des ersten Grundwassermonitorings

Vor-Ort-Messungen											Arsen- und Redox-sensitive Ionen						Kationen (Auszug)				Gehalt an Kohlenstoff und Halogeniden						
Messstelle	Probenahmedatum	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [µS/cm]	pH-Wert [-]	Säurekapazität [mmol]	Redoxpotential [mV]	Sauerstoff (Messgerät/ Chemets) [mg/l]	S <sup>2-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Fe II (Photometer) [mg/l]	Fe (ICP) [mg/l]	Mn [µg/l]	As ges (Hydrid) [µg/l]	As III [µg/l]	As V [µg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	TC [mg/l]	TIC [mg/l]	TOC [mg/l]	F <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	
GWM 23	/1	19.10.2009	12,4	498	7,4	3,5	209	0,2	< 0,1	< 0,1	0,31	0,67	402	43,4	19,8	23,6	-	71,2	99,1	4,39	4,55	11,6	48,6	38,6	9,99	< 0,5	21,3
GWM 23	/2	19.10.2009	12,5	528	7,2	3,8	198	0,4	< 0,1	< 0,1	0,56	0,80	396	17,2	13,8	3,4	-	70,8	102	4,08	4,91	13,3	50,3	46,2	4,05	< 0,5	25,1
GWM 23	/3	19.10.2009	12,0	513	7,4	3,6	198	1,0	< 0,1	< 0,1	0,78	0,77	405	37,8	32,9	4,91	-	71,3	99,4	4,32	4,69	11,5	48,7	41,2	7,51	< 0,5	21,5
GWM 17	/1	20.10.2009	10,7	585	7,4	4,5	185	0,8	< 0,3	< 0,1	1,42	1,67	677	1,15	1,06	< 2	1,93	95,3	109	8,42	10,2	12,2	59,8	57,3	2,48	< 0,5	9,52
GWM 17	/2	20.10.2009	10,4	707	7,3	4,8	153	0,2	< 0,3	< 0,1	2,37	2,49	864	1,85	1,64	< 2	-	137	126	10,9	11,2	17,0	64,4	60,9	3,51	< 0,5	13,1
GWM 17	/3	20.10.2009	10,4	824	7,2	5,2	151	< 0,1	< 0,3	< 0,1	2,31	2,58	647	1,44	1,37	< 2	-	195	149	8,33	13,1	26,5	67,9	62,1	5,85	< 0,5	16,6
GWM 18	/1	20.10.2009	10,4	557	7,4	4,4	330	1,0	< 0,3	< 0,1	< 0,2	0,12	528	< 2	< 1	< 2	4,05	86,5	110	4,76	11,5	10,4	59,4	55,6	3,73	< 0,5	10,6
GWM 18	/2	20.10.2009	10,3	755	7,3	4,7	215	0,4	< 0,3	< 0,1	1,27	1,38	905	< 2	1,35	< 2	< 0,5	166	139	8,52	12,1	19,3	62,8	56,6	6,19	0,88	20,6
GWM 18	/3	20.10.2009	10,1	847	7,4	4,9	175	0,3	< 0,3	< 0,1	1,93	1,93	694	2,11	1,84	< 2	-	215	158	16,1	14,7	51,9	65,5	61,9	3,62	< 0,5	25,9
GWM 10	/1	22.10.2009	11,9	605	7,5	4,2	467	1,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,01	13,4	< 2	< 1	< 2	0,91	135	121	9,21	8,21	12,9	56,8	49,8	6,99	1,67	12,1
GWM 10	/2	22.10.2009	11,9	845	7,6	5,2	211	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,19	252	< 2	< 1	< 2	-	177	159	7,69	10,4	27,0	65,8	62,3	3,51	< 0,5	58,5
GWM 10	/3	22.10.2009	11,8	833	7,6	5,0	245	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,01	178	< 2	< 1	< 2	< 0,5	178	157	7,98	10,5	25,9	64,4	60,8	3,61	< 0,5	55,1
GWM 12	/1	22.10.2009	12,7	774	7,3	4,5	158	0,2	< 0,1	< 0,1	1,59	1,74	548	35,1	31,9	3,23	-	190	154	8,07	8,28	13,4	59,5	52,5	7,04	< 0,5	36,5
GWM 12	/2	22.10.2009	12,8	777	7,3	4,5	125	0,3	< 0,1	< 0,1	1,56	2,11	600	39,8	37,1	2,71	-	191	155	8,15	8,45	14,7	60,1	57,4	2,62	< 0,5	38,1
GWM 12	/3	22.10.2009	12,6	777	7,3	4,4	110	-	< 0,1	< 0,1	2,01	2,17	583	43,8	41,2	2,57	-	193	155	8,16	8,25	13,5	60,0	53,8	6,25	< 0,5	37,0
GWM 22	/1	23.10.2009	12,7	523	7,4	3,8	370	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,01	885	9,08	< 1	8,88	1,76	90,5	107	5,61	7,54	8,24	50,2	44,8	5,36	5,81	9,86
GWM 22	/2	23.10.2009	12,1	533	7,3	3,7	291	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,05	1080	4,02	< 1	3,64	1,03	88,9	108	5,15	7,45	7,76	50,0	45,8	4,19	6,32	9,79
GWM 22	/3	23.10.2009	11,9	530	7,2	3,7	245	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,17	937	14,4	3,9	10,5	2,71	89,8	107	5,59	7,54	8,82	50,4	43,0	7,40	5,12	9,98
GWM 9	/1	26.10.2009	12,8	718	7,3	4,2	245	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,04	330	281	4,21	277	6,36	162	139	9,49	8,53	20,8	58,7	53,7	4,98	2,95	25,1
GWM 13	/1	26.10.2009	12,6	742	7,1	4,3	350	1,0	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,06	435	76,1	12,4	63,7	9,10	147	136	15,8	8,52	21,5	59,2	55,5	3,75	1,95	35,3
GWM 16	/1	26.10.2009	11,4	750	7,2	4,5	317	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,03	309	6,34	2,08	4,26	14,0	128	136	15,1	9,50	21,0	60,8	58,2	2,68	2,05	33,6
GWM 16	/2	26.10.2009	11,1	777	7,1	4,7	224	0,3	< 0,1	< 0,1	0,30	0,39	570	7,25	6,19	< 2	5,59	148	145	8,89	12,0	20,5	62,7	57,0	5,66	< 0,5	41,7
MP 3	/1	26.10.2009	12,5	940	7,3	4,5	467	2,0	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,005	398	< 2	< 1	< 2	59,0	132	156	29,4	13,1	20,9	63,0	57,6	5,42	< 0,5	44,3
MP 4	/1	26.10.2009	13,4	722	7,1	4,4	266	1,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,16	671	< 2	< 1	< 2	24,0	125	131	14,9	10,9	17,9	60,5	57,1	3,45	< 0,5	23,6
MP 5	/1	26.10.2009	12,1	608	7,5	4,5	287	1,8	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,04	186	4,36	< 1	3,99	5,69	59,2	104	2,92	7,41	29,1	59,1	57,0	2,12	< 0,5	42,7
GWM 6	/1	27.10.2009	11,0	483	7,5	3,3	112	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,52	2,65	590	3,99	4,43	< 2	< 0,5	65,1	97,6	1,13	4,77	6,41	44,6	40,7	3,95	< 0,5	23,3
GWM 7	/1	27.10.2009	11,0	463	7,5	3,4	128	0,1	< 0,1	< 0,1	1,27	2,22	680	6,26	5,13	< 2	< 0,5	66,1	93,9	1,04	4,78	6,19	46,2	41,6	4,66	< 0,5	14,8
GWM 3	/1	27.10.2009	11,8	441	7,5	4,1	270	2,0	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,005	4,50	< 2	< 1	< 2	1,43	41,3	92,6	1,48	8,07	5,86	53,5	51,1	2,38	< 0,5	4,46
MP 1	/1	27.10.2009	11,4	812	7,4	4,7	208	0,8	< 0,1	< 0,1	0,47	0,82	740	< 2	< 1	< 2	9,56	168	147	6,79	15,1	21,8	61,3	61,2	0,11	< 0,5	42,7
MP 2	/1	27.10.2009	12,0	863	7,3	4,4	356	2,7	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,005	105	< 2	< 1	< 2	6,03	166	147	19,1	14,2	27,9	62,7	60,2	2,52	< 0,5	60,6
GWM 20	/1	29.10.2009	13,0	808	7,3	4,9	152	0,2	< 0,1	< 0,1	0,83	1,37	565	36,5	30,4	6,11	4,01	148	160	8,65	8,48	21,4	67,9	61,2	6,75	< 0,5	56,6
GWM 20	/2	29.10.2009	13,1	779	7,3	4,7	144	0,3	< 0,1	< 0,1	0,67	1,08	665	23,4	16,1	7,27	3,82	139	143	8,02	9,61	25,7	65,8	53,4	12,4	< 0,5	47,3
GWM 20	/3	29.10.2009	12,8	793	7,3	4,8	127	0,2	< 0,1	< 0,1	1,06	1,71	614	33,8	31,3	2,47	< 0,5	152	158	7,87	8,32	19,2	68,8	65,5	3,32	< 0,5	51,8
GWM 5	/1	29.10.2009	12,7	475	7,5	3,9	127	0,2	< 0,1	< 0,1	0,32	0,57	871	48,4	35	13,4	< 0,5	83,6	96,5	4,24	5,34	9,04	46,5	42,3	4,14	< 0,5	10,0
GWM 5	/2	29.10.2009	12,2	480	7,5	3,4	156	1,2	< 0,1	< 0,1	0,30	0,56	869	44,6	33,5	11,1	< 0,5	84,8	95,6	4,11	5,26	8,82	45,0	39,3	5,74	< 0,5	13,4
GWM 5	/3	29.10.2009	11,8	486	7,6	3,4	143	1,1	< 0,1	< 0,1	0,32	0,61	803	70,8	59,5	11,3	< 0,5	87,6	93	5,85	5,01	13,6	44,8	40,4	4,33	< 0,5	11,2
GWM 5	/4	29.10.2009	12,3	527	7,4	3,7	135	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,32	0,55	892	87,5	27,1	60,4	2,74	95,8	106	4,67	6,29	9,57	49,7	46,3	3,48	< 0,5	12,1
GWM 4	/1	02.11.2009	11,5	654	7,5	4,5	59,0	0,2	4,57	< 0,1	< 0,2	0,10	421	4,51	< 1	4,05	< 0,5	172	137	3,06	10,4	11,9	60,3	58,9	0,00	< 0,5	7,14
GWM 24	/1	02.11.2009	13,7	1213	7,2	4,9	291	5,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,01	10,9	51,1	1,85	49,3	22,1	294	218	14,3	10,3	52,3	65,6	66,6	1,63	< 0,5	93,8
GWM 24	/2	02.11.2009	12,8	1204	7,4	4,9	327	5,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,01	8,29	48,2	1,37	46,8	20,5	292	217	12,3	9,98	49,4	66,6	65,0	0,66	< 0,5	91,1
GWM 24	/3	02.11.2009	11,8	1158	7,5	4,9	347	5,0	< 0,1	< 0,1	0,21	0,01	3,00	52,3	1,71	50,6	19,9	288	207	12,3	9,51	47,8	66,3	65,6	1,45	< 0,5	87,0
GWM 19	/1	03.11.2009	13,6	727	7,3	4,9	127	0,6	< 0,1	< 0,1	1,29	1,28	516	75,3	61,0	14,3	1,71	99,1	135	11,3	6,79	20	64,8	65,5	0,00	1,51	49,7
GWM 19	/2	03.11.2009	12,9	762	7,3	5,1	126	0,4	< 0,1	< 0,1	1,28	1,46	557	61,7	59,8	< 2	< 0,5	106	140	10,7	6,91	21,1	70,8	66,7	4,09	1,93	50,8
GWM 19	/3	03.11.2009	12,7	723	7,3	5,1	118	0,3	< 0,1	< 0,1	0,72	1,30	514	70,2	65,9	4,28	< 0,5	100	138	10,6	6,63	21,1	66,5	66,2	0,33	1,50	53,4
GWM 21	/1	03.11.2009	13,0	796	7,2	6,0	194	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,42	402	56,2	15,2	41,0	< 0,5	104	120	8,34	9,65	50,7	75,8	76,9	0,00	< 0,5	44,3
GWM 21	/2	03.11.2009	12,5	731	7,3	5,1	132	0,2	< 0,1	< 0,1	0,77	1,45	472	71,3	50,1												

Anlage 1.2: Messergebnisse des zweiten Grundwassermonitorings

Messstelle	Probenahmedatum	Vor-Ort-Messungen									Arsen- und redox-sensitive Ionen							Kationen (Auszug)				Gehalt an Kohlenstoff und Halogeniden						
		Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [µS/cm]	pH-Wert	Säurekapazität [mmol]	Redoxpotenzial [mV]	Sauerstoff (Messgerät) [mg/l]	S <sup>2-</sup> [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	Fe II (Photometer) [mg/l]	Fe (ICP) [mg/l]	Mn [µg/l]	As ges (ICP) [µg/l]	As ges (Hydrid) [µg/l]	As III [µg/l]	As V [µg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	TC [mg/l]	TIC [mg/l]	TOC [mg/l]	F <sup>-</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	
GWM 27	/1	10.05.2010	10,7	584	8,1	5,0	-155	1,0	< 0,1	< 0,1	-	1,7	377	< 50	2,20	1,30	< 2	1,10	77,0	80,0	3,20	7,40	46,5	61,2	61,2	0,00	0,30	15,2
GWM 27	/2	10.05.2010	10,9	580	7,4	8,6	-38	0,6	< 0,1	< 0,1	-	0,5	596	< 50	2,70	2,00	< 2	0,10	97,0	73,0	4,40	9,50	52,5	56,4	54,8	1,60	0,20	22
GWM 27	/3	10.05.2010	10,9	544	7,6	7,4	68	0,5	< 0,1	0,10	-	1	477	< 50	3,50	2,40	< 2	1,00	101	88,0	4,80	8,90	41,1	45,7	47,9	0,00	0,70	34,5
GWM 3		11.05.2010	11,2	459	7,0	4,3	408	3,0	0,69	< 0,1	< 0,2	< 0,005	< 5	< 50	< 2	< 1	< 2	1,70	48	94,0	1,50	8,60	5,8	53,0	53,5	0,00	0,30	6,20
GWM 18	/1	11.05.2010	11,3	581	7,3	4,4	269	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,1	497	< 50	< 2	< 1	< 2	5,80	121	109	4,80	11,7	10,6	56,3	52,6	3,70	0,30	16,8
GWM 18	/2	11.05.2010	11,9	766	7,4	4,9	140	1,0	< 0,1	< 0,1	1,20	1,3	885	< 50	2,40	1,34	< 2	< 0,5	190	135	8,50	12,5	19,4	59,1	58,0	1,10	0,80	29,7
GWM 18	/3	11.05.2010	10,8	886	7,4	4,9	93	< 1	< 0,1	< 0,1	2,20	2,4	688	< 50	2,50	1,80	< 2	-	267	163	10,6	13,0	27,8	56,0	59,8	0,00	0,20	39,8
GWM 20	/1	17.05.2010	13,0	837	7,3	4,9	131	0,2	< 0,1	< 0,1	1,80	1,6	612	< 50	33,7	25,3	8,40	2,90	195	162	8,40	9,50	21,8	53,9	53,1	0,80	0,40	81,7
GWM 20	/2	17.05.2010	13,0	813	7,3	4,9	123	0,3	< 0,1	< 0,1	1,10	1,3	592	< 50	27,8	18,7	9,10	4,40	188	152	8,10	9,90	24,6	46,0	44,2	1,80	0,40	142,4
GWM 20	/3	17.05.2010	13,1	839	7,3	5,5	113	0,6	< 0,1	< 0,1	1,60	1,8	640	< 50	33,8	27,6	6,20	< 0,5	200	163	8,00	9,20	20,2	59,8	56,8	3,00	0,40	80,9
GWM 5	/1	17.05.2010	13,7	487	7,5	3,5	148	1,2	< 0,1	< 0,1	0,40	0,5	896	55,9	49,5	31,9	17,6	-	104	98,0	4,20	5,60	9	43,0	42,5	0,50	0,10	18,9
GWM 5	/2	17.05.2010	12,5	485	7,5	3,5	135	0,6	< 0,1	< 0,1	0,40	0,5	907	52,1	46,3	37,9	8,40	-	104	98,0	4,10	5,50	8,8	42,7	42,8	0,00	0,10	18,6
GWM 5	/3	17.05.2010	12,5	490	7,5	3,4	121	0,1	< 0,1	< 0,1	0,50	0,6	843	72,9	70,0	60,6	9,40	-	106	93,0	5,60	5,30	12,8	39,5	39,1	0,40	0,10	18,8
GWM 5	/4	17.05.2010	12,7	498	7,4	3,5	129	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,40	0,5	871	59,1	48,5	29,3	19,2	-	131	100	4,00	5,80	8,7	43,1	37,2	5,90	0,10	20,2
GWM 7		18.05.2010	10,8	462	7,4	3,3	97	3,1	< 0,1	< 0,1	1,90	2,2	706	< 50	6,90	4,60	2,30	-	106	95,0	1,00	5,10	6,2	36,3	36,2	0,10	0,00	28,2
GWM 6		18.05.2010	10,9	490	7,5	3,5	75	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2,30	2,6	609	< 50	5,70	3,80	< 2	-	83	99,0	1,10	5,00	6,4	39,3	39,5	0,00	0,00	40,6
GWM 4		18.05.2010	11,1	689	7,5	4,6	72	0,3	8,31	< 0,1	< 0,2	0,1	437	< 50	< 2	1,20	< 2	-	168	137	2,90	10,9	11,8	56,4	51,0	5,40	0,10	6,80
GWM 17	/1	19.05.2010	10,2	598	7,4	4,5	122	< 1	< 0,1	< 0,1	1,60	1,7	673	< 50	< 2	1,30	< 2	1,60	99	108	8,40	10,4	12,3	52,1	52,6	0,00	0,10	9,80
GWM 17	/2	19.05.2010	10,4	722	7,2	4,9	110	0,1	< 0,1	< 0,1	2,20	2,3	859	< 50	2,20	1,80	< 2	< 0,5	144	125	11,3	11,5	17,1	54,1	53,9	0,20	0,00	13,5
GWM 17	/3	19.05.2010	10,3	817	7,0	5,1	102	0,1	< 0,1	< 0,1	2,30	2,5	653	< 50	< 2	1,50	< 2	-	194	146	8,00	13,3	26,5	60,0	57,1	2,90	n.a.	17,2
GWM 10	/1	19.05.2010	11,9	614	6,9	4,2	286	4,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,1	140	< 50	< 2	< 1	< 2	0,60	129	118	7,10	7,90	17,2	49,1	46,6	2,50	0,80	13,9
GWM 10	/2	19.05.2010	12,0	686	7,4	4,4	125	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,2	252	< 50	< 2	< 1	< 2	-	151	126	6,50	8,40	22,7	49,8	49,2	0,60	0,20	26,8
GWM 10	/3	19.05.2010	12,0	726	7,7	4,4	151	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,1	237	< 50	< 2	< 1	< 2	< 0,5	161	131	7,30	9,30	22,3	47,0	52,6	0,00	0,30	33,3
MP 1		20.05.2010	10,6	826	7,3	4,5	169	1,0	< 0,1	< 0,1	0,40	0,8	740	< 50	< 2	< 1	< 2	9,50	177	150	7,00	15,9	23,3	53,0	54,4	0,00	0,00	47,2
GWM 22	/1	20.05.2010	12,5	535	7,2	3,6	193	1,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,2	802	< 50	16,6	1,50	15,1	2,10	91,0	106	5,80	7,80	8	41,0	39,7	1,40	5,30	10,1
GWM 22	/2	20.05.2010	12,4	529	7,5	3,6	180	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,1	1170	< 50	5,70	1,10	4,60	-	87,0	107	4,70	7,40	7,4	42,8	43,4	0,00	5,90	10,2
GWM 22	/3	20.05.2010	12,5	507	8,6	3,7	121	< 1	< 0,1	< 0,1	1,00	0,9	618	54,5	50,2	18,8	31,4	-	83,0	98,0	5,40	7,40	9,8	41,5	41,0	0,50	1,50	10,8
GWM 23	/1	21.05.2010	12,5	495	7,5	3,5	108	0,2	0,15	< 0,1	< 0,2	0,7	398	56,8	46,2	40,3	5,90	< 0,5	71,0	93,0	4,90	4,50	12,5	38,1	37,7	0,30	0,00	21,3
GWM 23	/2	21.05.2010	12,2	515	7,6	3,5	113	0,2	0,18	< 0,1	0,20	0,7	411	< 50	36,4	32,6	3,80	-	73,0	97,0	4,20	4,80	12,3	41,5	39,1	2,40	0,00	22,6
GWM 23	/3	21.05.2010	12,0	512	7,5	3,5	117	0,2	< 0,1	< 0,1	0,20	0,7	413	< 50	43,9	34,5	9,40	< 0,5	74,0	97,0	4,30	4,90	12,2	42,5	40,6	2,00	0,00	22,4
GWM 12	/1	21.05.2010	12,9	800	7,4	4,6	148	1,5	0,14	< 0,1	0,60	1,2	551	< 50	27,0	14,6	12,4	< 0,5	201	159	8,20	9,10	14,3	51,0	49,8	1,20	0,40	37,5
GWM 12	/2	21.05.2010	13,0	813	7,5	4,6	99	1,0	< 0,1	< 0,1	1,70	2,3	649	< 50	42,4	34,3	8,10	2,30	201	161	8,20	9,40	16,1	53,8	52,7	1,10	0,40	41
GWM 12	/3	21.05.2010	12,8	819	7,4	4,6	116	0,5	< 0,1	< 0,1	1,00	1,8	621	< 50	36,4	26,7	9,70	5,30	169	158	8,70	9,60	17,6	53,7	51,6	2,00	0,30	38,2
GWM 9		25.05.2010	12,8	741	7,1	4,2	425	1,3	0,12	< 0,1	< 0,2	< 0,005	379	269	267	7,70	259	5,40	152	137	9,20	8,80	20,5	51,6	47,3	4,20	2,60	24
GWM 13-1		25.05.2010	12,4	785	7,1	4,3	260	0,5	0,69	< 0,1	< 0,2	0,1	456	73,2	61,8	11,3	50,5	8,6	144	139	15,8	9,20	22,3	53,9	50,5	3,40	1,90	36,5
GWM 16-1		25.05.2010	11,6	779	7,2	4,5	304	0,2	0,14	< 0,1	< 0,2	< 0,005	470	< 50	8,40	4,50	3,90	16,3	126	137	13,4	9,80	21,9	55,0	50,6	4,40	2,10	38,5
GWM 16-2		25.05.2010	11,5	834	7,0	4,6	228	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,3	642	< 50	6,40	5,90	< 2	5,40	154	150	8,90	12,6	21,4	54,0	50,8	3,30	0,30	46,7
MP 2		25.05.2010	12,2	896	7,3	4,7	162	< 1	0,14	< 0,2	< 0,2	< 0,005	51,1	< 50	< 2	< 1	< 2	5,40	159	148	18,5	14,8	28,2	56,9	55,1	1,80	n.a.	62,8
MP 5		25.05.2010	12,5	644	7,4	4,5	180	2,2	0,24	< 0,1	< 0,2	0,1	113	< 50	4,80	1,3	3,50	6,30	52,0	105	3,20	8,00	30,7	53,3	51,0	2,40	0,00	44,1
MP 4		25.05.2010	12,9	755	7,3	4,5	215	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	0,1	456	< 50	< 2	< 1	< 2	43,9	113	131	18,4	11,9	18,3	55,5	53,0	2,50	0,00	22,5
MP 3		25.05.2010	12,8	986	7,2	4,3	260	1,4	0,11	< 0,1	< 0,2	< 0,005	424	< 50	< 2	< 1	< 2	131	160	29,4	13,8	20,3	54,6	50,1	4,50	0,00	41,6	
GWM 21	/1	26.05.2010	13,1	751	7,2	4,9	292	0,3	< 0,1	0,19	< 0,2	< 0,005	346	75,7	71,5	1,20	70,3	6,10	94,0	119	8,00	10,3	41,1	57,7	55,5	2,20	0,10	40,5
GWM 21	/2	26.05.2010	12,7	739	7,3	4,8	215	0,3	< 0,1	0,13	< 0,2	0,2	537	< 50	42,2	6,90	35,3	0,50	77,0	117	6,50	9,10	37,4	51,0	49,3	1,70	0,10	43,2
GWM 21	/3	26.05.2010	12,5	665	6,8	4,2	189	2,8	< 0,1	< 0,1	0,30	0,4	402	51,4	49,5	19,4	30,1	2,50	85,0	119	5,80	7,40	21,8	57,0	46,2	10,8	0,20	40,7
GWM 24	/1	26.05.2010	13,3	1369	7,0	4,7	348	6,8	< 0,1	0,1	< 0,2	< 0,005	6,39	70,5	62,2	< 1	62,1	26,5	326	252	14,0	11,8	65,5	54,8				

