

# **Schwefelisotopenfraktionierung in abwasserbelasteten**

## **Sedimenten**

**Biogeochemische Umsetzungen und deren Auswirkung auf den**

**Schwermetallhaushalt**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

der

Universität Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Andrea Stögbauer

aus Heidelberg

2004

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2004

Referentin: Prof. Dr. Doris Stüben

Korreferent: PD Dr. Michael E. Böttcher

Korreferent: Prof. Dr. Josef Winter

---

## Kurzfassung

Aus undichten Abwasserkanälen versickerndes Abwasser unterliegt einer Reihe chemischer und biologischer Umsetzungen bzw. Wechselwirkungen während der Passage durch den ungesättigten Untergrund. Diese Prozesse bestimmen das Schicksal im Abwasser enthaltener, potentiell gefährlicher Substanzen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben zum Ziel, mikrobielle und geochemische Umsetzungsprozesse unterhalb defekter Abwasserkanäle zu charakterisieren und ihre Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt zu erfassen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Schwefelisotopenzusammensetzung des versickernden Abwassers und der abwasserbelasteten Sedimente. Veränderungen in der Schwefelisotopenzusammensetzung sollen auf ihre Eignung als Indikator für das Redoxmilieu in den abwasserbelasteten Sedimenten überprüft bzw. zu dessen Charakterisierung – und damit auch zu derjenigen möglicher Umsetzungsprozesse – herangezogen werden.

In Laborversuchen mit Bakterienkulturen konnte ein abwasserspezifischer Einfluss auf das Ausmaß der Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion nicht nachgewiesen werden, so dass davon auszugehen war, dass sich die Fraktionierung in abwasserbelasteten Sedimenten nicht wesentlich von der in anderen anaeroben Milieus unterscheidet. Die Versuche zeigten jedoch Zusammenhänge auf, die von eher grundlegender Bedeutung sind, auch außerhalb des Bereichs abwasserbelasteter Sedimente. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe des Hemmstoffs Molybdat in hohen Konzentrationen zur Verringerung des Fraktionierungsfaktors führt. Experimente, die bei verschiedenen Inkubationstemperaturen durchgeführt wurden, verdeutlichten, dass der inverse Zusammenhang zwischen spezifischer Sulfatreduktionsrate und Fraktionierungsfaktor unter gestressten Wachstumsbedingungen nicht uneingeschränkt gilt. Daneben konnte ein Einfluss des Zellwachstums auf die Entwicklung des Fraktionierungsfaktors festgestellt werden.

In Säulenversuchen wurden die Veränderungen des Abwassers bei der Untergrundpassage sowie seine Auswirkungen auf den Untergrund und das Grundwasser verfolgt bzw. ermittelt. Durch variierende Betriebsweisen und die Verwendung unterschiedlicher Abwasserarten wurden verschiedene „Leckagearten“ simuliert. Dabei zeigten sich – jeweils in Abhängigkeit von der Betriebsweise der Säulen – verschiedene Entwicklungswege und Stabilitätszustände in Bezug auf

---

die biogeochemischen Umsetzungsprozesse und die Redoxverhältnisse. Langzeitbeobachtungen der Veränderungen des Sulfatgehalts und des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts im Ablaufwasser der Säulen ermöglichten es hiernach, die Stabilität der Redoxbedingungen im ungesättigten Untergrund abzuschätzen. Die Untersuchung der Säulensande nach der Abwasserversickerung zeigte, dass die verschiedenen Betriebsweisen der Säulen zur Ausbildung charakteristischer Tiefenprofile des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts des Gesamtschwefels bzw. des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts einzelner Schwefelfractionen führten, welche Lage bzw. Verteilung unterschiedlicher Redoxbereiche nachzeichneten.

Bezüglich der Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt konnte ein Einfluss des Abwassers bzw. der durch dieses bewirkten Prozesse über das gesamte Tiefenprofil (1,20 m) beobachtet werden. Eine Anreicherung von Schwermetallen wurde v.a. in einer Kolmationsschicht am Säulenbeginn sowie im Bereich von ca. 40 cm unterhalb der Abwasseraufgabestelle festgestellt. Die durch die Abwasserversickerung bewirkte Absenkung des Redoxpotentials im Untergrund führte jedoch auch zu einer Mobilisierung im Ausgangsfüllmaterial vorhandener Schadstoffe, und zwar über das gesamte Profil hinweg.

---

## Abstract

Sewage which exfiltrates from leaky sewers is subject to a series of physico-chemical, geochemical, and microbial processes during the passage through the water unsaturated underground. These processes are decisive for the fate of potentially harmful sewage components.

This work is aimed at characterizing microbial and geochemical transformations below leaky sewers and detecting their impact on the heavy metal budget. The main focus lies on the sulfur isotope composition of infiltrating sewage and of sewage-contaminated sediments. Changes in sulfur isotope compositions were examined in respect of their applicability to characterize the redox state within sewage-contaminated sediments – and therewith to conclude on possible transformation processes.

In laboratory experiments with bacterial cultures an intrinsic influence of sewage specific conditions on the extent of S-isotope fractionation during bacterial sulfate reduction was not detectable. This suggests that isotope fractionation in sewage-contaminated sediments does not differ from fractionation in other anaerobic environments. However, the experimental results are of more basic interest – exceeding beyond the issue of sewage-contaminated sediments. The addition of molybdate as inhibitor in high concentrations entailed a decrease in the isotope fractionation factor. Experiments carried out at different incubation temperatures pointed up that the usual inverse relationship between isotope fractionation factor and cell-specific sulfate reduction rate does not necessarily hold at stress conditions. Furthermore, the results demonstrated the influence of bacterial growth on the temporal development of the isotope enrichment factor.

Experiments in through flow reactors were carried out in order to investigate the changes in sewage composition during passage through an unsaturated sandy soil and to ascertain the impact of sewage on soil and groundwater. By applying various operation modes and sewage compositions, different kinds of “sewer leakages” were simulated. Thereby, depending on operation mode, different situations in respect of biogeochemical transformation processes and redox conditions were observed. Long-term observations on sulfate concentration and on the  $\delta^{34}\text{S}$ -value of sulfate in the reactor outflow provided information on the evolution and stability of redox state within the reactors. The analysis of the reactor-filling material after the seepage of

---

sewage showed that the different operation modes led to the establishment of characteristic  $\delta^{34}\text{S}$ -depth-profiles of total sulfur or individual sulfur fractions, tracing the position of different redox areas.

The influence of sewage or sewage-effected processes on the heavy metal budget was visible across the whole depth-profile of the columns (1.2 m). The enrichment of heavy metals occurred predominantly within a thin colmation layer at the reactor-inlet and within an area of up to 40 cm below the inlet. However, additional to heavy metals contained in the sewage, the decrease of the redox potential in the sediments provoked by the trickling of sewage resulted also in a mobilisation of harmful substances, contained the filling material. The metal mobilisation was observed along the whole depth-profile.

---

## Danksagung

Frau Prof. Dr. D. Stüben danke ich für die Möglichkeit zur Promotion sowie die Betreuung und Unterstützung der Arbeit. Für seine Diskussionsbereitschaft und die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit gilt Herrn Dr. Zsolt Berner mein besonderer Dank. Bei den beiden Korreferenten, Herrn PD Dr. M.E. Böttcher und Herrn Prof. Dr. J. Winter, möchte ich mich für Ihre Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats bedanken und auch für hilfreiche Ratschläge und Diskussionen während der Durchführung der Arbeit.

Diese Arbeit entstand im Rahmen der an der Universität Karlsruhe ansässigen DFG-Forschergruppe „Kanalleckage – Gefährdungspotential von Abwasser aus undichten Kanälen für Grundwasser und Boden“ (FOR 350). Ich danke daher allen Mitgliedern dieser Forschergruppe, vor allem ihrem Sprecher Herrn Prof. Dr. J. Winter, für die gute Zusammenarbeit. Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die gemeinsamen Batchversuche mit Frau Dr. Supavadee Koydon vom Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers (IBA). Herrn Jianmin Hua (IBA) und Herrn Thomas Schneider von der Angewandten Geologie Karlsruhe (AGK) danke ich für das Überlassen von Proben aus ihren Säulenversuchen. Für die Mithilfe beim Betrieb des gemeinsamen Säulenversuchsstandes möchte ich Herrn Dr. Thomas Brinkmann, Herrn Dr. Sebastian Hesse und den Hiwis vom Engler-Bunte-Institut danken.

Ein Dank geht auch an die Mitarbeiter der Stadtwerke Karlsruhe/Kläranlage KA-Neureut für die Unterstützung bei der Probennahme und das zur Verfügung stellen von Daten.

Meinen Hiwis Carola Graf und Timo Langlotz danke ich für ihre Geduld beim Filtrieren und Aufmahlen unzähliger Proben, vor allem aber für ihre Toleranz gegenüber oft außergewöhnlichen Gerüchen.

Claudia Mößner und Gesine Preuss gilt mein herzlicher Dank für die Metallanalytik, die umfangreiche Unterstützung bei der Isotopenanalytik aber auch für viele unterhaltsame Stunden und das freundschaftliche Miteinander.

Herrn Zrinjscak und Herrn Dr. U. Kramar danke ich für die CSA- und die RFA-Messungen. Die Hilfe von Herrn Dr. G. Ott bei Computerproblemen und die von Herrn Peter Schaupp bei technischen Fragen lässt mich auch ihnen herzlich danken.

---

Darüber hinaus möchte ich aber allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des IMG für ihre Unterstützung, Ratschläge oder auch einfach für die nette Zeit des Zusammenseins danken. Den FZU-lern Xudong Xie und Hassan Aboughalma gilt noch ein extra Dank für die Versorgung mit Süßigkeiten und frisch gekochtem Kaffee. Ganz besonders danke ich Birgit Scheibner und Nicole Rausch, mit denen mich vor allem auch unterhaltsame Unternehmungen außerhalb des Instituts verbinden.

Für ihre Unterstützung und ihr Verständnis – auch dafür, dass ich nicht allzu viel Zeit für sie hatte – möchte ich meinen Freunden zu Hause, meiner Familie und vor allem Heinz danken.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	i
Abstract .....	iii
Danksagung .....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vii
Abbildungsverzeichnis .....	xi
Tabellenverzeichnis .....	xvi
Abkürzungsverzeichnis .....	xvii
<b>1. Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand der Forschung .....</b>	<b>3</b>
2.1 Allgemeine Grundlagen der Isotopenfraktionierung .....	3
2.2 Biogeochemie der Schwefelisotopenfraktionierung .....	6
2.2.1 Gleichgewichtseffekte bei der S-Isotopenfraktionierung .....	6
2.2.2 Kinetische Effekte bei der S-Isotopenfraktionierung .....	7
2.3 Schwefelisotopie als Umweltindikator .....	11
2.4 Kanalleckagen und ihre Auswirkungen auf die Umwelt .....	13
<b>3. Analytik .....</b>	<b>15</b>
3.1 pH-Wert, Temperatur und H <sub>2</sub> S-Gehalt der Wasserproben .....	15
3.2 Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalt der Wasserproben .....	15
3.3 Gesamtsulfid .....	15
3.4 Bestimmung gelöster Schwermetalle und Spurenelemente .....	16
3.5 Messung der S-Isotopenzusammensetzung .....	17
3.6 S-Isotopenzusammensetzung des Sulfids in den Batchversuchen .....	18
3.7 S-Isotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats .....	18
3.8 Hauptelementzusammensetzung der Ausgangssande .....	19
3.9 Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz .....	19
3.10 Gesamt-C- und Gesamt-S-Gehalte in der Festsubstanz .....	20
3.11 Extraktion und Bestimmung der S-Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelfractionen der Festsubstanz .....	20
3.12 Bestimmung der Anteile verschiedener Schwefelfractionen .....	21
<b>4. Batchversuche .....</b>	<b>22</b>
4.1 Einleitung und Zielsetzung .....	22

4.2	Stand der Forschung .....	22
4.3	Methoden .....	23
4.3.1	Versuchsaufbau .....	23
4.3.2	Probennahme und Konservierung .....	24
4.3.3	Berechnung der Sulfatreduktionsraten .....	25
4.3.4	Berechnung der Isotopenanreicherungsfaktoren $\epsilon$ .....	25
4.4	Ergebnisse .....	26
4.4.1	Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei verschiedenen Inkubationstemperaturen (Experiment A) .....	26
4.4.2	Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> mit Molybdat als Inhibitor (Experiment B) .....	29
4.4.3	Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch eine Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden (Experiment C) .....	30
4.5	Diskussion .....	32
4.5.1	Berücksichtigung der IBA-Ergebnisse .....	32
4.5.2	Vergleich der Zellzahlen und der Sulfatreduktionsraten mit Literaturdaten ..	35
4.5.3	Entwicklung des Isotopenanreicherungsfaktors $\epsilon$ .....	36
4.5.3.1	Änderung des Fraktionierungsfaktors .....	36
4.5.3.2	Überschätzung des Sulfatverbrauchs .....	41
4.5.4	Auswirkung verschiedener Inkubationstemperaturen .....	46
4.5.5	Auswirkung des Inhibitors Molybdat .....	47
4.5.6	Vergleich der Experimente A und B (beide ohne Inhibitor bei 37°C) .....	47
4.5.7	Fraktionierung durch die Anreicherungskultur .....	48
4.6	Schlussfolgerungen aus den Batchversuchen .....	49
<b>5.</b>	<b>Säulenversuche</b> .....	<b>51</b>
5.1	Einleitung und Zielsetzung .....	51
5.2	Versuchsaufbau .....	52
5.3	Vorversuche zur Erfassung der Variabilität in der Abwasser- zusammensetzung .....	54
5.3.1	Durchführung der Vorversuche .....	55
5.3.2	Ergebnisse der Vorversuche .....	56
5.3.3	Diskussion der Vorversuche und Schlussfolgerungen für die Säulenversuche .....	57
5.4	Säulenbetrieb .....	59
5.4.1	Herstellung und Wechsel des Säulenzulaufs .....	59

5.4.2	Beprobung der Säulen .....	60
5.5	Ergebnisse der Säulenversuche .....	61
5.5.1	Zu- und Ablaufwasser der Säulen des Typs IBA .....	61
5.5.1.2	Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säule IBA-2 .....	61
5.5.1.2	Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule IBA-2 .....	62
5.5.2	Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III .....	64
5.5.2.1	Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III .....	64
5.5.2.2	Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III .....	66
5.5.3	Zu- und Ablaufwasser der Säulen SAW und AGK .....	71
5.5.3.1	Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säulen SAW und AGK .....	71
5.5.3.2	Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule SAW .....	73
5.5.4	Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank) .....	75
5.5.4.1	Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank) .....	75
5.5.4.2	Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank) .....	75
5.5.5	Porenwasser der Säulen NRT I-III .....	78
5.5.6	Porenwasser der Säule SAW .....	84
5.5.7	Zusammensetzung des Ausgangsfüllmaterials der Säulen .....	86
5.5.8	Festsubstanz Säule IBA-1 .....	87
5.5.9	Festsubstanz Säule IBA-2 .....	91
5.5.10	Festsubstanz Säule NRT I .....	94
5.5.11	Festsubstanz Säule NRT II .....	95
5.5.12	Festsubstanz Säule SAW .....	99
5.5.13	Festsubstanz Säule LW(Blank) .....	102
5.6	Diskussion der Säulenversuche .....	104
5.6.1	Charakterisierung der biogeochemischen Umsetzungen und Redoxbedingungen .....	105
5.6.1.1	Zeitliche und räumliche Entwicklung der Umsetzungsprozesse	

	und Redoxbedingungen .....	105
5.6.1.1.1	Entwicklung der Säule LW(Blank) .....	105
5.6.1.1.2	Entwicklung der Säulen SAW und AGK .....	105
5.6.1.1.3	Entwicklung der Säulen NRT I-III .....	109
5.6.1.1.4	Entwicklung der Säule IBA-2 .....	115
5.6.1.2	Charakterisierung der Redoxbedingungen am Ende des Säulenbetriebs .....	117
5.6.1.2.1	Redoxverhältnisse in den IBA-Säulen am Betriebsende .....	117
5.6.1.2.2	Redoxverhältnisse in den NRT-Säulen am Betriebsende .....	126
5.6.1.2.3	Redoxverhältnisse in der SAW-Säule am Betriebsende .....	130
5.6.1.2.4	Redoxverhältnisse in der LW(Blank)-Säule am Betriebsende .....	132
5.6.1.3	Zusammenfassende Charakterisierung der Redoxbedingungen in den verschiedenen Säulen und Schlussfolgerungen .....	134
5.6.2	Auswirkungen der Abwasserversickerung auf den Schwermetallhaushalt und potentielle Gefährdung des Grundwassers und des Bodens.....	137
5.6.2.1	Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt .....	137
5.6.2.2	Bilanzierung der Metallfestlegung und -auswaschung .....	139
5.6.2.3	Abschätzung des Gefährdungspotentials .....	145
5.6.2.4	Schlussfolgerungen hinsichtlich der Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt und hinsichtlich des Gefährdungspotentials .....	151
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>153</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>156</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>168</b>
8.1	Ergebnisse der Batchversuche .....	168
8.2	Ergebnisse des IBA zu den Batchversuchen .....	169
8.3	Ergebnisse der Voruntersuchungen für die Säulenversuche .....	170
8.4	Ergebnisse der Säulenversuche/IBA-Säulen .....	172
8.5	Ergebnisse der Säulenversuche/NRT-Säulen .....	176
8.6	Ergebnisse der Säulenversuche/SAW-Säule und AGK-Säule .....	188
8.7	Ergebnisse der Säulenversuche/LW(Blank)-Säule .....	194
8.8	Ergebnisse der Analytik des Ausgangsmaterials .....	196
8.9	Nachweisgrenzen der Metallanalytik und Reproduzierbarkeit der Königwasseraufschlüsse .....	197
8.10	Bilanzierung der Metallfestlegung und -auswaschung .....	199

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1:	Schematischer Aufbau des Element-Analysators (EA) und des Massenspektrometers (MS) .....	17
Abb. 4.1:	Sulfat- und Sulfidkonzentrationen ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und Sulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie $\epsilon$ [‰] in Experiment A mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei 15°C .....	28
Abb. 4.2:	Sulfat- und Sulfidkonzentrationen ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und Sulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie $\epsilon$ [‰] in Experiment A mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei 37°C .....	28
Abb. 4.3:	Sulfatkonzentration ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und des Gesamtsulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie $\epsilon$ [‰] in Experiment B mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> unter dem Einfluss von Molybdat .....	30
Abb. 4.4:	Sulfatkonzentration ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und des Gesamtsulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie $\epsilon$ [‰] in Experiment B mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ohne Molybdat .....	30
Abb. 4.5:	Sulfatkonzentration ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und des Gesamtsulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie $\epsilon$ [‰] in Experiment C mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden ohne Zugabe des Hemmstoffs Molybdat.....	31
Abb. 4.6:	Sulfatkonzentration ( <b>A</b> ) und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats und des Gesamtsulfids ( <b>B</b> ) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten in Experiment C mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden bei Zugabe des Hemmstoffs Molybdat .....	32
Abb. 4.7:	Korrelation des Zellwachstums mit der Abnahme der Sulfatkonzentration in Experiment A ( <b>A</b> ) mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen und in Experiment B ( <b>B</b> ) mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> mit und ohne Zugabe des Hemmstoffs Molybdat .....	33
Abb. 4.8:	Korrelation des Zellwachstums mit der Sulfatabnahme in Experiment C mit der Mischkultur ohne den Hemmstoff Molybdat .....	34
Abb. 4.9:	Fettsäuregehalte ( <b>A</b> ) und Zusammensetzung der Gasphase ( <b>B</b> ) in Experiment C mit der Mischkultur (ohne Molybdat) .....	34
Abb. 4.10:	Schrittweise Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors $\epsilon$ in	

	Experiment B mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ohne Molybdat ( <b>A</b> ) und in Experiment A mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei 37°C ( <b>B</b> ) .....	37
Abb. 4.11:	Entwicklung der Zellteilungsrate und $\epsilon$ während einzelner Phasen des Experiments B ( <i>D. desulfuricans</i> ohne Molybdat) .....	38
Abb. 4.12:	Korrelation zwischen $\epsilon$ und Zellteilungsrate ( <b>A</b> ) und Korrelation zwischen $\epsilon$ und sSRR ( <b>B</b> ) in einzelnen Abschnitten der Batchexperimente mit <i>D. desulfuricans</i> (Experimente A und B) und der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden (Experiment C) .....	39
Abb. 4.13:	Massenbilanz der Sulfat- und Sulfidkonzentrationen in Experiment A mit <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> bei Inkubationstemperaturen von 37 °C ( <b>A</b> ) und 15 °C ( <b>B</b> ) .....	41
Abb. 4.14:	Massenbilanz der isotopischen Zusammensetzung des gesamten Schwefels in den Serumflaschen und Korrelation mit der Zellteilungsrate in Experiment B (ohne Molybdat) .....	43
Abb. 4.15:	( <b>A</b> ) Bestimmung des Isotopenanreicherungsfaktors $\epsilon$ – basierend auf den Sulfidgehalten – bei der Sulfatreduktion durch <i>D. desulfuricans</i> (Exp. A bei 37°C) und ( <b>B</b> ) Vergleich von gemessenem und berechnetem $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid+Inoculum-S}}$ – basierend auf den berechneten Sulfidgehalten – während der Sulfatreduktion durch <i>D. desulfuricans</i> (Exp. B ohne Molybdat) .....	44
Abb. 5.1:	Schematischer Aufbau des Säulenversuchsstandes der Forschergruppe mit den Säulen LW(Blank), SAW und NRT .....	53
Abb. 5.2:	Schematischer Aufbau des Säulenversuchsstandes der Instituts für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers mit einer Säule des Typs IBA. ....	53
Abb. 5.3:	Veränderungen des Sulfatgehalts und des $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ unterschiedlich vorbehandelter Abwasserproben während der Lagerung .....	57
Abb. 5.4:	Sulfatgehalt und $\delta^{34}\text{S}$ des Sulfats im Zulauf und im inneren ( <b>A</b> ) bzw. äußeren ( <b>B</b> ) Ablauf der Säule IBA-2 .....	62
Abb. 5.5:	Schwankungen der Ablaufmengen und der Gehalte gelöster Metalle im Zu- und Ablauf der Säule IBA-2 .....	63
Abb. 5.6:	Chlorid- ( <b>A</b> ) und Nitratkonzentrationen ( <b>B</b> ) im Zu- und Ablauf der Säulen NRT I-III .....	65
Abb. 5.7:	Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ im Zulauf sowie Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ im Ablauf der Säulen NRT I ( <b>A</b> ), NRT II ( <b>B</b> ) und NRT III ( <b>C</b> ) .....	65

Abb. 5.8:	Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT I .....	68
Abb. 5.9:	Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT II .....	69
Abb. 5.10:	Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT III .....	70
Abb. 5.11:	Chlorid- ( <b>A</b> ) und Nitratkonzentration ( <b>B</b> ) im Zulauf- und Ablaufwasser der Säule SAW .....	72
Abb. 5.12:	Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ im Zulauf- und Ablaufwasser der Säulen SAW ( <b>A</b> ) und AGK ( <b>B</b> ) .....	72
Abb. 5.13:	Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule SAW .....	74
Abb. 5.14:	Chlorid- ( <b>A</b> ), Nitrat- ( <b>B</b> ) und Sulfatkonzentration ( <b>C</b> ) sowie $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ im Zulauf- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank) .....	76
Abb. 5.15:	Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule LW(Blank) .....	77
Abb. 5.16:	Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT I an Versuchstag 40 und Versuchstag 255 .....	78
Abb. 5.17:	Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT II an Versuchstag 51, Versuchstag 265 und Versuchstag 522 .....	79
Abb. 5.18:	Metall- und Spurenelementgehalte im Porenwasser der Säule NRT II an Tag 522 .....	80
Abb. 5.19:	Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT III an Versuchstag 54 und Versuchstag 524 .....	82
Abb. 5.20:	Metall- und Spurenelementkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT III an Versuchstag 524 .....	83
Abb. 5.21:	Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) im Porenwasser der Säule SAW an den Versuchstagen 43, 380 und 513 .....	84
Abb. 5.22:	Konzentrationen gelöster Schwermetalle und Spurenelemente im Porenwasser der Säule SAW an den Versuchstagen 380 und 513 .....	85
Abb. 5.23:	$C_{\text{Gesamt}}$ - und $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte sowie Anteile an $S_{\text{Sulfid}}$ und $S_{\text{Sulfat + org. S}}$ im Tiefenprofil der Säule IBA 1 ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ , des $S_{\text{Sulfid}}$ und $S_{\text{Sulfat + org. S}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA-1 ( <b>B</b> ) .....	88
Abb. 5.24:	Vergleich zwischen $\delta^{34}\text{S}$ des extrahierten Gesamtschwefels ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ gemessen) mit $\delta^{34}\text{S}$ berechnet aus den Teilfraktionen ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$ berechnet) .....	89

Abb. 5.25: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-1 in mg/kg TS .....	90
Abb. 5.26: $C_{\text{Gesamt}}^-$ und $S_{\text{Gesamt}}^-$ Gehalte im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA-2 ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA 2 ( <b>B</b> ) .....	91
Abb. 5.27: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-2 in mg/kg TS .....	93
Abb. 5.28: $C_{\text{Gesamt}}^-$ und $S_{\text{Gesamt}}^-$ Gehalte im Tiefenprofil der Säule NRT I ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule NRT I ( <b>B</b> ) .....	94
Abb. 5.29: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT I in mg/kg TS .....	96
Abb. 5.30: $C_{\text{Gesamt}}^-$ und $S_{\text{Gesamt}}^-$ Gehalte im Tiefenprofil der Säule NRT II ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule NRT II ( <b>B</b> ) .....	97
Abb. 5.31: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT II in mg/kg TS .....	98
Abb. 5.32: $C_{\text{Gesamt}}^-$ und $S_{\text{Gesamt}}^-$ Gehalte im Tiefenprofil der Säule SAW ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule SAW ( <b>B</b> ) .....	99
Abb. 5.33: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule SAW in mg/kg TS .....	101
Abb. 5.34: $C_{\text{Gesamt}}^-$ und $S_{\text{Gesamt}}^-$ Gehalte im Tiefenprofil der Säule LW ( <b>A</b> ). $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des $S_{\text{Gesamt}}$ im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule LW(Blank) ( <b>B</b> ) .....	102
Abb. 5.35: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule LW(Blank) in mg/kg TS .....	103
Abb. 5.36: Prozentualer Sulfatanteil im Verhältnis zum Zulauf (=100%) im Poren- Wasser der Säule NRT I an den Versuchstagen 40 und 255 .....	112
Abb. 5.37: Vergleich der Sulfatkonzentration und $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ im Ablauf der Säule IBA-2 .....	115
Abb. 5.38: Veränderung des Sulfatgehalts, Veränderung des $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ und gesammeltes Probenvolumen des inneren ( <b>A</b> und <b>B</b> ) und äußeren ( <b>C</b> und <b>D</b> ) Ablaufs der Säule IBA-2 .....	116
Abb. 5.39: Anreicherungsfaktoren des Kupfers, Zinks, Eisens, Mangans und Arsens in Säule IBA-1 bezogen auf den unbelasteten Säulensand .....	123
Abb. 5.40: Anreicherungsfaktoren des Kupfers, Zinks, Eisens, Mangans und Arsens in Säule IBA-2 relativ zum unbelasteten Säulensand .....	125

Abb. 5.41: $S_{\text{Gesamt}}/C_{\text{Gesamt}}$ -Verhältnis in der Festsubstanz der Säulen IBA-1 und IBA-2 .....	126
Abb. 5.42: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in Säule NRT-I relativ zum unbelasteten Säulensand ( <b>A</b> ) und Korrelation mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ ( <b>B</b> ) .....	127
Abb. 5.43: S/C-Verhältnis in der Festsubstanz der Säulen NRT I und NRT II .....	128
Abb. 5.44: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in Säule NRT-II relativ zum unbelasteten Säulensand ( <b>A</b> ) und Vergleich mit $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ ( <b>B</b> ) .....	129
Abb. 5.45: S/C-Verhältnis in der Festsubstanz der Säule SAW .....	131
Abb. 5.46: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in der Festsubstanz der Säule SAW .....	132
Abb. 5.47: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in der Säule LW(Blank) im Vergleich zum Ausgangsmaterial .....	133
Abb. 5.48: Auswaschung des Mangans ( <b>A</b> ) und Arsens ( <b>B</b> ) im Vergleich zum Ausgangsmaterial in allen Säulen .....	134
Abb. 5.49: Bilanzierung der Gehalte bzw. Frachten des Mn, Fe und As im Sand vor und nach der Beschickung mit Leitungswasser bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank) .....	140
Abb. 5.50: Bilanzierung der Mangangehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I, NRT II und SAW .....	142
Abb. 5.51: Bilanzierung der Arsengehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I, NRT II und SAW .....	143
Abb. 5.52: Bilanzierung der Nickelgehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I, NRT II und SAW .....	144
Abb. 5.53: Bilanzierung der Kupfergehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I und IBA-1. ....	144
Abb. 5.54: Konzentrationen des Nickels ( <b>A</b> ) und Arsens ( <b>B</b> ) im Sickerwasser der Säulen SAW, NRT I, NRT II und IBA-2 im Vergleich zum Prüfwert für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser (BBodSchV). ....	146

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Gleichgewichtskonstanten für Schwefelaustauschreaktionen bei niedrigen Temperaturen .....	6
Tab. 3.1:	Probennahme-, Konservierungs- und Verdünnungsschema der Sulfidproben entsprechend der erwarteten Sulfidkonzentration .....	16
Tab. 4.1:	Übersicht über die durchgeführten Batchexperimente und Versuchsbedingungen .....	24
Tab. 4.2:	Zusammenstellung der Ergebnisse (incl. Ergebnisse Koydon 2004) aus den Batchversuchen mit <i>D. desulfuricans</i> bei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen (Exp. A), mit und ohne Hemmstoff Molybdat (Exp. B) und mit einer Anreicherungskultur (Exp. C) .....	27
Tab. 4.3:	Ergebnisse der schrittweisen Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors $\epsilon$ , der spezifischen Sulfatreduktionsrate und der Zellteilungsrate in Experiment A (mit <i>D. desulfuricans</i> bei verschiedenen Inkubationstemperaturen) und Experiment B (mit <i>D. desulfuricans</i> mit und ohne Molybdat) .....	40
Tab. 5.1:	Übersicht über die verschiedenen Säulentypen und deren Betriebsparameter .....	52

## Abkürzungsverzeichnis

AGK	Angewandte Geologie Karlsruhe
BG	Bestimmungsgrenze (9 x sigma)
bi-dest-Wasser	2-fach destilliertes demineralisiertes Wasser
BSR	bakterielle Sulfatreduktion
CDT	Canyon Diablo Troilite
CSA	Kohlenstoff-Schwefel-Analysator
DOC	dissolved organic carbon
EA	Element-Analysator
HR-ICP-MS	High Resolution - Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometer
IAEA	International Atomic Energy Agency
IBA	Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometer
IR-MS	Isotope Ratio – Mass Spectrometer
LW	Leitungswasser
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachgewiesen
NRT	Abwasser aus der Kläranlage Neureut
NWG	Nachweisgrenze (3 x sigma)
SAW	synthetisches Abwasser
SRB	sulfate reducing bacteria (sulfatreduzierende Bakterien)
SRR	Sulfatreduktionsrate
sSRR	spezifische Sulfatreduktionsrate
TRFA	Total-Reflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse
WD-XRF	Winkel-Dispersive-Röntgenfluoreszenz
Säule AGK	von der AGK mit synthetischem Abwasser betriebene Säule
Säule IBA	vom IBA mit kommunalem Abwasser betriebene Säule
Säule LW(Blank)	von der Forschergruppe „Kanalleckage“ mit Leitungswasser betriebene Säule (manchmal auch nur als Säule LW oder Säule Blank bezeichnet)
Säule NRT	von der Forschergruppe „Kanalleckage“ mit kommunalem Abwasser betriebene Säulen
Säule SAW	von der Forschergruppe „Kanalleckage“ mit synthetischem Abwasser betriebene Säule

### 1. Einleitung und Zielsetzung

Hochrechnungen zufolge versickern ca. 10 – 30 % des anfallenden Abwassers aus undichten Abwasserkanälen in den Untergrund (z.B. Dohmann et al. 1999). Mit dem Abwasser exfiltrieren auch Substanzen, die eine potentielle Gefährdung der unterliegenden Sedimente oder des Grundwassers darstellen (Koppe und Stozek 1993). Das Schicksal dieser Substanzen – mikrobieller Abbau oder Umbau, Festlegung im Sediment oder Transport der unveränderten Stoffe bzw. ihrer Metabolite ins Grundwasser – wird durch eine Vielzahl physikalischer, chemischer und mikrobieller Prozesse während der Untergrundpassage bestimmt. Häufig sind diese Prozesse auch mit Veränderungen des Redoxmilieus im Untergrund verknüpft. Welche Bedingungen jedoch speziell unter einer Kanalleckage vorliegen und wie deren räumliche Verteilung aussieht, ist kaum bekannt, aber von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung des möglichen Gefährdungspotentials.

Charakteristische Eigenschaften des Abwassers sind ein hoher Gehalt an organischer Substanz und eine vergleichsweise hohe Sulfatkonzentration (Koppe und Stozek 1993), beides Faktoren, die die Ausbildung anaerober Bedingungen mit bakterieller Sulfatreduktion begünstigen. Die bakterielle Sulfatreduktion ist mit der Fraktionierung von Schwefelisotopen verbunden, deren Ausmaß von den vorherrschenden Reaktions- bzw. Umweltbedingungen abhängt (z.B. Kaplan und Rittenberg 1964; Canfield 2001b). In Verbindung mit dem oxidativen Teil des Schwefelkreislaufs können weitere Fraktionierungen auftreten (z.B. Canfield 2001b). Die Schwefelisotopenzusammensetzung der im Zuge all dieser Umsetzungsprozesse gebildeten Reaktionsprodukte ist somit eine Funktion der Prozesse selbst und kann zu deren Identifizierung herangezogen werden. Gebildete Metallsulfide oder organische Schwefelverbindungen, die in den Sedimenten festgelegt werden, ermöglichen darüber hinaus eine zeitintegrierte Beurteilung der Verhältnisse.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Umsetzungsprozesse in den mit Abwasser belasteten Sedimenten unterhalb defekter Abwasserkanäle zu charakterisieren. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den Änderungen der Schwefelisotopenzusammensetzung des versickernden Abwassers und der abwasserbelasteten Sedimente. Diese sollen auf ihre Eignung als Indikator für das Redoxmilieu unterhalb einer Kanalleckage überprüft bzw. zu dessen Charakterisierung herangezogen werden.

Zu den möglichen Schadstoffen, die mit dem Abwasser in den Untergrund gelangen können, zählen Schwermetalle und andere Spurenelemente. Ihr Verhalten wird stark von einzelnen Umsetzungsprozessen und vom allgemeinen Redoxmilieu im Untergrund beeinflusst. Die Auswirkung der durch die Abwasserversickerung hervorgerufenen Prozesse auf den Schwermetallhaushalt unter einer Kanalleckage soll erfasst und eine hiervon ausgehende potentielle Gefährdung des Bodens und Grundwassers durch Kanalleckagen beurteilt werden.

Die zum Erreichen der Ziele durchgeführten Untersuchungen lassen sich in zwei Teile gliedern: Zunächst wird in Laborversuchen mit Bakterienkulturen der Einfluss abwasserspezifischer Bedingungen auf die Fraktionierung der Schwefelisotope bei der bakteriellen Sulfatreduktion untersucht. In Säulenversuchen wird die Versickerung des Abwassers aus Kanalleckagen simuliert, um seine Veränderungen bei der Untergrundpassage sowie seine Auswirkungen auf den Untergrund und das Grundwasser verfolgen bzw. erfassen zu können.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der an der Universität Karlsruhe bestehenden, durch die DFG geförderten interdisziplinären Forschergruppe „Kanalleckage – Gefährdungspotential von Abwasser aus undichten Kanälen für Boden und Grundwasser“ durchgeführt, in welcher das Teilprojekt A2 „Mikrobielle und geochemische Umsetzungen im Leckagebereich von Abwasserkanälen – Einfluss auf die Mobilität von Schadstoffen“ im Verbund mit dem Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers bearbeitet wurde. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen mit dazu beitragen, das von Kanalleckagen ausgehende Gefährdungspotential abzuschätzen und ein Expertensystem zur Beurteilung der Dringlichkeit einer Sanierung zu entwickeln.

