

**In-situ Immobilisierung von arsenhaltigen Kampfstoffen
durch Fällung mit Eisenchlorid**

Von der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geodäsie
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. **Timo Alexander Krüger**

Geboren am 17. Mai 1980 in Elmshorn

2011

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Max Billib

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Rott

Tag der Promotion: 24. August 2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und landwirtschaftlichen Wasserbau der Leibniz Universität Hannover. Die Grundlage für meine Dissertation waren die Versuche, die auf einer Rüstungsaltnast durchgeführt wurden. Für die Möglichkeit diese Versuche dort über vier Jahre zu betreuen möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Staatlichen Baumanagements Niedersachsen sowie den Mitarbeitern vor Ort besonders bedanken.

Prof. Dr.-Ing. habil. Max Billib möchte ich ganz herzlich für die Betreuung meiner Arbeit am Institut und meiner Dissertation danken. Seine stete Diskussionsbereitschaft, kritischen Anmerkungen sowie die Freiräume bei der Bearbeitung des Themas haben außerordentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Für die Übernahme des Korreferats und die Bestätigung des Inhalts und des Aufwands meiner Arbeit möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Ulrich Rott bedanken. Bei Dr.-Ing. Peter-W. Boochs möchte ich mich für die vielen Anregungen, die einige interessante Aspekte beleuchtet haben, bedanken. Prof. Dr. rer. nat. Insa Neuweiler und Prof. Dr.-Ing. Martin Achmus möchte ich für die Mitwirkung in der Promotionskommission danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr.-Ing. Hartmut Holländer für die stetige Motivation an meiner Arbeit und die aufmunternden Diskussionen. An dieser Stelle möchte ich auch Dr. Henning Prommer für die Hilfestellung bei der Modellierung mit PHT3D danken.

Dr. Jens Stummeyer und Bodo Harazim möchte ich für die Analyse von tausenden Wasserproben und für Ihre Hinweise und Anregungen danken. Dr. Gudrun und Dr. Lars Rodefild sowie Dorothee Morgenroth danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Bei den Mitarbeitern des Instituts möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

An dieser Stelle zuletzt aber sicher nicht am wenigsten möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Partnerin Isabell Herget für den starken Rückhalt und den Rückzugsraum zum arbeiten oder nicht arbeiten bedanken.

Timo Krüger

Kurzfassung

Arsen ist ein bekanntes Toxin, das die Gesundheit vieler Millionen Menschen bedroht, die auf die Trinkwasserversorgung aus mit Arsen belasteten Aquiferen angewiesen sind. Nicht nur geogene sondern auch anthropogene Ursachen führen zu Belastungen im Grundwasser durch Arsen. Diese durch Menschen verursachten Belastungen können z.B. durch den Abraum von Minen oder Kohleverbrennung entstanden sein. Auf Rüstungsaltslastenstandorten kann das Grundwasser durch organische Arsenverbindungen aus der Kampfstoffproduktion und zugehörigen Prozessen kontaminiert sein. Die herkömmliche Methode arsenbelastetes Wasser aufzubereiten ist der Einsatz oberirdischer Verfahren, die kontaminierten Abfall und hohe Kosten verursachen.

In dieser Arbeit ist eine in-situ Methode entwickelt worden, mit der Arsenverbindungen, auch die organischen Kampfstoffabbauprodukte, saniert werden können. Basis dieser Methode ist die Unterirdische Enteisung und Entmanganung, allerdings mit zusätzlicher Dosierung gelösten Eisens. Das Eisen wird gefällt, die Arsenverbindungen werden co-präzipitiert und adsorbieren am gefällten Eisen. Dadurch werden die Arsenverbindungen immobilisiert und somit aus der flüssigen Phase entfernt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Laborversuche durchgeführt, in denen gezeigt werden konnte, dass sowohl die anorganischen als auch die kampfstoffbürtigen organischen Verbindungen durch Eisendosierung gefällt werden können. Es stellte sich heraus, dass zweiwertiges Eisenchlorid am besten zur Fällung der Verbindungen geeignet war, und dass im Säulenversuch ein Verhältnis von 5-20 g dosiertem Eisen zu 1 g entferntem Arsen erreicht werden konnte. In einem Feldversuch mit 705 Tagen Laufzeit wurde dieses Verfahren auf einer mit Arsen kontaminierten Rüstungsaltslast erprobt. Hier konnte die Ausgangskonzentration des Arsens von 1,65 mg/l auf unter 0,3 mg/l gesenkt werden. Es zeigte sich, dass die anorganischen Anteile am Arsen deutlich schneller entfernt wurden als die organischen.

Im Anschluss an den Feldversuch wurde die Nachhaltigkeit untersucht. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich, dass das fixierte Arsen nicht ohne weiteres zu remobilisieren ist, da es zu stark am Eisen gebunden war, um unter den eingestellten Bedingungen wieder in Lösung zu gehen. Zusätzlich wurde auf Grundlage der im Feldversuch erzielten Ergebnisse eine konzeptionelle numerische Modellierung mit einem reaktiven Stofftransportmodell durchgeführt. Mit dem kalibrierten und validierten Modell wurde eine Sensitivitätsanalyse bezüglich der Prozessparameter durchgeführt, um Ansätze für eine Optimierung der Feldversuchsanlage aufzuzeigen. Abschließend wurden mehrere Einsatzszenarien für die Sanierungsmethode mit dem Modell berechnet und somit weitere Einsatzmöglichkeiten aufgezeigt.

Schlagnworte: Arsen, Grundwasser, in-situ Immobilisierung

Abstract

Arsenic is a well known toxin which threatens the health of several million people who are dependent on drinking water supply from arsenic contaminated aquifers. Sources for those contaminations can be of geogenic as well as anthropogenic origin. The human induced contaminations can originate e.g. in mine tailings and coal combustion. On contaminated military sites the groundwater can be contaminated by organic arsenic compounds from warfare agent production and related processes. The common method to remediate arsenic contaminated water is the operation of above ground treatment which produces contaminated waste and high costs.

In this thesis an in-situ method to remediate arsenic, including organic warfare agent degradation products, was developed. Basis for this method is the subterranean deferrification and demanganization with the addition of dosing dissolved iron. The arsenic compounds are co-precipitated by the iron and adsorb to already precipitated iron. Thus, the arsenic compounds are immobilized and removed from the liquid phase.

During this thesis laboratory experiments have been conducted. These experiments showed that inorganic as well as the warfare agent originated organic compounds could be precipitated by iron dosage. It was found that bivalent iron chloride was the best iron compound to precipitate the arsenic. In a soil column experiment it was shown that a ratio of 5-20 g dosed iron to 1 g precipitated arsenic could be achieved. In a field experiment which lasted 705 days the method was tested on a contaminated military site. The initial concentration of 1.65 mg/l could be lowered to under 0.3 mg/l. It was shown that the inorganic arsenic could be removed better than the organic compounds.

Subsequent to the field experiment the sustainability of the method was analyzed. In experiments which were carried out the arsenic could not readily be remobilized under the adjusted conditions due to the fact that it was bound too strongly to the iron. Additionally a conceptual numerical model was built with a reactive mass transport model. With the calibrated and validated model a sensitivity analysis regarding the process parameters was carried out to show where the system can be optimized. In addition, several scenarios were calculated to show possible field applications.

Keywords: arsenic, groundwater, in-situ immobilization

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung.....	3
2.1. Vorkommen und Auswirkungen von Arsen im Grundwasser	3
2.2. Eigenschaften und Verwendung von Arsen	6
2.3. Arsenhaltige Kampfstoffe.....	7
2.4. Aufbereitung arsenhaltiger Wässer.....	9
2.5. Zielsetzung	10
3. Stand der Forschung.....	13
3.1. Mobilität von Arsen	13
3.2. Arsenimmobilisierung durch Metallsalze.....	14
3.3. Unterirdische Enteisung und Entmanganung.....	16
3.4. Remobilisierung von Arsen	18
3.5. Modellierung von reaktivem Stofftransport.....	19
3.6. Offene wissenschaftliche und technische Fragen.....	20
4. Lösungsansatz	23
5. Standortbeschreibung	25
6. Experimentelle Untersuchungen	29
6.1. Probenahme und Analyse.....	29
6.1.1. Stabilisierung As_{ges} , Fe und Mn	29
6.1.2. Stabilisierung As^{3+} und As^{5+}	30
6.1.3. Analyse von As_{ges} , Fe und Mn	31
6.1.4. Analyse von As_{org} und As_{anorg}	31
6.2. Vorversuche.....	32
6.2.1. Batchversuche	32
6.2.2. Säulenversuche	34
6.3. Feldversuch	37
6.3.1. Konzeption der Versuchsanlage	38
6.3.2. Durchführung des Feldversuchs	39
6.3.3. Verhalten der As_{ges} -Konzentration	43
6.3.4. Veränderung der As-Spezies.....	47
6.3.5. Eisenkonzentration im Förderwasser.....	49

6.3.6. Mangankonzentration im Förderwasser.....	50
6.3.7. Bewertung des Feldversuches.....	52
6.4. Nachhaltigkeitsanalyse	53
6.4.1. Sequenzielle Extraktion	54
6.4.2. Elutionsversuch	60
6.4.3. Alterung von Eisenverbindungen	62
6.4.4. Schlussfolgerungen aus der Nachhaltigkeitsanalyse	65
7. Numerische Modellierung.....	67
7.1. Strömungsmodell	67
7.2. Reaktionsdatenbank	70
7.3. Reaktives Stofftransportmodell	70
7.4. Kalibrierung.....	73
7.5. Validierung.....	77
7.6. Sensitivitätsanalyseszenarien	79
7.6.1. Szenario Eisen.....	80
7.6.2. Szenario Sauerstoff	82
7.6.3. Szenario Stickstoff	84
7.6.4. Szenario Abschlag.....	86
7.6.5. Schlussfolgerungen aus der Sensitivitätsanalyse	88
7.7. Anwendungsszenarien	90
7.7.1. Fahnenanierung (parallel).....	90
7.7.2. Fahnenanierung (orthogonal).....	93
7.7.3. Quellensicherung	96
8. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	99
9. Ausblick.....	105
10. Zusammenfassung	109
Literaturverzeichnis	112
Abbildungsverzeichnis.....	118
Tabellenverzeichnis.....	122
Symbole und Abkürzungen.....	124
Inhaltsverzeichnis Anhang.....	128

1. Einleitung

Wasser ist das wichtigste Nahrungsmittel, ohne das ein Leben auf der Erde undenkbar wäre. Aus diesem Grund wird der Zugang zu sauberen Trinkwasserressourcen als grundsätzliches Menschenrecht betrachtet (WHO, 2004). Aufgrund des Bevölkerungswachstums ist ein besserer Schutz der Wasserressourcen notwendig, da der Bedarf an sauberem Wasser zukünftig steigen wird. Weltweit wird ein Großteil des Trink- und Bewässerungswassers aus Grundwasserressourcen gewonnen. So wurde z.B. in Deutschland im Jahr 2000 über 74% der Wasserförderung aus Grundwasser bestritten (Höltling & Coldewey, 2005). Der Schutz der Ressource Grundwasser wird auf nationaler und auch auf europäischer Ebene gesetzlich geregelt (EG-GWRL, 2006; GrwV, 2010).

Neben geogenen Belastungen der Wasserressourcen und Salzwasserintrusion ist die Wasserqualität von Grundwasserkörpern auch durch anthropogen verursachte Kontaminationen bedroht. Weltweit stellen Altlastenstandorte ein Problem für die Qualität des Grundwassers dar. Auch in Deutschland gibt es eine Vielzahl an solchen Standorten. Die Sanierung dieser belasteten Grundwässer und der Schutz vor weiteren Kontaminationen ist imperativ durch Verordnungen der Europäischen Gemeinschaft geregelt (EG-WRRL, 2000; EG-GWRL, 2006).

Arsen ist ein Schadstoff, der ein großes Schadenspotenzial zur Kontamination von Grundwasser aufweist. Diese Kontaminationen können sowohl geogenen (Smedley & Kinniburgh, 2002) als auch anthropogenen (Williams, 2001) Ursprungs sein. Die Grundwasserkontaminationen mit Arsen bedrohen die Trinkwasserversorgung von Millionen von Menschen (Ravenscroft et al., 2009) und anthropogene Kontaminationen mit arsenhaltigen Kampfstoffen aus der Waffenproduktion sind bis heute in der Umwelt persistent (Haas et al., 1998).

In dieser Arbeit soll ein neuartiges in-situ Sanierungsverfahren zur Immobilisierung von kampfstoffbürtigen und natürlichen Arsenverbindungen entwickelt werden. Sanierungen von Altlastenstandorten, vor allem bei Grundwasserkontaminationen, benötigen oft lange Zeiträume und erzeugen kontaminierten Abfall. Durch in-situ Verfahren kann diese Zeit reduziert und die Sanierungsziele kostengünstiger erreicht werden. Als Teil dieser Arbeit werden sowohl das Konzept sowie praktische Versuche vorgestellt. Die Notwendigkeit für die Anwendung des Verfahrens sind die Nachhaltigkeit sowie die modelltechnische Beschreibung. Aus diesem Grund werden diese beiden Punkte in diesem Kontext ebenfalls betrachtet.

2. Problemstellung

In diesem Kapitel wird zunächst die weltweite Arsenproblematik erläutert. Dabei wird auf die Kontamination von Grundwasserleitern und deren Bedeutung für die Trinkwasserversorgung der Bevölkerung eingegangen. Die generellen Eigenschaften und der menschliche Gebrauch von Arsen (As) werden dargestellt sowie die Verbreitung in der Umwelt skizziert. Es werden Verfahren vorgestellt, mit denen As-belastetes Wasser saniert werden kann. Weiterhin wird die Verwendung von Arsen in chemischen Kampfstoffen vorgestellt. Schließlich wird aus der dargestellten Problemstellung die Zielsetzung für diese Arbeit abgeleitet.

2.1. Vorkommen und Auswirkungen von Arsen im Grundwasser

As ist ein bekanntes Toxin, das als eines der größten Umweltprobleme der Welt erkannt wurde und welches das Leben mehrerer hundert Millionen Menschen bedroht. Bereits 1898 wurde der erste Fall von natürlicher Arsenicosis in Polen entdeckt. Arsenicosis beschreibt die klinischen Effekte von chronischer As-Belastung und kann sich in Hyperpigmentierung der Haut, Krebs und daraus folgendem Tod ausdrücken. Die erste natürliche As-Belastung, die weite Teile der Bevölkerung betraf, wurde 1920 aus der Provinz Cordoba in Argentinien gemeldet. Zehntausende wurden durch die Aufnahme von As-belastetem Trinkwasser vergiftet. In Cordoba sind As-Konzentrationen von 6 – 11.500 µg/l im Grundwasser gemessen worden (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Heute sind über 70 Staaten (Abbildung 1) bekannt, in denen das Grund- und/oder das Trinkwasser mit As belastet ist. Diese Kontaminationen können sowohl geogen als auch anthropogen entstanden sein. Zu diesen Staaten gehören auch Staaten in Europa und Nordamerika, vor allem aber Staaten in Südostasien und Südamerika. Während die Ernährung in Europa und in Nordamerika besser ist als in weiten Teilen der übrigen belasteten Gebiete und zusätzlich die As-Konzentrationen geringer sind, treten hier selten Fälle von Arsenicosis auf (Ravenscroft et al., 2009).

Die Kontamination des Grundwassers ganzer Regionen mit As ist in den 1990er Jahren in den Blickpunkt des öffentlichen Interesses geraten, als deutlich wurde, dass ein Großteil der Bevölkerung von Bangladesch kontaminiertes Trinkwasser zu sich nahm. Es wird geschätzt, dass zur Jahrtausendwende in Bangladesch ca. 27 Mio. Menschen Trinkwasser mit As-Konzentrationen über dem alten Richtwert der Weltgesundheitsorganisation (WHO) von 50 µg/l und sogar ca. 50 Mio. Menschen über dem neuen Richtwert (WHO, 2004) von 10 µg/l konsumierten. Dies entspricht ungefähr 40% der Gesamtbevölkerung und betrifft hauptsächlich die ärmeren Bevölkerungsschichten. In Westbengalen kamen zusätzlich 6 Mio. bzw. 12 Mio.

Personen hinzu, die Trinkwasser mit As-Konzentrationen über 50 µg/l, respektive über 10 µg/l, zu sich nahmen.

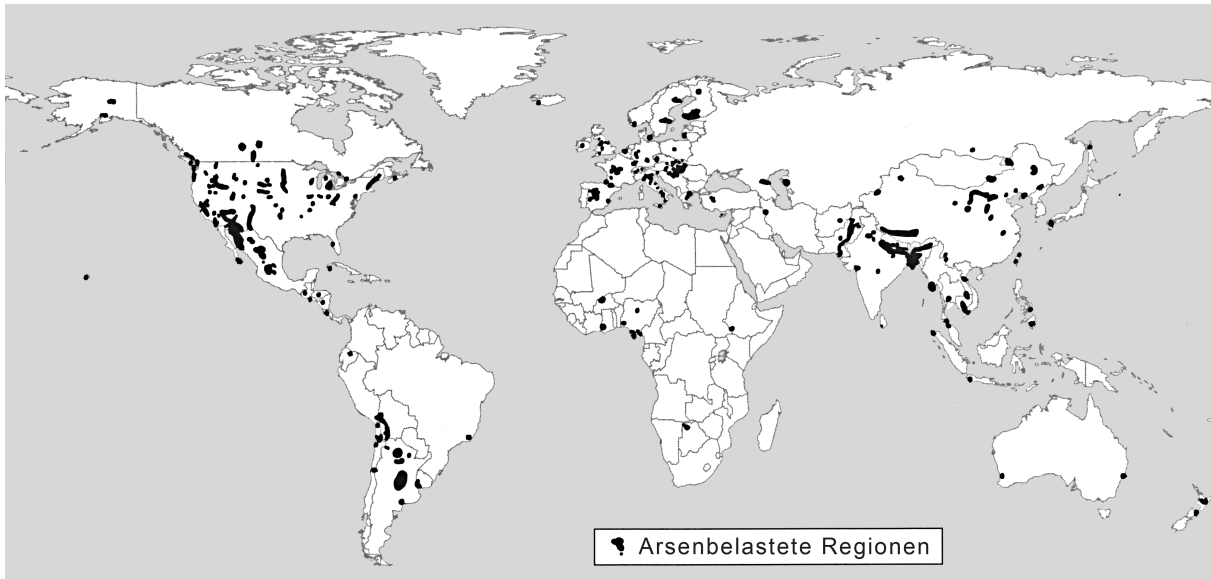


Abbildung 1: Globale Verteilung von Arsenbelastungen. Die Größe der Markierungen beschreibt die Größe der betroffenen Gebiete, nicht deren Grad der Belastung. (verändert nach Ravenscroft et al. (2009))

Die Belastung des Trinkwassers rührt daher, dass in den 1970er Jahren die Trinkwasserversorgung in diesen Gebieten von einer Versorgung aus Oberflächengewässern zu Grundwasser umgestellt wurde. Da das Oberflächenwasser häufig mit Keimen belastet war, wurden mehrere 10 Mio. flache Bohrbrunnen hergestellt (Ravenscroft et al., 2009). Als der in dieser Region für die As-Belastung verantwortliche Mobilisierungsmechanismus wird die reduktive Lösung von Eisenoxyhydroxiden (siehe 3.1) angesehen (Ravenscroft et al., 2005). Die Quelle für die arsentragenden Gesteine sind abgelagerte Sedimente aus dem Himalaya. Die As-Konzentrationen korrelieren gut mit dem Alter des Grundwassers bei Brunnen < 20 m Tiefe (Stute et al., 2007).

Nicht nur in Entwicklungs- und Schwellenländern spielt die Belastung von Grund- und Trinkwasser mit As eine Rolle, sondern auch in den USA (Schreiber et al., 2000; Haque & Johannesson, 2006). So weisen 1% der Wasserversorgung As-Konzentrationen über dem alten WHO Richtwert von 50 µg/l und immerhin 8% über dem neuen Richtwert von 10 µg/l auf (Ravenscroft et al., 2009). In Deutschland bezogen 1996 ca. 1,5 Mio. Menschen Trinkwasser aus Grundwasserquellen, bei denen die As-Konzentrationen zumindest einzelner Brunnen über dem Grenzwert von 10 µg/l lagen (Heinrichs & Udluft, 1996; TVO, 2001). Das entspricht fast 2% der Gesamtbevölkerung.

Anorganisches As (As_{anorg}), also As, in dessen Verbindungen kein Kohlenstoff (Ausnahme: As-Carbonate) vorkommt, kann über Lungen und innere Organe schnell aufgenommen werden, während die Aufnahme über die Haut langsam abläuft. Die orale Aufnahme hat bei Menschen eine toxische Relevanz. Das As wird zum größten

Teil innerhalb weniger Tage über die Nieren wieder ausgeschieden. Der nicht ausgeschiedene Anteil reichert sich hauptsächlich in Knochen, Haut, Haaren und Nägeln an (Rüde, 1996). Die behelfsmäßige tolerierbare wöchentliche Aufnahme (provisional tolerable weekly intake, PTWI) ist von der Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation (FAO) und der WHO mit 15 µg/kg Körpergewicht angegeben aber als zu hoch befunden und zurückgezogen worden (FAO/WHO, 2010). Die häufigste Aufnahme von As erfolgt über das Trinkwasser, wobei der Richt- (WHO, 2004) bzw. Grenzwert (TVO, 2001; USEPA, 2001) hier von verschiedenen Institutionen auf 10 µg/l festgelegt wurde. Bei chronischer Belastung können Haut-, Blasen-, Leber-, Nieren-, Lungen- oder Prostatakrebs, aber auch das ‚blackfoot disease‘ und der Tod die Folgen sein (Scott et al., 1995; Matschullat, 2000; Ravenscroft et al., 2005). Bei einer Aufnahme von mehreren 10er µg/l bis 100er µg/l über 2-10 Jahre können bereits Symptome für Arsenicosis auftreten (Ravenscroft et al., 2009).

Natürliche Prozesse, wie das Auswaschen von As aus Gestein oder Sedimenten, sind nicht die einzigen Ursachen für As-Kontaminationen, auch anthropogene Mechanismen spielen eine große Rolle. Anthropogene Quellen sind z.B. Öl- und Kohleverbrennung, Glasproduktion (Entfärbungsmittel), Elektroindustrie, Erzproduktion und -verarbeitung (Williams, 2001), die chemische Industrie (Farben, Holzbehandlungsmittel, Pestizide) aber auch Medikamente (Smedley & Kinniburgh, 2002). Bis in die 1970er Jahre wurden 80% der hergestellten As-Verbindungen in der Pestizidherstellung verwendet. 60% der an die Atmosphäre abgegebenen anthropogenen As-Fracht wird durch Kupferverhüttung und Kohleverbrennung freigesetzt (Matschullat, 2000).

Han et al. (2003) zeigen, dass bei den anthropogenen Quellen hauptsächlich Bergbau, Kohle- und Erdölverbrennung, in absteigender Reihenfolge, eine große Rolle spielen. So wurden im Jahr 2000 ca. 27.900 t As durch Bergbau freigesetzt. Williams (2001) hat die Wässer von 24 Gold- und Nichtedelmetallminen in 7 Staaten in Südostasien, Afrika und Lateinamerika untersucht und verglichen. Die As-Konzentrationen hatten hier eine Bandbreite von wenigen Mikrogramm pro Liter bis zu mehreren Milligramm pro Liter. Fünfwertiges As (As^{5+} /Arsenat) war in 80% der Fälle die dominierende Oxidationsstufe. Hohe As-Konzentrationen zeigten keine systematischen Zusammenhänge mit pH-Wert und Redoxpotenzial der untersuchten Wässer. Die Iron Duke Mine bei Mazowe, Zimbabwe weist z.B. einen pH-Wert im Dränwasser der Mine von 0,5 auf. Hier wurde seit 1914 Gold im Tagebau gefördert. Das Wasser ist bezüglich Eisen und Sulfat mit einer Eisenkonzentration von 133 g/l und einer Sulfatkonzentration von 355 g/l übersättigt. Auch die As-Konzentration ist mit 72 mg/l sehr hoch und liegt aufgrund des hohen Redoxpotenzials überwiegend als As^{5+} vor. Die Freisetzung des As stammt aus der Sulfatoxidation, also hauptsächlich des vorliegenden (Arseno)Pyrits (Williams & Smith, 2000).

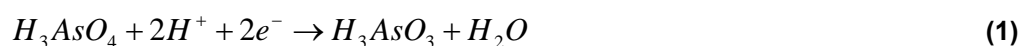
2.2. Eigenschaften und Verwendung von Arsen

As ist ein ubiquitäres Element, welches in der Erdkruste mit ca. 1,0 – 2,0 mg/kg vorkommt. Es ist ein Halbmetall mit der Atomnummer 33, der Atommasse 74,9216 g/mol (Rüde, 1996) und kommt in den Oxidationsstufen -3 (As^{3-} , Arsin), 0 (As, Arsen), +3 (As^{3+} , Arsenit) sowie +5 (As^{5+} , Arsenat) vor (Bissen & Frimmel, 2003a). As ist Bestandteil von 245 bekannten arsenführenden Mineralen und ist hierbei hauptsächlich mit sulfidischen Mineralen assoziiert. Es kann mit anderen Metallen wie Nickel, Eisen und Kobalt (z.B. Gersdorffit NiAsS , Arsenopyrit FeAsS , Cobaltit CoAsS) vorliegen (Rüde, 1996).

As enthaltende Mineralien wurden bereits von den frühen chinesischen, indischen, griechischen und ägyptischen Zivilisationen gewonnen. Im Bronzezeitalter ca. 3.000 v. Chr. war As bereits bekannt, um Bronze zu härten und deren Farbe aufzuhellen (Ravenscroft et al., 2009). Im 13. Jahrhundert hat Albertus Magnus As durch Erhitzen von Seife mit Auripigment synthetisiert (Matschullat, 2000).

In der Pedosphäre kann As stark angereichert werden, weist aber dennoch eine hohe Mobilität auf (Rüde, 1996). Gelöst im Grundwasser ist As geruch-, farb- und geschmacklos (Ravenscroft et al., 2009). Die höchsten Konzentrationen treten hierbei in Böden auf, die einen hohen organischen Kohlenstoffgehalt haben. Die durchschnittliche As-Konzentration in der Pedosphäre beträgt 5,0 – 7,5 mg/kg, kann allerdings lokal stark erhöht (bis über 100 mg/kg) sein. Diese lokalen Anomalien können später als Sekundärquelle fungieren. Unter aeroben Bedingungen tritt As als As^{5+} auf und ist hauptsächlich an Eisen- und Manganoxide sowie organische Kohlenstoffverbindungen gebunden. Der größte Eintrag in die Pedosphäre stammt aus atmosphärischem Eintrag (Deposition von Partikeln oder aus Niederschlag) sowie aus der Landwirtschaft und dem Bergbau (Matschullat, 2000).

In der Hydrosphäre kommt As in Flüssen mit einer Hintergrundkonzentration von 0,1 $\mu\text{g/l}$ und im Grundwasser mit 0,5 – 0,9 $\mu\text{g/l}$ vor. Diese Spannweite kann lokal um ein Vielfaches überschritten werden (Matschullat, 2000). Im Grundwasser sind die vorherrschenden Formen As^{3+} und As^{5+} wobei As^{3+} bei niedrigem Redoxpotenzial vorliegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Transformation von As^{3+} zu As^{5+} und umgekehrt ist sehr langsam, so dass nicht equilibrierte Zustände herrschen können (Williams, 2001; Bissen & Frimmel, 2003b). Die Oxidation von As^{3+} zu As^{5+} kann mit folgender Formel beschrieben werden (Bissen & Frimmel, 2003b; Beak & Wilkin, 2009):



Bakterien können organische As-Verbindungen (As_{org}) wie z.B. Monomethylarsonsäure, Dimethylarsinsäure aber auch Phenylarsonsäure produzieren. In der Pflanzenwelt treten die höchsten Konzentrationen in den Wurzeln auf. Sehr hohe

Konzentrationen in Böden (> 200 – 300 mg/kg) können einen nennenswerten Transfer in die restlichen Pflanzenteile bewirken (Matschullat, 2000).

2.3. Arsenhaltige Kampfstoffe

As wurde aufgrund seiner Toxizität in vielen Kampfstoffen im 1. und 2. Weltkrieg verwendet. Diese Stoffe sind auf Zellebene deutlich giftiger als reines As (Henriksson et al., 1996). Im 1. Weltkrieg kamen Kampfstoffe zur Anwendung, im 2. Weltkrieg wurden sie lediglich produziert. Die Stoffe sind in der Umwelt persistent und kontaminieren bis heute Boden und Grundwasser (Haas et al., 1998). Abbauprodukte, die heute hauptsächlich im Grundwasser nachgewiesen werden, sind Phenylarsensäure, Phenylarsinoxid und Diphenylarsinsäure (Daus et al., 2008). Überwiegend fanden arsenhaltige Substanzen Anwendung in sogenannten Blaukreuzkampfstoffen. Der Name stammt daher, dass Substanzen mit geringer Flüchtigkeit und hoher Reizwirkung mit einem blauen Kreuz oder Ring gekennzeichnet wurden (Martinetz, 1993). Zu der Gruppe der Blaukreuzkampfstoffe zählen u.a. Adamsit, Arsenrichlorid und Clark I.

Adamsit: Dieser Kampfstoff ist ein hochtoxischer, phenylierter Nasen- und Rachenreizstoff, der auch eine kanzerogene Wirkung hat. Die Strukturformel von Adamsit ($C_{12}H_9AsClN$) ist in Abbildung 2 dargestellt. In Reinform bildet er hellgelbe, nadelförmige Kristalle. Adamsit wurde in Deutschland im 1. und 2. Weltkrieg z.B. für den Einsatz in Granaten, Bomben und Nebelkörpern produziert, um als Aerosol zur Luftvergiftung zu führen. Es ist praktisch wasserunlöslich und bildet im Wasser bei normaler Temperatur keine Hydrolyseprodukte (Kopecz & Thieme, 1996; Schneider et al., 2005). Die akuten Auswirkungen der Exposition sind nach einer kurzen Latenzzeit von ca. 3 min z.B. Niesen, Husten, Tränenfluss, Übelkeit und Erbrechen. Es können auch Schmerzen in der Stirnhöhle und der Brust auftreten (Martinetz, 1993). Als Aerosol findet eine schnelle Hydrolyse zu Diphenylaminarsinoxid und Salzsäure statt. Die Human-toxizität beträgt bei oraler Einnahme LD (Lethale Dosis) 0,6 mg/kg Körpergewicht und beim Einatmen LC (Lethale Konzentration) 620 mg/m³ (30 min) (Kopecz & Thieme, 1996; Schneider et al., 2005).

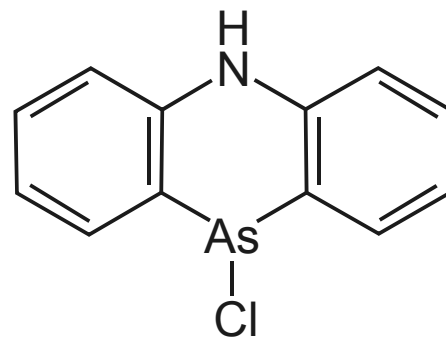


Abbildung 2: Strukturformel von Adamsit

Arsenrichlorid: Dieser Stoff ist eine farblose, ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit mit stechendem Geruch. Die Strukturformel von Arsenrichlorid ist in Abbildung 3 dargestellt. Arsenrichlorid (AsCl_3) wurde im 1. Weltkrieg produziert und eingesetzt. Es wurde als Kampfstoff, Grundchemikalie und Lösungsmittel für weitere Kampfstoffe verwendet. Die Anwendung fand ausschließlich als Aerosol statt, die Einsatzmittel waren z.B. Granaten, Bomben und Rauch- bzw. Nebelkörper. Eine Hydrolyse findet exotherm zu arseniger Säure und Salzsäure statt. Bei Menschen wirkt Arsenrichlorid als hochtoxischer Reizstoff für alle Schleimhäute sowie die Lunge und kann kanzerogen wirken. Die LC beträgt 620 mg/m^3 (30 min) und die LD $0,6 \text{ mg/kg}$ Körpergewicht (Kopecz & Thieme, 1996).

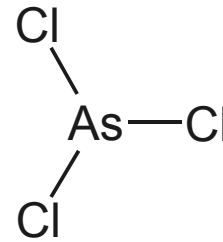


Abbildung 3: Strukturformel von AsCl_3

Clark I: Clark I ist ein Blaukreuzkampfstoff aus Diphenylarsinchlorid ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsCl}$) dessen Abkürzung für Chlor-Arsen-Kampfstoff steht, und der in Deutschland im 1. und 2. Weltkrieg produziert wurde. Die Strukturformel von Clark I ist in Abbildung 4 dargestellt. Dieser Kampfstoff ist in Reinform eine schwach gelbe Substanz von butterartiger

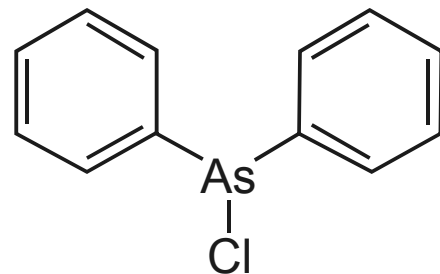


Abbildung 4: Strukturformel von Clark I

Konsistenz, die als Maskenbrecher verwendet wurde (Kopecz & Thieme, 1996; Schneider et al., 2005). Das heißt, der Kampfstoff, der die Filter von Gasmasken passierte, wurde als Lungen- und Reizstoff (Henriksson et al., 1996) mit anderen Substanzen gemischt, damit der Reizeffekt des Clark I dazu führte, dass die Betroffenen ihre Gasmasken abnahmen und sich somit den beigefügten, oft weitaus toxischeren Substanzen aussetzten (Martinetz, 1993). Clark I wurde außerdem als Zusatz zur Schmelzpunktminderung in Schwefellost (Senfgas) verwendet (Martinetz, 1993). Der Stoff wirkt beim Einatmen und Verschlucken giftig und hat laut Kopecz und Thieme (1996) eine LC von 60 mg/m^3 (30 min), laut Schneider et al. (2005) von 606 mg/m^3 (30 min). Er führt akut z.B. zu Tränenfluss, Nasen- und Rachenreiz sowie Husten, Übelkeit, Brechreiz und Erbrechen. Mögliche Wirkungen sind auch Schmerzen in Kopf, Kiefer, Zähnen und unter dem Brustbein (Martinetz, 1993). Eine Abwandlung des Clark I ist Clark II, bei dem an Stelle eines Chlorrestes ein Cyanidrest (CN) am Arsen gebunden ist ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{AsN}$) (Kopecz & Thieme, 1996).

Daus et al. (2008) stellten fest, dass das Abbauprodukt Phenylarsonsäure zusammen mit präzipitierendem Eisen ebenfalls aus der Lösung entfernt wurde. Somit ist auf eine Stabilisierung der Proben zu achten, um die Arsenverbindungen quantifizieren zu können. Die Abbauprodukte weisen überwiegend nicht mehr die hohe Toxizität der Originalstoffe auf (Schneider et al., 2005).

In der Bundesrepublik Deutschland waren 1996 über 3.200 Rüstungsaltslastenverdachtsstandorte bekannt. Auf 27 dieser Verdachtsstandorte wurden chemische Kampfstoffe produziert, auf 132 existierten Füllstellen für Explosiv- und Kampfstoffe. Zusätzlich zu diesen Standorten sind noch Delaborierungsstellen inklusive Spreng- und Brandplätzen (insgesamt 480) sowie Erprobungsstellen (45), Munitionsanstalten und Lager zu nennen auf denen potenziell mit chemischen Kampfstoffen umgegangen wurde (Thieme, 1996).

Produktionsstandorte, an denen arsenorganische Kampfstoffe hergestellt wurden sind Berlin-Haselhorst, Mainkur bei Frankfurt a.M., Frankfurt-Hoechst a.M (Clark I und II), Krefeld-Uerdingen, Dörverden-Barme, Güsen (Adamsit) sowie Seelze, Löderburg/Staßfurt, Ludwigshafen und Leese (Martinetz, 1993; Kopecz & Thieme, 1996). Diese Standorte sind sowohl im Bereich des Bodens als auch des Grundwassers potenziell mit Kampfstoffen und deren Abbauprodukten belastet (Haas et al., 1998; Daus et al., 2008). Aus der Toxizität der Stoffe ergibt sich die Notwendigkeit diese Standorte zu sanieren oder zumindest zu sichern, so dass die bestehenden Kontaminationen sich nicht ausweiten.

2.4. Aufbereitung arsenhaltiger Wässer

Bei einer Kontamination von Grundwasser stellt sich immer die Frage, ob und wie diese Belastung saniert werden kann und muss. Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) schreibt vor, dass alle Grundwasserkörper in einen guten mengenmäßigen und chemischen Zustand gebracht werden sollen (EG-WRRL, 2000). Die Europäische Grundwasserrichtlinie (EG-GWRL) schreibt vor, dass Konzentrationen von Schadstoffen im Grundwasser vermieden oder verringert werden (EG-GWRL, 2006). Daraus folgt in der Europäischen Union die Notwendigkeit, die stärkeren Kontaminationen zu beseitigen. Es gibt verschiedene Methoden As, aus dem Wasser zu entfernen. Allerdings muss danach unterschieden werden, ob eine Aufbereitung zu Trinkwasser oder eine Sanierung von einem kontaminierten Standort stattfinden soll, da bei Trinkwasser laut deutscher Trinkwasserverordnung (TVO) Wasserqualitätsparameter eingehalten werden müssen (TVO, 2001) und das Wasser ohnehin an die Oberfläche gefördert werden muss.

Die am häufigsten in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Verfahren werden ex-situ also nach einer Förderung des Grundwassers und außerhalb des Aquifers angewendet. Eine ex-situ Aufbereitung wird in verschiedenen Publikationen beschrieben. Bandahari et al. (2007) schreiben, dass eine Präzipitation des As mit gelöstem Eisen stattfinden kann. Dies wurde von verschiedenen Gruppen bestätigt (z.B. Wilkie & Hering, 1996; Jeziarski et al., 1999; Meng et al., 2001; Violante et al., 2007). Auch nullwertiges Eisen (Fe^0) eignet sich als Sorptionsmaterial für As (Ramaswami et al., 2001; Su & Puls, 2003; Köber et al., 2005; Tyrovola et al., 2006).

Aluminiumverbindungen eignen sich, wie Eisenverbindungen, ebenfalls zur Entfernung von As aus Wasser (Scott et al., 1995; Violante et al., 2006). Eine weitere Variante, die explizit zur Trinkwasseraufbereitung entwickelt wurde, ist die Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid (GEH) (Driehaus et al., 1998; Driehaus, 2002). Shih (2005) beschreibt die Entfernung von As aus Wasser durch Membrantechnologien.

Im Gegensatz zu den ex-situ Verfahren sind die in-situ Verfahren zu betrachten, die eine Behandlung des Wassers direkt im Aquifer ermöglichen. Für die in-situ Aufbereitung von arsenhaltigen Wässern steht z.B. der Einsatz permeabler, reaktiver Barrieren (PRB) mit Eisenfüllung zur Verfügung (Köber et al., 2005; Wilkin et al., 2009). Hierbei wird ein Querschnitt im Aquifer meist orthogonal zur Grundwasserströmungsrichtung mit Eisen angereichert. Das As im die Barriere durchströmenden Grundwasser kann an den Eisenteilen adsorbieren und wird somit aus dem Wasser entfernt. Rott et al. (1996) beschreiben, dass bei der in-situ Aufbereitung von eisen- und manganhaltigem Grundwasser zu Trinkwasser auch As entfernt wurde. Bei dieser Technik wird Eisen durch die Infiltration von Wasser mit hoher Sauerstoffkonzentration im Aquifer gefällt. Eisenfreies Wasser kann darauf folgend wieder gefördert werden. Bei der Fällung von Eisen wird auch As entfernt. Für diese Methode werden in der Regel zwei Brunnen wechselseitig zur Förderung und Infiltration genutzt. Eine Variation dieses Verfahrens ist die Förderung aus nur einem Brunnen und der Infiltration von Eisenverbindungen und Sauerstoff in Brunnen, die sternförmig um den Entnahmebrunnen angeordnet sind (Miller et al., 2004).

Bei in-situ Verfahren wird das As direkt im Aquifer aus dem Wasser entfernt. Das bedeutet, dass oberirdisch kein kontaminierter Abfall wie Schlämme oder Sorptionsmaterialien entstehen. Bei der oberirdischen Aufbereitung muss dieser kontaminierte Abfall entsorgt und deponiert werden, wodurch hohe Kosten anfallen und das Problem der As-Belastung vom Grundwasser auf die Deponie verlagert wird. Bei einer in-situ Behandlung des Wassers verbleibt das As im Aquifer, dennoch ist das Wasser nicht mehr oder zumindest weniger mit As belastet.

2.5. Zielsetzung

Viele Millionen Menschen sind auf die Trinkwasserversorgung aus As-belasteten Aquiferen angewiesen und leiden zum Teil unter chronischer As-Belastung. As kontaminiert zudem Boden und Grundwasser auf vielen Altlastenstandorten. Auf Rüstungsaltpasten kann eine Kontamination durch As-haltige organische Kampfstoffe verursacht worden sein. Bei der Trinkwasseraufbereitung aus As-belasteten Aquiferen oder der Sanierung As-belasteter Standorte kommen häufig oberirdische Aufbereitungsmethoden zum Einsatz. Durch diese Aufbereitungsmethoden entstehen hohe Kosten und kontaminierter Abfall wie Schlämme oder Filtermaterialien die auf Dauer unter kontrollierten Bedingungen gelagert werden müssen. Die As-Kontamination wird durch diese Methoden vom Aquifer auf Deponien

verlagert. Die kontrollierten Bedingungen bestehen zum Beispiel aus einem Monitoringprogramm in dem die Deponie und deren Ablauf untersucht werden. Durch den Einsatz von in-situ Verfahren zur Aufbereitung der belasteten Wässer entsteht kein kontaminierter Abfall und geringere Betriebskosten (Boochs & Barovic, 1981). Aufgrund dieser Vorteile war die Zielsetzung für diese Arbeit, zu prüfen inwieweit durch ein in-situ Immobilisierungsverfahren sowohl geogen entstandenes As als auch As-haltige Kampfstoffe im Untergrund gebunden und damit langfristig dem hydrologischen Kreislauf entzogen werden kann, so dass eine weitere Kontamination des Grundwassers unterbunden ist.

3. Stand der Forschung

Ausgehend von der Problematik As-belasteter Grundwasserleiter und der Zielsetzung, eine in-situ Immobilisierung des As zu ermöglichen, stellt sich die Frage, welche Mechanismen bei einer in-situ Sanierung eine Rolle spielen. In diesem Kapitel soll der Stand der Forschung hinsichtlich wichtiger Zusammenhänge zur in-situ Immobilisierung von As betrachtet werden. Bedeutende Punkte hierbei sind Mobilität und Immobilisierung von As sowie eine mögliche Remobilisierung. Zudem wird eine in-situ Methode dargestellt, mit der eine Immobilisierung von As bereits möglich ist. Außerdem wird auf die numerische Modellierung von hydrogeochemischen Zusammenhängen eingegangen, mit deren Hilfe die in-situ Immobilisierung modelliert werden kann.

3.1. Mobilität von Arsen

Ravenscroft et al. (2009) definieren vier Mechanismen, die in natürlichen Aquiferen zu einer Mobilisierung des As und somit zu erhöhten As-Konzentrationen im Grundwasser führen können. Die Mechanismen sind ihrer Wichtigkeit nach in absteigender Reihenfolge aufgelistet:

Reduktive Lösung: As kann in Verbindung mit Eisenoxiden vorliegen. Unter stark reduzierenden Milieubedingungen können sich diese Eisenverbindungen auflösen und das As freisetzen. Diese reduzierenden Bedingungen können auftreten, wenn organische Substanzen abgebaut und somit Sauerstoff verbraucht wird. Die Grundwässer, in denen As durch reduktive Lösung vorkommt, enthalten in der Regel auch hohe Eisenkonzentrationen. Das durch diesen Mechanismus freigesetzte As ist in der Regel As^{3+} .

Alkalische Rücklösung: Bei hohen pH-Werten von $>8,0$, aeroben Verhältnissen und der Präsenz von Nitrat oder Sulfat kann As vom Trägermaterial desorbieren. Grundwässer, in denen As durch diesen Mechanismus gelöst wurde, enthalten in der Regel geringe Konzentrationen an Eisen und Mangan. Das durch diesen Mechanismus freigesetzte As ist in der Regel As^{5+} .

Sulfidoxidation: Wenn sich in Grundwasserleitern, die Pyrit (FeS_2) und Arsenopyrit (FeAsS) enthalten, aerobe Bedingungen einstellen, kann eine oxidative Lösung des Pyrits erfolgen. Dabei wird As freigesetzt. Diese Grundwässer sind in der Regel sauer (pH 1–6), enthalten Sulfat und nicht zwangsläufig hohe Eisenkonzentrationen. Das durch diesen Mechanismus freigesetzte As ist in der Regel As^{5+} .

Geothermie: Grundwasser, welches aus tiefen, vulkanischen Quellen kommt, kann aus dem Gestein gelöstes As enthalten. Dieses Wasser hat meistens eine erhöhte Temperatur und weist eine gute Korrelation zwischen der As- und der Chloridkonzentration auf.

Die Mobilität von As kann in der natürlichen Umgebung nur sehr schwer an einem Parameter festgemacht werden. So kann As z.B. an der Oberfläche von Tonmineralen adsorbieren. Der Einfluss auf die Mobilität hängt hier sehr stark von den Oberflächeneigenschaften der Minerale ab.

Bei Oxiden (z.B. Eisen- und Manganoxide) hängt die Oberflächenladung vom pH-Wert ab und somit bestimmt das Milieu, welche As-Verbindungen adsorbiert werden, und wie stark diese gebunden sind. Laut Planer-Friedrich et al. (2001) ist As^{3+} mobiler als As^{5+} . Dixit und Hering (2003) stellten jedoch fest, dass As^{5+} im pH-Bereich von 5-6 bevorzugt adsorbiert wird, während As^{3+} im pH-Bereich von 7-8 eine höhere Affinität zu Ferrihydrit und Goethit hat. Die Oberflächengröße und Struktur hat ebenso einen großen Einfluss. So hat Ferrihydrit eine wesentlich höhere Oberfläche als Goethit (Cornell & Schwertmann, 2003) und adsorbiert mehr As (Dixit & Hering, 2003).

3.2. Arsenimmobilisierung durch Metallsalze

Da As an Metalloxiden adsorbiert (Kap. 3.1), kann die Konzentration gelösten As in der aquatischen Phase durch die Zugabe entsprechender Salze reduziert werden. In diesem Prozess werden As-Verbindungen an metallischen Komplexen, wie z.B. Eisenhydroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gebunden. In Batch-Versuchen wurde die Entfernung von in Wasser gelösten anorganischen As-Verbindungen bereits untersucht (Pierce & Moore, 1982; Scott et al., 1995; Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Rott & Meyer, 2000; Bissen & Frimmel, 2003b; Dixit & Hering, 2003; Violante et al., 2006; Violante et al., 2007). In den Versuchen wurden verschiedene Salze, die Aluminium und Eisen enthielten, als Fällungsmittel für die Entfernung des As verwendet. Aus den Ergebnissen ging hervor, dass sowohl Aluminium- als auch Eisenverbindungen in der Lage waren, das im Wasser gelöste As durch einen Co-Fällungsprozess sowie einen Adsorptionsprozess zu entfernen.

Die zur Fällung und Adsorption verwendeten Eisenkomponenten waren sowohl elementares (Fe^0), als auch zweiwertiges (Fe^{2+}) und dreiwertiges (Fe^{3+}) Eisen. Eine Fällung von As setzte immer eine höhere Menge eingesetztes Eisen als vorhandenes As voraus (Scott et al., 1995; Wilkie & Hering, 1996). So konnte z.B. beim Einsatz von FeCl_3 eine Rate von eingesetztem Eisen zu entferntem As von 40 beobachtet werden (Meng et al., 2001). Wilkie und Hering (1996) ermittelten für As^{3+} die höchste Adsorptionsrate an $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hergestellt aus FeCl_3 , bei pH 7 mit 0,05 MAs/MFe und für As^{5+} mit 0,12 MAs/MFe bei pH 4. Durch FeCl_3 -Dosierung konnte

As_{anorg} um ungefähr 90% (Scott et al., 1995) und von ungefähr 300 $\mu\text{g/l}$ auf unter 50 $\mu\text{g/l}$ gesenkt werden (Meng et al., 2001). Su und Puls (2003) zeigten in einem Säulenversuch mit einem Fe^0 : Sediment Füllungsverhältnis von 50 : 50, dass die As-Konzentration von 2 mg/l über 500 Porenvolumina auf 0 mg/l gesenkt werden konnte. Ramaswami et al. (2001) erreichten bei einer Kontaktzeit von 0,5-3 h eine As-Entfernung von >90% mit Fe^0 .

Durch die Dosierung von 10 mg/l $Al(SO_4)_3$ konnte die As-Konzentration um 69% gesenkt werden (Scott et al., 1995). Bei einer Dosierung von 20 mg/l wurde eine Verringerung der As-Konzentration um 90% beobachtet (Bissen & Frimmel, 2003b). Es zeigte sich allerdings, dass Eisen eine bessere Rate in der Entfernung von As aufweist als Aluminium (Scott et al., 1995; Bissen & Frimmel, 2003b).

Laut Literatur stellte sich heraus, dass As^{5+} einfacher aus dem Wasser zu entfernen ist als As^{3+} (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Meng et al., 2001; Bissen & Frimmel, 2003b). Die Sorptionskonstanten sind jedoch stark pH abhängig, so dass diese Aussage nicht immer zutrifft. Abbildung 5 zeigt, dass bei einem pH von 5 – 6 As^{5+} und bei einem pH von 7 - 8 As^{3+} bevorzugt an Eisenverbindungen adsorbiert wird.

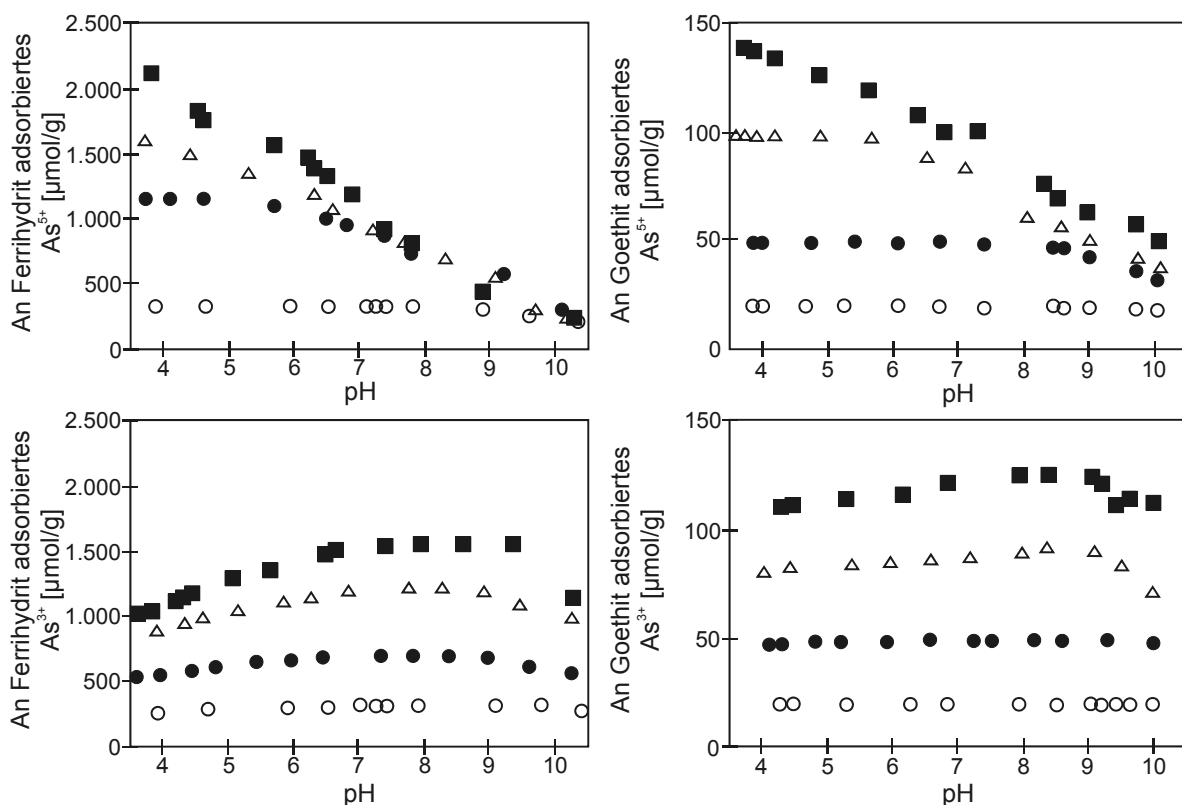


Abbildung 5: pH-Abhängigkeit der Sorption von As^{3+} (unten) und As^{5+} (oben) auf Ferrihydrit (links) und Goethit (rechts) As-Konzentrationen: ■ 100, Δ 50, • 25, O 10 $\mu\text{mol/l}$ (verändert nach Dixit und Hering (2003))

Über die Entfernung von kampfstoffbürtigem As_{org} durch Metallsalze gibt es keine Informationen. Daus et al. (2008) beobachteten in einem Stabilisierungsversuch,

dass neben As^{5+} und As^{3+} auch Phenylarsonsäure, ein Kampfstoffabbauprodukt, mit Eisen co-präzipitierte.

Auch Konkurrenten bei der Adsorption spielen eine Rolle für die Immobilisierung des As. Es wurde gezeigt, dass das Vorhandensein von Sulfaten, Phosphaten, Silikaten, Ammonium und Bicarbonat die Effizienz der Fällung beeinflussen kann (Hering et al., 1996; Wilkie & Hering, 1996; Meng et al., 2001; Dixit & Hering, 2003; Su & Puls, 2003), da diese Substanzen oft die gleichen Sorptionsplätze belegen. Phosphate adsorbieren stark an Eisenverbindungen. So konnten Dixit und Hering (2003) beobachten, dass bei pH 4 und 100 μMol Phosphat die Adsorption von As^{5+} auf Ferrihydrit von >95% auf 80% und von As^{3+} von 75% auf ~0 reduziert wurde. Auch verschiebt sich der pH-Wert, an dem As^{5+} oder As^{3+} besser sorbiert werden sowohl bei Ferrihydrit als auch bei Goethit um ca. 1 Einheit nach unten. Gelöstes Fe^{2+} jedoch erhöht die Adsorptionsdichte von As auf Goethit (Dixit & Hering, 2006).

3.3. Unterirdische Enteisenung und Entmanganung

Die Unterirdische Enteisenung und Entmanganung (UEE) ist eine aus der Trinkwasseraufbereitung bekannte Methode bei der mindestens zwei Brunnen und eine Belüftungseinrichtung installiert werden (Abbildung 6). Wasser wird aus einem Brunnen gefördert, mit Sauerstoff angereichert und in einen weiteren Brunnen wieder infiltriert. Im nächsten Zyklus wird die Förderrichtung umgekehrt. Der dem Wasser zugegebene Sauerstoff führt zu einer Fällung des im Wasser gelösten Eisens, das Mangan wird durch biologische Prozesse entfernt (Rott et al., 1978; Henning & Rott, 2003).

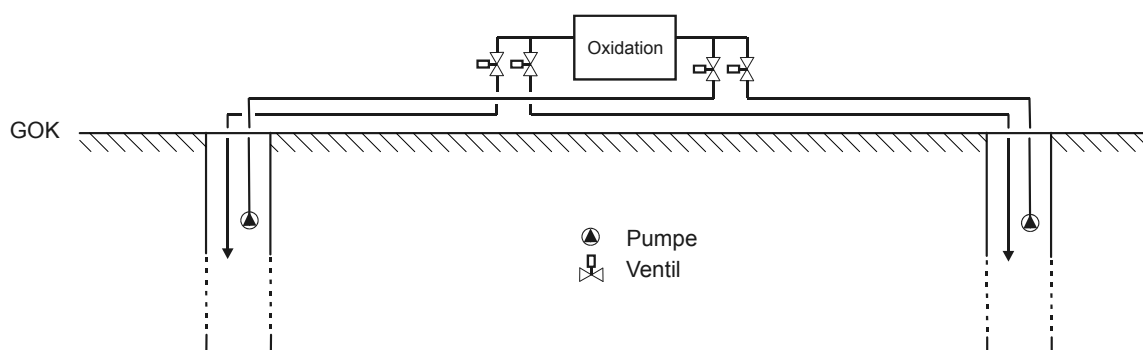


Abbildung 6: Prinzipskizze einer Anlage zur Unterirdischen Enteisenung und Entmanganung (verändert nach Meyerhoff (1996))

Eine effektive UEE geschieht in zwei Phasen (Henning, 2004). In der ersten Phase wird ein reaktiver Bereich um die Förder- und Infiltrationsbrunnen aufgebaut. Während dieser Phase wird durch den dem Infiltrationswasser zugeführten Sauerstoff das Redoxpotenzial im Wasser erhöht. Dies führt zu einer Oxidation des im Wasser gelösten Eisens und zu einer Umwandlung zu Eisenhydroxid. Die

Eisenhydroxidpartikel präzipitieren und lagern sich an der Gesteinsmatrix an. Bei Wasserförderung aus einem Brunnen wird Wasser von außerhalb des beeinflussten Bereiches in den reaktiven Bereich befördert, da die Fördermenge größer ist als die Infiltrationsmenge. An dem bereits gefällten Eisenhydroxid kann weiteres gelöstes Eisen adsorbieren, das wiederum oxidiert wird. Somit bildet sich im Untergrund um die Brunnen herum ein reaktiver Bereich aus, der durch die zunehmende Eisenmenge immer mehr Eisen binden kann.

Die Entmanganung findet in der zweiten Phase nach der vollständigen Enteisenung des Förderwassers statt, da reduziertes Eisen bereits oxidiertes Mangan wieder reduzieren kann. Die Entmanganung findet somit räumlich näher an den Brunnen statt, da das Eisen weiter entfernt von den Brunnen ausfällt. Die vorwiegenden Prozesse bei der Entmanganung sind nicht chemischer, sondern biologischer Natur. Da zunächst ein Bioreaktor aufgebaut wird und das Wasser eisenfrei sein muss, tritt die Entmanganung zeitlich verzögert ein (Henning, 2004).