Anlage 1.3: Messergebnisse der Direct-Push-Sondierungen (Wasserproben)

Mess-Stelle	Tiefe [m]	Probenahme-Datum	Vor-Ort-Messungen				Vor-Ort-Messungen und Halogenide					Arsen- und redox-sensitive Ionen						Kationen				
			Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [µS/cm]	pH-Wert	Säurekapazität [mmol]	Vor-Ort-Messungen			Halogenide		Fe (ICP) [mg/l]	Mn [µg/l]	As ges (Hydrid) [µg/l]	As III [µg/l]	As V [µg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	Ca [mg/l]	K [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]
							Redoxpotenzial [mV]	Sauerstoff (Messgerät/Chemets) [mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	F [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]											
GP 1	7-8	08.09.2010		wenig Wasser		3,8	wenig Wasser		0,11	1,06	27,2	-	188	12,6	8,88	3,76	5,11	134	95,9	17,4	11,9	23,8
GP 1	11-12	08.09.2010		wenig Wasser		3,8	wenig Wasser		< 0,1	0,83	25,0	-	201	12,3	9,38	2,92	3,89	118	92,2	14,7	10,2	22,5
GP 1	15-16	08.09.2010	16,3	537	7,7	5,0	73	1	< 0,1	< 0,5	13,7	1,73	279	13,5	7,50	5,97	0,22	81,3	92,2	5,81	6,94	9,66
GP 1	19-20	08.09.2010	15,5	514	7,8	3,3	-15	0,1	< 0,1	< 0,5	10,3	3,26	315	39,4	36,5	2,94	0,16	80,3	89,4	4,53	6,24	7,28
GP 1	23-24	08.09.2010	15,1	531	7,9	3,5	-21	< 0,1	< 0,1	< 0,5	15,9	2,42	187	42,4	35,1	7,21	0,97	83,5	77,3	6,94	6,41	12,0
GP 1	29-28	08.09.2010	15,3	512	7,7	3,7	60	0,1	< 0,1	0,72	15,2	2,72	120	138	70,7	67,2	1,30	96,1	79,7	11,7	5,56	28,0
GP 2	7-8	22.09.2010	16,1	1046	7,6	4,8	-125	< 0,1	< 0,1	1,09	73,4	2,98	189	17,1	5,96	11,1	9,68	247	194	8,03	8,75	32,4
GP 2	11-12	22.09.2010	16,2	953	7,6	4,5	-85	< 0,1	< 0,1	< 0,5	49,5	3,31	571	46,4	9,06	37,3	< 0,1	249	180	6,43	7,68	22,0
GP 2	15-16	22.09.2010	16,9	1035	7,4	4,3	-47	0,2	< 0,1	< 0,5	52,4	4,85	478	1,75	1,01	< 2	0,32	374	233	8,35	7,50	31,1
GP 2	19-20	22.09.2010	16,9	1190	7,5	4,2	-109	0,1	< 0,1	< 0,5	46,8	5,72	525	7,79	5,68	2,11	0,18	356	216	8,80	7,18	26,6
GP 2	23-24	22.09.2010	16,7	847	7,4	4,0	7	0,1	< 0,1	< 0,5	29,8	4,41	341	18,9	17,2	< 2	0,15	224	152	7,15	5,71	16,8
GP 2	29-28	22.09.2010	18,6	1117	6,9	4,2	52	0,2	< 0,1	< 0,5	39,1	2,97	633	31,7	22,4	9,34	0,39	392	232	7,92	6,08	20,8
GP 3	7-8	22.09.2010	15,9	988	7,5	5,0	83	0,3	< 0,1	8,39	18,9		236	12,3	5,31	6,99	14,4	222	158	15,0	11,8	22,0
GP 3	11-12	22.09.2010	14,7	830	7,5	5,2	74	0,4	0,17	10,5	23,0	2,24	464	3,07	1,58	< 2	12,0	165	125	15,8	13,1	42,2
GP 3	15-16	22.09.2010	14,9	646	7,6	4,5	45	0,2	< 0,1	9,64	15,4	2,45	524	< 2	< 1	< 2	0,29	100	98,6	9,88	9,00	29,5
GP 3	19-20	22.09.2010	15	683	7,1	4,5	91	0,2	< 0,1	10,8	18,0	1,65	613	< 2	< 1	< 2	0,18	128	94,8	15,0	8,84	46,5
GP 4	7-8	09.09.2010	14,4	786	7,4	4,7	91	0,2	< 0,1	0,81	40,6	2,05	516	27,3	3,44	23,9	11,4	119	125	7,91	8,36	22,5
GP 4	11-12	09.09.2010	14,4	1052	7,3	5,3	52	< 0,1	0,2	< 0,5	46,7	3,32	578	70,3	4,81	65,5	7,94	246	185	7,52	10,3	26,7
GP 4	15-16	09.09.2010	14,4	1104	7,3	5,0	58	< 0,1	< 0,1	< 0,5	41,5	2,16	624	51,8	5,28	46,5	2,53	305	203	6,45	10,2	26,2
GP 4	19-20	09.09.2010	15	1170	7,1	4,8	80	< 0,1	< 0,1	< 0,5	39	3,2	804	69,4	48,5	20,9	0,30	360	222	6,94	9,87	25,8
GP 5	7-8	26.09.2010	14,1	771	7	3,3	135	< 0,1	< 0,1	< 0,5	41,8	1,53	201	8,87	4,58	4,29	46,1	85	125	16,6	10,0	30,4
GP 5	11-12	26.09.2010	13,6	697	7,4	4,0	96	0,2	< 0,1	< 0,5	37,5	2,75	192	37,3	13,0	24,3	0,12	92,5	106	8,29	8,00	47,9
GP 5	15-16	26.09.2010	13,8	703	7,1	5,0	91	0,3	< 0,1	< 0,5	38,7	3,39	619	7,86	5,67	2,19	0,48	82,9	116	6,16	8,16	30,1
GP 5	19-20	26.09.2010	14	643		4,2	105	0,3	< 0,1	< 0,5	43,3	1,15	394	5,66	4,45	< 2	0,18	76,6	105	4,61	5,34	27,2
GP 6	7-8	10.09.2010	14,8	694	7,7	4,0	26	0,6	< 0,1	2,99	12,6	-	639	< 2	1,64	< 2	26,2	119	99,9	11,7	8,53	23,5
GP 6	11-12	10.09.2010	14,7	915	7,1	4,2	20	0,1	0,2	3,8	20,5	3,04	459	2,99	2,99	< 2	18,4	222	155	13,7	11,4	23,1
GP 6	15-16	10.09.2010	14,9	702	7,7	4,3	10	< 0,1	< 0,1	2,42	21,2	2,59	403	< 2	< 1	< 2	7,21	172	129	12,6	11,4	19,0
GP 6	19-20	10.09.2010	14,8	633	7,3	4,7	104	< 0,1	< 0,1	5,96	13,3	1,33	420	< 2	< 1	< 2	1,92	105	108	9,01	11,7	13,4
GP 7	7-8	16.09.2010	16	892	7,4	6,3	-46	0,1	< 0,1	0,56	39,0	5,19	667	19,7	11,5	8,17	4,16	89,3	133	11,4	9,43	47,6
GP 7	11-12	16.09.2010	14,9	890	7,4	7,5	23	0,1	< 0,1	0,96	40,9	3,86	416	22,0	6,83	15,2	0,40	71	131	10,1	8,35	50,2
GP 7	15-16	16.09.2010	15	882	7,3	7,5	80	< 0,1	< 0,1	1,14	40,3	4,74	732	4,03	4,03	< 2	4,00	57,3	140	11,2	8,6	42,6
GP 7	18-19	16.09.2010	16,6	841	7,1	6,0	47	0,1	< 0,1	1,11	45,6	5,2	622	< 2	< 1	< 2	5,70	84,7	133	11,1	7,8	45,7
GP 8	7-8	15.09.2010	15,7	888	7,5	4,8	88	0,4	< 0,1	< 0,5	49,6	2,23	857	12,49	3,01	9,48	42,2	112	129	14,3	16,7	30,3
GP 8	11-12	15.09.2010	15,1	830	7,6	5,0	90	0,1	0,16	< 0,5	29,3	4,28	338	4,63	4,63	< 2	31,5	122	131	10,3	10,8	29,3
GP 8	15-16	15.09.2010	15,3	791	7,5	5,0	72	0,1	< 0,1	< 0,5	33,7	2,5	506	1,70	1,70	< 2	0,49	127	120	11,2	10,9	25,2
GP 8	19-20	15.09.2010	15,4	671	7,3	4,3	89	1,8	< 0,1	< 0,5	26,2	1,66	341	11,1	9,10	2,02	0,29	93,1	104	6,85	7,70	20,4
GP 11	7-8	17.09.2010	16,1	741	7,5	4,5	61	0,1	< 0,1	2,45	14,4	2,59	717	2,37	2,37	< 2	8,62	144	125	10,7	9,33	16,0
GP 11	11-12	17.09.2010	15,6	688	7,5	4,0	-20	0,1	< 0,1	4,29	11,9	3,39	545	2,73	2,73	< 2	0,22	131	120	11,4	8,68	15,6
GP 11	15-16	17.09.2010	15,2	738	7,5	4,2	41	0,1	< 0,1	5,50	14,5	2,78	726	< 2	< 1	< 2	0,31	157	119	16,1	11,8	13,3
GP 11	19-20	17.09.2010	15,9	796	7	4,0	114	0,2	< 0,1	6,77	13,1	0,93	990	< 2	< 1	< 2	0,41	196	132	15,3	14,0	12,3
GP 15	7-8	28.09.2010	14,5	880	7,5	4,7	186	< 0,1	0,15	< 0,5	33,4	4,02	490	2,31	2,31	< 2	17,0	156	149	8,61	8,54	28,0
GP 15	11-12	28.09.2010	13,8	767	7,5	4,3	139	< 0,1	0,12	< 0,5	44,3	4,14	439	< 2	< 1	< 2	0,15	116	128	6,28	7,33	28,8
GP 15	15-16	28.09.2010	14,1	682	7,6	4,5	152	< 0,1	< 0,1	< 0,5	45,7	3,38	386	< 2	< 1	< 2	< 0,1	75,5	106	4,95	5,75	29,9
GP 15	19-20	28.09.2010	14,1	590	7,4	4,0	214	< 0,1	< 0,1	< 0,5	28,6	2,38	262	7,44	4,11	3,33	1,29	69,2	99,3	5,14	5,53	14,3
GP 20	7-8	30.09.2010	13,3	895	7,6	4,7	203	< 0,1	0,11	< 0,5	64,0	1,53	1370	9,35	< 1	9,35	9,26	143	147	23,5	11,6	21,5
GP 20	11-12	30.09.2010	13,3	825	7,5	4,5	206	< 0,1	< 0,1	2,05	17,9	2,51	488	< 2	< 1	< 2	0,32	189	140	18,2	9,36	20,3
GP 20	15-16	30.09.2010	13,4	888	7,0	4,7	192	< 0,1	0,10	2,87	58,2	3,5	670	< 2	< 1	< 2	2,33	166	144	18,6	10,6	24,9
GP 20	19-20	30.09.2010	13,7	937	7,0	4,3	126	< 0,1	< 0,1	3,14	38,4	2,27	874	2,11	2,11	< 2	0,64	199	152	16,7	9,53	18,6

# Anlage 2.1: Schichtenverzeichnisse

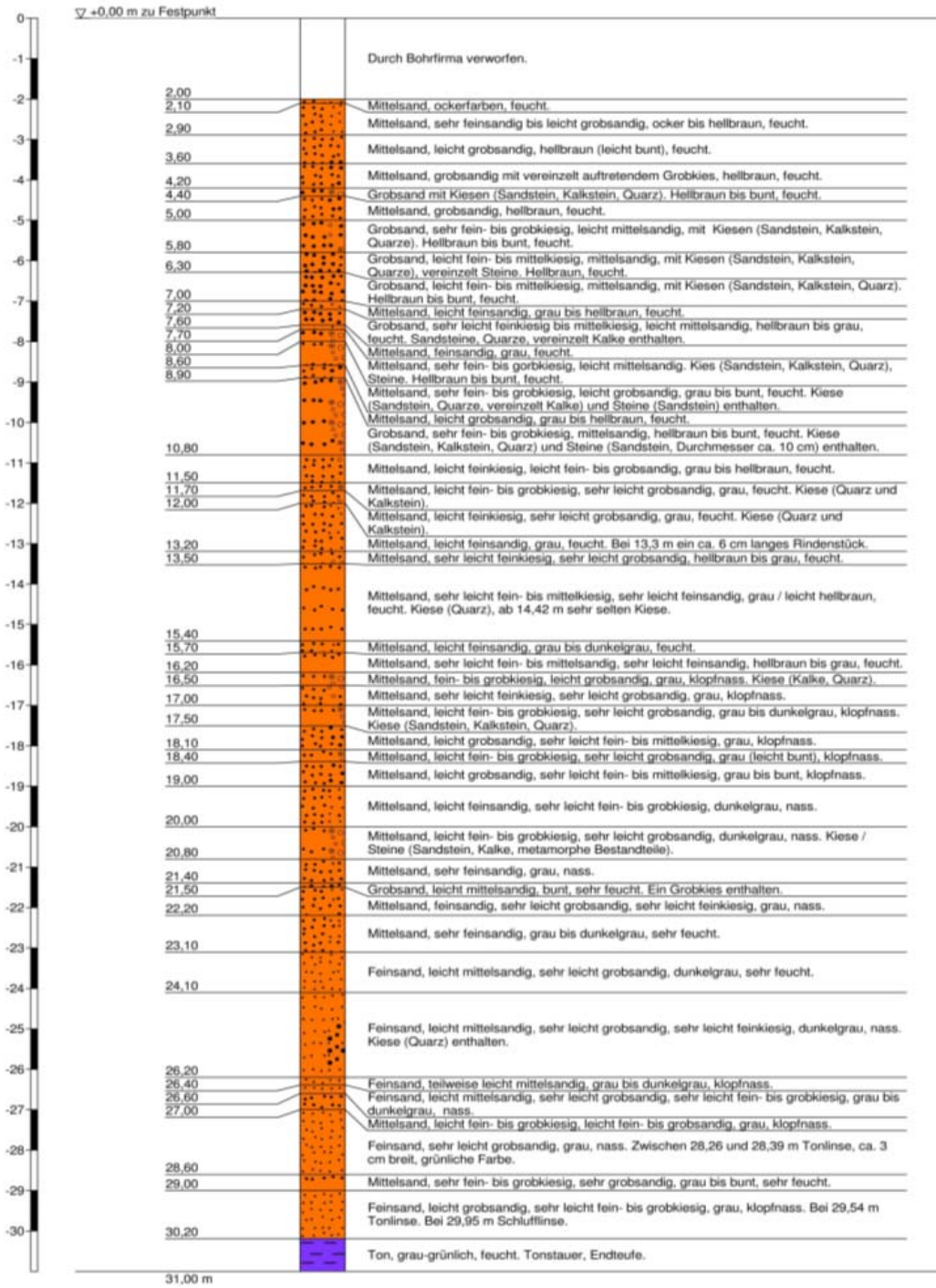
Bohrung GWM 27



Höhenmaßstab 1:100

# Anlage 2.1: Schichtenverzeichnisse

Bohrung GWM 28



Höhenmaßstab 1:100



# Anlage 2.1: Schichtenverzeichnisse

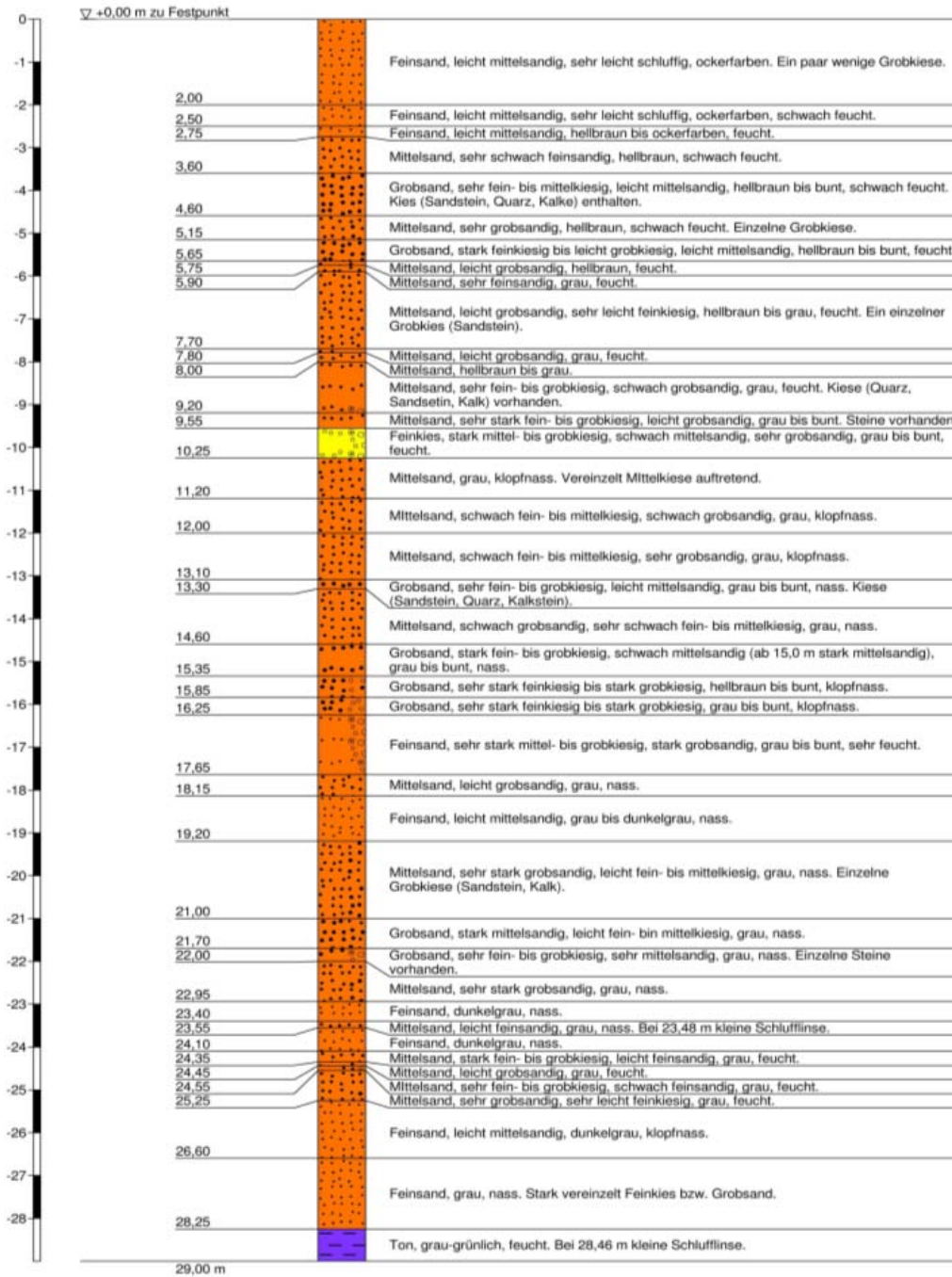
Bohrung GWM 29



Höhenmaßstab 1:100

# Anlage 2.1: Schichtenverzeichnisse

Bohrung GWM 30



Höhenmaßstab 1:100

Anlage 2.1: Schichtenverzeichnisse

GP 1:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
3-4	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Hell bis mittelbraun leicht rötlich	Kiese sind Kalke und Quarze
7-8	Mittelsand	Grobsand bis Feinkies	Graubraun	
11-12	Mittelsand	Grobsand bis Feinkies	Mittelgrau	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
15-16	Grobsand bis Feinkies	Mittelsand	Mittelgrau bis graubraun	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
19-20	Mittelsand	Grobsand bis Feinkies	Grau bis graubraun	