## 2. Stand der Forschung

### 2.1 Allgemeine Grundlagen der Isotopenfraktionierung

Die Isotope eines Elements unterscheiden sich in der Anzahl an Neutronen, bei gleicher Anzahl von Protonen und Elektronen. Nach der klassischen Mechanik sollte kein Unterschied im Verhalten zweier chemischer Spezies, die sich nur in ihrer isotopischen Zusammensetzung unterscheiden, bestehen. Ihr Verhalten wird danach nur durch die Bindungskonstante gesteuert, welche unabhängig von der Masse ist. Das unterschiedliche Verhalten verschiedener Isotope lässt sich nach den Grundsätzen der Quantenmechanik erklären. Hiernach hat die Masse eines Atoms einen Einfluss auf die Vibrationsfrequenz einer Bindung. Zwischen Frequenz und Masse besteht dabei eine inverse Beziehung, d.h. ein isotopisch schweres Molekül hat eine niedrigere Vibrationsfrequenz und ist damit energetisch stabiler als sein isotopisch leichterer Gegenspieler. Alle Substanzen werden demnach durch den Ersatz eines leichten Isotops durch ein schweres stabilisiert. Die Tatsache, dass unterschiedliche Substanzen unterschiedlich starke Affinitäten für das schwere Isotop haben, ist der eigentliche Antrieb für die Isotopenfraktionierung zwischen zwei Substanzen. Die Stärke einer Bindung beeinflusst die Fraktionierung durch die Tatsache, dass starke Bindungen höhere Frequenzunterschiede aufweisen als schwache Bindungen und sich daher durch eine hohe Affinität für das schwere Isotop auszeichnen (Chacko et al. 2001).

Bei der Isotopenfraktionierung unterscheidet man zwei Effekte – Gleichgewichts-isotopenfraktionierung und kinetische Fraktionierung – die beide auch nebeneinander auftreten können (Hoefs 1997).

Die Gleichgewichtsfractionierungen lassen sich als eine spezielle Art chemischer Gleichgewichtsreaktionen darstellen:



mit a bzw. b = Anzahl der Mole der Substanz A oder B

und  $^1X$  = leichtes bzw.  $^2X$  = schweres Isotop des Atoms X

Nach dem Massenwirkungsgesetz lässt sich hieraus folgende Gleichgewichtskonstante K berechnen:

$$K = \frac{\binom{2}{XA}^a \times \binom{1}{XB}^b}{\binom{1}{XA}^a \times \binom{2}{XB}^b} = \frac{\binom{2}{XA/1XA}^a}{\binom{2}{XB/1XB}^b} \quad [\text{Gl. 2.2}]$$

Diese Konstante  $K$  ist von der Temperatur und vom Druck abhängig, wobei die Abhängigkeit vom Druck i.d.R. so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann.

Bei der Beschreibung von Isotopenaustauschreaktionen wird nicht die Gleichgewichtskonstante  $K$  angegeben sondern der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$ , welcher mit  $K$  folgendermaßen in Verbindung steht:

$$\alpha = K^{1/n} \quad [\text{Gl. 2.3.}]$$

mit  $n$  = Anzahl der ausgetauschten Atome.

Isotopenaustauschreaktionen werden üblicherweise in der Weise dargestellt, dass nur ein Atom ausgetauscht wird. In diesem Fall ist  $\alpha = K$ .

Für die Substanzen A und B ergibt sich damit als  $\alpha$ :

$$\alpha_{A-B} = \frac{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Substanz A}}}{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Substanz B}}} = \frac{R_{\text{Substanz A}}}{R_{\text{Substanz B}}} \quad [\text{Gl. 2.4.}]$$

Da die Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung eher recht klein sind, werden sie in Form eines  $\delta$ -Wertes in [‰] relativ zu einem Standard angegeben:

$$\delta_A [\text{‰}] = \left[ \frac{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Substanz A}}}{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 10^3 \quad \text{bzw.} \quad \delta_B [\text{‰}] = \left[ \frac{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Substanz B}}}{\left(\frac{{}^2X}{{}^1X}\right)_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 10^3$$

[Gl. 2.5. und 2.6.]

Die Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung zwischen beiden Substanzen A und B werden als  $\Delta$  angegeben und stehen mit den Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  wie folgt in Beziehung:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad [\text{Gl. 2.7.}]$$

Kinetische Fraktionierungen treten häufig bei unvollständigen, irreversiblen Reaktionen wie Evaporation und Kondensation oder bei biologischen Prozessen auf. Hierbei wird i.d.R. das leichtere Isotop, da Bindungen mit diesem weniger stabil damit und leichter zu brechen sind, im Reaktionsprodukt angereichert. Bei einer einstufigen, von weiteren Faktoren unabhängigen Reaktion, ergibt sich der Fraktionierungsfaktor zwischen dem Reaktanden A und dem Produkt B aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  beider Isotopenreaktionen:



$$\text{gilt} \quad \alpha = k1/k2 \quad [\text{Gl. 2.9}]$$

Die isotopische Zusammensetzung des Produkts wird dabei auch von der Nachlieferung des Substrats beeinflusst. Man unterscheidet hier sogenannte offene Systeme, in denen der Nachschub an Substrats unbegrenzt ist und geschlossene Systeme, in welchen das Substrat mit fortschreitender Reaktion abnimmt (Nakai und Jensen 1964). Während sich im offenen System die Isotopenzusammensetzung des Substrats während der Reaktion nicht ändert und  $\alpha$  sich einfach aus dem Verhältnis beider Reaktionskonstanten (s.o.) errechnet, bewirkt im geschlossenen System die kontinuierliche präferentielle Reaktion des isotopisch leichteren Moleküls eine allmähliche Anreicherung des schwereren Moleküls im zurückbleibenden Substrat. Dieser Prozess lässt sich mit der Rayleigh Destillationsgleichung beschreiben und der Fraktionierungsfaktor danach wie folgt berechnen (Hoefs 1997):

$$\frac{R_0}{R_t} = f (1 - 1/\alpha) \quad [\text{Gl. 2.10}]$$

mit  $R_0$  und  $R_t$  = Isotopenverhältnis des Reaktanden zu Beginn (0) und zum Zeitpunkt t

$f$  = Fraktion des verbleibenden Reaktanden

Die Isotopenzusammensetzung des akkumulierten Produkts ( $P_t$ ) ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

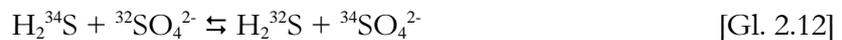
$$\frac{P_t}{R_0} = \frac{1 - f^{1/\alpha}}{1 - f} \quad [\text{Gl. 2.11}]$$

## 2.2 Biogeochemie der Schwefelisotopenfraktionierung

Schwefel kommt in der Natur in vier verschiedenen stabilen Isotopen mit Häufigkeiten zwischen 95% und 0,02% vor:  $^{32}\text{S}$  (95,02%),  $^{33}\text{S}$  (0,75%),  $^{34}\text{S}$  (4,21%) und  $^{36}\text{S}$  (0,02%) (MacNamara und Thode 1950; zit. in Hoefs 1997). Zur Betrachtung von Fraktionierungseffekten werden hiervon meist die Verhältnisse der beiden häufigsten Isotope,  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$ , herangezogen. Die Isotopenzusammensetzung wird dabei relativ zum internationalen Standard Canyon Diablo Troilite (CDT) angegeben. Natürlich vorkommender Schwefel weist eine Isotopenzusammensetzungen auf, welche von -40 bis +40‰  $\delta^{34}\text{S}$  reicht, wobei einige wenige Proben auch stärkere Anreicherungen bzw. Verarmungen zeigen (Thode 1988). Die große Variabilität in der Schwefelisotopenzusammensetzung ist die Folge von Gleichgewichts- wie auch kinetischen Fraktionierungseffekten.

### 2.2.1 Gleichgewichtseffekte bei der S-Isotopenfraktionierung

Die Verteilung der Schwefelisotope im System  $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_4^{2-}$  lässt sich durch folgende Gleichgewichtsbeziehung beschreiben:



Für dieses Gleichgewicht beträgt K bzw.  $\alpha$  bei 25°C 1,074, d.h. Sulfat sollte unter diesen Bedingungen im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{S}$  um 74‰ mit dem schwereren Isotop angereichert sein (Thode 1988). Tabelle 2.1 enthält weitere experimentell bestimmte oder berechnete Gleichgewichtskonstanten zwischen verschiedenen Schwefelspezies.

Tab. 2.1: Gleichgewichtskonstanten für Schwefelaustauschreaktionen bei niedrigen Temperaturen (Tudge und Thode 1950, zit. in Thode 1988 bzw. Chambers und Trudinger 1979)

Austauschreaktion	K bei 0°C	K bei 25°C
${}^{32}\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2^{34}\text{S} \rightleftharpoons {}^{34}\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2^{32}\text{S}$	1,085	1,074
${}^{32}\text{SO}_4^{2-} + {}^{34}\text{S}^{2-} \rightleftharpoons {}^{34}\text{SO}_4^{2-} + {}^{32}\text{S}^{2-}$	1,101	1,088
$\text{H}_2^{32}\text{S} + {}^{34}\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2^{34}\text{S} + {}^{32}\text{S}^{2-}$	1,015	1,013
$\text{H}_2^{32}\text{S} + \text{H}^{34}\text{S}^- \rightleftharpoons \text{H}_2^{34}\text{S} + \text{H}^{32}\text{S}^-$		1,006
$(1/8) {}^{32}\text{S}_8 + \text{H}_2^{34}\text{S} \rightleftharpoons (1/8) {}^{34}\text{S}_8 + \text{H}_2^{32}\text{S}$	1,003	1,003
$(1/8) {}^{32}\text{S}_8 + {}^{34}\text{S}^{2-} \rightleftharpoons (1/8) {}^{34}\text{S}_8 + {}^{32}\text{S}^{2-}$	1,018	1,016
$\text{H}_2^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_2$	1,037	1,032

Das mögliche Bestimmen einer Gleichgewichtskonstanten für ein System zweier Schwefelspezies bedeutet jedoch nicht, dass sich ein Isotopengleichgewicht auch tatsächlich einstellen wird. Sind aufgrund der vorherrschenden Bedingungen keine Reaktionen möglich, wird auch die isotopische Zusammensetzung beider Komponenten unverändert bleiben. Im System  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{S}$  sind beispielsweise Wasser sowie hohe Temperaturen nötig, damit überhaupt eine Reaktion stattfinden kann. In anderen Fällen ist die Zeit, die dazu nötig ist ein Gleichgewicht einzustellen, auch für geologische Maßstäbe viel zu lang. Das System hat dann möglicherweise eine Isotopenzusammensetzung, die zwischen seinem ursprünglichen Wert und dem Gleichgewichtswert liegt (Thode 1988). Auch die thermochemische Reduktion von Sulfat zu Sulfid, den beiden extremsten Oxidationszuständen des Schwefels mit der höchsten Gleichgewichtskonstante, war bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  im Laborversuch bisher nicht möglich (Trudinger et al. 1985, zit. in Hoefs 1997).

### 2.2.2 Kinetische Effekte bei der S-Isotopenfraktionierung

Kinetische Fraktionierungen treten häufig bei mikrobiellen Prozessen auf (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; etc.). Anders als bei der Gleichgewichtsfractionierung, bei welcher die Temperatur entscheidend ist, wird das Ausmaß der Fraktionierung bei den mikrobiellen Prozessen vom Stoffwechselprozess und den Randparametern, die diesen beeinflussen (Temperatur, Konzentration des Elektronendonors und Elektronenakzeptors) sowie vom involvierten Organismus bestimmt.

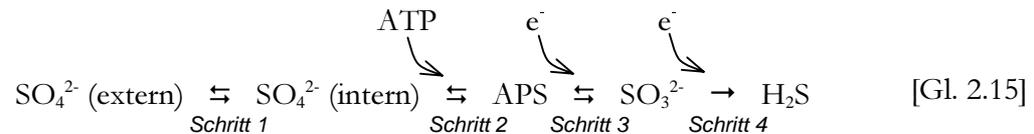
Bei der assimilatorischen Sulfatreduktion wurden nur geringe Fraktionierungen um durchschnittlich etwa  $1,5\text{‰}$  ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{org.-s}}$ ) beobachtet (Kaplan und Rittenberg 1964; Trust und Fry 1992). Die dissimilatorische Sulfatreduktion zeichnet sich dagegen durch Fraktionierungen bis zu  $46\text{‰}$  aus (Kaplan und Rittenberg 1964). Worthmann et al. (2001) konnten anhand von Messungen in Tiefseesedimenten sogar einen Fraktionierungsfaktor von 1,065 modellieren. Dissimilatorische Sulfatreduktion wird von sulfatreduzierenden Bakterien durchgeführt, die durch Reduktion des Sulfats bei gleichzeitiger Oxidation organischer Substanz oder  $\text{H}_2$  ihren Energiestoffwechsel betreiben:



Die Isotopenfraktionierung bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion wurde bereits eingehend untersucht, insbesondere für die Spezies *Desulfonivibrio desulfuricans*. Entwickelte Modelle zur Isotopenfraktionierung bei der Sulfatreduktion basieren auf vier grundlegenden Beobachtungen:

1. Bei der Verwendung organischer Elektronendonatoren wird das Ausmaß der Fraktionierung von der zellspezifischen Sulfatreduktionsrate (sSRR) beeinflusst, wobei im allgemeinen niedrige sSRR höhere Fraktionierungen zur Folge haben.
2. Mit H<sub>2</sub> als Elektronendonator sind die Fraktionierungen geringer.
3. Die Fraktionierungen werden deutlich geringer, wenn die Sulfatkonzentration zum limitierenden Faktor wird (unterhalb ca. 1 mM SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).
4. Bei ausreichendem Sulfatangebot liegen die Fraktionierungen zwischen 3 und 46‰, im Mittel bei 18‰ (Canfield 2001b).

Diese Beobachtungen lassen sich durch Betrachtung der Einzelschritte des Sulfatreduktionsprozesses erklären:



Schritt 1, der Sulfattransport in die Zelle ist ein reversibler Schritt und ist – wenn überhaupt – mit einer geringen Fraktionierung  $\leq -3\text{‰}$  verbunden. Schritt 2, die Aktivierung von Sulfat durch ATP (Adenosin-5'-Triphosphat) und Bildung von APS (Adenosin-5'-Phosphosulfat) ist ebenfalls reversibel. In diesem Schritt findet keine Fraktionierung statt. In Schritt 3 wird APS zu Sulfit reduziert. Dieser ebenfalls reversible Schritt ist mit dem Aufspalten einer S-O-Bindung verbunden und damit mit einer Fraktionierung der S-Isotope. Experimentell wurden bei der rein anorganischen Reduktion von Sulfat zu Sulfit Fraktionierungen um etwa 22‰ bestimmt, was dem theoretischem Gleichgewichtsfractionierungsfaktor von 24‰ zwischen Sulfat und Sulfid bei 20°C recht nahe kommt (Harrison 1957, zit. in Kemp und Thode 1958). Der letzte Schritt, die Reduktion von Sulfit zu Sulfid ist nicht reversibel. Auch hier findet ein Aufspalten einer S-O-Bindung statt. Die für diesen Schritt gefundenen Fraktionierungsfaktoren variieren zwischen lediglich 6‰ (bei wachsenden Zellen; Habicht et al. 1998) und 37‰ (bei Hefezellen: Kaplan und Rittenberg 1964) bzw. zwischen 9 und 25‰ (mit *D. desulfuricans*: Kemp und Thode 1968; Kaplan und Rittenberg 1964; Harrison und Thode 1958; Rees 1973).

Der Fraktionierungsfaktor des gesamten Sulfatreduktionsprozesses sollte sich aus der Summe der einzelnen Fraktionierungsfaktoren ergeben. Das bisher gemessene Maximum von 46‰ liegt in diesem Bereich. Abweichungen davon ergeben sich, wenn einzelne Reaktionsschritte zum limitierenden Faktor werden. Beispielsweise findet keine oder nur eine geringe Fraktionierung statt, wenn die Sulfataufnahme zum limitierenden Faktor wird, da dann das gesamte aufgenommene Sulfat reduziert wird. Maximale Fraktionierungen sind zu erwarten wenn die Reaktionsschritte 1 bis 3 im Gleichgewicht stehen und Schritt 4 limitierend wird. Dieser Zustand wird am ehesten bei niedrigen spezifischen Sulfatreduktionsraten erreicht und erklärt die dann auftretenden höheren Fraktionierungen.

Die beschriebenen Prinzipien veranschaulichen jedoch nur den Mechanismus der Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion. Sie sind nicht dazu geeignet, einen Fraktionierungsfaktor vorherzusagen, da sich dieser – auch bei einer gegebenen sSRR – in einem weiten Bereich bewegen kann. Für das genaue Ausmaß der Fraktionierung ist insbesondere auch der momentane metabolische Zustand des Organismus mitentscheidend (Canfield 2001b). Unter physiologischen Stressbedingungen kann die Fraktionierung auch vermindert werden.

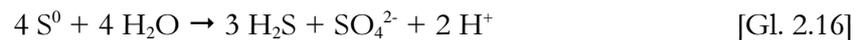
In der Natur findet man häufig Sulfide, die im Vergleich zum vorhandenen Sulfat wesentlich stärker an  $^{34}\text{S}$  verarmt sind, als sich durch die bisher gefundenen maximalen Fraktionierungen von 46‰ erklären lässt. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist davon auszugehen, dass die stärkeren Fraktionierungen durch den oxidativen Teil des Schwefelkreislaufs verursacht werden. Beispielsweise werden in marinen Küstensedimenten mehr als 90% des gebildeten Sulfids reoxidiert (Jørgensen 1982, 1990). Die Oxidation kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. durch anorganische Oxidation von Sulfid zu Sulfat, elementarem Schwefel oder zu einer intermediären S-Spezies
2. durch nicht-phototrophe, biologische Oxidation von Sulfid (und elementarem Schwefel)
3. durch phototrophe Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen
4. durch Disproportionierung von Schwefelverbindungen mit intermediärer Oxidationsstufe.

Die ersten drei Varianten benötigen jeweils die Anwesenheit eines Elektronenakzeptors (z.B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ) oder Licht bei phototropher Oxidation). Bei der Disproportionierung ist kein externer Elektronenakzeptor nötig sondern der Ladungsausgleich erfolgt durch Produktion von Sulfat und Sulfid.

Bei der nicht biologischen Oxidation von Sulfid zu Sulfat oder zu einer intermediären S-Spezies wurden Fraktionierungen um 4 – 5‰ ( $\Delta_{\text{Reaktant-Produkt}}$ ) gefunden, bei der nicht biologischen Oxidation von  $\text{SO}_3^{2-}$  weniger als 1‰. Auch die Fraktionierung während der phototrophen Oxidation ist vernachlässigbar gering (-2 bis 0‰). Bei der biologischen, nicht phototrophen Oxidation von Sulfid wurden in Bezug auf das Hauptreaktionsprodukt ebenfalls nur geringe Fraktionierungen gefunden. Während dieser Oxidation entstehen jedoch neben dem Hauptprodukt  $\text{S}^0$  auch geringe Mengen an  $^{34}\text{S}$  angereicherte Polythionate und an  $^{34}\text{S}$  verarmtes  $\text{SO}_4^{2-}$  (Fry et al. 1984, 1986a, zit. in Canfield 2001b; Fry et al. 1988a, 1988b; Kaplan und Rittenberg 1964).

Die bei der Oxidation gebildeten S-Spezies intermediärer Oxidationsstufe ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^0$ ) werden relativ schnell weiter umgesetzt, entweder durch erneute Reduktion oder durch Disproportionierung:



Zur Disproportionierung sind eine Reihe von Organismen, darunter auch Sulfatreduzierer, in unterschiedlichem Ausmaß befähigt. Die Fraktionierungen bei der Disproportionierung von elementarem Schwefel [Gl. 2.16] bewegen sich generell in einem recht engen Bereich, wobei das produzierte Sulfid um etwa 6,1‰ an  $^{34}\text{S}$  verarmt ist und Sulfat um etwa 18,3‰ an  $^{34}\text{S}$  angereichert ist; die isotopische Zusammensetzung des elementaren Schwefels zeigt keine Veränderungen (Canfield und Thamdrup 1994; Canfield 2001b). Bei der Disproportionierung von Sulfit [Gl. 2.17] entsteht stark  $^{34}\text{S}$  verarmtes  $\text{H}_2\text{S}$  (21 – 37‰) und Sulfat, das um 7-12‰ mit  $^{34}\text{S}$  angereichert ist (Habicht et al. 1998; Canfield 2001b). Thiosulfat besteht aus einem inneren Sulfonat-S ( $-\text{SO}_3^-$ ; Ox.-Stufe +V) und einem äußeren Sulfan-S ( $-\text{S}$ ; Ox.-Stufe -I). Bei der Disproportionierung [Gl. 3.18] stammt das produzierte Sulfid aus dem Sulfan-S und ist im Vergleich zu diesem deutlich an  $^{34}\text{S}$  verarmt. Das Sulfat entstammt dem Sulfonat-S und ist im Vergleich zu diesem mit  $^{34}\text{S}$  angereichert. Das zurückbleibende Thiosulfat verarmt dabei an  $^{34}\text{S}$  (Cypionka et al. 1998; Habicht et al. 1998; Jørgensen 1990).

### *2.3 Schwefelisotopie als Umweltindikator*

Unter den üblichen Bedingungen an der Erdoberfläche haben vor allem die kinetischen Fraktionierungen einen bedeutenden Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung verschiedener Schwefelspezies. Da das Ausmaß der Fraktionierung von den jeweiligen Milieubedingungen abhängig ist (s. Kap. 2.2), können die im Zuge der Umsetzung von Schwefelverbindungen gebildeten Reaktionsprodukte dazu herangezogen werden, die Bedingungen zum Zeitpunkt ihrer Bildung zu rekonstruieren oder Teilprozesse des Schwefelkreislaufs nachzuvollziehen. Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung verschiedener Substanzen ermöglichen auch die Identifizierung von Schwefelquellen und Senken.

Beispielsweise ermöglicht die Isotopenzusammensetzung evaporitisch gebildeten Meerwassersulfats die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen (z.B. Holser 1977, zit. in Hoefs 1997). Die Variabilität des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts sedimentärer Sulfide erlaubt Rückschlüsse auf die erdgeschichtliche Entwicklung des Schwefelkreislaufs (z.B. Shen et al. 2001 zit. in Canfield 2001b). Bei der Untersuchung jüngerer Sedimente liegt der Schwerpunkt der Anwendung von Schwefelisotopensignaturen auf der Charakterisierung diagenetischer Prozesse oder auch auf der Untersuchung der Bedingungen, die zur Bildung der Schwefelverbindungen führten. In Sedimenten ist die Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelspezies von einer Reihe Faktoren abhängig. Neben den in den vorausgegangenen Kapiteln genannten v.a. mikrobiellen Prozessen oder Reservoireffekten, deren Auswirkungen aus Laborversuchen gut erforscht sind, wird die Verteilung des Schwefels bzw. der Schwefelisotope hier zusätzlich durch physikalische Prozesse wie Diffusion und Adsorption und den Ab-/Umbau organischer Substanz bestimmt. Untersuchungen der Verteilung verschiedener Schwefelspezies bzw. deren Isotopenzusammensetzungen – zumeist in Verbindung mit anderen geochemischen Parametern – wurden häufig im marinen Bereich vorgenommen. Bildungsmechanismen organischer Schwefelverbindungen standen im Mittelpunkt der Untersuchungen von z.B. Passier et al. (1999), Werne et al. (2003), Canfield et al. (1998), Brüchert (1998). S-Isotopenuntersuchungen zur Betrachtung diagenetischer Prozesse, zur Charakterisierung benthischer Redoxbedingungen oder der Intensität biologischer Prozesse wurden beispielsweise von Böttcher et al. (1998) und Brüchert et al. (2000) durchgeführt. Vergleichbare Studien zur Erfassung diagenetischer Prozesse liegen auch für den terrestrischen und semi-terrestrischen Bereich vor, beispielsweise an Tiefenprofilen aus Wald- und Torfböden (Novak et al. 1994; Novak et al. 2003; Mayer 1993 zit. in Schmalz et al. in press.; Bates et al. 1998; Bottrell and Coulson 2003).

Die unterschiedliche Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelquellen kann dazu herangezogen werden, diese zu identifizieren oder auch die Verteilung des Schwefels in der Umwelt aufzuzeigen. Häufig geschieht dies in Verbindung mit anthropogen bedingten Schwefeleinträgen, beispielsweise infolge schwefelhaltiger Emissionen bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe oder anderer industrieller Tätigkeit (z.B. Novak et al. 1994; Krouse et al. 1988). Auch bei hydrologischen oder wasserwirtschaftlichen Fragestellungen werden Schwefelisotopensignaturen zur Identifikation verschiedener Schwefelquellen und zur Erforschung von Mobilisierungsmechanismen verwendet (Herlitzius et al. 2001; Trettin et al. 2002; Knöller et al. 2003). Andererseits können auch kontaminationsbedingte Umweltveränderungen, insbesondere des Redoxmilieus, durch ihre Auswirkung auf die Schwefelisotopie nachgewiesen werden. Bottrell et al. (1995) zeichneten anhand der Schwefelisotopenzusammensetzung von Sulfid und Sulfat im Porenwasser eines Aquifers die räumliche Ausbreitung eines Kontaminationsplumes nach. Die Intensivierung biologischer Abbauprozesse, insbesondere der Sulfatreduktion, konnte aufgrund ihres Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung auch für Deponiesickerwässer und andere Verunreinigungen aufgezeigt werden (z.B. Hoefs 1997; Asmussen und Strauch 1998; Goody et al. 2002). Im marinen Bereich ließ sich die Intensivierung sulfatreduzierender Prozesse beim Abbau des aus undichten Pipelines versickernden Erdöls oder -gases aus hierdurch verursachten S-Isotopenfraktionierungen erkennen (Aharon und Fu 2003).

Untersuchungen der Schwefelisotopenzusammensetzung in Verbindung mit dem Einfluss von Abwasser nutzten beide Aspekte, seine abweichende Isotopenzusammensetzung, wie auch seinen Einfluss auf biologische Umsetzungen. So konnte der Einfluss von abwasserbürtigem organischem Material auf marine Sedimente einerseits durch seine Isotopensignatur, andererseits durch die Intensivierung der Sulfatreduktion nachgewiesen werden (Sweeney and Kaplan 1980; Sweeney et al. 1980; v. Dover et al. 1992; Brüchert und Pratt 1999). Im Aquifer unterhalb eines Lagers für Fäkalien aus der Tierhaltung fanden Goody et al. (2002) noch Jahrzehnte später Hinweise auf die Intensivierung von Abbauprozessen, die sich auch in der Schwefelisotopensignatur niederschlugen. Grundwasseruntersuchungen in Florida ergaben eine Korrelation zwischen hohen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des gelösten Sulfat und der Infiltration von Abwasser (Kaufmann und Eastoe 1998). Andererseits bewerteten Barrett et al. (1999) die Schwefelisotopenzusammensetzung des Grundwassers gerade aufgrund der starken Schwankungen infolge von Redoxprozessen und wechselnden Schwefelquellen als wenig geeigneten Indikator für abwasserbedingte Verunreinigungen des Grundwassers. Untersuchungen, die sich mit der Schwefelisotopenzusammensetzung der durch direkte Abwasseraufgabe bzw. Versickerung beeinflussten Sedimente befassen, liegen bisher nicht vor.

### ***2.4 Kanalleckagen und ihre Auswirkungen auf die Umwelt***

Der Anteil sanierungsbedürftiger Abwasserkanäle des öffentlichen Kanalnetzes in der BRD wird neuesten Hochrechnungen zufolge auf 31% geschätzt, davon sind ca. 17% kurz- bis mittelfristig zu sanieren (Berger et al. 2002). Bei privaten Abwasserleitungen wird der Anteil sanierungsbedürftiger Kanäle mit 40% noch höher eingeschätzt (Berger et al. 2002). Studien aus anderen Ländern und internationale Forschungsaktivitäten belegen, dass die Problematik defekter Abwasserkanäle nicht nur auf die BRD beschränkt ist (z.B. Ertl. et al 2002; Vollertsen und Hvitved-Jacobsen 2002; Ellis et al. 2002). Zur Sanierung allein der kurz- und mittelfristig zu behebenden Schäden des öffentlichen Kanalnetzes in der BRD liegen die finanziellen Aufwendungen bei rund 45 Milliarden Euro (Berger et al. 2002), die Beseitigung aller Schäden ist finanziell kaum tragbar. Die Klassifizierung der Schäden und Einstufung der Kanäle nach ihrer Sanierungsbedürftigkeit erfolgt aufgrund ihres baulichen Zustands, das tatsächliche Gefährdungspotential einer Kanalleckage bleibt bei der Schadensklassifizierung unberücksichtigt. Undichte Abwasserkanäle bergen zwei Risiken, je nach ihrer Lage, unter oder über dem Grundwasserspiegel. Unterhalb des Grundwasserspiegels kann eindringendes Grundwasser eine Überlastung oder zumindest zusätzliche Belastung des Abwassernetzes und der Abwasserreinigungsanlagen verursachen, durch Wassermengen, die eigentlich nicht der Reinigung bedürfen. Oberhalb des Grundwasserspiegels kann durch Kanalleckagen versickerndes Abwasser sowohl die unterliegenden Sedimente im Bereich der Leckage als auch das Grundwasser verunreinigen.

Zahlreiche Untersuchungen hatten zum Ziel, die Menge des aus exfiltrationswirksamen Kanalleckagen versickernden Abwassers zu bestimmen. Die Ergebnisse variieren in einem weiten Bereich zwischen 6 und 30% des jährlichen Abwasseranfalls (Laistner, H. 1989; Müller und Schmidt-Bleek 1988; beide zit. in Dohmann et al. 1999). Dies entspricht einer jährlichen Exfiltrationsmenge von 300 bis 1336 Mio. m<sup>3</sup> Abwasser (Müller und Schmidt-Bleek 1998; Statistisches Bundesamt 1994; beide zit. in Dohmann et al. 1999). Untersuchungen zu Mengen, die aus einzelnen Kanalleckagen exfiltrieren, ergeben gleichfalls stark voneinander abweichende Ergebnisse, da die Exfiltrationsmenge vor allem durch die Geometrie der Leckage selbst, die Füllhöhe des Kanals, die unterliegenden Sedimenten etc. bestimmt wird. In Laborversuchen wurden beispielsweise Exfiltrationsmengen zwischen 0,001 l/d/cm<sup>2</sup> und 0,06 l/d/cm<sup>2</sup> bei verschiedenen Leckagearten und Sedimenten bestimmt (Vollertsen und Hvitved-Jacobsen 2002; Brömssen et al. 1985 zit. in Vollertsen und Hvitved-Jacobsen 2002). Untersuchungen von Dohmann et al. (1999) ergaben für einen Kanalrohr in Sandbettung mit einem Sohlenlängsriss

von 4 mm Breite im Langzeitversuch (22 Tage) mit 0,04 l/h/m (=0,384 l/d/cm<sup>2</sup>) wesentlich höhere Exfiltrationsraten. In einem von der Forschergruppe Kanalleckage betriebenen Großversuchsstand mit einem ca. 0,5 cm breitem Querriss wurden Exfiltrationsmengen von ca. 2/l/d (Roddewig pers. Mitteilung) bestimmt.

Der Einfluss von Kanalleckagen – sowohl hinsichtlich der Abwasserexfiltration wie auch der -infiltration – auf den urbanen Wasserhaushalt war Gegenstand der Untersuchungen von z.B. Eiswirth (2002) und Wolf et al. (subm.). Eine Reihe von Studien hatte zum Ziel, den Einfluss des Abwassers auf das Grundwasser zu bestimmen, entweder betreffend möglicher Gefährdungen durch Bakterien, Arzneimittel und andere potentiell schädliche Substanzen (Barrett et al. 1999; Hua et al. 2003) oder zur Bestimmung geeigneter Marker-Spezies für abwasserbeeinflusstes Grundwasser (z.B. Barrett et al. 1999).

Zur Feststellung möglicher Auswirkungen einer Kanalleckage auf den Boden wurden von Dohmann et al. (1999) Bodensäulenexperimente durchgeführt. Nach 80-tägiger Versickerung konnte in diesen Bodensäulen ein Abwassereinfluss bis in 20 mm Tiefe gefunden werden. Im Rahmen eines BMBF-Verbundvorhabens wurden Untersuchungen an realen Schadensfällen durchgeführt (Hagendorf und Krafft 1996; Clodius et al. 1999). Einträge von Abwasserinhaltsstoffen ins Sediment blieben nach diesen Untersuchungen auf die unmittelbare Umgebung unterhalb des Schadens (ca. 10 cm unter Rohrsohle) begrenzt. Der Eintrag organischen Materials mit dem Abwasser führte in diesem Bereich zur Erhöhung der Austauschkapazität und günstigeren Bedingungen für biologische Abbauvorgänge. Bezüglich ihrer Schwermetallgehalte (Blei, Kupfer, Zink) überschritten bis zu 85% der Proben aus dem abwasserbeeinflussten Bereich die „häufig vorkommenden Gehalte“ nach Kloke (1980). In einigen Fällen wurden auch die Grenzwerte der „Holland-Liste“ überschritten, was die weitere Nutzung der Böden bzw. Aushubsmassen eingeschränkt. Im Abstand von >20 cm unter der Rohrsohle wurden jedoch keine bzw. vernachlässigbar wenige schwermetallbelastete Sedimente vorgefunden. Ein Eintrag abwasserbürtiger Substanzen ins Grundwasser konnte in diesen Untersuchungen zwar nicht nachgewiesen werden, wurde aber insbesondere bei grobem Untergrund (Grobsand bzw. Kies) und geringem Abstand zwischen Rohrsohle und Grundwasser (<100 cm bzw. 50 cm) als wahrscheinlich erachtet. Eine Angabe genauer „Belastungswerte“ war den Autoren aufgrund der mangelnden Datenbasis nicht möglich. Auch ist es aufgrund der dynamischen Prozesse bei der Abwasserexfiltration schwierig, Ergebnisse aus Einzelschadenuntersuchungen unmittelbar auf andere Verhältnisse zu übertragen, was die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen unterstreicht.

## 3. Analytik

### *3.1 pH-Wert, Temperatur, H<sub>2</sub>S-Gehalt der Wasserproben*

Für die Messung hydrochemischer und physikalischer Parameter der Abwasserproben aus den Vorversuchen (Kap. 5.3) standen eine Reihe verschiedener Sensoren zur Verfügung. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter der Fa. WTW ermittelt (pH 340/ION-Set). Zur Temperaturbestimmung kam ein digitales Thermometer zum Einsatz. Der Gehalt an gelöstem H<sub>2</sub>S wurde potentiometrisch mittels eines H<sub>2</sub>S-Sensors (Water Test Co., WT-573-H<sub>2</sub>S-S0) bestimmt. Die Nachweisgrenze des Sensors liegt bei <0,3 µg/l H<sub>2</sub>S.

### *3.2 Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalt der Wasserproben*

Die Konzentrationen an gelöstem Chlorid, Nitrat und Sulfat in den wässrigen Proben wurden ionenchromatographisch mit einem Dionex DX100 mit Suppressortechnik bestimmt. Als stationäre Phase diente ein Latex Anionenaustauscher (IonPac AS4A-SC, 4mm). Der Eluent (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>= 1,8/1,7 mmol/l) wurde mit einer Fließrate von 2 ml/min aufgegeben. Die Detektion erfolgte anhand der Leitfähigkeit in einem Messbereich von 1 bis 30 µS/cm. Die Nachweisgrenzen lagen für Chlorid bei 0,2 mg/l, für Nitrat bei 0,4 mg/l und für Sulfat bei 0,2 mg/l. Die relative Standardabweichung betrug 1,6 % für Chlorid, 1,5 % für Nitrat und 0,8 % für Sulfat.