Dieselben Prozesse, die bei der Immobilisierung von As durch Eisen beobachtet werden, wirken auch bei der UEE (Appelo & De Vet, 2003). Die gebildeten Eisenhydroxidpartikel können bei ihrer Bildung As mitfällen oder nach ihrer Bildung gelöstes As adsorbieren. So konnte bei der Untersuchung einer Anlage zur UEE beobachtet werden, dass auch die Konzentration gelösten As im Förderwasser zurück ging (Rott et al., 1996; Rott & Meyer, 2000). Die As-Konzentration sank mit der Eisenkonzentration schneller als die Mangankonzentration. In diesem Versuch konnte die As-Konzentration von 40 µg/l auf deutlich unter 10 µg/l gesenkt werden.

Die Ablagerung von Eisenhydroxid in den Poren des Aquifers kann theoretisch zu Clogging-Prozessen führen. Das konnte allerdings in der UEE bisher nicht beobachtet werden. Es wird vermutet, dass sich die Partikel vornehmlich in den Totporen ablagern. Zudem wird davon ausgegangen, dass bei einer Verengung der Poren der reaktive Bereich sich durch die entstehenden höheren Fließgeschwindigkeiten selbst erweitert da der reaktive Bereich proportional zur Menge des Infiltrationswassers ist (Rott & Friedle, 2000). Rott et al. (1978) schätzten ab, dass in einem Radius von 25 m um einen Brunnen bei einem 10 m mächtigen Aquifer, 10 mg/l Eisen im Grundwasser und einer Jahresförderrate von 1.000.000 m³ ein vollständiges Clogging des Porenraumes erst nach 350 Jahren auftritt.

Da bei der UEE das ausgefällte Eisen und Mangan im Untergrund verbleiben, fällt kein zu entsorgender Abfall an. Rechnerisch konnte gezeigt werden, dass das in-situ Verfahren 10-mal kosteneffizienter ist, als ein vergleichbares ex-situ Verfahren (Boochs & Barovic, 1981).

Die Kosteneffizienz und die Möglichkeit der Arsenentfernung können z.B. genutzt werden um kostengünstige Anlagen zur Trinkwassergewinnung z.B. in Bangladesch und Indien zu errichten. So beschreibt Kauffmann (2008) einen Kleinversuch, in dem eine solche Anlage in West-Bengalen mit geringen Kosten und lokalen Materialien und Personal aufgebaut wurde. Im Versuch wurden 6 m³ Wasser mit erhöhter

Sauerstoffkonzentration pro Zyklus aus einem Vorratsbehälter in die Einbrunnenanlage infiltriert und die doppelte Menge wieder gefördert. Die As-Konzentration konnte auf diese Weise von fast 30 µg/l auf unter 5 µg/l gesenkt werden. Einen ähnlichen Versuch mit 1 m³ Infiltrationsvolumen und einem Sicherheitsfilter bestehend aus einem Sand- und einem GEH-Filter zwischen Belüftungs- und Vorratstank beschreiben van Halem et al. (2010). Bei diesem in Bangladesh durchgeführten Versuch konnte die As-Ausgangskonzentration von 145 µg/l nicht erfolgreich auf Trinkwasserqualität gesenkt werden.

3.4. Remobilisierung von Arsen

Die gebundenen As-Verbindungen können unter bestimmten Voraussetzungen remobilisiert werden. Das bedeutet, dass sich der Metall-As-Komplex auflöst und das As von der festen in die gelöste Phase übergeht. Ramaswami et al. (2001) beobachteten bei der Bindung von As an elementarem Eisen in einem dreistündigen Leaching-Test keine Remobilisierung. An anderer Stelle wird davon berichtet, dass sich aus Aluminiumverbindungen mehr As rücklösen lässt als aus Eisenverbindungen (Jeziarski et al., 1999). In Eisenschlamm gebundenes As weist niedrige Rücklösungsraten auf (Meng et al., 2001). Diese Versuche lassen darauf schließen, dass die As-Metallverbindungen stabil sind. Bei stark reduzierenden oder sehr sauren Verhältnissen kann sich jedoch die Eisenverbindung, an dem das As sorbiert ist, auflösen. Dies ist derselbe Prozess wie bei der Mobilisierung von As (Ravenscroft et al., 2009).

Rott und Meyer (2000) führten einen Remobilisierungsversuch im Rahmen einer UEE, in der auch As entfernt wurde, durch. In diesem Versuch ist die Sauerstoffanreicherung gestoppt und nur Wasser gefördert worden. Während dieses vierwöchigen Versuchs stieg die Mangankonzentration von Beginn an wieder an. Die Eisen- und die As-Konzentration blieben jedoch weiterhin bei unter 50 µg/l beziehungsweise unter 10 µg/l. Ein weiterer Remobilisierungsversuch im Rahmen einer As-Entfernung mittels UEE ist in Kauffmann (2008) beschrieben. Hier wird die As-Ausgangskonzentration von ca. 15 µg/l in zwei zweiwöchigen Remobilisierungsversuchen nicht erreicht. Die As-Konzentrationen bleiben unter 5 µg/l. Das lässt darauf schließen, dass der reaktive Bereich auch nach der Abschaltung der Sauerstoffanreicherung wirksam ist.

3.5. Modellierung von reaktivem Stofftransport

Die numerische Modellierung bietet die Möglichkeit Prozesse in der in-situ Sanierung zu optimieren (z.B. Burmeier et al., 2003; Bayer & Finkel, 2006; Liang & Falta, 2008; Cohen et al., 2009; Saponaro et al., 2009). Zudem können aufgrund von Modellierungsergebnissen Risiken abgeschätzt und Entscheidungen getroffen werden (Brassington & Younger, 2010). Ein Grundwassermodell kann nach einer Kalibrierung und Validierung an Beobachtungen und Messungen für eine voraussagende Aussage verwendet werden. Somit können Zustände simuliert werden, die nicht beobachtet wurden (Thangarajan, 2007).

Die dreidimensionale instationäre Grundwasserströmung mit konstanter Dichte in einem porösen, inhomogenen und anisotropen Medium kann mit folgender partiellen Differenzialgleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial \phi^*}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial \phi^*}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial \phi^*}{\partial z} \right) - W = S_0 \frac{\partial \phi^*}{\partial t} \quad (2)$$

K_x , K_y und K_z sind die hydraulischen Durchlässigkeiten in x-, y- und z-Richtung [LT^{-1}]. W ist ein Term für Quellen und Senken [T^{-1}], ϕ^* ist die Druckhöhe [L] und S_0 stellt den Speicherkoeffizienten [L^{-1}] dar, während t die Zeit ist [T] (verändert nach Bear (1979)). Da es in der Regel schwierig ist, partielle Differentialgleichungen analytisch exakt zu lösen, werden numerische Methoden, wie z.B. die Finite Differenzen Methode (FDM) oder die Finite Elemente Methode (FEM), angewandt. Diese Methoden berechnen in einem diskretisierten Netz anhand der den Knoten zugewiesenen Eigenschaften die Druckhöhe und somit die Grundwasserströmung.

Ein Modell, das Gleichung (2) nach der FDM löst, ist das 1988 entwickelte MODFLOW (McDonald & Harbaugh, 1988), welches in den Jahren 1996, 2000 und 2005 weiterentwickelt wurde (Harbaugh & McDonald, 1996; Harbaugh et al., 2000; Harbaugh, 2005). Mit MODFLOW ist es möglich, die Grundwasserströmung unter Berücksichtigung unterschiedlicher hydraulischer Durchlässigkeiten, Speicherkoeffizienten und Randbedingungen wie Festpotenzial (Dirichlet), Zu- und Abstrom (Neumann) sowie halbdurchlässiger Randzonen (Cauchy) zu berechnen.

Stofftransport in einer Grundwasserströmung kann mit der folgenden Massentransportgleichung für den dreidimensionalen Fall gelöst werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial L_j} \right) - \frac{\partial}{\partial L_i} (v_i C) + \frac{q_i}{\theta} C_s + \sum_{k=1}^N R_k \quad (3)$$

Hierbei sind $i, j = 1, 2, 3$ (für die drei kartesischen Koordinaten), C = Konzentration gelösten Stoffes im Grundwasser [ML^{-1}], t = Zeit [T], L_i, L_j = Entfernung in i und j Richtung [L], D_{ij} = hydrodynamischer Dispersionskoeffizient in i und j Richtung [L^2T^{-1}], v_i = Abstandsgeschwindigkeit [LT^{-1}], q_s = volumetrischer Strom in einer Quelle oder

Senke [T^{-1}], C_s = Konzentration in der Quelle oder Senke [ML^{-3}], θ = Porosität des porösen Mediums [-] und R_k = chemischer Reaktionsterm [$ML^{-3}T^{-1}$] (Thangarajan, 2007).

Auf einem mit MODFLOW berechneten Strömungsfeld kann Gleichung (3) durch andere Programme berechnet werden. Diese Programme können eine oder mehrere gelöste Spezies mit der Grundwasserströmung unter Berücksichtigung eventueller Sorption transportieren. Zwei dieser Modelle sind HST3D (Kipp, 1987) und MT3DMS (Zheng & Wang, 1999; Zheng, 2010).

Um geochemische Reaktionen zu berechnen, ist es notwendig, die Stoffe nicht nur zu transportieren, sondern auch die Reaktionen zwischen den Stoffen und Umwandlungen zu anderen Stoffen zu berechnen. Ein Modell für geochemische Reaktionen und Speziationen ist PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999; Appelo & Postma, 2005). Mit diesem Modell können Reaktionen in der gelösten Phase, mit Festphasen, der Gasphase, Austauscheroberflächen und Oberflächenkomplexierung berechnet werden. Für die Berechnung der Reaktionen werden verschiedene geochemische Datenbanken wie z.B. WATEQ4F (Ball & Nordstrom, 1991) verwendet.

Um reaktiven Stofftransport zu berechnen, müssen ein Strömungsmodell, ein Transportmodell und ein Reaktionsmodell miteinander gekoppelt werden. Zwei Modelle, mit denen reaktiver Stofftransport berechnet werden kann, sind PHAST (Parkhurst et al., 2010) und PHT3D (Prommer et al., 2003; Prommer & Post, 2010). Mit PHAST wird auf einem MODFLOW Strömungsfeld unter Kopplung von HST3D und PHREEQC der reaktive Stofftransport berechnet. Für PHT3D wird ebenso ein MODFLOW Strömungsfeld benötigt. Dieses Modell koppelt jedoch MT3DMS und PHREEQC für den reaktiven Stofftransport.

3.6. Offene wissenschaftliche und technische Fragen

Aus den dargestellten Mechanismen (Fällung von As, Möglichkeit der in-situ Behandlung) ergeben sich für die in-situ Immobilisierung von As-haltigen Kampfstoffen eine Reihe wissenschaftlicher und technischer Fragen, die es zu klären gilt. Zum einen existieren keine Daten zur Fällung von organischen As-haltigen Kampfstoffen. Hier gilt es zu ermitteln, inwieweit diese Verbindungen durch Eisenfällung immobilisiert werden können. Weiterhin ist nicht klar, ob es möglich ist, gelöstes Eisen durch einen Brunnen in einen Aquifer einzubringen, ohne den Brunnen zu schädigen. Durch Ausfällungen von Eisen in einem Brunnenfilter kann dieser verstopfen und somit unbrauchbar gemacht werden. In einem von Frimmel & Bissen (2001) durchgeführten Technikumsversuch wurde Eisennitrat und Natriumhydrogencarbonat über unterschiedliche Brunnen in einen künstlichen Aquifer eingetragen. Daraus resultierte eine starke Verringerung des Durchflusses im Aquifer. Eine weitere bedeutende Frage ist, ob die gefällten Verbindungen wieder

remobilisiert werden können und in welchem Umfang dies geschehen kann. Abschließend ist zu klären ob die erzielten Ergebnisse numerisch modelliert werden können, um eine Optimierung zu ermöglichen.

4. Lösungsansatz

Auf der Grundlage der offenen wissenschaftlichen und technischen Fragen wird die Zielstellung dieser Arbeit in Teilzielen definiert. Es ist ein **Verfahren zur in-situ Immobilisierung von Arsen zu entwickeln** (Ziel 1). Basis dieses Verfahrens soll die Unterirdische Enteisenung und Entmanganung sein, jedoch dahingehend modifiziert, dass die **Infiltration von im Infiltrationswasser gelöstem Metall** (Ziel 2) möglich ist. Dieses Verfahren zielt darauf ab, sowohl das anorganische Arsen aus der aquatischen Phase entfernen zu können, aber auch die durch Kampfstoffe verursachten organischen Arsenverbindungen. Eine **Untersuchung der Remobilisierbarkeit** (Ziel 3) der gebundenen Arsenverbindungen prüft die Nachhaltigkeit des Verfahrens. Eine **konzeptionelle numerische Modellierung der Prozesse** (Ziel 4) ermöglicht die Optimierung der Prozessparameter.

Der Lösungsansatz für die Ziele 1 und 2 ist, einen Feldversuch auf einem kontaminierten Standort durchzuführen, in dem die in-situ Immobilisierung von Arsen erprobt wird. In diesem Feldversuch wird der Machbarkeitsnachweis erbracht und zusätzlich wichtige Prozessparameter bestimmt. Um die Versuchsanlage für diesen Feldversuch zu dimensionieren, wird die Infiltration von gelöstem Metall zunächst in Laborversuchen getestet. Hierzu werden Batchversuche durchgeführt, um aufzuzeigen, dass es möglich ist, Arsenverbindungen durch Zugabe von gelösten Metallen zu immobilisieren, und zu bestimmen, welche Verbindungen dazu am besten geeignet sind. In Säulenversuchen wird weiterhin dargestellt, dass dieses Prinzip auch in einem (künstlichen) Aquifer anwendbar ist. Anschließend an den Feldversuch wird eine Nachhaltigkeitsanalyse durchgeführt, um die Remobilisierbarkeit der immobilisierten Arsenverbindungen zu untersuchen und Ziel 3 zu erreichen. Dies ist notwendig, da ein Verfahren nur bei einer dauerhaften Immobilisierung der Arsenverbindungen praxistauglich ist. Abschließend werden zur Erreichung von Ziel 4 die Ergebnisse des Feldversuches mit einer konzeptionellen numerischen Modellierung nachgebildet. Hier können Prozessparameter optimiert und weitere Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens rechnerisch erprobt werden.

5. Standortbeschreibung

Das Grundwasser im Bereich einer untersuchten norddeutschen Rüstungsalblast ist unter anderem stark mit As kontaminiert. Neben halogenierten Kohlenwasserstoffen, sprengstofftypischen Verbindungen und Abbauprodukten von schwefelhaltigen Kampfstoffen sind im Grundwasser Gesamarsenkonzentrationen (As_{ges} , As_{org} + As_{anorg}) von bis zu 9 mg/l nachgewiesen worden. 85-95% des As_{ges} sind organischer Natur und somit größtenteils phenylierte Arsenverbindungen. As_{anorg} wurde als As^{3+} und As^{5+} mit jeweils <10% nachgewiesen. Auf der Rüstungsalblast wurden im 1. und 2. Weltkrieg chemische Kampfstoffe erforscht, hergestellt, abgefüllt und getestet. Zwischen und nach den Weltkriegen wurden große Mengen von Kampfstoffen durch Verbrennen oder Vergraben entsorgt. Durch die unsachgemäße Behandlung sind große Mengen an Kampfstoffen in den Boden und das Grundwasser eingedrungen.

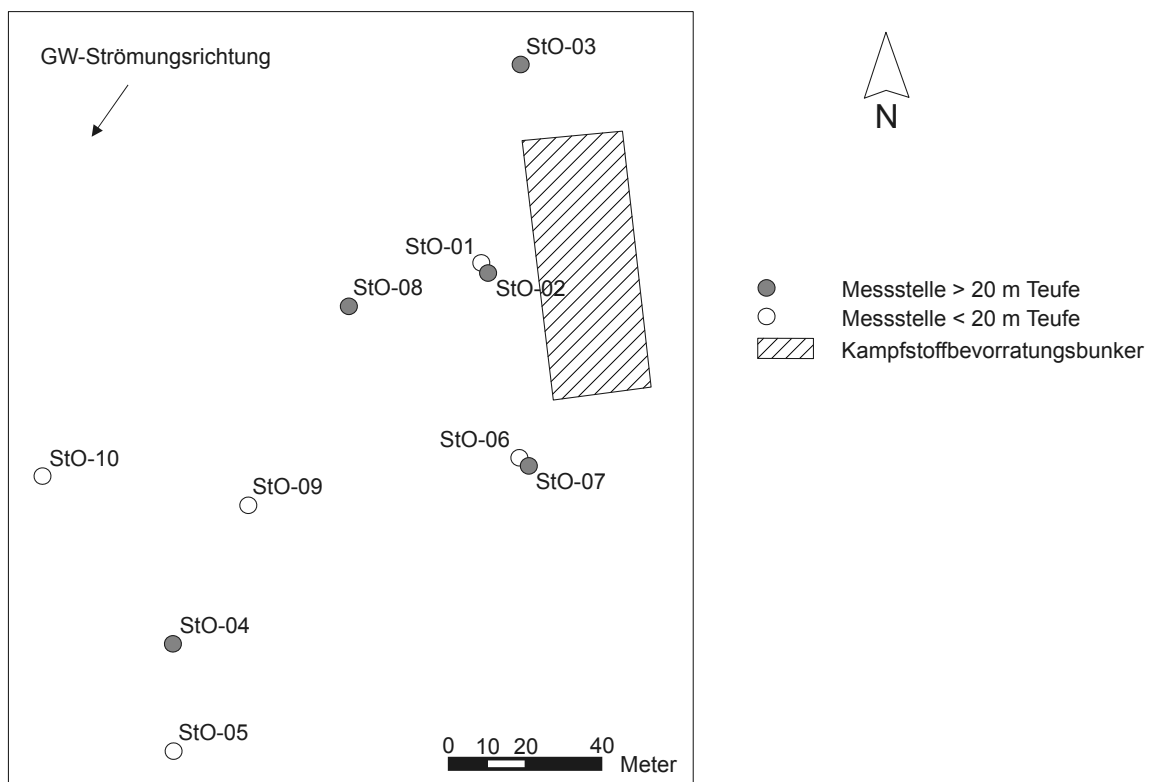


Abbildung 7: Teilgebiet der Rüstungsalblast mit dem Untersuchungsgebiet im Abstrom eines Kampfstoffbevorratungsbunkers

Heute wird auf dem Standort zur Grundwassersanierung eine ‚pump-and-treat‘ Anlage betrieben. Die Anlage ist dreistraßig und mehrstufig und hat eine Kapazität von 190 m³/h. Das As_{org} wird in der Anlage zunächst mit Aktivkohlefiltern entfernt, während das As_{anorg} mit Filtern, die mit granuliertem Eisenhydroxid (Driehaus et al.,

1998; Driehaus, 2002) gefüllt sind, entfernt wurde. Die Eisenhydroxidfüllung der Filter wurde durch Aktivkohle ersetzt um diese als Polzeifilter zu betreiben.

Eine Übersicht über den Standort ist in Abbildung 7 zu sehen. Der vorliegende Aquifer ist mittelsandig, ca. 40 m mächtig und wird durch Mergelschichten grob in zwei Stockwerke unterteilt. Die Grundwasserströmungsrichtung verläuft von NO nach SW. Die in Abbildung 7 dargestellten Messstellen wurden zu Beginn der Studie beprobt und auf As_{ges} , As_{anorg} und As_{org} analysiert. In Tabelle 1 sind die Analyseergebnisse aufgetragen. Die Proben wurden vor Ort stabilisiert (siehe Kap. 6.1), um eine Bestimmung auf As_{org} und As_{anorg} vorzunehmen. Die Analyse erfolgte gemäß der in Kap. 6.1 dargestellten Methoden. Die Summe der Messungen von As_{org} und As_{anorg} ist in As_{ges} cal. abgebildet. As_{ges} ICP entspricht der direkten Messung von As_{ges} . Die Abweichung zwischen As_{ges} cal. und As_{ges} ICP lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher Verfahren und Proben erklären.

Tabelle 1: Arsenzusammensetzung in Brunnen vom Standort

Brunnen	As^{3+} [mg/l]	As^{5+} [mg/l]	As_{org} [mg/l]	As_{ges} cal. [mg/l]	As_{ges} ICP [mg/l]
StO-01	2,44	0,28	6,08	8,80	9,05
StO-02	0,24	0,04	0,36	0,55	0,56
StO-03	0,10	0,01	0,66	0,77	0,77
StO-04	0,21	0,02	2,14	2,37	2,40
StO-05	0,003	0,002	0,076	0,081	0,08
StO-06	0,71	0,13	0,27	1,11	1,18
StO-07	0,10	0,03	0,02	0,15	0,03
StO-08	0,13	0,04	1,49	1,66	1,61
StO-09	2,37	0,15	5,24	7,76	7,83
StO-10	0,16	0,02	0,18	0,36	0,26

Die As_{ges} -Konzentrationen auf dem Standort liegen zwischen 0,03 mg/l und 9,05 mg/l mit einem Mittelwert von 2,38 mg/l und einem Median von 0,98 mg/l. Der Anteil von As_{anorg} am As_{ges} liegt zwischen 6 % und 87 % bei einem Mittelwert von 37 % und einem Median von 32 %. Der überwiegende Anteil des As_{ges} ist organischer Natur. Ein nicht unerheblicher Teil, in einigen Messstellen sogar der überwiegende Teil, ist As_{anorg} . Die Eisenkonzentrationen wurden nicht gemessen, sind aber laut Auskunft des Standortbetreibers in dem Bereich dieser Brunnen sehr gering (<200 µg/l).

Auf dem Standort soll die Versuchsanlage für den Feldversuch zur in-situ Immobilisierung von As aufgebaut werden. Die As-Belastung ist sehr heterogen und lokal sowohl in der horizontalen als auch der vertikalen Richtung stark variierend. Es existieren mehrere ‚hot-spots‘ auf dem Standort (z.B. StO-01 und StO-09) mit deutlich höheren As_{ges} -Konzentrationen als in der Umgebung. Für die Erstellung der Feldversuchsanlage wurde der Abstrom eines ‚hot-spots‘ gewählt. An dieser Stelle befand sich bei der Aufstellung der Versuchsanlage ein ehemaliger Kampfstoff-bevorratungsbunker. Neben diesem Bunker wurde nach dem 2. Weltkrieg der Inhalt

der Zisternen bestehend aus Lost und arsenhaltigen Zusätzen in Zinkwannen verbrannt. Durch Korrosion der Wannen und der Tatsache, dass As nicht verbrennt, sind große Mengen Kampfstoff(-abbauprodukte) in den Boden und auch ins Grundwasser eingedrungen. Die Messstelle StO-01 befindet sich direkt im Abstrom des Bunkers.

In Abbildung 8 ist ein Schnitt von NO nach SW durch das Untersuchungsgebiet zu sehen. Auf der linken Seite befindet sich der ehemalige Kampfstoffbevorratungsbunker und somit die Quelle. Die Grundwasserströmungsrichtung verläuft von NO nach SW. Der Grundwasserspiegel befindet sich in etwa 5-7 m unter GOK. Die vertikalen Markierungen bezeichnen die Brunnen, die im Schnitt liegen. Daneben ist die As_{ges} -Konzentration aufgetragen, die vor Bau der Versuchsanlage in den Messstellen gemessen wurden. Es ist zu erkennen, dass die As-Fahne von der Quelle aus offensichtlich unter die Mergelschicht absinkt, da die As_{ges} -Konzentration unter der Mergelschicht deutlich höher ist als darüber.

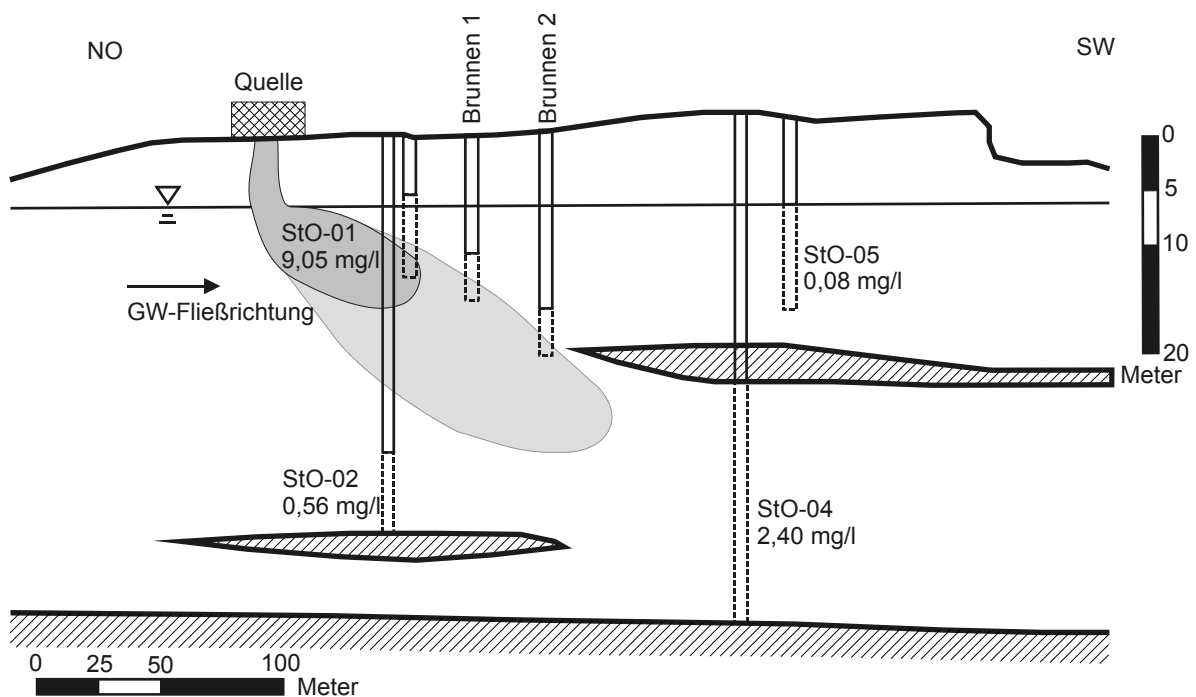


Abbildung 8: Geologischer Schnitt mit Lage der neu erstellten Förder- und Infiltrationsbrunnen; Neben den Filterstrecken der Messstellen sind die vor der Installation der neuen Brunnen gemessenen As_{ges} -Konzentrationen aufgetragen.

Für die Versuchsanlage wurden auf dem Standort zwei bidirektionale Brunnen (Brunnen 1 und Brunnen 2) und fünf Messstellen (MS-01 – MS-05) eingerichtet, um Probenahmen und die Überwachung von Wasserparametern und Wasserständen zu ermöglichen. Die Lage der Brunnen und der Messstellen ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Brunnen wurden im Abstrom der Quelle und in der Tiefe der vermuteten Fahne in 30 m Abstand zueinander abgeteuft. Eine As-Analyse nach der

Erstellung der Brunnen zeigte eine As_{ges} -Konzentration von 1,3 mg/l in Brunnen 1 und 2,5 mg/l in Brunnen 2. Die erstellten Brunnen haben eine Teufe von 15 m (Brunnen 1) und 19 m (Brunnen 2) unter GOK. Unten im Brunnen befinden sich ein 1 m langes Sumpfrohr und darüber die 4 m lange Filterstrecke. Die Förderpumpen sind in einer Tiefe von 9 bzw. 13 m unter einem Packer eingebaut. Die Infiltrationsleitung ragt 1 m über die Pumpe hinaus. Die Messstellen sind mit einer Teufe von 14,2 m bis 16,2 m unter GOK mit ebenfalls 4 m Filterstrecke erstellt worden. Die Filterstrecken der Messstellen liegen zwischen den Filterstrecken der Brunnen. Die Auswertung der in beiden Brunnen und einer Messstelle durchgeführten Pumpversuche (nach Chow und Jakob (Krusemann & de Ridder, 1973)) und Kornsummenanalysen (nach Hazen & Zieschang und Beyer (Langguth & Voigt, 2004)) ergab eine hydraulische Durchlässigkeit im Aquifer im Bereich der Brunnen von ca. $4,5 \cdot 10^{-4}$ m/s. Die Ergebnisse der Kornsummenanalysen sind im Anhang aufgeführt.

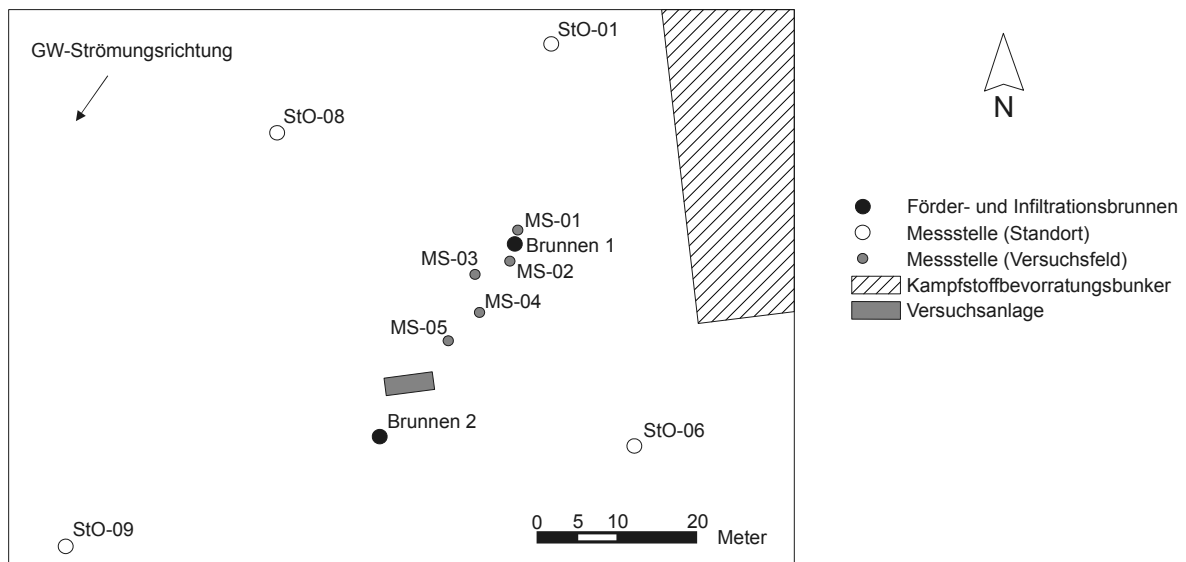


Abbildung 9: Lageplan des Versuchsfelds

6. Experimentelle Untersuchungen

Die Immobilisierung von organischen und anorganischen As-Verbindungen ist durch die Co-Präzipitation und die Adsorption an Metalloxide/-hydroxide möglich. Wie in Kap. 3.2 dargestellt wurde, sind Eisenverbindungen für die Immobilisierung von As besser geeignet als Aluminiumverbindungen. Aus diesem Grund wurden Eisenverbindungen für den Einsatz in der in-situ Immobilisierung von As im Labormaßstab getestet und basierend auf diesen Ergebnissen ein Verfahren entwickelt. Technische Basis des Verfahrens ist die UEE mit zusätzlicher Eisendosierung.

Um die in-situ Immobilisierung sowohl kampfstoffbürtiger organischer als auch anorganischer As-Spezies zu untersuchen, wurden Batch- und Säulenversuche im Labor sowie ein Langzeitfeldversuch durchgeführt. Um nach einer erfolgreich gezeigten Immobilisierungsleistung die Nachhaltigkeit des Verfahrens aufzuzeigen, wurden erneut Labor- und Feldversuche durchgeführt. Mit einer Nachhaltigkeitsuntersuchung wurde geprüft, ob das bei der Immobilisierung fixierte As wieder in Lösung geht, und die Sanierungsmethode somit nur einen temporären Effekt hat.

6.1. Probenahme und Analyse

Zur zuverlässigen Messung der As-Verbindungen in den experimentellen Untersuchungen ist eine Auftrennung verschiedener Arsenverbindungen notwendig (Speziesanalytik). Um die As-Verbindungen analysieren zu können, ist es wichtig, dass diese Verbindungen nicht nach der Probenahme im Probenahmegefäß präzipitieren und so nicht mehr nachgewiesen werden können. Eine Präzipitation kann zum Beispiel dadurch hervorgerufen werden, dass die im Wasser gelösten Eisenverbindungen unter Sauerstoffkontakt präzipitieren und das As durch Co-Präzipitation oder Adsorption aus der Probenlösung entfernt wird. Auch für die Speziation der Arsenverbindungen ist eine Stabilisierung notwendig, da sich durch die Probenahme das Milieu im Probenahmegefäß von dem im Aquifer unterscheidet. Dadurch kann eine Verschiebung der Oxidationsstufen hervorgerufen werden (Stummeyer et al., 1996; Daus et al., 2002; McCleskey et al., 2004).

6.1.1. Stabilisierung As_{ges} , Fe und Mn

Die Präzipitation der gelösten Eisen- und Manganverbindungen kann durch eine Verringerung des pH-Wertes der Probe verhindert werden. Im sauren Milieu ist im Wasser gelöstes Eisen und Mangan stabiler als in alkalischem Milieu (Abbildung 10). Somit stabilisiert eine Verringerung des pH-Wertes sowohl die Eisen- und Mangan-

als auch die Arsenverbindungen. Das Redoxpotenzial beeinflusst die Löslichkeit von Eisen ebenfalls. Für diese Arbeit wurden die Proben, an denen As_{ges} , Eisen und Mangan nachgewiesen wurde, durch ansäuern stabilisiert. Hierzu wurde den Proben ca. 1-2 Volumenprozent verdünnte Salpetersäure (McCleskey et al., 2004) zugegeben, um den pH-Wert zu senken.

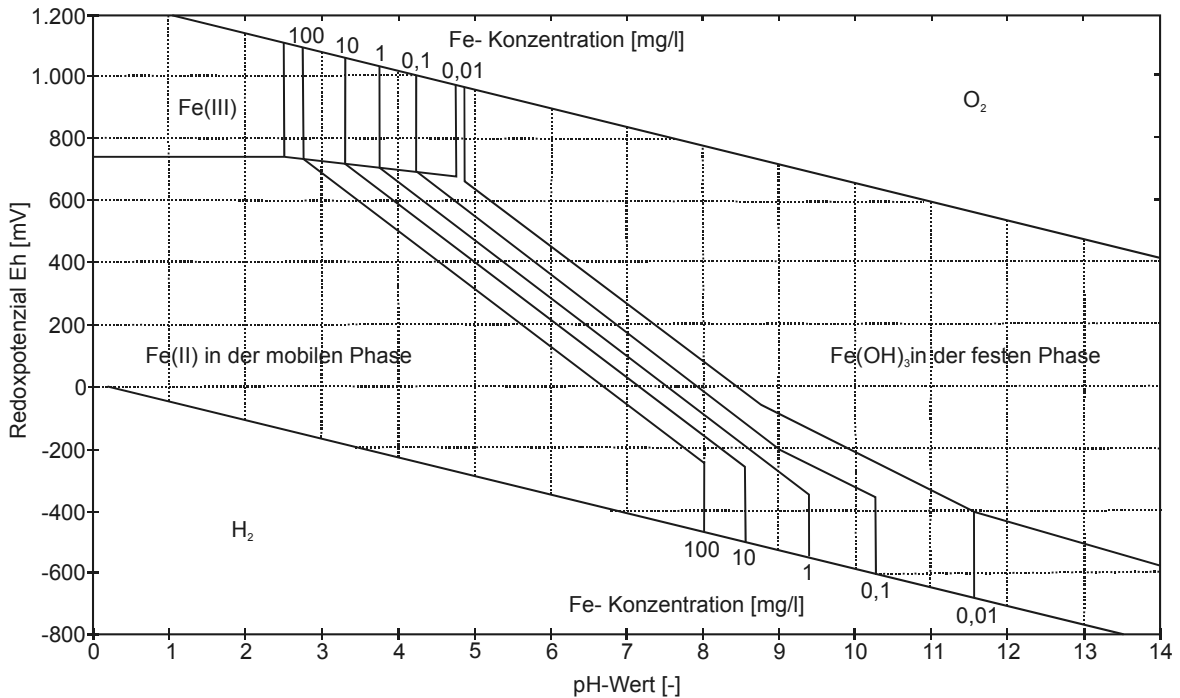


Abbildung 10: Stabilitätsfelder von Eisen (aus Henning (2004))

6.1.2. Stabilisierung As^{3+} und As^{5+}

Bei den Proben, die auf As^{5+} und As^{3+} untersucht wurden, war eine Stabilisierung unmittelbar nach der Probenahme nötig. Hierzu wurde der pH-Wert der Lösung auf >8 angehoben. In Abbildung 11 ist die Verteilung der Arsenspezies abhängig vom pH-Wert aufgetragen. Bei pH 8 liegt As^{5+} als Anion und As^{3+} als schwache Säure vollständig protoniert und somit ungeladen vor.

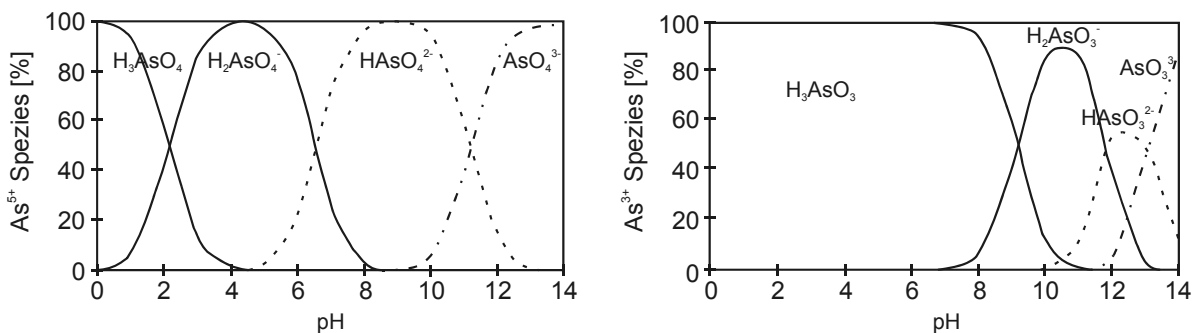


Abbildung 11: Verteilung der As^{5+} und As^{3+} Spezies als Funktion des pH; Ionenstärke 0,04 M (nach Meng et al (2000))

Die alkalischen Proben wurden über ein Anionentauscherharz geführt. Unter den eingestellten Bedingungen wurde As^{5+} auf dem Harz zurückgehalten. As^{3+} hingegen passierte das Harz und verblieb in Lösung. Nach dieser Trennung sind keine weiteren Schritte zur Stabilisierung der Probe nötig, da in beiden Teilproben (Austauscherharz und Lösung) anschließend jeweils As_{ges} bestimmt wurde.

Eine Analyse von As_{ges} beider Teilproben erlaubt noch keine Aussage über das Vorliegen von As_{org} . Für eine Erfassung auch der organischen Spezies ist eine weitere Differenzierung der organischen und anorganischen As-Verbindungen in den Teilproben notwendig (Stummeyer et al., 1996; Bednar et al., 2004; Hung et al., 2004).

6.1.3. Analyse von As_{ges} , Fe und Mn

Um As_{ges} , Eisen und Mangan zu analysieren, wurde die Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry/ICP-OES) eingesetzt. Aufgrund der hohen Temperaturen des Plasmas werden alle chemischen Verbindungen in der Probe atomisiert und teilweise ionisiert. Die gemessene Konzentration variiert also nicht aufgrund der Verteilung z.B. der Arsenspezies in der Probe. Die Wellenlängen der Messung betragen für Arsen 189,42 nm, für Eisen 259,94 nm und für Mangan 257,61 nm. Die Nachweisgrenze liegt für As bei ca. 10 µg/l.

6.1.4. Analyse von As_{org} und As_{anorg}

Hydride Generation – Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-AFS) wurde verwendet, um eine Differenzierung von As_{org} und As_{anorg} zu ermöglichen. Hierbei wurde As_{anorg} mit einer sauren Lösung komplett zu As^{3+} reduziert. Die persistenten organischen Spezies lassen sich unter diesen Bedingungen nicht reduzieren und sind damit der Analyse nicht zugänglich. Anschließend wird das As^{3+} durch Zugabe von Natrium-Tetrahydroborat (NaBH_4) und Salzsäure zu Arsenwasserstoff (AsH_3) umgewandelt. Der so entstandene Arsenwasserstoff wird in einem Gas-Flüssigkeits-Separator abgetrennt, durch einen Stickstofffluss zum Spektrometer transportiert und gemessen. Das As_{org} wird dann über Subtraktion des As_{anorg} vom As_{ges} (Messung erfolgt per ICP-OES) bestimmt (Stummeyer et al., 1996). Die Nachweisgrenze der HG-AFS liegt für As bei ca. 1 µg/l.

6.2. Vorversuche

Für den Hauptversuch, den Feldversuch zur in-situ Immobilisierung von As, wurden verschiedene Vorversuche durchgeführt. In diesen Vorversuchen wurde bestimmt, inwieweit es möglich ist, die auf dem Versuchsstandort vorliegenden As-Spezies mittels Eisenfällung zu immobilisieren. Zudem muss die am besten geeignete Eisenverbindung ausgewählt werden, die die vorliegenden Spezies am besten immobilisiert. Zuletzt muss vor dem Hauptversuch in einem kleineren Maßstab erprobt werden, ob eine Fällung des As mit Eisen in einem Aquifer möglich ist. Hierfür werden Batch- und Säulenversuche im Labor durchgeführt, um wesentliche Informationen über den Reaktionsverlauf für den Feldversuch zu erhalten.

6.2.1. Batchversuche

In den durchgeführten Batchversuchen wurde bestimmt, welche Eisenverbindungen am besten geeignet sind, um die standortspezifischen As-Verbindungen zu immobilisieren. Danach wurde die Effektivität aufgezeigt, mit der die ausgewählte Eisenverbindung die am Standort sehr heterogen verteilten As-Zusammensetzungen immobilisiert. Hierzu wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Immobilisierung von As_{ges} mit verschiedenen Eisenverbindungen

Um die Immobilisierungsleistung verschiedener eisenhaltiger Verbindungen zu untersuchen, wurden in der ersten Versuchsreihe Proben aus der Messstelle StO-01 (As_{ges} 8,8 mg/l; Abbildung 7) verwendet. In jeweils 250 ml Wasser wurde das Äquivalent von 50 mg Eisen in verschiedenen Verbindungen gegeben. Die verwendeten Eisenkomponenten waren entweder nullwertige, zweiwertige oder dreiwertige Verbindungen. Die zweiwertigen und dreiwertigen Verbindungen lagen in Form von Sulfaten und Chloriden vor. Nach der Zugabe des Eisens wurden die Proben mit Luftsauerstoff für 4,5 – 144 h belüftet. Anschließend wurde As_{ges} bestimmt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse des Immobilisierungsversuchs mit verschiedenen Eisenverbindungen aufgetragen. Die Immobilisierung erreichte zwischen 5% (Ferrum Reductum) und 79,5% (zweiwertiges Eisenchlorid). Durch Belüftung ohne Zugabe von Eisenverbindungen wurde die As_{ges} -Konzentration um 1,2% gesenkt. Das liegt im Bereich der Messungenauigkeit und wird als Gleichbleiben der Konzentration bewertet. Es ist zu sehen, dass die zweiwertigen Verbindungen deutlich bessere Immobilisierungseigenschaften bezüglich As_{ges} aufweisen als die dreiwertigen. Die beste Immobilisierungsleistung wurde mit zweiwertigem Eisenchlorid ($FeCl_2$) mit einem Immobilisierungsgrad von fast 80% erreicht. Bei den nullwertigen Eisenverbindungen kamen zwei Komponenten zum Einsatz, bei denen mit Nickel dotierte Nanopartikel mit 56,8% Immobilisierung recht gute Eigenschaften aufwiesen.

Tabelle 2: Immobilisierung von Arsen durch verschiedene eisenhaltige Komponenten

Eisenkomponente	Menge	Belüftungszeit [h]	As nach Belüftung [mg/l]	Immobilisierung [%]
FeCl ₃ -Lsg. (10.000 ppm/ 0,1n HCl)	5 ml	22	5,4	38,6
FeCl ₃ x 6 H ₂ O	240 mg	20	8,0	9,1
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O	430 mg	144	5,2	41,9
FeSO ₄ x 7 H ₂ O	250 mg	22	1,9	78,4
FeCl ₂ x 4 H ₂ O	180 mg	4,5	1,8	79,5
Fe (Ferrum reductum < 150 µm)	50 mg	144 ohne O ₂	8,3	5,7
Nano Partikel Fe ⁰ +Ni ³	100 mg	20 ohne O ₂	3,8	56,8
Nur Belüftung	-	27	8,4	1,2

FeCl₂ weist in diesem Batchversuch die besten Immobilisierungseigenschaften für As_{ges} im untersuchten Wasser auf. Sulfat steht in Konkurrenz zur As Adsorption (Kap. 3.2), somit ist der Einsatz von FeSO₄, der zweitbesten Verbindung, kritisch zu betrachten. Daher wurde für die weiteren Versuche FeCl₂ verwendet.

Immobilisierung von As_{anorg} und As_{org} mit zweiwertigem Eisenchlorid

In der zweiten Versuchsreihe wurden 250 ml Grundwasser aus verschiedenen Brunnen mit FeCl₂ versetzt und 4 – 12 h belüftet, um die Effektivität dieser Verbindung bei unterschiedlicher As_{anorg}/As_{org} Zusammensetzung des As_{ges} zu ermitteln. Die As-Zusammensetzung der Proben ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die dosierte Menge FeCl₂ hat wieder ein Äquivalent von 50 mg Eisen. Bei einem pH von <6 in der Probe wurde die Probe mit 2,5 M Natriumhydroxid versetzt, um eine Eisenhydroxidbildung zu beschleunigen. Auch hier wurde die As-Konzentration bestimmt und in As_{org} und As_{anorg} aufgeteilt.

Tabelle 3: Arsen Immobilisierung durch FeCl₂ an Proben von verschiedenen Brunnen

Probe	pH [-]	2,5 M NaOH [µg]	Belüftungszeit [h]	As _{anorg} [mg/l]	As _{org} [mg/l]	Immobilisierung As _{anorg} [%]	Immobilisierung As _{org} [%]
StO-01	6,8	-	4	0,032	2,183	99	65
StO-02	5,3	500	über Nacht	0,011	0,105	92	76
StO-03	5,9	200	über Nacht	(<0,005)	0,159	94	67
StO-06	5,8	100	über Nacht	0,08	0,134	~100	50
StO-07	5,8	200	4	(<0,005)	0,040	na	na
StO-08	6,7	100	über Nacht	0,008	0,353	~100	76
StO-09	6,1	-	8	0,042	1,825	98	65
StO-10	4,5	200	8	0,004	0,045	95	75

Wie in Tabelle 3 zu sehen ist, wurde As_{anorg} in allen Proben zu über 90% immobilisiert und As_{org} zu 50-75%. Die so unterschiedlich starke Abreicherung des As_{org} korreliert offensichtlich nicht mit der Ausgangskonzentration des Gesamtarsens, da die am stärksten kontaminierte Probe mit 65% nicht die schlechteste Abreicherung aufzeigt. Dies steht im Zusammenhang mit der Komposition des organischen Anteils des Gesamtarsens. So zeigten Daus et al. (2008), dass nicht alle phenylierten As-Verbindungen gut durch Eisen zu fällen sind. Die Zusammen-

setzung des As_{org} wurde in diesen Versuchen nicht untersucht, daher lässt sich darüber keine Aussage treffen. Auch die Belüftungszeit zeigt keinen Einfluss auf die Immobilisierung, da eine Belüftung über Nacht sowohl in der niedrigsten als auch der höchsten Immobilisierungsleistung beim As_{anorg} (StO-06, StO-02, StO-08) sowie beim As_{org} resultierte (StO-02, StO-06, StO-08).

In Tabelle 4 sind die immobilisierten As-Massen aufgetragen. Daraus wurde das Verhältnis von Fe zu As berechnet, das benötigt wurde, um das As zu fällen. Es wurde immer die volle Masse von 50 mg Fe für die Berechnung der Fraktionen angesetzt. Je höher die immobilisierte Masse, desto geringer das Fe : As Verhältnis. Je mehr As mit derselben Menge Fe immobilisiert wird, umso effektiver wird das Fe eingesetzt. Für As_{ges} werden Raten zwischen 7,6 : 1 bis 476 : 1 erreicht. Bei As_{anorg} und As_{org} sind die Spannweiten 18,6 : 1 – 476 : 1 und 12,8 : 1 – 370 : 1 respektive.

Tabelle 4: Immobilisierte Massen und Fe : As Fällungsverhältnisse

Probe	As_{ges} [mg/l] immobilisiert	Fe : As_{ges} Verhältnis [-]	As_{anorg} [mg/l] immobilisiert	Fe : As_{anorg} Verhältnis [-]	As_{org} [mg/l] immobilisiert	Fe : As_{org} Verhältnis [-]
StO-01	6,585	7,6	2,688	18,6	3,897	12,8
StO-02	0,434	115,2	0,269	185,9	0,255	196,1
StO-03	0,606	82,5	0,105	476,2	0,501	99,8
StO-06	0,896	55,8	0,760	65,8	0,136	367,6
StO-07	0,105	476,2	0,125	400,0	na	na
StO-08	1,299	38,5	0,162	308,6	1,137	44,0
StO-09	5,893	8,5	2,478	20,2	3,415	14,6
StO-10	0,311	160,8	0,176	284,1	0,135	370,4

Aus diesen Ergebnissen lässt sich erkennen, dass es möglich ist, recht geringe Fe : As Raten (<10 : 1) zu erreichen. Diese geringen Raten treten allerdings nur auf, wenn hohe As Ausgangskonzentrationen in den Proben vorlagen (StO-01, StO-09). Bei den geringer belasteten Proben ist offensichtlich ein Eisenüberschuss dosiert worden. Aus dieser Untersuchung lässt sich schließen, dass die Zusammensetzung des As_{ges} durchaus eine Rolle für die Immobilisierung spielt. Auch wurden Fe : As Raten erreicht, die denen in der Literatur entsprechen (Kap. 3.2). Diese Ergebnisse zeigen, dass es durchaus möglich ist, die auf dem Standort vorliegenden As-Verbindungen mit $FeCl_2$ zu immobilisieren bzw. die Konzentration deutlich zu verringern.

6.2.2. Säulenversuche

Es wurden Säulenversuche durchgeführt, in denen in einem künstlichen Aquifer die Immobilisierungsleistung des $FeCl_2$ unter Anwesenheit von Sand ermittelt wurde. Hierbei erfolgten verschiedene Dosierungen und eine Auswertung der Eisen- zu As-Verhältnisse, die für die Fällung notwendig sind.

Die Säulenversuchsanlage bestand im Wesentlichen aus einer 1 m langen PVC-Säule mit 58 mm Innendurchmesser und ist in Abbildung 12 dargestellt. Aus einem Vorratsgefäß wurde 5 l kontaminiertes Standortwasser von einer Peristaltikpumpe in die mit Sand gefüllte Säule geleitet. Der Sand in der Säule wurde an die Bedingungen des späteren Versuchsstandortes der Feldversuchsanlage angepasst. Vom Säulenausgang wurde das Wasser wieder zurück in das Vorratsgefäß geführt. Über einen Bypass bestand die Möglichkeit, das Wasser mit Stickstoff oder Umgebungsluft zu belüften, um die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Zulaufwasser zu erhöhen oder zu verringern. Am Zulauf der Säule wurde mit einer weiteren Peristaltikpumpe die Eisenverbindung in das Zulaufwasser dosiert. Im Zu- und Ablauf bestand des Weiteren die Möglichkeit, in Messzellen verschiedene Wasserparameter wie Redoxpotenzial, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff und Temperatur zu messen und aufzuzeichnen.

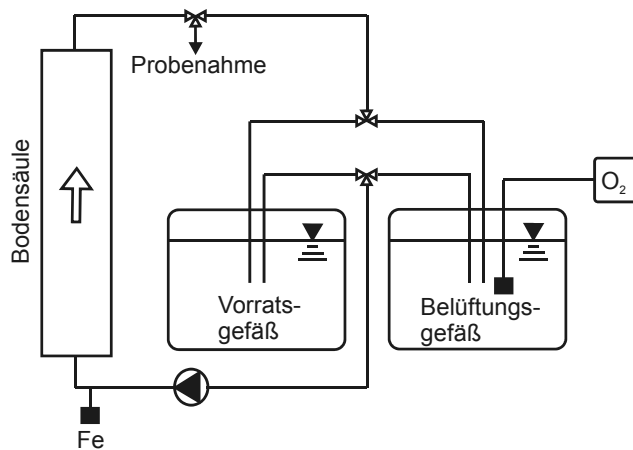


Abbildung 12: Säulenversuchsanlage zur Immobilisierung von As in einem künstlichen Aquifer

Der Versuchsablauf gliedert sich in mehrere Schritte und wiederholt sich in Zyklen. Ein Zyklus besteht aus der Förderung von belastetem Wasser über einen Zeitraum von einer Stunde bei einem Volumenstrom von 1 l/h. Darauf folgte die Dosierung der Eisenverbindung über einen Zeitraum von 5 Minuten und einer darauf folgenden Phase von ebenfalls 5 Minuten, in der kein Wasser gefördert wurde. Anschließend wurde für 15 Minuten Wasser mit gelöstem Sauerstoff in die Säule gefördert. Danach wurde die Förderung wieder für 5 Minuten eingestellt.

Es wurden drei Versuche mit unterschiedlich hohen Eisendosierungen pro Zyklus durchgeführt. So wurden 2,8 mg, 28 mg und 560 mg Eisen ($2.000, 100, 10 \text{ mg FeCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$) pro Zyklus dosiert. Nach jedem Zyklus wurde eine Probe im Ablauf der Säule genommen und As_{ges} , gemäß der Analysenbeschreibung in Kap. 6.1, bestimmt.

Die Entwicklung der As-Konzentration über die Zyklen der Säulenversuche ist in Abbildung 13 aufgetragen. Hier ist zu sehen, dass bei einer stärkeren Eisendosierung mehr As pro Zyklus aus dem Wasser entfernt wird. Der erste starke Abfall

der As-Konzentration, der bei allen drei Versuchen gleich ist, ist auf die Adsorption von As am unbelasteten Säulenmaterial zurückzuführen.

Bei der Dosierung von 560 mg Eisen pro Zyklus trat nach nur 4 Zyklen Clogging in der Säule auf, das heißt, dass so viel Eisenhydroxid ausgefällt wurde, dass die Durchlässigkeit in der Bodenmatrix stark gesenkt wurde. Dadurch floss nur noch sehr wenig Wasser durch die Säule und das Experiment wurde abgebrochen. Zudem fiel Eisen bereits im Vorratsbehälter und den Schläuchen aus. In dem Experiment mit 28 mg Eisendosierung pro Zyklus konnte die As_{ges} -Konzentration von 5,65 mg/l in 15 Zyklen auf 1,19 mg/l gesenkt werden. Bei einer Dosierung von 2,8 mg/l wurde die As_{ges} -Konzentration in 9 Zyklen von 5,61 mg/l auf 4,65 mg/l gesenkt.

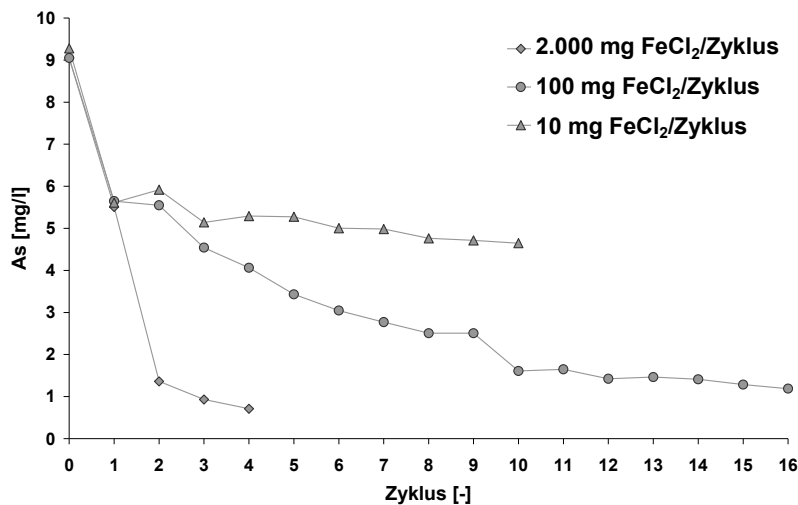


Abbildung 13: As_{ges} -Konzentration in den Zyklen der Säulenversuche bei unterschiedlicher $FeCl_2$ Dosierung von 10 mg, 100 mg und 2 g

Das Wasser im Vorratsbehälter hatte ein Volumen von 5 l und eine Ausgangskonzentration von 9,05 mg/l As_{ges} . Für die Berechnung der immobilisierten As-Masse wird die Konzentration nach der ersten starken Verringerung der As-Konzentration gewählt. Bei einer Dosierung von 28 mg (pro Zyklus in 15 Zyklen) Eisen wurden somit insgesamt 22,3 mg As_{ges} bzw. bei einer Dosierung von 2,8 mg (pro Zyklus in 9 Zyklen) Eisen insgesamt 4,8 mg As_{ges} aus dem System entfernt. Dies entspricht einem Verhältnis von 0,05 g As/g Fe bzw. 0,19 g As/g Fe. Das Fe : As Verhältnis für die Immobilisierung beträgt also etwa 20 : 1 und 5 : 1 respektive.

Das niedrigere Fe : As Verhältnis bei der geringeren Dosierung könnte darauf zurückzuführen sein, dass das präzipitierte Eisenhydroxid sich feiner verteilt und somit eine bessere Co-Präzipitation von As ermöglicht. Auch wird sich das Eisenhydroxid gleichmäßiger auf der Bodenmatrix verteilen und somit weitere Adsorptionsplätze für As frei lassen. Zudem wird bei einer geringeren Fe-Konzentration im Wasser weniger Fe am frisch gefällten Eisenhydroxid adsorbieren und somit direkt mit dem As konkurrieren.

Die Säulenversuche haben gezeigt, dass die Immobilisierung von As auch im (künstlichen) Aquifer unter Anwesenheit von Boden mit Fe : As Verhältnissen von 5 : 1 bis 20 : 1 möglich ist. Somit sind die Voraussetzungen für die Erprobung des Verfahrens in einem Feldversuch gegeben. Der Säulenversuch mit hoher Eisendosierung sensibilisierte zudem für das Problem der Verstopfung der Porenräume. Im Feldversuch wird daher mit einer geringen Dosierung begonnen und die Eisenkonzentration beobachtet werden. Bei der Förderung darf kein oder nur sehr wenig Eisen vorhanden sein, da sonst viel Eisen durch die Filter der Brunnen gefördert wird. Das kann zu einem Ausfällen des Eisens in den Filterschlitz und somit zu einer Verstopfung der Filter führen. Bei der Infiltration des Eisens wird daher die Sauerstoffkonzentration im Infiltrationswasser gering gehalten, um dieses Ausfällen des Eisens zu verhindern.