GP 2:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
3-4	Mittel bis Grobsand	Feinsand und Feinkies	Beigebraun, leicht rötlich	Kiese sind vor allem Sandsteine
7-8	Mittelsand	Schwach grobsandig, feinkiesig und feinsandig	Beige grau	
11-12	Grobsand	Feinkies, schwach mittelsandig	Graubraun	
15-16	Grobsand	Stark feinkiesig, schwach mittelsandig		Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
19-20	Mittelsand	Stark grobsandig, Feinsand	Grau	

GP 3:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
3-4	Mittelsand	Grobsand, Feinkies	Hellbraun, leicht rötlich	Kiese sind Sandsteine und Kalke
7-8	Mittelsand	Grobsand, Feinkies	Rotbraun bis ocker	Kiese sind Quarze und Kalke
11-12	Mittelsand	Grobsand	Graubraun, mittel bis dunkelgrau	
15-16	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Mittelgrau	

GP 4:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Mittelbraun, schwach rötlich	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
11-12	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Graubraun	Kiese sind Kalke
15-16	Mittelsand	Schwach grobsandig	Graubraun	
19-20	Mittelsand	Grobsand	Mittelgrau, schwach bräunlich	

GP 5:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Stark feinkiesig	Hellbraun, schwach rötlich	Kiese sind Kalke und Quarze
11-12	Fein bis Mittelsand		Mittelgrau	
15-16	Mittelsand	Feinkies		Kiese sind Kalke und rote Sandsteine
19-20	Mittelsand	Schwach grobsandig	Mittelgrau	

GP 6:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Fein bis Mittelkies	Helles graubraun	Kiese sind Kalke und rote Sandsteine
11-12	Mittel bis Grobsand	Fein bis Mittelkies	Helles graubraun	Kiese sind rote Sandsteine
15-16	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig, schwach feinsandig	Helles graubraun	
19-20	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig, stark feinsandig	Helles graubraun	

GP 7:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Fein bis Mittelkies	Graubraun bis beigebraun	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
11-12	Feinsand	Feinkies	Grau	
15-16	Feinsand	Feinkies	Grau	

GP 8:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Fein bis Mittelsand	rotbraun	
11-12	Mittelsand	Feinsand, Grobsand, Mittelkies	Grau bis graubraun	Ziegelreste vorhanden
15-16	Grobsand	Stark fein- und mittelkiesig	Rotbraun	Kiese sind Sandsteine und Quarze

GP 9:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Stark feinkiesig, Mittelsand	Hellbraun, schwach rötlich	
11-12	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Graubraun, schwach rötlich	
15-16	Feinkies	Mittel bis Grobsand	Graubraun	Kiese sind Kalke
18-19	Mittelsand	Feinsand	Grau	

GP 10:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Stark feinkiesig	Mittel bis dunkelgrau	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
11-12	Mittelsand	Schwach feinkiesig	Mittel bis dunkelgrau	Kiese sind Sandsteine und Kalke
15-16	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Mittelgrau	
19-20	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Grau bis graubraun	

GP 11:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Fein bis Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Grau bis graubraun	
11-12	Mittelsand	Grobsand	Grau bis graubraun	
15-16	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Graubraun	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
19-20	Mittel bis Grobsand		Graubraun, schwach rötlich	

GP 15:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Mittelsand, Feinkies	Graubraun, schwach rötlich	
11-12	Mittel bis Grobsand	Sehr schwach feinkiesig	Mittel bis dunkelgrau	
15-16	Mittel bis Grobsand	Schwach feinkiesig	Braun bis graubraun, schwach rötlich	

GP 16:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Sehr stark feinkiesig	Graubraun	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
11-12	Grobsand bis Feinkies	Mittelsand	Mittelgrau	Kiese sind Sandsteine und Kalke
15-16	Grobsand bis Feinkies	Mittelsand	Mittel bis dunkelgrau	
19-20	Grobsand bis Feinkies	Mittelsand	Mittelgrau	

GP 17:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Sehr stark feinkiesig, schwach mittelsandig	Rotbraun	Kiese sind Sandsteine, Kalke und Quarze
11-12	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Mittelgrau, schwach bräunlich	
15-16	Grobsand bis Feinkies	Mittelsand	Dunkelgrau	
19-20	Mittelsand	Schwach grobsandig bis feinkiesig	Dunkelgrau	

GP 18:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Grobsand	Sehr stark feinkiesig, schwach mittelsandig	Mittelbraun, leicht rötlich	
11-12	Feinkies	Stark grobsandig	Graubraun	
15-16	Mittel bis Grobsand	Feinkies	Mittel bis dunkelgrau	

GP 20:				
Tiefe [m]	Hauptbodenart	Nebenbodenart	Farbe	Sonstiges
7-8	Mittel bis Grobsand	Stark feinkiesig	Rotbraun	
11-12	Fein bis Mittelsand	Sehr schwach feinkiesig	Mittelgrau	
15-16	Fein bis Grobsand	Feinkies	Mittelgrau, leicht bräunlich	
19-20	Fein bis Grobsand	Feinkies	Mittelgrau, leicht bräunlich	

Anlage 2.2: Auswertung der Sieblinien

GW 27	Ungleichförmigkeitsgrad U	kf-Wert nach HAZEN [m/s]	kf-Wert nach BEYER [m/s]
27-3	1,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
27-9	1,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
27-13	3,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
27-15	4,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
27-19	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
27-21	1,8	$1,4 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
27-23	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
27-25	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
27-27	2,7	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
27-29	45	--	$7,3 \cdot 10^{-5}$

GW 29	Ungleichförmigkeitsgrad U	kf-Wert nach HAZEN [m/s]	kf-Wert nach BEYER [m/s]
29-1	1,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
29-3	1,9	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
29-11	2,5	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
29-13	2,4	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
29-15	2,0	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
29-17	8,3	--	$2,9 \cdot 10^{-3}$
29-19	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
29-21	3,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
29-23	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
29-25	3,8	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
29-27	2,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$

GW 28	Ungleichförmigkeitsgrad U	kf-Wert nach HAZEN [m/s]	kf-Wert nach BEYER [m/s]
28-3	1,8	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
28-9	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
28-11	11	--	$2,3 \cdot 10^{-4}$
28-15	2,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
28-17	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
28-19	3,3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
28-21	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
28-23	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
28-25	1,8	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
28-27	2,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
28-29	1,5	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$

B 30	Ungleichförmigkeitsgrad U	kf-Wert nach HAZEN [m/s]	kf-Wert nach BEYER [m/s]
30-3	1,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
30-5	1,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
30-7	8,0	--	$5,0 \cdot 10^{-4}$
30-9	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
30-11	1,7	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
30-13	1,7	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
30-15	1,7	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
30-17	3,1	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
30-19	1,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
30-23	2,8	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
30-27	2,7	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
30-29	17	--	$2,3 \cdot 10^{-4}$

Anlage 2.3: Messwerte der Linerbohrungen (Feststoff- und Eluat-Konzentrationen)

GWM 27

Proben-Bez.	Arsengehalte im Wasser- und Phosphat-Eluat						Kationen- und Arsengehalte im Königwasseraufschluss und Kohlenstoffgehalte (TC, TIC, TOC)										
	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasser-Aufschluss				CaCO <sub>3</sub> [%]	C anorg [%]	C org rechnerisch [%]	C gesamt [%]		
	As III [µg/kg]	As V [µg/kg]	As ges [µg/kg]	As III [mg/kg]	As V [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [mg/kg]						
GWM 27-1	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,33	0,34	-	< 2,5	0,07	0,43	76,6	-	-	-	0,26		
GWM 27-3	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,09	0,10	-	< 2,5	3,07	0,38	99,1	7,63	0,92	0,22	1,14		
GWM 27-5	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,21	0,22	-	< 2,5	1,39	0,25	49,2	4,58	0,55	0,14	0,69		
GWM 27-7	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,18	0,20	-	< 2,5	1,15	0,17	50,1	4,72	0,57	0,09	0,66		
GWM 27-9	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,17	0,19	-	6,35	3,06	0,65	131,4	10,8	1,29	0,09	1,38		
GWM 27-11	< 15	< 30	< 30	0,02	0,11	0,12	-	< 2,5	2,06	0,30	86,4	5,96	0,72	0,55	1,27		
GWM 27-13	19,7	< 30	< 30	0,02	0,14	0,16	-	< 2,5	3,19	0,34	92,4	8,13	0,98	0,28	1,26		
GWM 27-15	20,9	< 30	< 30	0,02	0,20	0,23	-	3,27	4,25	0,44	133	10,6	1,27	0,38	1,65		
GWM 27-17	< 15	< 30	< 30	0,02	0,23	0,25	-	3,38	1,64	0,31	63,0	6,62	0,79	0,36	1,15		
GWM 27-19	< 15	< 30	< 30	0,02	0,13	0,15	-	< 2,5	4,17	0,52	148	14,4	1,73	0,42	2,15		
GWM 27-21	15,9	< 30	< 30	0,02	0,16	0,18	-	< 2,5	4,43	0,56	162	15,3	1,83	0,10	1,93		
GWM 27-23	18,9	< 30	30,6	0,02	0,19	0,21	-	2,75	3,29	0,43	117	11,9	1,43	0,16	1,59		
GWM 27-25	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,05	0,06	-	< 2,5	4,72	0,37	123	18,2	2,19	0,24	2,43		
GWM 27-27	< 15	< 30	< 30	0,02	0,11	0,13	-	< 2,5	2,63	0,36	99,6	8,95	1,07	0,15	1,22		
GWM 27-29	16,9	< 30	< 30	0,02	0,12	0,14	-	3,67	1,47	0,36	66,9	6,63	0,80	0,96	1,76		
GWM 27-31-Kies	17,6	< 30	32,4	0,02	0,12	0,14	-	3,44	1,86	0,30	82,0	13,0	1,56	0,00	0,77		
GWM 27-31-Ton	36,6	< 30	42,2	0,17	0,16	0,33	-	10,7	5,61	2,12	275	4,47	0,54	3,73	4,27		

GWM 28

Proben-Bez.	Arsengehalte im Wasser- und Phosphat-Eluat						Kationen- und Arsengehalte im Königwasseraufschluss und Kohlenstoffgehalte (TC, TIC, TOC)										
	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasser-Aufschluss				CaCO <sub>3</sub> [%]	C anorg [%]	C org rechnerisch [%]	C gesamt [%]		
	As III [µg/kg]	As V [µg/kg]	As ges [µg/kg]	As III [mg/kg]	As V [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [mg/kg]						
GWM 28-3	< 15	48,3	50,0	< 0,015	0,35	0,36	-	< 2,5	0,08	0,36	36,5	-	-	-	0,03		
GWM 28-5	< 15	124	128	0,03	0,72	0,75	-	2,71	1,27	0,22	51,1	3,48	0,42	0,29	0,71		
GWM 28-7	< 15	514	516	0,08	2,81	2,89	-	6,02	2,28	0,2	56,6	10,4	1,25	0,00	1,21		
GWM 28-9	< 15	1250	1250	0,08	7,79	7,87	-	13,8	3,59	0,33	80,5	9,38	1,13	0,60	1,73		
GWM 28-11	< 15	1280	1290	0,17	8,92	9,09	-	14,6	2,73	0,28	71,1	12,1	1,45	0,00	1,17		
GWM 28-13	21,3	1440	1460	0,18	9,03	9,20	-	15,7	2,88	0,40	108	11,8	1,41	0,25	1,66		
GWM 28-15	38,2	1260	1300	0,25	8,79	9,03	-	15,3	2,56	0,36	97,6	10,1	1,21	0,40	1,61		
GWM 28-17	< 15	300	306	0,07	3,16	3,22	3,13	5,79	3,08	0,43	111	9,77	1,17	0,36	1,53		
GWM 28-19	< 15	60,7	73,3	0,02	0,53	0,56	0,66	< 2,5	1,84	0,28	64,4	6,61	0,79	0,35	1,14		
GWM 28-21	15	30,7	45,7	0,02	0,26	0,28	0,59	< 2,5	3,14	0,43	114	11,1	1,33	0,46	1,79		
GWM 28-23	< 15	< 30	33,3	0,04	0,18	0,22	0,70	< 2,5	4,33	0,36	118	16,4	1,97	0,29	2,26		
GWM 28-25	18,6	< 30	42,3	0,04	0,16	0,20	0,88	3,78	5,68	0,41	146	13,0	1,56	1,08	2,64		
GWM 28-27	23,8	30,0	53,8	0,04	0,24	0,28	0,85	< 2,5	4,62	0,44	150	15,9	1,91	0,36	2,27		
GWM 28-29	25,0	58,0	82,0	0,03	0,29	0,32	0,89	4,77	3,86	0,40	98,3	5,57	0,67	0,53	1,2		
GWM 28-31	146	86,0	232	0,13	0,93	1,07	3,41	18,9	8,64	2,10	597	30,0	3,60	0,26	3,86		

GWM 29

Proben-Bez.	Arsengehalte im Wasser- und Phosphat-Eluat						Kationen- und Arsengehalte im Königwasseraufschluss und Kohlenstoffgehalte (TC, TIC, TOC)										
	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasser-Aufschluss				CaCO <sub>3</sub> [%]	C anorg [%]	C org rechnerisch [%]	C gesamt [%]		
	As III [µg/kg]	As V [µg/kg]	As ges [µg/kg]	As III [mg/kg]	As V [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [mg/kg]						
GWM 29-1 + 2	92,0	< 30	105	0,18	13,0	13,2	13,4	35,2	0,56	0,63	151	-	-	-	0,27		
GWM 29-3	70,2	< 30	75,0	0,13	7,96	8,08	6,51	12,5	1,82	0,45	105	4,30	0,52	0,12	0,64		
GWM 29-5	87,8	< 30	90,0	0,34	22,2	22,5	20,5	60,5	0,72	0,20	28	2,15	0,26	0,00	0,23		
GWM 29-7	< 15	1770	1780	0,16	13,5	13,7	9,66	25,8	1,86	0,27	56,2	6,46	0,78	0,18	0,96		
GWM 29-9	61,8	796	796	0,08	15,3	15,3	9,78	28,9	3,30	0,29	68,2	7,94	0,95	0,20	1,15		
GWM 29-11	< 15	2060	2070	0,09	17,4	17,5	11,9	33,6	2,95	0,41	85,0	12,2	1,47	0,00	1,36		
GWM 29-13	< 15	1450	1450	0,07	12,3	12,4	6,25	22,2	2,17	0,30	59,7	7,27	0,87	0,00	0,70		
GWM 29-15	< 15	1600	1610	0,06	13,2	13,3	7,37	25,4	2,87	0,31	66,2	6,13	0,74	0,03	0,77		
GWM 29-17	< 15	501	513	0,12	7,41	7,52	5,82	21,3	1,41	0,27	36,1	0,83	0,10	0,80	0,90		
GWM 29-19	24,4	49,9	74,2	< 0,015	0,98	0,98	0,74	2,94	5,08	0,59	164	18,1	2,17	0,01	2,18		
GWM 29-21	40,4	36,6	77,0	< 0,015	0,37	0,38	0,62	3,56	1,64	0,26	55,8	6,94	0,83	0,00	0,73		
GWM 29-23	36,1	44,3	80,5	< 0,015	0,35	0,36	0,70	3,78	2,96	0,30	76,5	16,1	1,93	0,00	1,82		
GWM 29-25	20,6	< 30	47,1	0,03	0,31	0,34	0,79	< 2,5	4,84	0,37	121	19,7	2,37	0,00	2,25		
GWM 29-27	38,0	48,0	86,0	0,03	0,35	0,38	1,07	4,0	4,53	0,54	156	13,3	1,59	0,00	1,76		
GWM 29-29	446	229	675	0,05	1,14	1,19	2,67	15,1	1,48	2,30	160	-	-	-	1,42		

GWM 30

Proben-Bez.	Arsengehalte im Wasser- und Phosphat-Eluat						Kationen- und Arsengehalte im Königwasseraufschluss und Kohlenstoffgehalte (TC, TIC, TOC)										
	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasser-Aufschluss				CaCO <sub>3</sub> [%]	C anorg [%]	C org rechnerisch [%]	C gesamt [%]		
	As III [µg/kg]	As V [µg/kg]	As ges [µg/kg]	As III [mg/kg]	As V [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	Ca [%]	Fe [%]	Mn [mg/kg]						
GWM 28-3	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,17	0,18	0,47	2,66	3,52	0,40	105	9,77	1,17	0,20	1,37		
GWM 28-5	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,17	0,18	0,43	< 2,5	2,18	0,27	65,2	4,8	0,58	0,15	0,73		
GWM 28-7	< 15	527	535	0,02	3,74	3,77	2,58	7,96	3,69	0,16	51,7	3,8	0,46	0,10	0,56		
GWM 28-9	15,3	1180	1200	0,07	6,17	6,23	2,63	12,5	5,92	0,34	136	12,2	1,47	1,20	2,67		
GWM 28-11	< 15	1180	1190	< 0,015	6,66	6,66	2,24	9,88	5,78	0,39	139	11,0	1,32	1,32	2,64		
GWM 28-13	< 15	1100	1110	0,05	5,54	5,59	1,94	9,30	4,62	0,44	136	14,4	1,73	0,34	2,07		
GWM 28-15	< 15	81,5	91,9	0,02	0,89	0,91	1,13	3,10	3,01	0,41	110	7,72	0,93	0,76	1,69		
GWM 28-17	< 15	< 30	27,4	0,02	0,34	0,36	0,52	< 2,5	2,03	0,31	78,9	6,61	0,79	0,37	1,16		
GWM 28-19	< 15	< 30	34,0	< 0,015	0,14	0,15	0,36	< 2,5	2,84	0,26	69,5	4,31	0,52	0,87	1,39		
GWM 28-21	17,7	64,1	81,8	0,02	0,29	0,31	0,59	3,14	3,13	0,43	97,2	6,77	0,81	0,16	0,97		
GWM 28-23	< 15	49,0	61,7	0,02	0,22	0,24	0,54	< 2,5	3,10	0,41	96,3	9,76	1,17	0,00	1,13		
GWM 28-25	< 15	43,9	53,1	< 0,015	0,24	0,25	0,44	3,78	3,38	0,35	97,4	8,28	0,99	0,00	0,98		
GWM 28-27	< 15	< 30	34,2	< 0,015	0,13	0,14	0,36	< 2,5	2,53	0,31	85,0	8,61	1,03	0,38	1,41		
GWM 28-29	169	286	455	< 0,015	0,65	0,66	1,86	5,63	2,33	0,32	70,8	7,27	0,87	0,27	1,14		
GWM 28-31	325	258	583	0,08	0,88	0,96	2,61	9,46	4,99	1,68	264	10,2	1,22	0,22	1,44		

Anlage 2.4: Messergebnisse der Direct-Push-Sondierungen (Feststoff- und Eluat-Konzentrationen)