### *3.3 Gesamtsulfid*

Der Gehalt an Gesamtsulfid in den Proben der Batchversuche wurde photometrisch mit der Methylen-Blau-Methode nach Cline (1969) bestimmt. Die Reagenzlösung wurde für einen Konzentrationsbereich von 250 bis 1000 µmol/l Sulfid angesetzt (Cline 1969). Aufgrund der limitierten Probemenge einerseits und zum Abdecken verschiedener Konzentrationsbereiche andererseits, wurde die Methode dahingehend abgeändert, dass nur Probenmengen von jeweils 1 und 4,5 ml verwendet wurden (siehe Tab. 3.1). Die Proben wurden mit zuvor kalibrierten Einwegspritzen direkt durch den Gummistöpsel aus den Serumflaschen entnommen und durch Zugabe 1 molarer Zinkacetat-Lösung konserviert. Bis zur photometrischen Bestimmung wurden

die Proben gekühlt und im Dunkeln aufbewahrt. Vor der Zugabe der Reagenzlösung wurden die 1 ml Proben mit 7,9 ml O<sub>2</sub>-freiem bi-dest-Wasser (zweifach destilliertes demineralisiertes Wasser) verdünnt. Zur Vermeidung eines Probentransfers mit möglichem H<sub>2</sub>S-Verlust wurde die Reagenzlösung direkt in die Spritzen zugegeben.

Tab. 3.1: Probenahme-, Konservierungs- und Verdünnungsschema der Sulfidproben entsprechend der erwarteten Sulfidkonzentration

erwartete S <sup>2-</sup> <sub>Gesamt</sub> -Konz.	Spritzen- volumen	Probe	Zink-Acetat	H <sub>2</sub> O	Reagenz- lösung	Gesamtvolumen in Spritze
0,250 bis 2 mmol/l	5 ml	4,5 ml	0,5 ml	0 ml	1 ml	6 ml
1 bis 20 mmol/l	10 ml	1 ml	1,1 ml	7,9 ml	2 ml	12 ml

Nach Entwicklung des Farbkomplexes und gegebenenfalls weiterer Verdünnung wurde die Extinktion bei  $\lambda = 665$  nm mit einem Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS Spektrophotometer in einer 1cm Glasküvette bestimmt. Zur Kalibrierung wurden Standards aus einer Sulfid-Stamm-Lösung (ca. 0,24 g Na<sub>2</sub>Sx9H<sub>2</sub>O gelöst in 1000 ml O<sub>2</sub>-freiem bi-dest-Wasser) hergestellt, denen ebenfalls als Konservierungsreagenz Zinkacetat zugesetzt wurde. Die Standardisierung der Sulfidstamm-Lösung erfolgte iodometrisch (Fonselius et al. 1983). Die relative Standardabweichung der Sulfidbestimmung lag bei <7%, die NWG bei 0,1 mmol/l.

### 3.4 Bestimmung gelöster Schwermetalle und Spurenelemente

Die Konzentrationen gelöster Schwermetalle und Spurenelemente in den Proben des Kläranlagenzulaufs, der Säulenzu- und -abläufe sowie der Säulenporenwässer wurden überwiegend mittels HR-ICP-MS (Axiom, VG-Elemental) bestimmt. Zur Messung einiger Proben aus der Anfangsphase der Säulenversuche wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer (PQ2-Plus, VG-Elemental) verwendet und die Eisenkonzentrationen wurden separat mittels TRFA (Atomika Extra IIa) bestimmt. Diese Proben sind im Anhang kenntlich gemacht. Vanadium- und Chromgehalte dieser Proben sind durch mögliche Interferenzen beeinflusst. Die Nachweisgrenzen der massenspektrometrischen Bestimmung der einzelnen Elemente sind im Anhang (Tab. 8.55) angegeben. Für die TRFA-Analytik dieser Proben liegen keine Nachweisgrenzen vor.

### 3.5 Messung der S-Isotopenzusammensetzung

Zur Bestimmung der Schwefelisotopenzusammensetzung stand ein Micromass Optima Massenspektrometer zur Verfügung, welches mit einem Carlo Erba NA 1500 Element-Analyser gekoppelt war. Durch diese Kopplung ist es möglich, Proben in einem Arbeitsschritt vom Feststoff in eine gasförmige Phase zu überführen und in das Massenspektrometer einzuleiten (Continuous-Flow-Verfahren). Abbildung 3.1 gibt eine schematische Übersicht der Geräteanordnung.

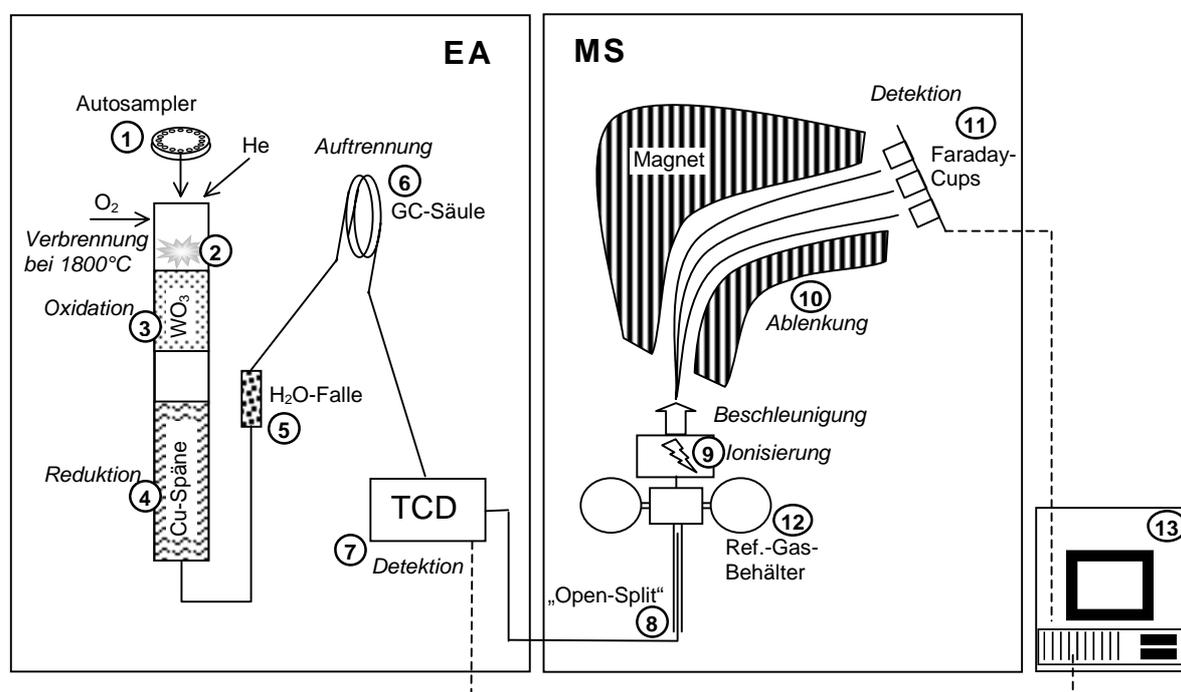


Abb. 3.88: Schematischer Aufbau des Element-Analysators (EA) und des Massenspektrometers (MS)

Über ein automatisches Probenkarussell (1) gelangt die Probe zunächst in eine Reaktorsäule. Hier wird sie unter Zugabe eines O<sub>2</sub>-Impulses bei 1800°C verbrannt (2). Die Verbrennungsgase (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, N<sub>x</sub>O, CO<sub>2</sub>) werden dann im Heliumstrom zunächst über WO<sub>3</sub> (3) und danach über erhitzte Cu-Späne (4) geleitet. Hierdurch wird evtl. vorhandenes SO<sub>3</sub> zu SO<sub>2</sub> reduziert und überschüssiger Sauerstoff entfernt. Weiter mit dem Heliumstrom gelangen die Gase anschließend über eine Wasserfalle (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) (5) zur GC-Säule (6). Nach der gaschromatographischen Auftrennung werden die Konzentrationen mittels eines thermischen Leitfähigkeits-Detektors (7) ermittelt. Durch ein sogenanntes „Open-Split-System“ (8) gelangen die Messgase nacheinander in das Massenspektrometer. Mittels einer Ionenquelle werden die Gasmoleküle dort ionisiert (SO<sub>2</sub><sup>+</sup>) (9)

und in einem elektrischen Feld beschleunigt. Auf dem weiteren Weg werden sie entsprechend ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis abgelenkt (10) und zuletzt in Faraday-Cups (11) aufgefangen und detektiert. Wenige Minuten vor dem Eintreffen des SO<sub>2</sub>-Probegases im Massenspektrometer wird ein SO<sub>2</sub>-Referenzgas (12) über das zweite Inletsystem dem Heliumstrom zugegeben, so dass dieses Referenzgas kurz vor der Probe gemessen werden kann. Die weitere Datenverarbeitung erfolgt über die angeschlossene Rechneinheit (13) (Leosson 1999).

Das System wurde mittels der zertifizierten internationalen Ag<sub>2</sub>S-Standards IAEA-S-1 ( $\delta^{34}\text{S}$ : -0,3‰), IAEA-S-2 ( $\delta^{34}\text{S}$ : +21,55‰) und IAEA-S-3 ( $\delta^{34}\text{S}$ : -31,4‰) kalibriert (Gonfiantini et al. 1995). Bei der Messung der Sulfate wurde zusätzlich noch der Standard NBS 127 (Bariumsulfat;  $\delta^{34}\text{S}$ : +20,3‰) berücksichtigt. Die Standardabweichung der S-Isotopenbestimmung, ermittelt durch wiederholte Messung der Standards IAEA-S-1 und des hauseigenen Standards 105CDS (Cadmiumsulfid) lag bei 0,26 bzw. 0,29‰; die Standardabweichung der Einzelproben, bestimmt durch Dreifachmessung, war ebenfalls  $\leq 0,3\text{‰}$ . Die Messergebnisse sind in der konventionellen  $\delta$ -Notation, relativ zum internationalen Standard CDT (Canyon Diablo Troilite) angegeben.

### ***3.6 S-Isotopenzusammensetzung des Sulfids in den Batchversuchen***

Der Inhalt der einzelnen Serumflaschen wurde über einen 0,45  $\mu\text{m}$  Celluloseacetatfilter filtriert. Aus dem Filtrat wurde die S-Isotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats bestimmt (s. Kap. 3.7). Der Filtrationsrückstand enthielt sowohl das durch die Zugabe des Zinkacetats gefällte Sulfid, als auch die Zellsubstanz der Bakterien. Auf eine Abtrennung des Sulfids wurde aufgrund der geringen Probenmenge verzichtet und der gesamte Filtrationsrückstand zur Bestimmung der S-Isotopenzusammensetzung verwendet. Je nach Schwefelgehalt wurden 0,8 bis 3 mg der Probe in Zinn-Vials eingewogen und die Schwefelisotopenzusammensetzung im Continuous-Flow-Verfahren bestimmt (siehe Kap. 3.5).

### ***3.7 S-Isotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats***

Entsprechend den Proben der Batchversuche wurden auch die Wasserproben aus den Säulenversuchen zunächst über einen 0,45  $\mu\text{m}$  Celluloseacetatfilter filtriert. Das in den Proben gelöste Sulfat wurde durch Zugabe von BaCl<sub>2</sub> im Überschuss als BaSO<sub>4</sub> ausgefällt (Berner et al.

2002). Vom filtrierten und getrockneten (ca. 40°C) BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag wurden 0,8 – 1,0 mg in Zinn-Vials eingewogen und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Überschuss hinzugegeben. Die Bestimmung der Schwefelisotopenzusammensetzung des BaSO<sub>4</sub> erfolgte wie in Kapitel 3.5 beschrieben.

### ***3.8 Hauptelementzusammensetzung der Ausgangssande***

Die Bestimmung der Hauptelementzusammensetzung der zur Füllung der Säulen verwendeten Sande wurde an Schmelztabletten durchgeführt, welche aus je einem Teil des aufgemahlene Sandes und vier Teilen Lithiumtetraborat/-metaborat (Spectromelt A12, Merck) hergestellt wurden (Philipp 2000). Die Messung erfolgte mittels WD-XRF (Siemens SRS 303 AS). Der Basalt-Standard BE-N (Govindaraju 1994) wurde zur Überwachung der Messstabilität mitgemessen. Die relative Genauigkeit der Bestimmung liegt bei 2%.

### ***3.9 Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz***

Das nach dem Betriebsende der Säulen ausgebaute Füllmaterial wurde zunächst gefriergetrocknet und anschließend zur Homogenisierung mit einer Achatscheibenschwingmühle aufgemahlen. Ebenfalls aufgemahlen wurden Proben der unbenutzten Sande. Schwermetalle und Spurenelemente wurden durch Behandlung mit Königswasser für 2 Stunden bei 200°C aus je 500 mg Probe extrahiert. Anschließend wurden die Proben eingeeengt und die Chloride durch Abrauchen mit HNO<sub>3</sub>-konz. entfernt. Die Tiegelinhalte – inklusive der nicht gelösten Anteile – wurden mit 1%iger HNO<sub>3</sub> aufgenommen und in 25 ml Messkolben überführt. Nach dem Auffüllen bis zur Eichmarke wurden die ungelösten Rückstände durch Filtration über Papierfilter (Blauband; Schleicher & Schuell) abgetrennt. Die Messung der Schwermetall- und Spurenelementgehalte der Aufschlusslösungen erfolgte mittels ICP-MS (PQ-2 Plus, VG Elemental) bei den Proben der Säule IBA-1 bzw. mittels HR-ICP-MS (Axiom, VG Elemental) bei den übrigen Säulenproben sowie den Eisengehalten der Säule IBA-1. Zur Ermittlung des Gehalts in der Festsubstanz wurden die Konzentrationen in der Aufschlusslösung auf die ursprüngliche Einwaage zurückgerechnet. Die Reproduzierbarkeit der Schwermetall- und Spurenelementbestimmung – von der Königswasser-Extraktion bis zur massenspektrometrischen Messung – wurde durch das wiederholte Aufschließen einer Probe der ersten Aufschlussreihe (Probe IBA1 20-30) sowie durch das jeweilige Mitaufschließen des Ausgangsmaterials und eines hauseigenen Standards (KA6, Boden) kontrolliert. Die Nachweisgrenzen wurden aus den

Säureblanks der Aufschlüsse ermittelt. Die Standardabweichungen wiederholter Aufschlüsse sowie die Nachweisgrenzen der massenspektrometrischen Analytik sind im Anhang (Tab. 8.56) enthalten.

#### ***3.10 Gesamt-C- und Gesamt-S-Gehalte in der Festsubstanz***

Das nach Betriebsende der Säulen ausgebaute Füllmaterial wurde zunächst gefriergetrocknet und anschließend zur Homogenisierung in einer Achatscheibenschwingmühle aufgemahlen. Der Gehalt an Gesamt-Kohlenstoff und Gesamt-Schwefel in den Proben sowie im ebenfalls aufgemahlenen unbenutzten Füllmaterial wurde mit einem Kohlenstoff-Schwefel-Analysator (Leybold CSA 5003) ermittelt. Die relative Standardabweichung der CSA-Messung liegt bei  $\leq 2\%$ . Da die Schwefelgehalte des Ausgangsmaterials sowie die einiger Proben aus den unteren Säulenbereichen unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,1 mg/kg S) liegen, ist hier von größeren Abweichungen auszugehen.

#### ***3.11 Extraktion und Bestimmung der S-Isotopenzusammensetzung verschiedener Schwefelfractionen der Festsubstanz***

Die mit Zinkacetat konservierten Proben des Säulenfüllmaterials wurden zunächst gefriergetrocknet und anschließend in einer Achatschwingscheibenmühle aufgemahlen. Je nach Schwefelgehalt wurden bis maximal 60 g der aufgemahlenen Probe in einen 500 ml Glaskolben eingewogen. Die Einwaage wurde so bemessen, dass etwa 3 mg Schwefel in der Probemenge enthalten waren. Der Glaskolben wurde an eine Extraktionslinie angeschlossen, deren genauer Aufbau in Leosson (1999) beschrieben ist. Nach dem Verschließen des Glaskolbens wurde zunächst der in der Linie vorhandene Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff verdrängt. Zur Extraktion des Gesamt-Schwefels wurden anschließend 100 ml Thodelösung (816 ml 12M HCl, 500 ml 4,5 M HI, 245 ml 7,7 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Thode et al. 1961) hinzugegeben und der Inhalt des Kolbens 3 Stunden unter Rühren bei ca. 85 °C erhitzt. Hierdurch wurde der in der Probe enthaltene Schwefel als H<sub>2</sub>S freigesetzt, welches dann im Stickstoffstrom in eine Cadmium-Acetat-Falle (0,025 M Cadmium-Acetat-Lösung) überführt und dort als CdS ausgefällt wurde. Das CdS wurde über einen 0,45 µm Celluloseacetat-Filter filtriert und luftgetrocknet. Zur Messung wurden jeweils 0,5 mg CdS, zuzüglich V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in Zinn-Vials eingewogen. Die

massenspektrometrische Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Schwefels erfolgte wie in Kapitel 3.5 beschrieben.

An den Feststoffproben der Säule IBA-1 erfolgte neben der Extraktion des Gesamt-Schwefels eine sequentielle Extraktion zur Abtrennung verschiedener Schwefelspeziationen. Zunächst wurde der CRS (chrom-reducible-sulfur) durch Zugabe von  $\text{CrCl}_2/\text{HCl}$  (65 ml 0,3 M  $\text{CrCl}_2/$  35 ml 12 M HCL; Canfield et al. 1986) und 2-stündigem Erhitzen bei 85 °C freigesetzt. Diese erste Fraktion enthält neben Sulfid- und Pyritschwefel auch elementaren Schwefel. Für den folgenden Extraktionsschritt wurde der Rückstand aus der Chromchloridextraktion eingengt und der in der Probe enthaltene Restschwefel mit Thodelösung, wie oben beschrieben, als  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt. Diese Fraktion enthält demnach sowohl anorganischen Sulfatschwefel als auch organischen Schwefel. In einer separaten sequentiellen Extraktion, durchgeführt an drei Proben des oberen Säulenbereichs, wurde ein zweiter Extraktionsschritt zwischengeschaltet, um lösliche Sulfate abzutrennen. Hierzu wurde der Rückstand der  $\text{CrCl}_2$ -Extraktion über einen Papierfilter filtriert und der pH-Wert des Filtrats durch Zugabe von NaOH auf 2,8 angehoben. Anschließend wurde  $\text{BaCl}_2$  im Überschuss zugegeben, um vorhandene lösliche Sulfate zu fällen. In diesem Schritt fand sich jedoch kein  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlag.

Die Schwefelausbeute der verschiedenen Extraktionsmethoden in der vorhandenen Extraktionsapparatur wurde von Leosson (1999), Philipp (2000) und Norra (2001) bestimmt. Für die Extraktion mit  $\text{CrCl}_2$  liegt diese zwischen 89% (Philipp 2000; Norra 2001) und 92 % (Leosson 1999), mit Thode-Lösung zwischen 92 % (Philipp 2000) und 94% (Norra 2001). Die Variation in der Isotopenzusammensetzung lag bei Mehrfachextraktion des hauseigenen Standards 105CdS innerhalb der Messgenauigkeit des Massenspektrometers (Leosson 1999). Proben mit sehr niedrigem Schwefelgehalt (0,01 – 0,04 mg S/g TS) weisen eine größere Standardabweichung in der Isotopenzusammensetzung auf (0,7 – 1,2‰), wie Mehrfachextraktionen (n=2-3) eigener Proben aus dem unteren Säulenbereich ergeben haben.

#### ***3.12 Bestimmung der Anteile verschiedener Schwefelfraktionen***

Die Anteile der beiden Schwefelfraktionen (Sulfid+S<sup>0</sup> bzw. Sulfat+org.S) am Gesamt-Schwefel wurden gravimetrisch aus den CdS Niederschlägen der sequentiellen Extraktion (s. Kap. 3.11) ermittelt und bezogen auf den Gesamt-Schwefel-Gehalt gemäß der CSA Bestimmung berechnet.

## 4. Batchversuche

### 4.1 *Einleitung und Zielsetzung*

Die dissimilatorische Sulfatreduktion hat einen wesentlichen Anteil am Abbau des organischen Materials im anaeroben Milieu (Bottrell et al. 1995; Bolliger et al. 2001; Goody et al. 2002; Ito et al. 2002). Sie ist mit einer Fraktionierung der Schwefelisotope verbunden, deren Ausmaß u.a. von den vorherrschenden Milieubedingungen abhängig ist. Die Kenntnis des Einflusses abwasserspezifischer Milieubedingungen auf die Fraktionierung ist eine wichtige Grundvoraussetzung zur Interpretation von Schwefelisotopenprofilen im abwasserbelasteten Untergrund unter einer Kanalleckage. Der Einfluss solcher Bedingungen auf das Ausmaß der Fraktionierung sollte daher in Laborversuchen unter definierten und kontrollierten Bedingungen untersucht werden. Hierzu wurden Batchversuche mit Reinkulturen von *Desulfotribrio desulfuricans* und mit Mischkulturen durchgeführt, in denen die Bedingungen dem Milieu im abwasserbelasteten Untergrund angenähert wurden. Dabei wurden die Konzentrationen an Nähr- und Hemmstoffen sowie die Inkubationstemperatur variiert. Als Hemmstoff wurde Molybdat verwendet, da Molybdat einerseits ein spezifischer Hemmstoff der Sulfatreduktion ist (Taylor und Oremland 1979), andererseits Molybdän auch im Abwasser vorhanden ist, wenn auch mit ca. 3 µg/l (Vogl und Heumann 1997; eigene Messungen, s. u.) weit unterhalb des Konzentrationsbereichs, der zur vollständigen Hemmung der Sulfatreduktion nötig ist.

In den Batchversuchen zeigte sich zusätzlich ein deutlicher Einfluss des Zellwachstums auf die Entwicklung des Fraktionierungsfaktors. Dieser Aspekt wird ebenfalls diskutiert, da hiervon die Berechnung des Fraktionierungsfaktors entscheidend abhängt.

### 4.2 *Stand der Forschung*

Laborversuche zur Schwefelisotopenfraktionierung unter verschiedenen Bedingungen wurden bereits von einer Vielzahl Autoren durchgeführt (z.B. Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Chambers et al. 1975; Böttcher et al. 1999). Hierbei wurde nachgewiesen, dass sich für einen Einzelorganismus die spezifische Sulfatreduktionsrate (sSRR) invers proportional zum Ausmaß der Fraktionierung verhält. Manche Untersuchungen haben jedoch auch gezeigt, dass dieser Zusammenhang unter bestimmten Bedingungen nicht gilt und die Fraktionierung

auch vom physiologischen Zustand des Organismus abhängig ist (Brüchert et al. 2001; Canfield 2001a; Canfield 2001b; Kaplan und Rittenberg 1964). Hieraus ergibt sich, dass Umweltfaktoren, die die spezifische Sulfatreduktionsrate oder aber den Stoffwechszustand eines Organismus beeinflussen, zu Veränderungen im Ausmaß der Fraktionierung führen können.

### 4.3 Methoden

Die Durchführung der Laborversuche zur Bestimmung des Fraktionierungsfaktors unter verschiedenen Ausgangsbedingungen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Aus der Literatur sind Versuche mit wachsenden und nicht wachsenden Zellkulturen bekannt, die in Form von Batchversuchen in einem geschlossenen System durchgeführt wurden (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Habicht et al. 1998; Böttcher et al. 1999; Bolliger et al. 2001; Brüchert et al. 2001; etc.). In anderen Versuchen wurden die Bakterien in kontinuierlicher Kultur inkubiert (Chambers und Trudinger 1979), wobei sich keine Unterschiede zur Batchkultur ergaben. Für Experimente mit Mischkulturen wurden von Canfield (2001a) auch Durchflussreaktoren verwendet. Da in den hier dargestellten Versuchen sowohl Rein- als auch Mischkulturen verwendet wurden und aufgrund der besseren Möglichkeit zur Steuerung der Bedingungen wurden die Experimente in Anlehnung an die Beschreibung von Habicht et al. (1998) als Batchversuche im geschlossenen System mit wachsenden Kulturen durchgeführt.

#### 4.3.1 Versuchsaufbau

Die Batchversuche wurden mit Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans* sowie mit einer Mischkultur durchgeführt. Diese wurde aus abwasserbelastetem Boden angereichert, welcher unterhalb einer Kanalleckage in Rastatt entnommen wurde. Anzucht der Bakterien, Herstellung der Medien, Ansatz, Beimpfung und Inkubation der Kulturen wurden vom Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers (IBA) der Universität Karlsruhe durchgeführt. Detaillierte Angaben hierzu sind in der Dissertation Koydon, S. (2004) sowie in einer gemeinsamen Veröffentlichung (Stögbauer et al. 2004) enthalten.

Zur Bestimmung der Fraktionierungsfaktoren bei der Sulfatreduktion unter verschiedenen Milieubedingungen wurden insgesamt drei Batchversuche durchgeführt:

Experiment A: Fraktionierung durch *Desulfovibrio desulfuricans* bei unterschiedlichen Temperaturen (15 und 37°C) ohne Zusatz des Hemmstoffs Molybdat

Experiment B: Fraktionierung durch *Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C unter dem Einfluss von Molybdat als spezifischem Inhibitor der Sulfatreduktion

Experiment C: Fraktionierung durch eine Mischkultur, angereichert aus abwasserbelastetem Bodenmaterial, bei 37°C mit und ohne den Zusatz des Hemmstoffs Molybdat.

Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Experimente und der Versuchsbedingungen.

Tab. 4.1: Übersicht über die durchgeführten Experimente und die Versuchsbedingungen

Experiment	Kultur	Temperatur	Medium	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : Lac	Hemmstoff
A	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	15 und 37 °C	DSM Nr. 63	17 : 30 mmol/l	-
B	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	37 °C	DSM Nr. 63	10 : 20 mmol/l	mit und ohne 0,1 mM/l MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
C	Anreicherungs-kultur	37 °C	Postgate, abgeändert	10 : 30 mmol/l	mit und ohne 0,1 mM/l MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Für jeden Batchversuch wurde eine Serie 120 ml Serumflaschen mit sterilem Medium und Inoculum angesetzt. In den Experimenten mit Hemmstoff wurde Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> in einer Endkonzentration von 0,1 mmol/l hinzugegeben. Die Flaschen wurden im Dunkeln bei den entsprechenden Temperaturen inkubiert.

#### 4.3.2 Probennahme und Konservierung

Zur Probennahme wurden in Zeitabständen von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen jeweils eine Serumflasche der Versuchsreihe und der Kontrollreihe entnommen. Die erste Probennahme erfolgte dabei sofort nach Zugabe des Inoculums. Mittels einer Spritze wurden 15 ml der Probe durch das Gummiseptum der Serumflasche entnommen, von welchen je 5 ml zur Bestimmung des Gehalts an Fettsäuren (Acetat, Lactat, Propionat), der Zellzahlen sowie der Sulfatkonzentration verwendet wurden. Die Bestimmung der Fettsäuren und Zellzahlen wurde vom IBA durchgeführt und ist Bestandteil der Dissertation Koydon (Koydon 2004). Die Probe zur Bestimmung der Sulfatkonzentration wurde durch einen Celluloseacetatfilter (0,45 µm Porenweite) filtriert und bis zur ionenchromatographischen Messung tiefgefroren gelagert. In Experiment A wurden zusätzlich Proben zur photometrischen Sulfidbestimmung, ebenfalls mit Spritzen durch das Gummiseptum der Serumflasche, entnommen (Cline 1969). Um verschiedene Konzentrationsbereiche des Sulfids abzudecken, wurden zwei Spritzen mit unterschiedlichen

Probevolumina (4,5 ml und 1 ml) entnommen (siehe auch Kap. 3.3). Enthaltene  $\text{H}_2\text{S}$  wurde durch Zugabe von 0,5 ml (4,5 ml Probevolumen) bzw. 1,1 ml (1 ml Probevolumen) einer 1 molaren Zinkacetat-Lösung fixiert. Die Proben wurden bis zur Messung gekühlt im Dunkeln aufbewahrt.

Für die Isotopenanalytik wurde der restliche Flascheninhalt durch Injektion von 10 ml einer Mischung aus Zinkacetat und Quecksilberchlorid (10 ml 0,24 molarer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung auf 1000 ml 1 molarer Zinkacetat-Lösung) fixiert. Hierdurch wurde  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{ZnS}$  gefällt und die bakterielle Aktivität gestoppt. Nach dem Öffnen der Flasche wurde der Inhalt durch einen  $0,45 \mu\text{m}$  Celluloseacetat-Filter filtriert. Der Rückstand wurde zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Sulfids verwendet. Dem Filtrat wurde Bariumchloridlösung im Überschuss zugesetzt, um hierdurch das gelöste Sulfat als  $\text{BaSO}_4$  für die Isotopenanalytik auszufällen (siehe Kap. 3.6 und 3.7).

### 4.3.3 Berechnung der Sulfatreduktionsraten

Die Sulfatreduktionsraten (SRR) wurden in jeder Versuchsreihe anhand des Sulfatverbrauchs über die Zeit berechnet. Proben der Zeitpunkte mit verzögerter oder bereits beendeter Sulfatreduktion wurden dabei nicht berücksichtigt.

$$\text{SRR}_{t_1-t_2} \text{ (mmol/l/Tag)} = ([\text{SO}_4^{2-}]_{t_1} - [\text{SO}_4^{2-}]_{t_2}) / (t_1 - t_2) \quad [\text{Gl. 4.1}]$$

Spezifische Sulfatreduktionsraten (sSRR) wurden durch Division der SRR durch die mittlere Zellzahl im selben Zeitintervall erhalten:

$$\text{sSRR (mmol/Tag/Zelle)} = [(Zellen/l)_{t_1} + (Zellen/l)_{t_2}] / 2 \text{ SRR}_{t_1-t_2} \quad [\text{Gl. 4.2}]$$

### 4.3.4 Berechnung der Isotopenanreicherungsfaktoren $\epsilon$

Die Isotopenfraktionierung innerhalb der einzelnen Experimente wird in Form des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  (in ‰) angegeben. Dieser wurde nach der vereinfachten Rayleigh Gleichung für ein geschlossenes System nach Mariotti et al. (1981) wie folgt berechnet:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_t = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t=0} + \epsilon \ln f \quad [\text{Gl. 4.3}]$$

$$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})_t = \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t=0} - \epsilon (f \ln f)/(1-f). \quad [\text{Gl. 4.4}]$$

Hierbei bezeichnet  $f$  den Anteil des Restsulfats und  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_{t=0}$  die Isotopenzusammensetzung des gelösten Sulfats zu Beginn des Experiments.  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})_t$  bzw.  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})_t$  stehen für die Isotopenzusammensetzung des Restsulfats bzw. des akkumulierten Sulfids zum Zeitpunkt  $t$ . Bei einem konstanten  $\epsilon$  während der Reaktion ( $f \rightarrow 0$ ) ist die isotopische Zusammensetzung des Sulfats bzw. Sulfids eine lineare Funktion von  $\ln f$  bzw.  $(f \ln f)/(1-f)$  und der Wert des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  ergibt sich aus der Steigung der linearen Regressionsgeraden.

#### 4.4 Ergebnisse

Die Analysenergebnisse der Einzelproben aus den durchgeführten Batchversuchen sind im Anhang (Kap. 8.1, Tab. 8.1 – 8.3) aufgeführt. Kapitel 8.2 des Anhangs enthält die Messergebnisse des IBA, welche zur Interpretation herangezogen werden müssen. In Tabelle 4.2 (s. unten) sind die Endergebnisse der Batchversuche zusammengefasst.

##### 4.4.1 Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch *Desulfovibrio desulfuricans* bei verschiedenen Inkubationstemperaturen (Experiment A)

Im Experiment bei 15°C begann die Sulfatreduktion mit einer 2-tägigen Verzögerung (Abb. 4.1). Die Sulfatkonzentration von anfänglich 17,5 mmol/l sank in den folgenden 14 Tagen auf 5,8 mmol/l, was einer Reduktion des Ausgangssulfats um 67% entspricht. Im selben Zeitraum stieg die Sulfidkonzentration von anfangs 0,4 mmol/l, resultierend aus dem Inoculum, auf 11 mmol/l an. Eine starke Sulfatabnahme wurde zwischen Tag 5 und Tag 9 beobachtet, mit einer SRR von 2,5 mmol/l/Tag. Unter Zugrundelegung der jeweiligen Zellzahlen (Koydon 2004 und Anhang) errechnet sich hieraus eine sSRR von  $1,3 \times 10^{-11}$  mmol/Tag/Zelle.

Tab. 4.2: Zusammenstellung der Ergebnisse (incl. Ergebnisse Koydon 2004) aus den Batchversuchen mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen (Exp. A), mit bzw. ohne den Hemmstoff Molybdat (Exp. B) und mit einer Anreicherungskultur (Exp. C)

Ansatz	Experiment		A	A	B	B	C Phase 1	C Phase 2	
	Kultur	Temperatur °C	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>				Anreicherungskultur		
			15	37	37	37	37		
	Inhibitor		-	-	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-		
Ergebnisse	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Start	[mmol/l]	17.5	17.8	10.5	10.4	8.8	7.2
	Lac	Start	[mmol/l]	30.1	30	21.5	20	30	
	Prop	Start	[mmol/l]						20
	S <sup>2-</sup>	Start	[mmol/l]	0.4	0.5	-	-	-	-
	Ac	Start	[mmol/l]	2.1	2	0.5	0.4	0.5	13.6
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ende	[mmol/l]	5.8	4.3	2.3	2.2	7.2	0.6
	Lac	Ende	[mmol/l]	6.2	5.9	0	0	0	0
	S <sup>2-</sup>	Ende	[mmol/l]	11	12.7	-	-	-	-
	Ac	Ende	[mmol/l]	25	24	21	20.1	13.7	24.4
	red. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		[%]	67	76	78	79	18	92
	SRR		[mmol/l/t]	2.5	6.0	1.0	1.8		1.4
	Bakt.	Start	[Zellen/l]	1.2x10 <sup>11</sup> *	0.74x10 <sup>11</sup>	0.02x10 <sup>11</sup>	0.05x10 <sup>11</sup>	0.18x10 <sup>9</sup>	1.42x10 <sup>11</sup>
	Bakt.	Ende	[Zellen/l]	3.2x10 <sup>11</sup>	2.8x10 <sup>11</sup> **	2.51x10 <sup>11</sup>	2.59x10 <sup>11</sup>	1.58x10 <sup>11</sup>	1.82x10 <sup>11</sup>
	Ø Zellzahl		[Zellen/l]	2.2x10 <sup>11</sup>	1.8x10 <sup>11</sup>	1.20x10 <sup>11</sup>	1.31x10 <sup>11</sup>	-	0.20x10 <sup>11</sup> ***
	sSRR		[mmol/t/Zelle]	1.3x10 <sup>-11</sup>	3.4x10 <sup>-11</sup>	0.82x10 <sup>-11</sup>	1.37x10 <sup>-11</sup>	-	6.95x10 <sup>-11</sup>
	δ <sup>34</sup> S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Start	[‰]	4	4.1	3	3	3.5	5.3
	δ <sup>34</sup> S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ende	[‰]	16.7	27.5	36	45	5.3	18
	δ <sup>34</sup> S-S <sup>2-</sup> <sub>total</sub>	Start	[‰]	-0.1	-1.3	-7.4	-8	4.4	-1.69
	δ <sup>34</sup> S-S <sup>2-</sup> <sub>total</sub>	Ende	[‰]	-1.5	-1.3	-4.1	-4.6	-1.6	5.8
	δ <sup>34</sup> S-S <sup>2-</sup> <sub>prod.</sub>	Ende	[‰]	-1.6	-1.3	-	-	-	-
εSulfat		[‰]	-11.5	-15.3	-21	-27	-	-13.5	
εSulfid		[‰]	-11	-15 bis -18	-	-	-	-	

\* Zellzahl an Tag 5, \*\* Zellzahl an Tag 2, \*\*\* nur Sulfatreduzierer

Die isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats ( $\delta^{34}\text{S}$ ) lag zu Beginn des Experiments bei 4‰ und erreichte nach 67%iger Reduktion des Anfangssulfats einen Wert von 16,7‰. Das gesamte Sulfid ( $\text{S}^{2-}_{\text{total}}$ ), d.h. Sulfid aus dem Inoculum sowie im Verlauf des Experiment produziertes Sulfid, wies am Ende einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von -1,5‰ auf, das produzierte Sulfid allein ( $\text{S}^{2-}_{\text{prod.}}$ ) einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von -1,6‰. Damit war es deutlich leichter als das Restsulfat. Der Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$ , berechnet nach Gleichung 4.3, betrug -11,5‰.