6.3. Feldversuch

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens aufzuzeigen, wurde ein Pilotversuch im Feld durchgeführt. Hierzu wurde auf dem mit As aus Kampfstoffabbauprodukten kontaminierten Standort, der in Kap. 5 vorgestellt wurde, eine Versuchsanlage aufgebaut und im Versuchsbetrieb betrieben.

Der in Kap. 3.2 beschriebene und in Kap. 6.2 erprobte Prozess der As-Immobilisierung durch Eisenfällung bildet die Basis des in-situ Verfahrens zur Immobilisierung von As im Untergrund. Die As-Immobilisierung setzt eine Konzentration an Eisen voraus, die deutlich höher ist als die Konzentration des zu entfernenden As. Auf dem Standort sind in sehr heterogener Verteilung As-Konzentrationen von bis zu 9 mg/l, jedoch nur sehr geringe Eisenkonzentrationen nachgewiesen worden. In dem durchzuführenden Feldversuch soll untersucht werden, ob es möglich ist, durch Infiltration von Eisen in den Aquifer das As zu fällen.

Die am Standort aufgebaute Versuchsanlage lehnt sich in der Konstruktion an die UEE an und besteht im Wesentlichen aus zwei bidirektionalen Brunnen, einer Anlage zur Dosierung von FeCl_2 , Sauerstoffanreicherung und Entgasung sowie Zu- und Ableitungen mit Pumpen und Regeltechnik. Die beiden Brunnen werden wechselweise zur Wasserförderung und zur Wasserinfiltration eingesetzt. Das zur Infiltration benötigte Wasser wird jeweils vom anderen Brunnen geliefert. Vor der Infiltration kann das Wasser mit einer Eisenverbindung oder Sauerstoff angereichert werden. Der wesentliche Unterschied zu der von Rott et al. (1978) dargestellten UEE ist die zusätzliche Dosierung von Eisenverbindungen, die bei geringer Eisenkonzentration im Aquifer notwendig ist, um das As zu fällen. Zu dem von Miller et al. (2004) vorgestellten Konzept ist der wesentliche Unterschied, dass sowohl für die Infiltration als auch die Förderung dieselben Brunnen genutzt werden. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass der Porenraum, in den infiltriert wird, derselbe ist wie

der, aus dem gepumpt wird, und somit keine Umströmung des reaktiven Bereiches geschehen kann (Boochs & Barovic, 1981).

6.3.1. Konzeption der Versuchsanlage

Die zwei Brunnen der Versuchsanlage wurden mit einer kurzen (4 m) Filterstrecke ausgebaut. Diese wurde dort platziert, wo sich laut vorangehender Untersuchungen die Schadstofffahne im Abstrom des ehemaligen Kampfstoffbevorratungsbunkers befindet. Eine kurze Filterstrecke wurde gewählt, um bei einer relativ geringen Förder-/Infiltrationsrate ($< 6 \text{ m}^3/\text{h}$) die Aufenthaltszeit des Wassers im Brunnen und in Brunnennähe möglichst klein zu halten. Beide Brunnen wurden mit einer Pumpe und einer Infiltrationsleitung ausgestattet, so dass sowohl Wasser aus den Brunnen gefördert als auch in sie infiltriert werden konnte.

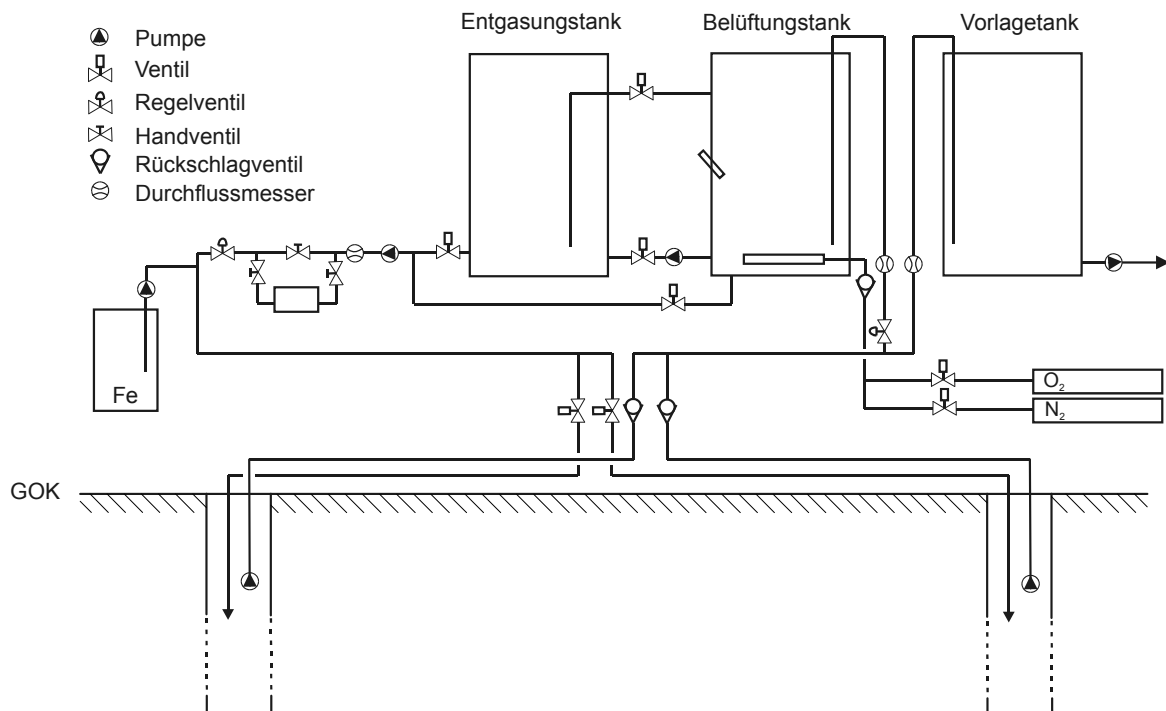


Abbildung 14: Technisches Design der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus einem isolierten und beheizten Container in dem drei Tanks aufgestellt wurden (Abbildung 14). Im Belüftungstank ist ein Tellerbelüfter installiert, der an einen Verdichter und Stickstoffflaschen angeschlossen ist. In diesem Tank kann die Konzentration gelösten Sauerstoffs wahlweise erhöht oder gesenkt werden. Durch den Entgasungstank fließt das Wasser vor der Infiltration, so dass eventuell im Wasser vorhandene Gasblasen aus dem Wasser entweichen können. Mittels der Infiltrationspumpe wird Wasser aus dem Belüftungstank sowie dem Entgasungstank zu den Brunnen gefördert. Vor der Infiltration kann das Wasser mit gelöstem Eisen aus einem Vorratstank über eine Membrandosierpumpe

angereichert werden. An die Infiltrationsleitung ist ein Messbypass, in dem die Qualitätsparameter pH-Wert, Redoxpotenzial, gelöster Sauerstoff und elektrische Leitfähigkeit gemessen wurden, angeschlossen.

Nach der Förderung teilt ein Regelventil den Förderwasserstrom teilweise in den Belüftungstank und teilweise in den dritten Tank, den Vorlagetank, auf. Bei der UEE wird aus dem Vorlagetank das Trinkwasser zum Wasserwerk oder direkt in das Versorgungssystem eingespeist, da es bereits eine verringerte Eisenkonzentration aufweist. Bei der Versuchsanlage wird das (teil)sanierte Wasser zur auf dem Standort befindlichen Sanierungsanlage zur weiteren Behandlung gefördert. Dies ist nötig, da mit der Sanierungsmethode nicht alle im Wasser befindlichen Schadstoffe (z.B. LOST, LHKW) entfernt werden können.

6.3.2. Durchführung des Feldversuchs

Der Versuchsablauf gliedert sich in Zyklen, die wiederum in Schritte unterteilt sind. Ein Zyklus setzt sich in der Regel aus folgenden Schritten zusammen: 1. Eiseninfiltration, 2. Infiltration von Wasser mit geringer Konzentration gelösten Sauerstoffs, 3. Infiltration von Wasser mit hoher Konzentration gelösten Sauerstoffs, 4. Infiltration von unbehandeltem Wasser.

Schritt 1: Bei der Eiseninfiltration wurde Wasser aus Brunnen 1 in den Belüftungstank gefördert und mit Stickstoff begast, um die Sauerstoffkonzentration im Wasser zu senken. Unterschritt die Sauerstoffkonzentration den Schwellwert von 0,5 mg/l, wurde das Wasser in Brunnen 2 infiltriert und die Dosierpumpe aktiviert, um das Infiltrationswasser mit Eisenlösung anzureichern. Die verwendete Eisenlösung war eine FeCl_2 -Lösung mit 118 g Fe / 1.000 ml Lösung.

Schritt 2: Bei der Infiltration von Wasser mit geringer Konzentration gelösten Sauerstoffs wurde Grundwasser aus Brunnen 1 gefördert und kontinuierlich durch den Belüftungs- und den Entgasungstank der Anlage in Brunnen 2 infiltriert. Das Wasser wurde im Belüftungstank mit Stickstoff begast, um die Sauerstoffkonzentration des Infiltrationswassers zu senken. In diesem Schritt wurde das gelöste Eisen weiter in den Aquifer transportiert.

Schritt 3: Bei der Infiltration von Wasser mit hoher Sauerstoffkonzentration besteht im Vergleich zur Infiltration von Wasser mit geringer Sauerstoffkonzentration der Unterschied, dass im Belüftungstank Umgebungsluft anstelle von Stickstoff eingeblasen wurde. Dieses Wasser wurde in den Aquifer infiltriert und vermischte sich dort mit dem vorher infiltrierten gelösten Eisen. Das Eisen wurde durch den Sauerstoff oxidiert und fiel als Eisenhydroxid aus.

Schritt 4: Bei der Infiltration von unbehandeltem Wasser wurde Grundwasser aus Brunnen 1 gefördert, durch den Belüftungs- und Entgasungstank geführt und in Brunnen 2 infiltriert. Dieser Schritt diente dazu, einen Bereich um den Infiltrations-

brunnen zu erzeugen, in dem die Sauerstoffkonzentration geringer als bei Sauerstoffdosierung war. Das geschah, weil am nächsten Tag Wasser aus diesem Brunnen gefördert und die Sauerstoffkonzentration in Schritt 1 und 2 wieder verringert wurde.

Die oben beschriebenen Schritte stellen einen Zyklus dar. Für den zweiten Zyklus wurden die Schritte wiederholt, allerdings wurden die Brunnen getauscht. Es wurde nun aus Brunnen 2 gefördert und in Brunnen 1 infiltriert. Somit wurde um beide Brunnen mit der Zeit ein reaktiver Bereich ausgebildet. Da immer ein Teil des Wassers zur bereits bestehenden Grundwassersanierungsanlage abgeschlagen wurde, ist immer mehr Wasser gefördert als infiltriert worden. Somit wurde Wasser von außerhalb des reaktiven Bereiches in selbigen gefördert. Das Wasser, das den reaktiven Bereich passiert hat, wird durch Co-Präzipitation und Adsorption nach der Passage durch den reaktiven Bereich eine geringere As-Konzentration aufweisen, als vorher. Somit wurde Wasser zur Sanierungsanlage abgeschlagen, das geringer mit As belastet war als das unbehandelte Grundwasser.

Über einen Zeitraum von 705 Tagen wurde ein Dauerinfiltrationsversuch mit Eisendosierung durchgeführt. Es wurde zunächst 50 ml (5,8 g Fe) Eisenlösung pro Zyklus dosiert und schrittweise auf 1.000 ml (118 g Fe) pro Zyklus erhöht, solange festgestellt werden konnte, dass kein oder nur sehr wenig gelöstes Eisen im Förderwasser vorhanden war. Die geringe Dosiermenge zu Beginn des Versuches wurde gewählt, weil eine Verstopfung des Porenraumes verhindert werden sollte und weil mit der gewählten Menge eine Fällung des As_{anorg} mit einem Verhältnis von ca. 10 g Fe : 1 g As möglich sein sollte. Die Dosiermengen in den einzelnen Abschnitten des Feldversuches sind in Tabelle 5 aufgetragen. Das Vorhandensein von Eisen im Förderwasser bedeutet, dass nicht die gesamte zugegebene Eisenmenge im Untergrund gefällt werden konnte. Mit einer geringen Dosierung sollte zunächst ein reaktiver Eisenkörper im Untergrund aufgebaut werden. An bereits gefällttem Eisen kann weiteres Eisen gebunden werden. So ist es möglich, bei dem Nachweis nur geringer Mengen gelösten Eisens im Förderwasser die Dosierung von Eisenlösung zu erhöhen, da das gesamte dosierte Eisen in einem Zyklus im Untergrund gefällt wird.

Der Betriebsablauf des Infiltrationsversuchs gestaltete sich wie folgt:

- I) **Schritt 1:** Der Belüftungstank wird mit Wasser gefüllt.
- II) Die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Wasser des Belüftungstanks wird durch Begasung mit Stickstoff auf unter 0,5 mg/l gesenkt.
- III) Das Wasser wird in den Brunnen infiltriert, aus dem nicht gefördert wurde, und mit Eisenlösung angereichert.
- IV) **Schritt 2:** Der Belüftungs- und der Entgasungstank werden mit Wasser gefüllt und durch das Belüftungselement mit Stickstoff begast, um die Konzentration

gelösten Sauerstoffs im Wasser zu verringern und dann in den Brunnen, aus dem nicht gefördert wurde, infiltriert.

- V) **Schritt 3:** Der Belüftungs- und der Entgasungstank werden mit Wasser gefüllt und durch das Belüftungselement mit Umgebungsluft begast, um die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Wasser zu erhöhen und es dann in den Brunnen, aus dem nicht gefördert wurde, zu infiltrieren.
- VI) **Schritt 4:** Der Belüftungs- und der Entgasungstank werden mit Wasser gefüllt und dann in den Brunnen, aus dem nicht gefördert wurde, infiltriert.
- VII) Die Anlage ruht bis zum nächsten Tag, dann wird die Förderrichtung umgedreht und alle oben beschriebenen Schritte erneut durchgeführt.

Der typische Ablauf des Betriebsprogramms ist in Abbildung 15 für zwei Tage aufgezeichnet.

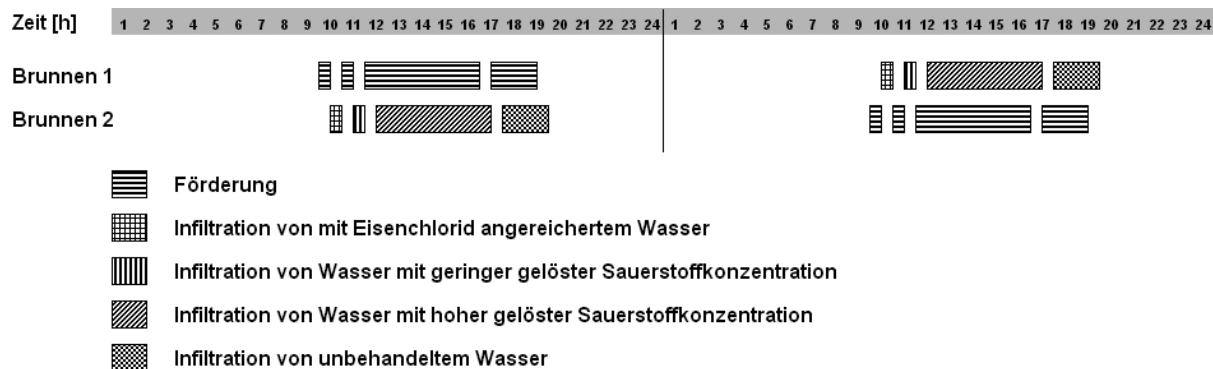


Abbildung 15: Typisches Betriebsprogramm der Feldversuchsanlage für zwei Tage mit Förder- und Infiltrationsschritten

Die Reihenfolge der Schritte blieb immer 1, 2, 3 und 4. Jeder Eintrag in Tabelle 5 kennzeichnet eine Änderung im Versuchsablauf. Ist ein Schritt nicht aufgeführt, so blieben die Parameter für diesen Schritt unverändert. Zunächst begannen alle Schritte mit einer Förderrate von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ und einem Abschlag von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Infiltrationsleistung betrug in Schritt 1 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ und in den weiteren Schritten $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Dauer der Schritte betrug $0,5 \text{ h}$, 5 h bzw. 2 h für die Schritte 2, 3 und 4. Schritt 1 hatte keine festgelegte Dauer, da hier ein Tank befüllt und nach der Begasung geleert wurde.

Die FeCl_2 -Dosierung betrug zunächst 50 ml/Zyklus ($5,9 \text{ g Fe/Zyklus}$) und wurde in sechs Änderungen auf 500 ml/Zyklus (59 g Fe/Zyklus) angehoben. Nach 334 Tagen wurde der Abschlag von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $1 \text{ m}^3/\text{h}$ erhöht. Eine Reduzierung der Abschlagmenge auf $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ in den Schritten 1, 2 und 4 erfolgte nach 365 Tagen. In den nächsten zwei Änderungen wurde die Dosierung auf 1.000 ml/Zyklus (118 g Fe/Zyklus) angehoben. Von Tag 488 an wurde ein Remobilisierungsversuch gestartet, in dem die FeCl_2 -Dosierung ausgeschaltet wurde. Es wurde nur Wasser mit hoher Sauerstoffkonzentration bei einer Förderrate von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Abschlagrate von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ infiltriert. Nach 502 Tagen wurde die Sauerstoffan-

reichung abgeschaltet und bis Tag 533 unbehandeltes Wasser infiltriert. Anschließend an den Remobilisierungsversuch wurde die maximale Dosierung von 1.000 ml/Zyklus beibehalten und auf eine minimale Abschlagmenge von 0,3 m³/h umgeschaltet. Nach 103 Tagen wurde die Förderrate aller Schritte bei gleichbleibender Abschlagrate auf 4,1 m³/h erhöht. Die Erhöhung der Prozesswassermenge wurde durchgeführt, um den reaktiven Bereich zu vergrößern, da laut van Halem et al. (2010) dadurch die Effektivität in der As-Immobilisierung erhöht wird.

Tabelle 5: Parameter der Schritte für den Feldversuch über die Versuchsdauer. Horizontale Trennstriche markieren eine Änderung im Ablauf. Sind Schritte nach einer Änderung nicht aufgeführt, so sind deren Parameter unverändert geblieben.

Zeitraum	Schritt	Förderrate	Infiltrationsrate	Abschlagrate	Fe-Dosierung	Fe-Dosierung	Dauer
[d]		[m ³ /h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[ml/Zyklus]	[g/Zyklus]	[h]
0 – 22	1	3,0	1,0	0,5	50	5,9	-
	2	3,0	2,5	0,5	-	-	0,5
	3	3,0	2,5	0,5	-	-	5,0
	4	3,0	2,5	0,5	-	-	2,0
23 – 40	1	3,0	1,0	0,5	100	11,8	-
41 – 103	1	3,0	1,0	0,5	150	17,7	-
104 – 134	1	3,0	1,0	0,5	200	23,6	-
135 – 194	1	3,0	1,0	0,5	300	35,4	-
195 – 222	1	3,0	1,0	0,5	375	44,3	-
223 – 333	1	3,0	1,0	0,5	500	59,0	-
334 – 355	1	3,5	1,0	1,0	500	59,0	-
	2	3,5	2,5	1,0	-	-	0,5
	3	3,5	2,5	1,0	-	-	5,0
	4	3,5	2,5	1,0	-	-	2,0
356 – 377	1	2,8	1,0	0,3	500	59,0	-
	2	2,8	2,5	0,3	-	-	0,5
	4	2,8	2,5	0,3	-	-	2,0
378 – 466	1	2,8	1,0	0,3	750	88,5	-
467 – 487	1	2,8	1,0	0,3	1.000	118,0	-
488 – 501	1	-	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-	-
	3	3,0	2,5	0,5	-	-	7,0
	4	-	-	-	-	-	-
502 – 533	3	-	-	-	-	-	-
	4	3,0	2,5	0,5	-	-	7,0
534 – 637	1	2,8	1,0	0,3	1.000	118,0	-
	2	2,8	2,5	0,3	-	-	0,5
	3	2,8	2,5	0,3	-	-	5,0
	4	2,8	2,5	0,3	-	-	2,0
638 – 705	1	4,1	1,0	0,3	1.000	118,0	-
	2	4,1	3,9	0,3	-	-	0,5
	3	4,1	3,9	0,3	-	-	5,0
	4	4,1	3,9	0,3	-	-	2,0

6.3.3. Verhalten der As_{ges} -Konzentration

In den folgenden Diagrammen sind die Analysenergebnisse des Infiltrationsversuches aufgetragen. Die Kreise und Dreiecke markieren den Mittelwert aller 16 Messungen eines Zyklus. Dreiecke stehen hierbei für eine Förderung des Wassers aus Brunnen 1, Kreise für eine Förderung aus Brunnen 2. Die Fehlerindikatoren markieren jeweils das Maximum bzw. das Minimum, welches in einem Zyklus gemessen wurde. Die schwarzen Balken am unteren Rand des Diagramms markieren die Zeiträume, in denen die Anlage eingeschränkt arbeitete bzw. stillstand. Die $FeCl_2$ -Dosierung ist in ml/Zyklus als Balkendiagramm im Hintergrund aufgetragen. 1 ml Lösung entspricht hierbei 117 mg Eisen. Änderungen in der Förderrate oder der Dosierung sind durch vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet.

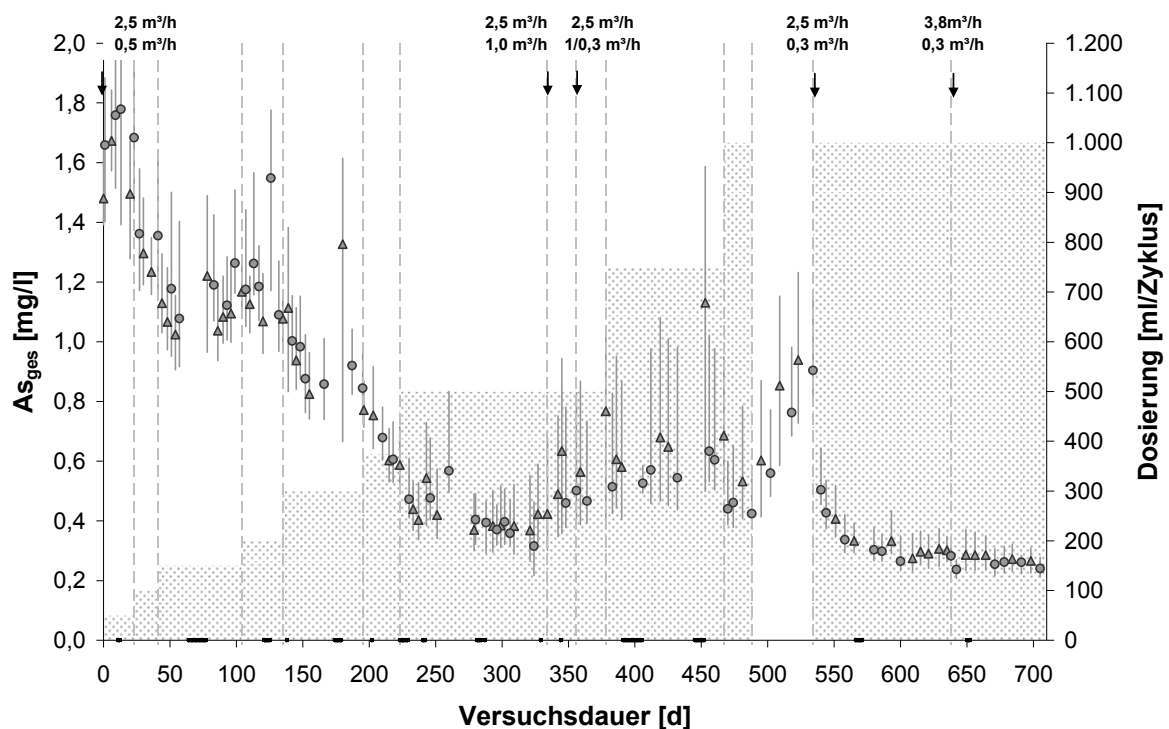


Abbildung 16: Mittelwerte der As_{ges} -Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus

In Abbildung 16 ist die As_{ges} -Konzentration über die Versuchslaufzeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration des As_{ges} im Förderwasser sinkt. Bei einer Dosierung von 50 ml $FeCl_2$ -Lösung pro Zyklus ist kein Trend in der Konzentrationsentwicklung zu erkennen. Die mittlere Konzentration im Förderwasser aus Brunnen 1 ist geringer als die im Förderwasser aus Brunnen 2. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die unterschiedliche Teufe, in denen die Filterstrecken der Brunnen installiert wurden. Dadurch sind die Brunnen in unterschiedlichen Milieus eingebaut, die unterschiedliche Konzentrationen aufweisen. Nach der Erhöhung der $FeCl_2$ -Dosierung auf 100 ml pro Zyklus ist jedoch ein Absinken der As_{ges} -

Konzentration zu erkennen. Auch nach einer weiteren Erhöhung der Dosierung auf 150 ml pro Zyklus ist ein weiteres Absinken der Konzentration auf ca. 1 mg/l zu sehen.

Nach dem eingeschränkten Betrieb und der Stillstandsphase wurde zunächst eine erhöhte As_{ges} -Konzentration gemessen, welche nach Wiederaufnahme des Betriebs wieder abfiel. Bei der Dosierung von 200 ml/Zyklus ist kein Trend in der Konzentrationsentwicklung zu erkennen. Das liegt zum einen wahrscheinlich daran, dass während der Phase ein Anlagenausfall zu verzeichnen war, der dazu führte, dass die Konzentration wieder anstieg. Zum anderen traten während dieser Phase des Versuches Probleme mit der Eisendosierung auf, so dass eventuell nicht immer zuverlässig 200 ml/Zyklus dosiert worden sind.

Mit der Dosierung von 300 ml/Zyklus sank die As_{ges} -Konzentration auf unter 0,9 mg/l. Nach einem erneuten Anlagenausfall wurde die Anlage entgegen der eigentlichen Förderrichtung wieder in Betrieb genommen. Dadurch lässt sich auch der erhöhte Wert erklären. Die Konzentration fiel danach schnell auf unter 1 mg/l ab. Im Folgenden wurde die Dosierung auf 375 und 500 ml pro Zyklus erhöht. Dadurch konnte die durchschnittliche Konzentration in einem Zyklus auf 0,4 mg/l gesenkt werden.

Es ist zu bemerken, dass die durchschnittliche Konzentration in Brunnen 2 in den ersten 200 Tagen höher war als die in Brunnen 1. Nach ca. 200 Tagen ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Im weiteren Verlauf sind die Messwerte in Brunnen 2 geringer als in Brunnen 1. Das ist dadurch zu erklären, dass Brunnen 2 im Abstrom von Brunnen 1 liegt und somit bei einer Fahnenbildung von Brunnen 1 geringer kontaminiertes Wasser in Brunnen 2 gelangt. In der Phase mit 500 ml/Zyklus Dosierung sind zudem die Abweichungen vom Mittelwert nach oben und nach unten geringer geworden.

Nach der Steigerung der Abschlagmenge steigt die As_{ges} -Konzentration wieder auf bis zu ca. 0,8 mg/l an. Das war zu erwarten, weil die gleiche Menge Eisen auf einen höheren Durchsatz an Wasser und somit an As trifft. Auch die Abweichungen vom Mittelwert sind deutlich erhöht im Vergleich zu vorangegangenen Phasen. Eine weitere Erhöhung der Eisendosierung auf 750 bzw. 1.000 ml/Zyklus stoppt diesen Anstieg und die mittlere Konzentration sinkt wieder auf etwas über 0,4 mg/l.

Auf die Immobilisierung von As-Verbindungen folgte ein 45 tägiger Remobilisierungsversuch, in dem die Eisendosierung abgeschaltet wurde. Nun ist ein Anstieg von ca. 0,5 mg/l, also über 100%, zu verzeichnen. Es ist allerdings zu bemerken, dass die Konzentration unter 1 mg/l und somit deutlich unter dem Ausgangswert von ca. 1,6 – 1,7 mg/l bleibt. Das lässt darauf schließen, dass die As-Verbindungen in diesem Versuch nicht remobilisiert worden sind. Das Gegenteil ist der Fall, der unterirdische reaktive Bereich weist noch genügend Adsorptionskapazität auf, um auch weitere As-Verbindungen zu immobilisieren.

Die erwähnte Fahnenbildung ist dadurch zu erklären, dass bei einer Infiltration zunächst eine größere Menge Wasser in den Abstrom als in den Zustrom infiltriert wird. Bei der Förderung ist es genau umgekehrt. Somit tritt also immer ein Verlust von bereits behandeltem Wasser in den Abstrom auf. Verstärkt wird dieser Effekt noch dadurch, dass das Wasser während der Ruhephase mit dem natürlichen Grundwasserstrom transportiert wird und somit noch höhere Verluste auftreten. Durch diese Vorgänge wird bereits behandeltes Wasser in den Abstrom transportiert. Die tatsächliche immobilisierte As-Menge ist also höher als nur im Förderwasser zu bilanzieren.

In Abbildung 17 ist die Summenkurve des aus dem Abschlagwasser immobilisierten Arsens aufgetragen. Als Grundlage hierfür wurden die mittleren Ausgangskonzentrationen in den jeweiligen Brunnen aus dem 1. Dosierabschnitt genommen. Aus den jeweils drei Werten pro Brunnen wurde das arithmetische Mittel gebildet. Die jeweiligen gemessenen Konzentrationen wurden mit diesem Mittelwert verglichen und immer zwischen zwei Messungen linear interpoliert. Die Stillstandszeiten wurden von der Dauer zwischen den zwei Messungen abgezogen. Somit ergibt sich durch Einbeziehung der abgeschlagenen Wassermenge eine immobilisierte Masse zwischen den jeweiligen Messungen, die über die Zeit aufsummiert werden kann. Die ersten Messungen wurden als Basis genommen und bis zum Ende als Basis weitergeführt, da direkt im Zustrom der Versuchsbrunnen und außerhalb des reaktiven Bereiches keine Kontrollmessstellen liegen.

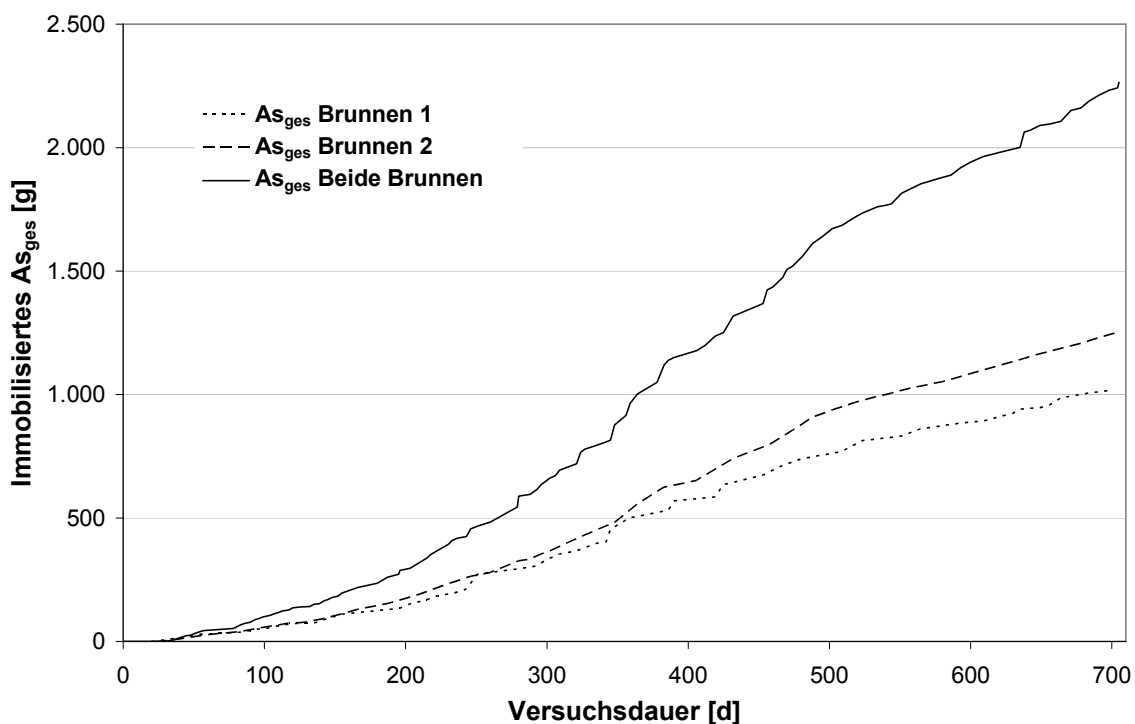


Abbildung 17: Summenkurve des immobilisierten As_{ges}

Es ist zu sehen, dass Brunnen 2 eine höhere Immobilisierungsrate aufweist als Brunnen 1. Das liegt vornehmlich an den zu Versuchsbeginn verschiedenen Mittelwerten der As-Konzentrationen. In Brunnen 1 lag die mittlere Konzentration bei 1,55 mg/l und in Brunnen 2 bei 1,73 mg/l. Die Summenkurve weist bei Versuchsbeginn zunächst eine flache Steigung auf, da hier bei niedriger Dosierung wenig As/d immobilisiert wurde. Nach ca. 250 Tagen und einer Eisendosierung von 500 ml/Zyklus wird die Steigung deutlich steiler. Zum Ende des Versuches sind um Brunnen 1 ca. 1 kg As_{ges} und um Brunnen 2 ca. 1,3 kg immobilisiert worden. Somit sind um beide Brunnen zusammen ca. 2,3 kg As_{ges} aus dem Abschlag immobilisiert worden.

In Abbildung 18 ist die As_{ges} -Immobilisierung pro Tag aufgetragen. Die Immobilisierungsrate stieg mit zunehmender Eisendosierung. Die Effektivität nahm stark zu, als die Abschlagrate von 0,5 auf 1,0 m^3/h erhöht wurde. Das kann daran liegen, dass die Konzentration zunächst geringer als im Gleichgewichtszustand war. Die Prozesse in der Anlage sind entsprechend langsam, so dass die Stabilität in der Kurve erst nach 30 -50 Tagen eintritt. Da die erhöhte Förderung nur für kurze Zeit beibehalten wurde, 'sinkt' die Effektivität schnell wieder ab. Bei einer Abschlagrate von 5,75 m^3/d und einer Eisendosierung von 750 ml/d wurde eine Rate von ca. 6 g/d erreicht.

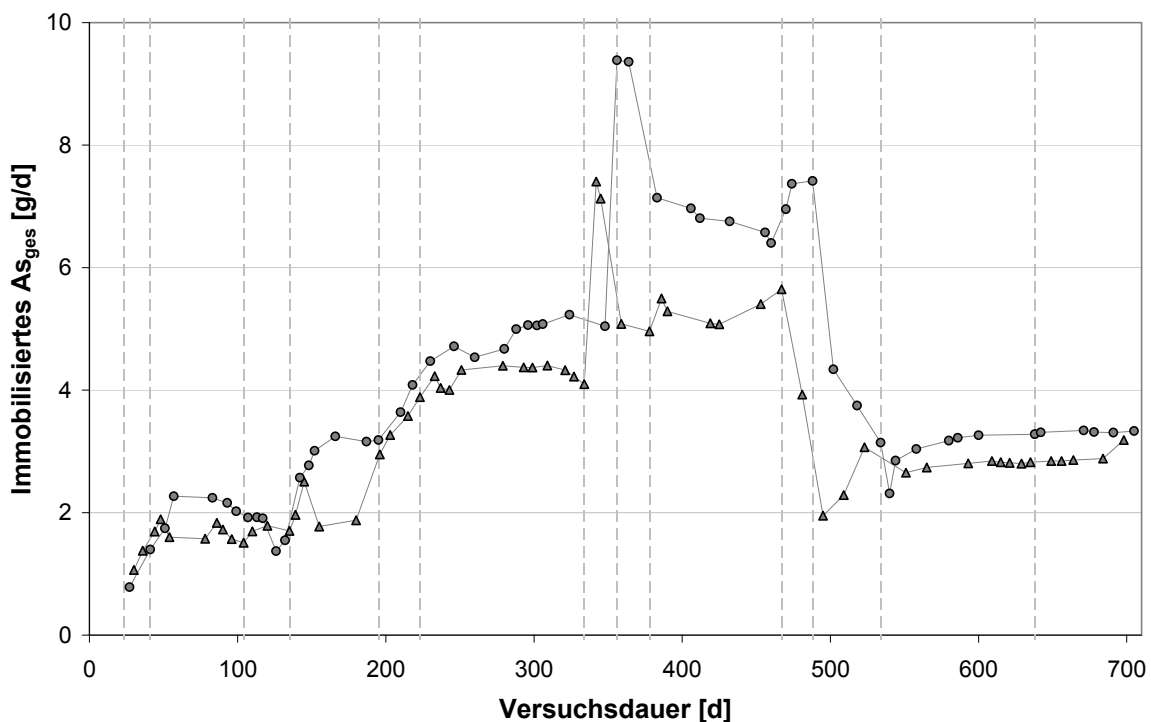


Abbildung 18: Immobilisiertes As_{ges} pro Tag; Dreiecke bezeichnen Brunnen 1, Kreise Brunnen 2

Das Verhältnis zwischen dosiertem Fe und immobilisiertem As_{ges} ist in Abbildung 19 dargestellt. Je niedriger dieses Verhältnis, desto weniger Fe wird benötigt, um das As zu immobilisieren und desto effektiver wird es eingesetzt. Bei steigender Dosierung stieg die Immobilisierungsrate ebenfalls. Das Fe : As Verhältnis hingegen

blieb über weite Strecken des Versuches zwischen 10 : 1 und 15 : 1. Zu Beginn des Versuches war das Verhältnis noch unter 10 : 1 und stieg bei der Dosierung von 200 ml/Zyklus in Brunnen 1 auf fast 20 : 1 an. Das lässt sich mit der bereits erläuterten Fehlfunktion der Anlage erklären, in der Probleme mit der Eisendosierung auftraten. Bei der Erhöhung des Abschlages von 0,5 m³/h auf 1 m³/h sank das Verhältnis ab. Dies ist analog zu der in Abbildung 18 dargestellten Effektivitätssteigerung, die rechnerisch auftrat. Bei dem Versuch, die Konzentration durch eine niedrige Abschlagmenge und eine hohe Eisendosierung zu senken, zeigte sich ein schlechtes Fe : As Verhältnis von 35 : 1 bis 45 : 1.

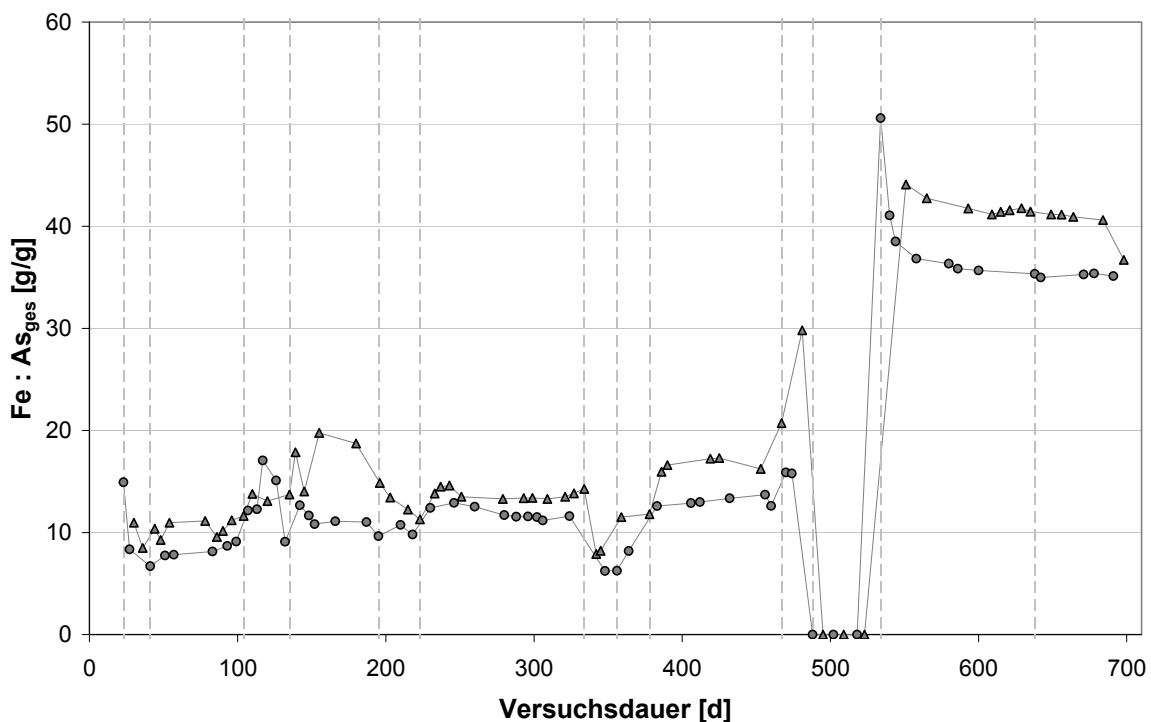


Abbildung 19: Dosiertes Fe : immobilisiertes As Verhältnis; Dreiecke: Brunnen 1, Kreise: Brunnen 2

6.3.4. Veränderung der As-Spezies

Während des Feldversuches wurde eine Speziation des As_{ges} auf As_{anorg} und As_{org} nach den in 6.1 dargestellten Methoden als Summenparameter durchgeführt. In Abbildung 20 ist der Anteil an As_{anorg} am As_{ges} in Prozent aufgetragen. Zu Beginn des Versuches betrug der Anteil 11 – 12% in Brunnen 1 und 13 – 16% in Brunnen 2. In der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Dosierung der Anteil am As_{ges} zurückging. Während der ersten drei Dosierabschnitte sank der anorganische Anteil auf unter 10% ab, stieg jedoch nach dem Ausfall der Anlage wieder an. Bei einer Eisendosierung von 500 ml/Zyklus und einer Abschlagmenge von 0,5 m³/h sank die Konzentration von As_{anorg} vorübergehend auf die Nachweisgrenze ab. Insgesamt war ein Absinken des Anteils über die gesamte Versuchsdauer zu

verzeichnen. Während der Remobilisierung stieg die Konzentration allerdings wieder von ca. 1,5% auf 5% an. Während der letzten beiden Versuchsabschnitte blieb die Konzentration unter der Nachweisgrenze und der Anteil war somit annähernd 0%. Der Nullwert wurde nicht erreicht, da für die Berechnung des Anteils bei Unterschreitung der Nachweisgrenze nicht 0 $\mu\text{g/l}$ sondern die Nachweisgrenze also 1 $\mu\text{g/l}$ verwendet wurde.

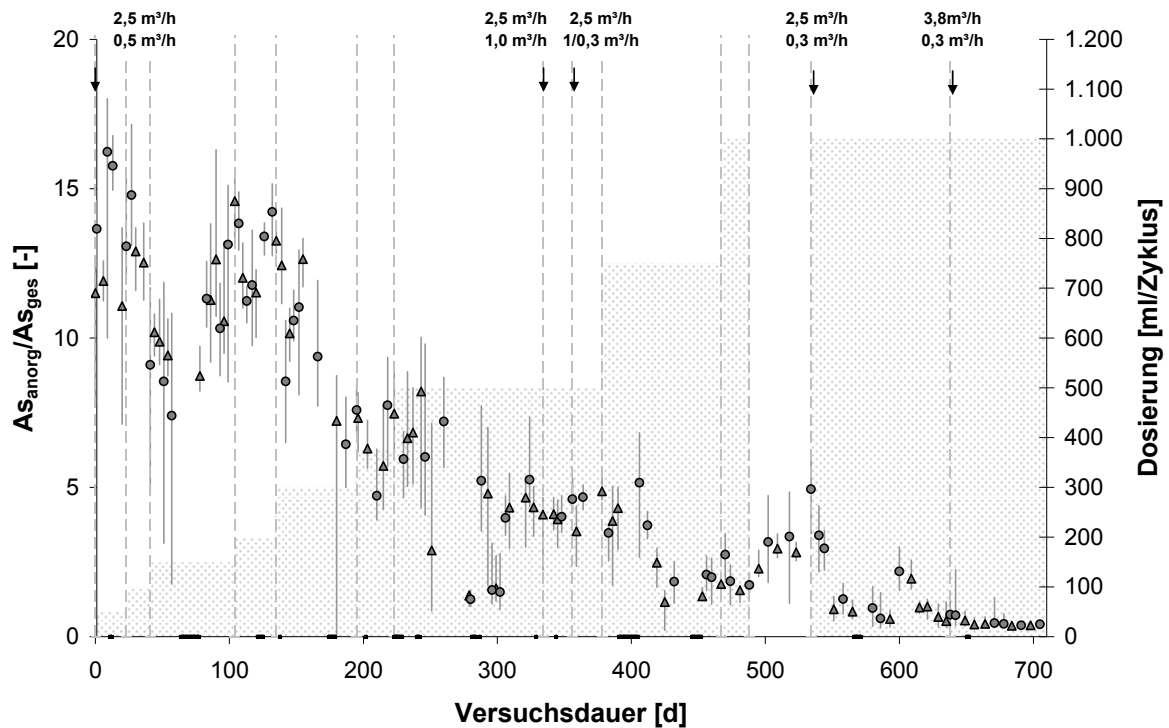


Abbildung 20: Mittelwerte des Anteils von As_{anorg} am As_{ges} pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus

Das Absinken des Anteils von As_{anorg} am As_{ges} bedeutet, dass das As_{anorg} bevorzugt am Eisen gebunden wird. Während die As_{ges} -Konzentration von 100% auf ca. 15% absinkt, sinkt die As_{anorg} -Konzentration von 100% auf unter 1%. Den Hauptanteil am immobilisierten As trägt weiterhin das As_{org} , aber das As_{anorg} wird bevorzugt am Fe gebunden. Der Vergleich von der aktuellen Konzentration C zur maximalen Konzentration C_{max} im Versuch ist in Abbildung 21 zu sehen. Die Werte der anorganischen Verbindungen sinken schnell unter die der organischen und erreichen Werte von deutlich unter 5%. Am Ende des Feldversuches beträgt das Verhältnis der gemessenen zur Ausgangskonzentration für As_{anorg} etwa 1% und für As_{org} etwa 18%.

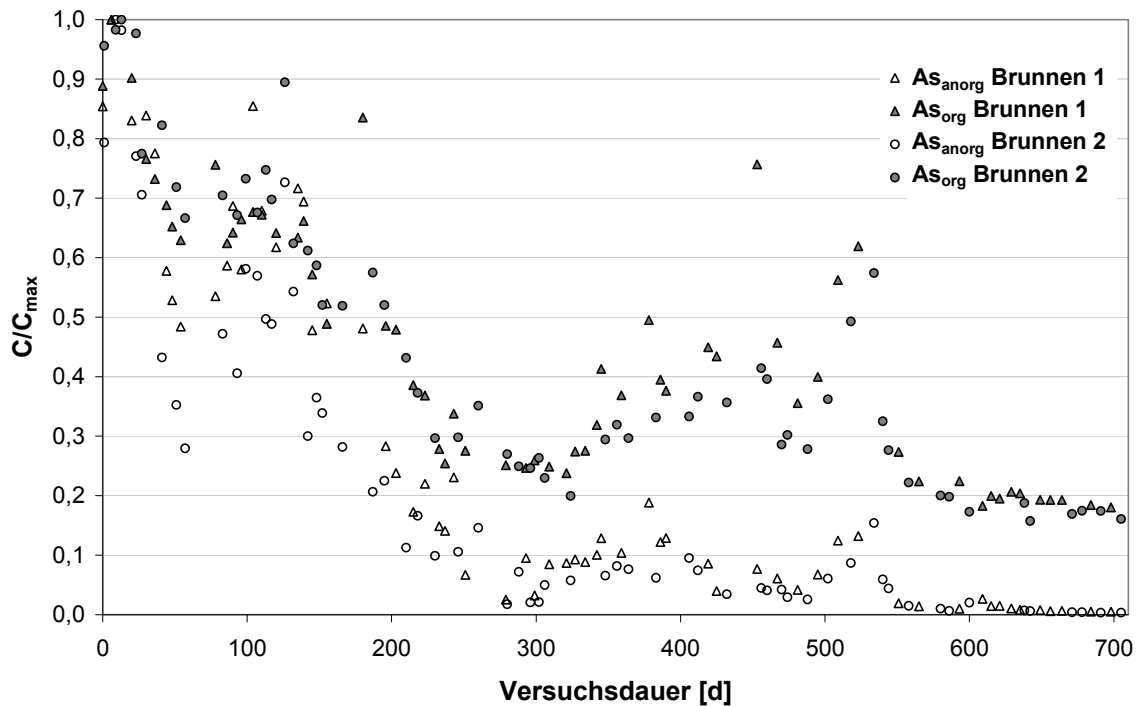


Abbildung 21: Vergleich C/C_{\max} von As_{org} (graue Symbole) und As_{anorg} (weiße Symbole) in Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise)

6.3.5. Eisenkonzentration im Förderwasser

In Abbildung 22 ist die Eisenkonzentration im Förderwasser aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Eisenkonzentration im Mittel unter $10 \mu\text{g/l}$ liegt. Nach dem eingeschränkten Betrieb bzw. der Stillstandszeit wurde eine erhöhte Eisenkonzentration gemessen, die nach der Wiederinbetriebnahme wieder sank. Dies ist dadurch zu erklären, dass während des eingeschränkten Betriebes zwar FeCl_2 -Lösung, jedoch nur eine geringere Menge Wasser mit erhöhter Sauerstoffkonzentration infiltriert wurde. Das kann dazu geführt haben, dass nicht die gesamte Menge Eisen gefällt wurde und somit Eisen in Lösung verblieb.

Wird angenommen, dass das Eisen gleichmäßig auf das gesamte geförderte Wasser aufgeteilt ist, so beträgt die mittlere Konzentration bei $3,0 \text{ m}^3/\text{h}$ Förderung und $50 \text{ ml}/\text{Zyklus}$ Dosierung $0,26 \text{ mg/l}$ und bei $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$ Förderung und $1.000 \text{ ml}/\text{Zyklus}$ Dosierung $5,7 \text{ mg/l}$. Da die durchschnittliche Eisenkonzentration im Regelfall deutlich unter diesen Werten liegt, ist davon auszugehen, dass das dosierte Eisen zuverlässig im Aquifer ausgefällt wurde.

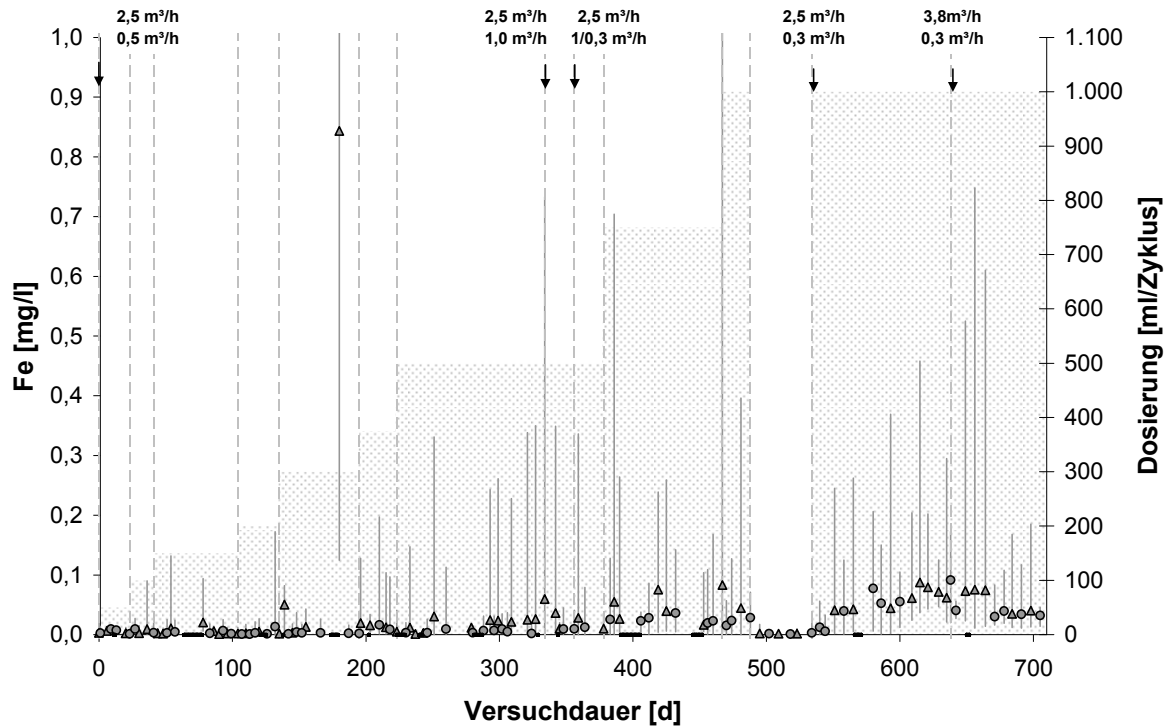


Abbildung 22: Mittelwerte der Fe-Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus

6.3.6. Mangankonzentration im Förderwasser

In Abbildung 23 ist die Mangankonzentration im Förderwasser aufgetragen. Diese steigt bei steigender FeCl_2 -Dosierung kontinuierlich an. Jeweils bei einer Erhöhung der Abschlagmenge und bei einer Aussetzung der FeCl_2 -Dosierung sinkt die Mangankonzentration ab. Der Anstieg der Mangankonzentration ist damit zu begründen, dass in der FeCl_2 -Lösung 19 g/l Mangan enthalten sind.

In Abbildung 24 ist ein Vergleich aufgeführt, wie viel Mangan im System rechnerisch vorhanden sein sollte und wie viel gemessen wurde. Das ‚System‘ ist das täglich bewegte Wasservolumen. ‚Rechnerisch‘ bedeutet, dass der Eintrag über die FeCl_2 -Dosierung und der Austrag über den Abschlag geschieht. Die rechnerisch im System akkumulierte Masse an Mangan entspricht dann:

$$M_{Mn} = \sum_{k=0}^n E_k - A_k \quad (4)$$

M_{Mn} ist die Masse akkumulierten Mangans, E_k ist der Eintrag am Tag k in [g], A_k ist der Austrag an Tag k in [g], k ist der Tag und läuft von $0 \dots n$. Um die reale Masse Mn im System abzuschätzen, werden die Messwerte mit dem täglich bewegten Wasservolumen multipliziert.

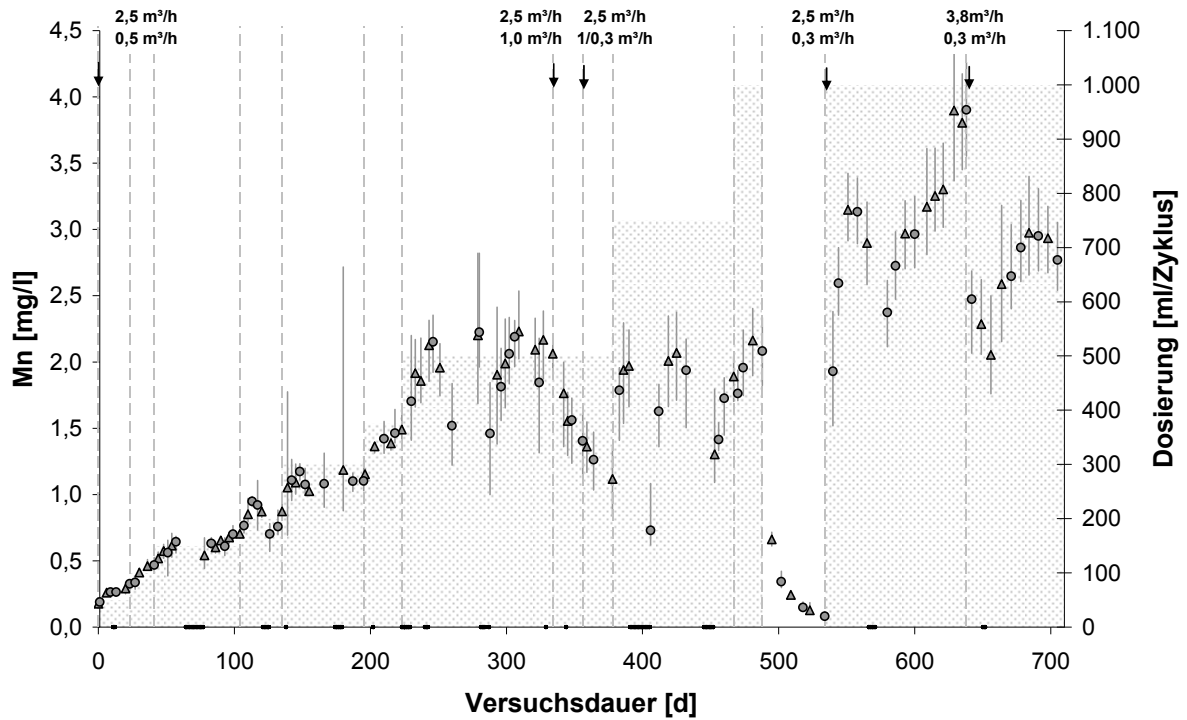


Abbildung 23: Mittelwerte der Mn-Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus

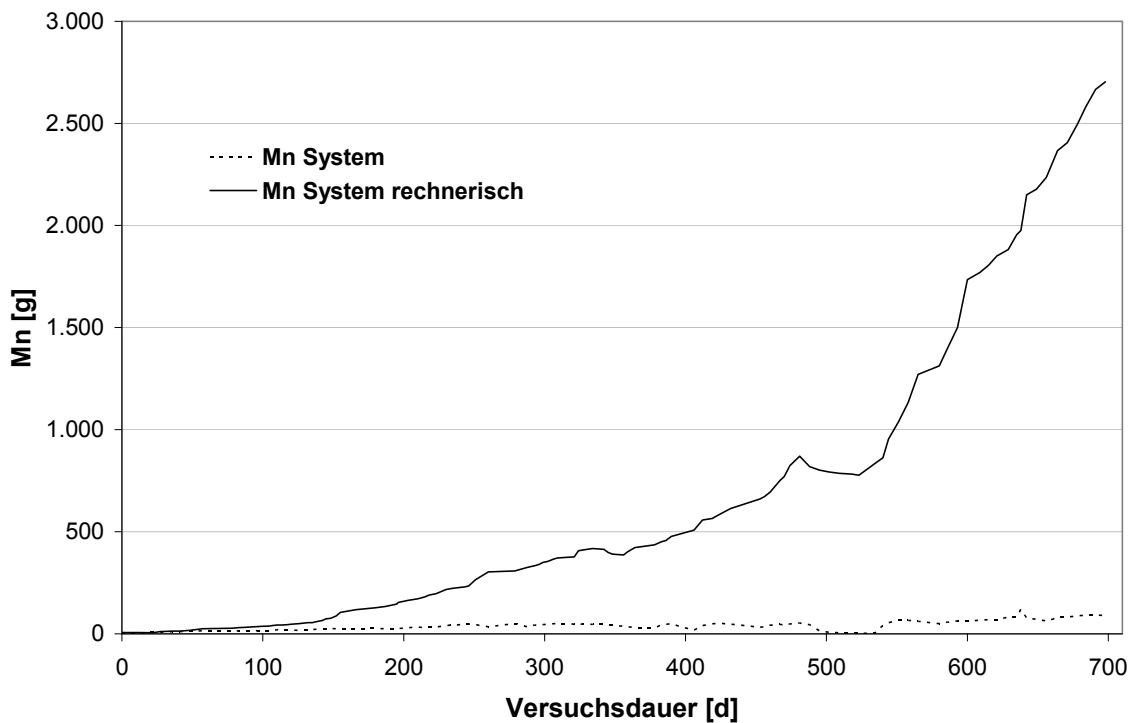


Abbildung 24: Im System gemessenes Mangan und ohne Fällung rechnerisch im System vorhandenes Mangan (Eintrag-Austrag)

Abbildung 24 zeigt, dass im System wesentlich weniger Mangan (90 g) vorliegt als rechnerisch vorhanden sein sollte (2.700 g). Das deutet darauf hin, dass Mangan im

reaktiven Körper gefällt wird. Insgesamt werden ca. 6,3 kg Mangan in den Aquifer eingebracht und ca. 3,6 kg über das Abschlagwasser wieder ausgetragen. Somit werden bei ca. 0,1 kg Mangan im System ca. 2,6 kg Mangan im Aquifer gefällt oder durch die bereits beschriebene Fahnenbildung in den Abstrom der Brunnen transportiert.