Proben-Bez.	Tiefe [m]	Arsenkonzentrationen im Wasser-Eluat			Arsenkonzentrationen im Phosphat- und HCl-Eluat					Ionen-Konzentrationen im Königswasseraufschluss und organischer und anorganischer Kohlenstoffgehalt							
		Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Summe HCl- + Phosphat-Elution	Königswasser-Aufschluss				CaCO <sub>3</sub>	C anorg	C org	C gesamt
		As III [µg/kg]	As V [µg/kg]	As ges [µg/kg]	As III [mg/kg]	As V [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	As ges [mg/kg]	Fe [%]	Mn [mg/kg]	Ca [%]	[%]	[%]	rechnerisch [%]
GP 1-1	2-3	146	22700	22900	4,00	222	226	550	776	956	0,30	53,9	0,31	0,00	0,00	0,14	0,14
GP 1-2	7-8	19,8	2210	2230	0,47	16,9	17,4	21,7	39,1	44,9	0,21	76,4	2,46	9,89	1,19	0,24	1,42
GP 1-3	11-12	19,5	2220	2240	0,34	11,4	11,7	9,64	21,3	24,5	0,35	75,9	2,32	7,62	0,91	0,06	0,97
GP 1-4	15-16	< 15	3250	3250	0,67	29,9	30,5	31,4	61,9	109	0,85	294	1,58	11,4	1,37	0,00	0,64
GP 1-5	19-20	< 15	301	308	0,08	2,12	2,19	1,45	3,65	5,02	0,32	76,6	2,09	4,18	0,50	0,22	0,72
GP 2-1	2-3	< 15	49,8	50,5	< 0,015	0,72	0,73	0,80	1,53	< 2,5	0,36	97,5	3,12	11,6	1,39	0,00	1,25
GP 2-2	7-8	< 15	967	979	0,09	5,62	5,73	2,46	8,19	8,71	0,43	139	6,2	19,4	2,33	0,41	2,74
GP 2-3	11-12	23,9	855	879	0,08	4,65	4,73	2,80	7,53	8,28	0,26	65,6	1,74	7,72	0,93	0,35	1,27
GP 2-4	15-16	< 15	91,2	93,4	0,02	0,88	0,90	0,76	1,66	3,8	0,34	74,2	1,77	5,71	0,69	0,30	0,98
GP 2-5	19-20	8,59	< 30	< 30	0,02	0,15	0,17	0,67	0,84	2,87	0,46	125	3,37	10,3	1,23	0,12	1,35
GP 3-1	7-8	< 15	1190	1190	0,15	4,85	4,99	3,70	8,70	5,52	0,24	47,0	1,10	5,70	0,68	0,06	0,74
GP 3-2	11-12	< 15	3130	3140	2,85	294	297	271	568	425	0,53	33,7	0,47	1,14	0,14	0,00	0,13
GP 3-3	15-16	< 15	615	627	0,19	6,71	6,90	3,69	10,6	12,9	0,63	155	4,43	12,2	1,47	0,37	1,83
GP 3-4	19-20	93,9	283	377	0,09	2,14	2,23	1,41	3,65	10,6	0,58	91,2	3,16	5,34	0,64	0,04	0,68
GP 4-1	7-8	< 15	553	558	0,14	4,68	4,82	3,81	8,63	10,4	0,35	84,1	3,29	9,54	1,14	0,57	1,71
GP 4-2	11-12	< 15	1770	1790	0,27	7,84	8,12	4,94	13,1	15,6	0,35	93,7	2,45	7,25	0,87	0,31	1,18
GP 4-3	15-16	15,5	1180	1200	0,30	8,40	8,69	10,4	19,1	20,9	0,44	103	2,45	7,62	0,91	0,09	1,01
GP 4-4	19-20	< 15	903	913	0,36	6,90	7,26	9,3	16,6	21,5	0,43	103	2,40	8,79	1,05	0,00	0,97
GP 5-1	7-8	16,6	< 30	< 30	0,05	2,94	2,99	2,17	5,15	8,54	0,24	50,4	1,21	6,6	0,79	0,00	0,57
GP 5-2	11-12	151	< 30	151	0,44	22,5	22,9	8,31	31,2	27,3	0,70	215	5,76	19,4	2,33	0,42	2,74
GP 5-3	15-16	< 15	< 30	< 30	0,03	0,46	0,49	0,95	1,44	3,20	0,44	125	3,41	15,7	1,88	0,20	2,08
GP 5-4	19-20	< 15	< 30	< 30	0,02	0,20	0,22	0,54	0,77	< 2,5	0,54	173	3,71	11,8	1,41	0,30	1,72
GP 6-1	7-8	< 15	708	721	0,13	6,70	6,83	4,17	11,0	12,8	0,34	137	4,30	11,1	1,33	0,12	1,45
GP 6-2	11-12	< 15	324	334	< 0,015	6,42	6,4	3,35	9,75	9,15	0,33	74,7	1,90	5,70	0,68	0,16	0,85
GP 6-3	15-16	< 15	< 30	< 30	0,02	0,23	0,24	0,40	0,64	< 2,5	0,57	152	4,20	12,6	1,51	0,10	1,62
GP 6-4	19-20	< 15	< 30	< 30	0,02	0,49	0,51	0,67	1,18	< 2,5	0,42	123	3,02	9,53	1,14	0,07	1,21
GP 7-1	7-8	56,7	537	593	0,21	5,06	5,27	3,23	8,06	23,2	0,40	111	3,15	11,5	1,39	0,07	1,46
GP 7-2	11-12	131	< 30	131	0,15	7,59	7,74	2,39	10,1	10,2	0,59	187	4,94	15,5	1,86	0,35	2,21
GP 7-3	15-16	47,6	< 30	47,6	0,08	3,04	3,12	1,33	4,45	5,76	0,47	115	2,92	7,67	0,92	0,28	1,20
GP 8-1	7-8	55,9	< 30	55,9	0,09	4,94	5,03	2,36	7,39	7,89	0,32	124	3,54	10,9	1,30	0,44	1,75
GP 8-2	11-12	29,4	< 30	< 30	0,07	2,82	2,89	1,39	4,28	5,65	0,40	103	2,73	7,74	0,93	0,09	1,02
GP 8-3	15-16	< 15	< 30	31	0,04	0,47	0,51	0,96	1,46	5,61	0,43	105	2,30	8,54	1,02	0,08	1,11
GP 9-1	7-8	26,4	< 30	< 30	0,09	2,07	2,16	1,14	3,30	4,63	0,19	50,6	2,55	11,3	1,36	0,00	0,93
GP 9-2	11-12	49,8	< 30	49,8	0,12	4,04	4,16	1,90	5,80	6,48	0,35	103	2,13	6,98	0,84	0,23	1,07
GP 9-3	15-16	< 15	< 30	< 30	0,03	0,45	0,48	0,73	1,21	3,53	0,23	41,2	0,92	3,35	0,40	0,34	0,74
GP 9-4	19-20	< 15	< 30	< 30	0,02	0,16	0,18	0,36	0,53	< 2,5	0,47	120	2,67	7,76	0,93	0,11	1,04
GP 10-1	7-8	28	924	952	0,15	8,84	8,99	3,63	12,6	11,1	0,35	105	3,36	9,27	1,11	0,83	1,94
GP 10-2	11-12	33,7	1123	1160	0,46	9,36	9,81	7,74	17,6	20,2	0,41	109	2,32	6,94	0,83	0,07	0,90
GP 10-3	15-16	< 15	46,8	45,7	0,02	0,42	0,43	0,47	0,84	< 2,5	0,35	89,8	2,08	6,76	0,81	0,13	0,94
GP 10-4	19-20	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,23	0,24	0,35	0,59	< 2,5	0,31	65,6	1,71	5,42	0,65	0,16	0,81
GP 11-1	7-8	< 15	485	492	0,08	3,07	3,15	1,36	4,51	5,58	0,42	146	5,47	16,0	1,92	0,28	2,20
GP 11-2	11-12	< 15	614	625	0,09	5,31	5,40	1,92	4,43	7,75	0,39	125	3,16	9,50	1,14	0,10	1,24
GP 11-3	15-16	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,19	0,19	0,29	0,48	< 2,5	0,25	66,5	1,72	5,32	0,64	0,27	0,91
GP 11-4	19-20	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,18	0,18	0,24	0,43	< 2,5	0,24	56,5	1,67	5,34	0,64	0,19	0,83
GP 15-1	7-8	< 15	690	682	< 0,015	5,47	5,44	1,70	7,13	6,70	0,31	72,5	2,60	8,00	0,96	0,00	0,76
GP 15-2	11-12	< 15	106	104	0,05	1,05	1,10	1,32	2,42	5,61	0,6	160	3,33	13,0	1,56	0,00	1,52
GP 15-3	15-16	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,93	0,91	0,32	1,24	< 2,5	0,23	54,7	1,26	6,00	0,72	0,00	0,60
GP 16-1	7-8	< 15	234	236	0,06	1,37	1,43	1,38	2,82	4,44	0,28	92,1	1,63	3,85	0,46	0,31	0,77
GP 16-2	11-12	27,4	272	299	0,10	5,52	5,62	3,60	6,30	9,42	0,27	58,0	1,54	5,42	0,65	0,30	0,95
GP 16-3	15-16	< 15	67,4	67,9	< 0,015	0,69	0,69	0,65	1,36	3,26	0,28	55,0	1,09	5,34	0,64	0,00	0,49
GP 16-4	19-20	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,36	0,38	0,65	1,03	3,14	0,53	137	3,01	9,15	1,1	0,16	1,26
GP 17-1	7-8	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,14	0,14	0,19	0,33	< 2,5	0,16	29,7	0,95	3,10	0,37	0,00	0,30
GP 17-2	11-12	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,16	0,17	0,29	0,46	< 2,5	0,35	88,4	1,76	5,72	0,69	0,17	0,86
GP 17-3	15-16	< 15	71,6	80,4	0,03	0,27	0,30	0,70	1,00	6,20	0,41	79,4	1,81	4,64	0,56	0,38	0,94
GP 17-4	18-19	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,12	0,14	-	-	< 2,5	0,58	175	4,33	14,3	1,71	0,25	1,96
GP 18-1	7-8	< 15	< 30	< 30	0,03	0,69	0,09	0,19	0,28	< 2,5	0,2	44,6	1,55	8,00	0,96	0,00	0,79
GP 18-2	11-12	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,15	0,15	0,29	0,44	2,93	0,32	63,2	2,42	9,00	1,08	0,00	0,99
GP 18-3	15-16	< 15	45,9	54,6	< 0,015	0,36	0,37	0,78	1,15	5,64	0,39	99,3	2,77	8,00	0,93	0,15	1,09
GP 20-1	7-8	< 15	168	174	0,02	1,11	1,13	0,55	1,68	< 2,5	0,19	42,2	1,50	7,76	0,93	0,15	1,09
GP 20-2	11-12	< 15	< 30	< 30	0,02	0,3	0,33	0,58	0,90	3,12	0,51	161	6,48	19,4	2,32	0,54	2,86
GP 20-3	15-16	< 15	41,7	46,2	< 0,015	0,5	0,51	0,51	1,02	2,93	0,33	70,7	1,53	5,38	0,65	0,24	0,88
GP 20-4	19-20	< 15	< 30	< 30	< 0,015	0,15	0,15	0,33	0,49	2,51	0,36	81,2	1,69	3,73	0,45	0,47	0,92

Anlage 3.1: Säulenversuche im anoxischen Milieu (Salm, 2010)

unbelastetes Sediment

Proben	Durchfloßene Porenvolumina	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
	1PV=177ml			
27-1	0,1	3,19	2,10	< 2
27-7	0,4	2,72	1,68	< 2
27-11	0,9	2,30	2,17	< 2
27-15	1,3	2,33	1,98	< 2
27-19	1,8	< 2	1,07	< 2
27-26	2,2	< 2	1,09	< 2
27-36	3,0	< 2	1,73	< 2
27-40	3,5	< 2	1,34	< 2
27-44	3,9	< 2	1,55	< 2
27-49	4,4	< 2	1,08	< 2
27-53	4,8	4,76	1,00	3,76
27-56	5,1	< 2	1,09	< 2
27-61	5,5	< 2	1,16	< 2
27-65	5,9	< 2	1,16	< 2
27-69	6,3	< 2	1,15	< 2
27-73	6,7	< 2	1,30	< 2
27-77	7,1	< 2	1,13	< 2
27-82	7,5	< 2	1,33	< 2
27-86	7,9	< 2	1,14	< 2
27-93	8,5	< 2	1,32	< 2
27-97	8,8	< 2	1,34	< 2
27-101	9,1	< 2	1,31	< 2
27-106	9,5	2,64	2,07	< 2
27-113	10	< 2	1,44	< 2
27-118	10,4	< 2	1,48	< 2
27-122	10,7	3,46	2,75	< 2
27-126	11,2	< 2	1,52	< 2
27-131	11,7	< 2	1,37	< 2
27-142	12,5	< 2	1,36	< 2
27-146	12,8	< 2	1,37	< 2
27-154	13,4	< 2	1,40	< 2
27-158	13,8	< 2	1,34	< 2
27-162	14,2	< 2	1,34	< 2
27-166	14,6	< 2	1,40	< 2
27-172	15,1	3,34	1,52	< 2
27-178	15,5	< 2	1,39	< 2
27-182	15,9	< 2	1,78	< 2
27-186	16,4	< 2	1,35	< 2
27-192	16,8	< 2	1,31	< 2
27-196	17,3	< 2	1,07	< 2
27-201	17,8	< 2	1,33	< 2
27-205	18,2	< 2	1,08	< 2
27-210	18,6	< 2	1,40	< 2
27-214	18,9	3,69	0,68	3,01
27-220	19,4	3,17	0,35	2,82
27-223	19,7	3,42	< 1	3,42
27-227	20,0	3,24	1,46	< 2
27-236	20,8	4,30	1,36	2,94
27-240	21,1	5,50	1,18	4,32
27-244	21,5	3,49	1,60	< 2
27-248	21,8	2,99	1,25	< 2
27-252	22,1	3,02	< 1	2,13
27-256	22,4	1,58	< 1	< 2
27-263	22,9	3,77	< 1	3,58
27-267	23,2	4,83	1,07	3,76
27-281	24,3	4,49	1,24	3,25
27-287	24,7	4,93	< 1	4,93
27-291	25,1	2,38	< 1	2,38
27-296	25,6	< 2	1,17	< 2
27-301	26	< 2	< 1	< 2
27-310	26,1	< 2	1,00	< 2
27-317	26,7	< 2	< 1	< 2
27-321	27,1	< 2	< 1	< 2
27-325	27,5	6,87	< 1	6,87
27-334	27,7	2,17	2,17	< 2
27-338	28,1	< 2	< 1	< 2
27-343	28,6	< 2	< 1	< 2

belastetes Sediment aus Schadenszentrum

Proben	Durchfloßene Porenvolumina	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]
	1 PV = 177 ml			
29-1	0,1	278	17,0	261
29-7	0,5	324	150	174
29-11	1,0	312	55,0	257
29-15	1,4	297	22,0	275
29-19	1,9	320	11,0	309
29-26	2,6	345	10,0	335
29-36	3,5	355	20,0	335
29-40	4,0	310	19,0	291
29-44	4,5	331	21,0	310
29-49	5,1	294	17,0	277
29-53	5,5	273	24,0	249
29-56	5,7	333	31,0	302
29-61	6,1	309	38,0	271
29-65	6,5	328	36,0	292
29-69	6,9	305	52,0	253
29-73	7,2	314	62,0	252
29-77	7,6	330	53,0	277
29-82	8,1	316	79,0	237
29-86	8,4	320	92,0	228
29-93	9,0	303	121	182
29-97	9,3	327	121	206
29-101	9,6	304	148	156
29-106	10,0	344	172	172
29-113	10,4	318	102	216
29-118	10,6	356	71,0	285
29-122	10,9	358	140	218
29-126	11,4	411	115	296
29-131	11,9	438	87,0	351
29-142	12,8	462	42,0	420
29-146	13,0	456	23,0	433
29-154	13,6	524	63,0	461
29-158	14,0	546	20,0	526
29-162	14,4	515	61,0	454
29-166	14,8	590	17,0	573
29-172	15,5	198	42,0	156
29-178	15,9	651	39,0	612
29-182	16,4	607	38,0	569
29-186	16,8	602	42,0	560
29-192	17,4	550	39,0	511
29-196	17,9	522	< 1	522
29-201	18,4	530	331	199
29-205	18,8	520	211	309
29-210	19,3	544	366	178
29-214	19,7	526	167	359
29-220	20,2	588	424	164
29-223	20,6	548	445	103
29-227	20,9	536	204	332
29-236	21,9	649	506	143
29-240	22,2	626	458	168
29-244	22,6	612	454	158
29-248	23,1	622	494	128
29-252	23,4	441	441	< 2
29-256	23,8	759	407	352
29-263	24,4	660	356	304
29-267	24,8	576	367	209
29-281	26,1	405	405	< 2
29-287	26,6	395	384	11,0
29-291	26,9	400	400	< 2
29-296	27,4	409	409	< 2
29-301	27,8	408	408	< 2
29-310	28,6	441	441	< 2
29-317	29,2	453	453	< 2
29-321	29,6	443	443	< 2
29-325	30,0	458	459	< 2
29-334	30,8	475	480	< 2
29-338	31,1	480	480	< 2
29-343	31,6	482	482	< 2

Anlage 3.2: Säulenversuche im oxischen Milieu (Al Najem, 2011)

Arsenmessung an der AAS

Proben-Bez.	Durchflossenes Porenvolumen	As Ges [µg/L]	As(III) [µg/L]	As(V) [µg/L]
26-547	0,1	4,33	4,33	< 2
26-552	0,8	3,71	3,71	< 2
26-556	1,5	3,40	3,40	< 2
26-560	2,1	4,12	4,12	< 2
26-564	2,9	3,39	3,39	< 2
26-568	3,6	2,96	2,96	< 2
26-572	4,4	2,61	2,61	< 2
26-576	5,1	2,51	2,51	< 2
26-580	5,6	< 2	1,55	< 2
26-584	6,3	< 2	1,17	< 2
26-588	7,1	< 2	< 1	< 2
26-592	7,9	< 2	< 1	< 2
26-598	8,7	< 2	< 1	< 2
26-602	9,4	< 2	< 1	< 2
26-606	10,2	4,11	4,11	< 2
26-614	11,6	< 2	< 1	< 2
26-622	13,0	2,38	1,04	< 2
26-632	14,5	2,10	1,29	< 2
26-640	16,1	< 2	1,15	< 2
26-648	17,6	< 2	< 1	< 2
26-656	19,2	< 2	< 1	< 2
26-704	22,4	< 2	< 1	< 2
26-712	23,8	< 2	< 1	< 2
26-720	25,4	< 2	< 1	< 2
26-729	28,5	< 2	< 1	< 2
26-737	30,0	< 2	1,88	< 2
26-745	31,7	< 2	< 1	< 2
26-757	34,7	< 2	< 1	< 2
26-773	37,0	< 2	< 1	< 2

Kationennmessung an der ICP-OES

Proben-Bez.	Durchflossenes Porenvolumen	Calcium [mg/L]	Eisen [µg/L]	Mangan [µg/l]	Kalium [mg/L]	Magnesium [mg/L]	Natrium [mg/L]	Zink [µg/l]
27-549	0,2	298	13,1	2560	10,0	12,1	11,8	
27-553	0,9	297	11,9	2690	8,74	11,8	11,9	
27-557	1,6	330	13,5	2940	8,87	13,0	11,7	
27-561	2,2	330	12,8	2690	8,63	11,6	11,8	
27-565	2,9	312	9,98	2090	7,73	9,79	11,8	
27-569	3,7	295	7,27	1640	6,56	9,46	11,8	
27-573	4,5	283	5,47	1340	6,13	9,27	12,1	
27-577	5,2	264	4,00	1110	5,77	8,92	12,1	
27-581	5,7	236	2,51	858	5,58	8,31	12,4	
27-585	6,4	186	1,17	610	4,80	6,92	11,7	
27-589	7,2	168	0,63	455	4,50	6,66	12,1	
27-593	8,0	162	0,47	360	4,48	7,11	12,1	
27-599	8,7	157	0,40	304	4,60	7,86	12,1	
27-603	9,5	175	0,48	333	4,95	8,69	11,7	0,80
27-607	10,3	371	5,42	1110	7,96	18,1	11,4	3,76
27-611	11,0	305	4,66	936	7,01	8,93	10,9	6,66
27-615	11,7	222	1,93	643	5,39	6,00	11,2	2,30
27-619	12,4	402	8,00	1390	6,84	12,40	11,7	88,7
27-623	13,1	384	7,58	1180	6,55	9,66	11,5	276
27-627	13,8	385	6,11	912	6,98	8,52	12,3	246
27-633	14,6	356	4,68	734	6,10	8,21	12,4	208
27-637	15,3	327	3,46	634	5,68	7,83	12,4	144
27-641	16,2	293	2,42	532	5,41	7,35	12,5	94,3
27-645	17,0	248	1,63	417	4,91	6,69	12,3	52,0
27-649	17,7	192	0,86	294	4,24	5,59	12,0	23,9
27-653	18,5	173	0,32	248	4,27	5,58	12,4	7,61
27-657	19,3	154	0,49	243	4,09	6,09	11,5	11,5
27-693	20,0	164	0,58	259	4,56	7,65	11,9	11,8
27-697	20,8	274	2,15	525	7,00	13,9	11,9	32,7
27-701	21,6	233	1,76	473	6,36	9,37	11,5	42,5
27-705	22,4	189	1,08	344	5,18	6,48	11,3	27,3
27-709	23,1	148	0,70	283	5,29	6,26	11,9	13,6
27-713	23,9	136	0,58	261	4,99	6,22	12,1	10,5
27-717	24,7	131	0,46	248	5,41	6,80	12,0	8,32
27-723	25,5	126	0,48	256	5,60	7,48	12,1	6,93
27-727	26,3	224	1,30	518	8,07	15,0	12,1	7,83
27-730	28,6	206	1,20	514	6,24	8,26	12,4	47,7
27-734	29,3	163	0,75	379	5,41	7,03	12,1	24,5
27-738	30,1	142	0,42	295	5,05	6,61	12,2	15,8
27-742	30,9	135	0,52	280	5,21	6,74	12,2	27,6
27-746	31,7	127	0,28	262	5,33	7,33	12,1	11,7
27-752	34,0	276	1,00	866	9,35	19,8	13,3	129
27-758	34,8	214	0,87	661	7,21	13,2	11,3	39,2
27-762	35,5	279	1,18	836	7,59	10,2	11,9	235
27-766	36,3	254	0,53	699	6,30	9,21	11,7	176
27-774	37,0	216	0,38	523	5,54	7,17	11,3	61,6

Anionennmessung an der Dionex

Proben-Bez.	Durchflossenes Porenvolumen	Sulfat [mg/l]	Nitrat [mg/L]	Nitrit [mg/L]	Chlorid [mg/l]
27-548	0,2	125	< 0,1	< 0,1	24,3
27-551	0,7	124	0,06	< 0,1	23,0
27-555	1,4	128	15,6	1,22	23,1
27-559	2,0	131	15,7	1,47	22,8
27-563	2,8	126	16,3	1,53	22,7
27-567	3,5	125	15,4	1,82	22,6
27-571	4,3	125	13,5	1,62	22,4
27-575	5,1	125	9,25	3,39	22,3
27-579	5,5	127	< 0,1	2,49	22,5
27-583	6,2	128	1,24	< 0,1	22,6
27-587	7,0	127	< 0,1	< 0,1	22,2
27-591	7,8	126	< 0,1	< 0,1	22,0
27-597	8,6	127	0,28	< 0,1	22,2
27-601	9,3	124	< 0,1	< 0,1	22,2
27-605	10,1	126	< 0,1	< 0,1	23,3
27-609	10,9	126	< 0,1	< 0,1	23,1
27-613	11,6	127	< 0,1	< 0,1	22,6
27-617	12,2	124	1,56	1,25	22,9
27-621	12,9	126	3,57	2,05	23,4
27-625	13,7	127	0,18	4,37	23,1
27-631	14,5	126	0,04	2,78	22,9
27-635	15,2	128	0,05	2,13	22,9
27-639	16,0	128	0,54	0,27	23,2
27-643	16,9	128	< 0,1	< 0,1	22,8
27-647	17,6	130	< 0,1	1,05	22,6
27-651	18,3	129	0,67	2,3	22,9
27-655	19,1	131	0,03	1,99	22,5
27-691	19,9	133	0,15	0,24	23,4
27-695	20,7	127	0,16	< 0,1	24,0
27-700	21,6	129	< 0,1	< 0,1	23,7
27-703	22,3	131	0,17	0,16	24,0
27-707	23,0	133	< 0,1	0,08	23,9
27-711	23,8	125	< 0,1	< 0,1	22,7
27-715	24,5	125	< 0,1	< 0,1	22,8
27-719	25,3	124	< 0,1	< 0,1	22,9
27-725	26,1	122	< 0,1	0,03	24,0
27-728	28,4	130	< 0,1	0,25	24,2
27-732	29,2	130	1,08	1,73	24,0
27-736	30,0	130	3,89	1,75	24,2
27-740	30,7	129	7,12	1,37	23,9
27-744	31,6	126	8,22	2,28	23,2
27-750	33,9	118	0,24	5,66	23,0
27-756	34,6	120	2,63	4,60	22,9
27-760	35,4	128	1,81	6,15	23,1
27-764	36,2	131	4,43	3,86	23,1
27-772	36,9	129	6,62	2,96	22,6