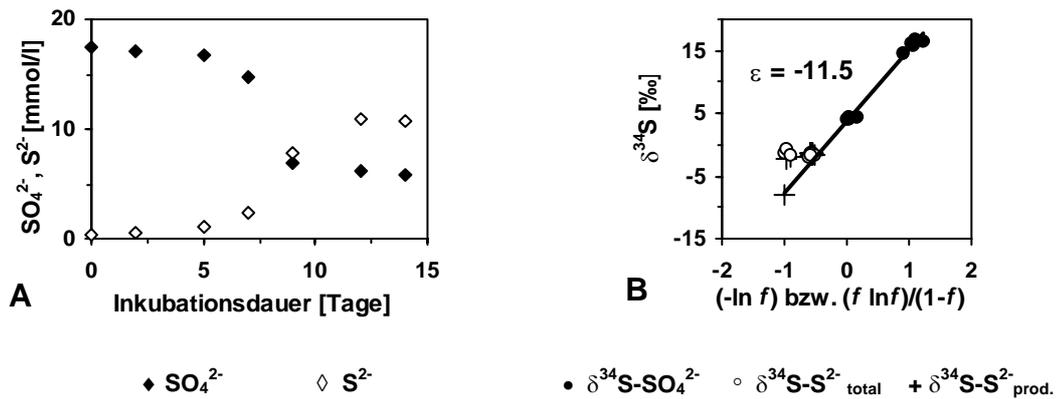


Abb. 4.1: Sulfat- und Sulfidkonzentrationen (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und Sulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie  $\epsilon$  [‰] in Experiment A mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei 15°C

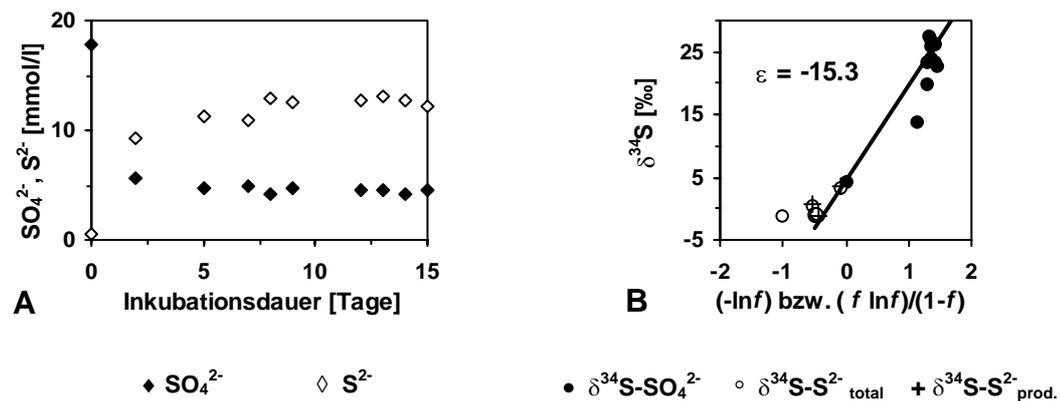


Abb. 4.2: Sulfat- und Sulfidkonzentrationen (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und Sulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie  $\epsilon$  [‰] in Experiment A mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C

Im Vergleichsexperiment bei 37°C konnte keine „lag-Phase“ zu Beginn der Sulfatreduktion beobachtet werden (Abb. 4.2). In der zweiten Probe, entnommen nach zweitägiger Inkubationsdauer, waren bereits 68% des Anfangssulfats (17,8 mmol/l) reduziert und lediglich noch 5,7 mmol/l Restsulfat vorhanden. Bis zum 14. Versuchstag wurden nochmals 1,4 mmol/l Sulfat reduziert, womit sich insgesamt eine 76%ige Reduktion bezogen auf das Anfangssulfat ergibt. Die Sulfidkonzentration stieg im selben Zeitraum auf 12,7 mmol/l an. Für die ersten beiden Inkubationstage lässt sich hieraus eine SRR von 6 mmol/l/Tag errechnen, sowie unter Einbeziehung der Zellzahlen, eine sSRR von  $3,4 \times 10^{-11}$  mmol/Tag/Zelle. Die sSRR lag damit um den Faktor 2,6 höher als im Parallelexperiment bei 15°C.

Der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats stieg von anfangs 4,1‰ auf 13,6‰ (Tag 2) und erreichte an Tag 9, nach 74%iger Reduktion des Anfangssulfats, einen maximalen Wert von 27,5‰. Die isotopische Zusammensetzung des produzierten Sulfids schwankte im Laufe des Versuchs zwischen 0,6‰ und -1,3‰; sie lies damit keinen eindeutigen Anstieg erkennen. Jedoch waren die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte während des gesamten Experiments deutlich niedriger als die des Restsulfats. Mit -15,3‰ war der Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  im Experiment bei 37°C etwas größer als im Parallelexperiment bei 15°C.

### 4.4.2 Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch *Desulfovibrio desulfuricans* mit Molybdat als Inhibitor (Experiment B)

Im Experiment zur Untersuchung des Einflusses des Hemmstoffs Molybdat auf das Ausmaß der Fraktionierung lag die Anfangssulfatkonzentration bei 10,5 mmol/l (Abb. 4.3.), im Kontrollversuch ohne Molybdat bei 10,4 mmol/l (Abb. 4.4.). In beiden Versuchsansätzen wurden nahezu 80% des Ausgangssulfats reduziert. Innerhalb von acht Versuchstagen sank die Sulfatkonzentration im Experiment mit Molybdatzusatz auf 2,3 mmol/l. Im Kontrollexperiment lief die Sulfatreduktion etwas schneller ab. Hier wurde innerhalb von sieben Tagen eine Endkonzentration von 2,2 mmol/l erreicht. Die SRR war mit 1,8 mmol/l/Tag im Kontrollexperiment nahezu doppelt so hoch wie im Versuch mit dem Hemmstoff (1 mmol/l/Tag). Auch die sSRR war unter dem Einfluss des Hemmstoffs geringer ( $0,82 \times 10^{-11}$  mmol/Tag/Zelle).

Das Ausgangssulfat hatte in beiden Versuchsansätzen eine identische Isotopenzusammensetzung ( $\delta^{34}\text{S}$  3‰). Im Experiment mit Molybdatzusatz stieg diese bis Versuchstag 8 auf 36‰ an. Gesamtsulfid wies hier zu Beginn einen Wert von -7,4‰ auf und erreichte an Tag 8 einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von -4,1‰. Der Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  lag mit dem Hemmstoff Molybdat bei -21‰. Im Kontrollversuch konnte bis zum 7. Versuchstag ein Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  auf 45‰ beobachtet werden. Der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Gesamtsulfids stieg von anfangs -8‰ aus dem Inoculum, auf einen maximalen Wert von -4,6‰ an Tag 9 an. Mit  $\epsilon = -27\%$  war das Ausmaß der Fraktionierung im Kontrollversuch deutlich höher als im Experiment mit Hemmstoff.

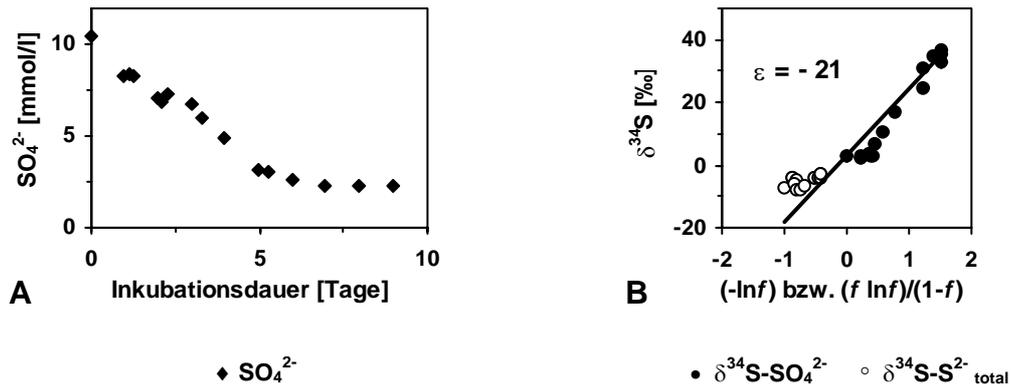


Abb. 4.3: Sulfatkonzentration (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und des Gesamtsulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie  $\epsilon$  [%] in Experiment B mit *Desulfovibrio desulfuricans* unter dem Einfluss von Molybdat

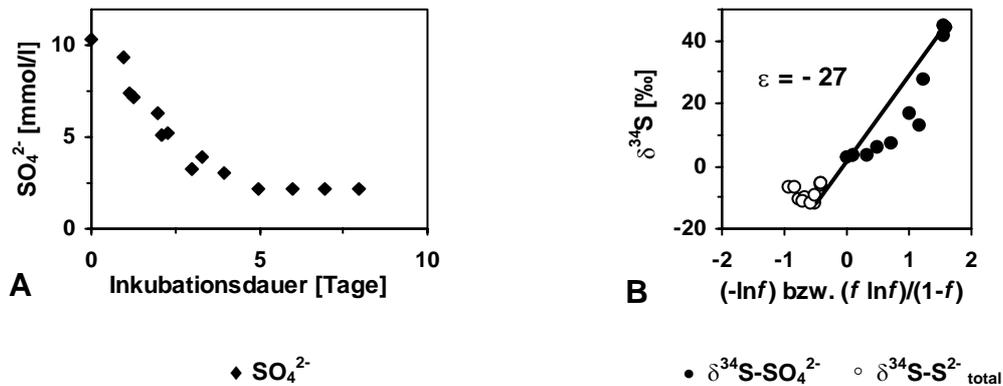


Abb. 4.4: Sulfatkonzentration (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und des Gesamtsulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie  $\epsilon$  [%] in Experiment B mit *Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat

#### 4.4.3 Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung durch eine Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden (Experiment C)

Das Experiment mit der Anreicherungskultur wurde mit einer Anfangssulfatkonzentration von 8,8 mmol/l gestartet (Abb. 4.5 A). Innerhalb der ersten beiden Versuchstage wurden 1,6 mmol/l, d.h. 18% des Sulfats verbraucht (in Tab. 4.2 bezeichnet als Phase 1). Zwischen Tag 2 und Tag 6 war keine Veränderung der Sulfatkonzentration zu beobachten. Anschließend erfolgte eine erneute Reduktion (in Tab. 4.2 bezeichnet als Phase 2), durch die bis zum 12. Versuchstag eine Endkonzentration von 0,6 mmol/l Sulfat erreicht wurde. Diese Sulfatabnahme entspricht einer 93%igen Reduktion des Ausgangssulfats, bzw. einer 92%igen Reduktion in Bezug auf den

Sulfatgehalt an Tag 6. Die Sulfatreduktionsrate in der zweiten Reduktionsphase lag bei 1,39 mmol/l/Tag. Die Berechnung der spezifischen Sulfatreduktionsrate ist mit Unsicherheiten behaftet, da im Experiment nicht die Anzahl der sulfatreduzierenden Bakterien bestimmt wurde, sondern die Gesamtzellzahl. Betrachtet man nur den Zellzuwachs zwischen Tag 6 und Tag 12, welcher auf das Wachstum sulfatreduzierender Bakterien zurückgeführt werden kann (s. Kap. 4.5.1), so ergibt sich eine spezifische Sulfatreduktionsrate von  $6,95 \times 10^{-11}$  mmol/Tag/Zelle.

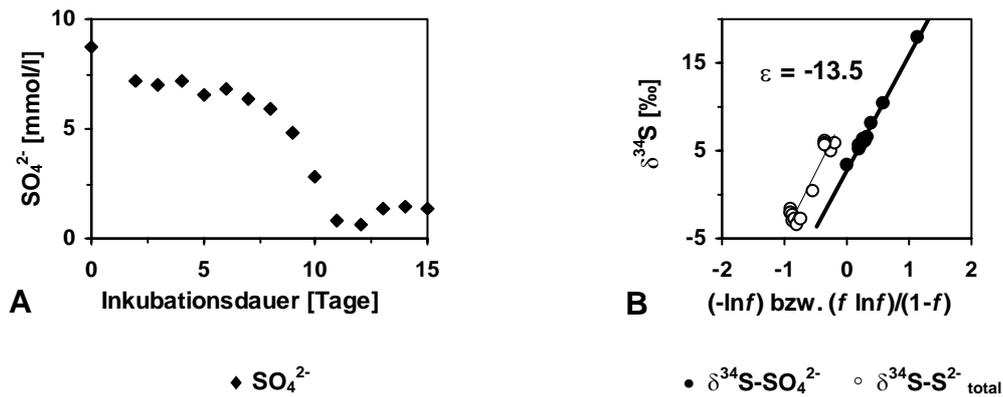


Abb. 4.5: Sulfatkonzentration (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und des Gesamtsulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten sowie  $\epsilon$  [‰] in Experiment C mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden ohne Zugabe des Hemmstoffs Molybdat

Innerhalb der Phase 1 stieg der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats von 3,5‰ auf 5,3‰ an. In Phase 2 erreichte Sulfat am 10. Versuchstag einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 18‰. An den Proben der folgenden Versuchstage konnte aufgrund der geringen Menge des gefällten  $\text{BaSO}_4$  keine Messung der Isotopenzusammensetzung vorgenommen werden. Durch die Anwesenheit des Inoculum-Sulfids zeigte sich im  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gesamten Sulfids zunächst eine Abnahme auf -1,6‰ (am Ende der Phase 1) und auf einem minimalen Wert von -3,4‰ an Tag 8. Nachfolgend stiegen die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfids kontinuierlich bis auf 5,8‰ am 12. Versuchstag an. Damit waren sie sogar etwas höher als die des Ausgangssulfats; sie lagen im Bereich des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  an Versuchstag 2, d.h. nach der ersten Sulfatreduktionsphase. Als Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  errechnete sich für das Experiment mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden ein Wert von -13,5‰ – sowohl für Phase 2 allein, als auch über das gesamte Experiment. Die Berechnung der Fraktionierung nur während Phase 1 ergab mit -9‰ einen niedrigeren Wert.

In einem Parallelexperiment mit der Anreicherungskultur, welchem der Hemmstoff Molybdat zugegeben wurde, erfolgte innerhalb der ersten Versuchstage eine im Ausmaß zwar vergleichbare,

jedoch etwas langsamere Abnahme des Sulfatgehalts, als im Ansatz ohne Hemmstoff (Abb. 4.6A).  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats zeigte in diesem Zeitraum einen Anstieg von 4,1 auf 6,2‰ (Abb. 4.6B), woraus sich ein Fraktionierungsfaktor von -6,4‰ errechnen lässt. Eine zweite intensive Reduktionsphase in der folgenden Inkubationszeit konnte jedoch nicht festgestellt werden.

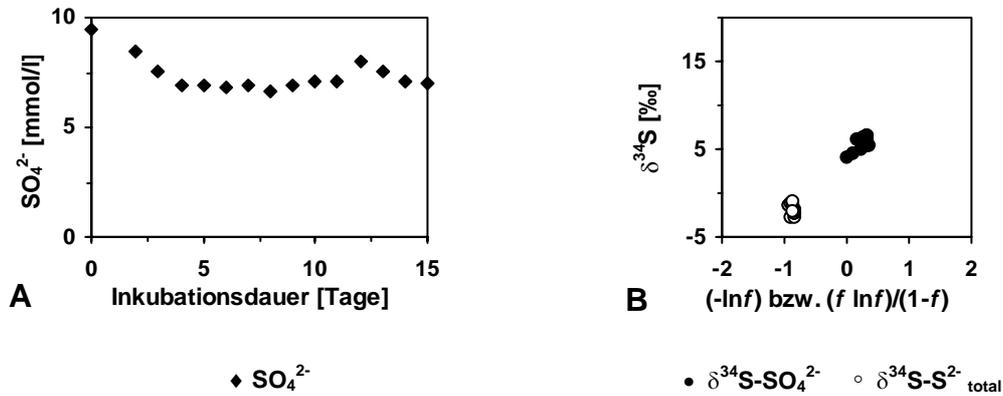


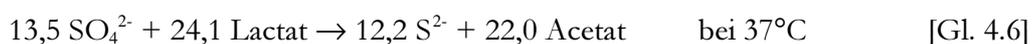
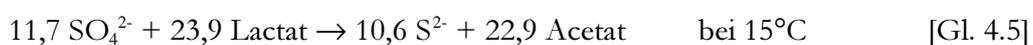
Abb. 4.6: Sulfatkonzentration (A) und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats und des Gesamtsulfids (B) zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten im Experiment mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden bei Zugabe des Hemmstoffs Molybdat (ExperimentC)

## 4.5 Diskussion

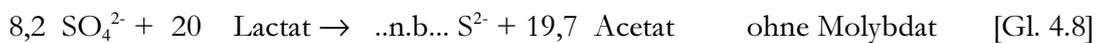
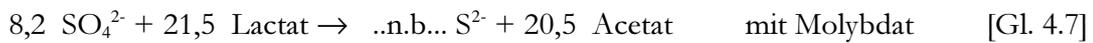
### 4.5.1 Berücksichtigung der IBA-Ergebnisse

Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, wurden vom Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers (IBA) an den Proben der Batchversuche die Gehalte an Fettsäuren (Lactat, Acetat und Propionat), die Zellzahlen sowie in Experiment C auch die Zusammensetzung der Gasphase in den Serumflaschen bestimmt (Koydon 2004).

Das Ausgangsverhältnis von Lactat zu Sulfat in den Serumflaschen lag in Experiment A bei 1,72 (15°C) bzw. 1,68 (37°C). Am Ende des Experiments zeigte sich, dass Sulfat und Lactat nahezu stöchiometrisch zu Sulfid und Acetat umgesetzt wurden (Gl. 4.4. und 4.5.), was mit einer Sulfatabnahme infolge dissimilatorischer Sulfatreduktion im Einklang steht:



Experiment B wurde mit Lactatkonzentrationen von 21,5 mmol/l (Ansatz mit Molybdat) bzw. 20 mmol/l (Ansatz ohne Molybdat) gestartet. In Bezug auf die Anfangssulfatkonzentration von 10,5 mmol/l im Versuch ohne Molybdatzusatz ergibt sich daraus ein Lactat:Sulfat-Verhältnis von 2,05, im Kontrollversuch bei einer Anfangssulfatkonzentration von 10,4 mmol/l ein Lactat:Sulfat-Verhältnis von 1,92. Im Vergleich zu Sulfat, welches im Versuch mit Molybdatzusatz nach acht Versuchstagen die Endkonzentration von 2,3 mmol/l erreicht hatte, war Lactat bereits nach sieben Tagen vollständig zu Acetat umgesetzt. Im Kontrollversuch war, entsprechend dem schnelleren Sulfatverbrauch, auch die Lactatabnahme schneller als im Versuch mit Hemmstoff. Das gesamte Lactat wurde hier innerhalb von 5 Tagen zu Acetat umgesetzt.



Das Bakterienwachstum korrelierte in den Versuchen A und B mit der Abnahme des Sulfatgehalts, wobei intensives Zellwachstum mit einer starken Sulfatabnahme verbunden war (Abb. 4.7). Deutlich sichtbar wurde hierbei auch der Einfluss des Hemmstoffs auf das Zellwachstum in Experiment B; dieser führte zu einer deutlichen Wachstumsverlangsamung.

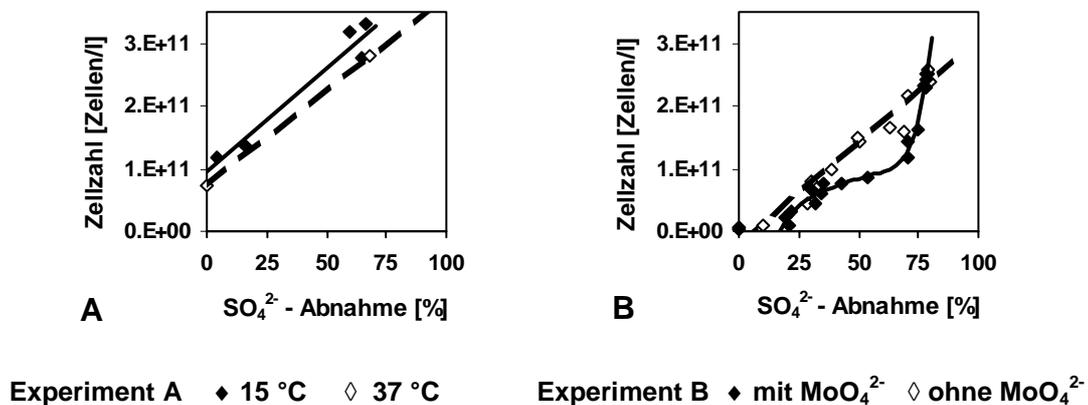


Abb. 4.7: Korrelation des Zellwachstums mit der Abnahme der Sulfatkonzentration in Experiment A (A) mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei unterschiedlichen Inkubationstemperaturen und in Experiment B (B) mit *Desulfovibrio desulfuricans* mit und ohne Zugabe des Hemmstoffs Molybdat

Der Gesamtzellzuwachs in den beiden Experimenten unterschied sich nur gering. Auch die mittleren Zellzahlen in den Experimenten A und B während der Phase intensiver Sulfatreduktion variierten in einem engen Bereich zwischen  $1,2$  und  $2,2 \times 10^{11}$  Zellen/l. In Experiment C mit der Mischkultur wurden nur Gesamtzellzahlen und nicht die Zahl der Sulfatreduzierer bestimmt. Die Kultur enthielt jedoch neben sulfatreduzierenden Bakterien auch andere Bakteriengemeinschaften, welche die zur Verfügung gestellte Kohlenstoffquelle abbauten, darunter Propionat bildende Bakterien (PFB), Propionat abbauende Bakterien (PDB) und methanogene Bakterien (MB) (Koydon 2004). Das Wachstum der Bakterien und die Sulfatabnahme korrelierten auch in diesem Experiment, wobei zwei Wachstums- bzw. Sulfatabnahmephasen unterschieden werden konnten (Abb. 4.8).

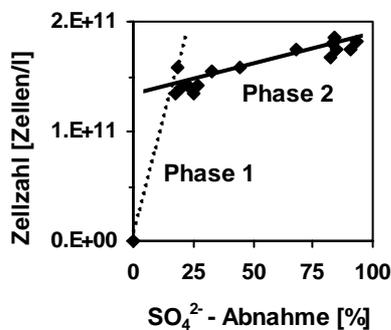


Abb. 4.8: Korrelation des Zellwachstums mit der Sulfatabnahme in Experiment C mit der Mischkultur ohne den Hemmstoff Molybdat

Die Entwicklung der Gehalte an Fettsäuren (Lactat, Propionat und Acetat) sowie die der Zusammensetzung der Gasphase in den Serumflaschen zu den einzelnen Probenahmezeitpunkten in Experiment C (ohne Molybdat) ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

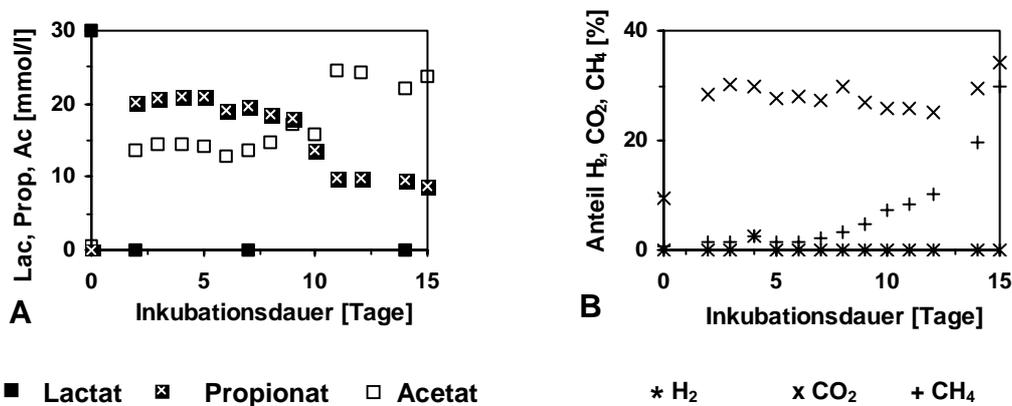
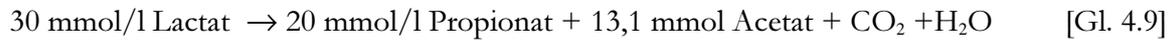
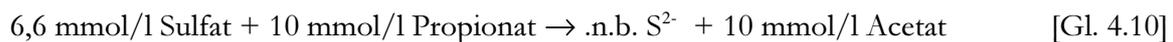


Abb. 4.9: Fettsäuregehalte (A) und Zusammensetzung der Gasphase (B) in Experiment C mit der Mischkultur (ohne Molybdat) (nach Koydon 2004)

Aus dem Anfangssulfatgehalt von 8,8 mmol/l und dem Anfangslactatgehalt von 30 mmol/l errechnet sich ein Lactat:Sulfat-Verhältnis von 3,41. Innerhalb der ersten beiden Versuchstage, während derer der Sulfatgehalt um 1,6 mmol/l abnahm, wurde das gesamte Ausgangslactat zu 20 mmol/l Propionat und 13,1 mmol/l Acetat umgesetzt:



Diese Umsetzungsstöchiometrie und der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehalts in der Gasphase deuten darauf hin, dass der Lactatabbau und der damit einhergehende Zellzuwachs überwiegend auf die Aktivität der PFB zurückzuführen ist (Koydon 2004). Während der zweiten Phase der Sulfatabnahme ab Versuchstag 7 sank der Propionatgehalt auf 10 mmol/l und Acetat stieg auf 24 mmol/l an. Hieraus lässt sich schließen, dass in diesem Zeitraum Sulfatreduktion stattfand wobei Propionat als Elektronendonator diente:



Der im gleichen Zeitraum beobachtete Zellzuwachs von  $1,42 \times 10^{11}$  auf  $1,82 \times 10^{11}$  Zellen/l kann somit größtenteils auf die Zunahme an sulfatreduzierenden Bakterien zurückgeführt werden und wurde daher der Berechnung der spezifischen Sulfatreduktionsrate (Kapitel 4.4.3) zugrunde gelegt.

### 4.5.2 Vergleich der Zellzahlen und der Sulfatreduktionsraten mit Literaturdaten

In den hier beschriebenen Batchexperimenten variierte die mittlere Zellzahl in einem engen Bereich von 1,2 bis  $2,2 \times 10^{11}$  Zellen/l. Frühere Experimente, durchgeführt mit nicht wachsenden Bakterienkulturen, wiesen Zelldichten von  $3 \times 10^{11}$  oder  $3 \times 10^{12}$  Zellen/l auf (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964). Ergebnisse von Böttcher et al. (1999) mit wachsenden Zellen eines thermophilen Sulfatreduzierers zeigten eine durchschnittliche Zellzahl von  $2,5 \times 10^{11}$  Zellen/l. Die Zelldichten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind somit vergleichbar mit denen früherer Versuche.

Die Sulfatreduktionsraten (SRR) der Experimente A bis C (Phase 2) lagen zwischen 1 und 6 mmol/l/Tag. Damit befinden sie sich innerhalb der in der Literatur für vergleichbare Experimente zu findenden Variationsbreite von 0,05 mmol/l/Tag (Bolliger et al. 2001) und 11,25

mmol/1/Tag (Kaplan und Rittenberg 1964). Zusätzlich hängt die SRR in großem Maße von der Zellzahl sowie von der Inkubationstemperatur ab. Unterschiedliche Zellzahlen zu Beginn der Experimente und unterschiedliche Wachstumsraten bei verschiedenen Inkubationstemperaturen können für die hier beobachtete Variationsbreite der SRR verantwortlich sein. Als Funktion der Zellzahl und der SRR zeigte auch die sSRR in den hier durchgeführten Experimenten Größenunterschiede bis zu einem Faktor 10. Mit Werten zwischen  $0,82 \times 10^{-11}$  mmol/Zelle/Tag und  $6,93 \times 10^{-11}$  mmol/1/d liegen sie jedoch ebenfalls im Bereich derer früherer Experimente (z.B. Harrison und Tode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Bolliger et al. 2001).

### 4.5.3 Entwicklung des Isotopenanreicherungsfaktors $\epsilon$

Die Isotopenanreicherungsfaktoren, berechnet jeweils von Beginn bis zum Ende eines jeden Experiments, lagen zwischen  $-11$  und  $-27\%$ , somit also im üblichen Bereich der S-Isotopenfraktionierung während der dissimilatorischen Sulfatreduktion (Harrison und Thode 1958; Canfield 2001b). Die Auswirkungen der verschiedenen Versuchsbedingungen auf das Ausmaß der Isotopenfraktionierung werden später diskutiert.

In Abbildung 4.4B (Experiment B mit *D. desulfuricans* ohne Molybdat) ist auffällig, dass die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats nicht auf einer Geraden liegen, sondern einen Bogen beschreiben. Auch in Experiment A bei  $37^\circ\text{C}$  (Abb. 4.3B) liegt ein Datenpunkt außerhalb der Regressionsgeraden, die  $\epsilon$  über das gesamte Experiment darstellt. Wären in diesem Batchversuch mehr Proben zu Beginn genommen worden, würden diese möglicherweise ebenfalls einen Bogens neben der Regressionsgeraden ergeben. Eine Erklärung für das Abweichen von der Geraden könnte zum einen darin liegen, dass sich der Fraktionierungsfaktor während des Experiments geändert hat, zum anderen darin, dass der Sulfatverbrauch durch dissimilatorische Sulfatreduktion überschätzt wurde.

#### 4.5.3.1 Änderung des Fraktionierungsfaktors

Da sich in einem geschlossenem System – wie es in den Serumflaschen vorliegt – einzelne Parameter, welche den Fraktionierungsfaktor beeinflussen, im Reaktionsverlauf offensichtlich verändern, ist die Annahme zulässig, dass auch der Fraktionierungsfaktor während des Experiments nicht konstant sein könnte. Zur Untersuchung der Entwicklung des

Fraktionierungsfaktors im Verlaufe des Experiments, wurden Teil- $\epsilon$  für einzelne Reaktionsphasen berechnet. Dies erfolgte durch schrittweise lineare Regressionen zwischen den einzelnen Datenpunkten oder zwischen Gruppen von Datenpunkten.

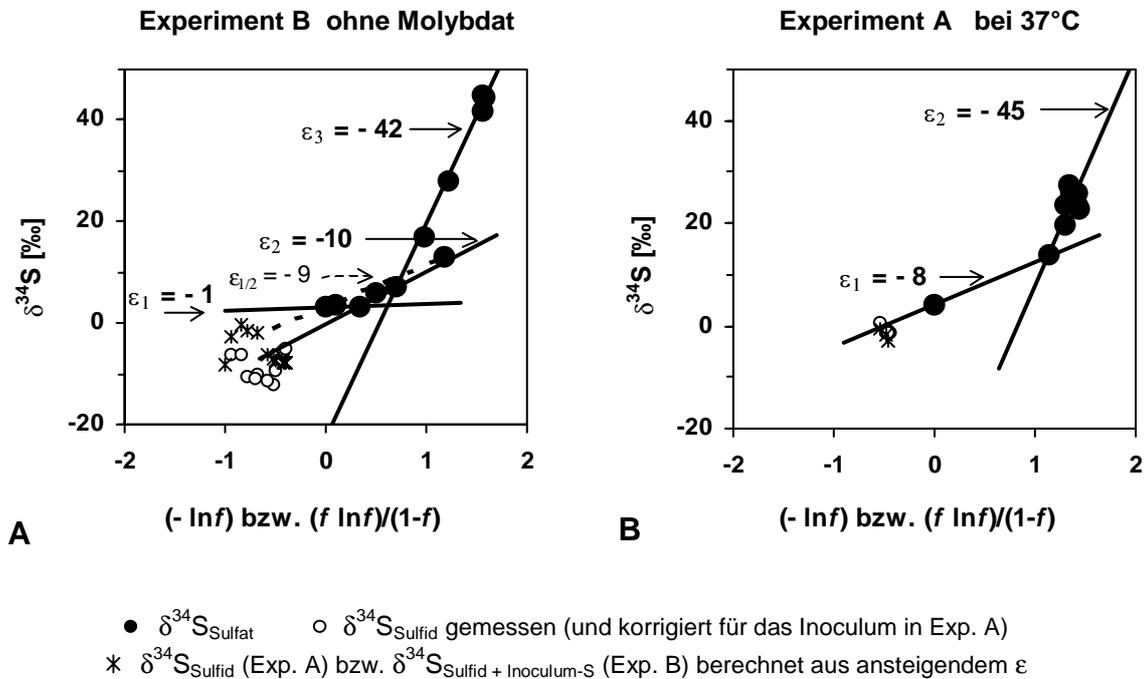


Abb. 4.10: Schrittweise Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  in Experiment B mit *Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat (A) und in Experiment A mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C (B)

In Abbildung 4.10A (und Tab. 4.3) sind die Ergebnisse für Experiment B (ohne Inhibitor) dargestellt. Man sieht hier deutlich, dass der Isotopenanreicherungsfaktor während des Experiments ansteigt, wobei mindestens drei Phasen unterschieden werden können. Eine erste Unterteilung kann vom Beginn des Experiments bis zur Reduktion von 28% des Anfangssulfats vorgenommen werden. In diesem Versuchsabschnitt steigt  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  von 3,1 auf 3,3‰ an, woraus sich ein Teil- $\epsilon$  ( $\epsilon_1$ ) von nur -1‰ errechnen lässt. Ein zweite Phase des Experiments mit einem Teil- $\epsilon_2$  von -10‰, kann zwischen den  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten von 3,3 bis 7,2 bzw. 13,2‰ unterschieden werden. Die Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors von Beginn bis zu dem Zeitpunkt, an welchem das Restsulfat einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 13,2‰ erreicht hatte ( $\epsilon_{1/2}$ ), ergibt -9‰, somit einen Mittelwert der berechneten Teil- $\epsilon$  der einzelnen Reaktionsschritte (gestrichelte Linie in Diagramm 4.10A). Im letzten Abschnitt des Experiments steigt das errechnete Teil- $\epsilon$  ( $\epsilon_3$ ) auf -42‰ an. Betrachtet man Batchversuch A bei 37°C, so lassen sich hier nur zwei

Reaktionsabschnitte deutlich unterscheiden (Abb. 4.10B und Tab. 4.3). Im ersten Versuchsabschnitt liegt  $\epsilon_1$  bei -8‰. Für den zweiten Abschnitt bis zum Versuchsende ergibt sich ein Wert von ca. -45‰. Die Streuung der Datenpunkte am Ende dieses Experiments erschwert hier die genaue Berechnung von  $\epsilon_2$ . Im Vergleich zur Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  über den gesamten Versuchszeitraum (Abb. 4.3B und Abb. 4.4B), wird bei dieser schrittweisen Berechnung der Isotopenanreicherungsfaktoren der Unterschied zwischen beiden Experimenten, welche unter vergleichbaren Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, wesentlich kleiner.

Die Entwicklung der  $\epsilon$ -Werte im Verlauf von Experiment B (ohne Molybdat) korreliert mit der Entwicklung des Zellwachstums:  $\epsilon$  ist niedrig wenn die Zellteilungsrate hoch ist und steigt mit der Abnahme des Zellwachstums an (Abb. 4.11). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten früherer Experimente, nach welchen die Fraktionierung durch wachsende Zellkulturen geringer ist als die durch nicht wachsende Kulturen (z.B. Harrison und Thode 1958; Chambers et al. 1975).