6.3.7. Bewertung des Feldversuches

Die Umsetzung der in-situ Immobilisierung von As im Feldversuch ist gelungen. Aufgrund der in den Vorversuchen gewonnenen Erkenntnisse konnte durch eine anfangs niedrige Eisendosierung ein Verstopfen der Brunnen verhindert werden. Die Ergebnisse des Versuches zeigen eindeutig, dass die As-Konzentration mit steigender Eisendosierung verringert wird. Es wird vorzugsweise As_{anorg} am Eisen gebunden da sich hier die Konzentration relativ zur Ausgangskonzentration am meisten verringerte. Vom Gewichtsanteil wird allerdings As_{org} am meisten gebunden, da diese Spezies am häufigsten vorkommen.

Durch eine stark erhöhte Eisendosierung (1 l/d) und einen stark verringerten Abschlag (0,3 m³/h) sollte eine möglichst niedrige As_{ges} Konzentration im Abschlagwasser erreicht werden. Das ist nicht gelungen. Die Konzentration lag mit ca. 240 µg/l zwar unter der gemessenen Konzentration von ca. 370 µg/l bei einer Dosierung von 500 ml FeCl₂ und einem Abschlag von 0,5 m³/h. Der Aufwand ist somit nicht proportional zum erzielten Ergebnis. Das kann zum einen daran liegen, dass nicht alle As-Spezies im Summenparameter As_{org} mit Eisen fällbar sind. Zum anderen liegt es an der verhältnismäßig langen Ruhephase zwischen den Zyklen, da die Anlage mindestens 16 h still stand. Dadurch wurde teilsaniertes Wasser um die Brunnen herum mit der natürlichen Grundwasserströmung transportiert. Somit gelangte es soweit in den Abstrom der Brunnen, dass es bei einer erneuten Förderung nicht mehr gefasst werden konnte. Stattdessen wurde unbehandeltes Wasser aus dem Zustrom gefördert, welches sich mit dem bereits behandelten Wasser mischte. Dadurch entstand eine Konzentration, die nicht gegen null gehen konnte. Durch die lange Stillstandsphase wurde also das maximal erreichbare Sanierungsziel verhindert. Um die Verringerung der As-Konzentration im Abschlagwasser zu erreichen, sollte also die Stillstandsphase zwischen den Zyklen verkürzt werden. Es ist dabei allerdings darauf zu achten, dass die verbleibende Zeit lang genug ist, um das Eisen weiterhin zu fällen.

Durch die Ruhephase wurde auch aus Brunnen 2 Wasser mit geringerer As-Konzentration in den Abstrom transportiert. Dadurch entwickelt sich eine Fahne im Abstrom des Brunnens mit geringerer As-Belastung. Diese Fahne und das dadurch zusätzlich immobilisierte As lassen sich mit der im Versuch verwendeten Messstellenanordnung nicht bilanzieren. Um eine Abschätzung hierzu zu erhalten, müsste eine Messstelle im Abstrom von Brunnen 2 erstellt oder eine numerische

Modellierung durchgeführt werden. In einer Modellierung kann zusätzlich abgeschätzt werden, welche Parameter einen großen Einfluss auf die unterschiedlichen Messwerte haben und Optimierungsansätze bieten. Im Feldversuch können nicht viele Zustände getestet werden, da die Versuchsanlage deutlich zu träge dafür ist.

Ein Problem im Feldversuch stellte die Mangankonzentration im Förderwasser dar. Die für Trinkwasser vorgeschriebene Maximalkonzentration beträgt laut TVO 50 µg/l. Diese Konzentration wird nicht aus hygienischen oder gesundheitlichen Gründen vorgegeben, sondern um die Versorgungsleitungen zu schonen. Mangan kann in den Leitungen ausfallen und einen festen Belag bilden, der die Leitungen mit der Zeit zusetzt. Daher wäre es sinnvoll, die Mangankonzentration im Förderwasser zu senken. Da jedoch in FeCl₂-Lösung Mangan enthalten ist und eine gewisse Menge FeCl₂ dosiert werden muss, bestehen hier konkurrierende Interessen. Es wäre möglich, eine FeCl₂-Lösung zu verwenden, die kein Mangan enthält oder die Lösung aus pulverförmigem FeCl₂ herzustellen. Auch wäre es möglich, das Mangan durch Einsatz von stärkeren Oxidationsmitteln zu fällen. In allen Fällen sollten wirtschaftliche Betrachtungen mit einbezogen werden.

Wichtig für die Bewertung des Erfolgs des Feldversuches ist, ob die gefällten Verbindungen immobilisiert im Untergrund verbleiben. Sollte das As nach einiger Zeit wieder in Lösung gehen, ist diese Form der Sanierung nicht nachhaltig. Eine Nachhaltigkeitsanalyse, die die Stabilität des Eisen-As-Komplexes untersucht, muss durchgeführt werden.

6.4. Nachhaltigkeitsanalyse

Um die Nachhaltigkeit des Verfahrens zur in-situ Immobilisierung von As zu überprüfen, wird die Stabilität der gebildeten Eisen-As-Komplexe im reaktiven Bereich um die beiden Brunnen untersucht. Hierzu wurden drei Versuche durchgeführt. Zunächst wurden nach einem Jahr Betriebszeit der Versuchsanlage Bodenproben aus dem Nahbereich der Brunnen genommen. Für Brunnen 1 wurden diese Proben ca. 1 m entfernt im Zustrom und ca. 1,5 m entfernt im Abstrom genommen. Für Brunnen 2 wurden diese Proben ca. 1,5 m entfernt im Zustrom und ca. 1 m entfernt im Abstrom genommen. Es wurden bei dem Hohlbohrschneckenverfahren 1 m lange PVC-Liner im Bereich der Filterstrecke genommen. Zunächst wurden die Proben mit einer Sequenziellen Extraktions Prozedur (SEP) eluiert, um die Bindungsform des As an der Bodenmatrix zu bestimmen. Daraufhin wurden Elutionsversuche in einer Säule durchgeführt, um zu ermitteln, wie löslich der Eisen-As-Komplex ist. Zuletzt wurde die Langzeitstabilität der Eisenverbindungen abgeschätzt, indem diese künstlich gealtert und anschließend mit einer SEP untersucht wurden.

6.4.1. Sequenzielle Extraktion

Die Bodenproben aus den Linern wurden im Labor homogenisiert und dann eine Teilprobe mit einer SEP nach Wenzel et al. (2001) extrahiert. Bei diesem Verfahren wird die Bodenprobe nacheinander mit stärker werdenden Chemikalien eluiert, um bestimmte As-Fraktionen aus dem Boden zu lösen. Diese SEP ist speziell für die Extraktion von As aus verschiedenen SEP für Metalle und Phosphat entwickelt worden. Das Extraktionsschema ist in Tabelle 6 aufgeführt. Der letzte Schritt wurde zu einem offenen Königswasseraufschluss abgewandelt.

Mit zunehmender Fraktionszahl sind die As-Verbindungen stärker gebunden. Amorphe Eisenverbindungen können mit der Zeit altern und zu kristallinen, also stabileren Verbindungen werden. Bei der Umwandlung von amorphen zu kristallinen Verbindungen nimmt deren spezifische Oberfläche ab. Diese Alterung ist eine Funktion der Zeit und ist beeinflusst durch pH-Wert und Temperatur, in der die Verbindung vorliegt (Cornell & Schwertmann, 2003).

Tabelle 6: SEP Schema für As (nach Wenzel et al., 2001).

Fraktion	Extrahierte Fraktion	Extraktionsmittel	Extraktionsbedingungen	Boden : Lösungs Verhältnis	Reinigungsmethode
1	unspezifisch sorbiert	0,05M (NH ₄) ₂ SO ₄	20°C/4 h	1:25	
2	spezifisch sorbiert	0,05M NH ₄ H ₂ PO ₄	20°C/16 h	1:25	
3	gebunden in amorphen Eisen- und Aluminiumhydroxiden	0,2M NH ₄ -Oxalatpuffer	pH 3,25, 20°C/4 h im Dunkeln	1:25	0,2 M NH ₄ -Oxalat; pH 3,25; Boden : Lösung 1 : 12,5 10 min im Dunkeln schütteln
4	gebunden in kristallinen Eisen- und Aluminiumhydroxiden	0,2M NH ₄ -Oxalatpuffer + Ascorbinsäure	pH 3,25, 96°C/0,5 h	1:25	0,2 M NH ₄ -Oxalat; pH 3,25; Boden : Lösung 1 : 12,5; 10 min im Dunkeln schütteln
5	Residualphasen	HNO ₃ /H ₂ O ₂	Mikrowellen-aufschluss	1:50	

Es wurden für beide Brunnen die Proben aus dem Zustrom und aus dem Abstrom untersucht. Die Tiefe, aus der die Proben entnommen wurden, befand sich jeweils im Bereich der Filterstrecke der Brunnen. Aus jedem 1 m-Liner wurde die Probe homogenisiert, so dass immer eine Mischprobe für jeden Meter unter GOK analysiert wurde. Für die Auswertung der SEP an den Bodenproben werden zunächst die Summen der in den einzelnen Extraktionsschritten extrahierten Elemente betrachtet. In Abbildung 25 sind die Eisenmassen der Proben aufgetragen. In Teil a) sind die Extraktionsergebnisse für Zustrom und Abstrom von Brunnen 1 und in Teil b) für Brunnen 2 dargestellt. Um Brunnen 1 sind Werte zwischen 120 und 140 mg/kg nachgewiesen worden. In der Teufe 10-11 m im Zustrom ist der Wert deutlich geringer und in der Teufe 13-14 m im Zustrom ist der Wert deutlich höher. Alle Werte sind in der gleichen Größenordnung.

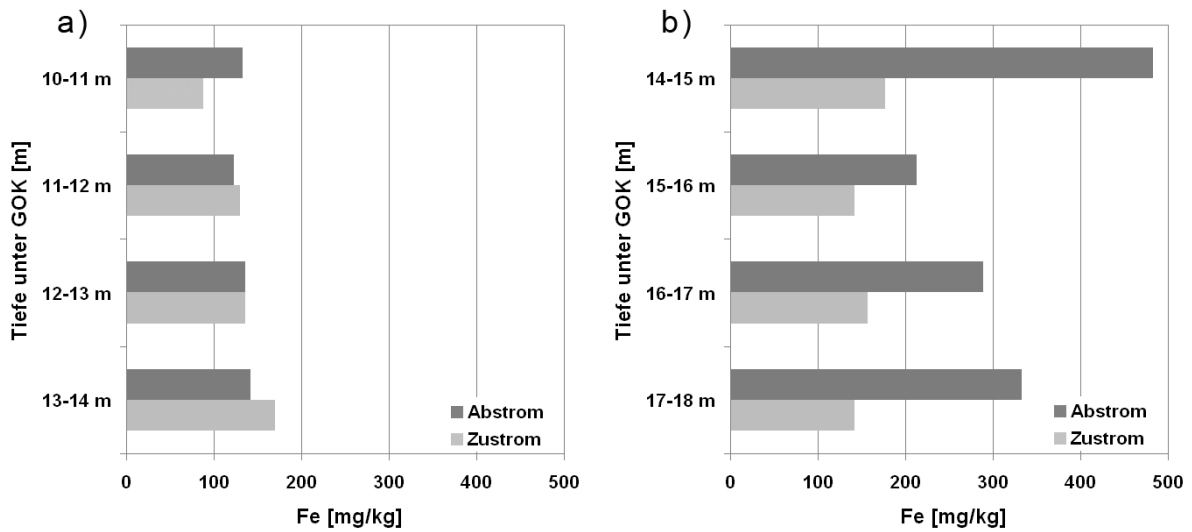


Abbildung 25: Aus Bodenproben extrahierte Fe-Masse in Brunnen 1 (a) und Brunnen 2 (b)

Bei den Eisen Messwerten für Brunnen 2 ist deutlich zu erkennen, dass die Werte im Abstrom höher sind als im Zustrom. Im Zustrom liegen die Werte zwischen 140 und 180 mg/kg, während im Abstrom Werte zwischen 210 und 480 mg/kg gemessen wurden. Diese so unterschiedlichen Messwerte in Zustrom und Abstrom lassen sich dadurch erklären, dass das infiltrierte Eisen vorzugsweise in Richtung der natürlichen Grundwasserströmung transportiert wird, und dadurch, dass die Entfernung der Probenahme zum Brunnen in Zustromrichtung und Abstromrichtung unterschiedlich ist. Somit stammen die Proben aus unterschiedlichen Teilen des reaktiven Bereiches.

Die As-Massen sind in Abbildung 26 für beide Brunnen aufgetragen. In Brunnen 1 (a) liegen die Messwerte zwischen 20 und 30 mg/kg mit der Ausnahme der Teufe 13-14 m, in der die Werte bei über 40 mg/kg liegen. Ein deutlicher Unterschied zwischen Zustrom und Abstrom ist nicht erkennbar. Der Mittelwert im Zustrom beträgt 30 mg/kg und im Abstrom 27 mg/kg. Die As-Konzentrationen in Brunnen 2 (b) sind sehr inhomogen. Im Zustrom liegen die Werte zwischen 15 und 30 mg/kg und im Abstrom zwischen 15 und 35 mg/kg. In einigen Teufen sind die Konzentrationen im Zustrom höher, in anderen im Abstrom. Der Mittelwert in Zustrom beträgt 21 mg/kg und im Abstrom 24 mg/kg.

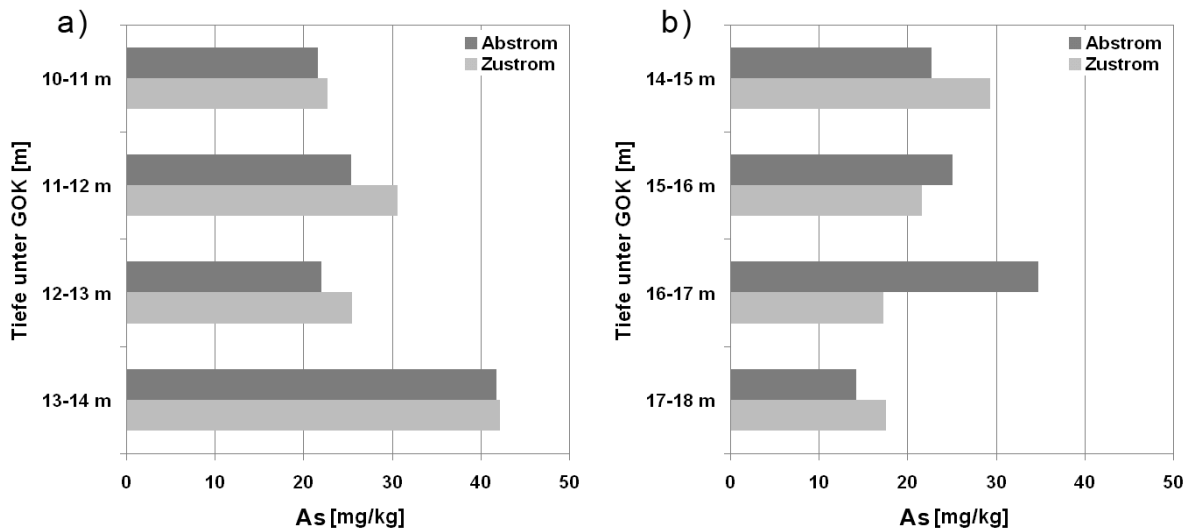


Abbildung 26: Aus Bodenproben extrahierte As-Masse in Brunnen 1 (a) und Brunnen 2 (b)

Durch die unterschiedlich hohen hydraulischen Durchlässigkeiten über die Teufe der Filterstrecke kann mehr Wasser in die durchlässigeren Schichten transportiert werden. Dadurch ergeben sich auch unterschiedlich hohe Messwerte sowohl der As- als auch der Eisenkonzentration in den unterschiedlichen Teufen. Aus diesem Grund werden die Messwerte homogenisiert, indem der Mittelwert der Messwerte über die Teufen gebildet wird. Es entsteht ein Wert pro Bohrung.

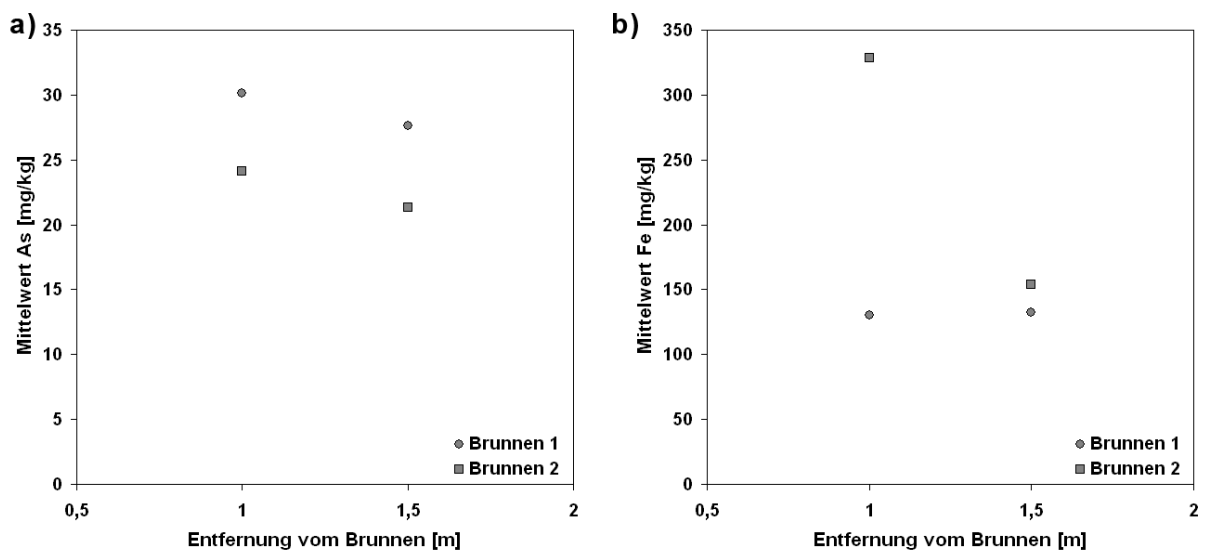


Abbildung 27: Mittelwerte der As- und Eisenmesswerte aus den unterschiedlichen Teufen aufgetragen nach Entfernung und Brunnen; a) As; b) Eisen

In Abbildung 27 sind diese Messwerte unterteilt nach Brunnen und der jeweiligen Entfernung vom Brunnen aufgetragen. Auch hier ist zu sehen, dass die Messwerte in Brunnen 1 höher sind als in Brunnen 2. Zusätzlich ist allerdings zu erkennen, dass in 1 m Entfernung vom Brunnen bei beiden Brunnen höhere Messwerte vorliegen als in 1,5 m Entfernung vom Brunnen. Wird nun davon ausgegangen, dass die Verteilung

um die Brunnen weitestgehend symmetrisch ist, so lässt sich eine Ausbildung eines Rings höherer As-Konzentration um den Brunnen herum erkennen. Diese Verteilung der As-Konzentration um die Brunnen herum lässt sich auch beim Eisen erkennen. Hier sind die Messwerte in Brunnen 1 in den unterschiedlichen Entfernungen zwar annähernd identisch aber in Brunnen 2 lässt sich dasselbe Muster erkennen, wie beim As. In 1 m Entfernung vom Brunnen sind die Messwerte verglichen mit denen, die 1,5 m vom Brunnen entfernt liegen, erhöht.

Um die As-Masse im reaktiven Bereich zu bilanzieren, wird für beide Brunnen der Mittelwert aus den Messwerten in 1 m und 1,5 m Entfernung gebildet. Daraus ergibt sich für Brunnen 1 im Mittel 28,9 mg/kg und für Brunnen 2 im Mittel 22,7 mg/kg. Der Ring zwischen 1 m und 1,5 m Entfernung hat eine Grundfläche von 3,9 m² und bei 4 m Filterstrecke ein Volumen von 15,7 m³. Bei einer angenommenen Dichte des Bodens von 1,8 g/cm³ beträgt die Masse im Ring 28,3 t und die vorhandene As-Masse somit ca. 820 g für Brunnen 1 und ca. 640 g für Brunnen 2. Wird die gemessene As-Masse für einen Kreis mit 3 m Radius, also den geschätzten reaktiven Bereich, bilanziert, so ergeben sich ca. 5,9 kg As für Brunnen 1 und ca. 4,6 kg As für Brunnen 2. Diese Werte entsprechen der Größenordnung, in der As im reaktiven Bereich vorliegt. Dadurch, dass nur wenige Stützstellen für die Bestimmung der As-Verteilung vorliegen, handelt es sich hier nur um eine Schätzung. Es ist zu erwarten, dass die Werte näher am Brunnen und weiter entfernt vom Brunnen niedriger sind, da hier kein oder weniger Eisen ausfällt. Auch handelt es sich bei der bilanzierten Masse nicht nur um das gefällte As, da bereits vor Inbetriebnahme der Versuchsanlage As im Boden vorhanden war. Die Zahlen zeigen aber, dass die nach einem Jahr Betriebszeit über den Abschlag bilanzierte As-Masse von ca. 750 g im reaktiven Bereich verblieben sein kann.

In der SEP wurden nicht nur die Summen der extrahierten As- und Eisenwerte ermittelt, sondern auch die in den unterschiedlichen Fraktionen gebundenen Anteile. Die Darstellung der Fraktionen, die durch die SEP in den einzelnen Schritten extrahiert wurden, erfolgt mittels eines auf 100% summierten gestapelten Balkendiagramms. Die Fraktionen werden von oben nach unten durchnummeriert. Das heißt, dass Fraktion 1 oben abgebildet ist und Fraktion 5 unten. Die Bindungsstärke der extrahierten As-Verbindungen nimmt also von oben nach unten zu. Um eine qualitative Beurteilung der Gesamtbindungsstärke zu ermöglichen, wird der Mittelwert der Fraktionsmittelpunkte ebenfalls abgebildet. Die Position des Mittelwertes ergibt sich nach folgender Formel:

$$MW_{FMP} = \frac{1}{5} \sum_{m=1}^5 \left(\frac{F_{mO} - F_{mU}}{2} + F_{mU} \right) \quad (5)$$

Hierbei ist MW_{FMP} der Mittelwert der Fraktionsmittelpunkte, m die Laufvariable über alle Fraktionen, F_{mO} die obere Grenze von Fraktion m und F_{mU} die untere

Grenze von Fraktion m. Somit liegt dieser Wert zwischen 10 und 90. Je höher der Wert ist, desto größer sind die unteren, also stärker gebundenen Fraktionen.

Um die Selektivität der SEP zu überprüfen, wurde das in den Fraktionen extrahierte Eisen betrachtet. In den ersten beiden Fraktionen sollte kein Eisen extrahiert werden, in den Fraktionen 3-5 hingegen schon. In Brunnen 1 wurden in den acht Proben aus Zustrom und Abstrom durchschnittlich 7% und maximal 13,7% Eisen in den ersten beiden Extraktionsschritten extrahiert. In Brunnen 2 wurden durchschnittlich 5% und maximal 12,6% Eisen in den ersten beiden Fraktionen gemessen. Die SEP ist also sehr selektiv hinsichtlich des Eisens. Die Diagramme der Eisenmesswerte befinden sich im Anhang.

In Abbildung 28 ist das gestapelte Balkendiagramm für das mit der SEP extrahierte As für Brunnen 1 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass in etwa die Hälfte des As in den Fraktionen 1 und 2 und die andere Hälfte in den übrigen Fraktionen gebunden ist. Der überwiegende Teil des As ist in Fraktion 2 gebunden. Die Mittelwerte der Fraktionsmittelpunkte liegen überwiegend über 40 mit einem durchschnittlichen Wert von 40,8.

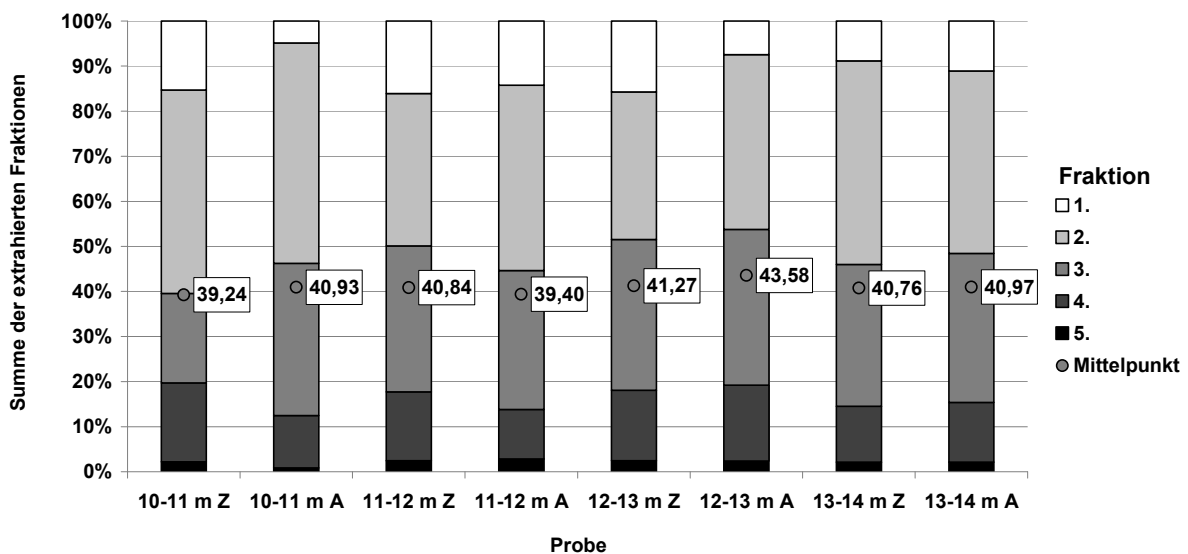


Abbildung 28: Extrahierte As-Masse nach Fraktionen in Brunnen 1; Mit A gekennzeichnete Proben stammen aus dem Abstrom des Brunnens, mit Z gekennzeichnete Proben aus dem Zustrom

Die gestapelten Balkendiagramme der As-Anteile in den extrahierten Fraktionen für Brunnen 2 sind in Abbildung 29 aufgetragen. Auch hier ist der Großteil des As in Fraktion 2 extrahiert worden. Der Teil, der in den Fraktionen 3, 4 und 5 extrahiert wurde, ist deutlich geringer als in Brunnen 1 und liegt unter 40%, meistens aber unter 30%. Das resultiert auch in einem durchschnittlichen Wert der Mittelwerte der Fraktionsmittelpunkte von 34,4. Das As um Brunnen 2 ist also qualitativ schwächer gebunden als in Brunnen 1. Die Unterschiede in den Messwerten zwischen den Brunnen lassen sich durch die unterschiedliche Tiefe der Brunnen und die möglicherweise daraus resultierenden Milieuunterschiede erklären.

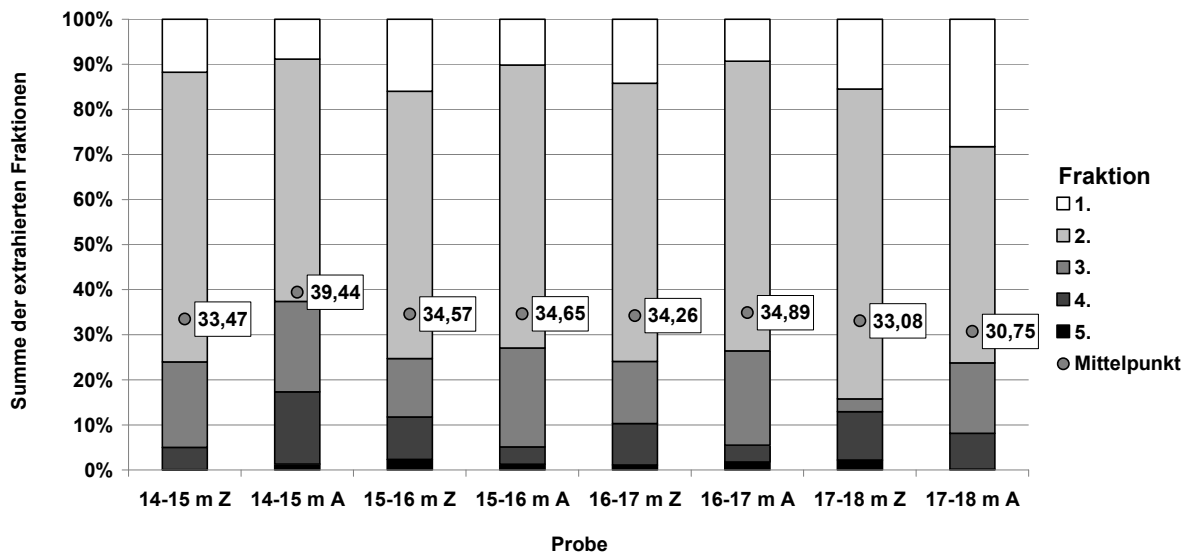


Abbildung 29: Extrahierte As-Masse nach Fraktionen in Brunnen 2; Mit A gekennzeichnete Proben stammen aus dem Abstrom des Brunnens, mit Z gekennzeichnete Proben aus dem Zustrom

Bei der Teufe 13-14 m in Brunnen 1 ist auffällig, dass die As-Masse der Probe über ein Drittel höher ist als in den übrigen Teufen (Abbildung 26a). Die Fraktionen 1 und 5 aus der Probe unterscheiden sich nicht von denen in den anderen Teufen (Abbildung 28). Die zusätzliche As-Masse ist also vornehmlich in den Fraktionen 2 und 3 nachgewiesen worden. Die Eisenmasse ist bei Brunnen 1 in dieser Teufe ebenfalls am höchsten. Die Anreicherung des Eisens und des As ist wahrscheinlich durch den Betrieb der Versuchsanlage bedingt. Somit wird das As durch den Anlagenbetrieb hauptsächlich in den Fraktionen 2 und 3 fixiert.

Die gleiche Tendenz ist auch bei der Teufe 14-15 m in Brunnen 2 zu beobachten. Die extrahierte As-Masse ist höher als in allen anderen Proben aus dem Zustrom zu Brunnen 2 (Abbildung 26b) und die zusätzliche Masse ist überwiegend in Fraktion 2 und 3 nachgewiesen worden, die Fraktionen 2 und 3 sind also, im Vergleich zu den Messwerten der anderen Teufen, erhöht (Abbildung 29). Im Abstrom von Brunnen 2 ist die Erhöhung der As-Masse in den Fraktionen 2 und 3 in der Teufe 16-17 m zu beobachten.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei erhöhten Arsenwerten in den Proben im Vergleich zu Proben aus derselben Bohrung diese Erhöhung hauptsächlich in den Fraktionen 2 und 3 zu finden ist. Das lässt vermuten, dass das co-präzipitierte und am präzipitierten Eisen adsorbierte As in diesen Fraktionen gebunden wird. Durch eine Alterung der Eisenverbindungen sollte dann mit der Zeit das in Fraktion 3 gebundene amorphe Eisen und somit auch das As zu kristallinem Eisen, also Fraktion 4 umgewandelt werden. Der in Fraktion 4 gebundene Anteil sollte also größer werden und die As-Verbindungen somit stärker gebunden sein.

Mit der SEP konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, in welchen Fraktionen das durch den Betrieb der Versuchsanlage immobilisierte Arsen

gebunden ist. Dies ist hauptsächlich auf nicht vorliegende Vergleichsuntersuchungen der As- und Eisenmenge sowie -bindungsform vor Versuchsbeginn und nach Versuche zurückzuführen. Um die Hinweise, die aus den Untersuchungen hervorgingen zu stützen, müssten weitere Bohrungen und eine Untersuchung der Bodenproben mittels einer SEP sowohl vor Versuchsbeginn also auch im späteren Versuchsverlauf durchgeführt werden. Eine räumliche Auflösung des reaktiven Bereiches ist aufgrund der geringen Anzahl an Bohrungen nicht zufriedenstellend möglich. Hier müsste eine deutlich erhöhte Zahl an Bohrungen durchgeführt werden, um eine Bestimmung der Verteilung des As und des Eisens um den Brunnen herum zu ermöglichen.

6.4.2. Elutionsversuch

Um die Eluierbarkeit der gebundenen As-Verbindungen zu untersuchen, wurden Bodenproben in eine Säule (Durchmesser 58 mm; Länge 20 cm) eingebaut und mit 4 l Standortwasser durchströmt. Das Wasser wurde mit einer Peristaltikpumpe aus einem Vorratsbehälter in die mit Boden gefüllte Säule gepumpt und strömte von dort aus wieder in den Vorratsbehälter. Das Wasser im Vorratsbehälter wurde kontinuierlich mit einem Magnetrührer gerührt. Im Vorratsbehälter befand sich zudem ein Belüftungselement, über das sowohl Umgebungsluft als auch Stickstoff in den Vorratsbehälter eingeblasen werden konnte.

Im Elutionsversuch wurden drei Proben (jeweils ca. 1 kg) parallel untersucht: aus dem Zustrom von Brunnen 1 in 13-14 m Tiefe (Säule 1), aus dem Abstrom von Brunnen 1 in 13-14 m Tiefe (Säule 2) und aus dem Zustrom von Brunnen 2 in 15-16 m Tiefe (Säule 3). Die Tiefe der Proben wurde aufgrund der Kornsummenanalysen bei der Erstellung der Brunnen und der Berechnung der daraus erfolgten hydraulischen Durchlässigkeit gewählt, da diese die höchste Durchlässigkeit aufwiesen. Somit wurde das meiste Wasser in diesen Schichten transportiert und hier das meiste Eisen ausgefällt. Das verwendete Wasser wurde aus der Versuchsanlage genommen und wies eine As_{ges} -Konzentration von 0,345 mg/l auf.

Der Versuch lief über 34 Tage, von denen in den ersten 7 Tagen mit Umgebungsluft und in der weiteren Versuchslaufzeit mit Stickstoff begast wurde. Mit Sauerstoff wurde begast, um die Eisenverbindungen vollständig zu oxidieren und eventuell zu festigen, bevor anoxische Bedingungen im künstlichen Aquifer eingestellt wurden. Im Ablauf der Säule wurden die Proben genommen und auf As_{ges} , As_{anorg} und As_{org} analysiert.

Vor der Auswertung der Ergebnisse des Elutionsversuches müssen zunächst die Messwerte korrigiert werden. Das muss aus dem Grund geschehen, da während des Versuchsablaufes eine nicht unerhebliche Menge für die Probenahme von ca. 800 ml Volumen entnommen wurde. Dadurch wird bedingt, dass zum Ende des Versuches die Konzentrationen im Wasser höher sind, da das remobilisierte As in einer

geringeren Wassermenge gelöst wird. Zusätzlich trat während des Elutionsversuches Verdunstung aus den Vorratsbehältern auf, wodurch eine nicht unerhebliche Menge Wasser evaporierte. Um eine Korrektur vorzunehmen, wurde nach dem Versuch der Probenahmebehälter mit entionisiertem Wasser auf den ursprünglichen Füllstand aufgefüllt. Die zu diesem Zeitpunkt im Behälter vorliegende Konzentration wurde gemessen, der Masseaustrag durch die Probenahme addiert und als Endwert der Messreihe genommen (Tag 34). Zwischen dem bestimmten Anfangswert und dem Endwert wurde die Veränderung der Messwerte mittels linearer Interpolation korrigiert.

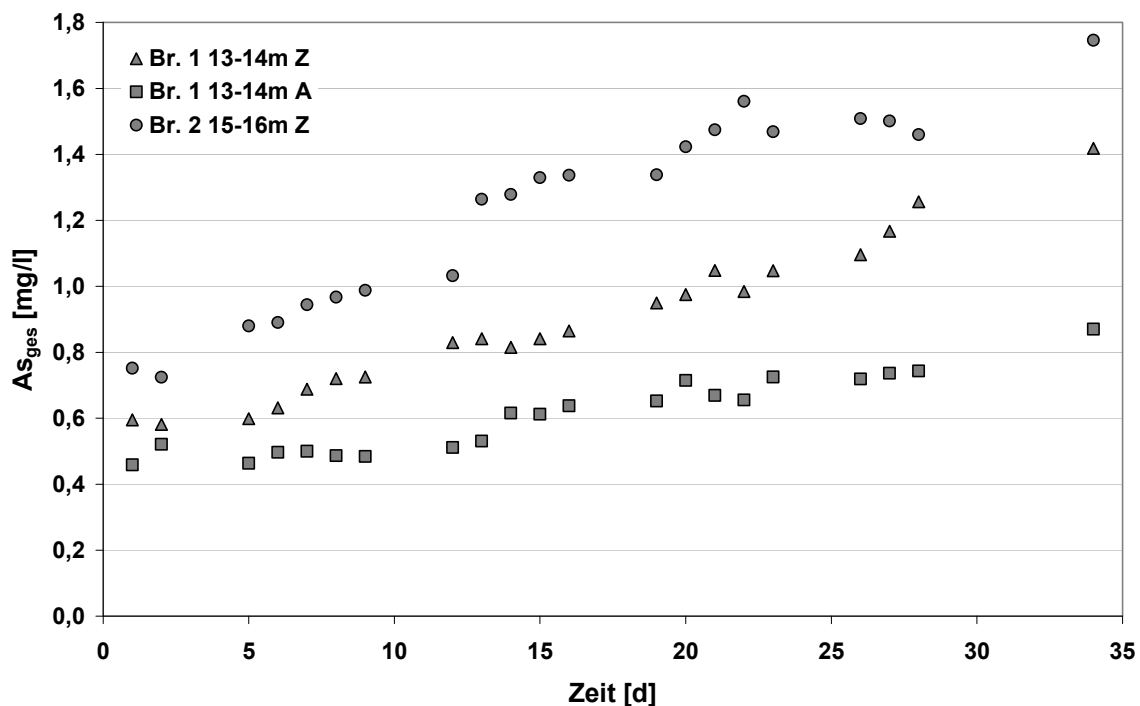


Abbildung 30: As_{ges} -Konzentration während des Elutionsversuches der Bodenproben aus Brunnen 1 im Zustrom und Abstrom sowie dem Zustrom zu Brunnen 2 nach Verdunstungskorrektur der Messwerte

In Abbildung 30 sind die korrigierten As_{ges} -Konzentrationen in den Säulen für die drei Versuchsreihen über die Versuchslaufzeit aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Konzentrationen in allen drei Säulen ansteigen und bereits am ersten Tag die Ausgangskonzentration von 0,35 mg/l deutlich überschritten wird. Die Messwerte in den Proben aus Brunnen 1 steigen langsamer an als in der Probe aus Brunnen 2. In der Probe aus dem Zustrom ist bei Brunnen 1 eine höhere Remobilisierung als im Abstrom zu beobachten. Werden für diese Proben die Mittelwerte der Fraktionsmittelpunkte betrachtet (Abbildung 28, Abbildung 29), so zeigt sich, dass der Wert der Probe aus dem Zustrom von Brunnen 1 40,8, der Wert der Probe aus dem Abstrom von Brunnen 1 41,0 und der Wert der Probe aus dem Zustrom von Brunnen 2 34,6 beträgt. Die As-Verbindungen in der Probe aus dem Zustrom von Brunnen 1 sind also qualitativ schwächer gebunden, als die As-Verbindungen aus

dem Abstrom von Brunnen 1. Somit ist eine höhere Remobilisierung nicht verwunderlich. Auch die, im Vergleich zu den Proben aus Brunnen 1, deutlich erhöhte Remobilisierung der Probe aus Brunnen 2 ist vor diesem Hintergrund zu erklären.

Für den starken Anstieg am ersten Tag des Elutionsversuches kann das As im Porenwasser verantwortlich sein. Während der Bohrung befand sich Wasser im reaktiven Bereich, dass eine höhere As-Konzentration als das Wasser gehabt haben kann, dass später für die Elution verwendet wurde.

Die im gesamten Elutionsversuch mobilisierte As-Masse wird bestimmt, indem der Konzentrationsanstieg auf das Wasservolumen angerechnet wird. So sind in der Probe aus Brunnen 1 in der Teufe 13-14 m aus dem Zustrom 4,3 mg As mobilisiert worden. Aus der Probe Brunnen 1 in der Teufe 13-14 m aus dem Abstrom wurden 2,1 mg mobilisiert. Aus der Probe, die in der Teufe 15-16 m in Brunnen 2 aus dem Zustrom genommen wurde sind 5,6 mg mobilisiert worden. Da in den Säulen ca. 1 kg Boden eingebaut war, entsprechen die mobilisierten Massen der Einheit mg/kg. Diese Massen können dann mit den Bindungsarten, die in der SEP bestimmt wurden (As-Massen in den Fraktionen der SEP im Anhang) verglichen werden. Hierbei wird deutlich, dass in Brunnen 1 13-14 m Z etwas mehr (0,5 mg) als Fraktion 1, in Brunnen 1 13-14 m A weniger als Fraktion 1 und in Brunnen 2 15-16 m A deutlich mehr (2,2 mg) als Fraktion 1 mobilisiert wurde. In keiner der Säulen wurde mehr als Fraktion 1 und 2 zusammen mobilisiert, es wurde in etwa Fraktion 1 mobilisiert. Die erste Fraktion entspricht der am leichtesten verfügbaren Fraktion und laut Wenzel et al. (2001) dem As in der flüssigen Phase. Eine Mobilisierung dieser As-Masse ist daher zu erwarten gewesen.

Ein Trend in der Mobilisierung des As ist nicht zu erkennen. Die Rate, mit der das As mobilisiert wird, steigt also weder an, noch verringert sie sich. Somit ist nicht ersichtlich, ob die Mobilisierung nach den 35 Tagen Elutionsversuch abgeschlossen ist. Eine weitere Elution ist möglich. Eine Remobilisierung des Eisens fand nicht statt. Die gemessenen Eisenkonzentrationen sind über den Versuchsverlauf unter 10 µg/l geblieben. Deren Ergebnisse befinden sich im Anhang.

6.4.3. Alterung von Eisenverbindungen

Die gefällten, zunächst amorphen Eisen-As-Verbindungen altern mit der Zeit und ändern dabei ihre Eigenschaften. So nimmt bei einer Umwandlung von Ferrihydrit zu Goethit oder Hämatit die spezifische Oberfläche ab (Cornell & Schwertmann, 2003). Da die Oberflächenstruktur der Eisenverbindung bedeutend für die Adsorption von As-Verbindungen ist, ist es notwendig zu prüfen, ob eine Alterung der Eisenverbindungen zu einer Rücklösung des As führt. Temperatur und pH-Wert spielen eine bedeutende Rolle bei der Umwandlung von Ferrihydrit zu sowohl Goethit als auch Hämatit. Aus diesem Grund wurden die Bodenproben, an denen auch die SEP

durchgeführt wurde, künstlich gealtert, erneut eine SEP durchgeführt und die Ergebnisse verglichen. Die Alterung der Proben geschah zum einen durch Entwässerung der Eisenverbindungen in den Proben bei 105 °C über eine Zeit von mindestens 90 Tagen. Zum anderen wurden Proben für ca. 2 Wochen bei pH 13 gehalten, die Lauge mit destilliertem Wasser abgespült und anschließend extrahiert.

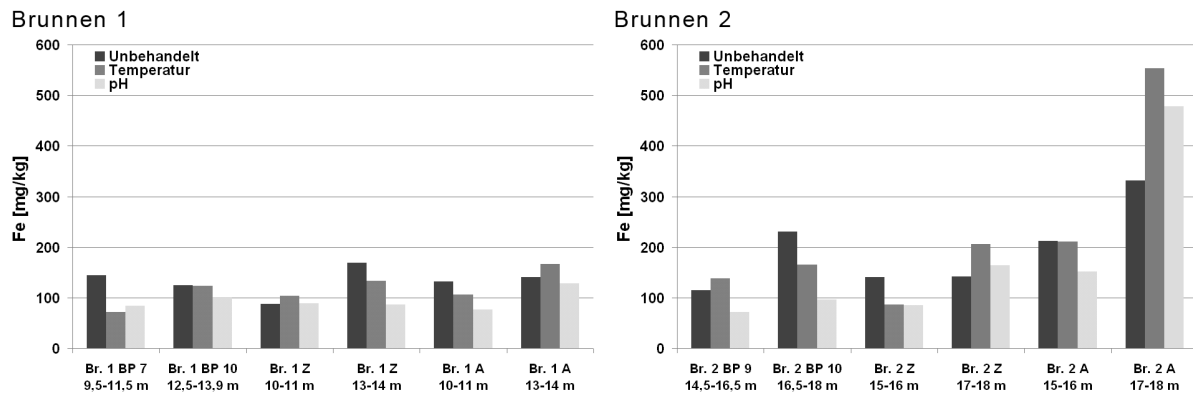


Abbildung 31: Extrahierte Fe-Massen für Temperatur- und pH-gealterte sowie nicht gealterte Proben für Brunnen 1 und Brunnen 2

In Abbildung 31 sind die Summen der in den einzelnen Schritten der sequenziellen Extraktion extrahierten Eisenverbindungen für die unbehandelte und die zwei künstlich gealterten Proben aufgeführt. Anhand dieses Diagramms kann überprüft werden, ob die Eisenverbindungen sich durch die künstliche Alterung aufgelöst haben und so eine geringere Eisenmenge gemessen wurde. Wie in Abbildung 31 zu sehen, sind verglichen mit der unbehandelten Probe in den behandelten Proben sowohl höhere als auch niedrigere Eisenmengen gemessen worden. Die Abweichungen schwanken bei den temperaturbehandelten Proben von +67% bis -50% und bei den pH-behandelten Proben von +44% bis -58%. Der Mittelwert bei den temperaturbehandelten Proben liegt bei +1% und bei den pH-behandelten Proben bei -22%. Dadurch, dass einige Messwerte höher und andere niedriger liegen als bei der unbehandelten Probe, wird die Aussage über den Verlust von Eisen bei der künstlichen Alterung ungenau. Durch den Mittelwert wird ausgedrückt, dass bei der Temperaturbehandlung im Durchschnitt kein Verlust von Eisen auftrat, bei der pH-Behandlung dagegen ca. 20%. Das kann dadurch verursacht sein, dass durch die starke Änderung des pH ein Teil der Eisenverbindungen aufgelöst wurde, oder dadurch, dass durch die Veränderung der Oberflächenladung an der Oberfläche gebundenes Eisen gelöst wurde.

Die von der SEP eluierten As-Massen aus den unbehandelten und künstlich gealterten Proben sind in Abbildung 32 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Masse in den temperaturbehandelten Proben in der Regel höher ist als in den unbehandelten Proben, und dass die Masse in den pH-behandelten Proben immer deutlich geringer ist als in den unbehandelten und temperaturbehandelten Proben.

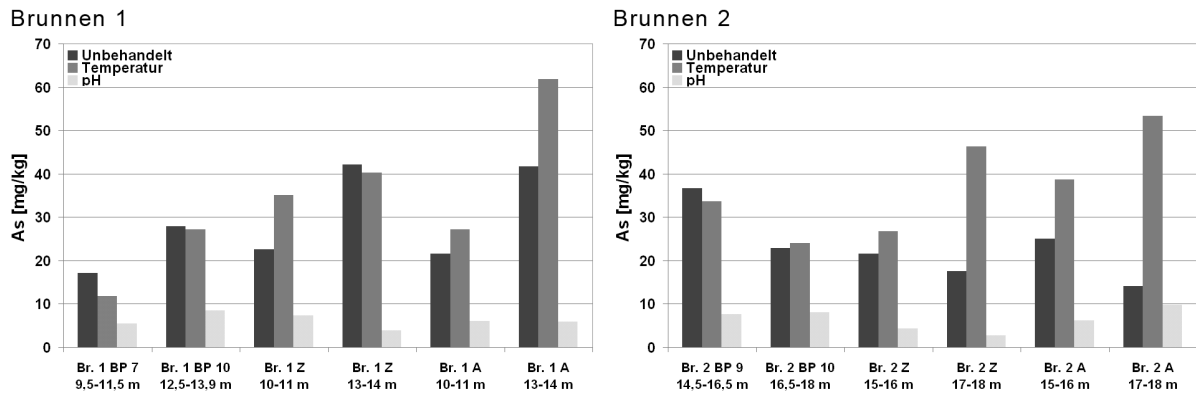


Abbildung 32: Extrahierte As-Summen für Temperatur- und pH-galterte sowie nicht galterte Proben für Brunnen 1 und Brunnen 2

Die deutlich geringere As-Summe bei den pH-behandelten Proben lässt sich dadurch erklären, dass die Probe nach der Alterung gespült wurde, um die überschüssige Lauge zu entfernen. Hierbei ist offensichtlich die bei dem Alterungsvorgang freigesetzte As-Masse entfernt worden. Wodurch dieses As bei der Alterung freigesetzt wurde, ist nicht festzustellen. Es könnte sein, dass durch die Veränderung der Oberflächenladung adsorbiertes As gelöst wurde, oder dass durch eine Veränderung der Oberflächenstruktur bei der Alterung also eine Verringerung der Oberfläche, weniger As gebunden werden kann. Der Unterschied zu den temperaturbehandelten Proben kann durchaus darin begründet sein, dass diese Proben nicht oder nicht so stark galtert sind wie die pH-behandelten. Ob und inwiefern die künstlich galterten Proben wirklich umgewandelt wurden, ist nicht untersucht worden, da die Methoden und Mittel nicht zur Verfügung standen.

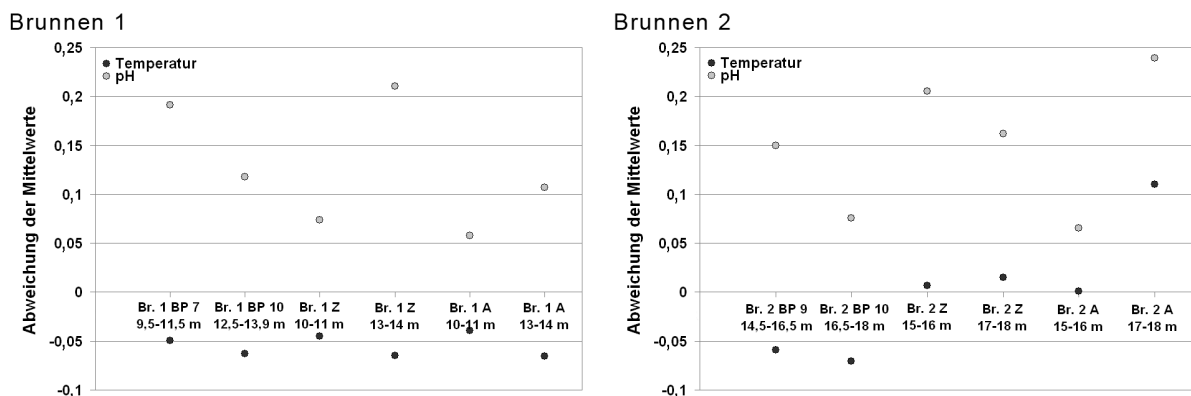


Abbildung 33: Abweichung des Mittelwertes der Flächenmittelpunkte der galterten Proben von den nicht galterten Proben

In Abbildung 33 sind die Abweichungen der Mittelwerte der Flächenmittelpunkte aufgetragen. Es wurden die Mittelwerte für die unbehandelten Proben berechnet und dann die Abweichung der Mittelwerte der behandelten Proben bestimmt. Es ist zu sehen, dass die Mittelwerte der temperaturbehandelten Proben in Brunnen 1 immer unter denen der unbehandelten Proben liegen. Bei Brunnen 2 liegen einige darunter, aber andere darüber. Das bedeutet, dass die Stärke der Bindung der As-

Verbindungen in den temperaturbehandelten Proben meistens geringer ist als vor der Alterung. Bei den pH-behandelten Proben liegt der Mittelwert immer über dem Mittelwert der unbehandelten Proben. Das bedeutet, dass in den pH-gealterten Proben die Bindung des As fester ist als in den unbehandelten Proben. Es ist allerdings zu bedenken, dass sich diese Auswertung nur auf das nachgewiesene As bezieht. Ein großer Anteil des As ist bereits beim Spülen nach dem Alterungsprozess entfernt worden. Das verbliebene As ist jedoch fester gebunden.

6.4.4. Schlussfolgerungen aus der Nachhaltigkeitsanalyse

Ziel der Nachhaltigkeitsanalyse war es, die Stabilität der während der in-situ Immobilisierung gebildeten Eisen-As-Komplexe zu untersuchen. Hierzu wurden nach einem Jahr Betriebszeit Bodenproben aus dem reaktiven Bereich um die Brunnen der Feldversuchsanlage genommen. Diese Proben wurden mit einer SEP untersucht, einem Elutionsversuch unterzogen sowie künstlich gealtert und ebenso mit einer SEP untersucht.

Die Ergebnisse der an den Bodenproben durchgeführten SEP zeigen, dass in den Teufen, in denen As im Vergleich zu anderen Teufen aus der gleichen Bohrung angereichert ist, das zusätzliche As in den Fraktionen 2 und 3 gebunden ist. Das lässt darauf schließen, dass das durch die in-situ Immobilisierung gefällte As in diesen Fraktionen fest gelegt wird. Im Elutionsversuch, der an drei Proben durchgeführt wurde, wurde As in der Größenordnung der 1. Fraktion remobilisiert. Diese Fraktion ist das im Porenwasser gelöste As. Eine Elution dieses Anteils ist also zu erwarten gewesen. Die durchgeführte Alterung der Eisenverbindungen in den Bodenproben führte zu einem Verlust an As-Masse bei der pH-Alterung. Die verbleibende As-Masse war allerdings deutlich fester am Eisen gebunden als vor der Alterung. Bei der Temperaturalterung trat kein As-Verlust auf, allerdings war die As-Masse nach der Alterung weniger fest gebunden.

Die gezeigten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die gefällten As-Verbindungen hauptsächlich in den Fraktionen 2 und 3 gebunden werden. Über ein Verhalten bei einer Alterung kann keine Aussage getroffen werden, da die gealterten Verbindungen nicht auf die dann vorliegende Eisenverbindung (Ferrihydrit, Goethit, Hämatit) untersucht wurden. Für detailliertere Aussagen über den räumlichen Verbleib der Eisen-As-Komplexe und über die zeitliche Veränderung der Verbindungen fehlen die nötigen Informationen. Diese Informationen sind z.B. Röntgenbeugungsuntersuchungen der Eisenverbindungen, um die vorliegende Verbindung vor und nach der Alterung zu bestimmen. Auch sind mehr Bohrungen sowohl in zeitlicher als auch räumlicher Diskretisierung notwendig, um die Verteilung der Eisen-As-Komplexe im reaktiven Bereich und die Veränderung der Masse im reaktiven Bereich sowie die Bindungsformen und deren Veränderung über die Zeit zu

bestimmen. Diese Untersuchungen konnten für die vorliegende Arbeit aus zeitlichen und finanziellen Gründen nicht durchgeführt werden.

7. Numerische Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die im Feldversuch beobachteten Ergebnisse mit dem Modell PHT3D in der Version 2.1 (Prommer et al., 2003; Prommer & Post, 2010) modelliert. Das konzeptionelle Modell wurde erstellt, da Untersuchungen direkt an der Feldversuchsanlage sehr zeitaufwändig sind. Werden hier Parameter verändert, so sind die Ergebnisse erst Wochen später verfügbar, da Änderungen in der Anlagensteuerung erst verzögert messbar sind und zusätzlich noch Laboranalysen durchgeführt werden müssen. Ist das System in einem Modell nachgebildet, so können Parameteränderungen wie Dosierung von Eisen und Sauerstoff oder die Länge der Zeitschritte frei variiert werden. Auch können andere Szenarien als das im Feldversuch erprobte getestet und die Anlage virtuell an einen anderen Standort versetzt werden.

PHT3D wurde als Modell für diese Arbeit gewählt, da es auf den etablierten und robusten Modellen MT3DMS und PHREEQC basiert. Somit können vielfältige und auch komplexe Fragestellungen mit PHT3D betrachtet werden (z.B. Pooley et al., 2009; Prommer & Post, 2010; Wallis et al., 2010). Durch das Einbeziehen der Ionen, des pH-Wertes und der Ladungsbilanz kann das Modell auf andere Bedingungen und Standorte übertragen werden.