Hydrogenkarbonat-Bestimmung mittels Titration

Proben-Bez.	Durchflossenes Porenvolumen	HCO <sub>3</sub> [mg/L]
27-550	0,7	635
27-554	1,3	798
27-558	1,9	671
27-562	2,7	783
27-566	3,5	747
27-570	4,2	676
27-574	5,0	605
27-578	5,4	539
27-582	6,2	320
27-586	7,0	300
27-590	7,7	280
27-594	8,5	259
27-600	9,2	280
27-604	10,0	768
27-608	10,8	803
27-612	11,5	519
27-616	12,2	839
27-620	12,9	910
27-624	13,6	864
27-628	14,4	813
27-634	15,1	722
27-638	16,0	488
27-642	16,8	529
27-646	17,5	412
27-650	18,2	346
27-654	19,0	264
27-658	19,8	285
27-694	20,6	585
27-698	21,4	569
27-702	22,2	244
27-706	22,9	310
27-710	23,7	264
27-714	24,5	229
27-718	25,2	239
27-724	26,0	397
27-731	29,1	366
27-735	29,9	285
27-739	30,7	280
27-743	31,5	280
27-747	33,8	203
27-753	34,5	549
27-759	35,3	524
27-763	36,1	529
27-767	36,9	473

Arsenmessung an der AAS

Proben-Bez.	Durchflossenes Porenvolumen	As Ges [µg/L]	As(III) korrigiert [µg/L]	As(V) korrigiert [µg/L]
29-547	0,1	279	276	3,47
29-552	1,0	304	304	< 2
29-556	1,8	295	295	< 2
29-560	2,5	175	175	< 2
29-564	3,4	132	132	< 2
29-568	4,3	118	118	< 2
29-572	5,2	114	114	< 2
29-576	6,0	86,9	86,9	< 2
29-580	7,0	78,8	57,5	21,4
29-584	7,9	91,4	56,0	35,4
29-588	8,8	59,0	59,0	< 2
29-592	9,6	48,8	48,8	< 2
29-598	10,5	48,7	36,1	12,6
29-602	11,4	45,3	30,2	15,1
29-606	12,3	96,1	77,0	19,1
29-610	13,2	80,0	54,2	25,8
29-614	14,0	46,1	39,8	6,28
29-618	14,8	77,5	40,0	37,5
29-622	15,7	72,3	11,3	61,0
29-626	16,5	68,5	39,8	28,7
29-632	17,4	79,6	6,42	73,2
29-636	18,2	90,8	26,1	64,8
29-640	19,2	77,4	21,5	55,9
29-644	20,2	66,7	16,8	49,9
29-648	21,0	68,5	17,8	50,7
29-652	21,9	55,5	19,9	35,6
29-656	22,8	60,0	25,8	34,2
29-692	23,6	55,7	22,3	33,4
29-696	24,5	94,7	11,1	83,6
29-699	25,4	88,4	1,65	86,8
29-704	26,4	70,8	1,86	68,9
29-708	27,2	62,8	2,02	60,8
29-712	28,1	62,3	2,01	60,3
29-716	29,0	54,4	1,43	53,0
29-720	29,9	51,1	5,38	45,7
29-726	30,8	73,2</		





Anlage 3.4: Säulenversuch im anoxischen Bereich (Ritter, unv.)

schwach belastetes Sediment aus dem Abstrom				Anionen:								Kationen							
	As Gesamt µg/l	As (III) µg/l	As (V) µg/l	F mg/l	Cl mg/l	NO2 mg/l	NO3 mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Br mg/l	IC mg/l	HCO3- mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	Zn µg/l
1	35,6	35,6	< 2																
2	154	109	45,3										140	0,03	4,38	7,68	0,53	5,82	190
3	282	275	6,74										144	0,09	4,24	7,33	0,44	5,35	188
4	387	387	< 2																
5	569	554	15,3								53,5		143	0,02	4,44	8,01	0,35	5,31	72,4
6	650	639	11,1								54,1		150	0,00	4,81	8,43	0,32	5,61	22,6
7	598	598	< 2								53,9		129	0,03	4,31	7,20	0,28	5,04	96,6
8	577	563	14,2								37,3		122	0,02	4,09	6,72	0,26	5,16	57,6
9	513	505	8,21	0,02	22,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	130	< 0,1			112	0,08	3,57	6,02	0,24	4,94	193
10	524	524	< 2	0,02	22,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	128	< 0,1	39,2		124	0,03	4,17	7,42	0,26	5,51	66,7
11	491	491	< 2	0,02	23,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	130	< 0,1	40,1		122	0,05	4,15	7,97	0,25	5,59	242
12	475	475	< 2	0,02	23,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	130	< 0,1	38,2		124	0,08	4,32	8,06	0,23	5,72	747
13	504	427	76,6	0,01	23,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	129	< 0,1	37,6		114	0,09	3,94	7,44	0,21	5,22	192
18	765	677	88,3																
19	656	658	< 2								33,5		111	0,22	4,60	7,73	0,23	5,75	162
20	775	786	< 2								21,0		90,6	0,16	3,96	6,06	0,18	3,48	645
21	872	789	83,1								19,3		91,2	0,16	4,09	6,18	0,18	3,38	879
22	916	815	101								19,2		89,2	0,12	4,26	6,59	0,19	3,21	77,7
23	848	655	193										89,1	0,12	4,43	7,61	0,20	3,32	182
24	904	764	140										82,6	130	3,96	7,57	198	3,14	146
25	886	840	46,2										82,3	128	3,94	7,78	208	3,28	136
26	959	836	123										80,6	150	3,65	7,72	213	3,06	224
27	997	997	< 2										84,9	104	4,51	8,65	228	3,30	137
28	965	965	< 2										87,4	63,6	4,91	9,34	230	3,44	63,4

belastetes Sediment aus dem Schadenszentrum				Anionen:								Kationen								
	As Gesamt µg/l	As (III) µg/l	As (V) µg/l	F mg/l	Cl mg/l	NO2 mg/l	NO3 mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Br mg/l	IC mg/l	HCO3- mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	Zn µg/l	
1	14,1	14,1	< 2																	
2	110	10,0	100										141	0,04	4,27	7,93	0,16	6,11	466	
3	122	13,9	108										147	0,02	4,20	7,43	0,13	5,36	301	
4	36,1	36,1	< 2																	
5	155	62,4	92,6								52,8		151	0,16	4,64	8,43	0,11	6,83	748	
6	156	77,2	78,8								52,9		147	0,10	4,42	8,23	0,09	5,95	496	
7	156	83,2	72,8								53,1		126	0,04	3,96	6,97	0,07	4,90	179	
8	147	100	46,5								37,4		119	0,04	3,84	6,48	0,07	5,07	124	
9	171	140	31,4	0,03	22,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	131	< 0,1			123	0,02	4,08	6,64	0,06	5,55	132	
10	182	178	4,32	0,02	24,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	132	< 0,1	39,1		115	0,09	3,83	7,04	0,06	5,27	279	
11	208	208	< 2	0,01	23,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	131	< 0,1	38,4		123	1,33	4,33	7,96	0,06	5,69	317	
12	225	210	14,5	0,02	24,4	0,17	1,36	< 0,1	133	< 0,1	38,4		124	0,05	4,40	8,13	0,05	5,80	443	
13	239			0,00	23,5	0,11	0,41	< 0,1	133	< 0,1	37,3		121	0,03	4,33	8,00	0,04	5,62	162	
14	254			0,02	24,5	< 0,1	9,91	10,6	99,4	< 0,1	37,1		>100	0,04	5,12	8,69	0,04	6,44	508	
18	275	225	50,5								29,8		>100	0,03	4,94	8,13	0,03	5,70	280	
19	259	245	13,7								18,3		87,3	0,06	4,14	6,15	0,03	3,69	862	
20	290										17,6		86,2	0,07	3,78	6,02	0,02	3,12	164	
21	342	208	134								17,8		88,3	0,02	4,34	7,03	0,02	3,29	113	
22	357	253	104										85,1	0,04	4,29	7,81	0,02	3,17	292	
23	340	278	62,3										83,2	26,9	4,43	8,22	25,5	3,26	136	
24	337	291	46,3										81,4	18,0	4,40	8,21	23,8	3,31	95,7	
25	352	254	98,0										82,3	32,9	4,43	8,50	23,6	3,23	94,3	
26	372	236	136										83,8	25,9	4,91	9,22	23,7	3,44	512	
27	387	334	52,6										82,8	30,6	4,86	9,27	23,6	3,34	297	

Prozesswasser				Anionen:								Kationen							
	As Gesamt µg/l	As (III) µg/l	As (V) µg/l	F mg/l	Cl mg/l	NO2 mg/l	NO3 mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Br mg/l	IC mg/l	HCO3- mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Mn mg/l	Na mg/l	Zn µg/l
19				n.a.	24,0	0,20	0,89	n.a.	126	n.a.	23,5	<50	0,14		4,49	8,47	0,01	2,94	338
22											17,0	<50	0,05		4,62	8,56	0,01	3,03	341

Anlage 3.5: Tracerversuche (Al Najem, 2011, Ritter 2011, unv., Wolter 2013, Zentler 2013)

Versuch 3

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
850	310	-
851	340	1,07
852	370	1,72
853	400	2,10
854	430	2,10
855	460	2,46
856	490	4,30
857	520	8,79
858	550	10,7
859	570	9,51
860	590	6,92
861	610	5,04
862	630	3,52
863	650	2,89
864	670	2,02
865	690	1,07
866	720	0,91
867	750	0,61
868	780	< 0,5
869	810	< 0,5
870	840	< 0,5
871	870	< 0,5
872	900	< 0,5

Versuch 4

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
850	310	-
851	340	1,07
852	370	1,94
853	400	3,25
854	430	5,24
855	460	6,39
856	490	7,20
857	520	7,50
858	550	6,15
859	570	5,91
860	590	5,68
861	610	4,13
862	630	3,13
863	650	2,67
864	670	2,19
865	690	1,72
866	720	1,41
867	750	1,20
868	780	1,53
869	810	1,16
870	840	0,99
871	870	0,84
872	900	0,50

Versuch 7

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
7,5	451	< 0,5
8,0	481	< 0,5
8,5	511	< 0,5
9,0	541	< 0,5
9,5	571	< 0,5
10,0	601	< 0,5
10,5	631	< 0,5
11,0	661	< 0,5
11,5	691	< 0,5
12,0	721	1,17
12,5	751	3,17
13,0	781	7,76
13,5	811	13,2
14,0	841	19,0
14,5	871	24,9
15,0	901	29,5
15,5	931	33,7
16,0	961	38,0
16,5	991	40,4
17,0	1021	43,0
17,5	1051	43,6
18,0	1081	45,8
18,5	1111	45,4
19,0	1141	46,6
19,5	1171	47,0
20,0	1201	46,7
20,5	1231	47,9
21,0	1261	48,0
21,5	1291	48,1
22,0	1321	46,7
23,0	1381	47,9

Versuch 8

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
7,8	465	< 0,5
8,3	495	< 0,5
8,8	525	< 0,5
9,3	555	< 0,5
9,8	585	< 0,5
10,3	615	< 0,5
10,8	645	< 0,5
11,3	675	< 0,5
11,8	705	0,75
12,3	735	1,80
12,8	765	3,85
13,3	795	7,18
13,8	825	11,0
14,3	855	14,9
14,8	885	19,4
15,3	915	23,1
15,8	945	27,7
16,3	975	31,9
16,8	1005	34,9
17,3	1035	38,4
17,8	1065	40,1
18,3	1095	42,7
18,8	1125	42,9
19,3	1155	45,3
19,8	1185	46,2
20,3	1215	45,6
20,8	1245	46,8
21,3	1275	46,9
21,8	1305	47,7
22,3	1335	47,5
23,3	1395	47,5

Versuch 14

Probe	Zeit h	Br mg/l
YLT172	0,0	< 0,5
YLT173	2,0	< 0,5
YLT174	4,0	< 0,5
YLT175	6,0	< 0,5
YLT176	8,0	< 0,5
YLT177	10,0	< 0,5
YLT178	12,0	< 0,5
YLT179	14,0	0,52
YLT180	16,5	0,91
YLT181	17,0	0,99
YLT182	17,5	1,38
YLT183	18,0	2,02
YLT184	18,5	3,09
YLT185	19,0	5,58
YLT186	19,5	6,34
YLT187	20,0	7,50
YLT188	20,5	8,88
YLT189	21,0	10,1
YLT190	21,5	11,0
YLT191	22,0	14,1
YLT192	22,5	18,2
YLT193	23,0	19,0
YLT194	23,5	19,8
YLT195	24,0	19,8
YLT196	24,5	19,8
YLT197	26,5	19,8
YLT198	28,5	19,8
YLT199	30,5	19,8
YLT200	32,5	19,8
YLT201	34,5	19,8
YLT202	36,5	19,8
YLT203	38,5	19,8

Versuch 15

Probe	Zeit h	Br mg/l
YRT854	0,0	< 0,5
YRT855	2,0	< 0,5
YRT856	4,0	< 0,5
YRT857	6,0	< 0,5
YRT858	8,0	< 0,5
YRT859	10,0	< 0,5
YRT860	12,0	< 0,5
YRT861	14,0	< 0,5
YRT862	16,5	< 0,5
YRT863	17,0	< 0,5
YRT864	17,5	< 0,5
YRT865	18,0	< 0,5
YRT866	18,5	0,99
YRT867	19,0	2,02
YRT868	19,5	8,52
YRT869	20,0	11,0
YRT870	20,5	11,9
YRT871	21,0	13,0
YRT872	21,5	14,7
YRT873	22,0	16,0
YRT874	22,5	17,5
YRT875	23,0	19,0
YRT876	23,5	19,8
YRT877	24,0	19,8
YRT878	24,5	19,8
YRT879	26,5	19,8
YRT880	28,5	19,8
YRT881	30,5	19,8
YRT882	32,5	19,8
YRT883	34,5	19,8
YRT884	36,5	19,8
YRT885	38,5	19,8

Versuch 16

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
L20	29,0	0,33
L21	29,5	0,42
L22	30,0	0,5
L23	30,5	0,76
L24	31,0	1,13
L25	31,5	1,74
L26	32,0	6,35
L27	32,5	6,35
L28	33,0	7,72
L29	33,5	9,03
L30	34,0	10,6
L31	34,5	11,4
L32	35,0	11,9
L33	35,5	12,4
L34	36,0	13,4
L35	36,5	13,4
L36	37,0	13,9
L37	37,5	19,8
L38	38,0	19,8
L39	38,5	19,8
L40	39,0	18,3
L41	39,5	19,0
L42	40,0	19,8
L43	40,5	20,6
L44	41,0	20,6
L45	41,5	19,8
L46	42,0	20,6
L47	42,5	19,8
L48	43,0	19,0
L49	43,5	19,8
L50	44,0	20,6

Versuch 17

Probe	Zeit h	Bromid mg/l
R20	29,0	< 0,5
R21	29,5	0,89
R22	30,0	1,23
R23	30,5	1,64
R24	31,0	2,09
R25	31,5	2,67
R26	32,0	3,55
R27	32,5	4,35
R28	33,0	4,72
R29	33,5	6,54
R30	34,0	7,40
R31	34,5	8,02
R32	35,0	9,44
R33	35,5	11,1
R34	36,0	13,6
R35	36,5	16,7
R36	37,0	18,9
R37	37,5	19,7
R38	38,0	20,5
R39	38,5	19,7
R40	39,0	21,3
R41	39,5	20,5
R42	40,0	19,7
R43	40,5	20,5
R44	41,0	20,5
R45	41,5	19,7
R46	42,0	20,5
R47	42,5	19,7
R48	43,0	21,3
R49	43,5	19,7
R50	44,0	20,5

Anlage 3.6: Feststoffuntersuchungen

Säulenmaterial 3 + 4 nach Beendigung des Versuchs

Proben-Bez.	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution
	As(ges.) mg/kg	As(III) mg/kg	As(V) mg/kg	As(ges.) mg/kg	As(III) mg/kg	As(V) mg/kg	As(Ges.) mg/kg
27	0	0	0	0	0	0	0,53
29-1	0,49	0,02	0,47	11,21	0,03	11,17	8,56
29-2	0,84	0,03	0,81	12,58	0,17	12,41	9,15
29-3	1,08	0,03	1,06	13,49	0,15	13,35	9,18
29-4	1,29	0,04	1,25	13,39	0,16	13,23	9,36
29-5	1,14	0,03	1,11	14,46	0,15	14,31	9,61

Proben-Bez.	Königswasseraufschluss				
	As(ges.) mg/kg	Ca [g/kg]	Fe [g/kg]	Mn [g/kg]	Zn [g/kg]
27	0	44,33	4,36	0,13	0,06
29-1	21,38	35,29	4,31	0,1	0,12
29-2	22,17	27,62	3,92	0,08	0,12
29-3	24,35	32,91	4,56	0,1	0,13
29-4	25,32	35,13	4,42	0,1	0,12
29-5	25,05	32,22	4,38	0,1	0,12

Versuche 9 nach Beendigung der Versuche

Proben-Bez.	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasseraufschluss
	As(ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(Ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(Ges.) µg/kg	As(ges.) mg/kg
1 X A	401	73	327	1520	219	1302	4988	7,0
2 X A	423	199	224	1498	241	1257	5364	6,9
3 X A	396	249	147	1485	221	1264	5417	6,2
4 X A	446	282	165	1454	205	1249	5403	6,8
5 X A	461	216	246	1618	218	1400	5686	6,3
1 X B	473	84	388	1447	197	1250	5160	7,1
2 X B	425	206	219	1563	244	1319	4946	6,3
3 X B	366	220	146	1476	243	1233	4892	6,5
4 X B	394	228	166	1495	207	1288	4989	
5 X B	477	392	86	1669	231	1439	4505	7,0

Versuche 10 nach Beendigung der Versuche

Proben-Bez.	Wasser-Elution			Phosphat-Elution			HCl-Elution	Königswasseraufschluss
	As(ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(Ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(Ges.) µg/kg	As(ges.) mg/kg
1 Z A	658	160	498	4675	458	4217	4605	13,9
2 Z A	983	463	520	5111	483	4628	4552	16,1
3 Z A	1050	640	410	5253	525	4727	4160	18,4
4 Z A	1247	723	523	5483	527	4956	3349	15,8
5 Z A	1166	835	331	6629	619	6010	3098	18,5
1 Z B	690	163	528	4260	341	3919	3499	13,3
2 Z B	934	509	425	5692	424	5268	3900	17,2
3 Z B	1034	735	300	5750	438	5312	4367	16,3
4 Z B	1227	827	400	5124	416	4708	3796	15,4
5 Z B	1253	849	405	6321	508	5813	3448	17,4

Versuche 11 + 12 vor dem Versuch

Probe	Königswasseraufschluss		
	As(ges.) mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg
R1 Köwa	2,97	16725	16562
R2 Köwa	2,56		16889
R3 Köwa	3,82		
R4 Köwa	2,84		
R5 Köwa	4,02		

Versuch 11 nach Beendigung des Versuchs

Proben-Bez.	Wasser-Elution			Phosphat-Elution		
	As(ges.) mg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg
L 1A W	38,8	202	241	486	5622	6108
L 1B W	29,4	207	237	407	7234	7641
L 2A W	63,0	461	524	415	4786	5200
L 2B W	59,3	469	528	452	6326	6777
L 3A W	55,9	425	481	469	5570	6039
L 3B W	64,5	457	522	497	6701	7197
L 4A W	55,9	391	447	497	5700	6198
L 4B W	78,5	519	598	510	6103	6613
L 5A W	63,4	442	505	795	4504	5299
L 5B W	63,6	428	491	471	5057	5528

Probe	Königswasseraufschluss									
	As ges µg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn µg/kg	P mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Zn mg/l	Sr µg/l
L1 Köwa	19519	23199	3106	67123	0,19	5,78	24,2	1,14	1,06	1030
L2 Köwa	15780	22222	2902	63237	0,18	5,57	26,6	1,11	1,17	1084
L3 Köwa	16392	23205	2737	61880	0,18	4,94	23,9	0,98	0,91	1030
L4 Köwa	17464	23858	2824	64528	0,21	6,05	24,3	1,2	0,93	1130
L5 Köwa	13657	22822	2369	54389	0,15	4,72	19,3	1,17	0,82	943

Versuch 12 nach Beendigung des Versuchs

Proben-Bez.	Wasser-Elution			Phosphat-Elution		
	As(ges.) mg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg	As(ges.) µg/kg	As(III) µg/kg	As(V) µg/kg
R 1A W	37,3	232	269	481	5169	5650
R 1B W	35,9	263	299	497	5803	6300
R 2A W	58,8	360	418	510	5514	6024
R 2B W	54,6	336	391	414	5191	5605
R 3A W	86,2	354	440	385	4401	4786
R 3B W	64,6	322	387	482	5230	5712
R 4A W	111	393	504	498	5429	5928
R 4B W	121	428	549	487	5996	6483
R 5A W	115	497	612	596	6590	7185
R 5B W	106	426	532	548	6176	6723