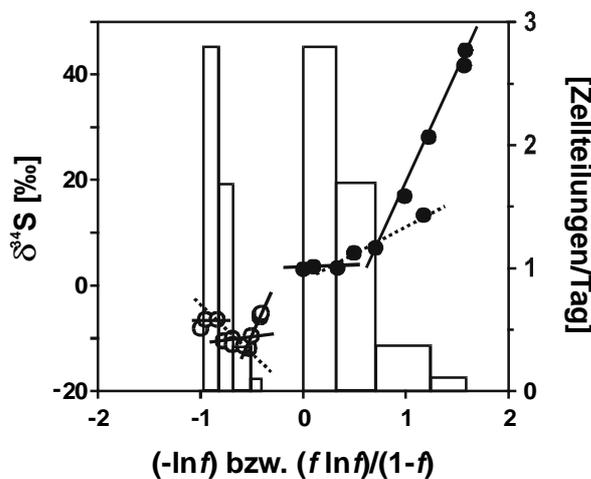
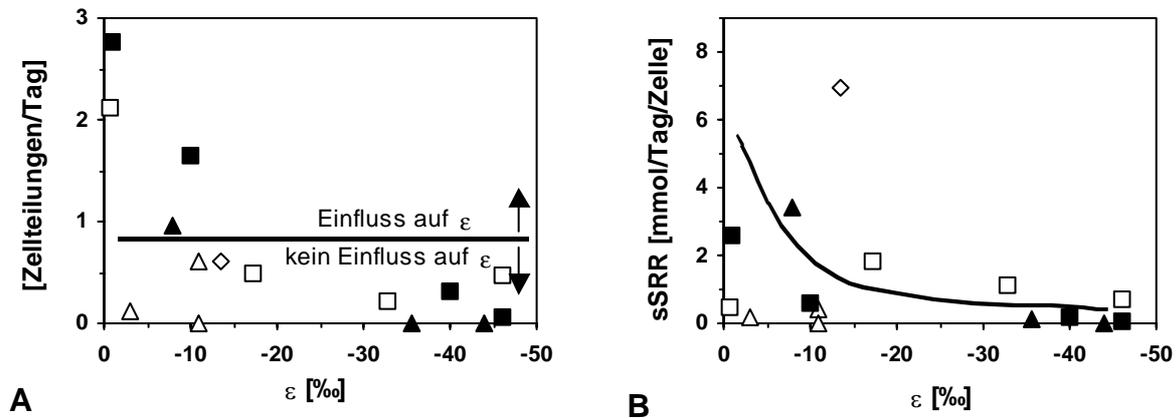


Abb. 4.11: Entwicklung der Zellteilungsrate (Balken) und  $\epsilon$  (Steigung der Regressionsgeraden) während einzelner Phasen des Experiments B (*D. desulfuricans* ohne Molybdat) mit ● =  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  und ○ =  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$

Die Korrelation zwischen  $\epsilon$  und Zellwachstum tritt nicht nur in Experiment B (*Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat) auf, sondern bietet auch eine Erklärung für die Entwicklung von  $\epsilon$  in Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C). Ein ähnliches Verhalten des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$ , jedoch schwächer ausgeprägt, ist in Versuch B (*Desulfovibrio desulfuricans* mit Molybdat) erkennbar. Nach einer anfänglich hohen Zellteilungsrate und geringer Fraktionierung, führt hier jedoch der Hemmstoff zu einer Verlangsamung des Wachstums,

woraus ein geringerer Einfluss auf  $\epsilon$  resultiert. In Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 15°C) und Experiment C<sub>Phase 2</sub> (Mischkultur ohne Molybdat) ist die Zellteilungsrate über den gesamten Zeitraum vergleichsweise niedrig, so dass hier kein Einfluss auf  $\epsilon$  beobachtet werden kann. Abbildung 4.12A zeigt den Zusammenhang zwischen Zellteilungsrate und  $\epsilon$  in allen durchgeführten Versuchen. Eine untere Grenze, bei welcher ein Einfluss auf den Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  festgestellt werden kann, scheint nach den hier durchgeführten Experimenten, eine Rate von etwa einer Zellteilung/Tag zu bilden

Da im Verlauf der Experimente die SRR tendenziell eher abnimmt, nimmt – bei Zunahme der Zellzahl – die sSRR über die einzelnen Phasen hinweg noch stärker ab. Die Entwicklung von  $\epsilon$  korreliert damit auch mit den sSRR der einzelnen Versuchsabschnitte, mit kleinem  $\epsilon$  bei hohen sSRR (Abb. 4.12B). Die Verringerung des Ausmaßes der Fraktionierung bei hohen sSRR wurde bereits in früheren Experimenten nachgewiesen (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Canfield 2001b).



**Experiment A mit *D. desulfuricans* bei  $\blacktriangle$  37 °C und bei  $\triangle$  15 °C**  
**Experiment B mit *D. Desulfuricans*  $\blacksquare$  ohne Molybdat und  $\square$  mit Molybdat**  
**Experiment C mit der  $\diamond$  Mischkultur ohne Molybdat**

Abb. 4.12: Korrelation zwischen  $\epsilon$  und Zellteilungsrate (A) und Korrelation zwischen  $\epsilon$  und sSRR (B) in einzelnen Abschnitten der Batchexperimente mit *D. desulfuricans* (Experimente A und B) und mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden (Experiment C)

In Abbildung 4.10A bzw. in Abbildung 4.11 zeigen die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Gesamtsulfids keine Änderung der isotopischen Zusammensetzung während der ersten Phase des Experiments, in welcher 28% des Anfangssulfats verbraucht wurden. Mit einem  $\epsilon_i$  von -1‰, berechnet aus den

Sulfatwerten, sollten die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Gesamtsulfids in dieser ersten Phase auf  $-0,4\text{‰}$  ansteigen (Abb. 4.10A und Tab. 4.3). In der folgenden Phase des Experiments wurde ein  $\epsilon_2$  von  $-10\text{‰}$  errechnet, die Abnahme von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}$  zeigt jedoch eine stärkere Fraktionierung an. Diese Entwicklung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Gesamtsulfids weist darauf hin, dass hier ein weiterer Faktor vorliegen muss, welcher einen Einfluss auf  $\epsilon$  ausübt, möglicherweise die Entwicklung der Sulfat- bzw. der Sulfidkonzentrationen.

Tab. 4.3: Ergebnisse der schrittweisen Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$ , der spezifischen Sulfatreduktionsrate und der Zellteilungsrate in Experiment A (mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei verschiedenen Inkubationstemperaturen) und in Experiment B (mit *Desulfovibrio desulfuricans* mit und ohne Molybdat)

Experi- ment	A			A			B				B			
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> 15°C			<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> 37°C			<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ohne $\text{MoO}_4^{2-}$				<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> mit $\text{MoO}_4^{2-}$			
<b>Experiment- phase</b>														
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat } t1}$ bis	4	4.5	14.6	4.1	13.6	19.7	3.1	3.3	7.2	28.4	3	3.3	16.8	24.5
$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat } t2}$ [‰]	4.5	14.6	end	13.6	19.7	end	3.3	7.2	28.4	end	3.3	16.8	24.5	end
<b>sSRR</b> [mmol/t/ Zelle $\times 10^{11}$ ]	0.2	0.4	0.02	3.4	0.11	0.02	2.57	0.62	0.16	0.05	0.47	1.09	1.81	0.68
					~0.1				0.10					
<b>Zellteilungs- rate</b> [Teilungen/ Tag]	0.12	0.6	0	1	<<	<<	2.77	1.65	0.32	0.06	2.12	0.22	0.49	0.48
					<<				0.14					
<b><math>\epsilon_{\text{Sulfat}}</math> [‰]</b> (berechnet aus Sulfatver- brauch)	3	11	11	-8	-36	-54	-0.8	-10	-40	-46	-1	-33	-17	-46
					-45			-9	-42					
<b>erwartetes <math>\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}</math> nach <math>\epsilon_{\text{Sulfat}}</math> [‰]</b>	1.2	-2	-1.4	-0.4	-1.7	-2.8	-0.4	-2.1	-7.4	-7.7	0.1	-8.6	-6.1	-6.9
					-3.1				-7.7					

## 4.5.3.2 Überschätzung des Sulfatverbrauchs

In Experiment A (37°C) wurden sowohl die Sulfat- als auch die Sulfidkonzentrationen im Versuchsverlauf bestimmt. An Versuchstag 2, dem Zeitpunkt an dem die stärkste Sulfatabnahme erfolgte und  $\delta^{34}\text{S}$  des Restsulfats einen Wert von 13,6‰ erreichte, zeigt sich in der Summe des Sulfats und Sulfids ein Defizit von ca. 3 mmol/l (Abb. 4.13A). Im Parallelexperiment bei 15°C ist ebenfalls im Reaktionsschritt, in welchem das meiste Sulfat verbraucht wurde, ein Defizit an Sulfat oder Sulfid zu erkennen (Abb. 4.13B).

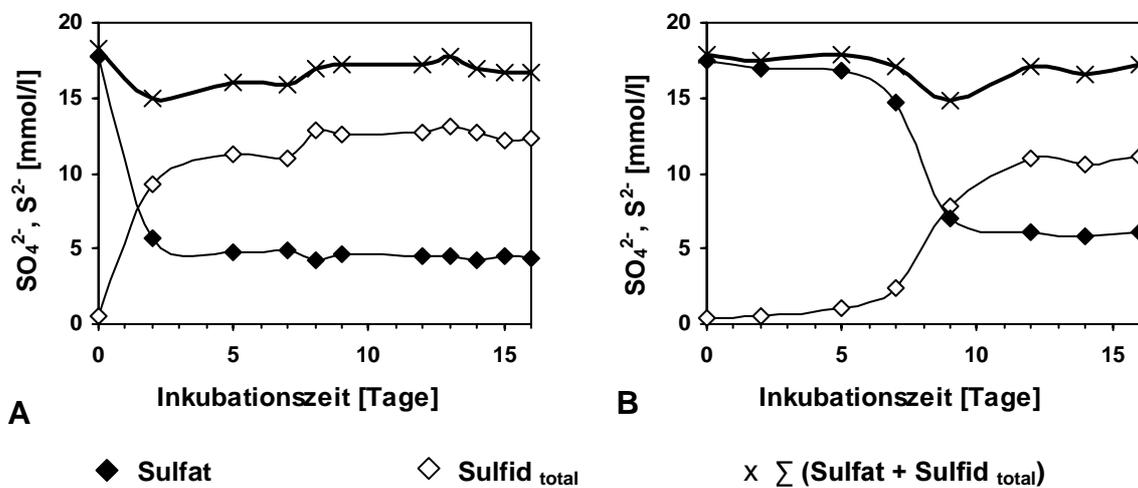


Abb. 4.13: Massenbilanz der Sulfat- und Sulfidkonzentrationen in Experiment A mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei Inkubationstemperaturen von 37 °C (A) und 15 °C (B)

Ein Defizit in der Massenbilanz des Schwefels wurde auch Bolliger et al. (2001) und Brüchert et al. (2001) in Batchexperimenten mit Sulfatreduzierern angemerkt. Brüchert et al. (2001) vermuteten, dass hierfür die Produktion eines Zwischenprodukts bei der Sulfatreduktion verantwortlich sein könnte. In den hier dargestellten Experimenten zeigte sich zusätzlich ein weiterer Anstieg der Sulfidkonzentration, auch nachdem in der Sulfatkonzentration kein Absinken mehr beobachtet werden konnte. Es scheint, als sei der Anstieg der Sulfidkonzentration im Vergleich zum Absinken der Sulfatkonzentration verzögert. Eine Zeitverzögerung in der Sulfidproduktion wurde auch von Rees (1973) für Experimente von Kaplan und Rittenberg (1964) gefunden und dem Auffüllen des zellinternen S-Reservoirs zugeschrieben.

Da in Experiment B (mit *Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat) kein Sulfid bestimmt wurde, wurde eine Massenbilanz der isotopischen Zusammensetzung des gesamten Schwefels in den Serumflaschen erstellt (Gl. 4.12). Hierfür wurde angenommen, dass die Menge an produziertem Sulfid, der an verbrauchtem Sulfat entspricht. Entsprechend wurden auch die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des produzierten Sulfids für das Inoculum-Sulfid korrigiert (Gl. 4.11). Bei Richtigkeit dieser Annahme sollten die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des gesamten Schwefels in der Flasche immer den selben Wert ergeben.

Korrektur Inoculum-S (INS):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^2\text{-prod.}} = [(f_{\text{INS+S}^2\text{-prod.}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{INS+S}^2\text{-prod.}}) - (f_{\text{INS}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{INS}})] / f_{\text{S}^2\text{-prod.}} \quad [\text{Gl. 4.11}]$$

mit

$$f_{\text{INS}} \text{ bzw. } f_{\text{S}^2\text{-prod.}} = \text{Anteil des Inoculum-Sulfid bzw. des produzierten Sulfid und}$$

$$f_{\text{INS} + \text{S}^2\text{-prod.}} = \text{Anteil der Summe von Inoculum-Sulfid und produziertem Sulfid} = 1$$

Massenbilanz des Schwefels in der Serumflasche (TOTS):

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{TOTS}} = [(f_{\text{SO}_4^{2-}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}) + (f_{\text{INS}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{INS}}) + (f_{\text{S}^2\text{-prod.}} \times \delta^{34}\text{S}_{\text{S}^2\text{-prod.}})] / f_{\text{TOTS}} \quad [\text{Gl. 4.12}]$$

mit

$$f_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ bzw. } f_{\text{INS}} \text{ bzw. } f_{\text{S}^2\text{-prod.}} = \text{Anteil an Sulfat bzw. Inoculum-Sulfid bzw. produziertem Sulfid und}$$

$$f_{\text{TOTS}} = \text{Anteil der Summe aller drei Fraktionen} = 1$$

Abbildung 4.14 zeigt die zeitliche Veränderung in der isotopischen Zusammensetzung des Flascheninhalts ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{TOTS}}$ ) in Experiment B (*Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat). Erkennbar ist ein steiler Abfall des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts aller S-Spezies in der Flasche kurz nach Beginn des Experiments und ein erneuter Anstieg mit weiterer Inkubationsdauer.

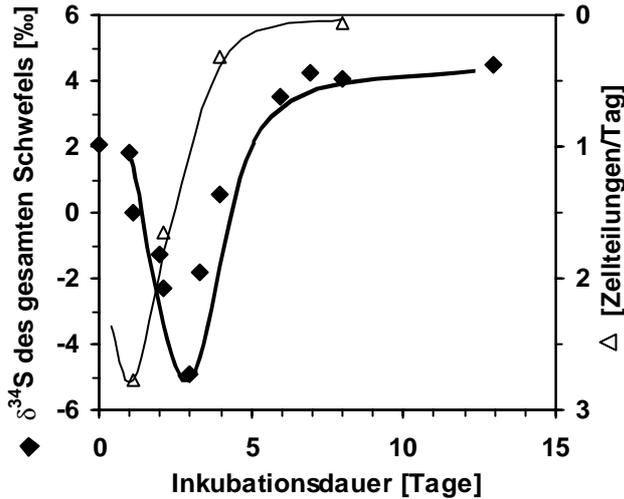


Abb. 4.14: Massenbilanz der isotopischen Zusammensetzung des gesamten Schwefels in den Serumflaschen (fette Linie) und Korrelation mit der Zellteilungsrate (dünne Linie) in Experiment B (ohne Molybdat)

In einem geschlossenen System sollte die Massenbilanz aller Schwefelspezies zu jedem Zeitpunkt den selben  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert ergeben. Der Verlust von Sulfid, welches am leichtesten aus dem System entweichen könnte, würde eine positive Abweichung zur Folge haben und ist daher auszuschließen. Eine negative Abweichung vom erwarteten konstanten Wert könnte durch den Verlust einer schweren Schwefelspezies verursacht werden. Die Produktion eines gelösten zellexternen Zwischenprodukts bei der Sulfatreduktion, wird diskutiert (Akagi 1995), so dass deren Beitrag zur Abweichung nicht ausgeschlossen werden kann. Da der Anteil an Sulfid aus der Abnahme an Sulfat berechnet wurde, kann sowohl die Bildung eines Zwischenprodukts als auch eine zeitverzögerte Sulfidproduktion zu einem höheren errechneten Gehalt an Sulfid führen, als tatsächlich vorhanden. Die Folge davon wäre eine negative Abweichung in der Massenbilanz.

Die Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  aus dem Anteil an produziertem Sulfid ( $\epsilon_{\text{Sulfid}}$ ) in Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C) ergibt einen Wert zwischen -15 und -18‰ (Tab. 4.2), welcher gut mit dem aus dem Sulfatverbrauch berechneten  $\epsilon$  (-15,3‰, s. Tab. 4.2) übereinstimmt. Der  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert von 13,6‰, zuvor weit entfernt von der Regressionsgeraden, liegt nun näher an dieser (Abb. 4.15A). Dies zeigt an, dass Sulfat zu Beginn des Experiments tatsächlich in einem größeren Ausmaß verbraucht und weniger zu Sulfid reduziert wurde, als aus der Sulfatkonzentrationsabnahme berechnet.

Basierend auf diesen Ergebnissen des Experiments A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C) wurde der theoretische Sulfatverbrauch in Experiment B (*Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat) berechnet, welcher nötig ist, die gemessenen  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte bei einem konstanten

Fraktionierungsfaktor von  $-27\text{‰}$  zu erreichen. Eine maximale Differenz von  $3,9 \text{ mmol/l}$  zwischen gemessenem und berechnetem Sulfatverbrauch (=Verschiebung entlang der X-Achse) ergab sich für den dritten Versuchstag, an welchem  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  einen Wert von  $13,2\text{‰}$  aufwies. Der berechnete Sulfatverbrauch sollte – wie sich aus Experiment A ergibt – in etwa mit der Menge des produzierten Sulfids übereinstimmen. Damit lassen sich entweder die Messwerte von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}$  um das Inoculum korrigieren oder – wie in Abbildung 4.15B dargestellt – den bei einem  $\epsilon$  von  $-27\text{‰}$  zu erwartenden Sulfidwerten das Inoculum hinzufügen. Diese berechneten  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid+INS}}$ -Werte stimmen gut mit den tatsächlich gemessenen Werten überein und bekräftigen die Annahme der Überschätzung des Sulfatverbrauchs und die einer verzögerten Sulfidproduktion in der Anfangsphase des Experiments.

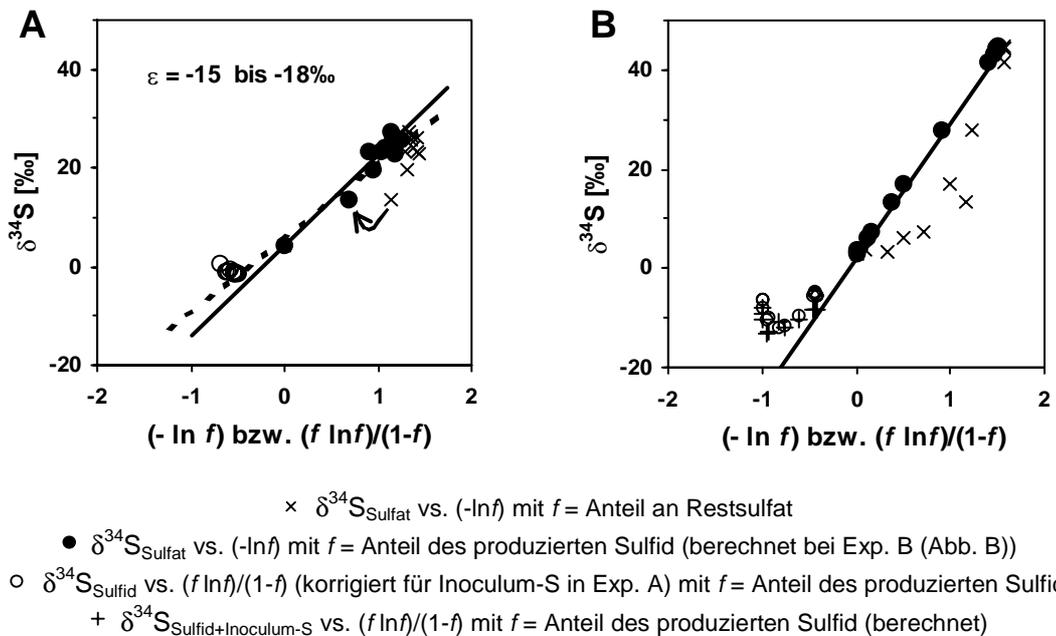


Abb. 4.15: **(A)** Bestimmung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  – basierend auf den Sulfidgehalten – bei der Sulfatreduktion durch *Desulfovibrio desulfuricans* (Experiment A bei  $37^\circ\text{C}$ ) und **(B)** Vergleich von gemessenem und berechnetem  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid+Inoculum-S}}$  – basierend auf den berechneten Sulfidgehalten bei einem konstanten Isotopenanreicherungsfaktor von  $-27\text{‰}$  – bei der Sulfatreduktion durch *Desulfovibrio desulfuricans* (Experiment B ohne Molybdat)

Die Entwicklung von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{TOTS}}$  und die der Zellteilungsrate in Experiment B (*Desulfovibrio desulfuricans* ohne Molybdat) zeigen einen parallelen Verlauf, was auf einen Zusammenhang beider Faktoren schließen lässt (Abb. 4.14). Eine Zunahme an Zellen hat zur Folge, dass Sulfat in größerem Umfang für assimilatorische Zwecke verwendet wird und das intrazelluläre

Schwefelreservoir sich vergrößert. Auch eine zunehmende Adsorption an Zelloberflächen wäre möglich (Winter, pers. comm.). Gegen Ende des Zellwachstums kann dieser Schwefel wieder freigesetzt werden, entweder durch Abbau der Zellen selbst oder ihres Schwefelreservoirs. Wie bereits oben erwähnt, wurde die Existenz eines zellinternen Sulfatreservoirs in der Vergangenheit nachgewiesen, seine Bedeutung jedoch als vernachlässigbar erachtet (Kaplan and Rittenberg 1964). Rees (1973) errechnete für Experimente von Kaplan und Rittenberg (1964) ein internes Reservoir von  $\sim 10^{-12}$  mg S/Zelle, welches zu Beginn des Versuchs aufgefüllt wurde und eine zeitliche Verzögerung in der Sulfidfreisetzung bewirkte. Unter den dortigen experimentellen Bedingungen (hohes Sulfatangebot und Berechnung des Fraktionierungsfaktors anhand des Reaktionsprodukts) wurde jedoch kein Einfluss auf den Fraktionierungsfaktor festgestellt.

Die Berechnung des internen Schwefelreservoirs basierend auf den von Rees (1973) angegebenen Werten, ergab für Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C), dass dieses Schwefelreservoir für das Fehlen von 0,84 mmol/l Sulfat verantwortlich sein könnte. Dieser Wert hat zumindest die gleiche Größenordnung wie die tatsächlich fehlenden 3 mmol/l Sulfat. Die Anreicherung von Sulfat in *Desulfovibrio desulfuricans* wurde von Cypionka (1989) untersucht. Hierbei wurde (unter Sulfat-limitierten Bedingungen) eine bis zu 5000-fache Sulfatanreicherung in den Zellen im Vergleich zur Sulfatkonzentration im Medium festgestellt. Ausgehend von einem Cytoplasmavolumen von  $1,84 \mu\text{l}/3,6 \times 10^9$  Zellen (Varma et al. 1983; Cypionka 1989), haben die Zellen in Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans* bei 37°C) am Ende der „log-Phase“ ein Cytoplasmavolumen von 0,143 ml. Um das Defizit von 3 mmol/l zu erklären, müssten die Zellen Sulfat im Vergleich zur Mediumkonzentration bis zu 3700-fach akkumulieren und hätten damit eine zellinterne Konzentration von 21 mol/l. Dieser Wert erscheint reichlich hoch, so dass ein interner Schwefelpool nur für Teile des Schwefeldefizits verantwortlich sein kann. Mit den vorliegenden Daten ist es leider nicht möglich, die zusätzlichen Faktoren, die für das Defizit verantwortlich sind, weiter einzugrenzen, jedoch scheint ein Zusammenhang mit dem Zellwachstum zu bestehen.

Wie in der vorausgegangenen Diskussion dargelegt wurde, ist die Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  in Batchexperimenten, welche mit schnell wachsenden Kulturen durchgeführt werden, mit Unsicherheiten behaftet. Diese Unsicherheiten werden entweder durch eine tatsächlichen Zunahme der Fraktionierung mit abnehmender sSRR verursacht oder – was von größerer Bedeutung zu sein scheint – durch eine scheinbare Zunahme des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$ , die aus der Überschätzung des Anteils an reduziertem Sulfat in

der ersten Phase des Experiments resultiert. Die starke Sulfatabnahme in der Anfangsphase führt zu einer Erniedrigung des berechneten  $\epsilon$ -Werts. Die verzögerte Reduktion und Fraktionierung des Sulfats verursacht einen stärker ausgeprägten Anstieg des  $\epsilon$ -Werts am Ende des Versuchs. Die Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  über alle Phasen des Experiments ergibt daher das zutreffende Ergebnis und wird deshalb für den weiteren Vergleich der Auswirkungen unterschiedlicher experimenteller Bedingungen auf die Isotopenfraktionierung herangezogen.

### 4.5.4 Auswirkung verschiedener Inkubationstemperaturen

In Experiment A mit *Desulfovibrio desulfuricans* bei verschiedenen Inkubationstemperaturen war der Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  bei höherer Temperatur bzw. höherer sSRR größer als bei niedriger Temperatur und niedriger sSRR. Dieses Ergebnis entspricht nicht denjenigen früherer Experimente (z.B. Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg, 1964; Chambers et al. 1975), nach welchen der Anreicherungsfaktor bei höheren Temperaturen und damit höheren sSRR üblicherweise kleiner ist als unter niedrigen Temperaturen mit niedrigeren sSRR. Ausnahmen von diesem generellen Verhalten wurden bereits von Kaplan und Rittenberg (1964) beschrieben. Experimente mit *Desulfovibrio desulfuricans* ergaben hier eine Abnahme der Fraktionierung bei Temperaturen außerhalb des optimalen Wachstumsbereichs. Neuere Versuche mit verschiedenen Spezies sulfatreduzierender Bakterien (Brüchert et al. 2001; Detmers et al. 2001; Bolliger et al. 2001) zeigten keine oder nur eine schwache Korrelation zwischen Temperatur bzw. sSRR und dem Ausmaß der Schwefelisotopenfraktionierung. In Experimenten mit natürlichen Bakterienpopulationen beobachtete Canfield (2001a) eine geringere Fraktionierung bei niedrigen Temperaturen. Der Fraktionierungsfaktor scheint danach in einem nicht zu vernachlässigendem Grad auch vom Zustand des Zellmetabolismus bzw. dem „well-being“ der einzelnen Zellen abzuhängen (Brüchert et al. 2001; Canfield 2001b). Außerhalb der optimalen Wachstumsbedingungen eines Organismus besteht dann keine Korrelation zwischen dem Fraktionierungsfaktor und sSRR, sondern der Fraktionierungsfaktor wird von einer Vielzahl anderer Faktoren beeinflusst. Beispielsweise kann eine verminderte Sulfataufnahme die Erniedrigung des Fraktionierungsfaktors zur Folge haben (Canfield 2001a). Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Viskosität der Zellmembran zu und die für den Sulfattransport verantwortlichen Enzyme werden gehemmt, wodurch die Sulfataufnahme in die Zelle vermindert wird (Hochachka und Somero 1984, zit. in Canfield 2001a). Die niedrigen Temperaturen von 15°C, an welche die Zellen in Experiment A (*Desulfovibrio desulfuricans*) nicht akklimatisiert wurden,

könnten somit zu einer Versteifung der Zellmembran und zu einer verringerten Sulfataufnahme geführt haben was letztlich in einer Erniedrigung des Fraktionierungsfaktors resultierte.

### 4.5.5 *Auswirkung des Inhibitors Molybdat*

In Experiment B (*Desulfovibrio desulfuricans*) war die sSRR in den Proben, die mit dem Hemmstoff Molybdat behandelt wurden, kleiner als in den Kontrollproben ohne Molybdat. Trotz der niedrigeren sSRR war auch der Fraktionierungsfaktor in den Kulturen mit Hemmstoff kleiner als in denen ohne Hemmstoff. Molybdat als spezifischer Hemmstoff der Sulfatreduktion wandelt ATP in AMP und PP um. Dies führt zu einer Verarmung an ATP und verhindert die Aktivierung des Sulfats zu APS in der Zelle (Chen et al. 1998). Der Schritt der Sulfataktivierung ist jedoch nicht mit einer Isotopenfraktionierung verbunden (z.B. Harrison und Thode 1958; Rees 1973). Bei der Sulfatreduktion treten Fraktionierungen in den Reaktionsschritten auf, in denen eine Spaltung von S-O-Bindungen erfolgt (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Kemp und Thode 1968). Somit hat der Inhibitor Molybdat keine direkte Auswirkung auf die Fraktionierung der Schwefelisotope sondern wirkt sich durch Hemmung der Sulfataktivierung ähnlich wie ein Sulfatmangel aus. Auf diese Weise erniedrigt Molybdat einerseits den Fraktionierungsfaktor (Canfield 2001a) und verlangsamt andererseits auch das bakterielle Wachstum (Chen et al. 1998).

### 4.5.6 *Vergleich der Experimente A und B (beide ohne Inhibitor bei 37°)*

Der Vergleich beider unter optimalen Wachstumsbedingungen durchgeführten Experimente (Experiment A bei 37°C und B ohne Inhibitor) ergab die erwartete Korrelation zwischen sSRR und Fraktionierungsfaktor, mit geringerer Fraktionierung bei erhöhter sSRR. Das unterschiedliche Verhalten der Bakterien in diesen beiden Experimenten könnte durch eine Reihe von Faktoren verursacht worden sein, beispielsweise durch unterschiedliche Lactat:Sulfat-Verhältnisse oder durch unterschiedliche Zelldichten zu Beginn der Experimente. Das Auftreten einer „lag-Phase“ in Experiment B im Gegensatz zur schnellen Sulfatreduktion und dem früheren Ende des Zellwachstums in Experiment A, lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Inoculum in Experiment A aus einem weniger fortgeschrittenen Wachstumsstadium (frühe „log-Phase“) stammte als in Experiment B. Das frühere Ende des Wachstums könnte durch die

Produktion von hemmend wirkendem  $\text{H}_2\text{S}$  verursacht worden sein, denn die  $\text{H}_2\text{S}$ -Endkonzentration war in diesem Experiment am höchsten.

### 4.5.7 *Fraktionierung durch die Anreicherungskultur*

Im Experiment mit der Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden (Experiment C) zeigte sich mit  $\epsilon = -13,5$  eine Fraktionierung, die im Bereich derjenigen durch die Reinkulturen lag. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Reinkulturen, in denen Lactat als Elektronendonordiente, war die natürliche Population gezwungen, Propionat zu verwenden, denn Lactat wurde schnell zu Propionat umgesetzt. In vorausgegangenen Studien wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Elektronendonatoren (z. B.  $\text{H}_2$ , Ethanol, Toluol, Acetat, Propionat oder natürliches Substrat) auf die Fraktionierung untersucht (Bolliger et al. 2001; Canfield 2001a; Detmers et al. 2001; Habicht und Canfield 1997; Kaplan und Rittenberg 1964; Kemp and Thode 1968). Während mit  $\text{H}_2$  immer geringere Fraktionierungsfaktoren gefunden wurden, scheinen unterschiedliche organische Substrate nur insofern die Fraktionierung zu beeinflussen, als dass sie eine Auswirkung auf die Sulfatreduktionsraten haben (Kaplan and Rittenberg 1964). Die Sulfatreduzierer in der hier verwendeten Mischkultur zeigten sSRR welche sogar höher waren, als die der Reinkulturen. Basierend auf diesem Experiment scheint demnach Propionat als Elektronendonator keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Fraktionierung zu haben. Unterstützt wird dieses Resultat durch den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats zu Beginn des Experiments, als Lactat noch vorhanden war. Dieser Wert liegt auf derselben Regressionsgeraden, welche für die zweite Reaktionsphase von Tag 7 bis Tag 12 berechnet wurde.

Die Spezies der Sulfatreduzierer in unserer Anreicherungskultur ist nicht bekannt. Experimente mit unterschiedlichen sulfatreduzierenden Bakterien haben gezeigt, dass der Fraktionierungsfaktor zwischen verschiedenen Spezies in einem breiten Umfang variiert (Detmers et al. 2001). Habicht und Canfield (1997) fanden in Studien mit natürlichen Populationen unter Verwendung von natürlichem Substrat Fraktionierungen vergleichbar mit denen ihrer Reinkulturstudien, jedoch wurden keine Fraktionierungen unter 15‰ beobachtet.

Auch bei den hier dargestellten Experimenten sind höhere Fraktionierungen bei niedrigeren sSRR nicht auszuschließen. Die hohen sSRR sind hier möglicherweise durch die – im Vergleich zur natürlichen Umgebung der Zellen – erhöhte Inkubationstemperatur bedingt. An diese erhöhten Temperaturen konnten sich die Zellen während der Kultivierung bereits anpassen. Eine

Störung im Stoffwechselgleichgewicht, wie in Experiment A bei 15°C, trat daher nicht ein. Ein Einfluss des Zellwachstums auf die Fraktionierung kann ausgeschlossen werden, da im Gegensatz zu den Reinkulturstudien bei 37°C, die Sulfatreduzierer in der Mischkultur nur langsam wuchsen.

Im Parallelexperiment mit Molybdat war die Menge des Inhibitors offensichtlich zu hoch für die geringe Anzahl der Sulfatreduzierer in der Mischkultur. Die Folge hiervon war eine vollständige Unterdrückung anstelle einer Hemmung der Sulfatreduktion. Unsicher ist, ob die Sulfatabnahme und damit verbundene Fraktionierung innerhalb der ersten Versuchstage auf bakterielle Sulfatreduktion zurückgeführt werden kann. Der Fraktionierungsfaktor während dieser Phase ist auch hier geringer als im Kontrollversuch ohne Hemmstoff (Experiment C<sub>Phase 1</sub> mit der Mischkultur ohne Molybdat), was mit dem Resultat aus Experiment B übereinstimmt.

Im kommunalen Abwasser sind die Molybdänkonzentrationen mit Werten um 0,03 µmol/l Mo wesentlich niedriger als in den hier durchgeführten Experimenten. Mit Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans* konnte kein Einfluss von Molybdat auf das Zellwachstum festgestellt werden, wenn Molybdatkonzentrationen unter 0,1 mmol/l verwendet wurden (Koydon, pers. comm.). Es ist jedoch mit diesen Versuchen nicht völlig auszuschließen, dass bei niedrigen Temperaturen und damit langsamem Zellwachstum, wie unterhalb von realen Kanalleckagen zu erwarten, auch die geringen Molybdatkonzentrationen im Abwasser die Sulfatreduzierer beeinflussen könnten.

### **4.6 Schlussfolgerungen aus den Batchversuchen**

In den durchgeführten Experimenten konnte ein direkter Unterschied zwischen dem Ausmaß der Isotopenfraktionierung unter „abwasserspezifischen“ Bedingungen und dem in anderen anaeroben Milieus nicht nachgewiesen werden. Die Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden zeigte eine Fraktionierung, die im Bereich derjenigen durch Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans* lag. Die Änderung des Elektronendonors von Lactat zu Propionat in diesem Experiment verursachte keine Änderung im Fraktionierungsfaktor.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Hemmstoff Molybdat grundsätzlich sehr wohl einen Einfluss auf die Schwefelisotopenfraktionierung durch *Desulfovibrio desulfuricans* hat. Erstens

bewirkt der Hemmstoff eine Verarmung des ATP in der Zelle, was zu einer geringeren Menge an aktiviertem Sulfat (APS) führt. Dies vermindert das Ausmaß der Isotopenfraktionierung, vergleichbar mit der Verminderung bei sehr niedrigen Sulfatkonzentrationen. Zweitens verringert der Hemmstoff das Zellwachstum. In der Mischkultur wurde hierdurch das bereits langsame Wachstum der SRB völlig unterdrückt.

Das Absenken der Inkubationstemperatur auf 15 °C führte zwar zu einer Verringerung der sSRR, jedoch nicht zum Anstieg des Fraktionierungsfaktors. Dieses Experiment macht deutlich, dass der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen sSRR und Fraktionierungsfaktor nur besteht, wenn der Stoffwechsel der Bakterien sich im Gleichgewicht befindet („Well-Being“), nicht jedoch in einem physiologischen Stresszustand, wie ihn die nicht akklimatisierten Bakterien bei Absenkung der Temperatur erfahren haben. Im Vergleich der beiden Experimente, die bei optimalen Wachstumsbedingungen durchgeführt wurden (bei 37°C ohne Molybdat) zeigte sich der erwartete umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen sSRR und Fraktionierungsfaktor.