7.1. Strömungsmodell

Um das Modell aufzubauen ist eine Abstraktion der Wirklichkeit notwendig. Zunächst wird angenommen, dass der Untergrund homogen ist. Das Modell wird in einer rechteckigen Domäne erzeugt, die 92,5 m breit und 30 m lang ist. Diese Abmessungen wurden gewählt, da so die Beeinflussung durch die Brunnen nicht die Modellränder erreicht. Der Aquifer wird als 4 m mächtig angenommen, da das der Strecke entspricht, in dem sich die Filterstrecken der zwei Brunnen befinden. Am linken und am rechten Rand befinden sich Festpotenzialränder, die eine Höhe von 8,5 m (links) und 8 m (rechts) oberhalb der Aquifersohle aufweisen. Der daraus resultierende Gradient entspricht den Verhältnissen im Versuchsfeld. Der obere und der untere Rand sind undurchlässig. Durch diesen Aufbau wird nur ein halbes Modell gerechnet, das als am unteren Rand gespiegelt betrachtet werden kann. Das bedingt, dass die Eingabeparameter der Brunnen darauf abgestimmt werden und z.B. nur die Hälfte der Förder- und Infiltrationsmenge angesetzt wird. Das Gitter des erstellten Halbmodells ist in Abbildung 34 dargestellt.

Das Netz wurde um die Brunnen herum feinmaschiger erzeugt und weiter von den Brunnen entfernt grobmaschiger, da im Bereich um die Brunnen die Reaktionen ablaufen und durch die feine Diskretisierung die numerische Dispersion verringert

wurde. Um den notwendigen Grad der Diskretisierung zu bestimmen, der die numerische Dispersion auf ein annehmbares Maß beschränkt, wurde ein Test durchgeführt. Hierzu wurde ein Modell erstellt, in dem ein Brunnen und eine Beobachtungsmessstelle gesetzt wurden. Die Messstelle wurde 2,7 m entfernt vom Brunnen erstellt, also genauso weit entfernt, wie die von Brunnen 1 abstromige Messstelle MS-02 vom Brunnen entfernt ist. In einem Feldversuch wurde Sauerstoff als Tracer bei 3 m³/h infiltriert und mit einer Multiparametersonde in MS-02 gemessen und auf 1 normiert. Im Modell wurde mit MT3DMS eine konstante Konzentration der Höhe 1 mit 3 m³/h infiltriert.

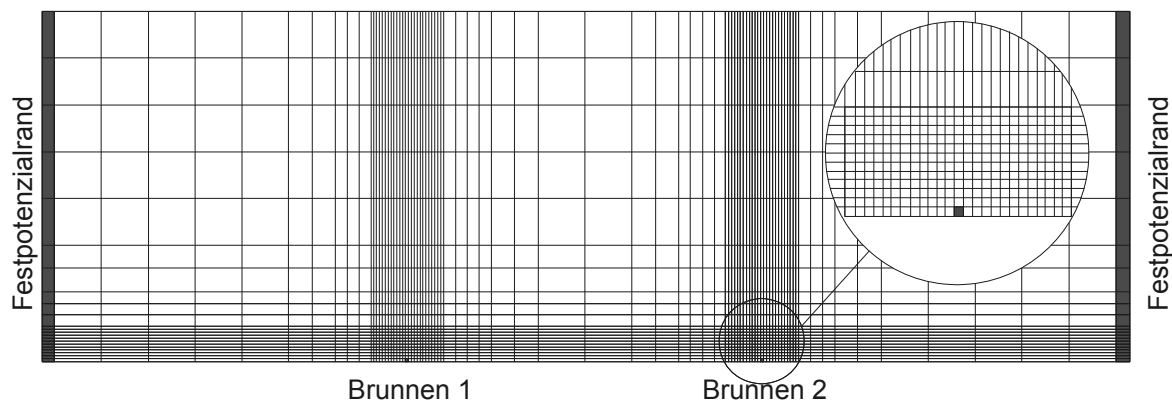


Abbildung 34: Gitter des Halbmodells mit Randbedingungen und Positionen der Brunnen

Zunächst zeigte sich, dass von den verfügbaren Lösungsmethoden TVD (ULTIMATE) das am besten geeignete war, da hier die numerische Dispersion im Vergleich zu MOC, HMOC und MMOC geringer war. TVD (third-order total-variation-diminishing) ist ein massenkonservativer Algorithmus, der geringe numerische Dispersion aufweist und im Wesentlichen oszillationsfrei ist (Zheng & Wang, 1999). Das Modell wurde in unterschiedlichen Diskretisierungen (1 m, 0,5 m, 0,25 m und 0,1 m) mit verschiedenen Dispersivitäten α (1 m, 0,5 m, 0,1 m und 0,01 m) gerechnet und die Durchbruchkurven des Tracers aufgezeichnet. Hier zeigte sich, dass die Diskretisierung im Nahbereich der Brunnen 0,25 m oder 0,1 m betragen sollte. Aufgrund des stark erhöhten Rechenaufwandes bei 0,1 m im Vergleich zu 0,25 m wurde die Diskretisierung 0,25 m gewählt. In Abbildung 35 sind die gemessene Durchbruchkurve aus dem Feldversuch und die berechneten Durchbruchkurven aus dem Modell für die Diskretisierung 0,25 m und alle Dispersivitäten exemplarisch aufgetragen.

Im Testmodell wurde zunächst mit einem aktiven Porenvolumen von $n=0,25$ gerechnet. Abbildung 35 zeigt, dass eine Verringerung des Porenvolumens auf $n=0,2$ die Durchbruchkurven gut zur Deckung bringt. Bei der Anpassung des Porenraumes wurde zusätzlich die Dispersivität auf 0 gesetzt, da die modellierten Kurven im Vergleich zur gemessenen immer noch eine zu große Neigung aufweisen. Das ist machbar, da van Ommen (1985) feststellte, dass numerische Dispersion dieselben

Eigenschaften aufzuweisen scheint, wie physikalische Dispersion. In diesem Modell wird die physikalische Dispersion also durch numerische Dispersion dargestellt.

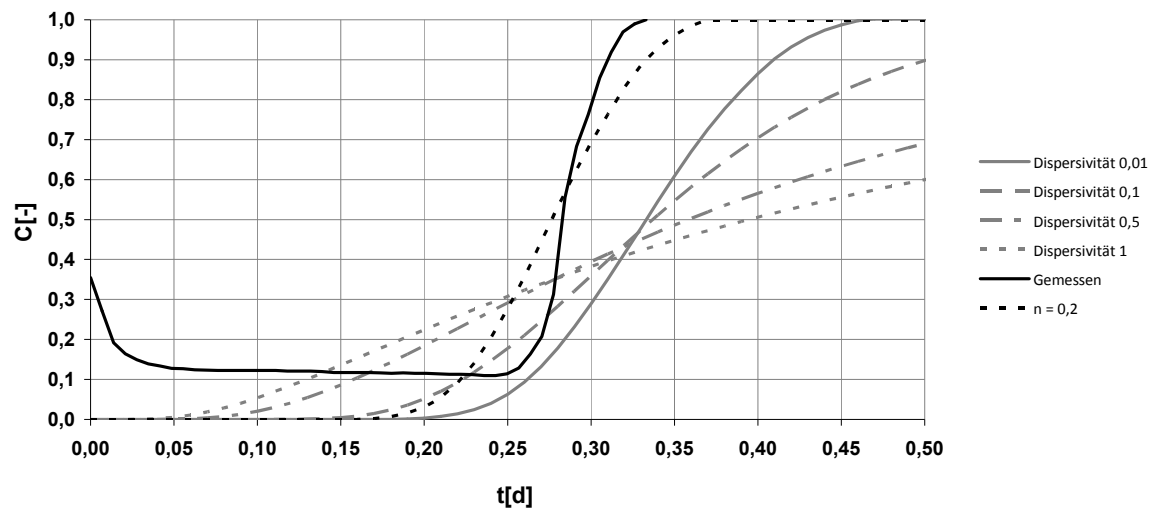


Abbildung 35: Bestimmung der Dispersivität, Diskretisierung und des Porenraumes, hier exemplarisch die Kurven für die gewählte Diskretisierung 0,25 m

Die in Kap. 3.6 beschriebene hydraulische Durchlässigkeit von $4,5 \cdot 10^{-4}$ m/s resultiert in einer hydraulischen Durchlässigkeit für das Modell von 39 m/d. Diese Umrechnung wurde vorgenommen, da die Einheiten, die gleichbleibend für das Modell verwendet werden, Meter und Tag sind. Die Simulationszeit des Modells beträgt 60 Tage, ist unterteilt in 601 ‚Stress Periods‘ und wird bis auf die erste ‚Stress Period‘ instationär gerechnet. Die verwendeten Modellparameter sind in Tabelle 7 noch einmal zusammenfassend aufgeführt.

Tabelle 7: Modellparameter für das Strömungsmodell

Simulationsart	Instationär	Hydraulische Durchlässigkeit	39 m/d
Simulationszeit	60 d	Effektive Porosität	0,2
Stress Periods	601	Dispersivität	0 m
Modellbreite (Spalten)	92,5 m	Aquiferbasis	-14 m
Modelllänge (Zeilen)	30 m	Aquiferoberkante	-10 m
Zellenbreite	0,25 - 4 m	Festpotenzialrand (links)	-5,5 m
Zellenhöhe	0,25 - 4 m	Festpotenzialrand (rechts)	-6 m

Die Brunnen im Modell fördern und infiltrieren abwechselnd Wasser. Ein Förder-/Infiltrationszyklus beginnt um 10 Uhr und beginnt mit einer Phase, in der $14,4 \text{ m}^3/\text{d}$ entnommen und $12 \text{ m}^3/\text{d}$ für eine halbe Stunde infiltriert werden. Das entspricht auf ein ganzes Modell umgerechnet einer Infiltration von 500 l, also dem Inhalt des Begasungstanks. Für weitere 7,5 h fördern die Brunnen $36 \text{ m}^3/\text{d}$ und infiltrieren $30 \text{ m}^3/\text{d}$. Das entspricht den $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ Infiltration und $3,0 \text{ m}^3/\text{h}$ Förderung für ein ganzes Modell.

7.2. Reaktionsdatenbank

Da in PHT3D für die geochemischen Reaktionen PHREEQC verwendet wird, muss eine entsprechende Datenbank erstellt werden. Die hier verwendete Datenbank ist eine gekürzte PHREEQC Standard Datenbank (Parkhurst & Appelo, 1999). Die ausgewählten SOLUTION_MASTER_SPECIES sind Alkalinity, Br, C, Ca, Cl, E, Fe, H, K, Mg, Mn, Na, O, P, S und Si mit allen verfügbaren Redoxzuständen. Zusätzlich wurde für das As der Summenparameter As_org eingeführt. Es werden alle verfügbaren SOLUTION_SPECIES verwendet. Bei den PHASES wird nur Fe(OH)₃(a) (Eisenhydroxid) aktiviert. Für die Oberflächen werden die schwache und die starke SURFACE_MASTER_SPECIES nach Dzombak und Morel (1990) aktiviert. Die SURFACE_SPECIES wurden entsprechend der SOLUTION_MASTER_SPECIES aktiviert. Zusätzlich wurde eine SURFACE_SPECIES eingefügt, die das As_org an das ungeladene Fe(OH)₃(a) bindet.



Das Fe(OH)₃(a) wird kinetisch über die RATES Funktion erzeugt. Die Daten hierzu stammen aus dem PHT3D Beispiel nach Prommer und Stuyfzand (2005). Die erzeugten Mole Fe(OH)₃(a) werden durch eine lineare Beziehung des Sättigungsindex mit der Zeit bestimmt. Diese Kinetik wurde allerdings dahingehend verändert, dass der Parameter für die lineare Beziehung von 1E-14 auf 8E-12 verändert wurde, um die Fällung von Eisenhydroxid zu beschleunigen. Der Grund hierfür ist, dass in Vorversuchen mit der ursprünglichen Kinetik deutlich mehr Eisen nach der Infiltration in den Brunnen wieder gefördert wurde, als im Feldversuch beobachtet. Der Parameter der Kinetik wurde dann dahingehend angepasst, dass nicht mehr als 10 µg/l Eisen gefördert wurde. Das entspricht den Werten, die im Feldversuch gemessen wurden.

7.3. Reaktives Stofftransportmodell

Ein reaktives Stofftransportmodell benötigt ebenso wie ein Strömungsmodell Randbedingungen und Anfangsbedingungen. Die Randbedingungen für das Stofftransportmodell sind zum einen Ränder konstanter Konzentration (Dirichlet) am linken und am rechten Modellrand und die Infiltrationskonzentrationen der Spezies in den Brunnen. Die konstanten Konzentrationen wurden gleich den gemessenen Anfangsbedingungen gesetzt, so dass immer Wasser mit gleicher Zusammensetzung in das Modellgebiet fließt. Diese Randbedingung wurde gewählt, da davon ausgegangen wird, dass die Zustromkonzentration sich über die Modelllaufzeit nicht verändert. Die Anfangsbedingungen sind die Initialkonzentrationen der Spezies.

Die Oberflächenkomplexierung wurde in dem PHT3D Modell nach Dzombak und Morel (1990) durchgeführt. Hierzu wurden in einer Postfix-Datei Befehle für den PHREEQC Aufruf durch PHT3D gegeben. Die Oberfläche wird mit dem Befehl

SURFACE 1-5310

Hfo_w Fe(OH)3(a) kinetic 0.2 5.34e04

Hfo_s Fe(OH)3(a) kinetic 0.005

erzeugt. Das bedeutet, dass die starke und die schwache Oberfläche, an der Oberflächenkomplexierung stattfinden kann, aus der Menge kinetisch gefällten Fe(OH)3(a) erzeugt werden. Je Mol Fe(OH)3(a) werden 0,2 Mol schwache und 0,005 Mol starke Oberfläche erzeugt. An diesen Konzentrationen von Oberfläche können die Ionen stöchiometrisch komplexiert werden.

Um die Spezies für Randbedingungen und Initialkonzentrationen zu bestimmen, wurde eine Analyse des Förderwassers der Brunnen vor Beginn des Feldversuches durchgeführt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 8 aufgeführt. Der pH-Wert wurde laut Messungen der Multiparametersonden auf 6,5 gesetzt und Fe auf 0 mg/l. Die Alkalinität wurde mit 40 mg/l festgesetzt, da bei diesem Wert der pH-Wert am besten wiedergegeben wurde. Das nichtreaktive Cl wurde in PHREEQC mit -charge belegt. Das heißt, dass die Ladungsbilanz unter Veränderung der Cl-Konzentration ausgeglichen wurde.

Tabelle 8: Gemessene Wasserkomposition in den Brunnen vor Versuchsbeginn (* Cl wurde in PHREEQC mit -charge verwendet)

Spezies	Konzentration [mg/l]	Konzentration [mol/l]	Spezies	Konzentration [mg/l]	Konzentration [mol/l]
As_org	1,549	2,068E-05	Mn	0,251	4,569E-06
Br	0,107	1,339E-06	Na	17,303	7,527E-04
Ca	16,804	4,193E-04	P	0,028	2,949E-07
Cl	24,291	7,838E-04*	S(6)	14,341	1,493E-04
K	3,813	9,753E-05	Si	1,591	2,648E-05
Mg	2,253	9,268E-05			

Diese Wasserzusammensetzung wurde als Randbedingung in die Dirichletränder eingegeben. Für die Anfangsbedingungen musste in den Aquifer eine Anfangskonzentration Fe(OH)3(a) gegeben werden. War diese Anfangskonzentration zu gering, so trat bei der Berechnung der Fehler auf, dass negative Mole in den Oberflächen zu verzeichnen waren. Dieser Fehler tritt auf, wenn Fe(OH)3(a) aufgelöst wird und die Oberflächengröße sich verringert. Normalerweise wird dieser Fehler durch PHREEQC im iterativen Verfahren vermieden, im Fall der Oberflächen war dies in der gekoppelten Version, also PHT3D in der Version 2.1 jedoch nicht der Fall. Mit einer Anfangskonzentration Fe(OH)3(a) von 1E-5 mol/l trat dieser Fehler nicht mehr auf und das Modell rechnete bis zum Ende. Der aufgetretene Fehler lag in der Größenordnung 2E-25 Mol/l also ca. 1 Atom pro Kubikmeter Boden und ist somit vernachlässigbar klein.

Durch die Anfangskonzentration von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ wurden im ersten Zeitschritt des Modells bereits Ionen aus der Lösung entfernt und an der Oberfläche komplexiert. Bedingt dadurch wurde die Anfangskonzentration an Ionen vorab in PHREEQC berechnet. Es wurde eine Oberfläche in Equilibrium mit der gemessenen Lösung gebracht und dann die Ionen in der Lösung und an der Oberfläche addiert. Das ergab die eigentliche Anfangslösung. Somit waren die Anfangskonzentrationen der komplexierbaren Spezies immer höher, als in der gemessenen Lösung. Im ersten Zeitschritt komplexierten allerdings genauso viele Ionen, dass die verbleibende Lösung der gemessenen Lösung entsprach.

Da die aus dem Förderbrunnen gepumpten Lösungen wieder in den Infiltrationsbrunnen infiltriert werden sollten, sollte die ‚Recirculation Well‘ Methode aus MT3DMS verwendet werden (Zheng, 2010). Hierbei kann für die Konzentrationen in der Quellen-Datei eine negative Zahl eingegeben werden, die die Herkunftszelle der Infiltrationslösungen eindeutig beschreibt. Diese Methode war in der Version 2.1 von PHT3D nicht verfügbar, da bei pH und pe Fehler auftraten. Um dieses Problem zu umgehen, wurde das Modell komplett durchgerechnet und die Ergebnisdateien ausgelesen. Für die Förderbrunnen wurden die Konzentrationen bestimmt und für jede ‚Stress Period‘ (Phase gleicher Randbedingungen/ Phase gleichbleibender Modellbelastungen) extern in PHREEQC nach ihrem zeitlichen Anteil an der ‚Stress Period‘ mit dem Befehl MIX gemischt. Die resultierenden Konzentrationen wurden dann in die Quellen-Datei geschrieben und das Modell erneut gerechnet. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis sich die Quellen-Datei nicht oder nur unwesentlich zwischen den Berechnungen veränderte. Diese Methode kopiert nicht, wie die ‚Recirculation Well‘ Methode jeden Zeitschritt die Daten sondern nur jede ‚Stress Period‘. Dadurch wird eine gröbere Struktur in den Infiltrationslösungen deutlich, da diese über die Stress Periods konstant bleiben. Bei einer ‚Stress Period‘ Länge von einer Stunde sind die Ergebnisse allerdings zufriedenstellend diskretisiert. Nach dem MIX Befehl konnten im externen PHREEQC Aufruf zudem noch die Sauerstoffkonzentration verändert und das FeCl_2 dosiert werden. Das geschah mit den PHREEQC Befehlen EQUILIBRIUM_PHASES (die drei Phasen fest, flüssig und gasförmig werden untereinander equilibriert, hier gasförmiger Sauerstoff mit dem flüssigen Förderwasser) und REACTION (irreversible Reaktionen wie Zugabe oder Entnahme von Spezies, hier die Zugabe von Eisen und Chlorid).

7.4. Kalibrierung

Da der \log_k für die Komplexierung des As_{org} an $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$, also der dekadische Logarithmus der Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion, unbekannt ist, muss dieser Parameter zunächst an den Messwerten des Feldversuchs kalibriert werden. Als Kalibrierungszeitraum wird Tag 223 bis Tag 333 des Feldversuchs gewählt, da in diesem Zeitraum von 110 Tagen die Feldversuchsanlage ohne Betriebsparameteränderung betrieben wurde. Das Modell wurde mit verschiedenen \log_k zwischen 1 und 9 durchgerechnet und bestimmt, mit welchem Wertebereich für \log_k die gemessenen As_{org} Konzentrationen am besten erreicht wurden. In diesem Wertebereich wurde dann eine feinere Abstimmung des \log_k vorgenommen, bis die gemessenen Konzentrationen gut getroffen wurden.

Im ersten Zeitschritt des Modells komplexieren Spezies aus der Lösung am bereits vorhandenen $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$. Daher müssen die Anfangskonzentrationen für komplexierende Spezies so gewählt werden, dass nach dem ersten Zeitschritt die gewünschte Anfangskonzentration vorliegt. Die Anfangskonzentrationen wurden je \log_k neu bestimmt, da bei unterschiedlichem \log_k das As_{org} unterschiedlich stark am $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ komplexiert. In Tabelle 9 sind exemplarisch einige Anfangskonzentrationen bei unterschiedlichem \log_k dargestellt. Es ist zu sehen, dass die As_{org} Konzentration von $\log_k = 1$ zu $\log_k = 9$ in etwa 50% höher sein muss, um nach der Komplexierung im ersten Zeitschritt die Ausgangskonzentration zu erreichen.

Tabelle 9: Anfangskonzentrationen abhängig vom \log_k der As_{org} Komplexierung exemplarisch dargestellt. Die grau hinterlegten Spezies sind komplexierende Spezies.

Spezies	Konzentration [mol/l] bei \log_k 1,0	Konzentration [mol/l] bei \log_k 3,0	Konzentration [mol/l] bei \log_k 5,0	Konzentration [mol/l] bei \log_k 7,0	Konzentration [mol/l] bei \log_k 9,0
As _{org}	2,068E-05	2,071E-05	2,305E-05	3,036E-05	3,068E-05
Br	1,339E-06	1,339E-06	1,339E-06	1,339E-06	1,339E-06
C(4)	1,499E-03	1,498E-03	1,497E-03	1,493E-03	1,493E-03
Ca	4,194E-04	4,194E-04	4,194E-04	4,194E-04	4,193E-04
Cl	7,838E-04	7,838E-04	7,838E-04	7,838E-04	7,838E-04
K	9,753E-05	9,753E-05	9,753E-05	9,753E-05	9,753E-05
Mg	9,268E-05	9,268E-05	9,268E-05	9,268E-05	9,268E-05
Mn(2)	4,642E-06	4,620E-06	4,619E-06	4,618E-06	4,617E-06
Mn(3)	1,718E-28	1,718E-28	1,718E-28	1,718E-28	1,718E-28
Na	7,527E-04	7,527E-04	7,527E-04	7,527E-04	7,527E-04
O(0)	6,251E-05	6,251E-05	6,251E-05	6,251E-05	6,251E-05
P	1,340E-06	1,337E-06	1,100E-06	3,424E-07	2,955E-07
S(6)	1,493E-04	1,493E-04	1,493E-04	1,493E-04	1,493E-04
Si	2,648E-05	2,648E-05	2,648E-05	2,648E-05	2,648E-05

Für die Kalibrierung des \log_k der Oberflächenkomplexierung des As_{org} am $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ wurden zunächst 13 Rechenläufe mit unterschiedlichen \log_k -Werten durchgeführt. Die \log_k Werte sind ganze Zahlen von 1-9 und halbzahlige Gleitkommazahlen von 3,5 bis 7,5. Für die Kalibrierung wurden die As_{org} -Werte in den beiden Brunnen bei der Förderung gemessen und über einen Zyklus (von 10:00 Uhr bis 18:00 Uhr) der Mittelwert gebildet. Somit ergaben sich Tageswerte wie auch im Feldversuch. Da die Werte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen aus unterschiedlichen Brunnen stammen, sind diese Werte häufig unterschiedlich. Um den verwendeten Konzentrationswert zu errechnen, wurde der Mittelwert der letzten 10 Tage aufgenommen. Wurden die kleinsten Konzentrationen an den letzten zwei Tagen gemessen, so wurde der Mittelwert der letzten 2 Tage aufgenommen. Diese Mittelwerte wurden nun mit dem Zielwert von 0,4 mg/l also der Konzentration, die im Betrieb der Versuchsanlage im Kalibrierungszeitraum erreicht wurde, verglichen. Aus diesem Vergleich resultiert die Abweichung der Messwerte vom Zielwert. Diese sind in Abbildung 36 als schwarze (Mittelwerte über 10 d) und graue (Mittelwerte über 2 d) Punkte aufgetragen. Anhand der Punkte lässt sich erkennen, dass ein eindeutiges Minimum um den Bereich 6,5 zu suchen ist. Daher wurden 8 weitere Rechnungen durchgeführt, in denen der \log_k zwischen 6 und 6,5 sowie zwischen 6,5 und 7,0 mit einer Schrittweite von 0,1 variiert wurde. Auch die Abweichungen der Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 36 links aufgetragen.

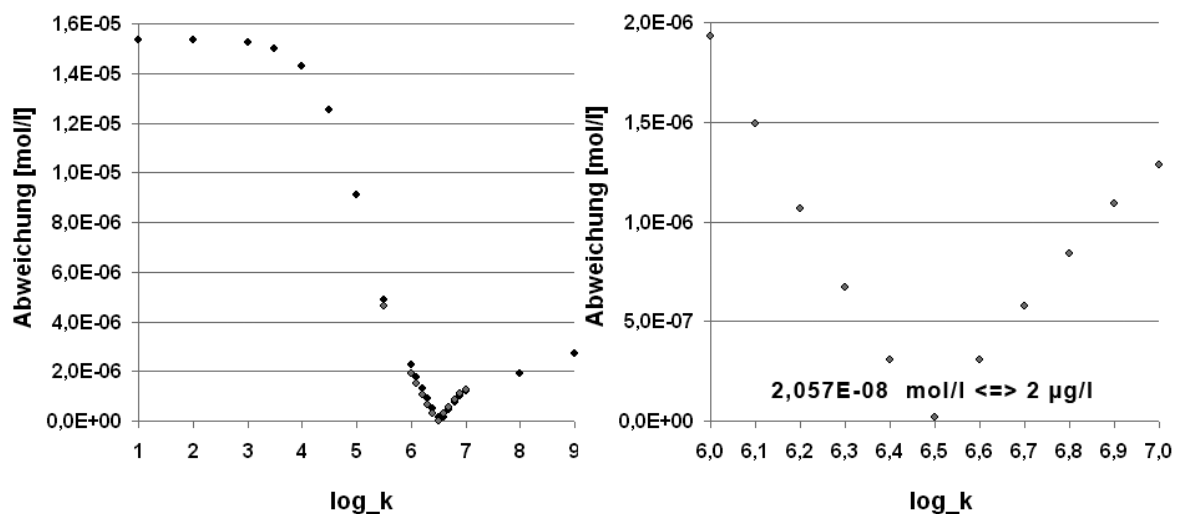


Abbildung 36: Abweichungen der Modellergebnisse vom Zielwert. Schwarze Punkte stellen den Mittelwert der letzten 10 Modelltage, graue der letzten 2 Modelltage dar. Links: modellierter Bereich, rechts: Ausschnitt

Um die Abweichungen im relevanten Bereich genauer zu betrachten, ist in Abbildung 36 rechts der Bereich zwischen \log_k 6 und 7 vergrößert dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass auch mit den Ergebnissen der 0,1 Varianten das Minimum der Abweichung bei \log_k 6,5 liegt. Der Wert der Abweichung des berechneten Messwertes vom Zielwert ist $2,057 \text{ E-}8 \text{ mol/l}$. Das entspricht in etwa $2 \mu\text{g/l}$ und ist somit eine nur sehr geringe Abweichung.

Nach Ermittlung des \log_k mit der geringsten Abweichung vom Zielwert wird diese Rechnung eingehender betrachtet. So wurden für diesen Modelllauf die As_{org} und $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentrationen zweidimensional aufgetragen. Hierzu wurden die Konzentrationswerte, die in den Zellen gemessen wurden, 1 cm von den Ecken der Zellen, aber innerhalb der Zellen mit Koordinaten behaftet. Auf dieser Grundlage wurde eine Interpolation mit Nearest Neighbor durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird in einem Raster jedem Rasterpunkt der Wert des nächsten Nachbarn, also des nächstgelegenen Messpunktes, zugewiesen. Die Netzgröße für das Nearest Neighbor Verfahren beträgt 0,25 m und entspricht somit der kleinsten Zellenweite in beiden Raumrichtungen. Die zweidimensionalen Diagramme wurden alle 6 d für die Messwerte um Mitternacht aufgetragen, um eine Veränderung der As_{org} und der $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentrationen in der Fläche zu betrachten.

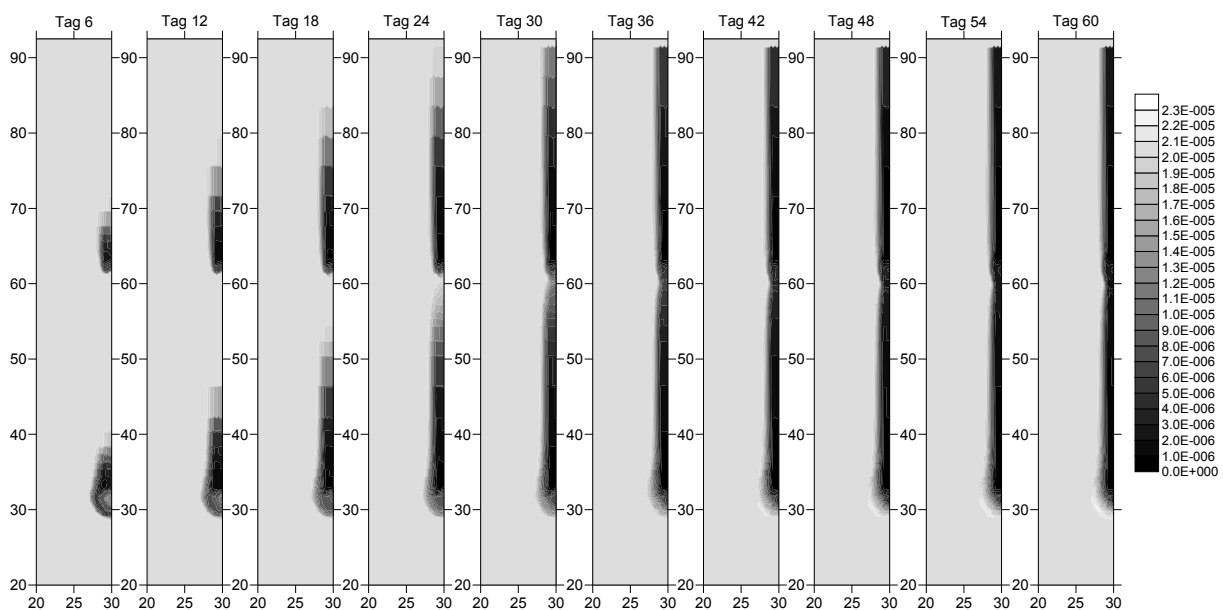


Abbildung 37: 2D-Ansicht der modellierten As_{org} -Konzentration [mol/l] für jeden sechsten Tag des Kalibrierungslaufes mit \log_k 6,5; Die Entwicklung einer Fahne mit geringerer As_{org} -Konzentration ist zu beobachten.

In Abbildung 37 ist die As_{org} -Konzentration in 10 Schritten von 6 d aufgetragen. Der dargestellte Modellbereich ist beschnitten. Quer zur Strömungsrichtung werden nur die 10 m in Brunnennähe dargestellt. Im Zustrom wurden 20 m abgeschnitten. Die Grundwasserströmungsrichtung ist in der Abbildung von unten nach oben. Hier ist zu erkennen, dass bereits nach 6 d je eine Fahne im Abstrom der Brunnen ausgebildet wird. Die berechnete Fahne(nhälfte) hat eine Breite von 2 m. Das Entstehen der Fahne trotz der im Vergleich zur Infiltration erhöhten Förderung lässt sich damit begründen, dass die Anlage zwischen den Zyklen 16 h still steht. Nachts wird das Wasser mit der natürlichen Strömungsgeschwindigkeit transportiert und somit Wasser mit geringerer As_{org} -Konzentration in den Abstrom der Brunnen transportiert. Dieses Wasser wird am nächsten Tag nicht mehr gefördert und bildet somit eine Fahne aus. In der Abbildung lässt sich nach 24, 30 und 36 d erkennen, dass die Fahne des ersten Brunnen den zweiten Brunnen erreicht und somit eine

Art ‚Kurzschluss‘ herstellt. Wird die As_{org} -Konzentration in beiden Brunnen über die Zeit betrachtet (siehe Anhang), so ist nach dieser Zeit ein weiteres Absinken der As_{org} -Konzentration zu beobachten. Das liegt daran, dass der abstromige Brunnen nun Wasser mit einer geringeren As_{org} -Konzentration fördert. Dieses Verhalten der As -Konzentration wurde auch im Feldversuch beobachtet.

Wie die Modellierungsergebnisse klar zeigen, wird Wasser mit geringerer As_{org} -Konzentration zum einen über den Abschlag und zum anderen über die Festpotenzialränder im Abstrom aus dem System entfernt. Die in der Fahne gesenkte As -Konzentration lässt sich im Feldversuch schlecht quantifizieren. Ein Modell bietet ein geeignetes Werkzeug um eine Bilanzierung des immobilisierten aber nicht quantifizierten As zu berechnen. Die im Modell berechnete Fahnenbreite beträgt 2,25 m und weist eine durchschnittliche Konzentration von 0,53 mg/l auf. Das entspricht einer Abweichung von der Ausgangskonzentration von 1,02 mg/l. Die über zwei Tage gemittelte durchschnittliche Filtergeschwindigkeit im Abstrom der Brunnen beträgt 0,22 m/d. Daraus ergibt sich ein mittleres Fahnenvolumen von 1,93 m³/d und somit eine zu bilanzierende As -Masse von 1,97 g/d, die immobilisiert aber nicht über den Abschlag berechnet wurde. Die berechnete Masse entspricht nur einer Halfahne. Bei Betrachtung einer ganzen Fahne werden aus der Fahne 3,94 g/d entfernt. In den Brunnen wird im Modell die As_{org} -Konzentration auf 0,4 mg/l also um 1,15 mg/l reduziert. Bei einer Abschlagmenge für ein doppeltes Halbmodell von 3,75 m³/d entspricht das einer aus dem Abschlag entfernten As_{org} -Masse von 4,32 g/d. Die aus der Fahne entfernte As -Masse entspricht also ca. 91% der aus dem Abschlag entfernten As_{org} -Masse.

Bei Einbeziehung der aus der Fahne entfernten As -Masse erhöht sich die im Feldversuch entfernte As_{ges} -Masse von ca. 2,3 kg auf ca. 4,4 kg. Die 91%ige Erhöhung der As -Immobilisierung kann auch auf die immobilisierte Masse in g/d und das Eisen zu As Verhältnis angewendet werden. Dadurch ergibt sich im Abschnitt mit einer Dosierung von 500 ml/d und einem Abschlag von 0,5 m³/h eine immobilisierte As -Masse von ~8,6 g/d anstatt ~4,5 g/d. Bei dem Abschnitt mit einer Dosierung von 1.000 ml/d und einem Abschlag von 1,0 m³/d ergibt sich eine immobilisierte As -Masse von ~11,5 g/d anstatt ~6 g/d. Die Eisen zu As -Raten verändern sich von etwa 10 : 1 – 15 : 1 zu etwa 5 : 1 – 8 : 1. Dadurch muss die Effektivität des Verfahrens als deutlich besser eingestuft werden als im Feldversuch ermittelt.

In Abbildung 38 ist die modellierte $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentration im Aquifer abgebildet. Die Darstellung ist analog zur As_{org} -Konzentration. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentration über die Zeit um beide Brunnen herum zunimmt. Besonders interessant ist, dass im Brunnennahbereich eine geringere $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentration berechnet wurde, als in einem Abstand von etwa 2 m. Das bedeutet, dass das Eisen in einiger Entfernung vom Brunnen ausfällt und somit die Brunnen weniger verockern.

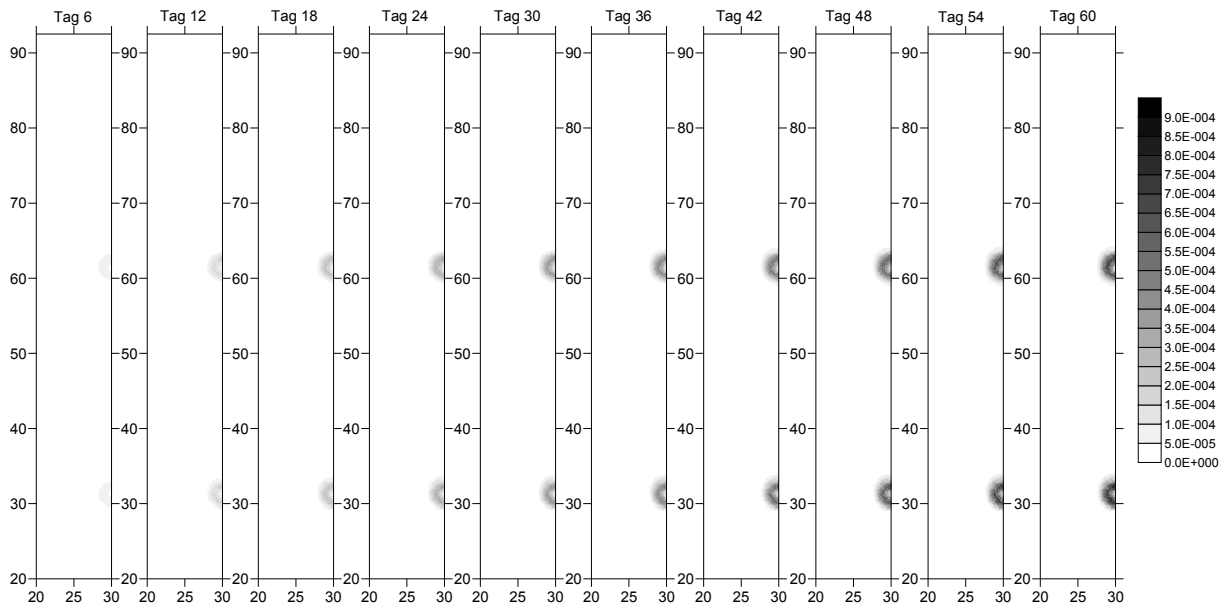


Abbildung 38: 2D-Ansicht der modellierten $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ -Konzentration [mol/l] für jeden sechsten Tag des Kalibrierungslaufes mit \log_k 6,5; Die Entwicklung von reaktiven Bereichen um die Brunnen herum ist zu beobachten.

7.5. Validierung

Um den in der Kalibrierung ermittelten \log_k für die Komplexierung von As_{org} am $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ zu validieren, werden zwei Validierungszeiträume gewählt. Zum einen wird der Beginn des Feldversuches für 60 d modelliert. In diesem Zeitraum wurde die FeCl_2 -Dosierung von 50 ml pro Zyklus auf 150 ml pro Zyklus erhöht. Hier kann also festgestellt werden, ob niedrigere Dosierungen als die Dosierung von 500 ml während der Kalibrierungsphase abgebildet werden können. Als zweiter Validierungszeitraum wird der Zeitraum von Tag 534 bis Tag 594 gewählt. In diesem Zeitraum wurde 1 l FeCl_2 -Lösung zudosiert und der Abschlag auf 0,3 m^3/h eingestellt. Hier kann also festgestellt werden, ob auch wesentlich höhere Dosierungen und veränderter Abschlag von dem Modell abgebildet werden kann.

Die As_{org} -Konzentrationen für das Validierungsszenario wurden analog zu den Konzentrationen des Kalibrierungsszenarios ermittelt. Die Tagesmittelwerte des Feldversuches und des Validierungsszenarios 1 sind in Abbildung 39 aufgetragen. Die berechnete As_{org} -Konzentration ist zu Szenariobeginn genau zwischen den Messwerten der ersten zwei Tage des Feldversuches. Diese Konzentration ist die Initialkonzentration des Modells. Die gemessene Konzentration am Ende des Validierungsszenarios wird ebenfalls von den berechneten Werten getroffen. Zwischen den Tagen 25 und 45 treffen die berechneten Werte die gemessenen ebenfalls recht gut. In den Tagen 5 bis 25 und 45 bis 55 wird die gemessene Konzentration unter bzw. überschätzt. Die Unterschätzung zu Beginn des Szenarios lässt sich damit erklären, dass die Konzentration im Modell nicht ansteigen kann, da hier durch eine Eisendosierung die gelöste As_{org} -Konzentration verringert wird. Im

Feldversuch stieg die Konzentration jedoch an. Das kann durch Heterogenitäten in der As-Verteilung im Untergrund und der hydraulischen Durchlässigkeit begründet sein. Im Modell wird sowohl mit einer homogenen hydraulischen Durchlässigkeit als auch einer homogenen Anfangskonzentration gerechnet.

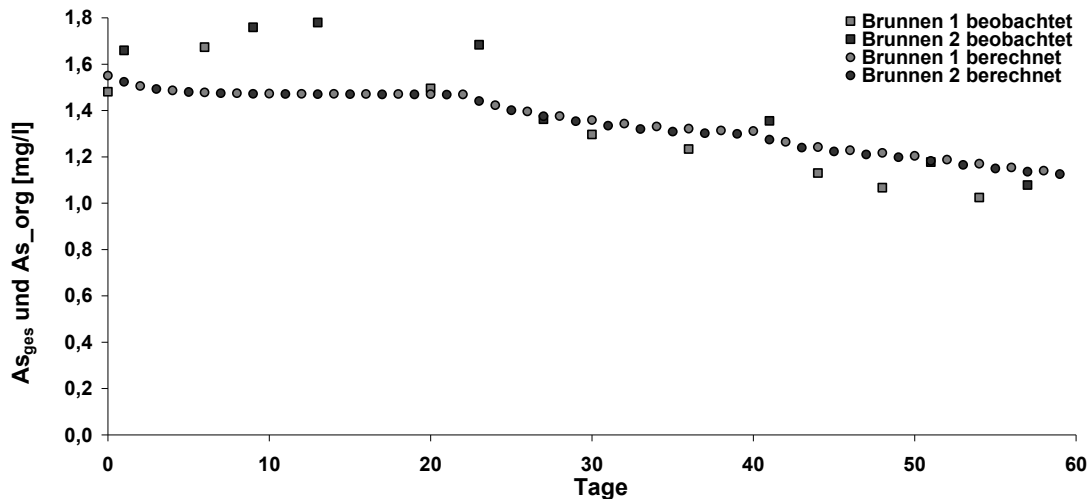


Abbildung 39: As_{ges} - und As_{org} -Konzentration im Validierungsszenario 1

In Abbildung 40 ist die As_{org} -Konzentration für das Validierungsszenario 2 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die berechneten Konzentrationen die gemessenen um ca. 0,1 – 0,2 mg/l unterschreiten. Die Unterschreitung in diesem Bereich des Feldversuches kann daran liegen, dass durch die Behandlung des As_{org} als Summenparameter nichtfällbare As-Verbindungen vernachlässigt wurden. Auch wurde nicht explizit in As_{org} und As_{anorg} aufgeteilt. Wären 10% der As Verbindungen nicht fällbar, so würde das die Abweichung bereits erklären.

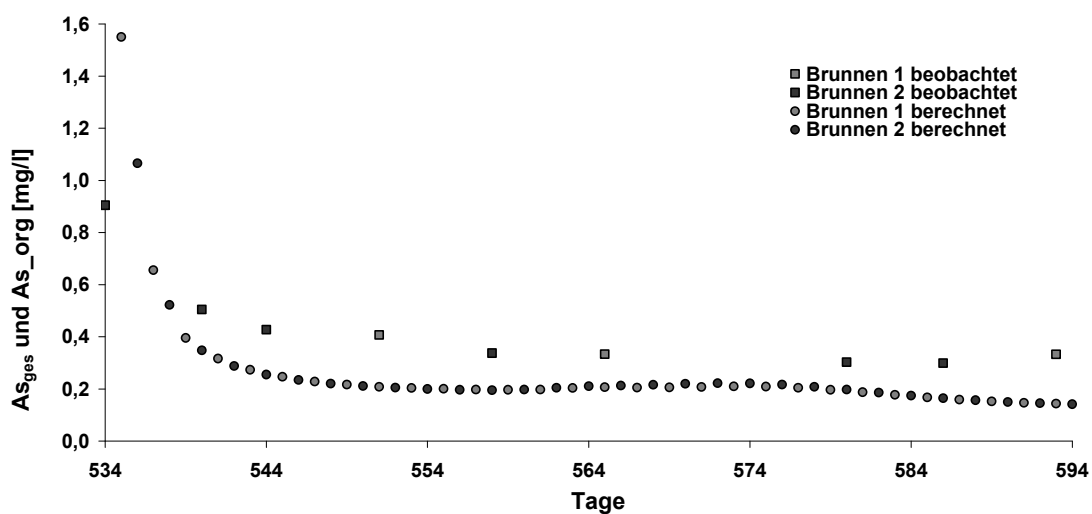


Abbildung 40: As_{ges} - und As_{org} -Konzentration im Validierungsszenario 2

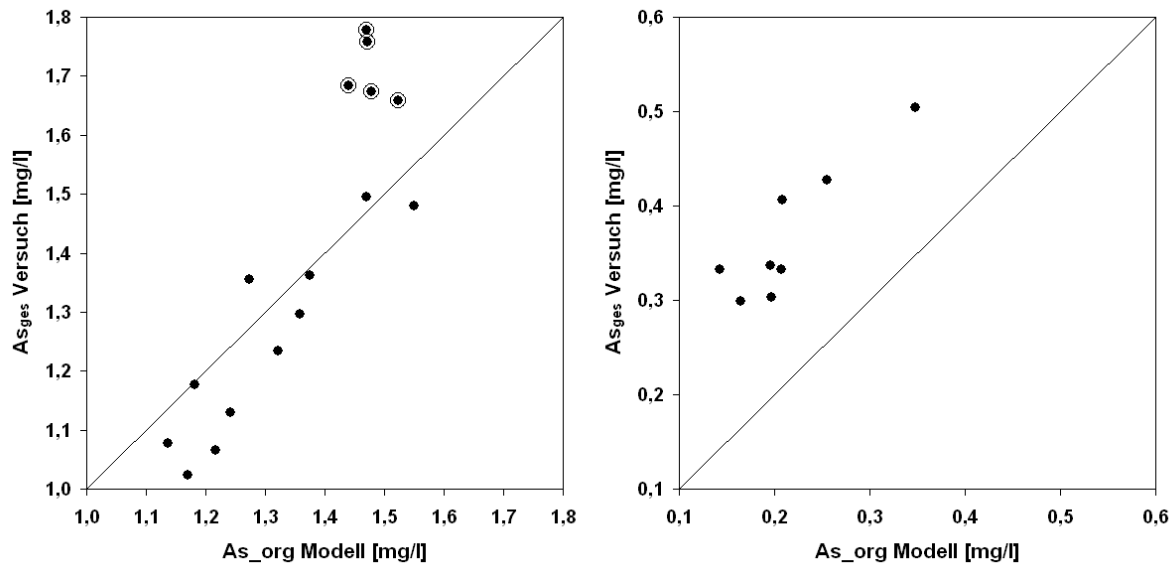


Abbildung 41: Streudiagramm der Validierungsszenarien; Links: Validierungsszenario 1; Rechts: Validierungsszenario 2

Streudiagramme der modellierten und gemessenen Werte sind in Abbildung 41 für das Validierungsszenario 1 (links) und 2 (rechts) abgebildet. Für Validierungsszenario 1 ergibt sich eine recht gute Anpassung, die in einer mittleren quadratischen Abweichung von $154 \mu\text{g/l}$ gemessen werden kann. Werden nun die Wertepaare für Messwerte über der Initialkonzentration in der Modellierung (mit einem Ring markierte Kreise) entfernt, ergibt sich eine mittlere quadratische Abweichung von nur noch $87 \mu\text{g/l}$ und eine deutlich bessere Anpassung. Für Validierungsszenario 2 ergibt sich eine nicht so gute Anpassung, da die vom Modell berechneten Werte die gemessenen Werte deutlich unterschreiten. Das zeigt sich sehr deutlich in dem Streudiagramm. Die mittlere quadratische Abweichung für Validierungsszenario 2 beträgt $156 \mu\text{g/l}$. Bezogen auf die Ausgangskonzentration ergibt sich somit ein Fehler von ca. 10%.

Durch die plausiblen Ergebnisse der Validierung sowie der Tatsache, dass es sich um ein konzeptionelles Modell handelt und das Konzept der Immobilisierung gut wiedergegeben wird, wird das Kalibrierungsergebnis mit einem \log_k von 6,5 für die Oberflächenkomplexierung von As_{org} am $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ angenommen.

7.6. Sensitivitätsanalyseszenarien

Mit dem kalibrierten und validierten Modell werden in einem nächsten Schritt verschiedene Szenarien gerechnet, um die Sensitivität verschiedener Parameter zu untersuchen. Die Parameter, die variiert werden, sind: die Menge der FeCl_2 -Dosierung, die Dauer der Sauerstoffdosierung, die Dauer der Stickstoffdosierung und das Abschlagvolumen. In welchem Rahmen die Parameter variiert worden sind ist in Tabelle 10 aufgelistet. Bei der Verlängerung der Stickstoffdosierung wird die Zeit der

Sauerstoffdosierung entsprechend gekürzt. Bei einer Kürzung der Sauerstoffdosierung wird die Förderzeit ohne Dosierung entsprechend verlängert.

Tabelle 10: Variation der Parameter für die Sensitivitätsanalyse; Parametersatz aus der Kalibrierung ist grau hinterlegt

FeCl ₂ Dosierung [ml/Zyklus]	Sauerstoffdosierung [h]	Stickstoffdosierung [h]	Abschlag [m ³ /h]
100	1	0,5	0,0
200	2	1,5	0,3
500	3	2,5	0,5
750	5	3,5	1,0

7.6.1. Szenario Eisen

Die Sensitivitätsanalyse für Eisen wurde durchgeführt, um numerisch zu prüfen, wie sich die Konzentrationen von As_{org}, O(0) und Fe(3) verändern, wenn die Eisendosierung im Modell variiert wird. Zusätzlich zum Szenario, in dem der Feldversuch nachgebildet wurde, wurde dieses Szenario mit drei weiteren Eisendosierungen gerechnet.

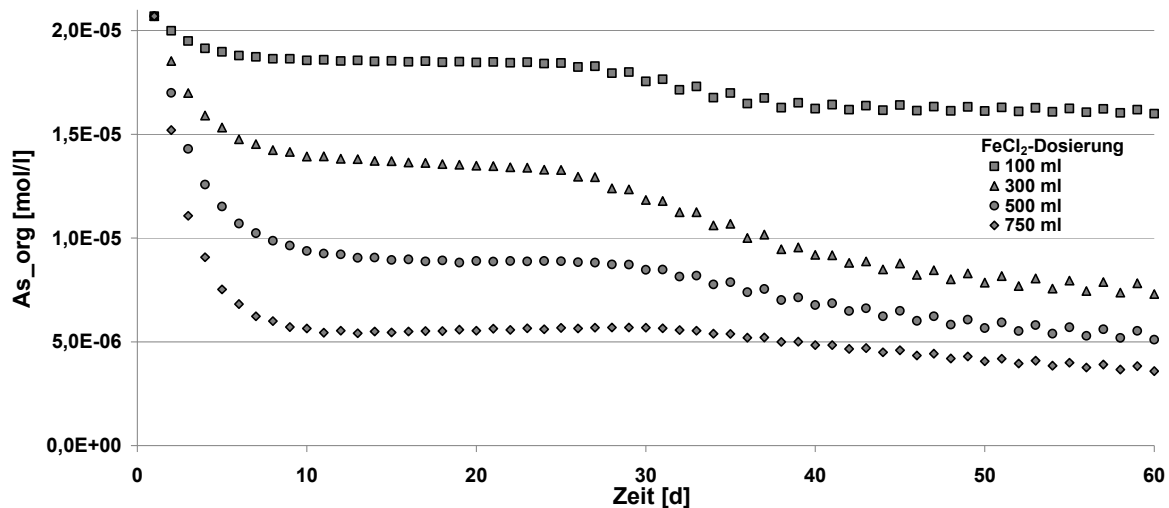


Abbildung 42: As_{org}-Konzentration bei unterschiedlicher FeCl₂-Dosierung

In Abbildung 42 ist die As_{org}-Konzentration der vier Modellläufe über die Zeit abgebildet. Die Messpunkte wurden analog zu der Methode, die in der Kalibrierung verwendet wurde, ermittelt. Die As_{org}-Konzentrationen sinken in allen vier Modellläufen in den ersten 10 Tagen ab und bleiben dann bis ca. Tag 25-30 konstant, ab dem ein erneutes Absinken zu beobachten ist. Das zweite Absinken resultiert daraus, dass die Brunnen eine Fahne emittieren, die eine geringere As_{org}-Belastung aufweist, als der restliche Aquifer. Diese Fahne entsteht aus dem

nächtlichen Stillstand der Anlage und des dann stattfindenden Wassertransportes mit dem natürlichen Gradienten.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer höheren Eisendosierung die berechneten As_{org} -Werte niedriger liegen. So sinkt die Konzentration bei einer Dosierung von 100 ml $FeCl_2$ -Lösung pro Zyklus von $2,1E-5$ mol/l auf $1,6E-5$ mol/l und bei einer Dosierung von 750 ml auf $4,0E-6$ mol/l. Die Verringerung der As_{org} -Konzentration verläuft nicht linear mit der Dosierungserhöhung. So hat eine Dosierung von 100 ml eine Konzentrationsverringerung von $5,0E-6$ mol/l zur Folge und eine Dosierung von 300 ml eine Konzentrationsverringerung von $1,3E-5$ mol/l anstelle der erwarteten $1,5E-5$ mol/l. Bei weiter steigenden Dosierungen wird dieses Verhalten noch deutlicher.

In Abbildung 43 ist die $Fe(3)$ -Konzentration in den Modellläufen aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass die Konzentrationen in den Förderbrunnen nach ca. 25-30 Tagen leicht ansteigen. Auch das ist eine Folge eines Durchbruchs der Fahne von Brunnen 1 in Brunnen 2. Dieser Durchbruch ist bei den Dosierungen von 100, 300 und 500 ml/Zyklus sehr gering, die Konzentrationen bleiben deutlich unter $5,0E-8$ mol/l. Bei einer Dosierung von 750 ml/Zyklus steigt die $Fe(3)$ -Konzentration nach ca. 30 Tagen im abstromigen Förderbrunnen an. Am Ende der Modelllaufzeit erreicht der berechnete Wert $2,0E-7$ mol/l. Das entspricht einer Konzentration von ca. $11 \mu g/l$. Diese Konzentration ist sehr gering, allerdings ist zu bemerken, dass der Anstieg offensichtlich noch nicht abgeschlossen ist. Die Konzentration im zustromigen Förderbrunnen bleibt weiterhin gering.

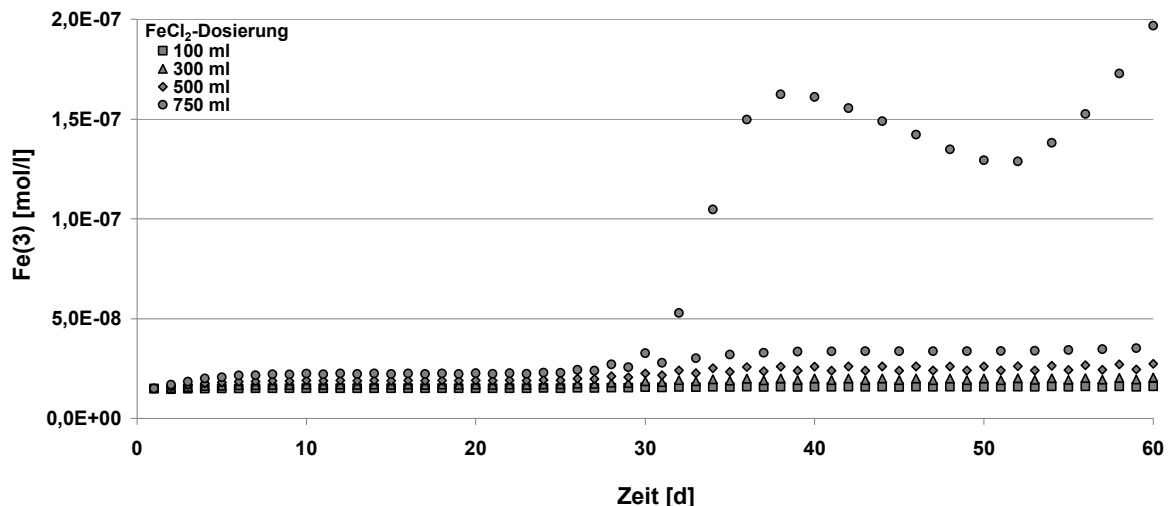


Abbildung 43: $Fe(3)$ -Konzentration bei unterschiedlicher $FeCl_2$ -Dosierung

Die $O(0)$ -Konzentration in den Brunnen ist in Abbildung 44 abgebildet. Hier ist zu erkennen, dass die Konzentration zu Versuchsbeginn auf ca. $3,6E-4$ mol/l ansteigt und nach ca. 25 Tagen ein weiterer Anstieg der Konzentrationen zu beobachten ist. Zu diesem Zeitpunkt trennen sich auch die Messwerte von Brunnen 1 und Brunnen 2. Die Messwerte in Brunnen 2 liegen deutlich höher als die in Brunnen 1.

Auch das ist eine Folge eines Durchbruches der Fahne von Brunnen 1. Die Unterschiede in den gemessenen Konzentrationen der einzelnen Modellläufe sind wahrnehmbar allerdings sehr gering. Daraus lässt sich schließen, dass die Eisendosierungsmenge auf die $O(0)$ -Konzentration nur einen geringen Einfluss hat.

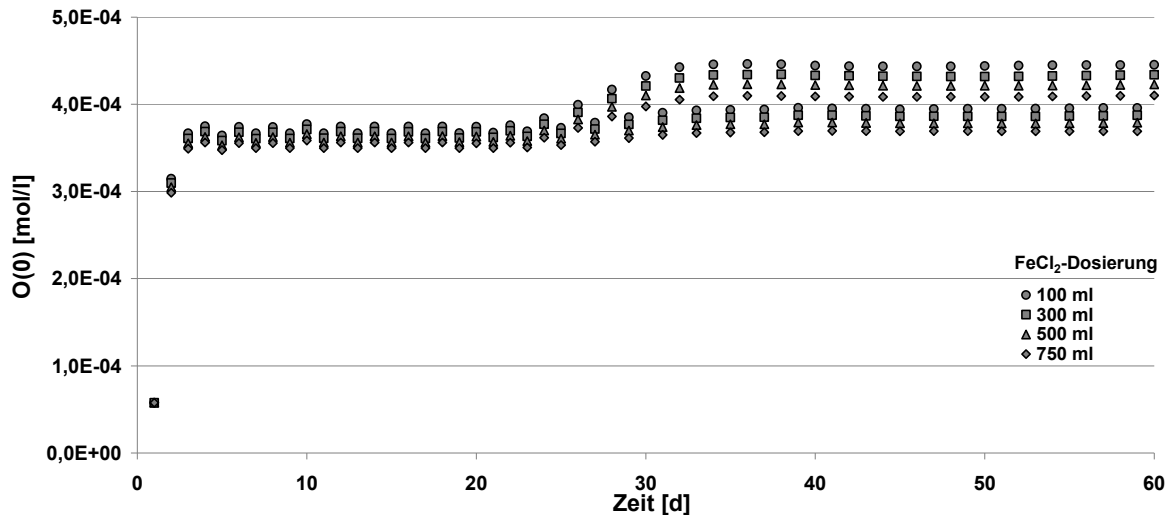


Abbildung 44: $O(0)$ -Konzentration bei unterschiedlicher $FeCl_2$ -Dosierung

7.6.2. Szenario Sauerstoff

In dem Sensitivitätsanalyseszenario Sauerstoff wurde numerisch geprüft, welchen Einfluss die Dauer der Sauerstoffdosierung auf die Konzentrationen As_{org} , $O(0)$ und $Fe(3)$ hat. Zusätzlich zum Szenario, in dem der Feldversuch nachgebildet wurde, wurde dieses Szenario mit drei weiteren Sauerstoffdosierungszeiten gerechnet.