Probe	Königswasser-elulierbar von Feststoff									
	As(ges.) µg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn µg/kg	P mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Zn mg/l	Sr µg/l
R1 Köwa	15011	35165	2931	71511	0,18	6,61	28,5	1,13	1,09	1105
R2 Köwa	16003	28727	3057	72116	0,31	6,52	27,3	1,33	1,01	1250
R3 Köwa	17432	34455	3037	74624	0,24	7,05	26,0	1,17	1,01	1233
R4 Köwa	16934	26381	2969	70272	0,23	6,85	28,6	1,27	0,99	1213
R5 Köwa	19063	27952	3227	80956	0,28	7,89	31,6	1,37	1,17	1393

**Anlage 3.6: Feststoffuntersuchungen**

Säulenmaterial 13 + 14 vor dem Einbau in die Säule

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg
KY 1	0,05	3,01	3,07	0,76	30,7	31,4
KY 2	0,02	2,54	2,56	0,09	23,9	24
KY 3	< 0,01	1,36	1,36	< 0,01	15,7	15,7
KY 4	< 0,01	1,18	1,18	< 0,01	8,71	8,71
KY 5	< 0,01	0,97	0,97	< 0,01	7,16	7,16

Probe	Königswasseraufschluss									
	As ges mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Zn mg/l	Sr mg/l
KY 1	35,3	3011	1381	13,8	0,12	3,01	6,01	0,64	0,52	0,17
KY 2	24,5	5593	1831	28,2	0,15	4,31	12,0	0,96	0,78	0,25
KY 3	16,2	12899	1829	33,2	0,17	4,53	13,6	0,85	0,83	0,42
KY 4	22,5	10302	2492	47,2	0,19	5,08	12,9	0,97	0,77	0,44
KY 5	14,7	8458	2200	44,0	0,17	4,40	12,0	0,75	0,59	0,46

Versuch 13 nach Beendigung des Versuchs

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg
KYL1	0,03	0,36	0,39	0,21	9,78	9,99
KYL2	0,01	0,20	0,21	0,12	3,97	4,09
KYL3	0,02	0,26	0,27	0,12	4,09	4,21
KYL4	< 0,01	0,31	0,31	0,10	4,61	4,71
KYL5	0,01	0,35	0,36	0,10	5,85	5,95

Probe	Königswasseraufschluss									
	As ges mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Zn mg/l	Sr mg/l
KYL1	19,1	4756	1220	27,3	1,89	2,42	9,08	0,83	0,86	0,21
KYL2	18,2	7489	2312	30,7	3,98	6,06	14,8	0,67	1,83	0,43
KYL3	11,5	10162	2196	35,9	3,49	5,62	17,4	1,29	1,87	0,61
KYL4	20,3	8481	2769	36,1	4,43	6,02	18,1	1,29	2,24	0,67
KYL5	11,7	12106	2572	44,5	3,50	6,4	20,5	1,37	1,80	0,76

Versuch 14 nach Beendigung des Versuchs

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg	As III mg/kg	As V mg/kg	As ges mg/kg
KYR1	< 0,01	0,39	0,39	0,08	7,58	7,66
KYR2	0,02	0,28	0,30	0,10	2,75	2,85
KYR3	0,03	0,31	0,34	0,09	3,96	4,05
KYR4	0,04	0,23	0,27	0,10	4,12	4,23
KYR5	0,05	0,29	0,34	0,07	3,55	3,63

Probe	Königswasseraufschluss									
	As ges mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	Zn mg/l	Sr mg/l
KYR1	17,8	4173	1454	21,2	1,5	3,42	10,4	0,99	1,36	0,23
KYR2	11,6	9058	2027	30,2	2,38	5,72	15,2	1,36	1,66	0,75
KYR3	10,8	12207	2246	51,6	3,35	5,83	17,9	1,22	1,94	0,70
KYR4	11,6	17048	2015	36,0	2,77	5,87	17,1	1,38	1,58	0,74
KYR5	24,0	9384	3057	42,9	3,45	5,43	17,4	1,07	1,94	0,60

Säulenmaterial 15 + 16 vor dem Einbau in die Säule

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg
KD1	2,52	< 0,01	2,52	19,1	< 0,01	19,1
KD2	2,34	< 0,01	2,34	16,7	< 0,01	16,7
KD3	2,7	< 0,01	2,7	18,3	< 0,01	18,3
KD4	2,16	0,01	2,14	19,9	0,04	19,9
KD5	2,55	<0,01	2,55	14,9	0,08	14,9

Probe	Königswasseraufschluss									
	Arsen ges mg/kg	Calcium mg/kg	Eisen mg/kg	Mangan mg/kg	Phosphor mg/l	Kalium mg/l	Magnesium mg/l	Natrium mg/l	Zink mg/l	Strontium mg/l
KD1	25,9	23803	2722	69,6	0,21	5,82	30,1	1,04	1,15	1,25
KD2	25,2	33397	2848	68,7	0,24	5,79	27,4	1,23	1,02	2,51
KD3	24,6	23283	2843	66,9	0,16	6,24	29,1	0,98	1,18	1,28
KD4	25,9	24835	2829	66,8	0,18	6,03	29,1	0,98	1,06	1,27
KD5	23,7	23035	2851	74,4	0,16	6,94	27,9	1,06	1,00	1,17

Versuch 15 nach Beendigung des Versuchs

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg
A1	1,60	0,28	1,32	6,64	0,42	6,22
A2	1,69	0,40	1,29	11,0	0,59	10,4
A3	1,65	0,51	1,14	11,8	0,55	11,2
A4	1,34	0,38	0,96	9,75	0,40	9,35
A5	0,80	0,19	0,61	10,8	0,31	10,5

Probe	Königswasseraufschluss									
	Arsen ges mg/kg	Calcium mg/kg	Eisen mg/kg	Mangan mg/kg	Phosphor mg/l	Kalium mg/l	Magnesium mg/l	Natrium mg/l	Zink mg/l	Strontium mg/l
A1	10,2	30152	2769	69,7	3,62	5,76	31,9	1,51	1,32	1,31
A2	20,3	27443	3337	72,9	3,81	6,61	32,1	1,43	1,48	1,34
A3	15,5	29032	2913	69,5	2,89	6,48	34,3	1,46	1,37	1,34
A4	14,7	27119	2966	71,7	2,77	6,57	37,0	1,48	1,37	1,36
A5	16,7	47897	3033	100	3,25	8,99	40,0	1,87	1,79	1,76

Versuch 16 nach Beendigung des Versuchs

Probe	Wassereluat			Phosphateluat		
	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg	Arsen ges mg/kg	Arsen III mg/kg	Arsen V mg/kg
B1	1,36	0,20	1,16	5,27	0,37	4,89
B2	1,40	0,28	1,12	7,85	0,31	7,54
B3	1,44	0,36	1,07	13,6	0,41	13,1
B4	1,40	0,36	1,04	13,7	0,3	13,4
B5	0,87	0,20	0,67	14,7	0,58	14,1

Probe	Königswasseraufschluss									
	Arsen ges mg/kg	Calcium mg/kg	Eisen mg/kg	Mangan mg/kg	Phosphor mg/l	Kalium mg/l	Magnesium mg/l	Natrium mg/l	Zink mg/l	Strontium mg/l
B1	8,07	28811	2758	66,7	3,07	5,87	31,3	1,26	1,25	1,29
B2	13,0	28931	2853	72,5	3,08	5,73	33,3	1,36	1,34	1,35
B3	14,5	31682	2635	67,9	3,33	6,07	32,1	1,26	1,15	1,26
B4	15,9	26668	2994	71,9	3,18	6,95	36,6	1,41	1,48	1,48
B5	12,8	81581	2357	83,6	3,37	8,57	35,8	1,60	1,13	1,57

Anlage 4.1: Vorversuche im oxischen Milieu (Schwarzenberger, 2011)

Porenvolumen	Säule 9 (Referenzsäule)				Säule 10 (Phosphatbeaufschlagung)			
	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]	PO4 [mg/l]	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]	PO4 [mg/l]
9	70,7				21,8			
	135				46,6			
	213				73,9			
	245				123			
10	295				161			
	329				226			
	364				217			
	387				244			
11	422				286			
	459				315			
	496				318			
	532				316			
12	592				305	175	130	
	602				311	185	126	
	627				285	177	108	
	629				303			
13	615				305			
	592				318			
	533				288			
	594				285			
14	671				265			
	658				244			
	623				238			
	606				199			
15	534				190			
	573				192			
	542	291	251		169			
	629				146			
16	629	336	293		113			
	612				93,5			
	509	400	109		84,2			
	415				66,2			
17	394				55,3			
	401				38,9			
	352				40,0			
					39,1			
18					34,4			
					30,8			
					34,3			
					31,8			
19	319				25,5			
	297				22,2			
	288				19,8			
	266				22,7			
20	289				10,3			
	298				17,4			
	274				11,2			
	259				18,9			
21	233				16,6			
	226				12,6			
	210				14,1			
	191				14,1			
22	188				6,79			
	177				19,9			
	163				12,7			
	150				14,4			
23	139				19,8			
	120				17,0			
	115				12,2			
	63,8				14,3			
	47,8							

Fortsetzung:

Porenvolumen	Säule 9 (Referenzsäule)				Säule 10 (Phosphatbeaufschlagung)			
	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]	PO4 [mg/l]	As gesamt [µg/l]	As(III) [µg/l]	As(V) [µg/l]	PO4 [mg/l]
24	44,0				17,1			
	49,4				15,5			
	28,5			< 0,2	17,3			< 0,2
25					7,53			< 0,2
	24,0			< 0,2	19,3			< 0,2
					10,5			< 0,2
					9,23			< 0,2
26					17,9			< 0,2
					10,6			< 0,2
					11,6			< 0,2
					11,5			< 0,2
27					17,3			< 0,2
					65,8			< 0,2
	25,7			< 0,2	4.280			4,02
					18.000			62,0
28					23.000			113
					23.200			155
					21.500			183
					18.100			199
29					15.500			214
					13.100			222
					11.310			229
		24		< 0,2	9.880			235
30	24,1			< 0,2	5.890			249
					4.060			252
					3.050			267
		14,3		< 0,2	2.350			269
31					1.920			271
	26,1			< 0,2	1.610			275
					1.350			272
		23,7		< 0,2	1.160			274
32					1.050			275
					958			272
		21,9		< 0,2	858			272
					781			275
33					709			275
					654			277
		25,2		< 0,2	609			273
					579			278
34					534			276
		27,0		< 0,2	501			279
					463			274
		32,1		< 0,2	439			274
35					417			273
		17,5		< 0,2	386			275
					373			274
					360			275
36					340			272
		19,5		< 0,2	330			269
					321			300
		26,2		< 0,2	264			299
37					241			296
		15,8		< 0,2	203			290
					146			285
		9,97		< 0,2	124			278
38					115			284
		13,0		< 0,2	121			272
					108			270
		18,6		< 0,2	111			285
39					86,9			280
		22,4		< 0,2	79,5			255
		15,7		< 0,2	82,5			270
		23,3		< 0,2				
40								
		20,1		< 0,2				
41								
		18,7		< 0,2				

Anlage 4.2: Vorversuche im anoxischen Milieu (Maier, 2012)

Säulenversuch 11: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

PV	Cl mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Sr µg/l	Zn µg/l	As µg/l	As III µg/l	As V µg/l
0,0	23,4	1,13	124	87,4	8,39	4,05	4,06	4,75	49	263	39,1	472	23,2	449
1,0	23,1	0,84	125	96,0	9,13	3,48	4,05	<1	38,5	286	13,7	460	4,51	455
2,0	22,9	0,75	124	97,1	9,33	3,37	4,17	<1	51,7	294	26,2	444	8,40	436
3,0	23,1	0,64	125	109	10,3	3,74	5,14	7,85	75,7	336	27,5	424	17,1	407
4,0	23,0	0,53	128	119	11,6	3,53	5,60	5,95	98,7	367	27,3	446	102	344
5,0	22,7	0,44	128	126	10,9	3,78	5,98	4,10	106	263	24,4	499	121	378
6,1	22,6	0,50	128	125	9,89	3,57	5,34	8,67	104	188	24,2	489	378	111
7,1	22,7	0,34	129	107	8,03	3,68	4,98	8,66	85,3	102	18,5	492	338	154
8,1	22,3	0,46	118	109	7,79	4,13	4,80	<1	74,2	70,7	4,87	532	443	89,0
9,1	23,4	0,31	120	111	7,74	4,21	4,80	9,07	79,1	61,1	14,9	500	468	31,9
10,1	23,4	0,31	120	114	8,30	4,25	5,48	9,50	80,9	56,3	14,6	514	497	16,5
11,1	24,4	0,30	134	109	8,52	4,59	5,64	9,97	78,7	50,9	13,4	521	476	45,1
12,1	24,5	0,38	135	102	8,29	6,68	5,63	8,44	74,1	45,0	11,7	546	492	53,9
13,1	24,3	0,36	134	104	7,86	6,72	5,42	8,89	73,5	43,9	10,5	552	477	74,8
14,1	24,5	0,38	134	103	7,60	6,59	5,17	11,5	72,2	42,8	10,1	545	426	119
15,1	26,2	0,39	139	103	8,17	7,08	5,23	13,1	73,8	42,2	9,53	550	408	142
16,1	26,2	0,42	138	80,9	6,51	28,5	5,28	1,94	58,5	33,0	6,89	590	402	188
17,1	26,1	0,47	138	81,4	6,50	28,5	5,38	2,72	57,1	32,7	6,39	578	377	201
18,2	473	0,20	142	81,7	6,66	29,1	5,58	2,59	57,4	32,7	6,27	591	344	247
19,2	26,4	0,53	140	78,4	6,38	28,7	5,77	3,82	53,5	31,8	5,49	577	233	344
19,5												702	269	433
20,0												17.500	225	17.275
20,2												11.600	633	10.967
20,3	26,7	82,4	139	22,0	1,87	65,9	2,48	2,52	14	9,13	<1	7.360	624	6.736
20,5												6.480	1381	5.099
20,6												5.690	1228	4.462
20,8												5.040	1007	4.033
20,9												4.360	1052	3.308
21,0	26,1	158	132	48,1	5,88	99,9	6,91	2,28	47,4	18,4	2,22	3.410	948	2.462
21,5												3.670	934	2.736
22,0	26,3	161	136	47,9	6,39	101	7,02	3,08	55,1	18,5	3,55	2.980	925	2.055
23,0	21,9	161	118	47,5	7,02	99,9	6,13	2,68	69,8	18,9	6,93	2.180	647	1.533
24,0	0,35	681	1,42	55,6	10,2	172	7,05	5,42	159	19,4	35,4	4.030	< 1	4.089
26,1	0,28	624	1,62	48,1	8,61	171	6,56	15,3	154	17,4	42,9	2.870	< 1	2.912
27,1	0,44	594		45,2	8,11	173	5,74	9,65	151	17,1	48,4	2.340	< 1	2.365
28,1		488		45,8	8,18	176	4,78	7,34	155	18,8	175	2.130	< 1	2.148
29,1		327		22,3	3,92	104	2,38	4,67	70,9	9,19	96,7	1.050	7,14	1.043
30,1		40,5		17,1	2,59	12,8	1,21	9,34	33,7	7,40	119	476	31,2	445
32,3		20,9		20,0	2,69	1,76	0,93	8,10	33,2	9,53	150	537	77,7	459
34,3		21,0		13,5	1,67	0,899	0,82	5,95	19,1	6,66	423	416	63,5	353
35,3		14,5		13,0	1,51	0,568	0,60	11,2	16,6	7,31	265	341	36,4	305
37,3		11,8		11,7	1,19	0,477	0,52	5,96	12,5	6,18	94,3	340	11,1	329
38		9,94		12,3	1,13	0,747	0,72	20,2	11,7	6,79	219	325	2,80	322

Säulenversuch 12: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

PV	Cl mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Sr µg/l	Zn µg/l	As µg/l	As III µg/l	As V µg/l
0,0	22,9	1,39	124	109	8,49	4,58	4,10	122	105	360	292	595	< 1	589
1,0	22,9	1,53	125	90,1	8,57	4,29	3,95	<1	66,4	275	130	587	< 1	580
2,0	23,2	1,14	126	92,8	8,86	3,77	4,03	42,8	70,6	278	80,6	464	< 1	463
3,1	23,7	1,16	126	96,2	9,19	3,91	4,90	28,6	76,3	297	238	399	6,03	393
4,1	23,5	2,58	127	105	10,50	4,29	5,53	36,5	94,7	330	280	381	26,2	355
5,1	22,8	1,13	127	110	10,90	4,41	5,58	60,3	107	276	296	351	60,0	291
6,1	23,1	1,27	127	114	10,60	4,33	5,52	39	110	175	246	346	94,3	252
7,2	23,3	1,33	130	124	9,90	4,33	5,64	45,8	109	117	95,4	362	149	213
8,2	23,1	1,22	121	111	8,37	4,48	5,07	40,3	93,2	75,7	137	360	216	144
9,2	23,6	0,49	119	105	7,73	4,70	4,78	7,94	81,6	59,7	47,0	361	282	79,1
10,2	23,3	0,10	119	110	7,66	4,79	4,89	9,27	80,9	54,8	27,2	367	358	8,81
11,3	23,6	0,36	120	113	8,49	4,84	5,46	11,9	85,6	52,6	37,6	391	379	12,1
12,3	24,3	0,37	133	104	8,38	6,22	5,72	19,6	79,6	44,7	105	386	374	12,1
13,3	24,5	0,35	133	103	8,23	6,9	5,76	17,9	76,7	42,7	52,2	397	401	< 2
14,3	24,7	0,66	132	103	7,91	7,02	5,73	45,2	76,0	43,0	395	401	383	17,6
15,4	26,4	0,02	133	96,1	7,25	6,64	5,15	113	69,5	40,6	406	367	407	< 2
16,4	25,1	0,47	135	96,9	7,65	10,7	5,20	30,8	68,0	40,1	164	425	462	< 2
17,4	26,5	0,42	137	79,1	6,35	27,5	5,29	20,5	54,4	31,5	99,9	470	415	55,0
18,4	26,5	0,32	137	79,4	6,38	27,6	5,32	7,18	51,9	31,1	26,9	478	463	15,4
19,5	26,9	0,69	139	79,1	6,44	28,4	5,52	6,96	49,0	31,3	45,6	469	415	53,9
20,5	26,3	48,4	127	19,8	1,61	96,3	3,75	160	12,8	10,3	377	14.500	236	14.264
21,5	25,8	121	129	34,2	3,42	104	5,18	78,8	23,5	14,8	522	6.140	1.777	4.363
22,5	25,6	159	133	47,7	5,88	98,6	6,69	50,0	41,6	18,4	260	3.560	1.450	2.110
23,6	26,2	188	134	47,3	6,36	97,8	6,66	55,9	50,8	18,3	140	2.680	1.229	1.451
24,6	1,98	410	9,44	46,1	6,58	98,2	6,05	45	60,7	18,4	133	2.200	1.068	1.132
25,6	0,26	694		57,3	9,40	156	7,29	102	133	23,5	385	3.920	755	3.165
26,6	0,38	688	1,47	52,0	9,22	170	6,70	1,95	140	18,1	158	3.400	78,0	3.322
27,6	0,11	706		48,1	8,41	166	6,46	58,1	143	18,9	233	2.670	341	2.329
28,7	0,34	697		45,1	8,19	169	5,76	37,5	144	18,0	468	2.220	321	1.899
29,7				42,1	7,75	169	4,45	48,5	143	17,1	794	1.840	266	1.574
30,7		173		16,3	2,75	75,4	1,92	51,5	48,1	7,35	353	709	256	452,8
31,7		17,4		17,9	2,71	8,01	1,13	29,2	33,1	7,70	111	392	304	87,9
32,8		18,6		18,4	2,64	1,73	0,84	38,7	29,1	7,94	220	375	317	58,3
33,8		14,7		15,5	2,00	0,95	0,73	131	23,9	7,50	217	333	275	58,3
35,8		11,7		14,1	1,67	0,80	0,73	39,4	18,2	7,08	201	301	271	29,7
36,9		10,3		13,0	1,39	0,67	0,63	51,7	14,8	6,77	167	287	258	28,6
38,9		9,10		12,5	1,19	0,64	0,61	49,3	12,9	6,84	407	306	246	60,5
39,9				12,0	1,02	0,73	0,63	34,7	11,1	6,88	633	321	212	109
40,9				10,9	0,80	0,61	0,60	9,99	7,71	6,29	129	315	190	125

Prozesswasser Säulenversuche 11 + 12

PV	Cl mg/l	PO4 mg/l	SO4 mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Sr µg/l	Zn µg/l	As µg/l	As III µg/l	As V µg/l
V 1 (Beginn)	23,3	0,90	123	92,8	9,17	5,20	3,94	121	7,77	43,5		<50		
V 2 (Beginn)	23,1	1,00	128	130	8,97	5,51	4,46	44,5	4,19	43,1	284	<50		
V 3 (Beginn)	23,6	1,30	119	132	9,27	5,76	4,68	2,45	3,51	43,1	190	<50		
V 3 (Ende)	23,3	10,3	119	183 x	9,99	6,16	4,96	116	8,82	53,9	< 1	<50		
V 4 (Beginn)	294	24,9	135	125	8,98	5,71	14,6	61,3	6,65	42,5	417	<50		
V 4 (Ende)	24,4	4,00	135	130	8,96	6,61	5,44	31,4	2,23	40,5	86,1	<50		
V 5 (Beginn)	26,1	19,2	137	80,5	8,60	28,7	5,98	6,28	0,41	28,3	51,9	<50		
V 5 (Ende)	26,0	6,3	133	271 x										

Anlage 4.3: Versuche im oxischen Milieu (Wolter, 2013)