Die Experimente verdeutlichen auch den Einfluss des Wachstums auf die Entwicklung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  in einer Batchkultur. Bei hohen Wachstumsraten kann sich die sSRR stark ändern und möglicherweise die Fraktionierung beeinflussen. Jedoch von größerer Bedeutung für die Entwicklung von  $\epsilon$  scheint die initiale Aufnahme und verzögerte Reduktion des Sulfats zu sein. Dies verursacht eine scheinbare Verminderung des  $\epsilon$ -Werts in der Anfangsphase des Experiments und einen verstärkten Anstieg am Ende. Die Berechnung des Isotopenanreicherungsfaktors  $\epsilon$  muss daher über alle Wachstumsphasen erfolgen.

## 5. Säulenversuche

### *5.1 Einleitung und Zielsetzung*

Aus undichten Abwasserkanälen austretendes Abwasser unterliegt in den Sedimenten unterhalb der Leckagestelle biologischen, chemischen und physikalischen Umsetzungen und Wechselwirkungen. Hierdurch werden die Abwasserinhaltsstoffe ganz oder teilweise abgebaut oder im Sediment festgelegt. Unveränderte Inhaltsstoffe oder Abbau- und Zwischenprodukte können aber auch bis ins Grundwasser gelangen. Der Verbleib der Abwasserinhaltsstoffe und damit das jeweilige Gefährdungspotential einer Kanalleckage für das Grundwasser oder den Boden ist abhängig von den Bedingungen unter der Leckagestelle. Diese wiederum werden bestimmt von der Abwasserart, der Leckageform und der Art der Sedimente. Um die Veränderungen des Abwassers während der Untergrundspassage und seine Auswirkungen auf den Boden und das Grundwasser unter kontrollierten Bedingungen untersuchen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Säulenversuche durchgeführt, in denen verschiedene Abwasserarten und Abwasseraufgabeweisen („Leckageformen“) verwendet wurden. Ziel war es, die bio- und geochemischen Prozesse im Untergrund in Abhängigkeit von den jeweiligen Versuchsbedingungen zu charakterisieren. Dabei lag ein Schwerpunkt auf den Änderungen der Schwefelisotopenzusammensetzung des versickernden Abwassers und der abwasserbelasteten Sedimente sowie deren Eignung zur Charakterisierung des Redoxmilieus im Untergrund. Weitergehend sollten die Auswirkungen der Abwasserversickerung auf den Schwermetallhaushalt erfasst und damit eine potentielle Gefährdung des Grundwassers und des Bodens abgeschätzt werden. Säulenversuche zum Abbauverhalten verschiedener Stoffe oder zur Erfassung der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Umsetzungsprozesse wurden auch von anderen Autoren durchgeführt, so dass grundsätzliche Auswirkungen und Prozesse bereits beschrieben wurden (u.a. von Gunten und Zobrist 1993; Matsunaga et al. 1993; Schliecker et al. 2001a und b). Im Gegensatz zu diesen Versuchen, die unter vergleichsweise konstanten und gut kontrollierbaren Bedingungen durchgeführt wurden, sollten hier möglichst solche erreicht werden, die der Exfiltration von Abwasser in der Umwelt vergleichbar sind. Mit der Verwendung von kommunalem Abwasser liegt einerseits ein natürliches Substrat mit ständig wechselnder Zusammensetzung vor, zum anderen entspricht die ungesättigte Betriebsweise der Säulen Umweltverhältnissen, unter denen Abwasserexfiltration erfolgen kann.

## 5.2 Versuchsaufbau

Die Säulenversuche wurden in drei Arten verschieden aufgebauter Durchflussreaktoren durchgeführt. Säulen des Typs IBA (betrieben vom Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers) hatten einen Durchmesser von 10 cm und eine Gesamtsäulenlänge von 1,2 m. Sie wurden im Überstau mit Abwasser aus der Kläranlage Karlsruhe/Neureut beschickt. Die Säulen des Typs LW, NRT und SAW wurden gemeinschaftlich von der Forschergruppe „Kanalleckage“ betrieben. Sie hatten einen Durchmesser von 20 cm bei einer Säulenlänge von ebenfalls 1,2 m. Diese Säulen wurden mit einer konstanten Aufgabemenge von 2l/Tag beschickt. Für die Säulen des Typs NRT wurde als Zulauf ebenfalls kommunales Abwasser aus Karlsruhe/Neureut verwendet. Die Säule SAW wurde mit einem synthetischen Abwasser beschickt, welches in Anlehnung an die OECD-Richtlinie 303A hergestellt wurde (OECD 1981, s.u.). Die Säule LW(Blank) diente als Referenzsäule und wurde mit Leitungswasser betrieben. Die Säule AGK wurde von der Angewandten Geologie Karlsruhe ebenfalls mit synthetischem Abwasser und konstanter Zulaufmenge betrieben, hatte jedoch nur eine Gesamtlänge von 30 cm. Alle Säulen waren mit Quarzsand (Korngröße 0,4 – 1,6 mm) befüllt, welcher aus einer Kiesgrube nahe Karlsruhe bezogen wurde (Fa. Weißenburger). Um ein möglichst den realen Bedingungen angenähertes Versickern zu ermöglichen wurden alle Säulen von oben mit den unterschiedlichen Abwasserarten beschickt. Tabelle 5.1. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Säulenversuche und über ihre Betriebsparameter.

Tab. 5.1: Übersicht über die verschiedenen Säulentypen und deren Betriebsparameter

	IBA-Säulen		AGK-Säule	Gemeinschaftssäulen		
Anzahl der Säulen	2		1	1	3	1
Bezeichnung	IBA-1	IBA-2	AGK	Blank	NRT I-III	SAW
Beschickung mit	kommunales AW		SAW	LW***	komm. AW*	SAW**
Aufgabemenge /Tag	im Überstau betrieben		2 Liter	2 Liter	2 Liter	2 Liter
Länge (cm)	120		30	120		
Durchmesser (cm)	10		20	20		
Füllung	Quarzsand		Quarzsand	Quarzsand		
Betriebszeit	4 Monate	18 Monate	5 Monate	21 Mo. I:	9 Monate	21 Monate
					II: 21 Monate	
					III: lfd.	

\*AW =kommunales Abwasser; \*\*SAW = synthetisches Abwasser; \*\*\* LW = Leitungswasser.

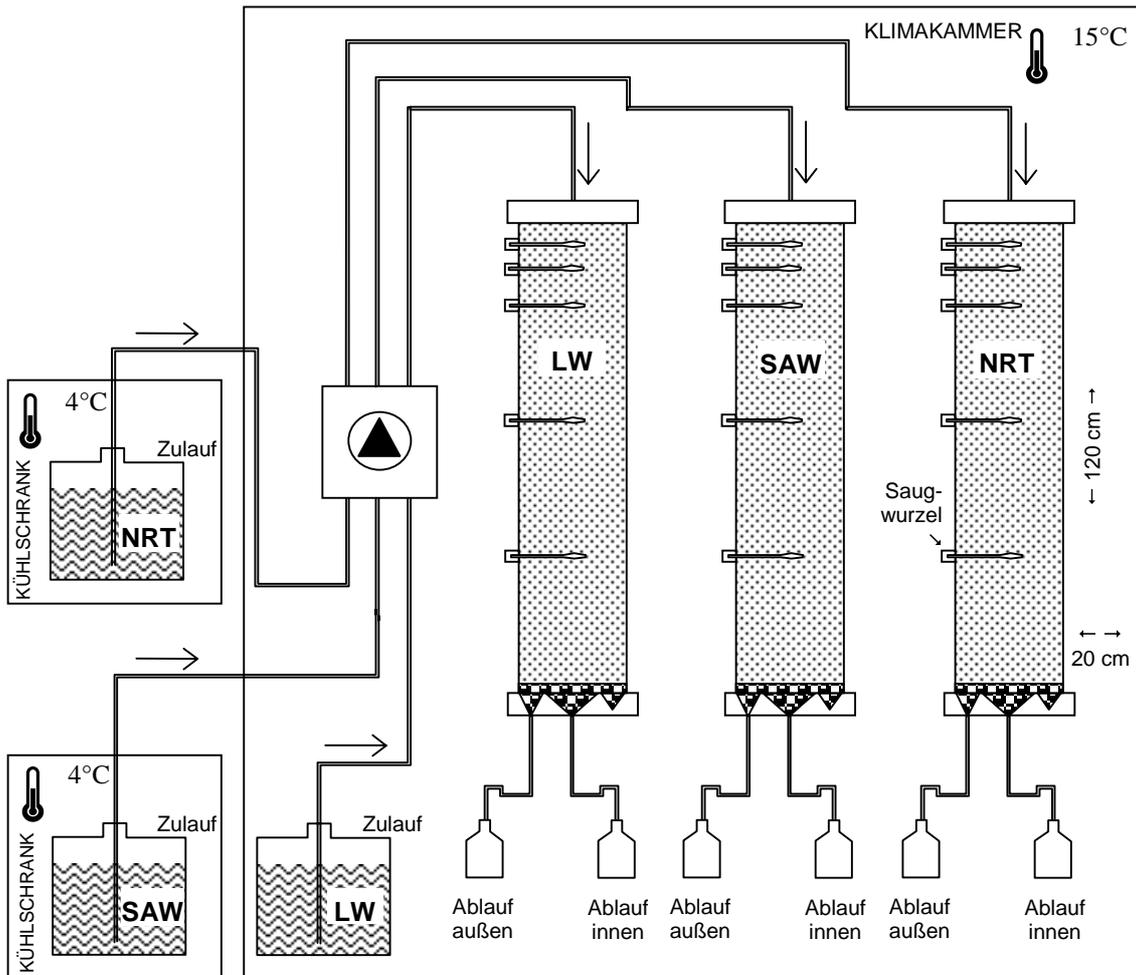


Abb. 5.1 (oben):  
Schematischer Aufbau des Säulenversuchsstandes der Forschergruppe mit den Säulen LW/Blank (betrieben mit Leitungswasser), SAW (betrieben mit synthetischem Abwasser) und NRT (betrieben mit kommunalem Abwasser)

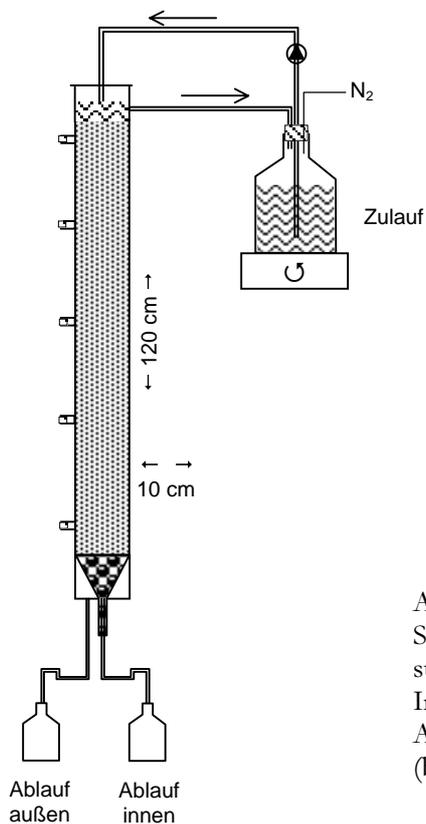


Abb. 5.2 (links):  
Schematischer Aufbau des Säulenversuchsstandes des Instituts für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers mit den Säulen des Typs IBA (betrieben mit kommunalem Abwasser)

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau des Versuchsstandes der Gemeinschaftssäulen und Abbildung 5.2 den Versuchsaufbau der IBA-Säulen. Während des Betriebs waren alle Säulen abgedunkelt. Die Gemeinschaftssäulen der Forschergruppe standen in einer Klimakammer, die eine konstante Temperatur von 15°C hatte. Die Zuläufe für NRT (kommunales Abwasser) und SAW (synthetisches Abwasser) befanden sich außerhalb der Kammer in handelsüblichen Kühlschränken und wurden über einer peristaltische Pumpe in die Klimakammer transportiert und auf die Säulen aufgegeben. Die Säulen IBA wurden bei einer Temperatur von 18°C gehalten. Ihr Zulauf wurde mit einer Stickstoffatmosphäre vor Sauerstoffzutritt geschützt und kontinuierlich gerührt. Die Säule der AGK wurde durch umgebende Schläuche mit Leitungswasser gekühlt. Der Säulenablauf wurde getrennt von innerem und äußerem Ablauf aufgefangen. Die Gemeinschaftssäulen waren zusätzlich mit Saugwurzeln in verschiedenen Höhen ausgestattet, die der Entnahme von Porenwasser dienten. Stattdessen hatten die Säulen des Typs IBA Vorrichtungen zur Entnahme von Gasproben.

### ***5.3 Vorversuche zur Erfassung der Variabilität in der Abwasserzusammensetzung***

Zur Beschickung der Säulen musste eine ausreichende Menge an kommunalem Abwasser bereitgehalten werden. Hierbei war zu berücksichtigen, dass kommunales Abwasser in seiner Zusammensetzung ständigen Schwankungen unterliegt. Der Anspruch, in den Säulenversuchen über einen möglichst langen Zeitraum eine konstante Zulaufzusammensetzung zu haben, legte die Bevorratung einer möglichst großen Abwassermenge nahe. Abgesehen davon, dass dies ein logistisches Problem ist, ist die Bevorratung einer großen Abwassermenge auch mit langen Lagerzeiten verbunden, wodurch ebenfalls eine Veränderung in der Abwasserzusammensetzung eintreten kann.

Die Zusammensetzung kommunalen Abwassers variiert in Abhängigkeit von Witterungsbedingungen aber auch von den Lebensgewohnheiten der an die Kläranlage angeschlossenen Abwasserproduzenten. Die Konzentrationen verschiedener Abwasserparameter (CSB, BSB<sub>5</sub>, N- und P-Verbindungen, Schwermetalle) werden vom Betreiber der Kläranlage in regelmäßigen Zeitabständen erhoben und der Forschergruppe zur Verfügung gestellt. Der Schwankungsbereich des Sulfatgehalts im Karlsruher Abwasser und vor allem von dessen Schwefelisotopenzusammensetzung war jedoch nicht bekannt. Um diesen einzugrenzen, wurde

im Vorfeld der Säulenversuche eine Reihe von Abwasserproben genommen. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung des Regenwassers in Karlsruhe untersucht, um den Einfluss starker Regenereignisse abzuschätzen. Die Variabilität dieser Parameter im Leitungswasser wurde betrachtet, da Leitungswasser einerseits den Hauptbestandteil des Abwassers darstellt, es andererseits auch zur Herstellung des synthetischen Abwassers verwendet werden sollte. Ein Abwasserhaltbarkeitsversuch diente dazu, die Veränderungen im Sulfatgehalt und dessen Isotopenzusammensetzung während der Lagerungszeit zu beobachten.

### *5.3.1 Durchführung der Vorversuche*

Zur Erfassung der Abwasservariabilität wurden über einen Zeitraum von 6 Monaten in wöchentlichen bis monatlichen Abständen je ca. 2 Liter Abwasser aus dem Zulauf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut nach dem Sandfang entnommen. Die Probennahme erfolgte i.d.R. Mittwochs zwischen 15.00 und 16.00 Uhr, da in diesem Zeitraum mit der höchsten Abwasserfracht zu rechnen war. Temperatur und pH-Wert wurden vor Ort auf der Kläranlage gemessen. Die Bestimmung des H<sub>2</sub>S-Gehalts erfolgte im Labor mittels eines potentiometrischen H<sub>2</sub>S-Sensors (s. Kap. 3.1), die des Gesamtsulfids photometrisch nach Cline (1969; s. Kap. 3.3). Das Abwasser wurde zentrifugiert und anschließend über einen 0,45 µm Celluloseacetatfilter filtriert. Aus dem Filtrat wurden Proben zur ionenchromatographischen Bestimmung des Sulfatgehalts (s. Kap. 3.2) und zur Bestimmung der Metall- und Spurenelementgehalte entnommen (s. Kap. 3.4). Aus einem Liter des Filtrats wurde das gelöste Sulfat zur Bestimmung der Schwefelisotopenzusammensetzung mittels BaCl<sub>2</sub> gefällt (s. Kap. 3.7). Das suspendierte Material des Abwassers wurde mit Thode-Lösung (s. Kap. 3.11) behandelt, um seine Schwefelisotopenzusammensetzung zu bestimmen. Leitungswasser wurde in ebenfalls wöchentlichen bis monatlichen Zeitabständen entnommen und ähnlich wie das Abwasser beprobt. Regenwassersammelbehälter wurden auf dem Dach des Forschungszentrums Umwelt (FZU) in Karlsruhe aufgestellt. Aus diesen wurden direkt im Anschluss an ein Regenereignis das gesammelte Wasser entnommen und wie das Abwasser bzw. Leitungswasser weiterbehandelt.

Aus dem Zulauf der Kläranlage nach dem Sandfang wurde ein Vorrat von ca. 20 Litern Abwasser für den Abwasserhaltbarkeitsversuch entnommen. Ein Teil dieses Abwassers wurde lediglich über ein Vlies filtriert, um Grobstoffe zu entfernen, ein weiterer Teil zusätzlich über einen Papierfilter und ein dritter Teil über einen 5 µm Celluloseacetatfilter. Die erste Beprobung erfolgte am Tag der Entnahme des Abwassers, weitere in wöchentlichem Abstand über einen

Lagerungszeitraum von einem Monat im Dunkeln bei 5 °C. Hierzu wurden je 1 Liter der unterschiedlich vorbehandelten Abwässer filtriert (Celluloseacetatfilter mit 0,45 µm Porenweite), eine Teilprobe für die Messung der Sulfatkonzentration tiefgefroren und der Rest, zur Fällung des gelösten Sulfats für die Isotopiebestimmung, mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung behandelt.

### 5.3.2 Ergebnisse der Vorversuche

Die Ergebnisse aus den Abwasseranalysen sind im Anhang (Tab. 8.7) dargestellt. Die Temperaturschwankungen des Abwassers am Kläranlagenzulauf wiesen weit geringere Amplituden auf, als die der Umgebungstemperatur. Auch an heißen Sommertagen überschritt die Abwassertemperatur 23 °C nicht. In den Wintermonaten wurden 16 °C nicht unterschritten. Der pH-Wert des Abwassers variierte in einem Bereich zwischen 7,3 und 7,7, ohne dass ein Zusammenhang mit anderen Messparametern hergestellt werden konnte. Während der Sulfatgehalt des Abwassers eine große Variationsbreite von etwa 40 bis über 100 mg/l aufwies, zeigte sich die Schwefelisotopenzusammensetzung des Sulfats als eher gering variabel mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zwischen 2,5 und 4,1‰, zumeist jedoch um 3,5‰. Tendenziell war in den Herbst- und Winter-Proben ein Trend zu eher höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten erkennbar, während der niedrigste Wert an einem heißen Sommertag bestimmt wurde. Das suspendierte Material des Abwassers wies einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 0,5‰ auf. H<sub>2</sub>S als Gesamtsulfid war photometrisch nicht nachweisbar. Potentiometrisch wurden geringe Gehalte von 0,07 bis 0,7 mg/l bestimmt. Die Gehalte der im Abwasser gelösten Metalle sind im Anhang (Tab. 8.8) enthalten. An den Probenahmetagen lag z.B. der gelöste Anteil des Chroms zwischen 1,5 und 3,2 µg/l, der des Kupfers zwischen 7,9 und 56 µg/l und der des Zinks zwischen 44 und 131 µg/l.

Die Sulfatkonzentrationen des Leitungswassers schwankten in einem engen Bereich zwischen 60 und 70 mg/l. Auch die isotopische Zusammensetzung des Sulfat-Schwefels variierte lediglich geringfügig zwischen 0,2 und 1,1‰, lag damit aber deutlich niedriger als die des im Abwasser gelösten Sulfats. Während die Gehalte an Chrom und Kupfer im Leitungswasser eher niedriger als im Abwasser waren (Tab. 8.9), lag der Zinkgehalt etwa um Faktor 10 höher.

Das gesammelte Regenwasser wies eine niedrige Sulfatkonzentration auf (0,7 bis 4,9 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Aufgrund dieses geringen Sulfatgehalts reichte die Menge an gefällttem Bariumsulfat nur an einem Beprobungstag für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung aus. In der Probe von

Dezember 2000, mit einem Sulfatgehalt von 4,9 mg/l, lag der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats bei 3,6‰ und damit im Bereich der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats im Abwasser.

Das für den Abwasserhaltbarkeitsversuch verwendete Abwasser wies am Beprobungstag einen Sulfatgehalt von 75 mg/l mit einem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 4,4‰ auf. Die Veränderungen der auf unterschiedliche Weise filtrierten Teilproben über die Versuchsdauer hinweg sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die stärkste Änderung in der Zusammensetzung trat innerhalb der ersten 10 Tage auf. In dieser Zeit stieg der Sulfatgehalt der Proben auf 77 bis 80 mg/l bei gleichzeitiger Abnahme des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  auf 3,0 bis 3,6‰. Im weiteren Verlauf des Versuchs schwankten sowohl der Sulfatgehalt als auch die isotopische Zusammensetzung des Sulfats in diesem Bereich, wobei auch zwischen den unterschiedlichen Filtrationsarten kein signifikanter Unterschied feststellbar war.

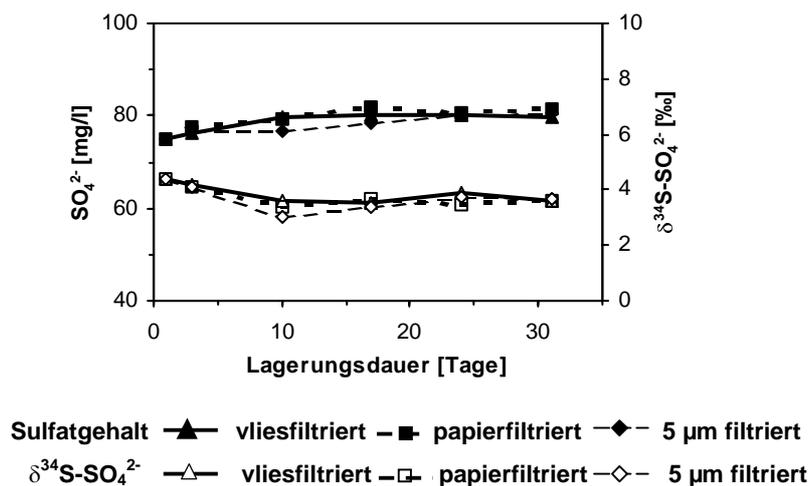


Abb. 5.3: Veränderungen der Sulfatkonzentration und des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  unterschiedlich vorbehandelter Abwasserproben während der Lagerung über 31 Tage bei 5 °C

### 5.3.3 Diskussion der Vorversuche und Schlussfolgerungen für die Säulenversuche

Der Sulfatgehalt des Abwassers schwankte in Abhängigkeit von der Witterung, wobei erwartungsgemäß Regenwasser zu einer Verdünnung des Abwassers und damit zu sinkenden Sulfatgehalten führte. Die isotopische Zusammensetzung wies dagegen nur eine geringe Schwankungsbreite auf. Da das im Regenwasser gelöste Sulfat einen dem Abwassersulfat vergleichbaren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert hatte, ist auch in intensiven Niederschlagsperioden nicht mit einer

drastischen Änderung von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Abwasser zu rechnen. Der leichte Trend zu niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten im Sommer könnte einerseits durch den bei höheren Temperaturen beschleunigten Abbau des im Abwasser suspendierten organischen Materials verursacht sein ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{susp. Material}} = 0,5\text{‰}$ ), was zur Freisetzung von isotopisch leichterem Sulfat führt. Eine Erhöhung durch den verstärkten Eintrag von  $^{34}\text{S}$  aus Abgasen während der Heizperiode, wie beispielsweise von Knief (1998; zit. in Schmalz et al. in press.) beschrieben, ist auszuschließen, da das Regenwasser im Dezember mit  $3,6\text{‰}$  einen niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert aufwies. Der niedrigste  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Abwassers fällt mit der höchsten Sulfatkonzentration zusammen, und umgekehrt. Dieser Zusammenhang könnte ein Anzeichen für aktive bakterielle Sulfatreduktion sein, mit Anreicherung des Restsulfats an  $^{34}\text{S}$ . Auch könnte eine stärkere Fraktionierung bei niedrigeren Abwassertemperaturen im Winter zu einer stärkeren Anreicherung des Restsulfats an  $^{34}\text{S}$  führen (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964). Die niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Abwassers während der niederschlagsarmen Zeit im Sommer lassen sich aber auch durch einen höheren Anteil an Leitungswasser erklären. Die geringe Datenbasis lässt hier jedoch keine eindeutige Bewertung zu. Da bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion Fraktionierungen auftreten, die eine wesentlich stärkere Änderung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts der Abwasserinhaltsstoffe mit sich bringen, sollte die festgestellte Schwankungsbreite von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  des als Säulenzulauf verwendeten Abwassers bzw. Leitungswassers die Versuchsdurchführung nicht behindern.

Vom Betreiber der Kläranlage werden monatlich im Rahmen eines Sonderuntersuchungsprogramms die Gesamtgehalte an Chrom, Kupfer und Zink im unfiltrierten Abwasser bestimmt. Diese variierten im Jahr 2000 zwischen  $43$  und  $100 \mu\text{g/l}$  Kupfer bzw.  $190$  und  $410 \mu\text{g/l}$  Zink. Im Mittel lag der Gesamtkupfergehalt bei  $64 \mu\text{g/l}$ , der Gesamtzinkgehalt bei  $267 \mu\text{g/l}$ . Der Gesamtchromgehalt lag während des gesamten Jahres unter  $10 \mu\text{g/l}$  (unveröffentl. Daten der Kläranlage KA-Neureut). Der Vergleich des mittleren Gesamtmetallgehalts im Jahr 2000 mit dem Gehalt an gelösten Metallen an den Probenahmetagen zeigt, dass der Gesamtmetallgehalt um einen Faktor 3 bis 4 über dem der gelösten Metalle liegt.

Der Abwasserhaltbarkeitsversuch hat gezeigt, dass die größten Veränderungen des Sulfatgehalts und der Sulfatisotopie innerhalb der ersten 10 Lagerungstage auftraten. Die leichte Abnahme der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bei gleichzeitiger Zunahme der Sulfatkonzentration weist auf eine Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen oder organisch gebundenen Schwefels hin. Bakterielle Sulfatreduktion scheint bei der niedrigen Lagerungstemperatur nicht stattzufinden. Die im Abwasserhaltbarkeitsversuch beobachteten Veränderungen sind geringer als die

Schwankungsbreite zwischen verschiedenen Abwasserchargen, so dass sich eine Bevorratung von Abwasser als Säulenzulauf empfiehlt. Da auch die unterschiedlichen Filtrationsarten keinen Einfluss auf die Entwicklung der Abwasserzusammensetzung hatten, kann auf eine Feinfiltration verzichtet, und die im Abwasser enthaltenen Grobstoffe lediglich durch ein Vlies entfernt werden.

### **5.4 Säulenbetrieb**

#### *5.4.1 Herstellung und Wechsel des Säulenzulaufs*

Das kommunale Abwasser für den Betrieb der Gemeinschaftssäulen (NRT-Säulen) wurde auf der Kläranlage Karlsruhe-Neureut am Ablauf des Sandfanges entnommen. Eine solche Charge Abwasser reichte für eine Säulenbetriebszeit von 4 – 6 Wochen. Das Abwasser wurde in 2 l PE-Flaschen portionsweise eingefroren (-21°C) und zwei mal wöchentlich eine Ration für 3 bzw. 4 Betriebstage der NRT-Säulen aufgetaut. Nach Entfernung der Grobstoffe durch Passage eines Nylonsiebs wurde dieses Abwasser als frischer Zulauf in den Vorlagebehälter gegeben. Für den Betrieb der Säulen des Typs IBA wurde das Abwasser nicht tiefgefroren gelagert und nur für kürzere Zeiträume bevorratet. Einzelheiten zum Betrieb dieser Säulen sind in Gallert et al. (2001) und Hua et al. (2003) enthalten.

Für das synthetische Abwasser zum Betrieb der Säulen des Typs SAW und AGK wurde in Anlehnung an die OECD-Guideline 303A (1981) eine konzentrierte Nährlösung aus folgenden Substanzen hergestellt: 16 g Pepton, 11 g Fleischextrakt, 3 g Harnstoff, 2,8 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,7 g NaCl, 0,4 g CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,2 g Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Die Chemikalien wurden in 1 l bi-dist-Wasser gelöst und in Portionen für 3 bzw. 4 Säulenbetriebstage eingefroren. Für die Herstellung des frischen Zulaufs (2 mal wöchentlich) wurde das Konzentrat mit Leitungswasser verdünnt, wobei je 30 ml Konzentrat mit Leitungswasser auf 1 l aufgefüllt wurden. Das auf diese Weise hergestellte synthetische Abwasser war somit, im Vergleich zu dem in der OECD-Richtlinie (OECD 1981) beschriebenen, dreifach höher konzentriert.

Der Leitungswasservorrat für die Beschickung der Säule LW(Blank) wurde bei Bedarf durch frisches Leitungswasser ergänzt.

### *5.4.2 Beprobung der Säulen*

Die Beprobung der Abläufe der Gemeinschaftssäulen erfolgte in der ersten Phase des Betriebs zweimal wöchentlich jeweils an den Tagen, an denen auch der Zulauf gewechselt wurde. In späteren Betriebsphasen wurden die Beprobungsabstände auf größere Zeiträume ausgedehnt. Zuletzt wurden Beprobungen nur noch an den Tagen des Wechsels der Abwasserchargen durchgeführt. Die Proben wurden als Mischproben über 24 Stunden vom inneren und äußeren Ablauf genommen. Gleichzeitig wurden Proben des alten und neuen Zulaufs entnommen. Nach Ermittlung der Grundparameter (Ablaufmenge innen und außen, elektrischer LF, pH-Wert, O<sub>2</sub>-Gehalt) wurden innerer und äußerer Ablauf zusammengegeben und für die weitere Analytik auf die am Forschungsprojekt beteiligten Institute verteilt. Die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Teilproben von 1 Liter wurden i.d.R. noch am Tag der Probennahme filtriert (0,45 µm Celluloseacetatfilter) und weiter bearbeitet. Ca. 20 ml wurden für die Analyse der Chlorid-, Nitrat- und Sulfatkonzentration eingefroren (s. Kap. 3.2). Weitere 20 ml wurden durch Zugabe von 25 µl konzentrierter HNO<sub>3</sub> (subboiled) konserviert und bis zur Metallanalytik (s. Kap. 3.4) gekühlt aufbewahrt. Aus der restlichen Probemenge wurde das gelöste Sulfat durch Zugabe von BaCl<sub>2</sub> für die Bestimmung der S-Isotopenzusammensetzung gefällt (s. Kap. 3.7). Ablauf- und Zulaufproben der Säulen des Typs IBA wurden vom IBA ebenfalls als 24h Mischproben, jedoch getrennt für inneren und äußeren Ablauf, zur Verfügung gestellt und wie die Proben der Gemeinschaftssäulen weiterbehandelt. Die Proben der Säule AGK waren ebenfalls Mischproben über 24 Stunden. Sie waren zum Zeitpunkt des Erhalts bereits filtriert und mehrere Wochen gekühlt gelagert. Diese Proben wurden lediglich hinsichtlich ihres Sulfatgehalts und dessen Isotopenzusammensetzung untersucht.

Für die Porenwasserprobenentnahme an den Gemeinschaftssäulen wurde für 24 Stunden ein Unterdruck an die Saugwurzeln angelegt und das Porenwasser der einzelnen Tiefen in Serumflaschen aufgefangen. Je 1,5 ml des Porenwassers wurden für die Analyse der Anionen (s. Kap. 3.2) tiefgefroren. Die restliche Probe wurde filtriert (0,45 µm Celluloseacetat) und für die Metallanalytik konserviert (s. Kap. 3.4).

Die Feststoffproben wurden nach unterschiedlich langen Betriebszeiten durch horizontales Abtragen des Füllmaterials der Säulen gewonnen. Bei den Säulen des Typs IBA, mit ihrem engen Durchmesser, wurde hierzu ein Füllhorizont komplett ausgeräumt und als Mischprobe für die einzelnen Analysezwecke verteilt (ca. 50 ml für Metallanalytik und CSA-Messung, ca. 100 ml für

Isotopenanalytik). Bei den Gemeinschaftssäulen wurde je eine Probe für die Isotopenanalytik und eine für die Metallanalytik und die CSA-Messung direkt dem freigelegten Horizont der Säule entnommen. Um möglichst repräsentative Proben zu erhalten, wurde hierbei zum einen über die gesamte Tiefe des Horizonts gegraben, zum anderen wurden größere Probenvolumina gewählt (250 - 500 ml für Isotopenanalytik, 100 ml für Metalle/CSA). Die Teilproben für die Analyse des Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalts sowie der Metallgehalte wurden tiefgefroren, gefriergetrocknet und aufgemahlen. Die weitere Behandlung dieser Proben erfolgte wie in Kapitel 3.9 und 3.10 beschrieben. Für die Isotopenanalytik wurden die Proben direkt in eine Zinkacetat-Vorlage (je nach Menge der entnommenen Probe 30 – 50 ml 1 molarer Zinkacetat-Lösung) gegeben, durch Schütteln vermischt und tiefgefroren. Nach dem Gefriertrocknen und dem Aufmahlen erfolgte die weitere Behandlung wie in Kapitel 3.11 beschrieben.

### **5.5 Ergebnisse der Säulenversuche**

#### *5.5.1 Zu- und Ablaufwasser der Säulen des Typs IBA*

Da die Säulen des Typs IBA im Überstau beschickt wurden war die Durchlaufmenge nicht durch die aufgegebene Abwassermenge limitiert. Der Betrieb im Überstau führte jedoch zur Ausbildung einer Kolmationsschicht am oberen Ende der Säule, die zeitweise das Versickern des Abwassers verhinderte. Die täglichen Ablaufmengen schwankten dadurch in einem weiten Bereich zwischen wenigen ml bis zu 12 l pro Tag (Abb. 5.5)(Gallert et al. 2001; Hua et al. 2003).

##### 5.5.1.1 Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säule IBA-2

Der Zu- und Ablauf der Säule IBA-2 wurde hinsichtlich seines Sulfatgehalts und dessen S-Isotopenzusammensetzung zwischen den Versuchstagen 110 und 206 sowie zwischen den Versuchstagen 305 und 334 beprobt. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse gegenüber der Versuchsdauer dargestellt. Der Zulauf zeigte Schwankungen sowohl im Sulfatgehalt (56 bis 107 mg/l) als auch im  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats (2,0 bis 8,1‰). Die Schwankungsbreite im Ablauf war jedoch wesentlich größer (4,5 bis 846 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$  mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von -1,2 bis +17,6‰). Auffällig

waren hier insbesondere die hohen Sulfatkonzentrationen im inneren Ablauf an Versuchstag 331. Über die gesamte Versuchsdauer hinweg war jedoch kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen Sulfatkonzentration und  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats erkennbar. Auch die Betrachtung des Gesamtablaufs, anteilmäßig berechnet basierend auf den jeweiligen Ablaufmengen, ergab kein einheitlicheres Bild (s. Anhang Tab. 8.12).

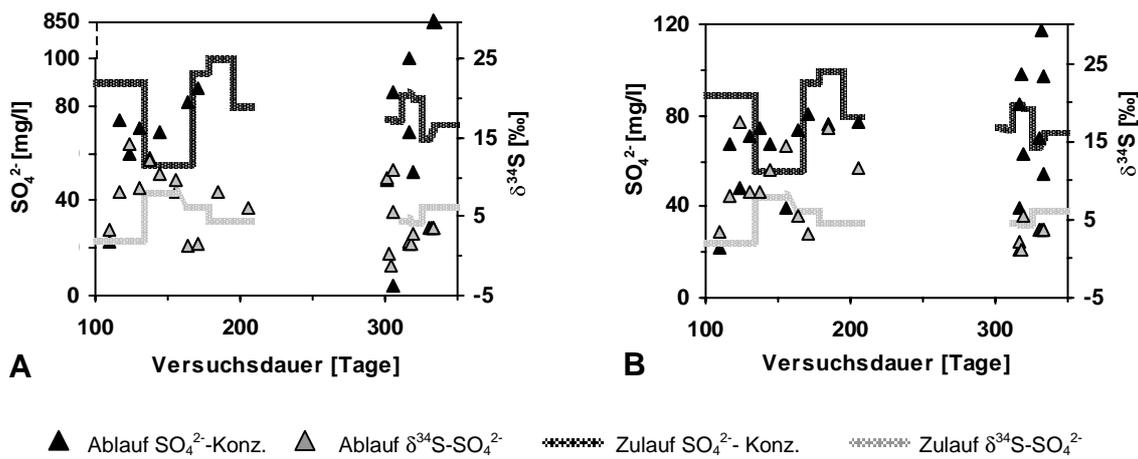


Abb. 5.4: Sulfatgehalt und  $\delta^{34}\text{S}$  des Sulfats im Zulauf und im inneren (A) bzw. äußeren (B) Ablauf der Säule IBA-2.