In Abbildung 45 ist der Verlauf der As_{org} -Konzentration über die Zeit für alle vier Modellläufe aufgetragen. Es ist zu beobachten, dass in den ersten 10 Tagen und nach ca. 30 Tagen eine Verringerung der As_{org} -Konzentration zu beobachten ist. Die Konzentration sinkt von $2,1E-5$ mol/l auf $5,0E-6$ mol/l. Zwischen den einzelnen Läufen unterscheidet sich die Konzentration nicht merklich. Eine verringerte Sauerstoffdosierungszeit hat offensichtlich einen geringen Einfluss auf die As_{org} -Konzentration.

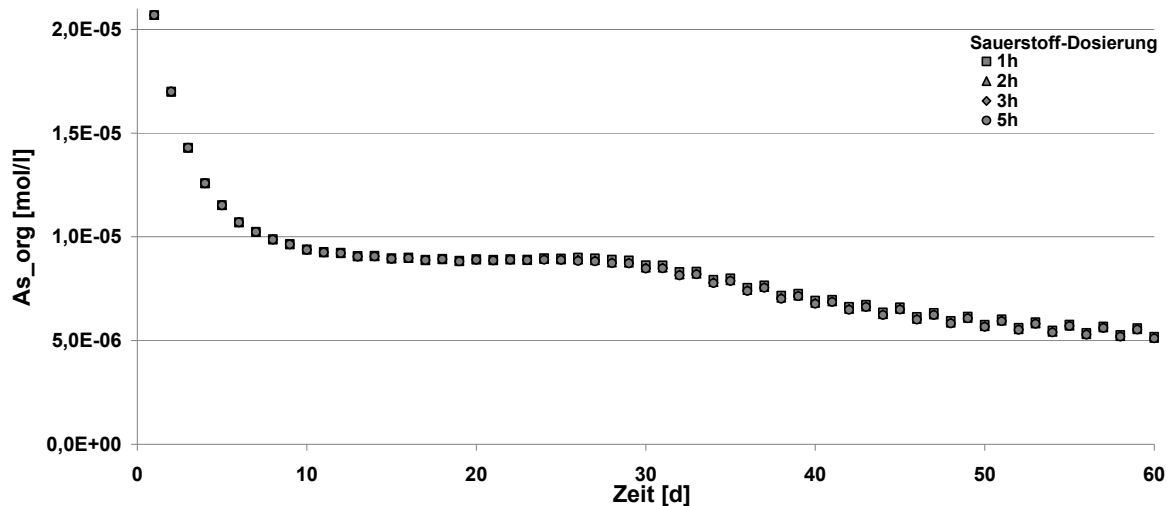


Abbildung 45: As_{org}-Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung

Abbildung 46 zeigt die Fe(3)-Konzentration über die Versuchslaufzeit. Hier sind ein Anstieg zu Versuchsbeginn und ein weiterer Anstieg nach ca. 20-30 Tagen zu beobachten. Zusätzlich teilen sich die Messwerte nach 25-30 Tagen je nachdem, aus welchem Brunnen der Messwert stammt. In Brunnen 2 liegen die Messwerte über denen von Brunnen 1. Das ist eine Folge der Fahnenbildung in Brunnen 1. Die Messwerte der unterschiedlichen Rechenläufe unterscheiden sich nicht merklich. Eine kürzere Sauerstoffdosierung hat also nur geringe Auswirkungen auf die Fe(3)-Konzentration.

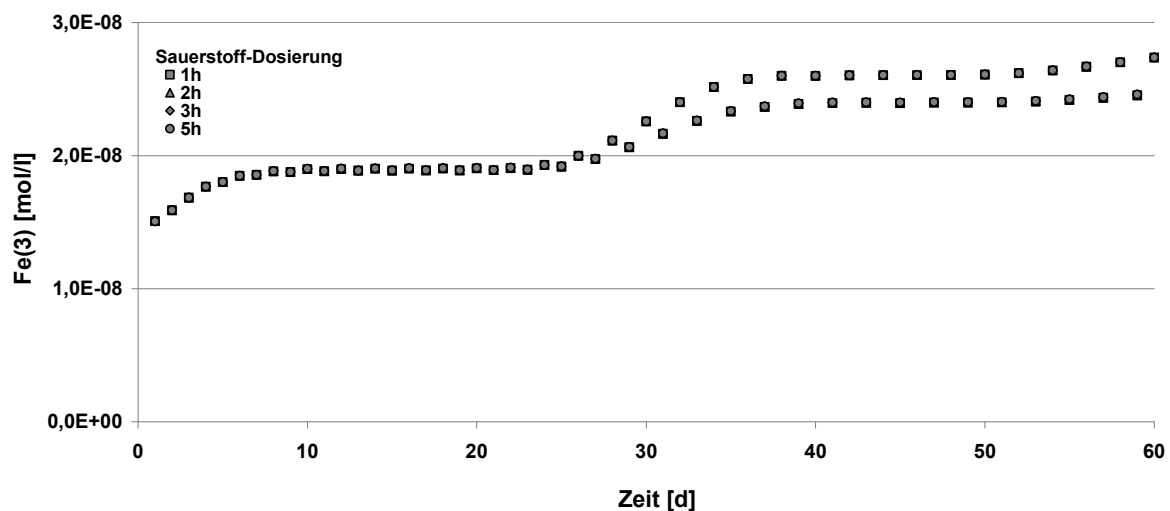


Abbildung 46: Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung

Die O(0)-Konzentration über die Versuchsdauer ist in Abbildung 47 dargestellt. Hier ist ein Anstieg der O(0)-Konzentration zu Versuchsbeginn und ein weiterer Anstieg und eine Aufteilung nach den Brunnen nach ca. 25-30 Tagen zu erkennen. Bei einer verringerten O(0)-Dosierung werden auch geringere Werte berechnet. Bei

einer Dosierungszeit von nur 1 h stellt sich zum Modelllaufende eine Konzentration von $1,4E-4$ mol/l ein. Das entspricht einer Konzentration von 2,2 mg/l.

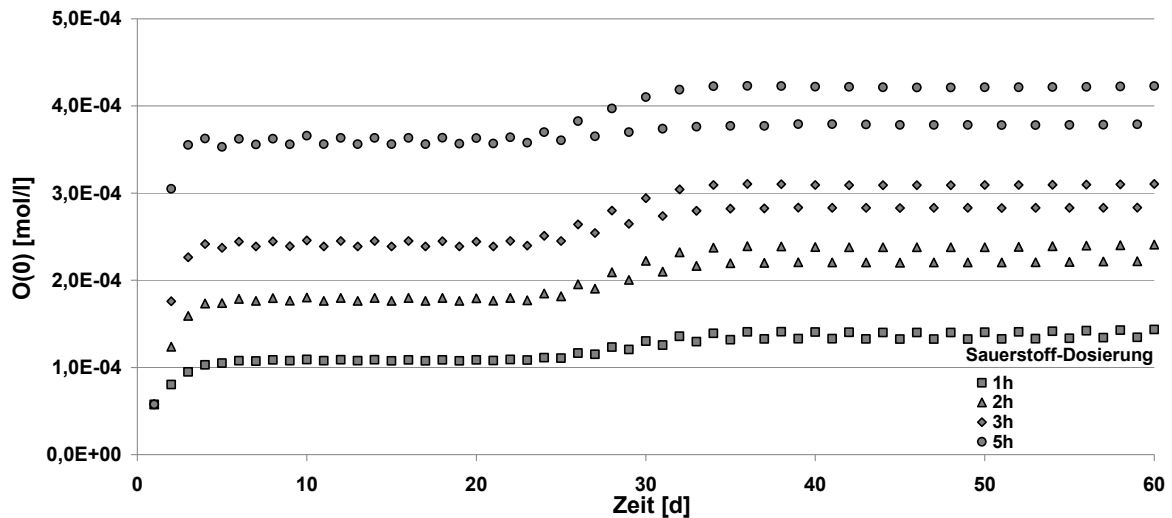


Abbildung 47: O(0)-Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung

7.6.3. Szenario Stickstoff

Das Sensitivitätsanalyseszenario Stickstoff wurde durchgeführt, um numerisch zu prüfen, welchen Einfluss die Dauer der Stickstoffdosierung auf die Konzentrationen As_{org} , O(0) und Fe(3) hat. Zusätzlich zum Szenario, in dem der Feldversuch nachgebildet wurde, wurde dieses Szenario mit drei weiteren Stickstoffdosierungszeiten gerechnet.

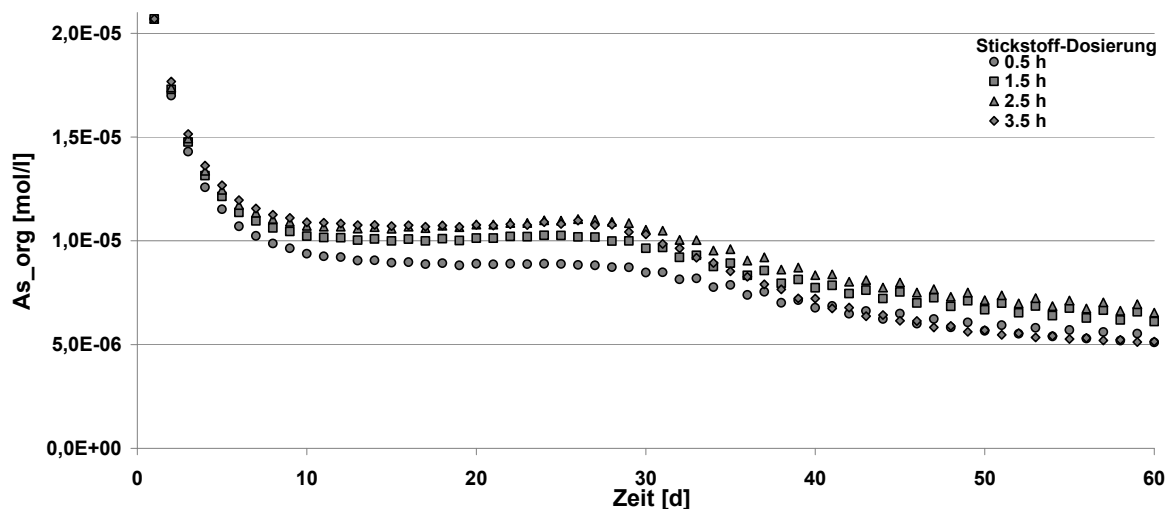


Abbildung 48: As_{org} -Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung

Der Verlauf der As_{org} -Konzentration über die Versuchslaufzeit ist für alle 4 Modellläufe in Abbildung 48 dargestellt. Es ist wieder ein zweistufiges Absinken der As_{org} -Konzentration zu Beginn und nach ca. 30 Tagen zu beobachten. Bis Tag 30

ist zu sehen, dass die As_{org}-Konzentration bei längerer Stickstoffdosierung höher ist als bei kürzerer Stickstoffdosierung. Das resultiert wahrscheinlich daraus, dass das Eisen so weit in den Aquifer transportiert wird, dass es nicht gut mit dem Sauerstoff vermischt und somit nicht ausgefällt wird und kein As_{org} binden kann. Bei der längsten Stickstoffdosierung allerdings sinkt die As_{org}-Konzentration nach 30 Tagen auf den Wert, der auch bei der kürzesten Stickstoffdosierung auftritt. Das liegt daran, dass eine nicht unerhebliche Fe(3)-Menge über die Strecke zwischen den Brunnen in Brunnen 2 transportiert wird (Abbildung 49) und somit dann mehr Eisen zur Fällung zur Verfügung steht. Bei den Dosierungszeiten 1,5 h und 2,5 h wird wenig Eisen zu Brunnen 2 transportiert und somit weniger Potenzial zur Fällung bereitgestellt.

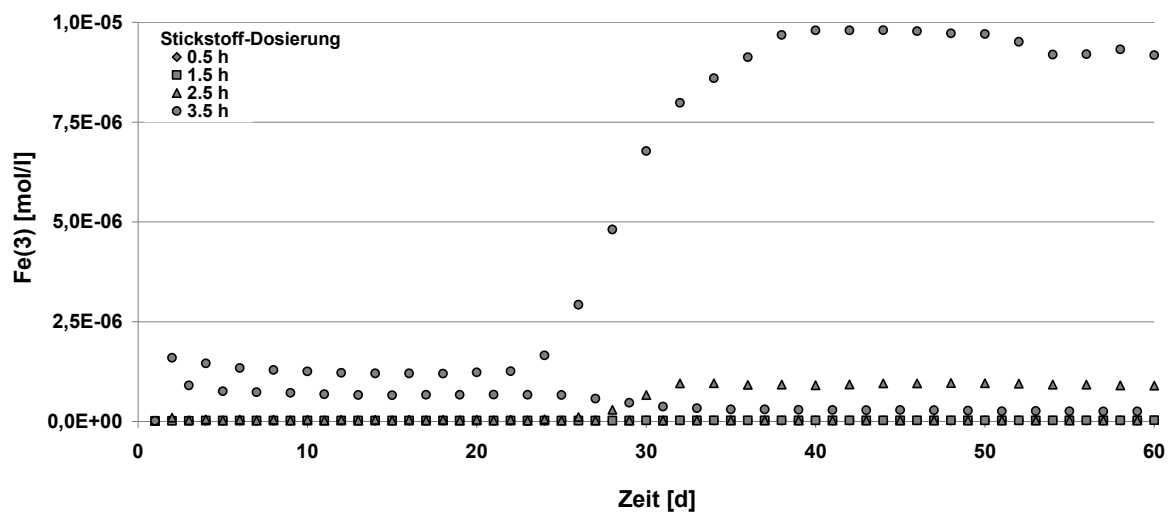


Abbildung 49: Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung

In Abbildung 49 ist die Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlich langer Stickstoffdosierung aufgetragen. Hier ist zu erkennen, dass die Fe(3)-Konzentration bei den Dosierungszeiten 0,5 h und 1,5 h sehr gering ist und sich nicht merklich verändert. Bei einer Dosierungszeit von 2,5 h ist nach 30 Tagen eine geringe Erhöhung der Fe(3)-Konzentration auf 1E-6 mol/l zu sehen. Das entspricht in etwa 56 µg/l. Bei einer Dosierungszeit von 3,5 h steigt die Fe(3)-Konzentration in Brunnen 2 auf 1,0E-5 mol/l, also auf über 550 µg/l an. In Brunnen 1 hingegen sinkt die Konzentration nach ca. 30 Tagen leicht ab.

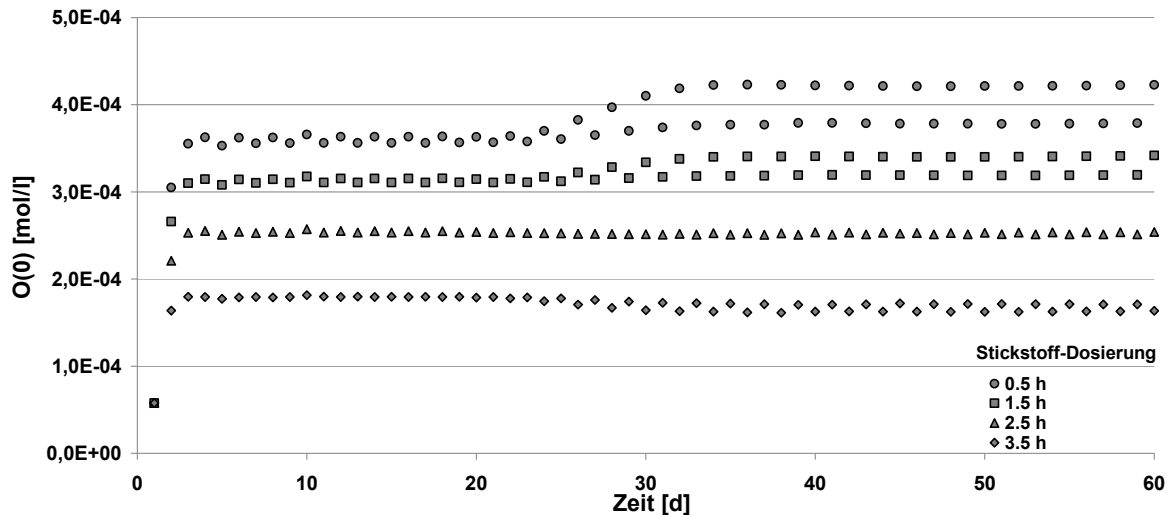


Abbildung 50: O(0)-Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung

Die O(0)-Konzentration für alle vier Modellrechnungen ist in Abbildung 50 dargestellt. Hier ist zu beobachten, dass die O(0)-Konzentration bei steigender Stickstoffdosierungszeit sinkt. Das ist dadurch zu erklären, dass die verlängerte Stickstoffdosierung eine verkürzte Sauerstoffdosierung zur Folge hat. Die ‚Stress Periods‘, die im Kalibrierungsszenario für die Sauerstoffdosierung genutzt wurden, werden nun für die Stickstoffdosierung verwendet.

7.6.4. Szenario Abschlag

Die Auswirkungen eines variierenden Abschlages auf die As_{org}-Konzentration sind in Abbildung 51 aufgetragen. Auch hier ist ein Rückgang der As_{org}-Konzentration in zwei Stufen innerhalb der ersten 10 Tage und nach ca. 30 Tagen zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die As_{org}-Konzentration mit steigendem Abschlag ebenfalls ansteigt. Bei einem Abschlagvolumen von 0,0 m³/h geht die Konzentration zurück auf 4,0E-6 mol/l, und bei einem Abschlagvolumen von 1,0 m³/h auf 7,0E-6 mol/l. Ein verdoppelter Abschlag (von 0,5 auf 1,0 m³/h) hat weder eine Verdoppelung der As_{org}-Konzentration noch eine Halbierung der Verringerung der As_{org}-Konzentration zur Folge.

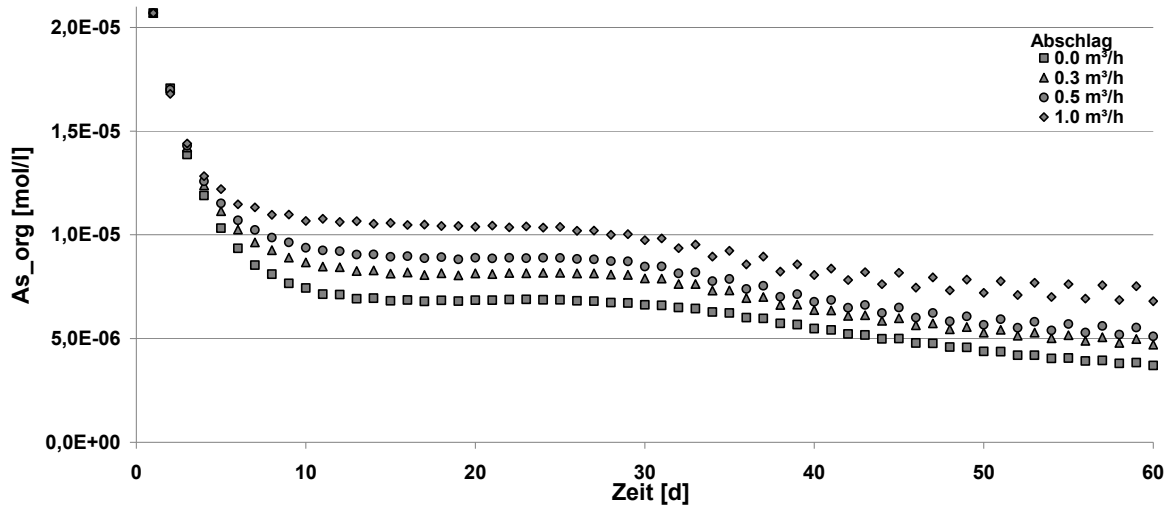


Abbildung 51: As_{org}-Konzentration bei unterschiedlichem Abschlag

In Abbildung 52 ist die Fe(3)-Konzentration bei variierendem Abschlag aufgetragen. Hier ist wieder ein zweistufiger Anstieg der Fe(3)-Konzentration zu Beginn und nach ca. 30 Tagen zu beobachten. Auch ist zu sehen, dass nach ca. 30 Tagen die Konzentrationen in Brunnen 2 höher liegen als in Brunnen 1. Das spricht dafür, dass gelöstes Fe(3) von Brunnen 1 zu Brunnen 2 transportiert wird. Die berechneten Konzentrationen sind allerdings sehr gering und entsprechen höchstens 2 µg/l.

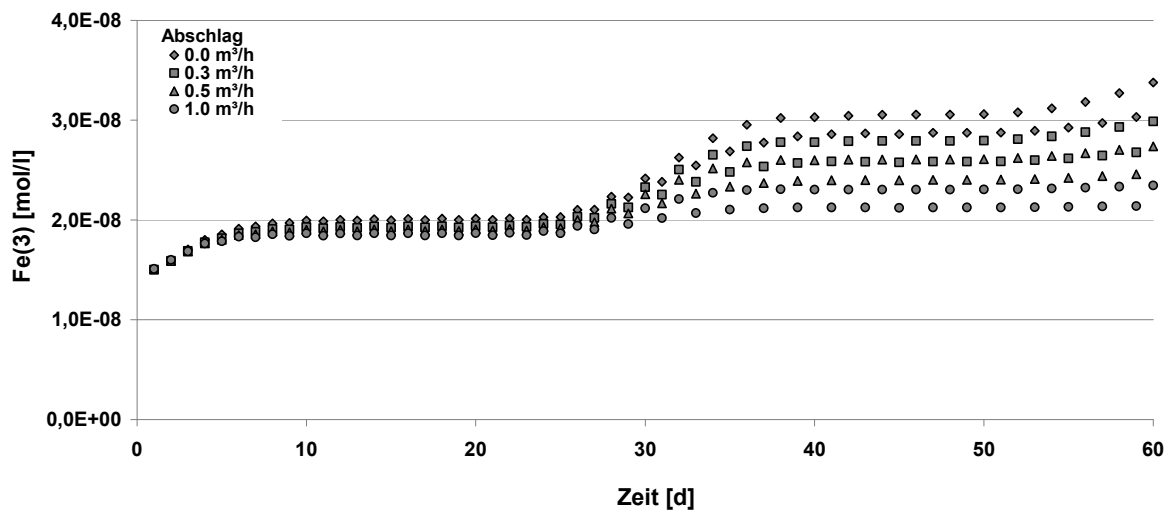


Abbildung 52: Fe(3)-Konzentrationen bei unterschiedlichem Abschlag

Der Verlauf der O(0)-Konzentration bei variierendem Abschlag ist in Abbildung 53 dargestellt. Es ist ein Anstieg der O(0)-Konzentration zu Beginn des Versuches und nach 25-30 Tagen zu beobachten. Nach 30 Tagen findet auch wieder eine Aufteilung nach Brunnen statt. In Brunnen 2 sind die berechneten Konzentrationen höher als in Brunnen 1. Das ist eine Folge einer O(0)-Fahnenbildung in Brunnen 1, die nach ca. 30 Tagen einen Durchbruch in Brunnen 2 erreicht.

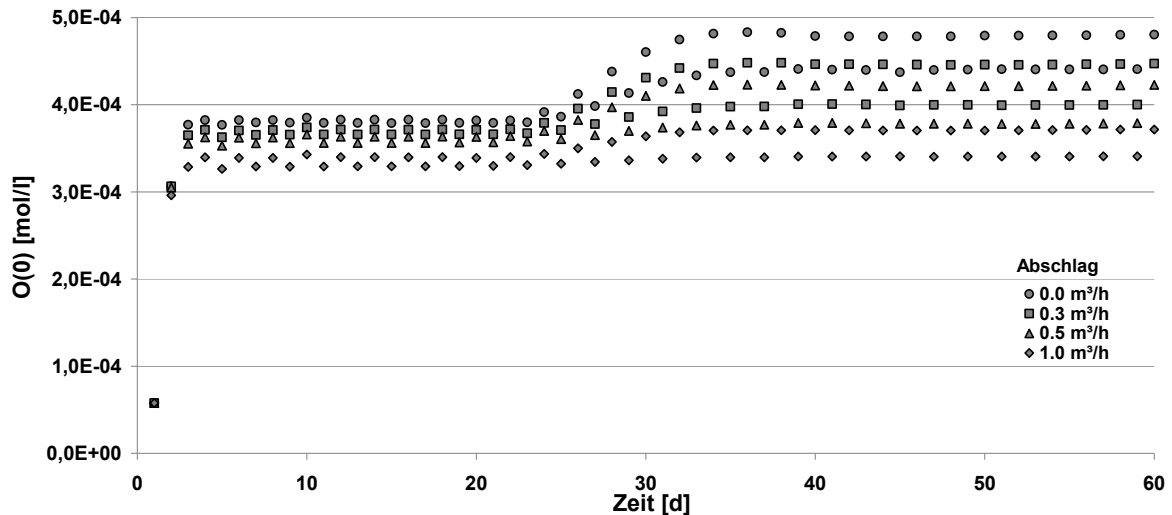


Abbildung 53: O(0)-Konzentration bei unterschiedlichem Abschlag

7.6.5. Schlussfolgerungen aus der Sensitivitätsanalyse

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für die veränderten Parameter und berechneten Werte ist in Abbildung 54 dargestellt. Aufgezeigt sind 12 Diagramme, die in horizontaler Richtung den berechneten Wert beibehalten und die veränderten Parameter ändern. In vertikaler Richtung wird jeweils der veränderte Parameter beibehalten und die berechneten Werte verändert. Es ist für jeden berechneten Modelllauf jeweils nur ein Punkt dargestellt. Dieser stellt den Mittelwert der letzten zwei Modelltage dar, also ein Mittel der letzten berechneten Werte für beide Brunnen. Die Maßstäbe sind oben und unten sowie links und rechts aufgetragen. Die Diagramme sind also im gleichen Maßstab abgebildet und somit direkt vergleichbar. Anhand dieser Grafik soll verdeutlicht werden, welche Parameter einen Einfluss auf die gemessenen Werte besitzen und welche nicht. Das ist im Hinblick auf eine numerische Optimierung des Verfahrens wichtig, da so gezielt optimiert werden kann.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die dosierte Eisenmenge einen starken Einfluss auf die berechnete As_{org}-Konzentration besitzt. Mit steigender Dosierung sinkt die As_{org}-Konzentration. Es ist allerdings genauso deutlich zu sehen, dass die As_{org}-Konzentration nicht linear mit der Dosierungserhöhung fällt, sondern anscheinend asymptotisch. Auf die berechneten O(0)-Werte hat die Eisendosierung ebenfalls einen Einfluss, allerdings nicht sehr stark, da O(0) im Überschuss dosiert wurde. Die berechnete O(0)-Konzentration sinkt linear mit steigender Eisendosierung. Auf die berechnete Fe(3)-Konzentration besteht nur ein geringer Einfluss, da offensichtlich das gesamte Eisen im Aquifer gefällt wird. Bei einer Optimierung der Eisenmenge sind zwei Optimierungsziele für As_{org} denkbar. Zum einen ist dies die Erreichung einer möglichst geringen Konzentration mit möglichst wenig Eisen. Ein anderes Ziel

ist die Immobilisierung einer möglichst großen As_{org} -Masse mit möglichst wenig Eisen.

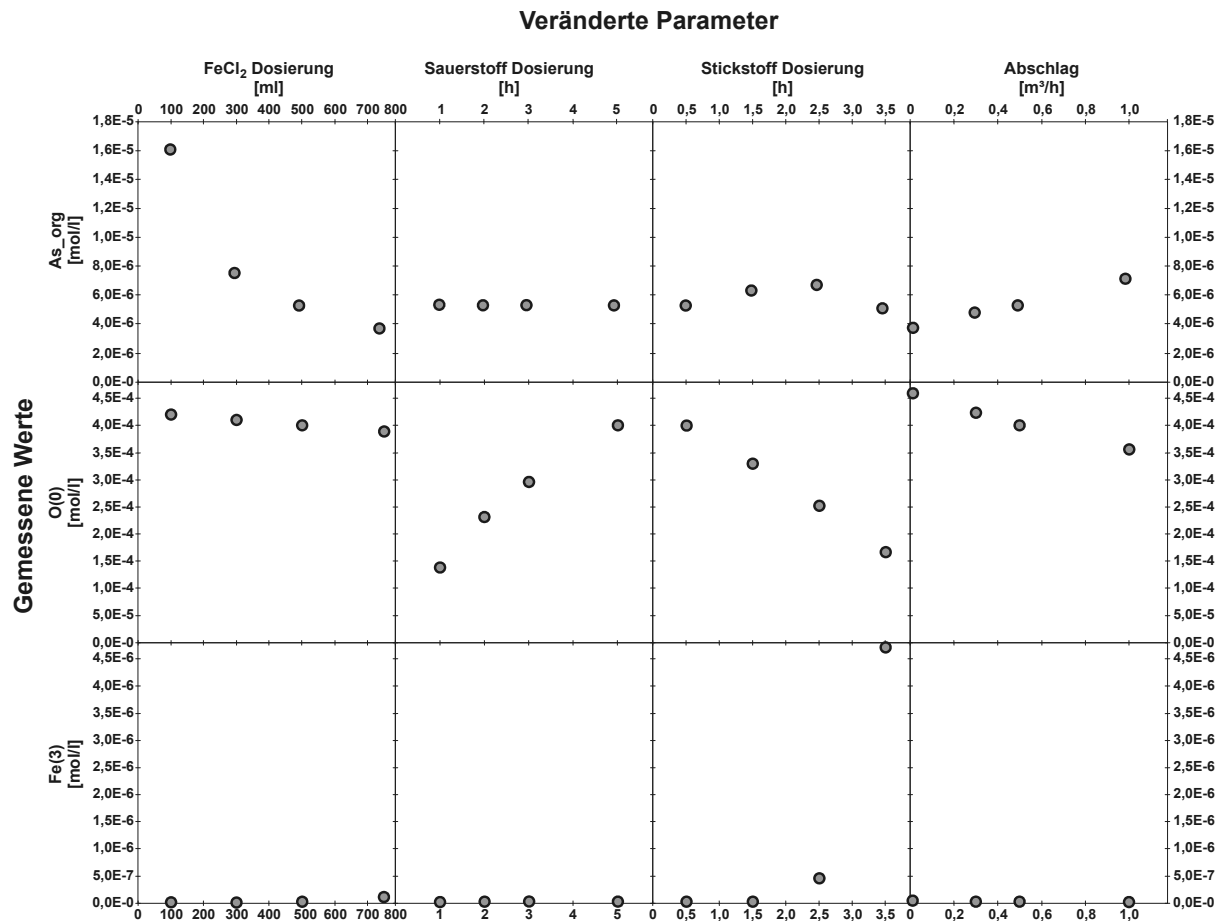


Abbildung 54: Gegenüberstellung von veränderten Parametern in den Szenarien und den daraus resultierenden Messwerten am Szenarioende in den Brunnen

Die Dauer der Sauerstoffdosierung hat keinen Einfluss auf die As_{org} - und die $Fe(3)$ -Konzentrationen. Mit sinkender Dosierungsdauer sinkt allerdings die $O(0)$ -Konzentration. Hier besteht offensichtlich Optimierungspotenzial, da eine Anreicherung des Infiltrationswassers mit Sauerstoff Strom und/oder Gas kostet und somit monetäre Auswirkungen hat. Eine Verringerung der Sauerstoffdosierungsdauer kann also eine Einsparung an Geld für Betriebskosten und Reparaturen bedeuten, da auch der Verschleiß z.B. eines Verdichters mit geringerer Laufzeit verringert wird.

Die Stickstoffdosierungsdauer wirkt sich auf alle drei berechneten Parameter aus. Die As_{org} -Konzentration erhöht sich zunächst bei steigender Dauer und geht dann wieder zurück auf die Werte des Kalibrierungsszenarios. Die $O(0)$ -Konzentration geht linear mit Anstieg der Dosierungszeit zurück. Das geschieht aus dem Grund, dass die Erhöhung der Stickstoffdosierungszeit eine Verringerung der Sauerstoffdosierungszeit bedingt. Die $Fe(3)$ -Konzentration steigt mit steigender Stickstoffdosierungszeit an, da nicht gefälltes $Fe(3)$ im Aquifer von Brunnen 1 zu Brunnen 2 transportiert wird. Eine Optimierung der Stickstoffdosierungszeit erscheint nicht

sinnvoll, da die Auswirkungen sehr gering sind und bei einer minimalen Dosierung von 0,5 h bereits gute Ergebnisse erreicht werden.

Bei einer Veränderung des Abschlages ist zu sehen, dass die As_{org}-Konzentration etwa linear mit der Erhöhung des Abschlages steigt. Die berechnete O(0)-Konzentration sinkt mit steigendem Abschlag, jedoch nicht linear sondern asymptotisch bei hohen Abschlägen. Das resultiert daraus, dass bei steigendem Abschlag auch mehr O(0) aus dem System ausgetragen wird. Die berechnete Fe(3)-Konzentration wird nicht merklich durch steigenden Abschlag verändert. Ein Optimierungspotenzial beim Abschlag besteht darin, dass die zwei Optimierungsziele bei der Eisendosierung Anwendung finden können: möglichst geringe As_{org}-Konzentration oder möglichst hohe immobilisierte As_{org}-Masse.

Bei einer möglichen Optimierung der Prozessparameter ist immer ein gegenseitiges Beeinflussen der Parameter zu beachten. So kann aus den Diagrammen geschlossen werden, dass eine Sauerstoffdosierungszeit von 1,0 h durchaus ausreichend ist, dass eine Eisendosierung von 750 ml gute Ergebnisse erzielt, und dass ein Abschlag von 1,0 m³/h durchaus akzeptable Ergebnisse erzielt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Veränderung der Sauerstoffdosierung mit einer Eisendosierung von 500 ml und einem Abschlag von 0,5 m³/h durchgeführt wurde. Somit verringern sowohl eine Erhöhung der Eisendosierung als auch eine Erhöhung des Abschlages die O(0)-Konzentration und führen so in Kombination möglicherweise zu einer zu geringen O(0)-Konzentration. Diese Analyse gibt nur Anhaltspunkte für mögliche Optimierungsansätze, jedoch keine Lösungen.

7.7. Anwendungsszenarien

Mit dem kalibrierten Modell wurden verschiedene Szenarien berechnet, in denen Einsatzmöglichkeiten des Systems dargestellt werden. Die betrachteten Szenarien sind zwei Szenarien einer Fahnenanierung und ein Szenario einer Quellsicherung. Die Szenarien zur Fahnenanierung unterscheiden sich, indem die Brunnen im ersten Szenario parallel und im zweiten Szenario orthogonal zur Grundwasserströmung installiert sind.

7.7.1. Fahnenanierung (parallel)

In diesem Szenario wird die Hälfte einer 4 m breiten Fahne mit einer As_{org} Belastung von 0,1 mg/l bis kurz vor den oberstromigen Brunnen installiert. Die Festpotenzialränder emittieren im Bereich der Fahne ebenfalls As_{org}. Im restlichen Aquifer und in den Festpotenzialrändern außerhalb der Fahne ist kein As_{org} in den Anfangslösungen vorhanden. Somit wurden vier Ausgangslösungen equilibriert: Festpotenzialrand mit As_{org}, Festpotenzialrand ohne As_{org}, Aquifer mit As_{org},

Aquifer ohne As_{org} . Der oberstromige Brunnen fördert $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Eiseninfiltrationsschritt und $5 \text{ m}^3/\text{h}$ in allen weiteren Schritten. Die Infiltration beträgt $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Eiseninfiltrationsschritt und $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ in allen weiteren Schritten. Der abstromige Brunnen fördert $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Eiseninfiltrationsschritt und $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ in allen weiteren Schritten. Die Infiltration beträgt $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Eiseninfiltrationsschritt und $5 \text{ m}^3/\text{h}$ in allen weiteren Schritten. Somit wird kein Abschlag in diesem Szenario erzeugt. Dieses Szenario wurde mit drei verschiedenen $FeCl_2$ -Dosierungen von 100, 300 und 500 ml/Zyklus gerechnet.

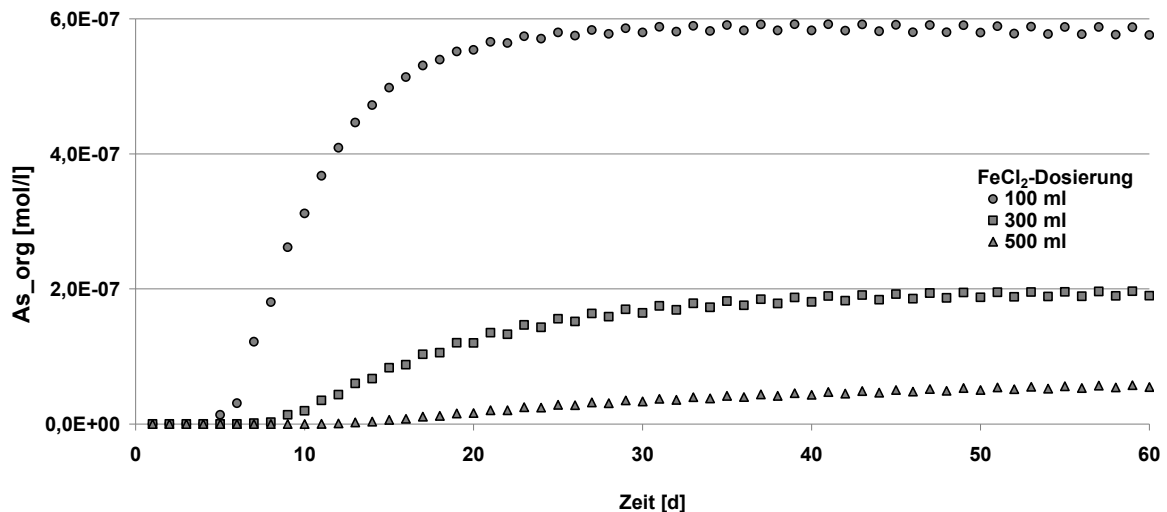


Abbildung 55: As_{org} [mol/l] in den Brunnen bei der parallelen Fahnensanierung und unterschiedlichen $FeCl_2$ -Dosierungen

Die berechneten As_{org} -Konzentrationen bei der parallelen Fahnensanierung sind in Abbildung 55 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Konzentration in allen drei Modellläufen ansteigt, wenn die Fahne Brunnen 1 erreicht. Je höher die Eisendosierung, desto verzögerter und desto geringer erfolgt dieser Anstieg. Bei einer Dosierung von 100 ml pro Zyklus steigt die Konzentration in den Brunnen auf $6,0E-7 \text{ mol/l}$ und somit auf ca. $45 \text{ } \mu\text{g/l}$. Das entspricht bereits etwa der Halbierung der Ausgangskonzentration in der Fahne. Bei einer Dosierung von 500 ml pro Zyklus steigt die Konzentration nur auf $5,0E-8$, also auf $4 \text{ } \mu\text{g/l}$ an. Das ist bereits eine Verringerung der Ausgangskonzentration der Fahne ($100 \text{ } \mu\text{g/l}$) um 95%. Der berechnete Wert befindet sich außerdem unterhalb des TVO Grenzwertes für As.

In Abbildung 56 ist die As_{org} -Konzentration im Zustrom zu den Brunnen und im Abstrom der Brunnen aufgetragen. Hier ist zu beobachten, dass die As_{org} -Konzentration im Abstrom geringer ist, als direkt in den Brunnen. Das lässt sich dadurch erklären, dass im Aquifer bereits eine Ausgangskonzentration von $Fe(OH)_3(a)$ vorhanden war und diese noch nicht mit As_{org} beladen war. Somit findet hier noch eine zusätzliche Adsorption des As_{org} statt.

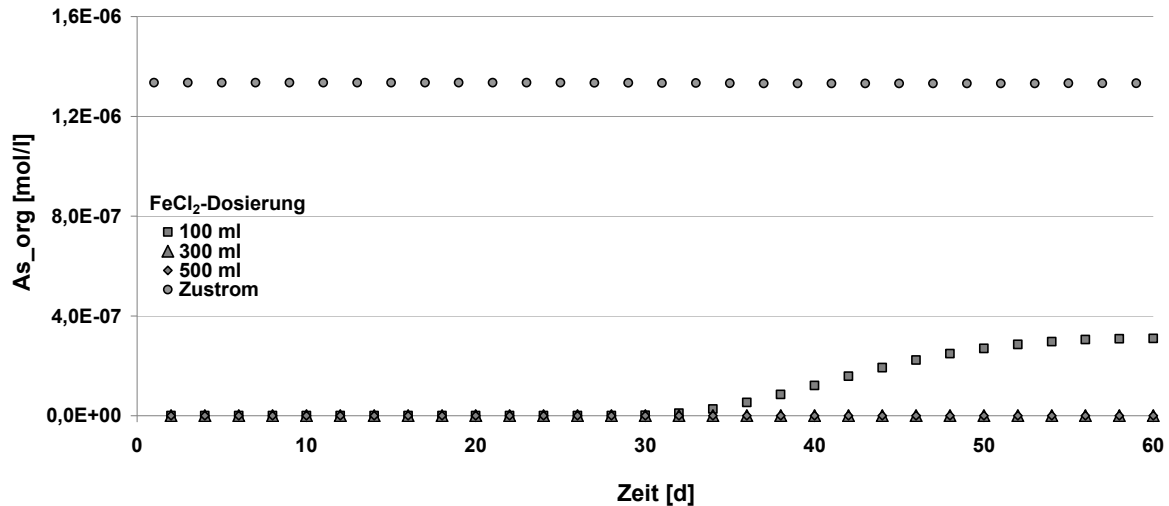


Abbildung 56: As_{org} [mol/l] im Zustrom (7 m oberstromig von Brunnen 1) und im Abstrom (7 m abstromig von Brunnen 2) der Anlage bei unterschiedlichen $FeCl_2$ -Dosierungen.

Eine zweidimensionale Darstellung der As_{org} -Konzentration an Tag 60 für alle drei Modellläufe ist in Abbildung 57 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die 4 m breite Halfahne im Zustrom der Brunnen komplett durch die Brunnen aufgenommen und gesichert wird. Im Abstrom bildet sich bei einer Dosierung von 100 und 300 ml pro Zyklus eine As_{org} -Fahne. Diese ist bei 100 ml recht ausgeprägt und bei 300 ml sehr schwach zu erkennen. Bei 500 ml ist keine Fahnenbildung im Abstrom wahrnehmbar.



Abbildung 57: 2D-Ansicht der As_{org} -Konzentration [mol/l] bei der parallelen Fahnenanierung Tag 60; Oben: 100 ml $FeCl_2$ -Dosierung; Mitte: 300 ml $FeCl_2$ -Dosierung; Unten: 500 ml $FeCl_2$ -Dosierung.

Eine zweidimensionale Darstellung der $Fe(OH)_3(a)$ -Konzentration bei der parallelen Fahnenanierung ist in Abbildung 58 dargestellt. Die Werte sind für Tag 60 der drei Modellrechnungen abgebildet. Es ist deutlich zu sehen, dass mit steigender Eisendosierung die Konzentration von $Fe(OH)_3(a)$ im Aquifer um die Brunnen ansteigt. Auch ist zu erkennen, dass die Konzentration um den abstromigen Brunnen

geringer aber großflächiger verteilt ist, als im zustromigen Brunnen. Das resultiert daraus, dass in Brunnen 2 ein höheres Wasservolumen infiltriert wird und das gelöste Eisen mehr verdünnt sowie über eine größere Fläche verteilt wird.

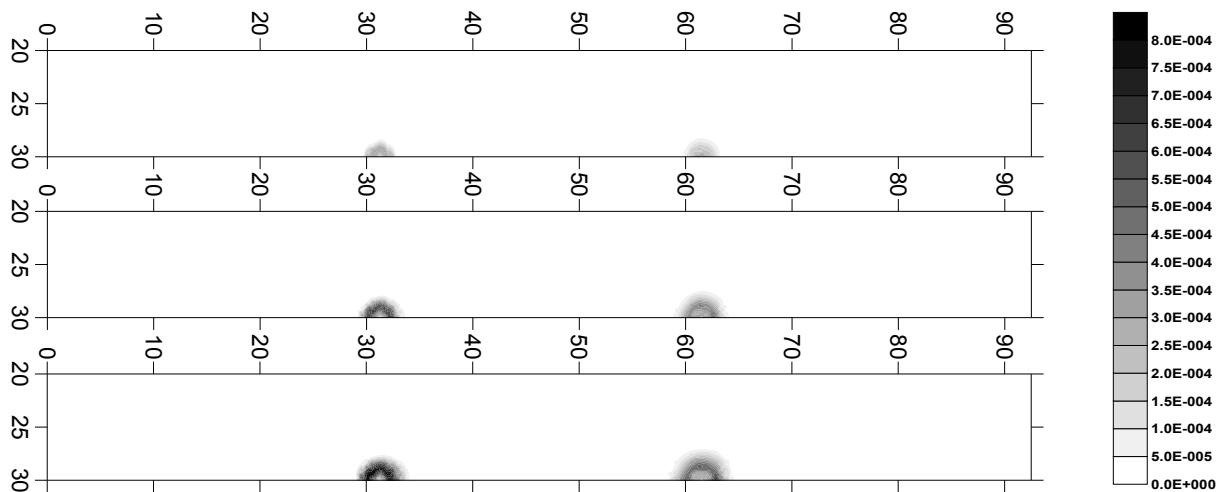


Abbildung 58: 2D-Ansicht der $\text{Fe(OH)}_3(a)$ -Konzentration [mol/l] bei der parallelen Fahnenanierung Tag 60; Oben: 100 ml FeCl_2 -Dosierung; Mitte: 300 ml FeCl_2 -Dosierung; Unten: 500 ml FeCl_2 -Dosierung.

7.7.2. Fahnenanierung (orthogonal)

Für das Szenario mit orthogonaler Fahnenanierung wurde ein anderes Strömungsmodell erstellt, da die Netzverfeinerungen an anderen Stellen notwendig waren als bei den bisherigen Szenarien. Das verwendete Netz ist 62,25 m lang und 9 m breit. Die Brunnen befinden sich wieder auf der Kante des Modells. Dieses bedingt, dass durch die gegenseitige Beeinflussung der Brunnen die undurchlässigen Ränder oben und unten im Modell falsche Werte für ein Zweibrunnenmodell erzeugen. Das ist jedoch nicht der Fall für ein Mehrbrunnenmodell. Befinden sich oberhalb und unterhalb des berechneten Modells noch weitere Brunnen, die genau wie in diesem Modell fördern, so ist das Strömungsmodell wieder korrekt. Die Einordnung des Modells in einen Brunnenverband ist in Abbildung 59 dargestellt. Das Gitternetz des Modells ist in Abbildung 60 dargestellt.

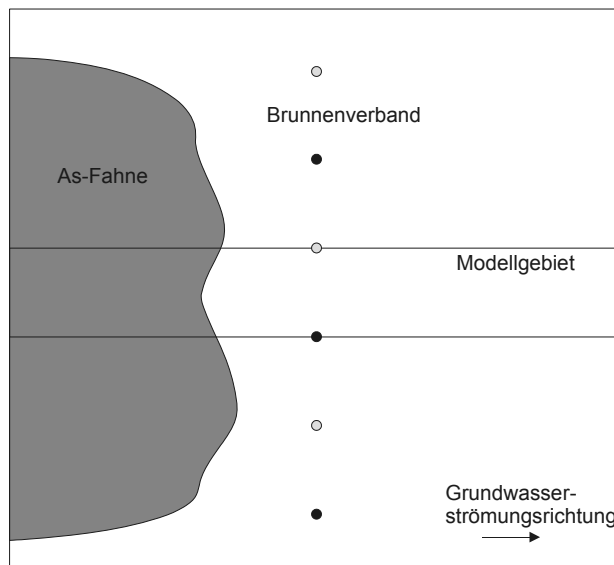


Abbildung 59: Abbildung eines Brunnenverbandes in einer orthogonalen Fahnenanierung und Einordnung des Modellgebietes; Gleichfarbige Brunnen fördern und infiltrieren jeweils zur gleichen Zeit.

Die Brunnen fördern und infiltrieren jeweils mit einer Leistung von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Eiseninfiltrationsschritt und mit $5 \text{ m}^3/\text{h}$ in allen weiteren Schritten. Somit wird kein Abschlag erzeugt. Das Wasser wird in der nächtlichen Ruhephase weiter transportiert und somit eine sanierte Fahne entwickelt. Das Szenario wird mit drei verschiedenen FeCl_2 -Dosierungen von 100, 300 und 500 ml/Zyklus gerechnet.

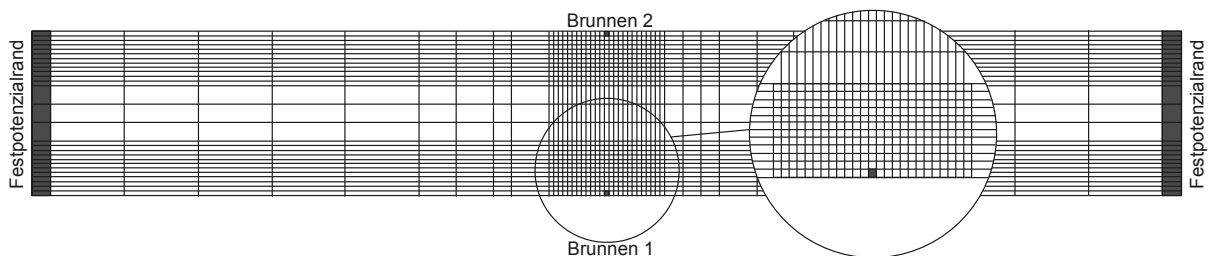


Abbildung 60: Gitter des Modells für die orthogonale Fahnenanierung mit Randbedingungen und Positionen der Brunnen

Die As_{org} -Konzentration in den Brunnen bei der orthogonalen Fahnenanierung ist in Abbildung 61 dargestellt. Das Verhalten der As_{org} -Konzentration ist ähnlich dem der As_{org} -Konzentration in der parallelen Fahnenanierung, mit dem Unterschied, dass hier geringere Werte erreicht werden. Das liegt daran, dass der Wasseraustausch in den reaktiven Bereichen um die Brunnen in diesem Szenario geringer ist. In der orthogonalen Fahnenanierung wird das Wasser nur durch den natürlichen Gradienten in Grundwasserströmungsrichtung transportiert, während bei der parallelen Fahnenanierung Wasser durch die ungleiche Förderung und Infiltration in den Abstrom transportiert wird.

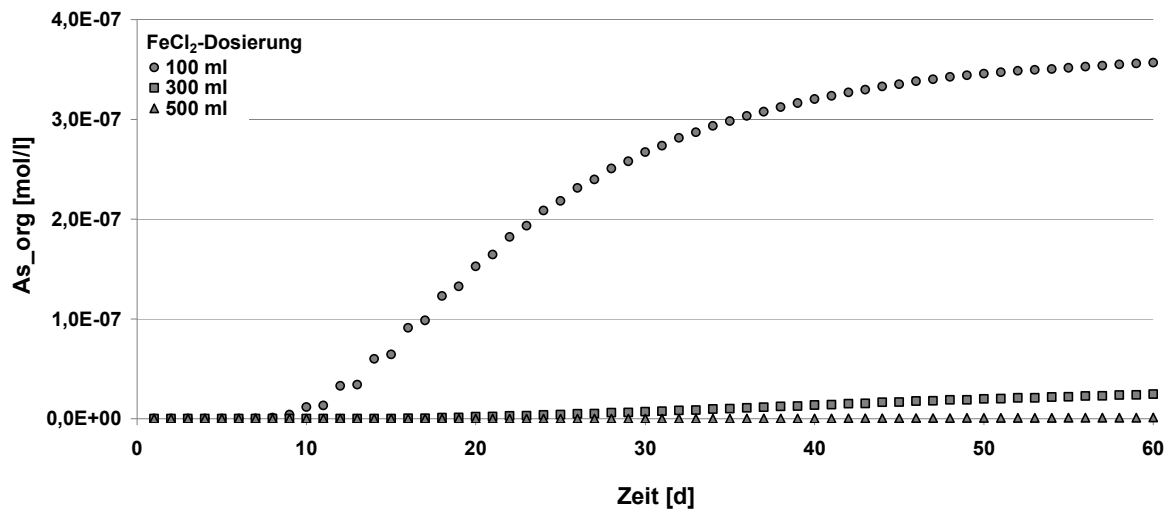


Abbildung 61: As_{org} [mol/l] in den Brunnen bei der orthogonalen Fahnensanierung und unterschiedlichen FeCl₂-Dosierungen

Die zweidimensionalen As_{org}- und Fe(OH)₃(a)-Konzentrationen für die orthogonale Fahnensanierung sind in Abbildung 62 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die As_{org}-Konzentration direkt im Abstrom der Brunnen stark zurückgeht. Zwischen den Brunnen findet jedoch ein Durchbruch der Fahne statt. Je höher die Eisendosierung, desto schmaler und schwächer ausgeprägt ist die durchbrechende Fahne. Die Fe(OH)₃(a)-Konzentration nimmt mit zunehmender Eisendosierung zu und bildet distinkte Ringe um die Brunnen in deren Zentrum wieder eine geringere Konzentration vorliegt.

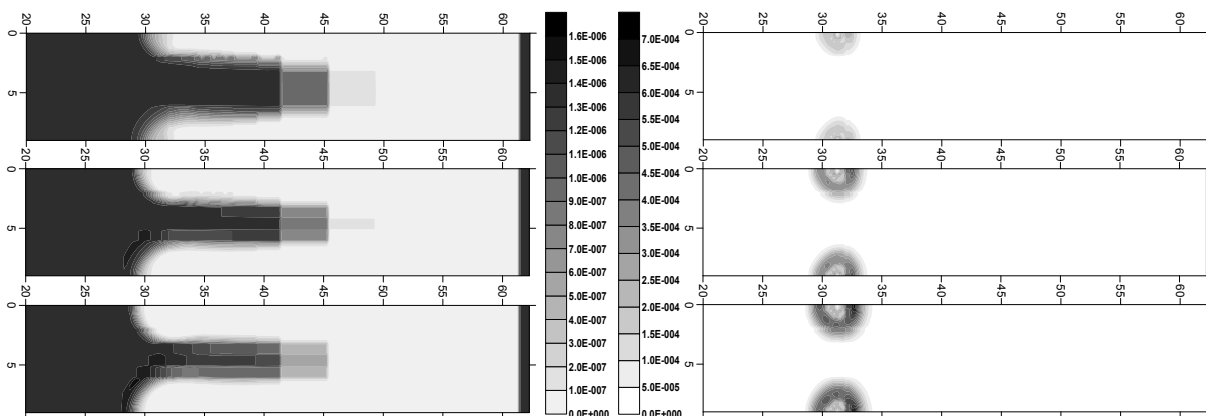


Abbildung 62: As_{org} [mol/l] (links) und Fe(OH)₃(a) [mol/l] (rechts) bei der orthogonalen Fahnensanierung Tag 60; Oben: 100 ml FeCl₂-Dosierung; Mitte: 300 ml FeCl₂-Dosierung; Unten: 500 ml FeCl₂-Dosierung.

Aufgrund der Modellierungsergebnisse für die parallele Fahnensanierung ist der Einsatz dieser Methode kritisch zu betrachten, da ein nicht unerheblicher Teil der Fahne in den Abstrom gelangt. In wieweit eine Modifikation des Versuchsaufbaus und –ablaufs eine Verbesserung des Ergebnisses erzielen kann, können weitere Untersuchungen zeigen, allerdings ist aufgrund der hier dargestellten Ergebnisse die parallele Fahnensanierung als bessere Methode zu bewerten.

7.7.3. Quellensicherung

Für dieses Szenario wird wieder das ursprüngliche Gitternetz verwendet. Der Aquifer wird als unbelastet angenommen. Auf einer Breite von 3 m zwischen den Brunnen wird eine Grundwasserneubildung von 0,1 mm/d eingefügt, die eine As_{org} Konzentration von 0,25 mol/l aufweist. Das resultiert in einer von der Quelle emittierten As_{org} Fahne von 8,86 mg/l. Der abstromige Brunnen fördert mit 3 m³/h und der oberstromige Brunnen infiltriert mit 3 m³/h. Somit wird die Fahne im abstromigen Brunnen aufgenommen und in den oberstromigen Brunnen reinfiltriert. Eine Umkehrung der Förderrichtung findet nicht statt. Eine nächtliche Ruhephase wird ebenfalls nicht durchgeführt.

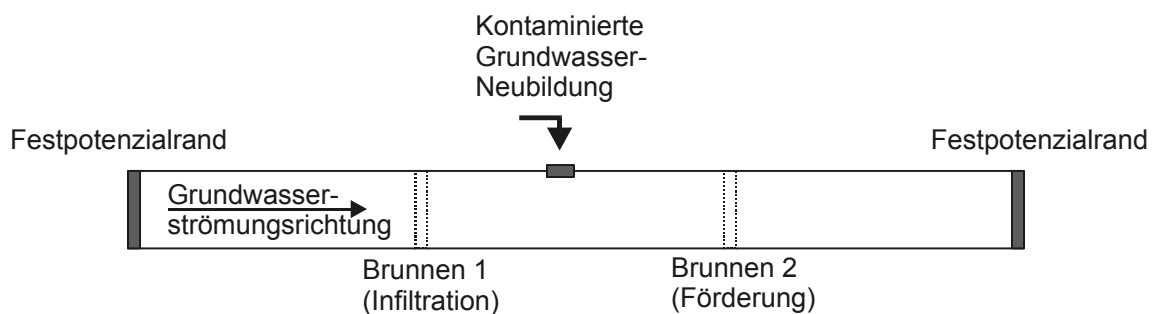


Abbildung 63: Schematische Darstellung des Szenarios "Quellensicherung" in der Seitenansicht

Zu Beginn des Rechenlaufes wird das Modell 10 d ohne aktivierte Brunnen betrieben, damit eine Ausbildung der Fahne stattfinden kann. Nach Aktivierung der Brunnen dauert ein Zyklus 8 h und ist aufgebaut wie in den bisherigen Szenarien. An einem Tag werden 3 Zyklen ausgeführt. Das Szenario wird mit drei verschiedenen FeCl₂-Dosierungen von 300, 500 und 750 ml/Zyklus berechnet. Eine schematische Darstellung des Szenarios ist in Abbildung 63 zu sehen.