Säulenversuch 13: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

Prozesswasser	Porenvolumen	AsIII µg/l	AsV µg/l	Asges µg/l	Fe238,204 µg/l	Mn257,610 µg/l	Zn202,548 µg/l	Zn206,200 µg/l	Ca317.933 mg/l	K766,491 mg/l	Mg279.800 mg/l	Na588,995 mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> - mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	IC mg/l
Y1 0,00mg/IPO4	1,36	< 1	508	508	52,4	21,8	111	111					0,45	21,3	< 0,01	112	90,6
	2,72																
	4,08	33,0	278	311	20,9	112	143	143	189	7,84	9,70	16,7					
Y2 0,00mg/IPO4	5,44	5,55	262	268	<5	109	75,9	<100					0,37	21,0	< 0,01	114	79,0
	6,80	4,00	228	232	<5	118	61,2	<100									
	8,16	0,97	214	215	5,27	133	57,7	<100	171	5,50	8,78	11,2					
Y3 3,91mg/IPO4	9,52	22,3	168	191	5,11	140	47,1	<100	171	4,96	8,27	10,2					
	10,9	43,0	199	176	<5	140	42,1	<100	202	5,91	9,94	12,5					
	12,2	58,9	180	160	5,14	133	42,3	<100	161	4,94	8,14	10,6	0,04				
Y4 3,91mg/IPO4	13,6	100	54,0	154	5,18	135	36,6	<100	153	4,85	7,97	10,4	0,09	21,4	0,14	111	71,1
	15,0	94,7	72,3	167	17,2	168	44,6	<100	157	5,80	8,90	11,6	0,09				
	16,3	88,3	77,7	166	18,7	313	40,5	<100					0,09				
Y5 3,70mg/IPO4	17,7	121	97,4	218	9,39	547	42,8	<100					0,14				
	19,0	200	139	339	9,22	878	48,1	<100					0,88				
	20,4	187	218	405	11,5	950	44,5	<100					0,27	21,2	< 0,01	112	60,9
Y6 3,70mg/IPO4	21,8	156	223	379	41,0	733	31,1	<100					1,00				
	23,1	213	249	462	12,6	599	30,2	<100	115	4,60	7,35	10,3	0,49				
	24,5	260	180	440	12,0	590	20,9	<100					0,75				
Y7 4,26mg/IPO4	25,8	384	210	594	9,83	663	24,7	<100	121	4,71	8,15	9,96	0,92				
	27,2	379	228	607	8,18	675	25,5	<100					0,09	19,2	< 0,01	106	22,4
	28,6	362	329	691	8,28	668	32,8	<100	127	3,82	8,64	11,4	1,42				
Y8 8,29mg/IPO4	29,9	254	326	580	15,6	508	22,1	<100					2,74				
	31,3	278	300	578	26,9	583	39,3	<100	150	4,00	10,1	11,1	2,36				
	32,6	265	291	556	21,9	550	52,0	<100					2,23	10,6	< 0,01	92,2	34,6
Y9 8,29mg/IPO4	34,0	211	249	460	15,8	480	71,0	<100	148	3,47	8,54	10,9	2,09				
	35,4	152	187	339	19,8	382	92,0	<100					2,60				
	36,7	175	165	340	20,9	345	164	172	136	3,24	8,17	10,5	2,46				
Y10 9,94mg/IPO4	38,1	152	179	331	11,8	309	276	286	127	3,57	7,97	10,5	2,69	21,9	< 0,01	117	36,6
	39,4	114	156	270	24,1	219	331	343					2,82				
	40,8	130	169	299	53,8	186	424	429					4,37				
Y11 9,94mg/IPO4	42,2	197	179	376	27,1	206	903	924	144	4,07	8,94	12,0	6,62				
	43,5	198	291	489	51,5	180	>500	1047					7,52	21,9	0,09	114	56,7
	44,9	117	375	491	24,4	171	>500	1252	130	3,40	8,15	11,9	7,97				
Y12 33,0mg/IPO4	46,2	96,0	338	434	15,3	140	>500	1258					8,10				
	47,6	107	276	382	20,5	106	>500	1040	117	3,26	7,84	12,0	8,85				
	49,0	127	249	376	14,1	86,3	>500	838					7,27	22,1	< 0,01	115	47,4
Y13 33,0mg/IPO4	50,3	172	188	360	25,4	72,1	>500	635	122	4,96	7,88	11,6	8,48				
	51,7	194	236	430	24,7	75,0	>500	580					8,78				
	53,0	204	269	474	37,7	88,6	443	457	120	4,95	7,82	11,4	8,22				
Y14 57,8mg/IPO4	54,4	287	266	553	17,6	59,4	92,9	401					8,09	20,7	< 0,01	107	n.a
	55,8	273	344	617	16,7	109	108	352	127	4,81	8,36	12,0	8,41	21,6	0,02	112	46,7
	57,1	186	267	453	18,6	164	119	324					12,1				
Y15 57,8mg/IPO4	58,5	66,0	318	384	13,5	212	212	491	136	4,8	8,96	12,3	9,05	21,6	< 0,01	112	46,1
	59,8	32,8	226	259	5,17	194	251	501	114	4,29	7,53	11,1	9,01				
	61,2	42,3	167	209	18,4	240	443	457	118	4,96	7,81	11,5	9,34				
Y16 176mg/IPO4	62,6	36,7	206	242	9,60	173	337	351					25,9				
	63,9	48,5	435	484	10,3	166	409	424	128	5,54	8,42	17,9	28,2	21,7	0,12	112	42,9
	65,3	31,7	400	432	6,25	138	320	332	111	4,54	7,56	17,1	27,6				
Y17 176mg/IPO4	66,6	26,6	343	369	24,5	119	315	329	121	5,37	8,07	18,6	35,6				
	68,0	6,29	340	347	17,1	97,0	271	282					38,8				
	69,4	1,32	327	328	<5	89,8	303	314	120	4,76	8,09	17,5	37,5	21,7	0,72	112	43,1
Y18 368mg/IPO4	70,7	< 1	304	304	5,42	88,5	>500	514	116	4,6	7,79	17,8	35,6				
	72,1	< 1	260	260	12,6	71,7	417	423	119	4,93	7,90	18,1	51,2				
	73,4	0,11	258	258	<5	61,6	423	428					52,1				
Y19 368mg/IPO4	74,8	< 1	309	309	<5	55,1	417	422	123	5,35	8,41	23,9	49,0				
	76,2	< 1	272	272	<5	48,3	349	351					51,2	21,2	< 0,01	112	43,4
	77,5	< 1	253	253	5,24	35,3	199	197	119	5,36	7,86	23,9	59,3				
Y20 610mg/IPO4	78,9	2,72	255	258	7,03	29,2	174	411					63,6				
	80,2	< 1	255	255	14,7	31,0	264	267	117	5,29	7,80	23,2	62,3				
	81,6	< 1	242	242	<5	37,3	345	344					61,0	21,3	< 0,01	112	45,2
Y21 610mg/IPO4	83,0	< 1	209	209	<5	40,8	334	338	123	4,95	8,29	24,7	125				
	84,3	1,28	257	259	<5	41,6	232	233					175				
	85,7	<1	426	426	33,2	50,9	259	258	111	5,65	7,85	54,4	177	21,7	< 0,01	113	28,7
Y22 0mg/IPO4	87,0	3,23	443	447	<5	62,0	154	153					177				
	88,4	< 1	387	387	16,4	62,1	130	105	112	5,23	8,11	55,0	183				
	89,8	< 1	428	428	<1	87,2	162	166					186				
Y23 368mg/IPO4	91,1	< 1	394	394	5,49	100	143	146	131	5,59	9,35	61,0	181				
	92,5	< 1	332	332	<1	102	177	181					183	21,6	< 0,01	112	31,5
	93,8	< 1	282	282	50,9	98,3	168	173	123	5,14	8,72	58,2	184				
Y24 368mg/IPO4	95,2	2,96	245	248	3,99	101	292	298					311				
	96,6	2,18	280	282	<1	102	212	217	128	5,52	9,02	87,9	321				
	97,9	< 1	269	269	40,8	94,8	267	271					329	21,4	< 0,01	111	26,9
Y25 368mg/IPO4	99,3	< 1	236	236	2,96	87,4	256	259	120	5,69	8,61	98,6	401				
	101	< 1	240	240	<5	76,3	204	206					393				
	102	< 1	243	243	14,8	110	>500	633	133	4,78	8,71	90,8	393				
Y26 610mg/IPO4	103	< 1	216	216	37,7	105	>500	493					352	20,8	< 0,01	111	30,4
	105	< 1	189	189	5,33	109	>500	514	114	4,56	7,78	87,9					
	106	< 1	239	239	<5</												



Anlage 4.3: Versuche im oxischen Milieu (Wolter, 2013)

Säulenversuch 14: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

Prozesswasser	Porenvolumen	AsIII µg/l	AsV µg/l	Asges µg/l	Fe238,204 µg/l	Mn257,610 µg/l	Zn202,548 µg/l	Zn206,200 µg/l	Ca317.933 mg/l	K766,491 mg/l	Mg279.800 mg/l	Na588,995 mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	IC mg/l
Y1 0,00mg/IPO4	1,48	< 1	374	374	98,6	13,4	64,4	<100									
	2,96				<5	63,1	48,5	<100									
	4,44	184	62,0	246	<5	73,0	57,0	<100	185	7,24	9,30	17,2	0,09	21,1	0,37	111	89,6
	5,92	174	53,8	228	<5	75,4	48,7	<100									
Y2 0,00mg/IPO4	7,40	167	34,8	202	<5	78,7	48,8	<100									
	8,88	38,2	201	195	<5	98,8	43,9	<100	176	5,82	9,00	11,9	0,82	20,9	n.a.	113	76,6
	10,4	0,82	179	180	<5	112	35,5	<100									
	11,8	1,58	153	155	<5	132	36,4	<100	169	4,89	8,44	10,6					
Y3 3,84mg/IPO4	13,3	< 1	228	228	<5	139	34,9	<100									
	13,5				<5	139	35,4	<100	163	5,14	8,31	11,1	< 0,01				
	14,8	50,6	105	156	5,58	139	29,2	<100					0,13				
	16,3	97,4	78,6	176	73,1	216	36,6	<100	150	5,32	8,38	11,0	0,04	22,4		114	45,1
	17,8	156	139	295	7,38	341	32,9	<100					0,13				
	19,2												0,51	22,2		113	45,0
	22,2	255	224	479	101	811	36,6	<100	141	4,84	8,38	11,3	0,15				
Y4 3,84mg/IPO4	23,7	355	185	540	9,53	1060	36,2	<100					1,52				
	25,2												1,20				
	26,6												1,84				
	28,1	401	144	545	<5	837	23,7	<100	121	4,30	6,85	10,3	0,35				
	29,6	474	153	627	<5	886	20,4	<100					1,32	21,5	0,16	112	34,1
Y5 3,90mg/IPO4	31,1	609	185	794	<5	765	20,0	<100	116	4,55	7,74	11,0	0,75				
	32,6	745	15,0	760	<5	803	14,6	<100					0,05				
	34,0	820	0,00	820	5,17	986	20,3	<100	126	4,85	8,41	10,2	0,09				
	35,5	578	114	692	6,80	933	20,6	<100	128	3,74	8,74	11,3	1,06	22,7	< 0,01	116	17,4
Y6 3,90mg/IPO4	37,0	499	81,0	580	<5	788	17,0	<100					0,35				
	38,5	385	89,5	474	7,98	642	16,6	<100					0,65				
	40,0	432	180	612	16,7	989	35,5	<100	155	3,92	9,62	11,1	1,59				
	41,4	238	264	502	13,9	864	44,6	<100					2,32				
Y7 4,18mg/IPO4	42,9	165	256	420	<5	696	83,5	<100	143	3,24	8,62	11,0	2,23	21,9	< 0,01	120	49,1
	44,4	148	286	434	<5	568	148	152					2,27				
	45,9	106	307	414	<5	512	300	305	143	3,47	8,90	11,2	2,27				
	47,4	91,2	270	361	<5	438	399	409					2,74	22,2	< 0,01	116	53,3
Y8 8,93mg/IPO4	48,8	87,7	176	263	<5	368	453	458	131	3,35	8,23	10,6	2,41	22,2	< 0,01	118	46,5
	50,3	111	292	403	8,76	394	666	675					2,61				
	51,8	184	249	433	17,9	397	897	921	144	4,23	8,33	13,1	3,17				
	53,3	178	315	493	18,5	382	>500	999					5,37				
Y9 8,93mg/IPO4	54,8	120	179	299	14,7	313	>500	1015	135	3,30	8,42	12,1	6,14	22,2	< 0,01	116	60,6
	56,2	105	142	247	5,32	211	>500	806					6,78				
	57,7	117	115	232	13,1	157	>500	737	125	3,27	8,21	12,0	6,92				
	59,2	163	89,0	252	7,49	116	>500	764					7,84				
Y10 10,0mg/IPO4	60,7	220	106	326	14,5	98,6	>500	512	129	5,10	8,57	12,3	7,27	22,4	< 0,01	116	47,1
	62,2	369	164	532	11,9	109	>500	487					7,05				
	63,6	421	104	525	21,2	131	414	415	128	5,04	8,45	12,0	7,31				
	65,1	414	132	546	18,2	161	327	337					6,62				
Y11 10,0mg/IPO4	66,1												4,12	22,2	< 0,01	115	45,5
	66,6	322	144	466	14,2	186	292	295	132	5,01	8,86	12,4	6,88	20,9	< 0,01	109	
	68,1	222	144	366	19,1	215	300	311					7,03				
	69,6	163	156	319	18,0	255	451	471	133	4,95	8,90	12,0	8,15				
Y12 29,5mg/IPO4	71,0	83,4	71,3	155	13,1	231	430	448					7,50				
	72,3				18,1	175	350	360	121	4,95	7,97	11,5	5,39	22,3	0,04	115	45,3
	72,5	115	104	219	17,0	169	367	381	131	5,61	8,7	12,6	7,46				
	74,0	223	134	357	21,5	149	291	304					7,59				
	75,5	345	142	487	26,4	155	387	401	124	5,27	8,21	17,1	22,9				
Y13 29,5mg/IPO4	77,0	218	136	354	16,1	139	348	362					24,4				
	78,4				14,3	119	305	312	122	4,83	8,16	17,1	18,6	22,4	< 0,01	114	43,6
	79,9	217	132	349	15,0	122	306	317	129	5,33	8,79	18,2	25,0				
	81,4	148	135	282	12,7	104	281	294					27,7				
	82,9	116	97,5	214	8,87	107	420	435	131	5,20	8,83	17,5	30,2				
Y14 46,5mg/IPO4	84,4	102	109	211	9,32	99,7	446	459					29,2				
	85,8	101	99,0	200	10,0	78,7	409	411	129	5,36	8,70	18,0	19,0	22,3	0,56	114	42,4
	87,3												28,1				
	88,8	68,8	155	224	6,65	65,6	402	403					30,0				
Y15 46,5mg/IPO4	90,3	49,9	159	209	71,8	66,5	>500	611	135	5,32	9,15	22,6	39,8				
	91,8	69,3	110	180	75,7	51,1	398	399					47,7				
	93,2	84,8	112	197	8,30	38,9	322	322	131	5,46	8,76	22,8	50,8	21,9	< 0,01	114	45,8
	94,7	111	106	217	21,9	35,1	258	261					47,9				
Y16 140mg/IPO4	96,2	127	127	254	18,4	43,2	336	340	128	5,34	8,74	22,3	51,7				
	97,7	90,0	128	218	14,0	46,7	330	331					40,6				
	99,2	102	99,1	201	19,3	49,0	316	317	129	5,05	8,78	22,0	45,7	22,2	< 0,01	114	46,2
	101	188	91,6	280	18,4	53,5	279	280					107				
Y17 140mg/IPO4	102	188	144	332	20,3	64,4	264	266	125	5,84	8,74	46,9	126				
	104	188	135	322	21,5	67,2	231	234					123				
	105	195	99,8	295	21,5	64,0	195	155	127	5,2	8,91	47,8	131	22,3	< 0,01	113	31,1
	107	72,8	190	263	9,91	64,6	194	192					130				
Y18 270mg/IPO4	108	64,8	180	245	12,8	66,4	222	222	131	5,29	9,08	47,2	140				
	110	46,2	166	212	11,0	64,8	223	222					140				
	111	25,2	153	178	4,28	57,3	211	210	133	5,2	9,13	49,6	139	22,2	< 0,01	114	30,3
	112	15,8	139	155	5,79	55,2	209	210					145				
Y19 270mg/IPO4	114	9,78	186	195	3,83	61,9	314	317					239				
	115	3,28	185	188	3,07	57,6	306	310	132	5,56	9,13	77,0	184				
	117	8,72	154	163													

Anlage 4.3: Versuche im oxischen Milieu (Wolter, 2013)

Prozesswässer Säulenversuche 13 und 14

Probe	AsIII µg/l	AsV µg/l	Asges µg/l	Fe238,204 µg/l	Mn257,610 µg/l	Zn202,548 µg/l	Zn206,200 µg/l	Ca317.933 mg/l	K766,491 mg/l	Mg279.800 mg/l	Na588,995 mg/l	HCO3 mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO3- mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	IC mg/l
				-	-	-	-	128	5	8	10		23	5	120	-
Y1				9,38	2,23	-	3180	118	5,48	8,52	17,5	345	23,0	18,8	121	69,0
Y2				20,4	2,17	-	539	122	4,88	8,48	10,5	323	23,3	6,49	122	64,6
Y3				25,9	2,17	1,63	<100	122	5,16	8,94	10,4	364	22,4	5,11	122	72,8
Y3				24,4	2,66	4810	5090	121	5,04	8,68	10,4	282	22,8	5,13	120	56,5
Y4				26,1	2,69	<5	<100	123	5,20	8,88	10,9	233	22,7	5,01	118	46,6
Y4				8,81	1,45	377	381	69,7	1,79	5,27	6,65	57,2	4,79	0,89	106	11,4
Y5				27,4	3,01	<5	<100	130	3,75	9,39	10,7	44,3	7,51	1,70	85,9	8,87
Y5				8,51	1,52	1306	1300	99,6	2,57	7,08	8,63	136	25,5	5,74	140	27,1
Y6				11,2	0,79	1135	1105	40,0	0,35	2,86	4,21	127	13,4	2,82	112	25,4
Y7				31,1	2,20	5,28	<100	125	4,07	8,93	11,0	74,7	12,2	2,79	117	14,9
Y7				13,8	1,74	2140	2101	128	3,87	9,05	10,9	232	24,6	4,97	131	46,5
Y8				17,2	1,90	6,81	<100	128	3,72	9,12	10,8	133	24,4	5,50	128	26,6
Y8				26,4	2,21	>500	3149	128	3,63	9,12	10,8	242	24,6	4,83	127	48,4
Y9				23,4	2,15	<5	<100	129	3,53	9,19	11,1	65,8	7,19	1,67	87,9	13,2
Y9				18,0	2,38	>500	2643	127	3,31	9,05	10,7	246				49,2
Y10				17,7	1,58	320	547	127	3,47	9,03	10,5	243	23,3	4,75	116	48,6
Y10				15,0	1,69	2223	3316	125	3,36	8,93	10,4	261	22,3	3,66	116	52,3
Y11				34,6	1,95	<5	<100	122	3,34	8,70	10,2	272	22,1	4,79	115	54,3
Y11				23,0	2,30	>500	2427	141	5,83	9,64	11,1	279	23,6	4,39	123	55,8
Y12				23,8	2,33	3,57	<100	144	5,95	9,93	11,4	284	23,8	5,12	123	56,8
Y12				21,8	2,35	>500	3338	146	6,10	9,88	11,7	282	23,7	4,44	123	56,3
Y13				31,4	2,39	2,43	<100	145	6,03	9,84	11,6	295	23,6	5,22	123	59,0
Y13				22,0	2,21	>500	2177	145	5,85	9,82	11,5	280	23,8	4,81	123	56,0
Y14				38,1	2,37	3,58	<100	140	5,71	9,45	11,0	289	23,6	5,19	123	57,8
Y14				24,6	2,27	>500	1975	138	5,70	9,45	10,9	285	23,5	4,62	122	56,9
Y15				25,8	2,44	<5	<100	144	6,00	9,9	11,1	284	23,4	5,26	122	56,8
Y15				29,6	2,39	<5	1853	141	5,73	9,58	11,0	278	23,3	4,53	122	55,7
Y16				23,7	2,33	<5	<100	142	5,74	9,53	11,2	301	23,3	5,31	122	60,2
Y16				16,8	2,10	>500	1899	149	6,06	10,1	11,6	260	23,4	4,22	123	52,0
Y17				24,2	2,42	<5	<100	144	5,90	9,78	11,3	294	23,2	5,32	122	58,7
Y17				11,6	1,97	>500	1907	147	5,92	9,84	11,6	258	23,2	4,33	123	51,6
Y18				23,7	1,74	<5	<100	145	5,87	10,0	11,3	262	23,6	4,95	122	52,4
Y18				39,1	2,38	>500	1664	146	5,84	10,0	11,4	251	23,2	4,45	121	50,2
Y19				23,3	1,79	<5	<100	145	5,87	9,86	11,3	335	23,4	4,88	123	66,9
Y19				20,2	2,25	>500	1884	148	6,04	10,0	11,6	261	23,0	4,67	122	52,2
Y20				30,0	2,42	79,6	<100	146	5,92	10,0	11,5	264	23,1	4,90	121	52,8
Y20				10,3	2,04	1330	1350	128	5,09	8,52	10,1	266				53,1
Y21				27,0	2,29	9,41	<100	144	5,78	9,79	11,2	268	22,6	5,17	120	53,7
Y21				17,1	2,34	1800	1830	129	5,38	8,65	10,1	247	23,1	4,77	120	49,4
Y22				26,5	2,31	21,4	<100	129	5,08	8,61	10,0	261	22,7	5,65	120	52,2
Y23				30,6	2,61	9,66	<100	126	5,04	8,57	9,95	261	22,7	5,31	120	52,3

Anlage 4.4: Versuche im anoxischen Milieu (Zentler, 2013)