#### 5.5.1.2 Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule IBA-2

Die Konzentrationen der gelösten Metalle Chrom, Kupfer und Zink in den stichprobenartig gemessenen Zulaufen variierten in einem Bereich, welcher der Schwankungsbreite im „Abwassermonitoring“ entspricht (s. Anhang Tab. 8.14). Die Ablaufwässer der Säulen wiesen mit Konzentrationen von 1,9 bis 26,2  $\mu\text{g/l}$  Kupfer sowie 5,7 bis 181  $\mu\text{g/l}$  Zink gleichermaßen starke Schwankungen auf (Abb. 5.5). Auffällig hohe Ablaufkonzentrationen der Metalle Mangan, Eisen, Zink und Nickel – im Vergleich zu den Proben vorangegangener Versuchstage – traten an den Versuchstagen 331 bis 334 auf (3500  $\mu\text{g/l}$  Mn, 2500  $\mu\text{g/l}$  Fe, 181  $\mu\text{g/l}$  Zn und 38  $\mu\text{g/l}$  Ni). Während dieser Phase sank die Ablaufmenge von über 6500 ml/d (Tag 321) auf unter 100 ml/d (Tag 332).

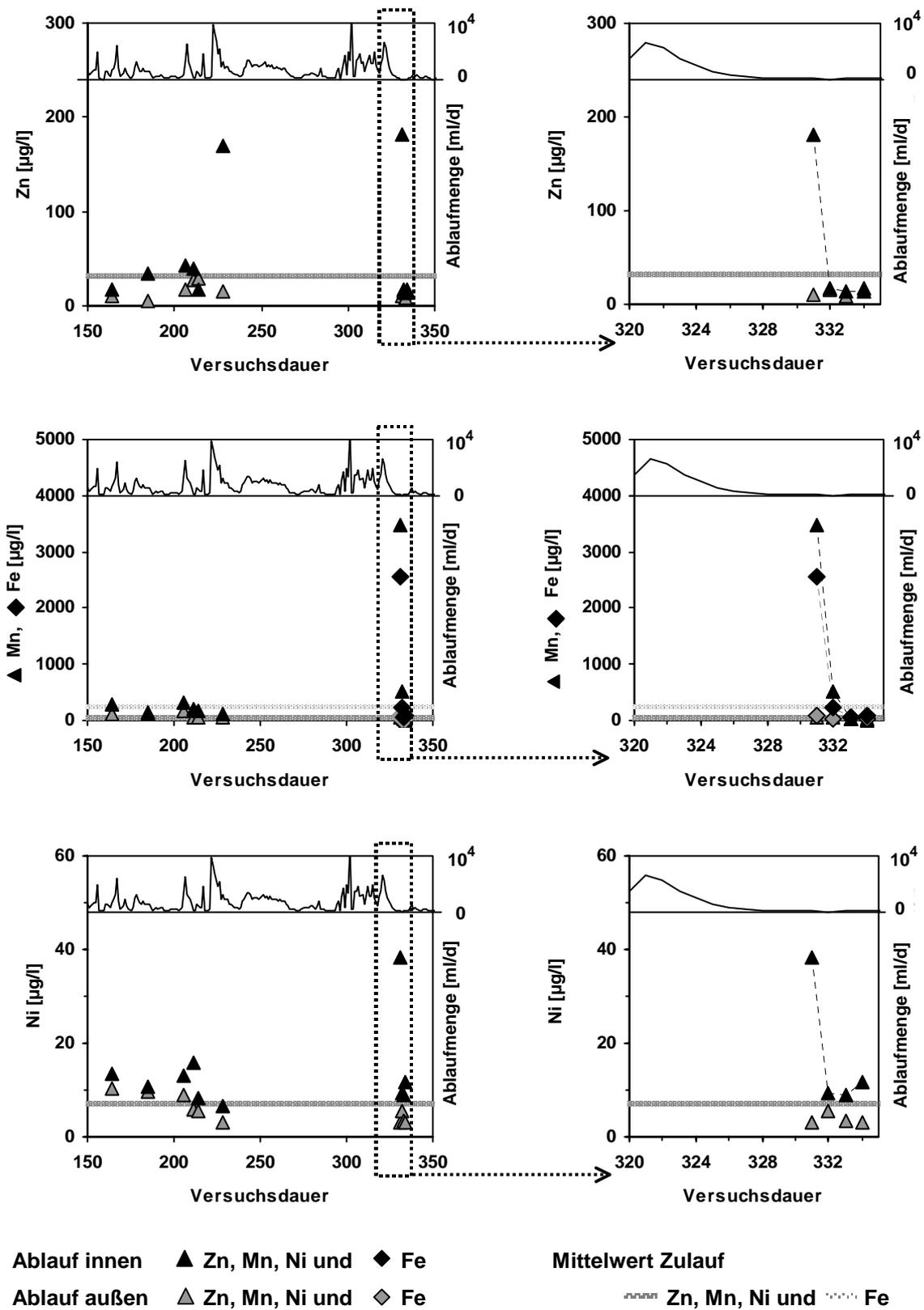


Abb. 5.5: Schwankungen der Ablaufmengen und der Gehalte gelöster Metalle im Zu- und Ablauf der Säule IBA-2

### 5.5.2 Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III

Da die Gemeinschaftssäulen mit einer konstanten Zulaufmenge von 2 l/Tag beschickt wurden, welche unterhalb der maximalen hydraulischen Leitfähigkeit des Sandfüllung lag, entsprach Menge des Ablaufs der des Zulaufs. Die Verteilung der Ablaufmengen auf inneren und äußeren Ablauf gestaltete sich bei den einzelnen Säulen unterschiedlich. Eine Korrelation des Volumens von innerem bzw. äußerem Ablauf mit chemischen oder physikalischen Messparametern war jedoch nicht festzustellen (Brinkmann et al. A/subm.). Dies weist darauf hin, dass kein präferentieller randlicher Abfluss vorlag sondern die Abflusswege über die Säulenlänge wechselten und/oder dass die Verteilung auf innen und äußeren Abfluss in der Drainageschicht am Säulenende erfolgte. Die Analysenergebnisse des Gesamtabflusses als Mischprobe sollten daher nicht durch Randeffekte überprägt sein.

#### 5.5.2.1 Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III

Die Chloridgehalte der als Zulauf verwendeten Abwasserchargen schwankten zwischen 42 und 120 mg/l (Abb. 5.6 A). Nitrat wies nur geringe Konzentrationen auf, meist unterhalb von 2 mg/l (Abb. 5.6 B). Sulfat im Zulauf variierte zwischen 24 und 114 mg/l, mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von 3,9 bis 7,4‰, im Mittel bei 5,2‰ (Abb. 5.7). Zwischen Versuchstag 124 und 131 wurde synthetisches Abwasser als Zulauf verwendet, welches sich durch geringere Chloridgehalte (11,2 mg/l) als das kommunale Abwasser und durch einen niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats auszeichnete (2,7‰).

Im Ablauf aller drei mit kommunalem Abwasser beschickten NRT-Säulen spiegelten die Chloridgehalte die Zulaufkonzentrationen wider (Abb. 5.6 A). Aufgrund der niedrigeren Chloridkonzentrationen deutlich erkennbar ist in allen drei Säulen der Zeitraum, in welchem synthetisches Abwasser als Zulauf verwendet wurde. Die Nitratgehalte in den Abläufen lagen deutlich über denen im Zulauf. Säule NRT II und Säule NRT III zeigten bezüglich des Nitratgehalts im Ablauf einen ähnlichen Verlauf (Abb. 5.6 B). Bereits ab Versuchstag 30 war ein starker Anstieg zu erkennen (150 mg/l), im weiteren Verlauf nahmen die Nitratkonzentrationen tendenziell ab. Säule NRT I zeigte ein abweichendes Verhalten. Hier war eine leichte Zunahme des Nitratgehalts ab Tag 30 und – nach zwischenzeitlichem Absinken – nochmals ab Tag 72 zu erkennen (bis 22,4 mg/l). Maximale Nitratkonzentrationen im Ablauf der Säule NRT I wurden an Tag 152 erreicht (133 mg/l), gefolgt von einer erneuten Abnahme im weiteren Versuchsverlauf.

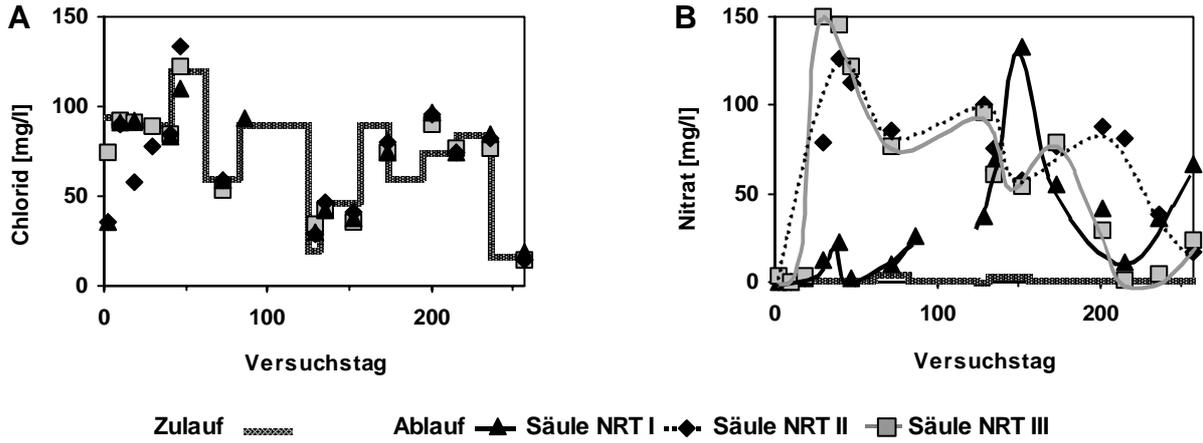


Abb. 5.6: Chlorid- (A) und Nitratkonzentrationen (B) im Zu- und Ablauf der Säulen NRT I-III

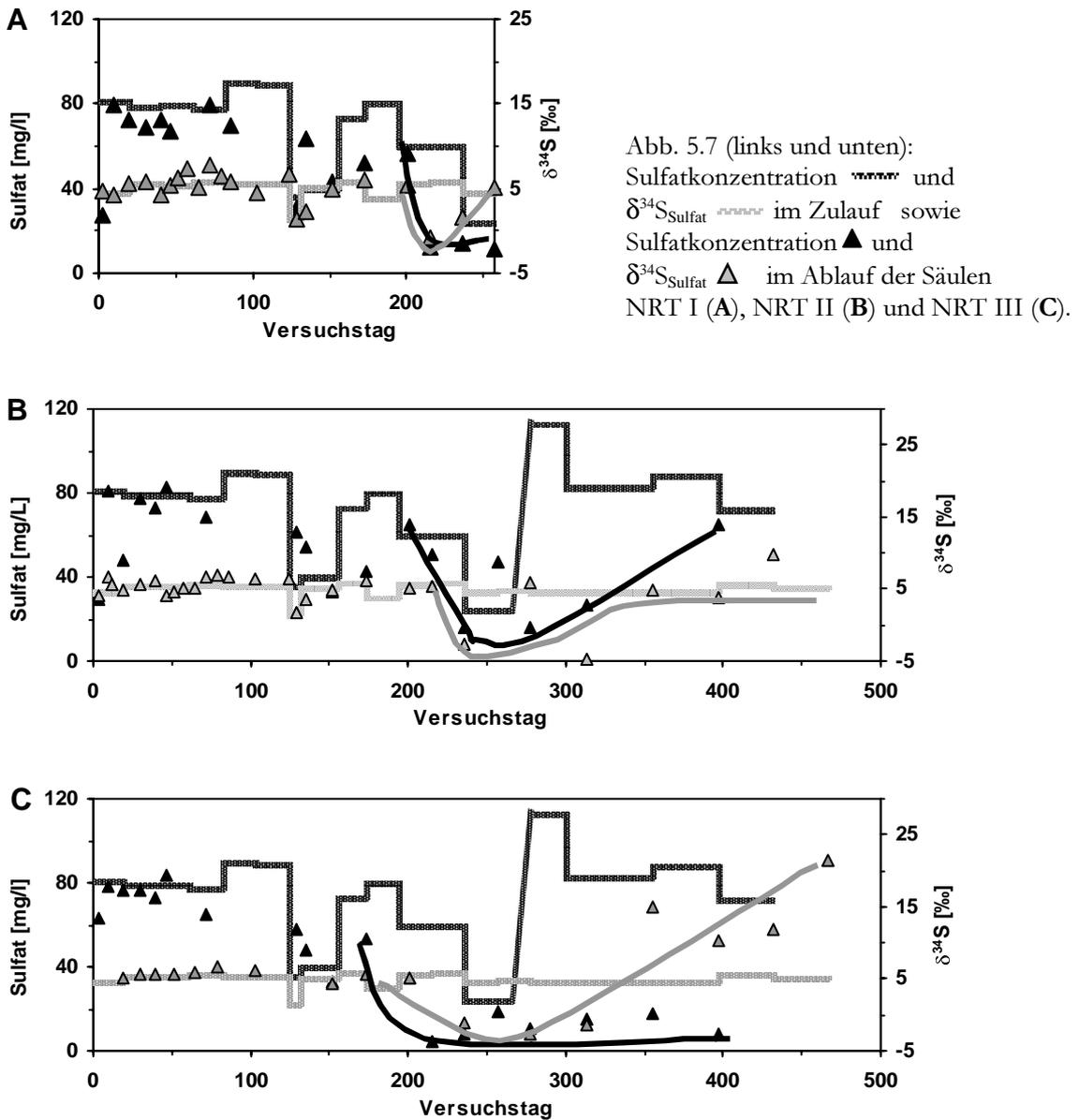


Abb. 5.7 (links und unten): Sulfatkonzentration  $\cdots$  und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$   $\cdots$  im Zulauf sowie Sulfatkonzentration  $\blacktriangle$  und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$   $\triangle$  im Ablauf der Säulen NRT I (A), NRT II (B) und NRT III (C).

Im Verhalten ihrer Sulfatkonzentration und dessen Isotopenzusammensetzung im Ablauf zeigten alle drei Säulen bis Versuchstag 215 wiederum ein ähnliches Verhalten (Abb. 5.7). Sowohl Konzentrationen wie auch Isotopenzusammensetzungen waren vergleichbar mit denen des Zulaufs. Dies wird insbesondere in dem Zeitraum deutlich, in welchem synthetisches Abwasser aufgegeben wurde, dessen niedrige Sulfatkonzentration und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sich im Ablaufwasser wiederfanden. An Versuchstag 215 waren die Sulfatgehalte im Ablauf der Säulen NRT I und NRT III im Vergleich zum Zulauf deutlich verringert (12,5 bzw. 4 mg/l). In Säule NRT II war eine vergleichbare Verringerung des Sulfatgehalts bei der nächsten Beprobung zu erkennen (16 mg/l). Gleichzeitig mit der Abnahme des Sulfatgehalts zeigte sich eine Erniedrigung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts auf -1,0‰ (NRT I) bzw. -2,6‰ (NRT II). Im Ablauf der Säule NRT III wurden an den nächsten Beprobungstagen (Tag 236 und 257), bei weiterhin niedrigem Sulfatgehalt,  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von -1,0 und -2,6‰ bestimmt. Bis zu ihrem Betriebsende zeigte Säule NRT I einen erneuten Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser, auf Werte ähnlich denen des Zulaufs (5,1‰ an Tag 257). Die über einen längeren Zeitraum betriebenen Säulen NRT II und NRT III zeigten in der Folgezeit ein voneinander abweichendes Verhalten. Während im Ablauf der Säule NRT II die Sulfatgehalte und die Isotopenzusammensetzung sich eher den Gehalten im Zulauf annäherten, war im Ablauf der Säule NRT III eine ansteigende Tendenz des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts zu erkennen (21,4‰ an Tag 467). Die Sulfatkonzentration im Ablauf der Säule NRT III war in diesem fortgeschrittenen Versuchsstadium im Vergleich zum Zulauf deutlich verringert (17,4 mg/l an Tag 355).

### 5.5.2.2 Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säulen NRT I-III

Die Ablaufkonzentrationen der Schwermetalle Zink, Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan sowie die des Arsens in den Säulen NRT I-III sind in den Abbildungen 5.8 bis 5.10 gegenüber der jeweiligen Versuchsdauer dargestellt. Die Konzentrationen dieser Elemente im Zulauf sind als Mittelwerte der einzelnen verwendeten Abwasserchargen eingezeichnet. Im Anhang (Tab. 8.20) sind die Messergebnisse im einzelnen sowie die Ergebnisse weiterer Schwermetalle und Spurenelemente enthalten. Der Gehalt an gelöstem Zink im als Zulauf verwendeten kommunalen Abwasser lag i.d.R. zwischen 25 und 300  $\mu\text{g/l}$ . Zwischen dem 124. und 135. Versuchstag wurde synthetisches Abwasser verwendet, mit Zinkgehalten von 1300 bis 1800  $\mu\text{g/l}$ . Kupfer im Zulauf variierte zwischen 0,6 und 16  $\mu\text{g/l}$ , mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5  $\mu\text{g/l}$ . Der Zulauf des Versuchstags 173 zeichnet sich vor allem durch hohe Nickel- (433  $\mu\text{g/l}$ ) aber auch

Eisengehalte (173 µg/l) aus, die auf eine Kontamination des Zulaufs zurückzuführen sind. Die Nickelkonzentrationen im Zulauf lagen – mit Ausnahme des Tags 173 und der beiden folgenden Beprobungstage (Tag 201 und 215 mit 35 bzw. 25 µg/l) – zwischen 2,8 und maximal 17 µg/g, durchschnittlich bei etwa 5 µg/l. Die Zulaufkonzentrationen des Eisens wiesen mit 18 – 170 µg/l (Zulauf neu) eine im Vergleich zum Ablauf hohe Schwankungsbreite auf. Bei Mangan sind die Zulaufschwankungen mit 3 bis 175 µg/l im Vergleich zu den hohen Ablaufkonzentrationen vernachlässigbar. Der Arsengehalt des verwendeten Abwassers variierte zwischen 1 und 3,4 µg/l.

Im Ablaufwasser der NRT-Säulen wurden Zinkkonzentrationen zwischen 4 und 418 µg/l bestimmt, was der Schwankungsbreite des Zinks im Zulauf entspricht. Generell waren die Ablaufkonzentrationen jedoch etwas niedriger als im jeweils verwendeten Zulauf. Auch die Aufgabe des synthetischen Abwassers mit hohem Zinkgehalt führte in keiner der Säulen zu einem wesentlichen Anstieg der Zinkkonzentration im Ablauf. Die Kupfergehalte in den Säulenabläufen variierten ebenfalls in einem Bereich, der sich nicht wesentlich vom Zulaufgehalt unterschied. Bei den Säulen NRT II und NRT III wurden in der zweiten Versuchshälfte (ab Tag 313) die Zulaufkonzentrationen eher unterschritten. Alle drei Säulen zeigten im Eisengehalt des Ablaufs eine deutliche Verringerung im Vergleich zum Gehalt im Zulauf (2 bis 60 µg/l). Über die gesamte Versuchszeit hinweg lagen die Nickelkonzentrationen im Ablauf eher oberhalb der Zulaufkonzentrationen. Der starke Anstieg der Nickelkonzentration in den Säulenabläufen ab Tag 173 spiegelt jeweils die erhöhten Zulaufkonzentrationen wider. Eine weitere Phase verstärkter Nickelfreisetzung war insbesondere in Säule NRT I ab Versuchstag 51 zu erkennen (45,5 µg/l). Bei Säule NRT II und Säule NRT III zeigte sich gleichfalls zu Versuchsbeginn eine Erhöhung der Nickelkonzentration im Ablauf (Tag 40 mit 16,8 bzw. 13,5 µg/l). Ab Tag 350 waren die Ablaufkonzentrationen in Säule NRT III tendenziell niedriger (< 10 µg/l) als in Säule NRT II (bis 13,8 µg/l), wobei aber weiterhin die Nickelkonzentration des Zulaufs überschritten wurden. Mangan und Arsen wurden in allen Säulen und über die gesamte Versuchszeit hinweg freigesetzt. Säule NRT I zeigte bereits am 65. Versuchstag einen maximalen Anstieg in den Ablaufkonzentrationen beider Elemente (6800 µg/l Mn und 19,7 µg/l As) und eine zweite Phase verstärkter Freisetzung an Tag 257 (1090 µg/l Mn und 17,6 µg/l As). Bei den Säulen NRT II und III war der Anstieg in der Mangankonzentration in der Anfangsphase weniger stark ausgeprägt (400 - 500 µg/l). Hier wurden maximale Ablaufkonzentrationen zwischen den Versuchstagen 200 und 350 bestimmt (NRT II 3100 µg/l an Tag 355, NRT III 5900 µg/l an Tag 257). Eine dritte Phase verstärkter Mangansfreisetzung war in beiden Säulen am 526. Versuchstag zu erkennen. Auch in den Arsenkonzentrationen der Abläufe dieser beiden Säulen lassen sich drei Phasen erhöhter Freisetzung unterscheiden, die in etwa zeitgleich mit den Phasen erhöhter

Manganfreisetzung liegen. Die höchsten Ablaufkonzentrationen wurden hier gegen Versuchsende bestimmt.

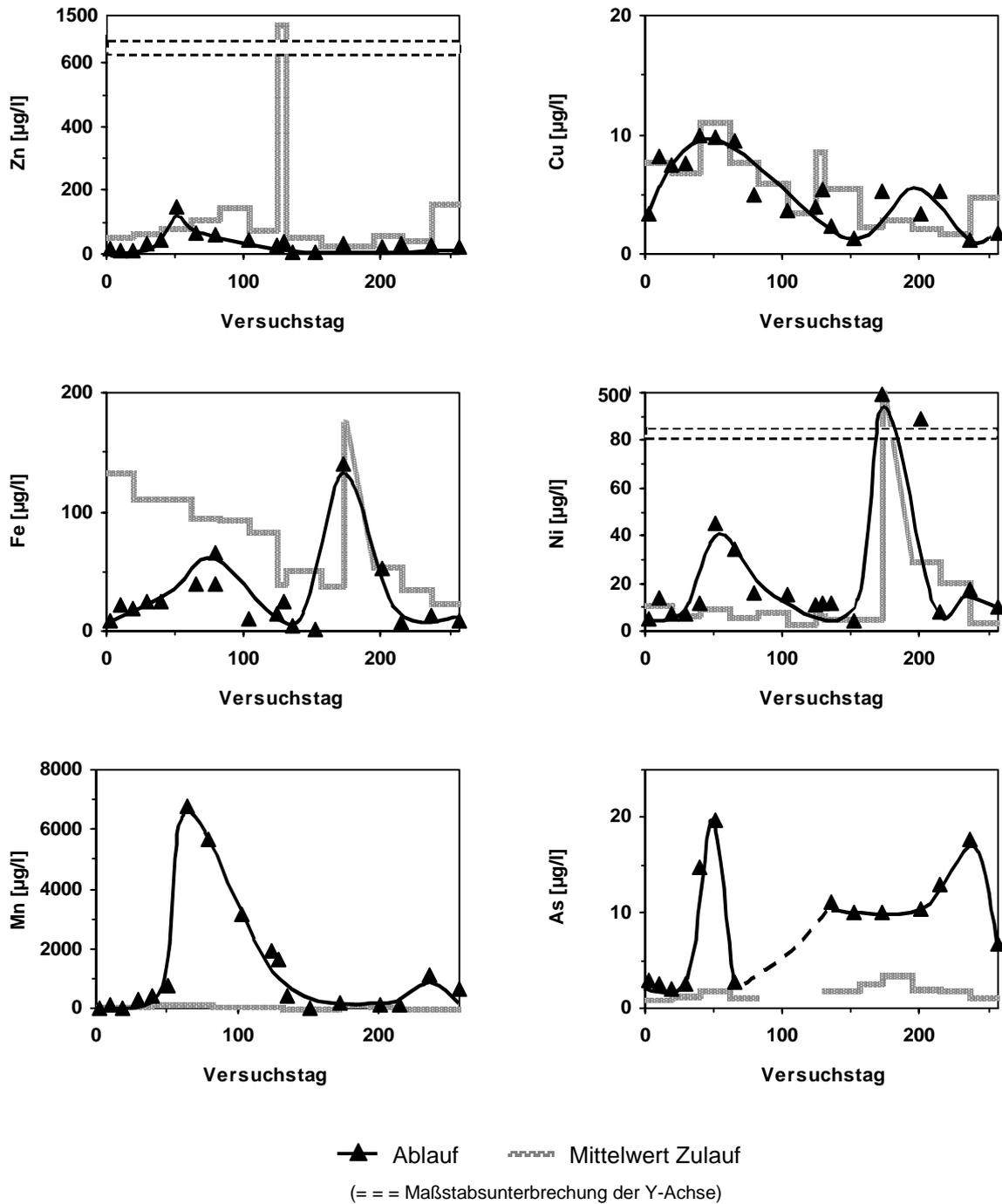


Abb. 5.8: Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT I

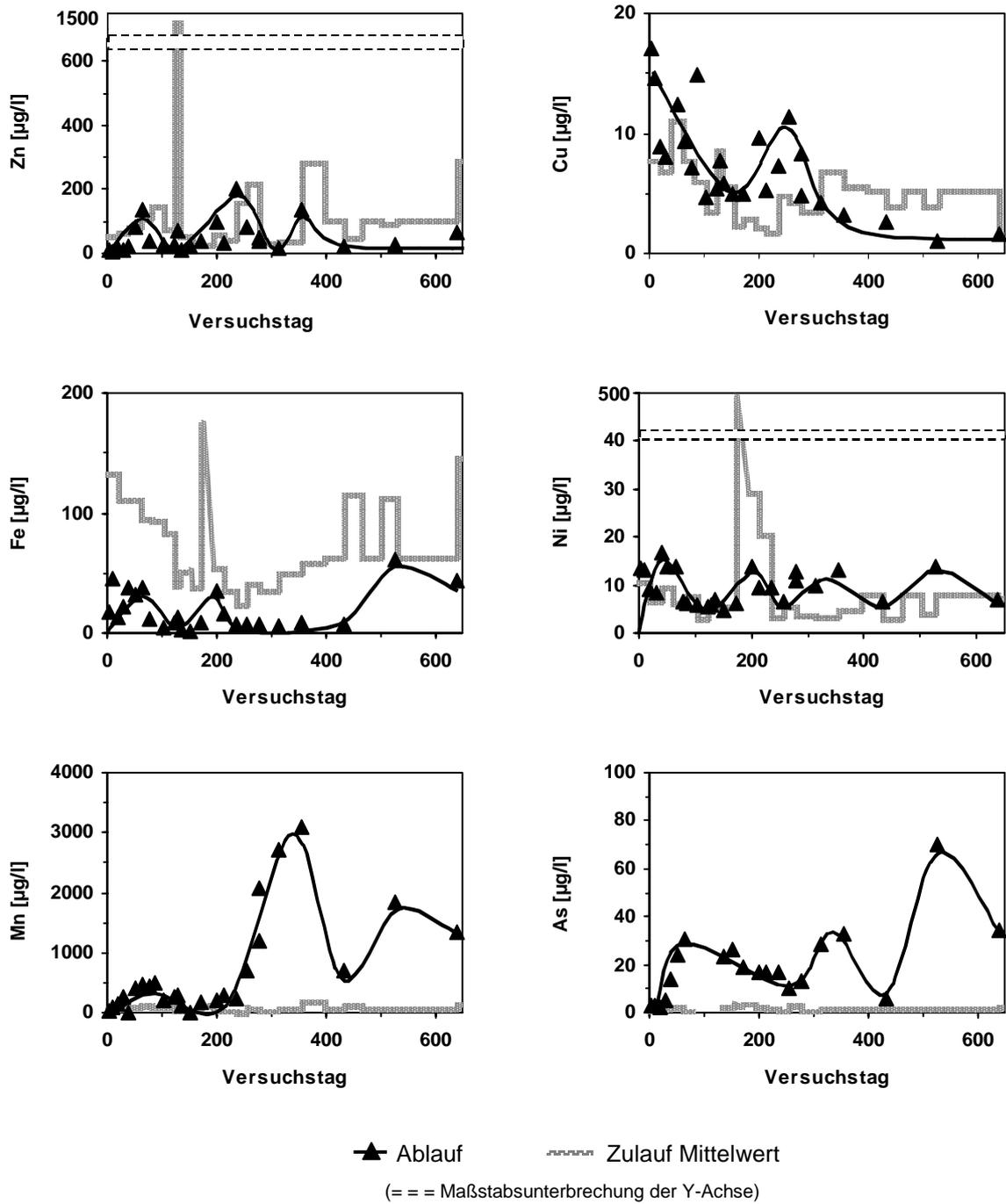


Abb. 5.9: Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT II

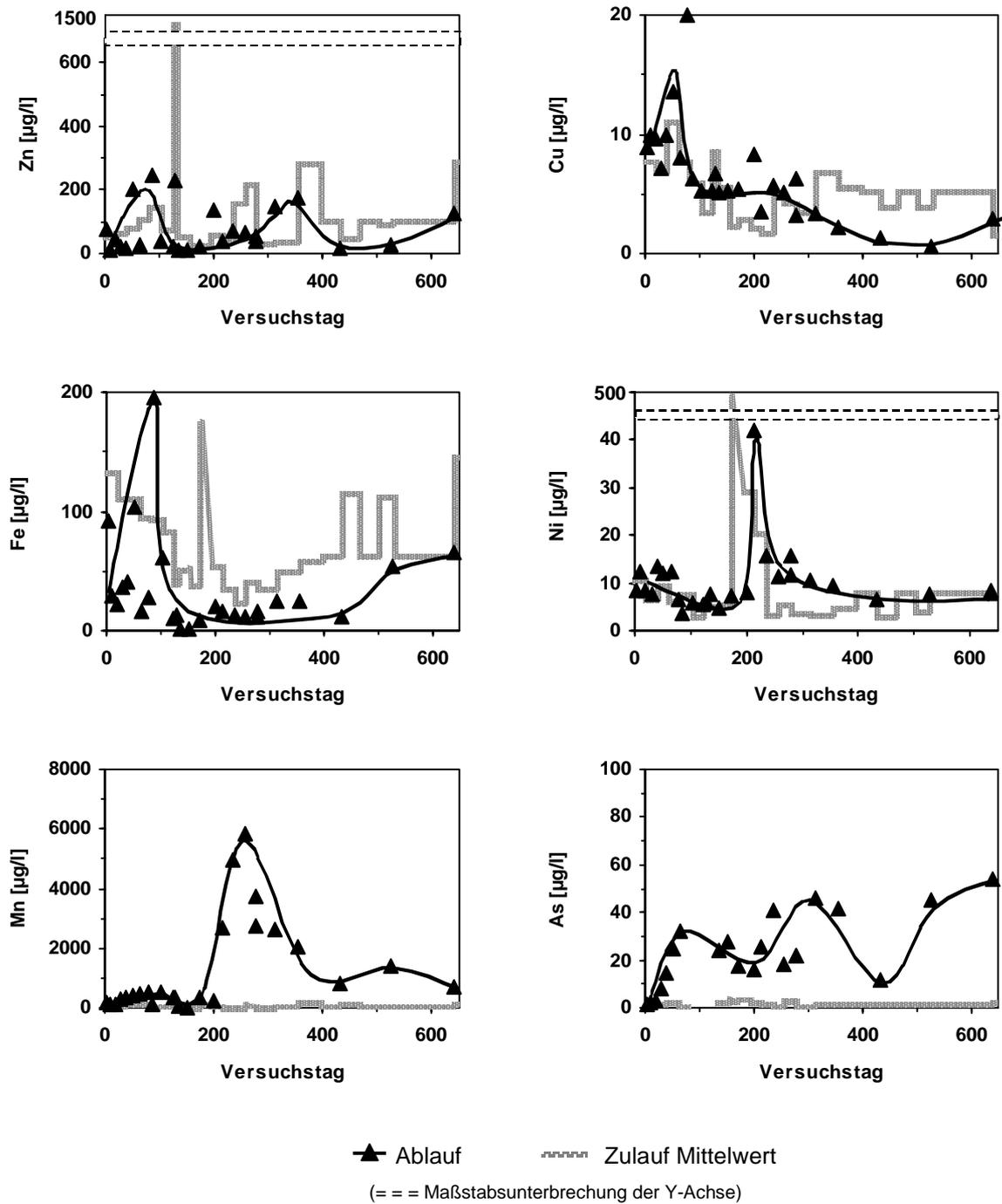


Abb. 5.10: Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule NRT III

### 5.5.3 Zu- und Ablaufwasser der Säulen SAW und AGK

Die Säulen SAW und AGK wurden wie die Säulen NRT mit einer konstanten Zulaufmenge beschickt, so dass auch hier die Ablaufmengen mit ca. 2L/Tag denen des Zulaufes entsprachen. Durch die identische Betriebsweise ist auch bei den Säulen SAW und AGK davon auszugehen, dass Randeffekte bei der Ablaufzusammensetzung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Kapitel 8.6 des Anhangs enthält die Ergebnisse beider Säulen.

#### 5.5.3.1 Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säulen SAW und AGK

Die Chloridkonzentration des als Zulauf verwendeten synthetischen Abwassers lag im Mittel bei 50 mg/l (Abb. 5.11 A). Die Konzentration des Nitrats schwankte zwischen 5 und 10 mg/l (Abb. 5.11 B). Sulfat im Zulauf wies Konzentrationen um 90 mg/l mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von 1,2 bis 2,3‰ auf (Abb. 5.12).

Im Ablaufwasser der Säule SAW entsprach die Chloridkonzentration mit 39 bis 59 mg/l im Mittel der des Zulaufs (Abb. 5.11 A). Nitrat war zumeist nicht nachweisbar (Abb. 5.11 B). Lediglich an Tag 72 wurde eine erhöhte Ablaufkonzentration von 3 mg/l bestimmt. Sulfat im Ablaufwasser wies zu Beginn des Versuchs Konzentrationen im Bereich des Zulaufs auf (Abb. 5.12 A). Ab Tag 72 zeigte sich eine deutliche Abnahme der Sulfatkonzentration auf 25 mg/l. Nach 103 Versuchstagen wurden im Ablaufwasser lediglich noch Konzentrationen zwischen 1 und 2 mg/l bestimmt, maximal 7 mg/l an Tag 173. Die Isotopie des Sulfats im Ablaufwasser stieg von einem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 4,7‰ am 3. Versuchstag kontinuierlich bis 25,8‰ am 86. Versuchstag an (Abb. 5.12A). Aufgrund der geringen Sulfatmengen war eine Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Sulfats in der weiteren Versuchsdauer schwierig. Eine an Tag 173 gewonnene Probe wies mit 24,8‰ eine vergleichbare Isotopenzusammensetzung wie die des Sulfats am 86. Versuchstag auf.

Im Ablaufwasser der Säule AGK wurden lediglich die Sulfatkonzentrationen sowie dessen Isotopenzusammensetzung bestimmt (Abb. 5.12B). Die während der ersten 10 Versuchstage von 9 mg/l auf 66 mg/l ansteigenden Sulfatkonzentrationen sind auf einen zunehmend geringer werdenden Verdünnungseffekt durch demineralisiertes Wasser zurückzuführen, welches zum Konditionieren der Säule verwendet wurde. An Tag 16 erreichte Sulfat im Ablauf mit 74 mg/l

nahezu die Zulaufkonzentration. In der Folgezeit nahm die Sulfatkonzentration erneut ab und schwankte gegen Versuchsende zwischen 2 und 11 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ . Die Isotopenzusammensetzung des ablaufenden Sulfats stieg von einem Anfangs- $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 2,2‰ auf 22,2‰ am 118. Versuchstag an.