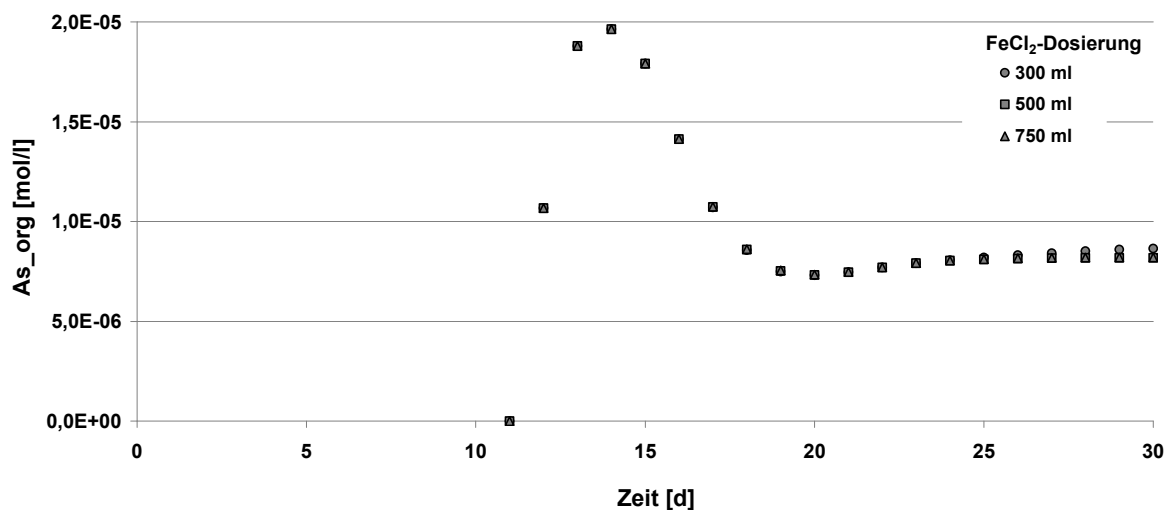


Abbildung 64: As_{org} [mol/l] im Förderbrunnen bei der Quellensicherung

Der Verlauf der As_{org}-Konzentration in den Brunnen bei unterschiedlicher Eisendosierung für die Quellensicherung ist in Abbildung 64 dargestellt. Es ist nach 11 d zunächst ein starker Anstieg der As_{org}-Konzentration auf 2,0E-5 mol/l und ein darauf folgendes Absinken auf 7,0E-6 mol/l zu beobachten. Hier verlaufen die Konzentrationen bei den drei verschiedenen Dosierungen zunächst gleich, erst ab ca. Tag 25 ist ein geringer Unterschied in der As_{org}-Konzentration zu bemerken. Bei geringerer Dosierung ist die As_{org}-Konzentration höher.

Der Verlauf der As_{org}-Konzentration lässt sich dadurch erklären, dass in den ersten 10 Tagen ein Transport der Fahne nur mit dem natürlichen Gradienten erfolgt und das Wasser entsprechend langsam strömt. Durch diese langsame Strömung findet eine stärkere Akkumulierung des durch die Neubildung aufgebrauchten As_{org} im Grundwasser statt. Diese hohe Konzentration wird in den abstromigen Brunnen befördert, wenn die Pumpen eingeschaltet werden. Im Zustrom der Quelle ist das Wasser zunächst unbelastet und verdünnt bei höherer Strömungsgeschwindigkeit durch aktivierte Pumpen die von der Quelle emittierte Fahne. Dadurch erfolgt der Rückgang der Konzentration. Der darauf folgende leichte Anstieg der Konzentration erfolgt durch die Infiltration von kontaminiertem Wasser in den Infiltrationsbrunnen und somit eine Verdünnung der Neubildung durch bereits kontaminiertes Wasser.

Der geringe Unterschied in der As_{org}-Konzentration zwischen den Modellläufen mit unterschiedlichen Dosierungen ist damit zu erklären, dass die As_{org}-Konzentration im Zustrom der Fahne (Abbildung 65) in allen drei Modellläufen vergleichsweise gering ist. Ein As_{org}-Durchbruch bei den Dosierungen 500 und 750 ml findet nicht statt.

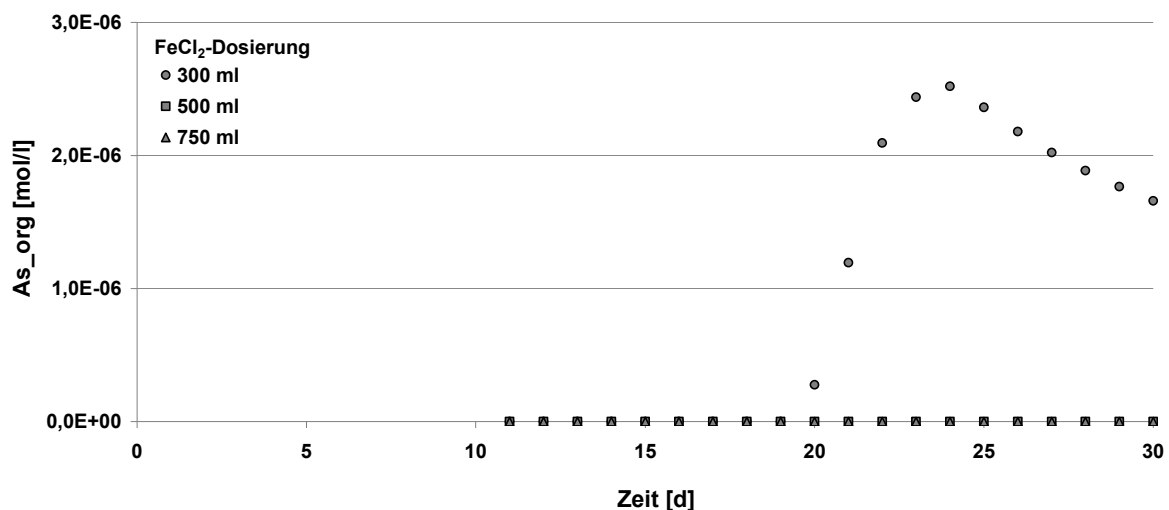


Abbildung 65: As_{org} [mol/l] im Zustrom der Quelle bei der Quellensicherung

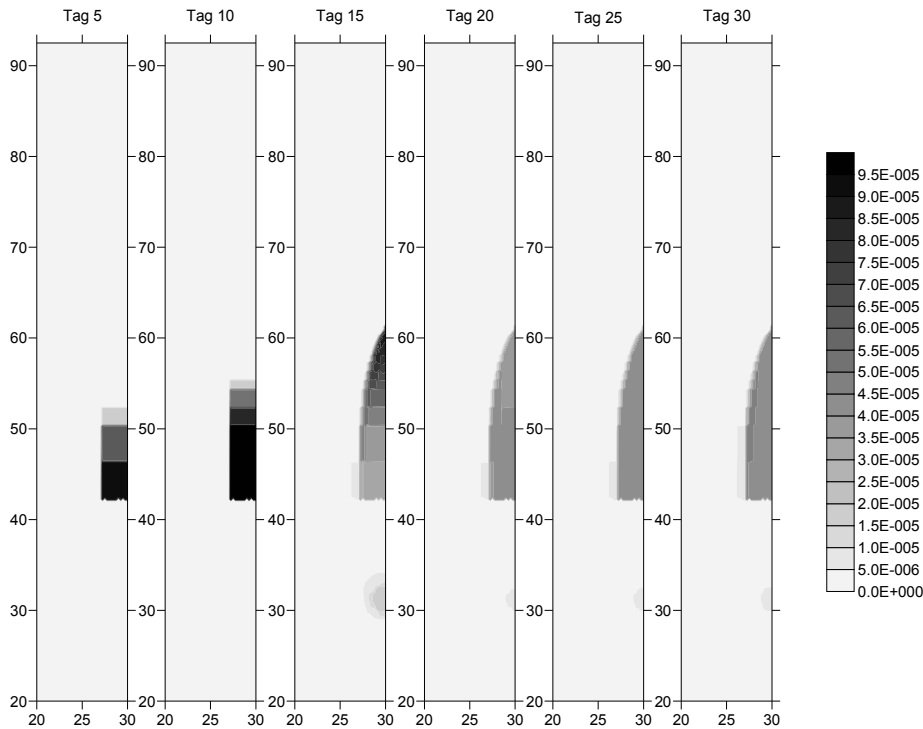


Abbildung 66: 2D-Ansicht der As_{org} Konzentration [mol/l] bei der Quellensicherung und 300 ml $FeCl_2$ -Dosierung

Die zweidimensionale Entwicklung der As_{org} -Konzentration im Quellensicherungsszenario ist in Abbildung 66 beispielhaft für die Dosierung von 300 ml pro Zyklus dargestellt. Hier ist zunächst für die Tage 5 und 10 die Entwicklung der As_{org} -Fahne von der Quelle zu beobachten. Die Fahne erreicht eine Konzentration von $9,5E-5$ mol/l, also etwa 7,1 mg/l. An Tag 15 ist bereits zu erkennen, dass die Fahne vom Förderbrunnen komplett erfasst wird. In der Spitze der Fahne ist die As_{org} -Konzentration noch erhöht, während die Quelle und die daraus emittierende Fahne bereits soweit verdünnt ist, dass eine Konzentration von etwa $8,0E-6$ mol/l erreicht wird. Um den Infiltrationsbrunnen entwickelt sich eine geringe As_{org} -Fahne, die in den folgenden Tagen zurück geht. Ab Tag 25 ist die Fahne bereits stationär und verändert sich weder in Position noch in der Konzentration. Das von der Quelle emittierende As_{org} wird also vollständig vom Förderbrunnen aufgenommen und um den Infiltrationsbrunnen herum gefällt.

8. Diskussion und Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die in-situ Immobilisierung von arsenhaltigen Kampfstoffen durch Fällung mit FeCl_2 dargestellt und untersucht. In diesem Kapitel soll eine kritische Betrachtung der dargestellten Ergebnisse durchgeführt werden.

Versuche

Praktische Versuche bieten immer wieder Quellen für Reflektion, da während der Durchführung oft erkannt wird, dass ein anderer Versuchsaufbau erforderlich gewesen wäre. Zunächst einmal ist sicherlich festzustellen, dass die Versuche erfolgreich waren, da von den Batchversuchen über die Säulenversuche bis hin zum Feldversuch gezeigt werden konnte, dass das Verfahren der Immobilisierung funktioniert.

In allen Versuchen wäre es sicherlich hilfreich gewesen, die As-Parameter auf die genaue Speziesverteilung zu untersuchen. Das ist allerdings besonders bei den organischen As-Spezies nicht trivial und so können in der Regel auch nur Summenparameter bestimmt werden. Eine Unterscheidung in einzelne Spezies hätte es ermöglicht, die unterschiedliche Fällbarkeit und auch Bindungsstärke der Verbindungen zu unterscheiden und so auch die Vorlage für die Modellierung zu verbessern.

Der Feldversuch ist der längste und fehleranfälligste von den drei Versuchen gewesen, da über eine derart lange Versuchslaufzeit bei einem Fehler nicht noch einmal von vorne begonnen werden konnte. In der Durchführung der Feldversuche wurde zunächst die FeCl_2 -Dosierung erhöht, solange kein Eisen im Förderwasser nachgewiesen wurde. Es wurde mit einer sehr geringen Dosiermenge begonnen, um die Brunnen nicht durch Ausfällungen in der Filterstrecke zu verstopfen und somit unbrauchbar zu machen. Durch diese Dosierweise ist es nicht einfach möglich, ein numerisches Modell zu entwickeln, da eine Dosierungsstufe nicht beibehalten wurde, bis die Messwerte konstant waren.

Auch bei der Variation des Abschlages wurden die Zeiten zwischen den Veränderungen nicht lang genug bemessen, um die Einflüsse der Veränderungen klar zu erkennen. So sind in den Tagen 334 – 487 jeweils zwei Veränderungen des Abschlages und der FeCl_2 -Dosierung durchgeführt worden, ohne dass die Messwerte zwischendurch konstant waren.

Die schnell aufeinander folgenden Veränderungen der Prozessparameter (FeCl_2 -Dosierung und Schlagvolumen) erfolgten, weil bei der Durchführung des Versuchs eine andere Zielsetzung verfolgt wurde. Es sollte zunächst möglichst schnell die As-Konzentration gesenkt werden und später eine möglichst hohe immobilisierte As-Masse erreicht werden. Für die numerische Modellierung dieser Prozesse ist es

jedoch wichtig, dass klar nachvollziehbarer Ergebnisse aus den veränderten Parametern hervorgehen. Dies ist zu beachten, wenn beabsichtigt wird einen Feldversuch später numerisch zu modellieren.

Aufgrund der während der Durchführung des Feldversuchs aufgetretenen Anlagenausfälle sollte auch der Aufbau der Feldversuchsanlage verbessert werden. Diese Ausfälle haben immer wieder die Messwerte beeinflusst und die Erzielung klarer und eindeutiger Ergebnisse erschwert. So kann die Anlage z.B. durch die vermehrte Verwendung von Rohrleitungen statt Schlauchverbindungen, von einer SPS statt einem PC, von weiteren Frequenzumrichtern und Durchflussmessern an den Pumpen sowie durch verbesserte Sauerstoffanreicherung mit Gasabscheider und einer Stickstoffzufuhr durch einen Stickstoffgenerator deutlich verbessert werden. Durch die genannten Veränderungen kann die Stabilität der Versuchsanlage erhöht werden, aber auch die Wirtschaftlichkeit, da ein Stickstoffgenerator bereits nach wenigen Jahren wirtschaftlicher arbeitet als eine Versorgung mit Flaschengas und zudem einen längeren, unbeaufsichtigten Betrieb der Anlage ermöglicht.

Nachhaltigkeit

Bei den Versuchen zur Nachhaltigkeit stellte sich heraus, dass die für diese Aufgabe benötigten Methoden nicht zur Verfügung standen. Eine SEP für die kampfstoffbürtigen organischen As-Verbindungen existiert nicht. Somit können Ungenauigkeiten bei den Ergebnissen der SEP auftreten. Die verwendete SEP wurde ausgewählt, da sie für As_{anorg} und somit für die vorliegende Problemstellung am besten geeignet ist. Dadurch, dass mit der Eisenmessung gezeigt werden konnte, dass die SEP zumindest beim Eisen sehr spezifisch wirkt, kann hier ein Fehler ausgeschlossen werden. Ob die einzelnen Bindungsformen allerdings beim As_{org} so sind, wie sie beim As_{anorg} sein sollten, bleibt weiterhin fraglich. Um eine genauere Aussage über den Verbleib und die Veränderung der Eisen-As-Komplexe treffen zu können, ist es notwendig, räumlich und zeitlich diskretisiert mehr Bohrungen durchzuführen

Beim Remobilisierungsversuch im Labor konnte nicht abschließend gezeigt werden, in wie weit die As-Verbindungen wieder remobilisiert werden. Die gemessene As-Konzentration steigt über die Versuchsdauer stetig an, ein Ende des Anstiegs lässt sich nicht erkennen. Die Größenordnung der remobilisierten As-Verbindungen liegt im Bereich der unspezifisch sorbierten Verbindungen, also dem As in der flüssigen Phase. Das heißt, dass der größte Teil des immobilisierten As nicht remobilisiert wurde. Es konnte allerdings nicht untersucht werden, ob der Aufwärtstrend der As-Konzentration weitergeht und ob auch mehr als die unspezifisch sorbierte Fraktion remobilisiert werden kann.

Wichtig für eine Untersuchung des Fortschritts der Alterung ist eine Charakterisierung der Eisenverbindungen. In den durchgeführten Versuchen war nicht ersichtlich, ob die Temperaturbehandlung oder die pH-Behandlung wirklich eine Alterung der Eisenverbindungen zur Folge hatten. Eine Charakterisierung der

Eisenverbindungen kann hier für Klarheit sorgen. Diese Charakterisierung kann bei reinen Eisenverbindungen colorimetrisch erfolgen oder z.B. durch Röntgenbeugung (Cornell & Schwertmann, 2003).

Die Nachhaltigkeit des Verfahrens bestimmt maßgeblich dessen Einsetzbarkeit. Organische Kampfstoffe liegen auf Altlasten vor. Das heißt, dass durch das Verfahren eine Sanierung erfolgen soll. Das bedeutet allerdings, dass das As auf unbestimmte Zeit festgelegt werden muss. Der Einsatz des Verfahrens zur Sanierung in größerem Maßstab setzt die Klärung dieser Frage voraus.

Modellierung

Bei der Modellierung bleiben einige Unsicherheiten hinsichtlich der Genauigkeit und der Übertragbarkeit der Ergebnisse. Die konzeptionelle Modellierung des Feldversuches war erfolgreich. Die Übertragung der Kalibrierungsergebnisse auf zwei Validierungszeiträume war nur mit geringen Abweichungen zwischen simulierten und beobachteten Werten möglich. Die As-Verteilung im Grundwasser auf dem Standort ist sehr heterogen, die As-Zusammensetzung und die hydraulische Durchlässigkeit der Bodenschichten ebenfalls. In dem aufgestellten konzeptionellen Modell wurde eine Reihe von Abstraktionen vorgenommen, um das Modell zu vereinfachen. Diese Vereinfachungen führen ihrerseits jedoch wieder zu starken Unsicherheiten im Modell. So wurden die oben aufgeführten Parameter als homogen verteilt angenommen.

Im Feld sind die beiden Filterstrecken nicht auf derselben Höhe und der Aquifer erstreckt sich sowohl höher als auch tiefer als der modellierte Bereich. Das kann im Modell zu verstärkten Durchbrüchen der gebildeten Fahnen führen, da hier nur die 4 m der Filterstrecken modelliert wurden. Dadurch, dass die As-Verteilung nur in einem Summenparameter Berücksichtigung fand, konnte die unterschiedliche Veränderung der organischen und anorganischen Spezies nicht berücksichtigt werden. Auch unfällbare Verbindungen wurden nicht berücksichtigt, aber auch nicht gemessen. Um die numerische Modellierung der Vorgänge zu präzisieren, sollten alle die oben angesprochenen Veränderungen Anwendung finden und der As-Summenparameter in mehrere Spezies aufgeteilt sowie ein mehrschichtiges Modell mit unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten aufgebaut werden.

Eine weitere Veränderung ist, das verwendete Modell PHT3D im Quellcode zu verändern und somit die Anreicherung von Eisen und Sauerstoff sowie den Transport des Wassers zwischen den Brunnen zu ermöglichen. Dadurch wird zum einen die Genauigkeit erhöht und zum anderen die Rechenzeit stark verkürzt. Das Modell musste für 60 Modelltage ca. 40-mal durchgerechnet werden, bis sich die Konzentrationen nicht mehr veränderten. Bei längeren modellierten Zeiträumen steigt auch die Anzahl der Wiederholungen. Somit erreichen lange Modelle unverhältnismäßig lange Rechenzeiten. Bei der Implementierung der ‚Recirculation Well‘-Funktion und der Anreicherung kann das Modell in einem Modelllauf berechnet

werden. Das ermöglicht deutlich längere Modellläufe (über 60 d) und deutlich komplexere Modelle (mehrere Schichten, höhere Diskretisierung).

Abschließende Betrachtungen

Während der Durchführung der Versuche ist deutlich geworden, dass eine Planungsoptimierung vorgenommen werden kann. Die Versuche im Labor sowie der Aufbau der Feldversuchsanlage wurden gleichzeitig durchgeführt und eine Untersuchung der Nachhaltigkeit anhand der Feldversuchsergebnisse vorgenommen. Es hat sich gezeigt, dass die Nachhaltigkeit von entscheidender Wichtigkeit für den Einsatz des Verfahrens ist. So hätten besser zunächst ausführliche Laborversuche mit anschließender Nachhaltigkeitsanalyse durchgeführt werden müssen. Im Anschluss daran hätte bei erfolgreichem Nachweis der Nachhaltigkeit ein Feldversuch durchgeführt werden können.

Ein großer Vorteil des hier vorgestellten Verfahrens ist, dass für die Förderung derselbe Porenraum verwendet wird wie für die Infiltration und somit nicht die Möglichkeit besteht, dass unbehandeltes Wasser in die Brunnen gelangt. Es ist allerdings zu beachten, dass bei der bisherigen Einstellung der Anlage eine lange Ruhephase zwischen den Zyklen eingehalten wurde. Das begründet sich zum einen darin, dass das Eisen im Aquifer ausfallen sollte und dass die Probenahmen 9 h dauerten, was nur tagsüber erfolgen konnte. Für einen operationellen Betrieb kann diese Ruhezeit soweit verkürzt werden, dass das Eisen trotzdem gefällt wird und die Anlage stetiger läuft. Das hat zum einen den Vorteil, dass mehr Wasser abgeschlagen oder in den Abstrom transportiert werden kann, und dass die nächtliche Verdriftung einen geringeren Einfluss auf die As-Konzentration erhält. In den Versuchen, und durch die Modellierung bestätigt, strömte nachts belastetes Wasser in den reaktiven Bereich nach. So konnte die Konzentration nicht weiter verringert werden, aber es zeigte sich eine Fahnenbildung, die einer Abstromsanierung entspricht.

Dieser große Vorteil kann allerdings auch eine große Gefahr für die Langlebigkeit der Brunnen sein. Durch die Infiltration von Eisen durch die Filter des Brunnens besteht die Gefahr, dass die Brunnen sich mit Eisen zusetzen und an Leistung verlieren. Nach einem Jahr Betrieb der Pilotanlage wurden parallel zu den Bodenprobenahmen für die Nachhaltigkeitsuntersuchung auch eine Kamerabefahrung und ein Leistungstest der Brunnen durchgeführt. In der Kamerabefahrung zeigte sich, dass auf der gesamten Filterstrecke ein Bewuchs auftrat, der auf Teilen die Filterschlitzte frei ließ und sie auf anderen Teilen überwuchs. Etwa die Hälfte der Filterstrecke in beiden Brunnen hatte freie Schlitzte. Nach Aussage der Brunnenfachleute, die der Kamerabefahrung beiwohnten, waren die Brunnen in einem guten Zustand. Im Anhang befinden sich einige Aufnahmen, die während der Befahrung gemacht wurden. Verglichen mit den von Friedle (2003) veröffentlichten Aufnahmen nach einem halbjährigen Betrieb einer UEE sind die Brunnen nach einem Jahr in-situ Immobilisierung von As in einem ähnlichen Zustand. Im

Leistungstest zeigte sich, dass Brunnen 1 etwa 10% Leistung verloren hat, bei Brunnen 2 war kein Verlust zu erkennen. Um die Langlebigkeit der Brunnen zu erhöhen, kann das Eisen in Wasser infiltriert werden, in dem kein gelöster Sauerstoff vorhanden ist. Das kann durch eine verbesserte Strippung durchgesetzt werden. Auch kann der pH-Wert im Infiltrationswasser verringert werden, so dass das Eisen langsamer ausfällt. Eine darauf folgende Erhöhung des pH-Wertes kann diese Verschiebung wieder aufheben.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass es in-situ, also im Aquifer angewendet wird und die ausgefällten Schadstoffe im Aquifer verbleiben. Somit entstehen keine Kosten für die Entsorgung der Abfälle wie z.B. belastete Schlämme oder Kohlen.

Eine Optimierung des Pilotbetriebs kann durch weitergehende Planung eines Feldversuches oder Sanierungsbetriebes erreicht werden. Hierzu kann die numerische Modellierung als Planungsinstrument Anwendung finden, um Auswirkungen z.B. der Brunnenanordnung, der Laufzeiten der Anlage sowie der Parametereinstellungen zu modellieren. Dadurch kann der Einsatz von Mitteln (Brunnen, Strom, Gase) gezielt überprüft und bewertet werden.

9. Ausblick

Das hier vorgestellte Verfahren bietet verschiedene Einsatzmöglichkeiten die Anwendung finden könnten. Zwei übergeordnete Anwendungsgebiete sind die Altlastensanierung und die Trinkwasseraufbereitung.

Altlastensanierung

Wie in der Modellierung bereits gezeigt, kann mit der in-situ Immobilisierung ein weites Feld an Anwendungsmöglichkeiten abgedeckt werden. Zum einen kann mit einer Förderung, die Abschlag erzeugt, eine bestehende Sanierungsanlage entlastet werden. Zum anderen, und hier liegt die eigentliche Stärke, kann die Anlage autark und ohne Abschlag eingesetzt werden, um eine Quelle zu sichern und zu sanieren sowie eine Fahne zu sichern.

Für eine Entlastung einer bestehenden Sanierungsanlage können mehrere Brunnen miteinander gekoppelt werden. Bei bereits drei Brunnen an einer Immobilisierungsanlage kann in einem Brunnen die Ruhephase stattfinden, während in den anderen beiden Brunnen Förderung und Infiltration durchgeführt werden. Diese Anordnung könnte auch für eine flächenhafte Sanierung eingesetzt werden.

Bei der Quellensanierung kann, wie in der Modellierung gezeigt, eine Quelle mit zwei Brunnen durchströmt werden und das geförderte As direkt bei der Infiltration wieder gefällt werden. Hier ist kein Anschluss an eine bestehende Sanierungsanlage notwendig, da kein Abschlag erzeugt wird.

Bei einer Fahnensanierung ist sehr auf die Anordnung der Brunnen zu achten. Es ist möglich mit der parallelen Fahnensanierung eine Fahne zu fassen und das Wasser aufbereitet in den Abstrom abzugeben. Bei breiteren Fahnen, die nicht von einem Brunnen gefasst werden können, empfiehlt sich nicht die orthogonale Fahnensanierung, weil hier immer noch Fahnenteile zwischen den Brunnen hindurchfließen. Es empfiehlt sich vielmehr die parallele Fahnensanierung mit mehreren Brunnenpaaren aufzubauen. Das System, das in der Modellierung gezeigt wurde, kann dann mehrfach quer zur Grundwasserströmungsrichtung eingesetzt werden und somit das Einzugsgebiet der Brunnen erhöhen. Für alle Brunnen kann eine einzige Anlage mit entsprechender Kapazität verwendet werden.

Wie bei der Trinkwasseraufbereitung aus schwermetallhaltigen Grundwässern gezeigt, können auch schwermetallhaltige Altlasten mit dieser Methode saniert werden. Durch das Einbringen eines Stoffes, in diesem Fall Eisen, besteht bereits die Infrastruktur, um weitere Stoffe für die Sanierung anderer Verbindungen einzubringen. So kann durch die Anreicherung mit Laktaten die Konzentration von phenylierten As-Verbindungen reduziert werden (Hempel et al., 2009) oder durch die Zugabe von z.B. kohlenstoff-, stickstoff- oder phosphorhaltigen Substanzen der mikrobielle Abbau von LHKW beschleunigt werden (Bandahari et al., 2007).

Trinkwasseraufbereitung

Weltweit steht vielen Menschen kein sauberes Trinkwasser zur Verfügung. Das Wasser ist häufig mit As und weiteren Schwermetallen belastet. Bei erhöhten As- und Eisenkonzentrationen im Grundwasser kann durch den Einsatz einer UEE das Eisen und somit auch das As gefällt werden. Bei einigen Mobilisierungsmechanismen von As entstehen allerdings nicht notwendigerweise auch hohe Eisenkonzentrationen im Grundwasser (Alkalische Rücklösung, Sulfidoxidation, Geothermie). In diesen Grundwässern kann durch die zusätzliche Infiltration gelösten Eisens eine in-situ Aufbereitung dieser As-kontaminierten Grundwässer zu Trinkwasser erfolgen.

Die Sorption von Schwermetallen an Eisenverbindungen wurde eingehend untersucht und modelliert (Gerth & Brümmer, 1983; Dzombak & Morel, 1990; Ball & Nordstrom, 1991; Buekers et al., 2008). PHREEQC und somit auch PHT3D listet in den vorhandenen Datenbanken Parameter für die Oberflächenkomplexierung dieser Schwermetalle an Eisenverbindungen auf. Um weitere Einsatzmöglichkeiten der in-situ Immobilisierung durch Infiltration von gelöstem Metall aufzuzeigen, soll im Folgenden ein Szenario mit schwermetallbelastetem Wasser betrachtet werden.

Für die Berechnung dieses Szenarios wird die WATEQ4F Datenbank (Ball & Nordstrom, 1991), die in PHREEQC enthalten ist, verwendet, da hier eine große Anzahl Parameter und Metalle für die Oberflächenkomplexierung zur Verfügung gestellt werden. Die Schwermetalle wurden aufgrund eines niedrigen WHO Richtwertes (WHO, 2004) und ihres Vorhandenseins in der Datenbank ausgewählt. Die ausgewählten Schwermetalle und ihre zugehörigen Richtwerte sind: As (10 µg/l), Cadmium (Cd) (3 µg/l), Nickel (Ni) (20 µg/l), Blei (Pb) (10 µg/l) und Uran (U) (15 µg/l). Für das Szenario wurde eine künstliche Lösung erstellt, die je 0,1 mg/l aller Schwermetalle, 50 mg/l Na, 1 mg/l O(0), 40 mg/l Alkalinität und eine Konzentration Cl enthielt, die ein Ladungsgleichgewicht herstellte (ca. 49 mg/l). Die Datenbank wurde um die kinetische Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ erweitert und alle nicht verwendeten Elemente entfernt. Dieses Szenario ähnelt im Aufbau dem Kalibrierungsszenario, lediglich die verwendete Lösung ist eine andere. Das Szenario wurde mit FeCl_2 -Dosierungen von 100, 300 und 500 ml/Zyklus berechnet.

Die Ergebnisse der Modellläufe zur Schwermetallfällung sind in Abbildung 67 aufgetragen. Hier wurde für jeden Modelllauf der Mittelwert der letzten zwei Tage für alle Metalle aufgetragen. Zusätzlich wurden die WHO Richtwerte für Trinkwasser dargestellt. Es ist zu sehen, dass bei steigender Eisendosierung die Schwermetallkonzentration im Förderwasser abnimmt. Auffällig ist, dass die Konzentrationen von Cd und Ni bei allen Dosiermengen nur marginal um ca. 5% reduziert wird und somit noch weit über dem Richtwert laut WHO liegen. Am weitesten sinkt die Pb-Konzentration und unterschreitet bereits bei einer Dosierung von 300 ml den WHO Richtwert. Die Konzentrationen von As und U sinken ebenfalls stark, jedoch nicht so schnell wie die von Pb.

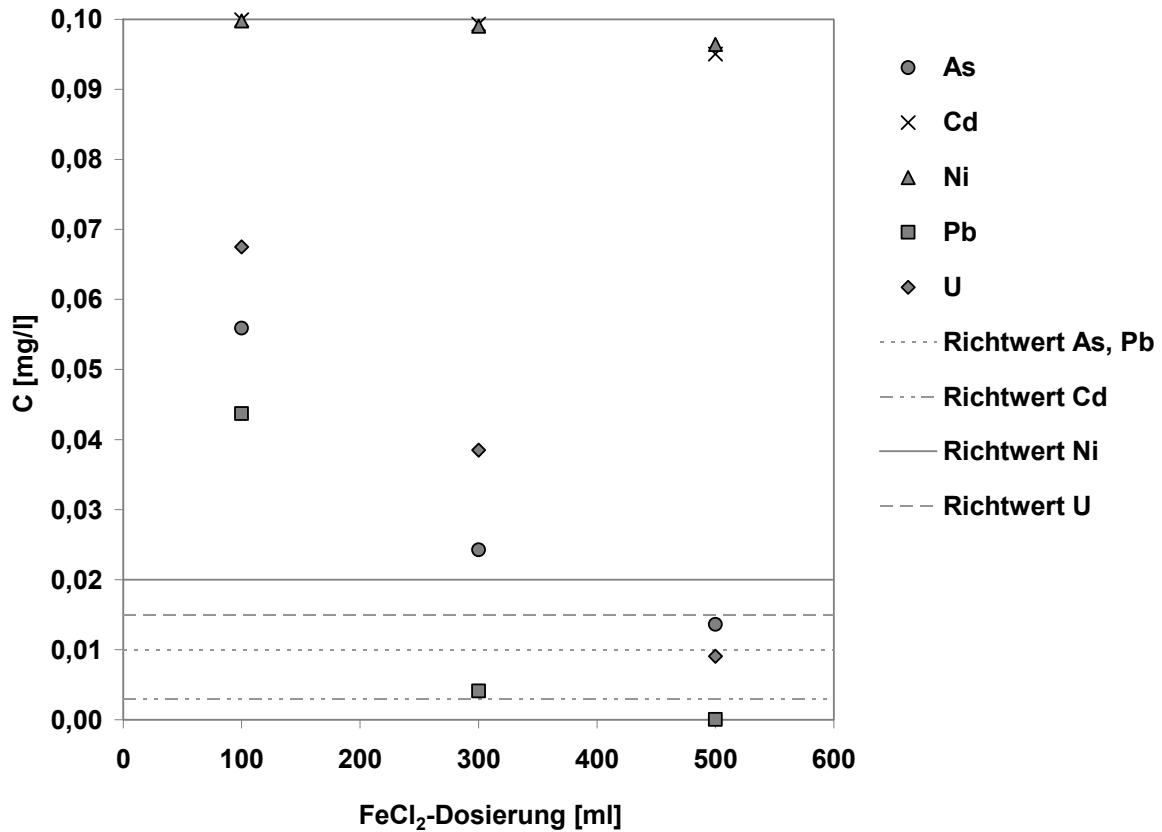


Abbildung 67: Endkonzentrationen der Schwermetalle bei unterschiedlicher FeCl₂ Dosierung

Zweifellos bietet die Immobilisierung von Schwermetallen durch Infiltration und Fällung von Eisen ein großes Potenzial für die Wasserversäuerung und Trinkwasseraufbereitung. Es ist allerdings unabdingbar, die Geochemie genau zu betrachten, da eine große pH-Abhängigkeit der Sorption von Schwermetallen an Eisenverbindungen existiert (Dzombak & Morel, 1990; Kohler et al., 1996) und eventuell nicht die gesamte Bandbreite der Schwermetalle beim selben pH-Wert die Unterschreitung der Richtwerte erreicht.

10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die in-situ Immobilisierung von arsenhaltigen Kampfstoffen durch Fällung mit Eisenchlorid vorgestellt. Das Verfahren basiert auf der Unterirdischen Enteisung und Entmanganung mit zusätzlicher Eisendosierung. In zwei oder mehr Brunnen kann wechselweise Eisenchlorid und Sauerstoff dosiert werden, so dass das Eisen durch den Sauerstoff im Aquifer gefällt wird. An diesem Eisen kann durch Adsorption und Co-Präzipitation Arsen gebunden werden. Bei diesem Verfahren wird für Infiltration und Förderung der gleiche Porenraum verwendet, so dass durch die Bildung präferenzialer Fließwege kein unbehandeltes Wasser in die Brunnen gelangen kann. Bei diesem Verfahren müssen keine kontaminierten Abfälle entsorgt werden. Dadurch können die Kosten für die Anwendung verringert werden.

Für die Entwicklung des Verfahrens wurden verschiedene Versuche durchgeführt:

In **Batch-Versuchen** konnte zunächst gezeigt werden, dass das Arsen auf dem Versuchsstandort zu ca. 90% in organischer Form vorlag. In Fällungsversuchen wurde festgestellt, dass zweiwertiges Eisenchlorid die besten Immobilisierungseigenschaften für die vorliegende Arsenzusammensetzung aufweist. Durch eine Fällung mit Eisenchlorid konnte die Konzentration der anorganischen Arsenverbindungen um über 95% und die der organischen Verbindungen noch zu über 50% verringert werden.

In **Säulenversuchen** wurden verschiedene Eisenchlorid Dosierungen verwendet, um die Immobilisierung in einem künstlichen Aquifer zu testen. Hierbei wurden Eisen- zu Arsenraten von 5 : 1 bis 20 : 1 beobachtet. Auch zeigten diese Versuche, dass eine Verstopfung des Porenraumes bei zu hoher Eisenchlorid Dosierung auftreten kann. Bei der höchsten Dosierung ist das Eisen in großer Menge ausgefallen und hat die Porenräume soweit blockiert, dass fast kein Wasser mehr durch die Säule floss.

In einem **Feldversuch** wurde die in-situ Immobilisierung über einen Zeitraum von ca. 2 Jahren erprobt. Es wurden verschiedene Eisenchlorid Dosierungen und Abschlagmengen eingestellt und untersucht. Während des Versuches konnte ein Absinken der Arsenkonzentration von 1,65 mg/l auf unter 0,3 mg/l beobachtet werden. Beim organischen Anteil des Arsens war ein Rückgang in der Konzentration auf unter 20% der Ausgangskonzentration zu verzeichnen, der anorganische Anteil sank auf unterhalb der Nachweisgrenze ab. Insgesamt sind auf diese Weise über die Versuchslaufzeit ca. 2,3 kg Arsen immobilisiert worden.

Während des Feldversuches sind Bodenproben aus dem Bereich um die Brunnen der Versuchsanlage genommen worden. Diese Bodenproben wurden einer sequenziellen Extraktionsprozedur unterzogen und so die Fraktionen bestimmt, in

denen die Arsenverbindungen im Boden gebunden wurden. In dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass um die zwei Brunnen ganz unterschiedliche Verteilungen des Arsens in den Fraktionen vorlagen. So war das Arsen im Reaktionsraum um Brunnen 1 fester gebunden als um Brunnen 2. Aus den Ergebnissen ließ sich schließen, dass das durch den Versuchsbetrieb gefällte Arsen hauptsächlich in den Fraktionen 2 und 3 gebunden wurde. Diese Fraktionen sind laut der verwendeten sequenziellen Extraktion die spezifisch gebundene und die in amorphen Eisenverbindungen gebundene Fraktion. In einem Säulenversuch zur Remobilisierung sind nur Arsenverbindungen in der Größenordnung der ersten Fraktion, also der unspezifisch gebundenen, remobilisiert worden. Das entspricht dem Arsen aus der flüssigen Phase. Bei einem Experiment zur künstlichen Alterung wurde das Langzeitverhalten der adsorbierten Arsenverbindungen untersucht. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, inwieweit eine Alterung einen Einfluss auf die Remobilisierbarkeit der Arsenverbindungen hat.

Im Anschluss an die praktischen Versuche wurde ein konzeptionelles numerisches Modell aufgestellt. Mit diesem Modell wurde die in-situ Immobilisierung von arsenhaltigen Kampfstoffen durch Fällung mit Eisenchlorid simuliert. Es wurde ein Reaktionsnetzwerk mit PHT3D aufgebaut und ein symmetrisches Halbmodell kalibriert. Die Kalibrierung erfolgte an einem Zeitabschnitt des Feldversuches, in dem die gleiche Dosierung über einen langen Zeitraum beibehalten wurde. Das kalibrierte Modell wurde an zwei weiteren Zeitabschnitten des Feldversuches mit guten Ergebnissen validiert. Auf der Basis des kalibrierten und validierten Modells wurde eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich des Einflusses der Eisen-, der Sauerstoff- und der Stickstoffdosierung sowie der Variation des Abschlages durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die Eisendosierung und die Abschlagmenge den größten Einfluss auf die berechnete Arsenkonzentration haben. Es zeigte sich aber auch, dass bei der Sauerstoffdosierung erhebliches Optimierungspotenzial vorliegt, da hier eine deutlich geringere Dosierung möglich wäre.

Zusätzlich wurde dann das Modell angewendet, indem unterschiedliche Szenarien zur Quellen- und zur Abstromsicherung berechnet wurden und so weitere Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens demonstriert. So konnte mit geringer Modifikation des Verfahrens eine Quelle komplett erfasst und gesichert bzw. das emittierte Arsen gefällt werden, sowie eine Fahne komplett erfasst und das Arsen gefällt werden. Zusätzlich konnte die Fahnenbildung im Abstrom numerisch bilanziert werden. Es stellte sich heraus, dass zusätzlich zum aus dem Abschlag entfernten Arsen noch einmal etwa 90% der Masse aus der entstehenden Fahne der Brunnen entfernt wurde.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit eine Methode vorgestellt werden, mit der sowohl anorganische als auch organische Arsenverbindungen in-situ immobilisiert werden können. Weiterer Forschungsbedarf besteht hinsichtlich des Langzeitverhaltens der gefällten Eisen- und Arsenverbindungen. Das große technische Potenzial dieser

Methode besteht sowohl in der Sanierung von arsenbelasteten Standorten als auch in der Trinkwasseraufbereitung aus arsenbelasteten Aquiferen. Ein großer Vorteil der in-situ Immobilisierung von Arsen besteht darin, dass kein kontaminierter Abfall entsorgt werden muss und das Problem der Arsenbelastung somit nicht auf Dauer vom Grundwasser auf eine Deponie verlagert wird. Die hier vorgestellte und erprobte Methode kann einen Beitrag zur Minderung der weltweiten Arsenproblematik leisten. Ganz besonders trifft dies auf Regionen zu, in denen durch den Mobilisierungsmechanismus des Arsens kein gelöstes Eisen im Aquifer vorliegt und daher zusätzlich Eisen injiziert werden muss.

Literaturverzeichnis

- Appelo, C. A. J. & W. W. J. M. De Vet** (2003). Modeling In Situ Removal from Groundwater with Trace Elements such as As. Arsenic in Groundwater Geochemistry and Occurrence. A. H. Welch and K. G. Stollenwerk. Boston/Dordrecht/London, Kluwer Academic Publishers: 381-402.
- Appelo, C. A. J. & D. Postma** (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. Amsterdam, A.A. Balkema Publishers.
- Ball, J. W. & D. K. Nordstrom** (1991). User's Manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic Data Base and Test Cases for calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in natural Waters U.S. Geological Survey Open File report 91-183. Menlo Park, California, U.S. Geological Survey.
- Bandahari, A., R. Y. Surampalli, P. Champagne, S. K. Ong, R. D. Tyagi & I. M. C. Lo** (2007). Remediation Technologies for Soils and Groundwater. Reston, American Society of Civil Engineers.
- Bayer, P. & M. Finkel** (2006). Life cycle assessment of active and passive groundwater remediation technologies. *Journal of Contaminant Hydrology* 83(3-4): 171-199.
- Beak, D. G. & R. T. Wilkin** (2009). Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 2. Geochemical modeling and solid phase studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 106(1-2): 15-28.
- Bear, J.** (1979). *Hydraulics of Groundwater*. New York, McGraw-Hill Inc.
- Bednar, A. J., J. R. Garbarino, M. R. Burkhardt, J. F. Ranville & T. R. Wildeman** (2004). Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research* 38(2): 355-364.
- Bissen, M. & F. H. Frimmel** (2003a). Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31(1): 9-18.
- Bissen, M. & F. H. Frimmel** (2003b). Arsenic — a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31(2): 97-107.
- Boochs, P.-W. & G. Barovic** (1981). Numerical Model Describing Groundwater Treatment by Recharge of Oxygenated Water. *Water Resources Research* 17(1): 49-56.
- Brassington, F. C. & P. L. Younger** (2010). A proposed framework for hydrogeological conceptual modelling. *Water and Environment Journal* 24(4): 261-273.
- Buekers, J., F. Amery, A. Maes & E. Smolders** (2008). Long-term reactions of Ni, Zn and Cd with iron oxyhydroxides depend on crystallinity and structure and on metal concentrations. *European Journal of Soil Science* 59(4): 706-715.
- Burmeier, H., A. Dahmke, G. Teutsch & V. Birke** (2003). Reinigungswände in Deutschland und der Welt: Entwicklungen und Potenziale einer neuen Sanierungstechnik. *Grundwasser* 8(3): 137-139.
- Cohen, E. L., B. M. Patterson, A. J. McKinley & H. Prommer** (2009). Zero valent iron remediation of a mixed brominated ethene contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 103(3-4): 109-118.
- Cornell, R. M. & U. Schwertmann** (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim, Wiley-VCH.
- Daus, B., J. Mattusch, R. Wennrich & H. Weiss** (2002). Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta* 58(1): 57-65.
- Daus, B., J. Mattusch, R. Wennrich & H. Weiss** (2008). Analytical investigations of phenyl arsenicals in groundwater. *Talanta* 75(2): 376-379.
- Dixit, S. & J. G. Hering** (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology* 37(18): 4182-4189.

- Dixit, S. & J. G. Hering** (2006). Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chemical Geology* 228(1-3): 6-15.
- Driehaus, W.** (2002). Arsenic removal - experience with the GEH® process in Germany. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(2): 275-280.
- Driehaus, W., M. Jekel & U. Hildebrandt** (1998). Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 47: 30-35.
- Dzombak, D. A. & F. M. M. Morel** (1990). *Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons Inc.
- EG-GWRL** (2006). Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. D. E. P. u. d. R. d. E. Union.
- EG-WRRL** (2000). Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. D. E. P. u. d. R. d. E. Union.
- FAO/WHO** (2010). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Seventy-second meeting Rome, 16–25 February 2010 Summary and Conclusions Issued 16th March 2010.
- Friedle, M.** (2003). Weiterentwicklung der unterirdischen Wasseraufbereitung zur in-situ-Behandlung von stark reduzierten Grundwässern. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, München, Oldenbourg Industrieverlag GmbH.
- Frimmel, F. H. & M. Bissen** (2001). Verbundvorhaben Sanierungstechnologien für anorganische Schadstoffe im Untergrund, TV2: In-situ-Immobilisierung von Arsenverbindungen im wassergesättigten Bereich. Karlsruhe, DVWG-Forschungsstelle am Engeler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe: 119.
- Gerth, J. & G. Brümmer** (1983). Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (α -FeOOH). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 316(6): 616-620.
- GrwV** (2010). Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV), Bundesministerium der Justiz.
- Haas, R., A. Krippendorf, T. Schmidt, K. Steinbach & E. v. Löw** (1998). Chemisch-analytische Untersuchung von Arsenkampfstoffen und ihren Metaboliten. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 10(5): 289-293.
- Han, F., Y. Su, D. Monts, M. J. Plodinec, A. Banin & G. Triplett** (2003). Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften* 90(9): 395-401.
- Haque, S. & K. Johannesson** (2006). Concentrations and speciation of arsenic along a groundwater flow-path in the Upper Floridan aquifer, Florida, USA. *Environmental Geology* 50(2): 219-228.
- Harbaugh, A. W.** (2005). MODFLOW-2005, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model—the Ground-Water Flow Process. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A16 Reston, Virginia, U.S. Geological Survey.
- Harbaugh, A. W., E. R. Banta, M. C. Hill & M. G. McDonald** (2000). MODFLOW-2000, The U.S. Geological Survey modular ground-water model. User guide to modularization concepts and the ground-water flow process, U. S. Geological Survey, Open-file report 00-92. Reston, Virginia, U.S. Geological Survey.
- Harbaugh, A. W. & M. G. McDonald** (1996). User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model, USGS Open-File Report 96-485. Reston, Virginia, U.S. Geological Survey.
- Heinrichs, G. & P. Udluft** (1996). Geogenes Arsen in Grundwässern Deutschlands unter Berücksichtigung der Aquifergeologie. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 147(4): 519 - 530.
- Hempel, M., B. Daus, C. Vogt & H. Weiss** (2009). Natural Attenuation Potential of Phenylarsenicals in Anoxic Groundwaters. *Environmental Science & Technology* 43(18): 6989-6995.

- Henning, A.-K.** (2004). Biologische Mechanismen bei der unterirdischen Aufbereitung von Grundwasser am Beispiel des Mangans. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Oldenbourg Industrieverlag.
- Henning, A.-K. & U. Rott** (2003). Untersuchungen zur Manganoxidation bei der in-situ Aufbereitung von reduzierten Grundwässern. Grundwasser(4): 238-247.
- Henriksson, J., A. Johannisson, P. A. Bergqvist & L. Norrgren** (1996). The toxicity of organoarsenic-based warfare agents: In vitro and in vivo studies. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 30(2): 213-219.
- Hering, J. G., P.-Y. Chen, J. A. Wilkie, M. Elimelech & S. Liang** (1996). Arsenic Removal by Ferric Chloride. American Water Works Association, e-journal 88(4): 155-167.
- Hölting, B. & W. G. Coldewey** (2005). Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. München, Elsevier.
- Hung, D. Q., O. Nekrassova & R. G. Compton** (2004). Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. Talanta 64(2): 269-277.
- Jeziarski, H., K. Karschunke & D. Plöthner** (1999). Arsenkontamination von Trinkwasser in Bangladesch. Wasser und Abfall(10): 19-23.
- Kauffmann, H.** (2008). Arsenelimination aus Grundwasser. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, München, Oldenbourg Industrieverlag GmbH.
- Kipp, K. L.** (1987). HST3D: A Computer Code for Simulation of Heat and Solute Transport in three-dimensional Ground-Water Flow Systems. Denver, Colorado, U.S. Geological Survey.
- Köber, R., E. Welter, M. Ebert & A. Dahmke** (2005). Removal of Arsenic from Groundwater by Zerovalent Iron and the Role of Sulfide. Environmental Science & Technology 39(20): 8038-8044.
- Kohler, M., G. P. Curtis, D. B. Kent & J. A. Davis** (1996). Experimental Investigation and Modeling of Uranium (VI) Transport Under Variable Chemical Conditions. Water Resour. Res. 32(12): 3539-3551.
- Kopecz, P. & J. Thieme** (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsaltslastenverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland (2., erweiterte Auflage) Band 3: Kampfstofflexikon. Berlin, Umweltbundesamt.
- Krusemann, G. P. & N. A. de Ridder** (1973). Untersuchung und Anwendung von Pumpversuchsdaten. Köln-Braunsfeld, Verlagsgesellschaft Rudolf Müller.
- Langguth, H.-R. & R. Voigt** (2004). Hydrogeologische Methoden. Heidelberg, Springer.
- Liang, H. & R. W. Falta** (2008). Modeling field-scale cosolvent flooding for DNAPL source zone remediation. Journal of Contaminant Hydrology 96(1-4): 1-16.
- Martinetz, D.** (1993). Arsenorganische Verbindungen in Rüstungsaltslasten. TerraTech 4: 38-40.
- Matschullat, J.** (2000). Arsenic in the geosphere - a review. The Science of The Total Environment 249(1-3): 297-312.
- McCleskey, R. B., D. K. Nordstrom & A. S. Maest** (2004). Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. Applied Geochemistry 19(7): 995-1009.
- McDonald, M. G. & A. W. Harbaugh** (1988). A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model U.S. Geological Survey Open-File Report 83-875. Reston, Virginia, U.S. Geological Survey.
- Meng, X., S. Bang & G. P. Korfiatis** (2000). Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. Water Research 34(4): 1255-1261.
- Meng, X., G. P. Korfiatis, C. Christodoulatos & S. Bang** (2001). Treatment of arsenic in Bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. Water Research 35(12): 2805-2810.
- Meyerhoff, R.** (1996). Entwicklung von Planungs- und Anwendungskriterien für die In-Situ-Aufbereitung eisen- und manganhaltiger Grundwässer. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, München, Kommissionsverlag R. Oldenbourg GMBH.

- Miller, G., N. Mansuy & L. Martinell** (2004). Apparatus, Method and System of Treatment of Arsenic and other Impurities in Groundwater WO 2004/085319 A1. World Intellectual Property Organization International Bureau.
- Parkhurst, D. L. & C. A. J. Appelo** (1999). User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Denver, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- Parkhurst, D. L., K. L. Kipp & S. R. Charlton** (2010). PHAST Version 2 - A Program for Simulating Groundwater Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A35. Denver, Colorado, U.S. Geological Survey.
- Pierce, M. L. & C. B. Moore** (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* 16(7): 1247-1253.
- Planer-Friedrich, B., M. Armienta & B. Merkel** (2001). Origin of arsenic in the groundwater of the Rioverde basin, Mexico. *Environmental Geology* 40(10): 1290-1298.
- Pooley, K. E., M. Blessing, T. C. Schmidt, S. B. Haderlein, K. T. B. MacQuarrie & H. Prommer** (2009). Aerobic Biodegradation of Chlorinated Ethenes in a Fractured Bedrock Aquifer: Quantitative Assessment by Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) and Reactive Transport Modeling. *Environmental Science & Technology* 43(19): 7458-7464.
- Prommer, H., D. Barry & C. Zheng** (2003). MODFLOW/MT3DMS-Based Reactive Multicomponent Transport Modeling. *Ground Water* 41(2): 247-257.
- Prommer, H. & V. Post** (2010). A Reactive Multicomponent Transport Model for Saturated Porous Media; User's Manual v2.10.
- Prommer, H. & P. J. Stuyfzand** (2005). Identification of Temperature-Dependent Water Quality Changes during a Deep Well Injection Experiment in a Pyritic Aquifer. *Environmental Science & Technology* 39(7): 2200-2209.
- Ramaswami, A., S. Tawachsupa & M. Isleyen** (2001). Batch-Mixed Iron Treatment of High Arsenic Waters. *Water Research* 35(18): 4474-4479.
- Ravenscroft, P., H. Brammer & K. Richards** (2009). Arsenic pollution: a global synthesis. Singapore, John Wiley & Sons.
- Ravenscroft, P., W. Burgess, K. Ahmed, M. Burren & J. Perrin** (2005). Arsenic in groundwater of the Bengal Basin, Bangladesh: Distribution, field relations, and hydrogeological setting. *Hydrogeology Journal* 13(5): 727-751.
- Rott, U., P.-W. Boochs & G. Barovic** (1978). Unterirdische Grundwasseraufbereitung durch Einleitung von Sauerstoffhaltigem Wasser in den Boden. *Vom Wasser*(82): 201-208.
- Rott, U. & M. Friedle** (2000). 25 Jahre unterirdische Wasseraufbereitung in Deutschland - Rückblick und Perspektiven -. *gfw Wasser Abwasser* 141: 99-107.
- Rott, U. & C. Meyer** (2000). Die unterirdische Trinkwasseraufbereitung – ein Verfahren zur rückstandsfreien Entfernung von Arsen Wasser und Abfall 10: 358-363.
- Rott, U., R. Meyerhoff & T. Bauer** (1996). In situ-Aufbereitung von Grundwasser mit erhöhtem Eisen-, Mangan-, und Arsengehalten. *Wasser und Abfall*(7): 358-363.
- Rüde, T. R.** (1996). Beiträge zur Geochemie des Arsens. *Karlsruher Geochemische Hefte*, Institut für Petrographie und Geochemie.
- Saponaro, S., M. Negri, E. Sezenna, L. Bonomo & C. Sorlini** (2009). Groundwater remediation by an in situ biobarrier: A bench scale feasibility test for methyl tert-butyl ether and other gasoline compounds. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3): 545-552.
- Schneider, K., M. Hassauer, Z. Akkan, S. Gfatter & J. Oltmanns** (2005). Ableitung von Prüfwerten für Kampfstoffe und Abbauprodukte für die Wirkungspfade Boden-Mensch (direkter Kontakt) und Boden-Gewässer. Freiburg, i. Br., Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, FoBiG GmbH.
- Schreiber, M. E., J. A. Simo & P. G. Freiberg** (2000). Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 8(2): 161-176.

- Scott, K. N., J. F. Green, H. D. Do & J. S. McLean** (1995). Arsenic removal by coagulation. American Water Works Association, e-journal 87(4): 114-126.
- Shih, M.-C.** (2005). An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172(1): 85-97.
- Smedley, P. L. & D. G. Kinniburgh** (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(5): 517-568.
- Stummeyer, J., B. Harazim & T. Wippermann** (1996). Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 354(3): 344-351.
- Stute, M., Y. Zheng, P. Schlosser, A. Hornemann, R. K. Dhar, S. Datta, M. A. Hoque, A. A. Seddique, M. Shamsudduha, K. M. Ahmed & A. van Green** (2007). Hydrological control of As concentrations in Bangladesh groundwater. *Water Resources Research* 43: 11.
- Su, C. & R. W. Puls** (2003). In Situ Remediation of Arsenic in Simulated Groundwater Using Zerovalent Iron: Laboratory Column Tests on Combined Effects of Phosphate and Silicate. *Environmental Science & Technology* 37(11): 2582-2587.
- Thangarajan, M.** (2007). Groundwater Models and their Role in Assessment and Management of Groundwater Resources and Pollution. Groundwater Resource Evaluation, Augmentation, Contamination, Restoration, Modeling and Management. M. Thangarajan. New Delhi, Springer: 189-236.
- Thieme, J.** (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsalzlastenverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland (2., erweiterte Auflage) Band 1: Bericht. Berlin, Umweltbundesamt.
- TVO** (2001). Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, TrinkwV 2001 - Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001; BGBl. I Nr. 24 vom 28.05.2001. Köln, Bundesanzeiger Verlag.
- Tyrovola, K., N. P. Nikolaidis, N. Veranis, N. Kallithrakas-Kontos & P. E. Koulouridakis** (2006). Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron - Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research* 40(12): 2375-2386.
- USEPA** (2001). National primary drinking water regulations. Arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring. Final Rule Fed. Reg., 66:14:6976 (Jan. 22, 2001). Washington DC, US Environmental Protection Agency.
- van Halem, D., S. Olivero, W. W. J. M. de Vet, J. Q. J. C. Verberk, G. L. Amy & J. C. van Dijk** (2010). Subsurface iron and arsenic removal for shallow tube well drinking water supply in rural Bangladesh. *Water Research* 44(19): 5761-5769.
- van Ommen, H. C.** (1985). The "mixing-cell" concept applied to transport of non-reactive and reactive components in soils and groundwater. *Journal of Hydrology* 78(3-4): 201-213.
- Violante, A., S. D. Gaudio, M. Pigna, M. Ricciardella & D. Banerjee** (2007). Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides. 2. Nature, Mineralogy, and Reactivity of Iron(III) Precipitates. *Environmental Science & Technology* 41(24): 8275-8280.
- Violante, A., M. Ricciardella, S. Del Gaudio & M. Pigna** (2006). Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides: Nature, Mineralogy, and Reactivity of Aluminum Precipitates. *Environmental Science & Technology* 40(16): 4961-4967.
- Wallis, I., H. Prommer, C. T. Simmons, V. Post & P. J. Stuyfzand** (2010). Evaluation of Conceptual and Numerical Models for Arsenic Mobilization and Attenuation during Managed Aquifer Recharge. *Environmental Science & Technology* 44(13): 5035-5041.
- Wenzel, W. W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stinger, E. Lombi & D. C. Adriano** (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436(2): 309-323.
- WHO** (2004). Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization.