Säulenversuch 15: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

Prozesswasser	Porenvolumen	As III µg/l	As V µg/l	As ges µg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Zn µg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l
D1	0,9	19,0	641	661	67,2	57,4	738									
	1,7	0,00	633	633	<5	50,7	298					0,59	20,2	< 0,01	122	187
	2,6											0,95	19,8	0,36	120	182
	3,4	2,53	459	462	81,2	40,0	142	120	5,34	10,2	11,3					
D2	4,3	16,2	423	439	11,5	38,4	55,3									
	5,1	40,6	341	382	5,34	27,7	36,8	86,3	4,55	5,59	9,64					
	6,0	19,9	414	434	<5	33,7	30,7					0,24				
	6,8	83,1	374	457	<5	24,0	13,7	81,4	4,52	4,22	12,4	0,47	24,5	< 0,01	124	44,7
D3	7,7	143	309	453	<5	25,5	18,4									
	8,5	176	355	531	<5	33,7	33,2	81,4	6,02	5,10	12,3	0,64	23,4	< 0,01	121	110
D4	9,4	131	330	461	5,02	44,1	23,1									
	10,2	179	245	424	13,7	58,3	15,3					0,36				
	Phosphat	112	312	424	22,3	79,7	25,3	109	7,68	16,1	12,2	0,71	22,8	< 0,01	121	198
	4,13 mg/l	11,9	75,3	341	<5	91,3	10,4					0,47				
D5	12,8	32,7	332	365	8,32	101	6,63	108	5,37	10,7	10,3					
	13,6	43,4	275	318	14,7	83,6	6,31					0,18				
	Phosphat	145	173	315	31,9	63,5	6,35	71,5	3,94	5,02	10,8	0,26	23,1	< 0,01	120	69,7
	4,02 mg/l	15,3	66,1	288	8,77	54,8	3,89					0,45				
D6	16,2	128	158	286	6,82	59,0	5,04	69,1	4,24	4,60	10,8	< 0,01				
	17,0	230	35,4	265	7,16	50,3	8,60					< 0,01				
	Phosphat	17,9	321	60,4	381	<5	59,4	<5	66,2	4,92	5,46	0,63				
	10,2 mg/l	18,7	529	0,00	529	<5	66,8	14,0	69,1	4,44	7,39	< 0,01	12,2	< 0,01	112	32,6
D7	19,6	849	0,00	849	18,2	64,4	<5					0,17				
	20,4	1660	52,9	1713	17,2	77,7	<5	79,6	4,35	10,3	13,6	0,45				
	Phosphat	21,3	2251	0,00	2251	20,7	100	<5				0,82				
	10,3 mg/l	22,1	2126	0,00	2126	12,0	104	2,20	96,9	4,63	13,6	2,01	12,8	< 0,01	95,3	84,4
D8	23,0	1804	0,00	1804	6,56	109	2,15					3,32				
	23,8	1443	128	1571	15,4	87,9	3,34					4,33				
	Phosphat	24,7	1428	77,2	1505	<5	72,1	3,72	72,7	3,06	6,45	6,10				
	11,5 mg/l	25,5	1115	142	1257	15,4	64,6	8,90	68,2	2,88	5,78	6,63	23,9	< 0,01	121	59,4
D9	26,4	945	158	1103	92,0	63,7	6,16					6,23				
	27,2	972	132	1104	33,1	75,9	2,84	86,4	3,98	7,31	13,7	6,85				
	Phosphat	28,1	773	229	1002	46,4	85,6	<5				7,35				
	10,4 mg/l	28,9	627	217	844	43,0	87,5	<5	86,0	4,22	10,6	7,26	23,4	< 0,01	119	123
D10	29,8	635	164	799	82,4	96,8	<5					7,40				
	30,6	562	208	769	62,6	88,4	<5	78,2	3,49	8,96	13,6	7,65				
	Phosphat	31,5	655	255	910	44,6	75,3	<5				11,1				
	21,0 mg/l	32,3	767	198	965	64,3	76,5	5,34	73,9	5,11	6,83	13,8	23,5	< 0,01	116	88,1
D11	33,2	786	358	1145	84,5	83,3	<5					14,5				
	34,0	681	256	937	106	83,2	5,74	75,3	5,40	7,18	13,6	14,5				
	Phosphat	34,9	559	352	911	98,4	95,8	<5				14,5				
	21,1 mg/l	35,7	484	432	916	111	112	<5	80,1	5,42	8,64	15,2	22,5	< 0,01	107	121
D12	36,6	325	419	744	122	106	15,5					15,8				
	37,4	331	347	678	117	98,1	6,26	72,8	4,63	7,89	13,5	17,1				
	Phosphat	38,3	283	369	652	103	86,4	<5				17,5				
	20,7 mg/l	39,1	227	510	736	126	86,1	<5	67,0	4,58	6,88	17,2	23,5	< 0,01	111	94,2
D13	40,0	238	423	661	118	86,3	<5					17,7				
	40,8	244	443	687	134	101	4,36	80,6	5,64	8,46	15,0	17,5				
	Phosphat	41,7	272	361	633	144	113	2,02				17,3				
	21,1 mg/l	42,5	315	291	605	171	112	4,85	83,1	5,48	9,92	17,5	23,5	0,10	111	143
D14	43,4	294	284	578	156	116	2,56					16,6				
	44,2	313	212	525	131	89,5	11,2	72,9	4,56	8,18	14,8	21,5				
	Phosphat	45,1	352	297	649	124	81,9	2,95				33,4				
	42,0 mg/l	45,9	361	242	603	126	73,6	<5	69,2	4,70	6,89	34,4	22,8	< 0,01	110	75,4
D15	46,8	398	182	580	121	69,6	<5	68,7	4,43	6,59	18,4	41,3				
	47,6	399	215	614	134	84,7	<5					41,3				
	Phosphat	48,5	337	264	601	176	99,4	12,5				40,9				
	40,6 mg/l	49,3	280	212	492	186	95,5	8,70	73,7	5,27	8,86	34,2	22,4	0,08	106	125
D16	50,2	177	323	501	222	101	4,98					34,3				
	51,0	150	389	539	195	87,1	5,81	66,8	5,30	8,09	22,6	61,5				
	Phosphat	51,9	220	259	479	195	83,2	<5				77,3				
	92,3 mg/l	52,7	189	299	488	179	81,6	<5	67,0	5,23	7,55	81,0	23,3	< 0,01	106	66,4
D17	53,6	174	326	500	194	82,9	12,5					78,6				
	54,4	164	352	516	200	80,4	<5	69,7	5,71	7,43	33,3	78,2				
	Phosphat	55,3	188	388	576	206	83,7	<5				80,7				
	94,7 mg/l	56,1	136	468	605	198	77,5	<5	69,5	6,05	8,65	85,1	26,9	< 0,01	119	51,8
D18	57,0	145	331	476	253	82,2	<5					97,0				
	57,8	222	323	545	249	97,8	<5	76,2	5,84	10,5	50,8	194				
	Phosphat	58,7	286	284	570	367	102	<5				191				
	200 mg/l	59,5	392	203	595	386	110	<5	72,4	5,62	11,1	190	24,6	< 0,01	112	43,4
D19	60,4	472	198	671	396	119	76,5					177				
	61,2	336	233	569	317	114	7,03	76,1	5,70	11,8	66,7	169				
	Phosphat	62,1	334	197	531	359	106	29,2				161				
	206 mg/l	62,9	258	208	465	373	103	24,6	76,9	6,91	9,79	155	23,9	< 0,01	109	74,2
D20	63,8	304	210	514	359	104	<5					444				
	64,6	419	287	706	502	126	78,0	71,2	5,11	9,25	89,9	476				
	Phosphat	65,5	383	292	675	562	121	14,0				478				
	494 mg/l	66,3	319	315	633	455	125	14,6	67,5	5,36	8,81	474	23,6	< 0,01	114	37,9
D21	67,2	371	273	644	412	118	8,59					456				
	68,0	316	318	634	481	115	10,0	65,3	5,17	8,70	118	435				
	Phosphat	68,9	419	321	740	447	119	4,95				418				
	521 mg/l	69,7	262	491	753	512	121	11,0	65,6	5,14	8,17	418				
D22	70,6	311	422	733	446	117	16,4					365	21,9	< 0,01	106	44,4
	71,4	373	445	818	588	137	74,7	76,3	5,53	10,2	163	678				
	Phosphat	72,3	458	470	928	521	123	97,2								

Anlage 4.4: Versuche im anoxischen Milieu (Zentler, 2013)

Säulenversuch 16: belastetes Sediment aus Schadenszentrum

Prozesswasser	Porenvolumen	As III µg/l	As V µg/l	As ges µg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Zn µg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l
D1	0,9	< 1	624	624	11,9	65,3	138									
	1,7	4,60	639	644	<5	60,9	92,0									
	2,6											0,71	20,3	< 0,01	123	191
	3,4	95,4	395	491	<5	72,1	80,4	113	5,42	10,5	11,6	0,91	20,2	< 0,01	120	196
D2	4,3	93,3	371	464	<5	72,4	70,4									
	5,1	43,3	354	398	<5	57,0	66,3									
	6,0	198	218	416	<5	36,9	47,5									
	6,8	322	151	432	<5	33,3	34,7	66,4	4,36	4,10	12,0	0,24	24,5	< 0,01	124	43,2
D3	7,7	313	116	429	<5	32,1	29,8									
	8,5	337	139	450	<5	38,1	35,3	81,0	5,06	4,66	11,6					
D4	9,4	295	132	427	<5	52,0	18,4	87,0	5,82	7,56	9,23	0,28				
	10,2	340	125	465	<5	84,0	22,4					0,20				
	Phosphat 4,13 mg/l	11,1	334	124	458	<5	90,5	27,6	113	7,50	16,0	0,38	23,5	< 0,01	123	209
		11,9	356	60,7	417	<5	95,4	31,3				0,91				
D5	12,8	215	179	394	<5	98,1	19,1					0,18				
	13,6	177	143	320	<5	62,1	11,4					0,57				
	Phosphat 4,02 mg/l	14,5	166	189	355	<5	56,5	7,77	73,6	3,90	5,16	0,99	23,3	< 0,01	120	67,4
		15,3	187	194	381	7,36	52,9	6,35				1,30				
D6	16,2	221	101	322	<5	58,1	<5	89,3	4,71	5,93	9,51	< 0,01				
	17,0	237	85,2	322	<5	57,3	<5					< 0,01				
	Phosphat 10,2 mg/l	17,9	309	95,7	405	<5	60,4	<5				< 0,01				
		18,7	414	77,3	492	<5	62,4	<5	68,1	3,70	7,23	13,4	21,5	< 0,01	125	33,3
D7	19,6	635	81,3	716	<5	56,0	<5					0,21				
	20,4	1697	53,4	1750	<5	93,4	<5	97,9	4,82	12,8	14,1	0,62				
	Phosphat 10,3 mg/l	21,3	2061	< 2	2061	<5	94,8	<5				0,54				
		22,1	2252	< 2	2252	<5	101	<5	101	4,60	14,2	13,1	0,98	22,8	0,05	123
D8	23,0	2250	18,0	2268	<5	102	<5					1,46				
	23,8	1860	< 2	1860	<5	68,1	<5	77,1	3,33	8,26	12,5	2,61				
	Phosphat 11,5 mg/l	24,7	1649	< 2	1649	<5	60,3	<5				3,98				
		25,5	1506	< 2	1506	<5	61,1	<5	73,4	2,92	6,47	13,5	5,35	24,2	< 0,01	125
D9	26,4	1368	< 2	1368	25,8	61,2	<5					5,62				
	27,2	1289	< 2	1289	18,2	81,8	<5	96,7	4,36	8,37	14,2	5,90				
	Phosphat 10,4 mg/l	28,1	1144	< 2	1144	30,0	85,1	<5				6,60				
		28,9	1029	< 2	1029	36,8	90,9	<5	90,1	4,40	11,8	13,5	6,60	24,1	< 0,01	124
D10	29,8	963	< 2	963	55,1	97,9	<5	89,7	4,09	12,0	13,5	6,56				
	30,6	907	< 2	908	61,6	83,4	<5					6,94				
	Phosphat 21,0 mg/l	31,5	946	122	1068	55,5	81,9	<5				8,95				
		32,3	1213	76,4	1289	63,3	79,5	<5	81,5	5,36	7,75	15,7	12,1	24,3	< 0,01	122
D11	33,2	1177	164	1341	83,1	83,8	<5					13,3				
	34,0	1162	< 2	1162	101	87,4	<5	87,0	5,99	8,31	15,8	13,8				
	Phosphat 21,1 mg/l	34,9	1166	11,6	1178	139	97,6	<5				14,4				
		35,7	956	92,5	1049	166	101	<5	83,8	5,66	8,95	15,1	14,1	23,6	< 0,01	115
D12	36,6	806	145	951	183	106	<5					15,4				
	37,4	741	137	878	162	94,8	<5	73,4	4,69	8,11	14,7	16,3				
	Phosphat 20,7 mg/l	38,3	683	135	819	158	93,7	<5				17,0				
		39,1	685	151	836	204	98,9	<5	74,8	4,88	7,73	15,5	16,1	23,7	< 0,01	112
D13	40,0	637	209	846	200	91,3	<5					17,5				
	40,8	610	224	834	247	111	<5	93,9	6,00	9,63	16,6	17,1				
	Phosphat 21,1 mg/l	41,7	461	322	784	322	117	<5				17,0				
		42,5	288	416	704	411	123	<5	87,2	5,80	10,4	15,0	15,7	23,6	< 0,01	107
D14	43,4	319	324	643	309	126	<5					16,8				
	44,2	450	219	669	227	93,1	<5	67,9	4,40	7,77	18,2	18,2				
	Phosphat 42,0 mg/l	45,1	605	179	784	199	90,0	<5				31,5				
		45,9	537	215	752	176	80,5	<5	72,1	4,71	7,44	20,1	31,5	23,0	< 0,01	105
D15	46,8	592	155	747	165	82,0	<5					36,7				
	47,6	655	95,0	750	200	98,9	<5	87,2	5,20	8,76	20,8	35,0				
	Phosphat 40,6 mg/l	48,5	251	349	600	235	105	<5				34,6				
		49,3	213	348	561	328	111	<5	80,9	5,29	9,32	20,1	27,0	23,0	< 0,01	103
D16	50,2	225	359	584	157	117	<5					33,1				
	51,0	115	556	672	120	94,0	<5	66,2	5,40	8,07	28,3	48,5				
	Phosphat 92,3 mg/l	51,9	116	460	576	142	94,4	<5				72,9				
		52,7	71,9	510	582	126	89,9	<5	71,0	5,49	8,05	33,8	78,1	23,6	< 0,01	100
D17	53,6	72,6	558	631	136	88,3	<5					71,0				
	54,4	166	517	683	145	86,4	<5	69,9	5,47	7,55	34,6	70,2				
	Phosphat 94,7 mg/l	55,3	251	495	747	127	93,8	<5				71,0				
		56,1	85,8	500	586	140	91,0	<5	71,6	6,26	8,74	36,2	69,8	27,7	< 0,01	105
D18	57,0	140	396	536	197	90,9	<5					82,2				
	57,8	85	493	577	208	105	<5	71,0	5,70	9,61	59,8	147				
	Phosphat 200 mg/l	58,7	279	431	711	389	119	<5				183				
		59,5	382	349	731	523	124	<5	71,4	5,35	11,0	67,0	181	24,7	< 0,01	106
D19	60,4	747	29,5	777	536	130	<5					165				
	61,2	534	118	652	517	142	<5	75,6	5,63	12,3	67,2	161				
	Phosphat 206 mg/l	62,1	501	277	778	513	139	<5				157				
		62,9	134	478	612	489	129	<5	71,3	5,45	10,7	64,0	147	22,8	< 0,01	97,6
D20	63,8	199	363	562	514	130	<5					442				
	64,6	937	73,0	1010	761	156	<5	69,6	5,12	10,2	114	449				
	Phosphat 494 mg/l	65,5	791	133	924	817	156	<5				474				
		66,3	762	0,00	762	855	147	<5	66,5	5,23	9,26	121	478	22,3	< 0,01	109
D21	67,2	745	30,7	776	783	146	<5					457				
	68,0	790	14,1	804	768	145	<5	67,1	5,03	9,26	117	426				
	Phosphat 521 mg/l	68,9	820	55,5	876	886	150	<5				418				
		69,7	737	93,6	831	863	152	<5	68,3	5,12	8,86	121	414	21,9	< 0,01	109
D22	70,6	767	< 2	767	707	145	11,7					387				
	71,4	767	105	872	816	173	71,8	77,3	5,68	10,4	160	701				

Anlage 4.4: Versuche im anoxischen Milieu (Zentler, 2013)

Prozesswässer 15 und 16:

Probe	Fe µg/l	Mn µg/l	Zn µg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	
D 1	Beginn	9,81	<1	17,1	114	5,24	7,46	10,7	< 0,5	24,2	5,47	123	199
D 2	Beginn	11,5	<1	79,1	51,0	5,28	8,64	11,6	< 0,5	19,9	< 0,1	121	31,4
D 2	Ende	7,92	<1	5,82	54,4	5,26	8,90	11,3	< 0,5	24,0	7,58	122	32,1
D 3	Beginn	25,7	2,32	3,28	124	5,20	8,96	9,92	0,00	23,2	< 0,1	122	337
D 4	Beginn	28,5	2,44	6,95	120	5,04	8,76	10,5	4,13	23,2	0,21	122	317
D 4	Ende	22,4	2,56	45,6	120	5,08	8,56	11,4	4,10	22,3	< 0,1	118	217
D 5	Beginn	32,8	1,35	130	67,8	5,22	8,80	12,0	4,02	22,8	< 0,1	119	64,0
D 5	Ende	39,2	2,47	24,9	94,5	2,19	6,41	8,30	3,79	16,4	< 0,1	113	45,7
D 6	Beginn	57,4	3,70	178	42,0	3,41	5,38	8,11	10,2	24,2	< 0,1	132	50,0
D 6	Ende	7,20	<1	13,2	26,3	1,98	3,11	4,62	9,58	10,4	0,12	101	34,3
D 7	Beginn	36,2	0,65	100	24,2	1,43	1,89	3,17	10,8	2,31	< 0,1	81,6	54,6
D 7	Ende	11,2	<1	90,6	97,6	3,00	7,62	10,7	10,3	22,3	< 0,1	122	150
D 8	Beginn	3,84	<1	19,8	25,5	2,07	3,15	4,85	10,7	24,3	0,25	129	53,6
D 8	Ende	43,0	4,24	389	70,2	4,00	9,15	13,6	11,5	12,3	< 0,1	104	37,2
D 9	Beginn	14,8	<1	53,2	92,9	3,77	8,96	13,0	11,4	7,81	< 0,1	89,0	59,1
D 9	Ende	22,4	<1	100	92,6	3,72	9,31	12,9	10,4	24,3	< 0,1	125	121
D 10	Beginn	14,5	<1	32,4	72,6	3,75	9,33	15,2	20,9	24,3	< 0,1	125	71,5
D 10	Ende	18,6	<1	138	74,6	3,78	9,38	15,5	21,0	24,5	< 0,1	124	70,6
D 11	Beginn	13,7	<1	36,0	131	4,92	8,58	9,93	21,1	24,3	< 0,1	124	84,0
D 11	Ende	44,3	<1	125	88,9	5,57	9,17	15,8	20,6	21,8	< 0,1	112	68,8
D 12	Beginn	26,4	<1	89,0	71,6	5,46	9,02	16,1	20,5	21,5	< 0,1	111	69,6
D 12	Ende	47,6	<1	140	77,4	5,87	9,42	16,4	20,7	23,5	< 0,1	119	133
D 13	Beginn	60,5	1,33	198	106	5,63	9,53	11,2	21,1	23,3	< 0,1	120	133
D 13	Ende	33,7	<1	229	99,3	5,52	9,21	16,1	21,3	23,4	< 0,1	119	54,0
D 14	Beginn	53,4	1,27	139	74,9	5,56	9,16	11,4	42,0	22,8	0,36	117	50,3
D 14	Ende	48,3	1,14	141	71,4	5,29	9,10	21,1	40,6	22,6	< 0,1	117	95,8
D 15	Beginn	49,6	1,07	105	96,4	5,83	9,52	11,5	40,6	22,6	< 0,1	118	91,0
D 15	Ende	65,9	1,63	263	91,9	5,83	9,25	21,8	45,1	22,6	< 0,1	119	101
D 16	Beginn	60,2	1,04	261	67,6	5,67	9,26	13,9	97,0	23,6	0,10	120	28,1
D 16	Ende	52,1	1,38	296	71,7	5,78	9,24	34,0	92,3	23,2	< 0,1	120	31,3
D 17	Beginn	32,8	2,35	29,0	143	5,29	10,4	10,5	94,7	25,7	< 0,1	120	55,6
D 17	Ende	28,8	0,97	134	70,1	5,18	9,92	33,5	93,5	25,5	< 0,1	120	20,3
D 18	Beginn	28,5	2,30	32,6	142	5,61	9,60	11,1	200	23,0	< 0,1	121	274
D 18	Ende	75,5	1,11	201	81,8	5,71	9,50	66,4	208	23,0	< 0,1	121	25,9
D 19	Beginn	24,1	1,92	6,95	146	5,94	9,89	11,3	206	23,2	< 0,1	122	269
D 19	Ende	33,4	<1	89,4	93,7	5,89	9,73	66,4	227	22,8	< 0,1	118	21,5
D 20	Beginn	24,8	1,93	19,4	145	6,08	9,94	11,5	494	23,3	< 0,1	122	280
D 20	Ende	57,4	1,38	119	82,5	5,62	9,22	130	528	21,9	< 0,1	116	15,3
D 21	Beginn	32,3	2,43	21,0	149	5,72	9,91	11,3	521	22,9	< 0,1	122	254
D 21	Ende	113	1,48	204	71,7	4,80	8,34	118	474	21,8	< 0,1	116	17,8
D 22	Beginn	33,6	2,43	23,7	144	5,29	9,86	11,2	953	23,0	< 0,1	121	247
D 22	Ende	34,0	1,49	57,5	127	4,50	8,42	9,57	957	20,4	< 0,1	110	13,7
D 23	Beginn	29,9	2,24	8,67	133	5,09	8,71	9,99	< 0,5	22,5	< 0,1	120	289