- Wilkie, J. A. & J. G. Hering** (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107: 97-110.
- Wilkin, R. T., S. D. Acree, R. R. Ross, D. G. Beak & T. R. Lee** (2009). Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1. Hydrogeochemical studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 106(1-2): 1-14.
- Williams, M.** (2001). Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology* 40(3): 267-278.
- Williams, T. M. & B. Smith** (2000). Hydrochemical characterization of acute acid mine drainage at Iron Duke mine, Mazowe, Zimbabwe. *Environmental Geology* 39(3): 272-278.
- Zheng, C.** (2010). MT3DMSv5.3 A Modular three-dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems Supplemental User's Guide Washington, U.S. Army Corps of Engineers.
- Zheng, C. & P. P. Wang** (1999). MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; Documentation and Users Guide, Contract Report SERDP-99-1. Vicksburg, U.S. Army Engineer Research and Development Center.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Globale Verteilung von Arsenbelastungen. Die Größe der Markierungen beschreibt die Größe der betroffenen Gebiete, nicht deren Grad der Belastung. (verändert nach Ravenscroft et al. (2009))	4
Abbildung 2:	Strukturformel von Adamsit	7
Abbildung 3:	Strukturformel von AsCl_3	8
Abbildung 4:	Strukturformel von Clark I	8
Abbildung 5:	pH-Abhängigkeit der Sorption von As^{3+} (unten) und As^{5+} (oben) auf Ferrihydrit (links) und Goethit (rechts) As-Konzentrationen: ■ 100, Δ 50, ● 25, ○ 10 $\mu\text{mol/l}$ (verändert nach Dixit und Hering (2003))	15
Abbildung 6:	Prinzipskizze einer Anlage zur Unterirdischen Enteisung und Entmanganung (verändert nach Meyerhoff (1996))	16
Abbildung 7:	Teilgebiet der Rüstungsalast mit dem Untersuchungsgebiet im Abstrom eines Kampfstoffbevorratungsbunkers	25
Abbildung 8:	Geologischer Schnitt mit Lage der neu erstellten Förder- und Infiltrationsbrunnen; Neben den Filterstrecken der Messstellen sind die vor der Installation der neuen Brunnen gemessenen As_{ges} -Konzentrationen aufgetragen.	27
Abbildung 9:	Lageplan des Versuchsfelds	28
Abbildung 10:	Stabilitätsfelder von Eisen (aus Henning (2004))	30
Abbildung 11:	Verteilung der As^{5+} und As^{3+} Spezies als Funktion des pH; Ionenstärke 0,04 M (nach Meng et al (2000))	30
Abbildung 12:	Säulenversuchsanlage zur Immobilisierung von As in einem künstlichen Aquifer	35
Abbildung 13:	As_{ges} -Konzentration in den Zyklen der Säulenversuche bei unterschiedlicher FeCl_2 Dosierung von 10 mg, 100 mg und 2 g	36
Abbildung 14:	Technisches Design der Versuchsanlage	38
Abbildung 15:	Typisches Betriebsprogramm der Feldversuchsanlage für zwei Tage mit Förder- und Infiltrationsschritten	41
Abbildung 16:	Mittelwerte der As_{ges} -Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus	43
Abbildung 17:	Summenkurve des immobilisierten As_{ges}	45
Abbildung 18:	Immobilisiertes As_{ges} pro Tag; Dreiecke bezeichnen Brunnen 1, Kreise Brunnen 2	46
Abbildung 19:	Dosiertes Fe : immobilisiertes As Verhältnis; Dreiecke: Brunnen 1, Kreise: Brunnen 2	47

Abbildung 20:	Mittelwerte des Anteils von As_{anorg} am As_{ges} pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus	48
Abbildung 21:	Vergleich C/C_{max} von As_{org} (graue Symbole) und As_{anorg} (weiße Symbole) in Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise)	49
Abbildung 22:	Mittelwerte der Fe-Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus	50
Abbildung 23:	Mittelwerte der Mn-Konzentrationen pro Zyklus aus Brunnen 1 (Dreiecke) und Brunnen 2 (Kreise); Fehlerstriche markieren das Minimum und Maximum in einem Zyklus	51
Abbildung 24:	Im System gemessenes Mangan und ohne Fällung rechnerisch im System vorhandenes Mangan (Eintrag-Austrag)	51
Abbildung 25:	Aus Bodenproben extrahierte Fe-Masse in Brunnen 1 (a) und Brunnen 2 (b)	55
Abbildung 26:	Aus Bodenproben extrahierte As-Masse in Brunnen 1 (a) und Brunnen 2 (b)	56
Abbildung 27:	Mittelwerte der As- und Eisenmesswerte aus den unterschiedlichen Teufen aufgetragen nach Entfernung und Brunnen; a) As; b) Eisen	56
Abbildung 28:	Extrahierte As-Masse nach Fraktionen in Brunnen 1; Mit A gekennzeichnete Proben stammen aus dem Abstrom des Brunnens, mit Z gekennzeichnete Proben aus dem Zustrom.....	58
Abbildung 29:	Extrahierte As-Masse nach Fraktionen in Brunnen 2; Mit A gekennzeichnete Proben stammen aus dem Abstrom des Brunnens, mit Z gekennzeichnete Proben aus dem Zustrom.....	59
Abbildung 30:	As_{ges} -Konzentration während des Elutionsversuches der Bodenproben aus Brunnen 1 im Zustrom und Abstrom sowie dem Zustrom zu Brunnen 2 nach Verdunstungskorrektur der Messwerte	61
Abbildung 31:	Extrahierte Fe-Massen für Temperatur- und pH-gealterte sowie nicht gealterte Proben für Brunnen 1 und Brunnen 2	63
Abbildung 32:	Extrahierte As -Summen für Temperatur- und pH-gealterte sowie nicht gealterte Proben für Brunnen 1 und Brunnen 2	64
Abbildung 33:	Abweichung des Mittelwertes der Flächenmittelpunkte der gealterten Proben von den nicht gealterten Proben	64
Abbildung 34:	Gitter des Halbmodells mit Randbedingungen und Positionen der Brunnen	68
Abbildung 35:	Bestimmung der Dispersivität, Diskretisierung und des Porenraumes, hier exemplarisch die Kurven für die gewählte Diskretisierung 0,25 m	69
Abbildung 36:	Abweichungen der Modellergebnisse vom Zielwert. Schwarze Punkte stellen den Mittelwert der letzten 10 Modelltage, graue der letzten 2 Modelltage dar. Links: modellierter Bereich, rechts: Ausschnitt	74

Abbildung 37:	2D-Ansicht der modellierten As _{org} -Konzentration [mol/l] für jeden sechsten Tag des Kalibrierungslaufes mit log _k 6,5; Die Entwicklung einer Fahne mit geringerer As _{org} -Konzentration ist zu beobachten.	75
Abbildung 38:	2D-Ansicht der modellierten Fe(OH) ₃ (a)-Konzentration [mol/l] für jeden sechsten Tag des Kalibrierungslaufes mit log _k 6,5; Die Entwicklung von reaktiven Bereichen um die Brunnen herum ist zu beobachten.	77
Abbildung 39:	As _{ges} - und As _{org} -Konzentration im Validierungsszenario 1.....	78
Abbildung 40:	As _{ges} - und As _{org} -Konzentration im Validierungsszenario 2.....	78
Abbildung 41:	Streudiagramm der Validierungsszenarien; Links: Validierungsszenario 1; Rechts: Validierungsszenario 2.....	79
Abbildung 42:	As _{org} -Konzentration bei unterschiedlicher FeCl ₂ -Dosierung.....	80
Abbildung 43:	Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlicher FeCl ₂ -Dosierung.....	81
Abbildung 44:	O(0)-Konzentration bei unterschiedlicher FeCl ₂ -Dosierung.....	82
Abbildung 45:	As _{org} -Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung	83
Abbildung 46:	Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung	83
Abbildung 47:	O(0)-Konzentration bei unterschiedlicher Sauerstoffdosierung	84
Abbildung 48:	As _{org} -Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung	84
Abbildung 49:	Fe(3)-Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung.....	85
Abbildung 50:	O(0)-Konzentration bei unterschiedlicher Stickstoffdosierung	86
Abbildung 51:	As _{org} -Konzentration bei unterschiedlichem Abschlag.....	87
Abbildung 52:	Fe(3)-Konzentrationen bei unterschiedlichem Abschlag	87
Abbildung 53:	O(0)-Konzentration bei unterschiedlichem Abschlag.....	88
Abbildung 54:	Gegenüberstellung von veränderten Parametern in den Szenarien und den daraus resultierenden Messwerten am Szenarioende in den Brunnen	89
Abbildung 55:	As _{org} [mol/l] in den Brunnen bei der parallelen Fahnensanierung und unterschiedlichen FeCl ₂ -Dosierungen.....	91
Abbildung 56:	As _{org} [mol/l] im Zustrom (7 m oberstromig von Brunnen 1) und im Abstrom (7 m abstromig von Brunnen 2) der Anlage bei unterschiedlichen FeCl ₂ -Dosierungen.....	92
Abbildung 57:	2D-Ansicht der As _{org} -Konzentration [mol/l] bei der parallelen Fahnensanierung Tag 60; Oben: 100 ml FeCl ₂ -Dosierung; Mitte: 300 ml FeCl ₂ -Dosierung; Unten: 500 ml FeCl ₂ -Dosierung.	92
Abbildung 58:	2D-Ansicht der Fe(OH) ₃ (a)-Konzentration [mol/l] bei der parallelen Fahnensanierung Tag 60; Oben: 100 ml FeCl ₂ -Dosierung; Mitte: 300 ml FeCl ₂ -Dosierung; Unten: 500 ml FeCl ₂ -Dosierung.	93
Abbildung 59:	Abbildung eines Brunnenverbandes in einer orthogonalen Fahnensanierung und Einordnung des Modellgebietes; Gleichfarbige Brunnen fördern und infiltrieren jeweils zur gleichen Zeit.....	94

Abbildung 60: Gitter des Modells für die orthogonale Fahnensanierung mit Randbedingungen und Positionen der Brunnen	94
Abbildung 61: As _{org} [mol/l] in den Brunnen bei der orthogonalen Fahnensanierung und unterschiedlichen FeCl ₂ -Dosierungen	95
Abbildung 62: As _{org} [mol/l] (links) und Fe(OH) _{3(a)} [mol/l] (rechts) bei der orthogonalen Fahnensanierung Tag 60; Oben: 100 ml FeCl ₂ -Dosierung; Mitte: 300 ml FeCl ₂ -Dosierung; Unten: 500 ml FeCl ₂ -Dosierung.....	95
Abbildung 63: Schematische Darstellung des Szenarios "Quellensicherung" in der Seitenansicht	96
Abbildung 64: As _{org} [mol/l] im Förderbrunnen bei der Quellensicherung	96
Abbildung 65: As _{org} [mol/l] im Zustrom der Quelle bei der Quellensicherung	97
Abbildung 66: 2D-Ansicht der As _{org} Konzentration [mol/l] bei der Quellensicherung und 300 ml FeCl ₂ -Dosierung	98
Abbildung 67: Endkonzentrationen der Schwermetalle bei unterschiedlicher FeCl ₂ Dosierung.....	107

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Arsenzusammensetzung in Brunnen vom Standort.....	26
Tabelle 2:	Immobilisierung von Arsen durch verschiedene eisenhaltige Komponenten.....	33
Tabelle 3:	Arsen Immobilisierung durch FeCl ₂ an Proben von verschiedenen Brunnen	33
Tabelle 4:	Immobilisierte Massen und Fe : As Fällungsverhältnisse	34
Tabelle 5:	Parameter der Schritte für den Feldversuch über die Versuchsdauer. Horizontale Trennstriche markieren eine Änderung im Ablauf. Sind Schritte nach einer Änderung nicht aufgeführt, so sind deren Parameter unverändert geblieben.....	42
Tabelle 6:	SEP Schema für As (nach Wenzel et al., 2001).	54
Tabelle 7:	Modellparameter für das Strömungsmodell	69
Tabelle 8:	Gemessene Wasserkomposition in den Brunnen vor Versuchsbeginn (* Cl wurde in PHREEQC mit -charge verwendet)	71
Tabelle 9:	Anfangskonzentrationen abhängig vom log _k der As _{org} Komplexierung exemplarisch dargestellt. Die grau hinterlegten Spezies sind komplexierende Spezies.....	73
Tabelle 10:	Variation der Parameter für die Sensitivitätsanalyse; Parametersatz aus der Kalibrierung ist grau hinterlegt.....	80

Symbole und Abkürzungen

A_k	Austrag an Tag k
As	Arsen
As_{ges}	Gesamtarsen – Summe von As_{org} und As_{anorg}
As_{anorg}	Anorganisches Arsen – Summe von As^{3+} und As^{5+}
As_{org}	Summenparameter organische Arsenverbindungen
As^{3-}	Arsin
As^{3+}	Dreiwertiges Arsen - Arsenit
As^{5+}	Fünfwertiges Arsen – Arsenat
As_org	Arsen in der numerischen Modellierung
C	Konzentration gelösten Stoffes im Grundwasser
C_{max}	Maximale Konzentration
C_s	Konzentration in der Quelle oder Senke
D_{ij}	hydrodynamischer Dispersionskoeffizient in i und j Richtung
E_k	Eintrag am Tag k
EG-GWRL	Grundwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft
EG-WRRL	Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft
F_{mO}	Obere Grenze von Fraktion m
F_{mU}	Untere Grenze von Fraktion m
FAO	Ernährungs- und Landwirtschaftsorganisation
Fe(3)	dreiwertiges Eisen in der numerischen Modellierung
Fe(OH)3(a)	Eisenhydroxid in der numerischen Modellierung
Fe^0	elementares Eisen
Fe^{2+}	zweiwertiges Eisen
Fe^{3+}	dreiwertiges Eisen
$FeCl_2$	zweiwertiges Eisenchlorid
FDM	Finite Differenzen Methode
FEM	Finite Elemente Methode
HG-AFS	Hydride Generation – Atomic Fluorescence Spectrometry
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid

GOK	Geländeoberkante
i	eine der drei kartesischen Koordinaten
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
j	eine der drei kartesischen Koordinaten
k	Laufvariable für Tage
K_x ,	hydraulische Durchlässigkeit in x-Richtung
K_y	hydraulische Durchlässigkeit in y-Richtung
K_z	hydraulische Durchlässigkeit in z-Richtung
L_i	Entfernung in i Richtung
L_j	Entfernung in j Richtung
LC	Lethale Konzentration [mg/m^3]
LD	Lethale Dosis [mg/kg]
LHKW	Leichtflüchtige, halogenierte Kohlenwasserstoffe
LOST	Schwefellost, Senfgas
\log_k	Dekadischer Logarithmus der Equilibriumskonstante
m	Laufvariable für Fraktionen
M_{Mn}	Masse akkumulierten Mangans
MW_{FMP}	Mittelwert der Fraktionsmittelpunkte
O(0)	Sauerstoff in der numerischen Modellierung
PRB	Permeable, reaktive Barriere
PTWI	behelfsmäßige tolerierbare wöchentliche Aufnahme
q_s	volumetrischer Strom in einer Quelle oder Senke
R_k	chemischer Reaktionsterm
S_0	Speicherkoeffizient
SEP	Sequenzielle Extraktionsprozedur
t	Zeit
TVO	Trinkwasserverordnung
UEE	Unterirdische Enteisung und Entmanganung
v_i	Abstandsgeschwindigkeit
W	Quellen- und Senkenterm
WHO	Weltgesundheitsorganisation

α	Dispersivität
ϕ^*	Druckhöhe
θ	Porosität des porösen Mediums

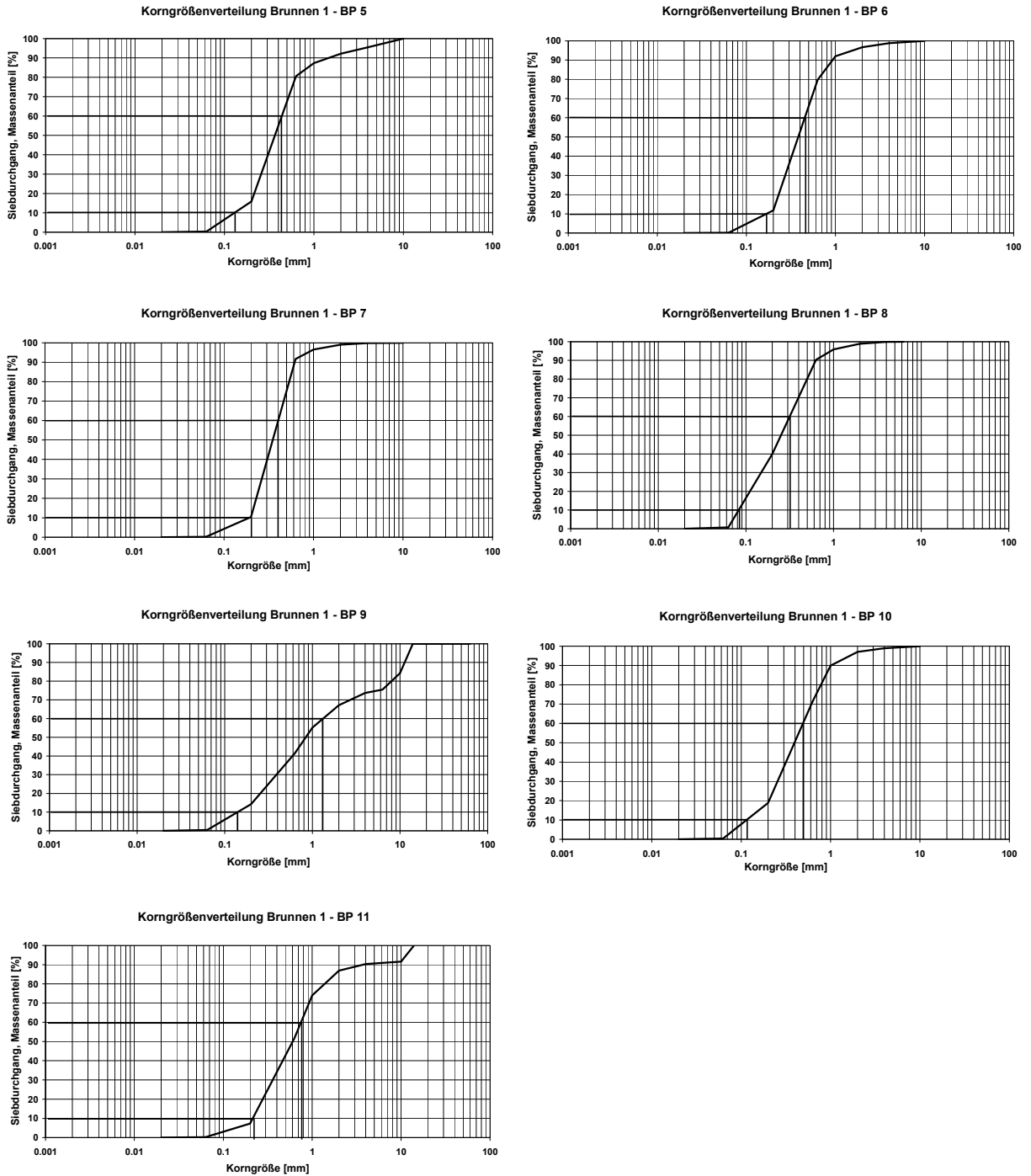
Inhaltsverzeichnis Anhang

Entnahmetiefe der Bodenproben in Meter unter GOK.....	129
Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus Brunnen 1 (nur unter dem Grundwasserspiegel).....	130
Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus Brunnen 2 (nur unter dem Grundwasserspiegel).....	131
Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus MS-05 (nur unter dem Grundwasserspiegel).....	132
Aus den Kornsummenanalysen ermittelte hydraulische Durchlässigkeiten	133
Ergebnisse der Eisenmessung bei der Sequenziellen Extraktion Brunnen 1	134
Ergebnisse der Eisenmessung bei der Sequenziellen Extraktion Brunnen 2	134
As Messwerte bei der SEP für Brunnen 1	135
As Messwerte bei der SEP für Brunnen 2	135
Eisenkonzentration während des Elutionsversuches nach Verdunstungskorrektur.	136
As _{org} Konzentrationen im Kalibrierungsszenario	137
Aufnahmen der Kamerabefahrung	138
Schwermetallkonzentrationen im Trinkwasserproduktionsszenario.....	140

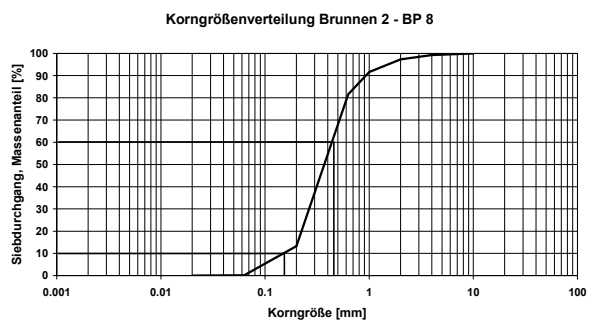
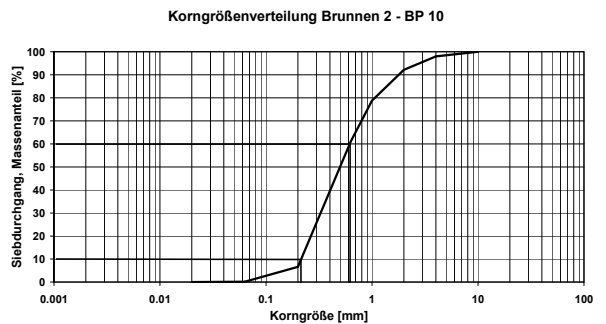
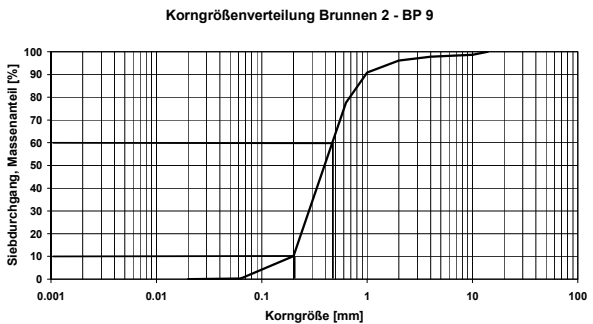
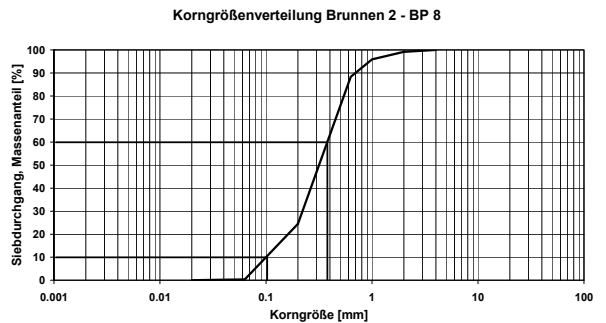
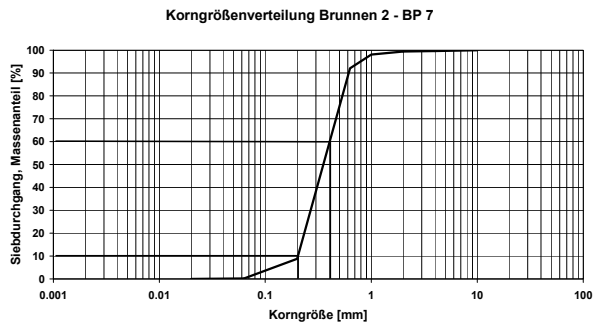
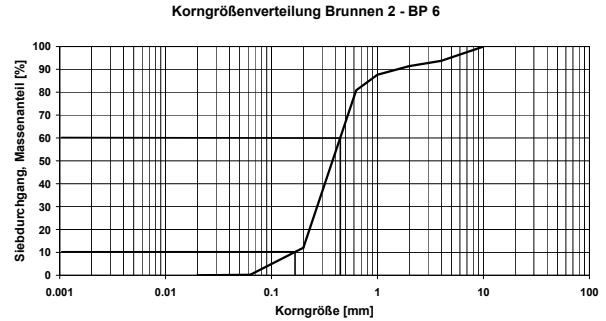
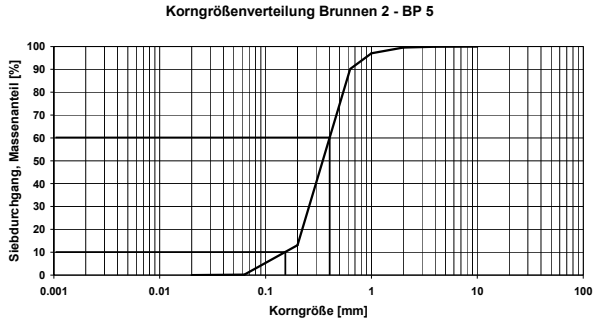
Entnahmetiefe der Bodenproben in Meter unter GOK

Bezeichnung	Brunnen 1	Brunnen 2	MS-05
BP1	0,2-1,3 m	0,3-0,7 m	0,3-1,2 m
BP2	1,3-2,5 m	0,7-3,5 m	1,2-2,7 m
BP3	2,5-4,0 m	3,5-6,2 m	2,7-4,5 m
BP4	4,0-6,7 m	6,2-7,1 m	4,5-6,7 m
BP5	6,7-8,5 m	7,1-8,9 m	6,7-8,5 m
BP6	8,5-9,5 m	8,9-10,5 m	8,5-9,7 m
BP7	9,5-10,5 m	10,5-12,5 m	9,7-11,7 m
BP8	10,5-12,1 m	12,5-14,5 m	11,7-12,6 m
BP9	12,1-12,6 m	14,5-16,5 m	12,6-14,0 m
BP10	12,6-13,9 m	16,5-18,0 m	14,0-15,0 m
BP11	13,9-15,0 m	18,0-19,0 m	15,0-16,0 m

Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus Brunnen 1 (nur unter dem Grundwasserspiegel)

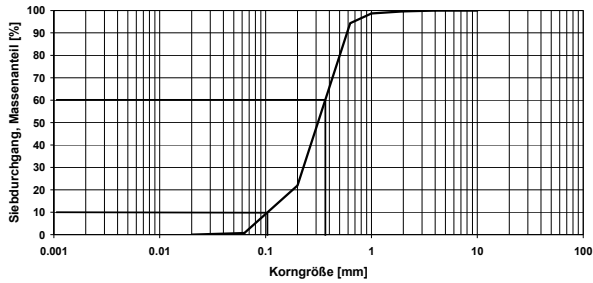


Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus Brunnen 2 (nur unter dem Grundwasserspiegel)

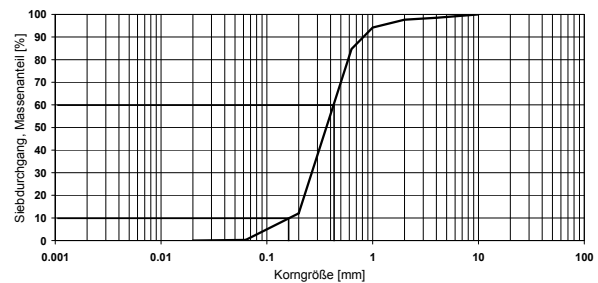


Kornsummenanalysen für Bodenproben (BP) aus MS-05 (nur unter dem Grundwasserspiegel)

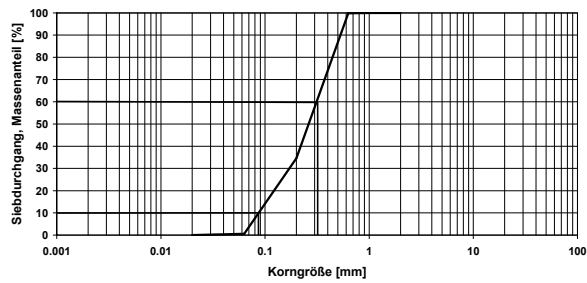
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 5



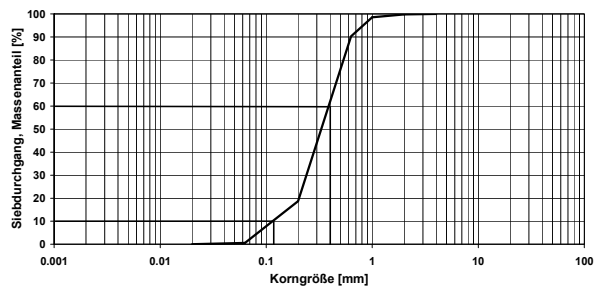
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 6



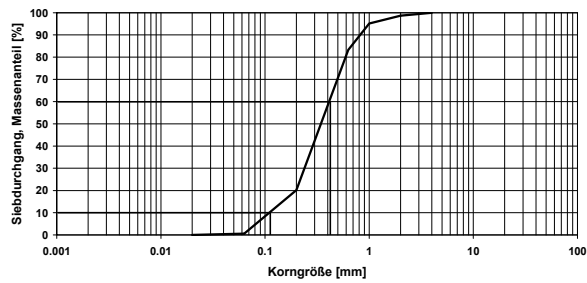
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 7



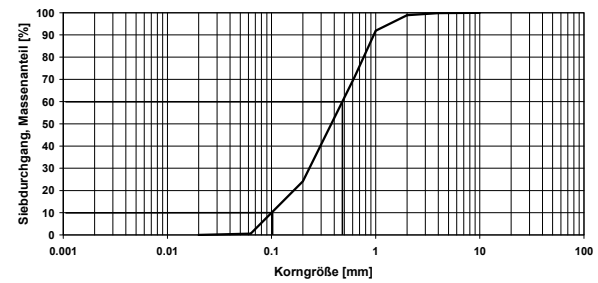
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 8



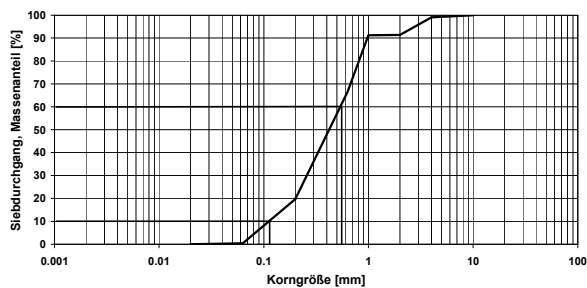
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 9



Korngrößenverteilung MS-05 - BP 10



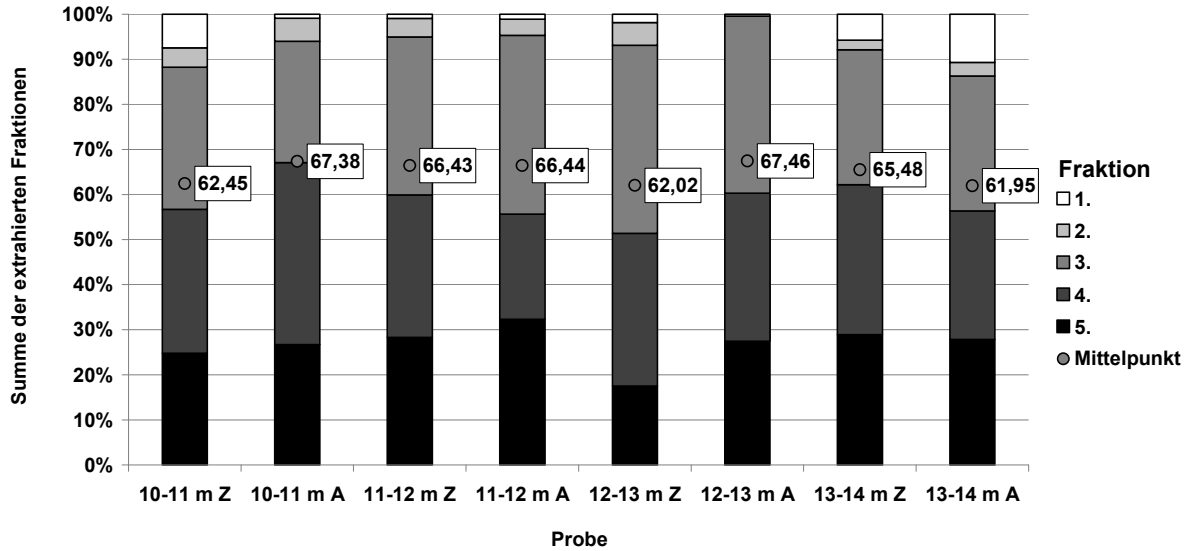
Korngrößenverteilung MS-05 - BP 11



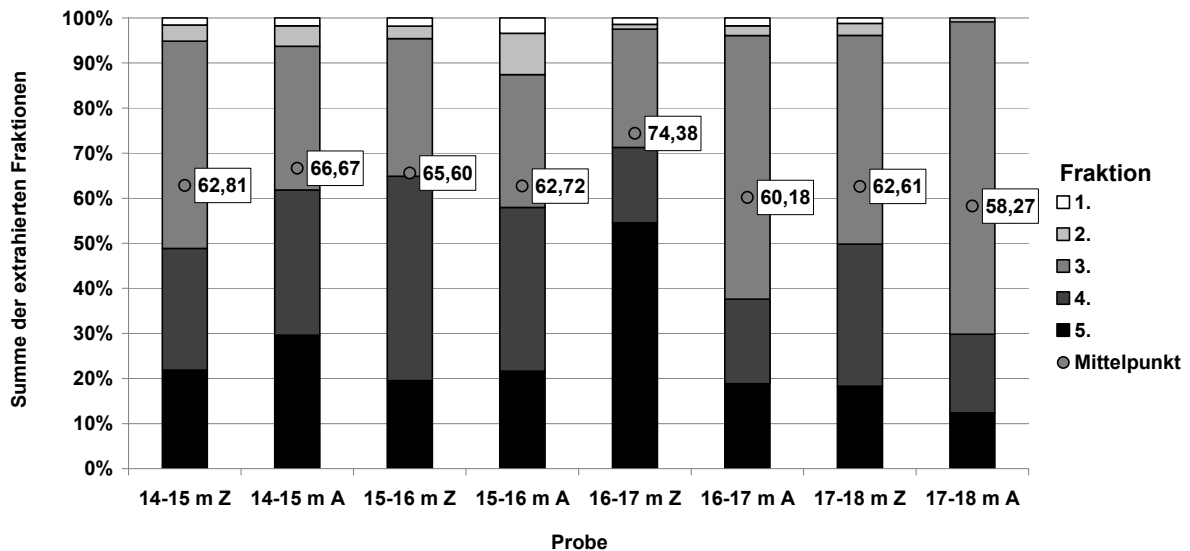
Aus den Kornsummenanalysen ermittelte hydraulische Durchlässigkeiten

	Brunnen 1		Brunnen 2		MS-05	
	Hazen & Zieschang	Beyer	Hazen & Zieschang	Beyer	Hazen & Zieschang	Beyer
BP 5	1,96E-4	1,50E-4	3,56E-4	2,80E-4	1,40E-4	9,50E-4
BP 6	4,50E-4	3,00E-4	4,02E-4	2,80E-4	4,02E-4	2,70E-4
BP 7	5,56E-4	4,00E-4	6,13E-4	4,90E-4	5,54E-5	7,40E-5
BP 8	4,94E-5	6,50E-5	1,16E-4	9,00E-5	1,96E-4	1,50E-4
BP 9	n/a	8,00E-5	5,56E-4	4,00E-4	1,67E-4	1,30E-4
BP 10	1,67E-4	1,20E-4	6,73E-4	4,80E-4	1,16E-4	9,00E-5
BP 11	5,61E-4	4,00E-4	3,56E-4	2,50E-4	1,67E-4	1,20E-4

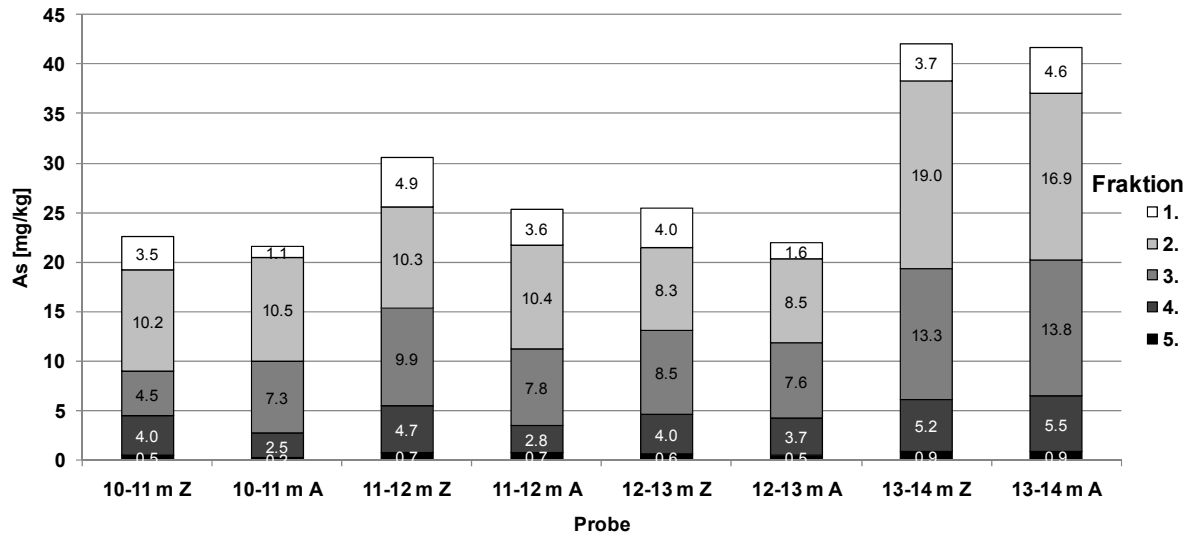
Ergebnisse der Eisenmessung bei der Sequenziellen Extraktion Brunnen 1



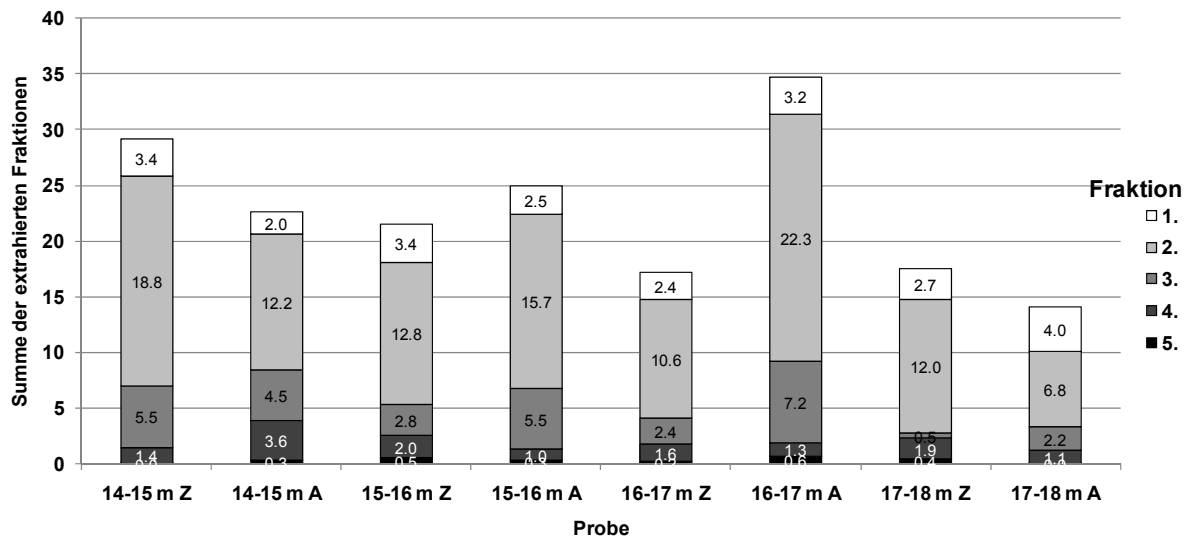
Ergebnisse der Eisenmessung bei der Sequenziellen Extraktion Brunnen 2



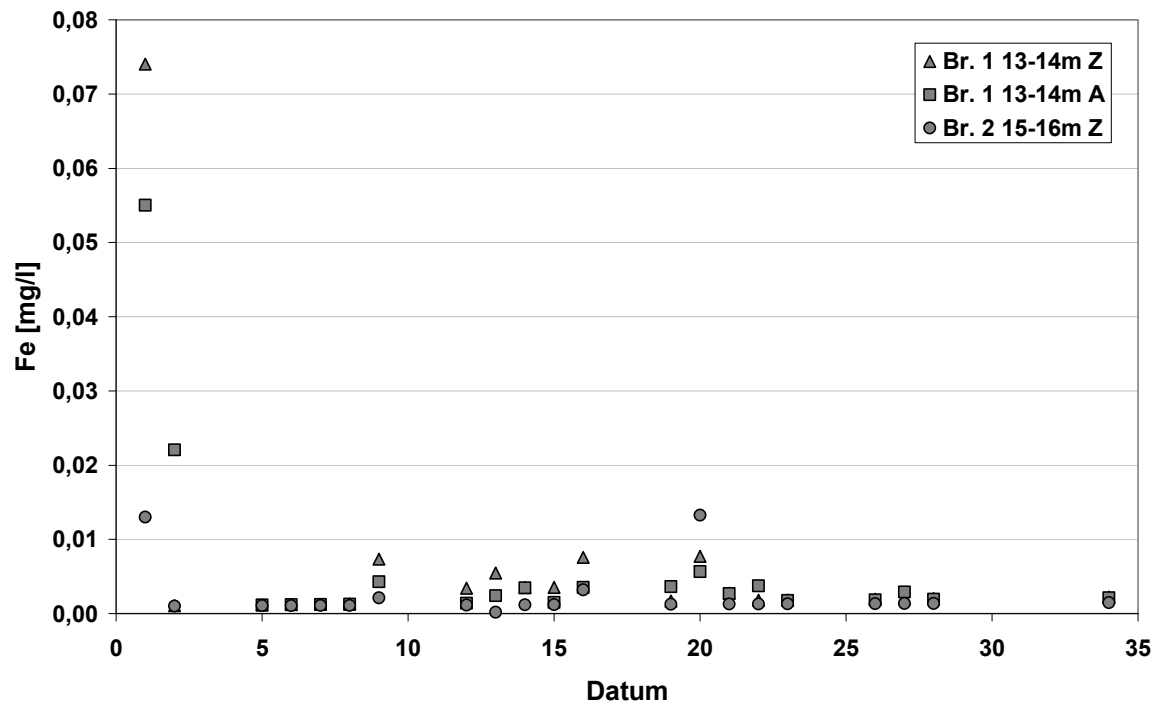
As Messwerte bei der SEP für Brunnen 1



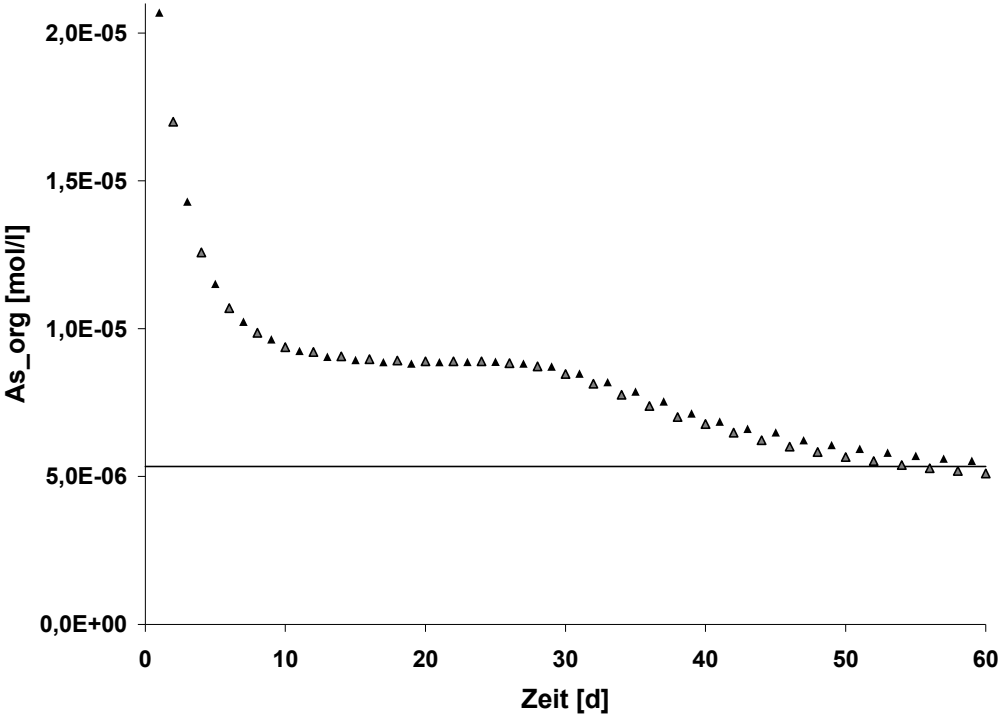
As Messwerte bei der SEP für Brunnen 2



Eisenkonzentration während des Elutionsversuches nach Verdunstungskorrektur

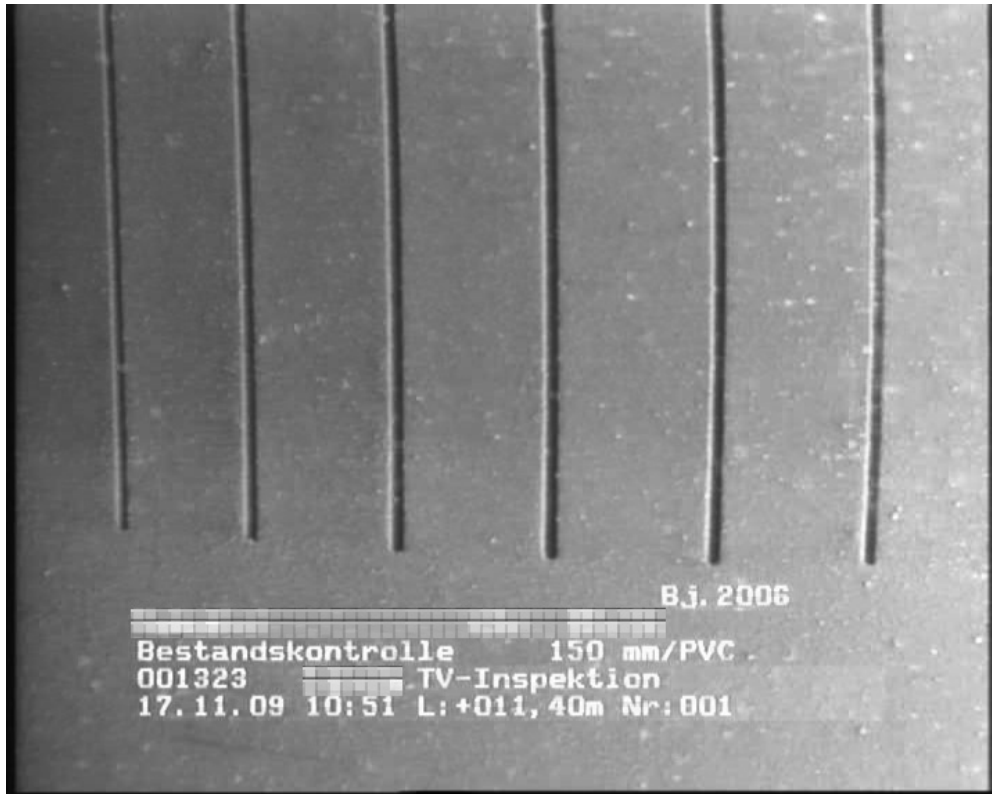


As_{org} Konzentrationen im Kalibrierungsszenario

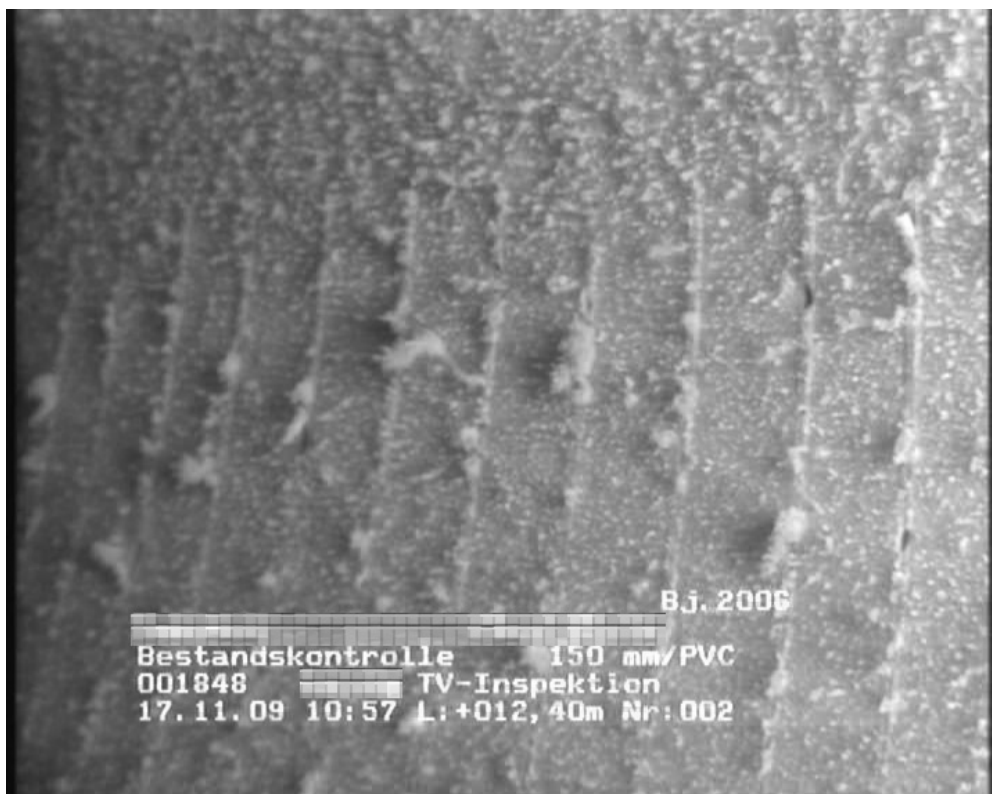


Aufnahmen der Kamerabefahrung

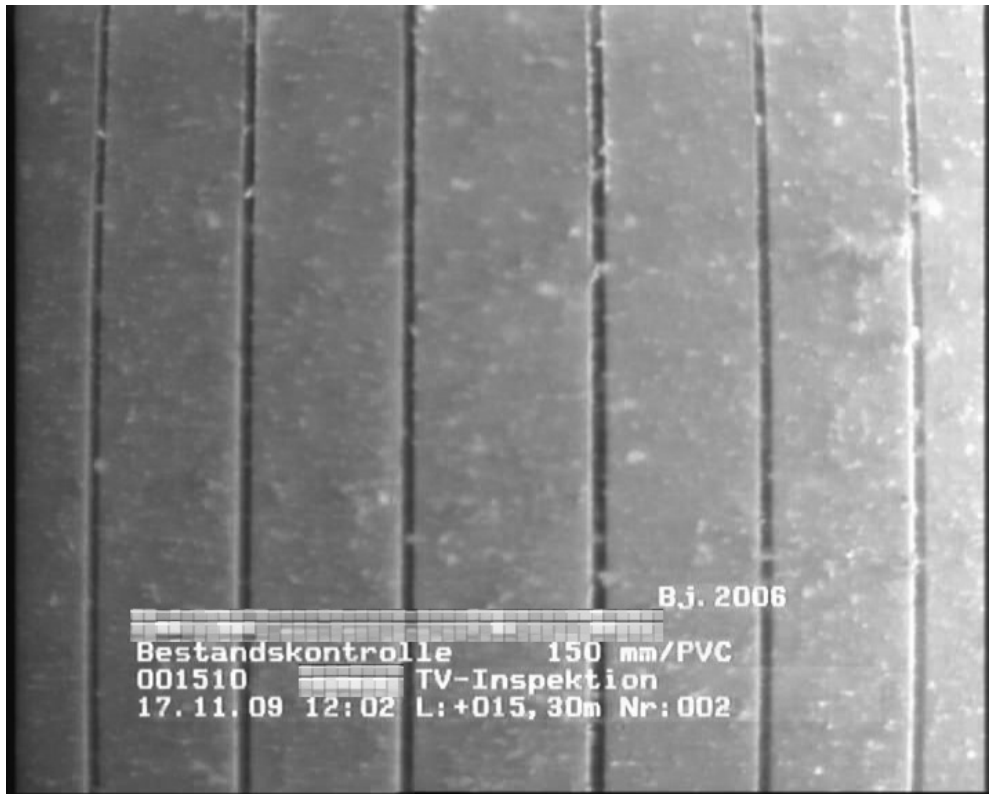
Brunnen 1 in 11,4 m unter GOK



Brunnen 1 in 12,4 m unter GOK



Brunnen 2 in 15,3 m unter GOK

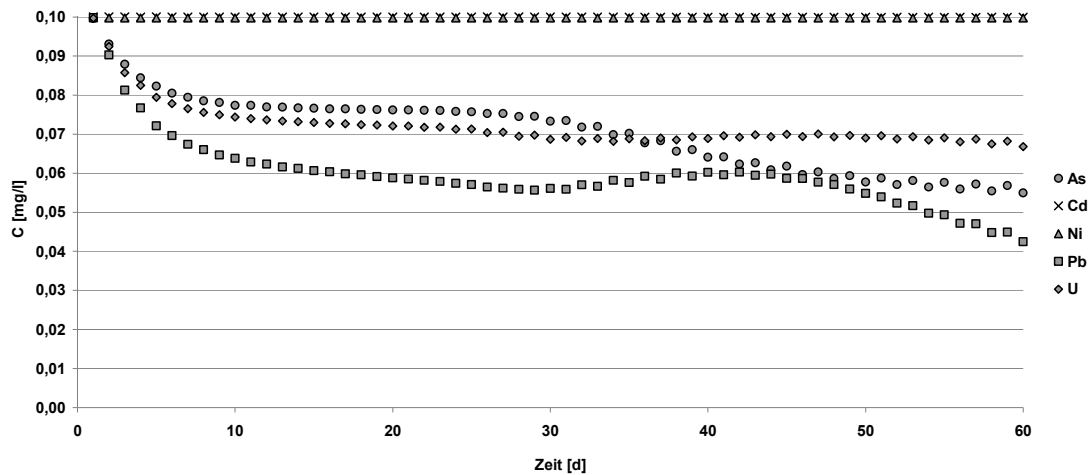


Brunnen 2 in 17,9 m unter GOK

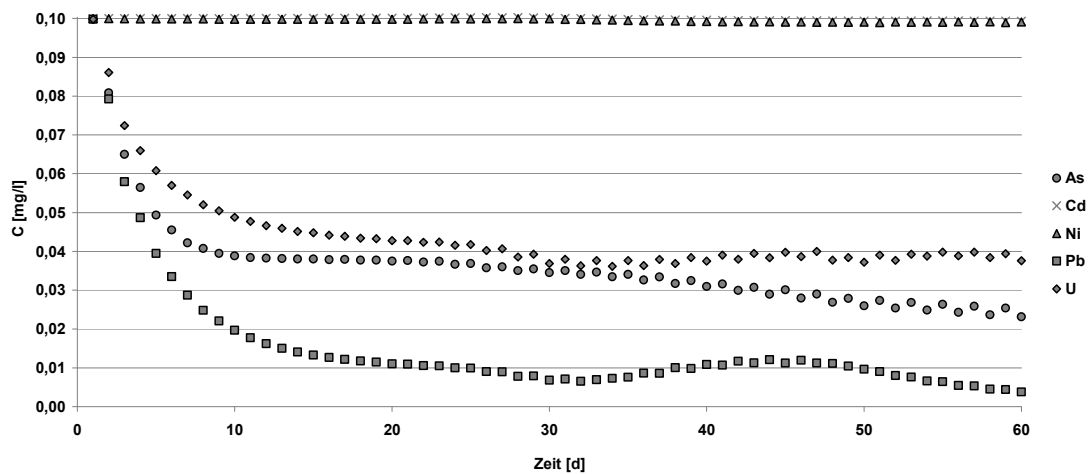


Schwermetallkonzentrationen im Trinkwasserproduktionsszenario

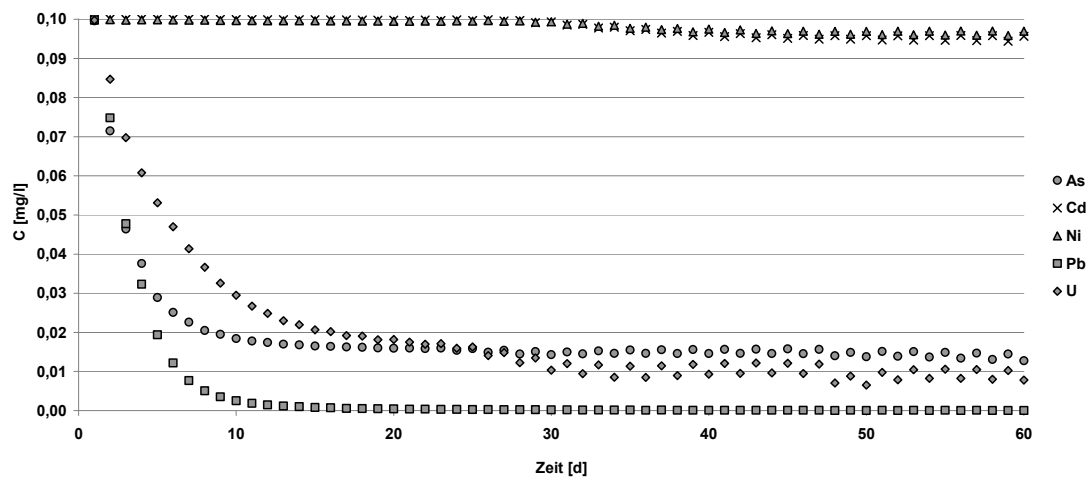
100 ml Eisenchloriddosierung pro Zyklus



300 ml Eisenchloriddosierung pro Zyklus



500 ml Eisenchloriddosierung pro Zyklus



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Timo Alexander Krüger
Geburtsdatum und –ort: 17.05.1980 in Elmshorn
Familienstand: ledig

Ausbildung:

1986-1990 Grundschule Seester
1990-1999 Kooperative Gesamtschule Elmshorn
1999 Abschluss: allgemeine Hochschulreife
2000-2005 Studium des Bauingenieurwesens an der Universität Hannover
2005 Abschluss: Diplomingenieur
2005-2011 Promotionsstudium an der Universität Hannover

Berufliche Erfahrung:

1999-2000 Ableisten des Wehrdienstes
2002 6-wöchiges Praktikum bei der Mull und Partner
Ingenieurgesellschaft mbH
2002-2005 Wissenschaftliche Hilfskraft bei der
Mull und Partner Ingenieurgesellschaft mbH
2003 7-wöchiges Praktikum bei der Fischer und Roddewig GmbH
2005-2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserwirtschaft,
Hydrologie und landwirtschaftlichen Wasserbau der Universität
Hannover
Seit 2011 Mitarbeiter bei der Heidt und Peters GmbH