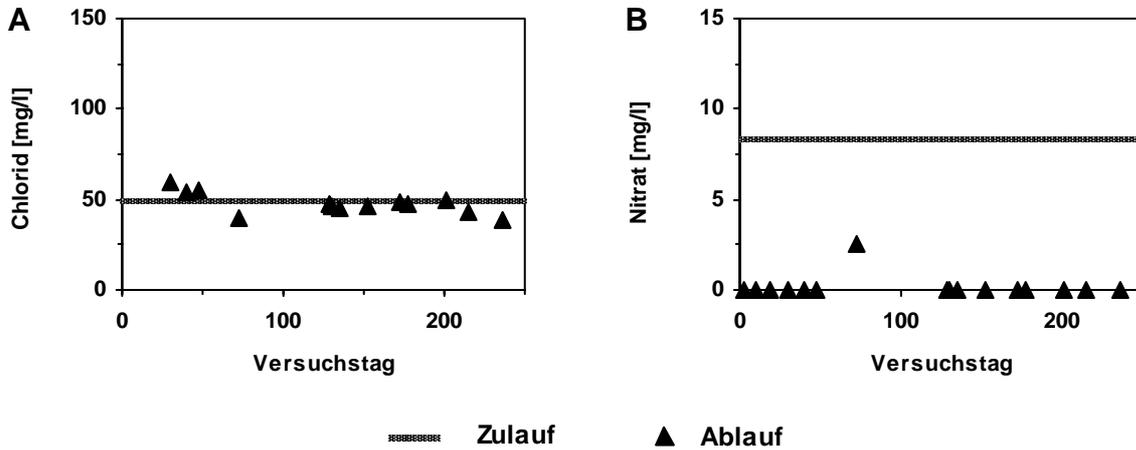


Abb. 5.11: Chlorid- (A) und Nitratkonzentration (B) im Zulauf und Ablaufwasser der Säule SAW

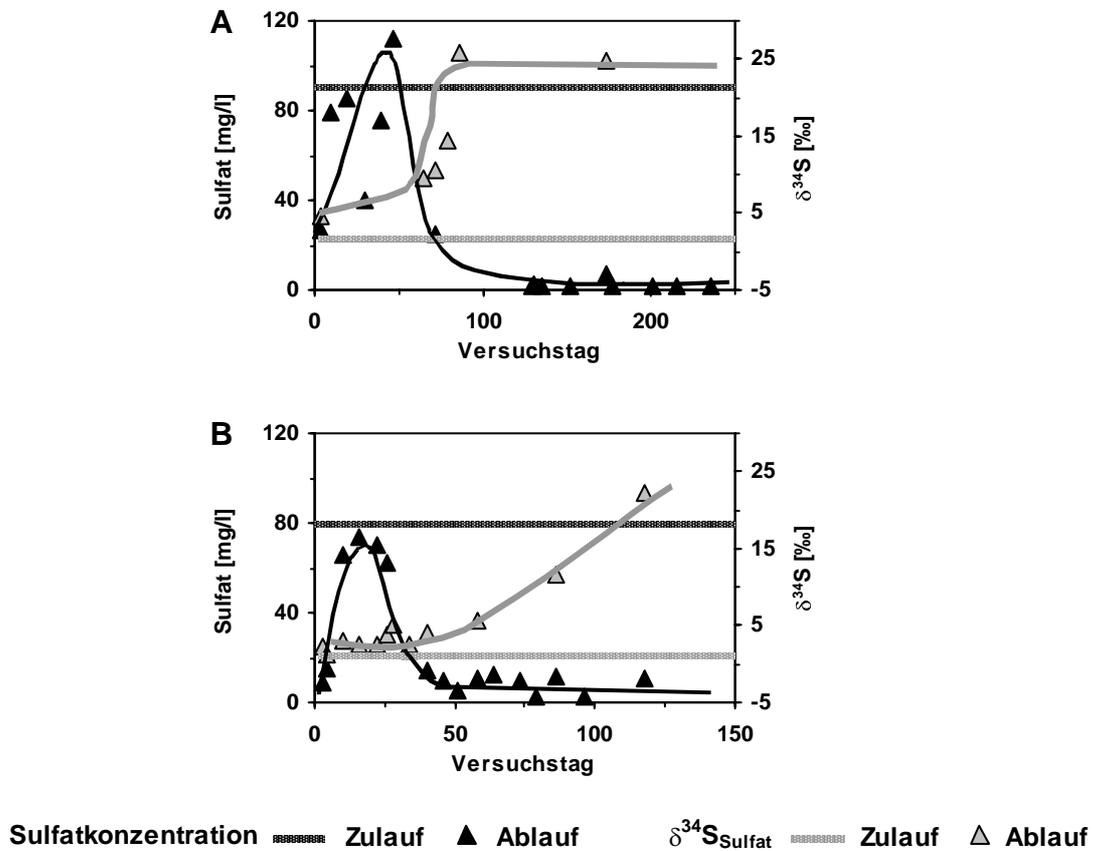


Abb. 5.12: Sulfatkonzentration und  $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat im Zulauf und Ablaufwasser der Säulen SAW (A) und AGK (B).

### 5.5.3.2 Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule SAW

Das für den Zulauf verwendete synthetische Abwasser wies eine durchschnittliche Kupferkonzentrationen von 10 µg/l auf (Abb. 5.13). Maximal wurden 16,6 µg/l und minimal 1,5 µg/l Kupfer bestimmt. Durch die Verwendung von Leitungswasser als Basis für das synthetische Abwasser waren die Zinkkonzentrationen mit 1000 µg/l im Mittel erwartungsgemäß hoch, zeigten aber eine große Variationsbreite zwischen 300 und 2600 µg/l. Die Mangangehalte variierten von 2 bis 150 µg/l, die Eisengehalte von 2 bis 36 µg/l. Nickel wies Konzentrationen zwischen 2,5 und 33 µg/l, durchschnittlich von 7 µg/l im Zulauf auf. Die Gehalte an Arsen schwankten zwischen 0,2 und 3,5 µg/l, wobei die mittlere Konzentration bei 0,6 µg/l lag.

Zink im Ablaufwasser wies während der gesamten Versuchsdauer Konzentrationen unterhalb derer des Zulauf auf. Zwischen den Versuchstagen 51 und 135 waren erhöhte Ablaufkonzentrationen zu beobachten (bis > 500 µg/l); nochmals, wenn auch weniger stark ausgeprägt, zwischen Versuchstag 257 und 278 (111 µg/l). Die Ablaufkonzentration des Kupfers stieg innerhalb der ersten 19 Versuchstage auf einen maximalen Wert von 53 µg/l an. Ab dem 30. Versuchstag lagen die Kupfergehalte im Ablauf mit wenigen Ausnahmen unter denen des Zulaufs. Die Eisenkonzentrationen im Ablauf zeigten während der ersten 103 Versuchstage einen von ca. 10 auf 150 µg/l ansteigenden Trend. Erhöhte Konzentrationen (105 µg/l) waren auch um Versuchstag 215 zu beobachten. Während der überwiegenden Versuchsdauer variierten die Ablaufgehalte des Eisens in einem Bereich, welcher dem Schwankungsbereich des Zulaufs entsprach. Nickel zeigte während der ersten 103 Versuchstage ebenfalls erhöhte Ablaufkonzentrationen mit einem Maximum von 87 µg/l am 30. Versuchstag. Ab Tag 201 lagen die Ablaufkonzentrationen unter 10 µg/l und entsprachen in etwa den Zulaufkonzentrationen. Mangan im Ablauf stieg bis Tag 51 auf eine maximale Konzentration von 7330 µg/l an. In der Folgezeit war ein abnehmender Trend zu beobachten. Ab Tag 173 schwankten sie Ablaufgehalte zwischen 150 und 700 µg/l. Damit lagen die Ablaufkonzentrationen des Mangans während der gesamten Versuchsdauer deutlich oberhalb der Zulaufkonzentrationen. Die Arsengehalte im Ablaufwasser waren während des gesamten Versuchs deutlich höher als die Zulaufgehalte. Maximale Ablaufkonzentrationen wurden an Tag 152 mit 128 µg/l und an Tag 514 mit 115 µg/l bestimmt.

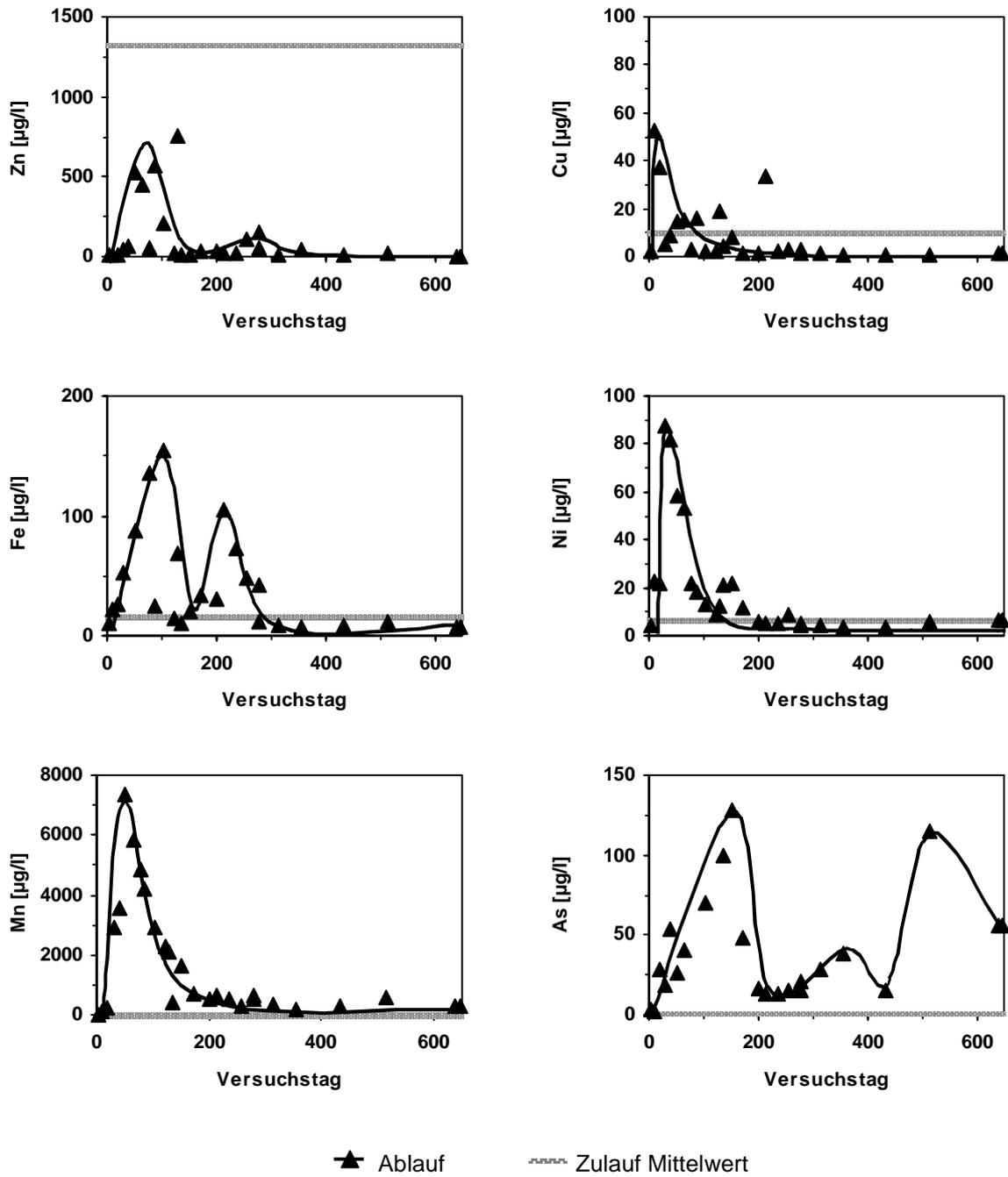


Abb. 5.13: Konzentrationen gelöster Metalle bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule SAW

### 5.5.4 Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank)

Säule LW(Blank) wurde wie die Säulen NRT und SAW mit einer konstanten Zulaufmenge betrieben. Das Ablaufvolumen entsprach damit dem des Zulaufs. Als Zulauf der Säule LW wurde Leitungswasser verwendet. Da die Variationsbreite der Leitungswasserinhaltsstoffe bereits aus den Vorversuchen bzw. aus der Analyse des synthetischen Abwassers bekannt war, wurden Proben des Säulenzulaufs nur zu Versuchsbeginn gemessen.

#### 5.5.4.1 Anionengehalte und $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ im Zu- und Ablaufwasser der Säule LW (Blank)

Die Anionenkonzentrationen in den gemessenen Zulaufproben zeigten nur geringe Unterschiede (19-22 mg/l Cl<sup>-</sup>, 5-7 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und 68-70 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Abb. 5.14). Für die Isotopenzusammensetzung des im Leitungswasser enthaltenen Sulfats ergaben sich  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 2,8 – 3,1‰. Zu Versuchsbeginn (Tag 3) wurden vergleichsweise niedrige Anionenkonzentrationen im Ablaufwasser bestimmt, die auf eine Verdünnung durch das in der Säule vorhandene demineralisierte Wasser zurückzuführen sind (Abb. 5.14). Die Chloridkonzentration des Ablaufwassers schwankte während der weiteren Versuchsdauer zwischen 14 und 22 mg/l. Nitrat zeigte im Versuchsverlauf keinen ansteigenden Trend, wie er in den mit Abwasser beschickten Säulen beobachtet wurde, sondern variierte im Bereich der Zulaufkonzentrationen. Auch in der Ablaufkonzentration des Sulfats zeigte sich keine deutliche Veränderung während des Versuchs. Mit 55 mg/l bis 71 mg/l lagen die Konzentrationen innerhalb des bereits im „Leitungswassermonitoring“ beobachteten Schwankungsbereichs. Auch die  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte entsprachen denen der Zulaufproben (2,3 und 3,3‰).

#### 5.5.4.2 Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Zu- und Ablaufwasser der Säule LW(Blank)

Die mit Leitungswasser beschickte Säule zeigte bezüglich der Schwermetalle und Spurenelemente im Ablaufwasser ein ähnliches Verhalten, wie die mit Abwasser beschickten Säulen (Abb. 5.15). Die Zink- und Kupferkonzentrationen lagen während der gesamten Versuchsdauer unterhalb der Zulaufkonzentrationen. Mangan und Arsen wiesen im Ablaufwasser stets höhere Konzen-

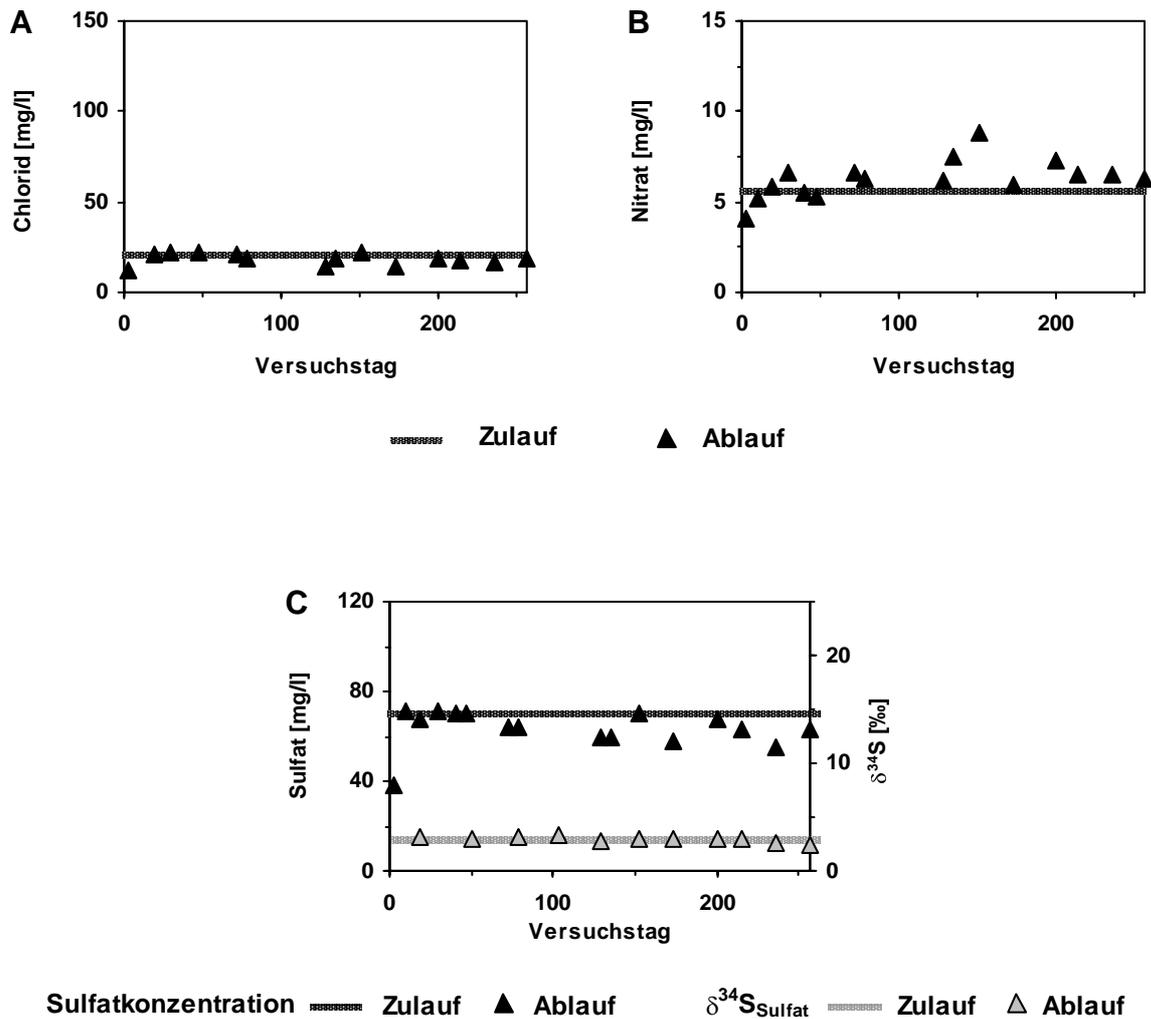


Abb. 5.14: Chlorid- (A), Nitrat (B) und Sulfatkonzentration (C) sowie  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Zulauf und Ablaufwasser der Säule LW(Blank)

trationen als im Zulauf auf. Im Vergleich zu den mit Abwasser beschickten Säulen lagen die maximalen Ablaufkonzentrationen jedoch wesentlich niedriger (38  $\mu\text{g/l}$  Mn und 4,7  $\mu\text{g/l}$  As). Eisen ließ während der ersten 51 Versuchstage mit 11 – 23  $\mu\text{g/l}$  tendenziell höhere Ablaufkonzentrationen erkennen als in der späteren Versuchsphase (1,7 – 16,4  $\mu\text{g/l}$ ). Auch im Nickelgehalt zeigten sich während der ersten 40 Versuchstage erhöhte Werte im Ablaufwasser (11  $\mu\text{g/l}$ ), während sie ab dem 79. Versuchstag zumeist unter 1,1  $\mu\text{g/l}$  lagen.

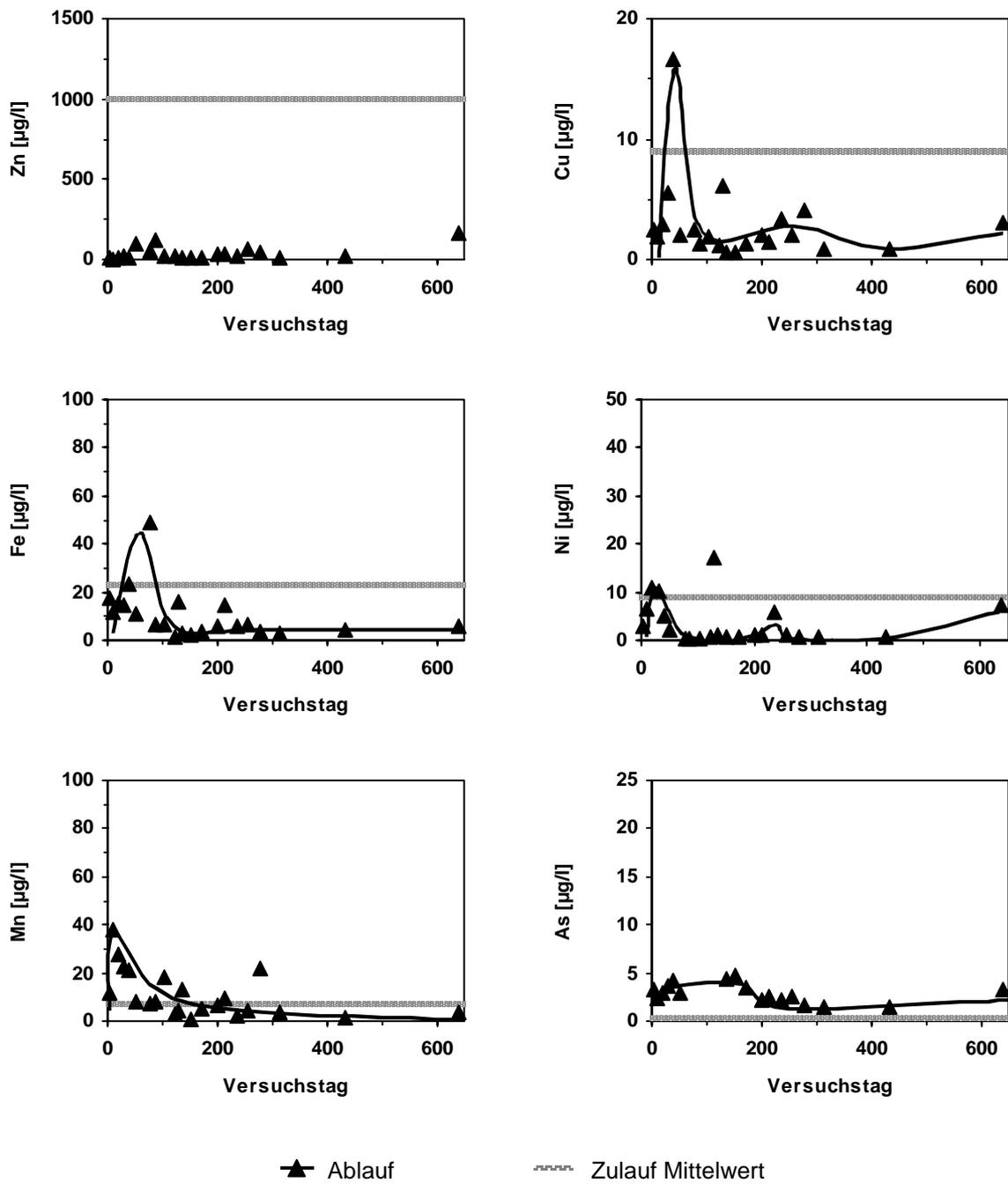


Abb. 5.15: Konzentrationen gelöster Metalle- bzw. Spurenelemente im Zu- und Ablauf der Säule LW(Blank)

## 5.5.5 Porenwasser der Säulen NRT I-III

Porenwasserproben der Säule NRT I wurden an den Betriebstagen 40 und 255 entnommen. Die Ergebnisse der Anionenanalytik des Porenwassers sind im Anhang (Tab. 8.27) enthalten. An den beiden Beprobungstagen war die Zusammensetzung des Zulaufs stark unterschiedlich; mit höheren Chlorid- und Sulfatkonzentrationen an Versuchstag 40. Während der Säulenpassage verhielt sich Chlorid konservativ und wies in allen Tiefen Konzentrationen im Bereich des Zulaufs auf. Die Nitratkonzentration zeigte an Versuchstag 40 nur einen leichten Anstieg mit der Tiefe. Im Gegensatz dazu war im fortgeschrittenerem Versuchsstadium unterhalb von 20 cm ein starker Anstieg des Nitratgehalts zu beobachten. Bezüglich der Sulfatkonzentration im Porenwasser war an Versuchstag 40 am obersten Beprobungspunkt eine deutliche Verringerung zu erkennen, innerhalb der folgenden 15 cm Sickerstrecke erfolgte ein erneuter Konzentrationsanstieg. An Versuchstag 255 wurden im Porenwasser der oberen 20 cm nur geringe Sulfatkonzentrationen nachgewiesen. Auch hier zeigte sich im unteren Säulenbereich ein erneuter Anstieg im Sulfatgehalt.

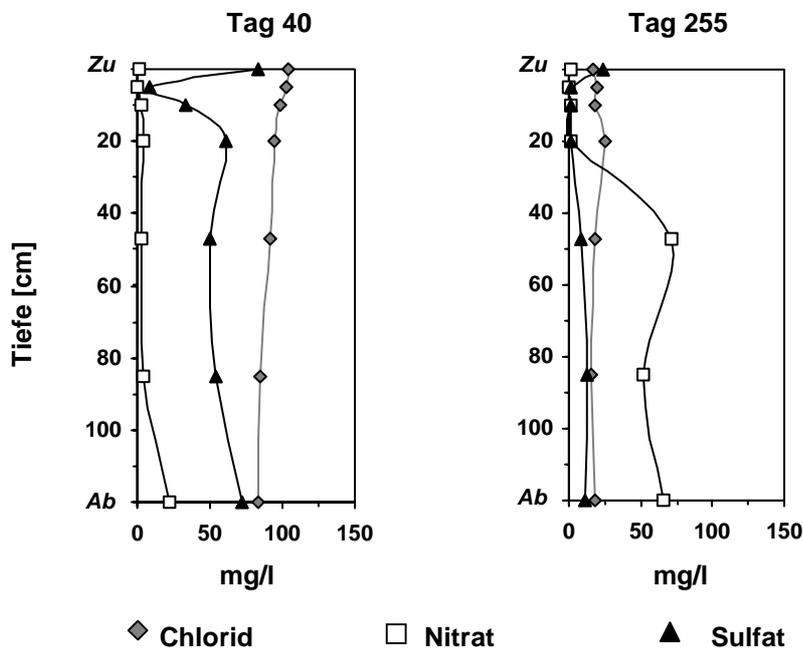


Abb. 5.16: Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT I an Versuchstag 40 und an Versuchstag 255

Von Säule NRT II wurden an den Versuchstagen 51, 256 und 522 Porenwasserproben entnommen. Die Konzentrationen der Anionen im Porenwasser wurden an allen Versuchstagen bestimmt, die der gelösten Metalle und Spurenelemente an Versuchstag 522. Abbildung 5.17 zeigt die Tiefenprofile der Anionen zu den jeweiligen Beprobungszeitpunkten, Abbildung 5.18 die ausgewählter Metalle bzw. Spurenelemente. Die Ergebnisse der Anionen- und Metallanalytik sind im Anhang (Tab. 8.28 und 8.30) enthalten.

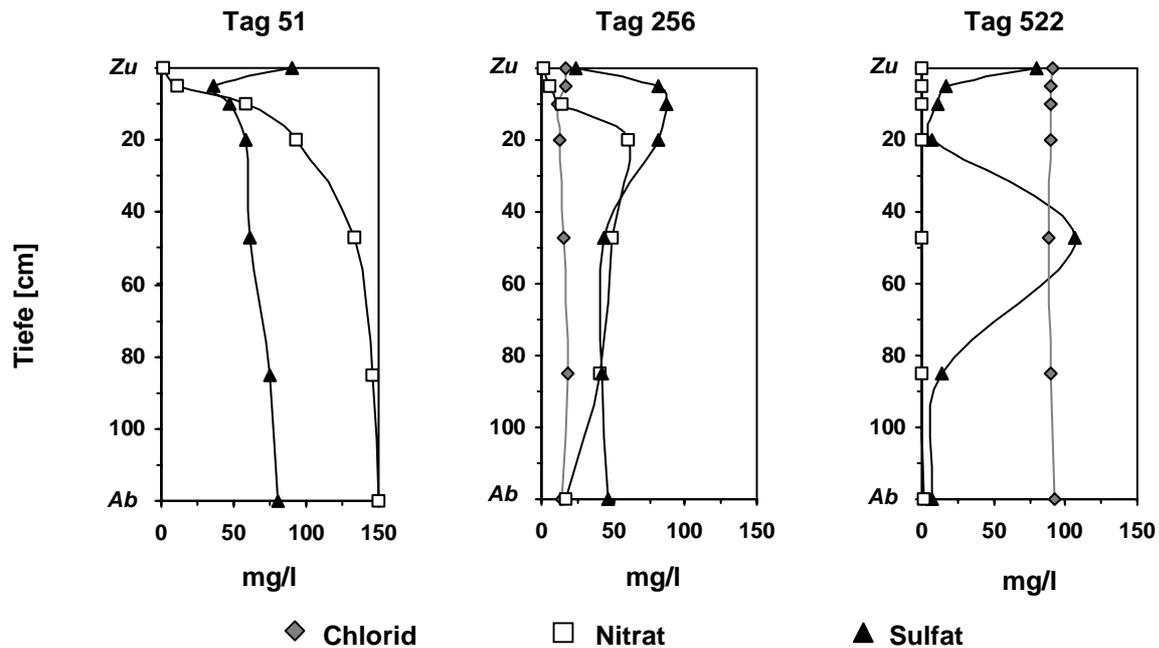


Abb. 5.17: Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT II an Versuchstag 51, Versuchstag 265 und Versuchstag 522.

Die Chloridkonzentration zeigte an den Versuchstagen 256 und 522 kaum Veränderungen während der Säulenpassage. An Tag 51 war eine Bestimmung aufgrund des limitierten Probevolumens nicht möglich. In der Nitratkonzentration war sowohl im Anfangsstadium des Versuchs, wie auch an Tag 256 eine Zunahme im unteren Säulenbereich zu erkennen. Im fortgeschrittenen Versuchsstadium (Tag 522) war Nitrat dagegen nicht nachweisbar. Die Tiefenprofile der Sulfatkonzentrationen zeigten an allen drei Versuchstagen jeweils einen unterschiedlichen Verlauf. Während an Versuchstag 51 – wie auch in Säule NRT I – eine Abnahme in den oberen 5 cm und eine erneute Zunahme im unteren Säulenbereich zu erkennen war, zeigte sich an Versuchstag 256 in den oberen 20 cm eine erhöhte Sulfatkonzentration. Im unteren Säulenbereich war an diesem Tag eine Abnahme der Sulfatkonzentration zu beobachten.

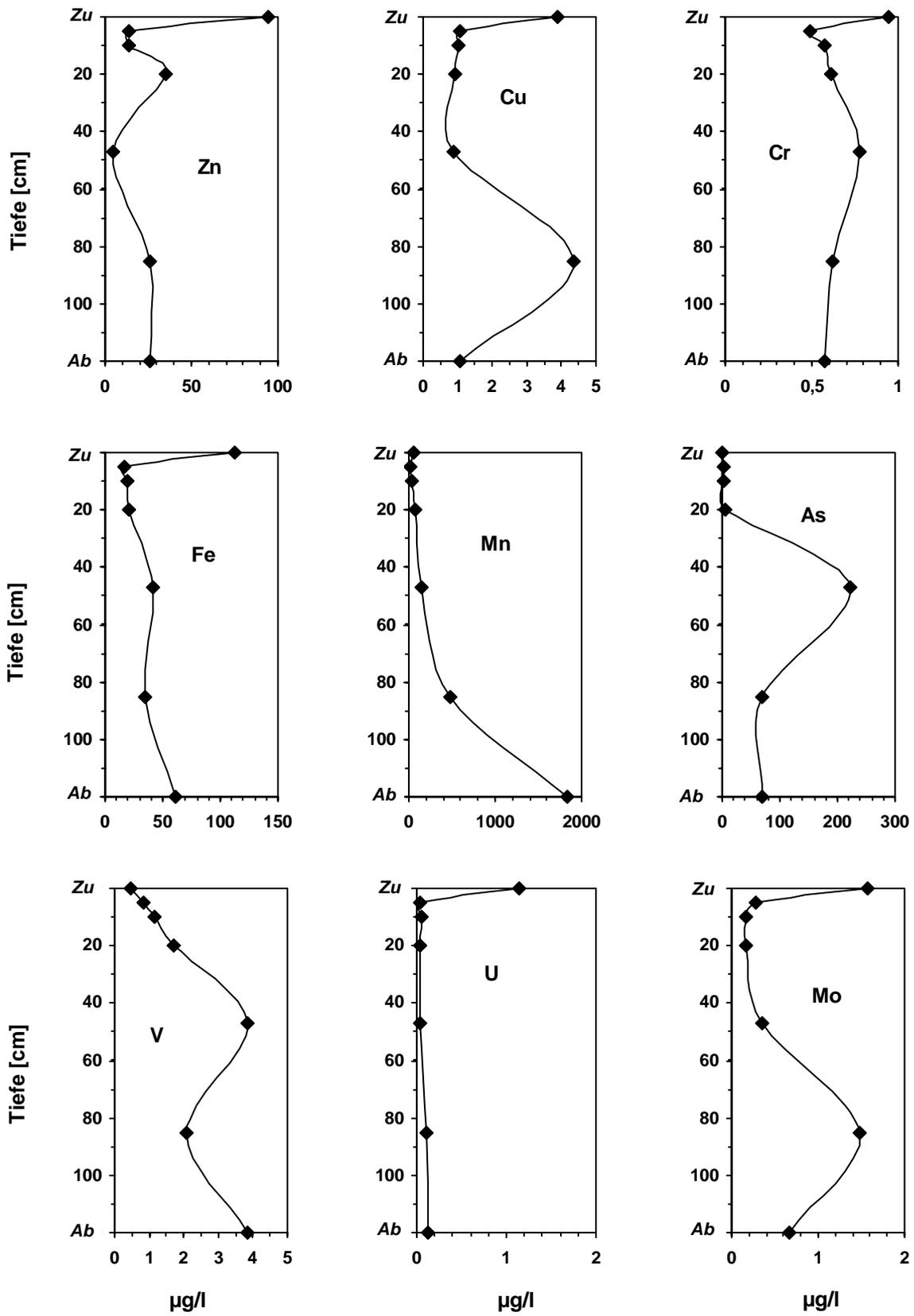


Abb. 5.18: Metall- und Spurenelementgehalte im Porenwasser der Säule NRT II an Tag 522

An Versuchstag 522 war der obere Säulenbereich durch niedrige Sulfatkonzentrationen gekennzeichnet. Auffällig war hier jedoch ein starker Konzentrationsanstieg in 47 cm Tiefe, gefolgt von einem erneuten Absinken zum Säulenende hin.

In den im fortgeschrittenen Versuchsstadium entnommenen Porenwasserproben (Abb. 5.18) zeigten die Konzentrationen chalkophiler Elemente wie Zink, Kupfer, Molybdän und Eisen eine rasche Abnahme innerhalb der obersten 5 cm. Im weiteren Tiefenprofil blieben die Gehalte dieser Elemente generell niedrig, wobei jedoch ein leicht ansteigender Trend zum Säulenende hin festzustellen war. Zusätzlich zeigten Kupfer und Molybdän eine deutliche Konzentrationserhöhung in 85 cm Tiefe. Eine ähnliche Tendenz war auch bei den redoxsensitiven Elementen Uran und Chrom zu beobachten, jedoch ohne signifikante Konzentrationsmaxima entlang der Säule. Die oxianionenbildenden Elemente Arsen und Vanadium zeigten beide ein ähnliches Verteilungsmuster. Die niedrigen Zulaufgehalte stiegen im oberen Säulenbereich mehr oder weniger stark an und erreichten in 47 cm Tiefe ein Konzentrationsmaximum, gefolgt von einer erneuten Abnahme im unteren Säulenbereich. Mangan zeichnete sich durch einen kontinuierlichen Anstieg der Konzentration mit der Tiefe aus.

Die Säule NRT III wurde am 54. und am 524. Versuchstag beprobt. Die Anionenkonzentrationen wurden an beiden Versuchstagen bestimmt, die Metall- und Spurenelementgehalte lediglich an Tag 524. Die Ergebnisse der Analytik sind in Tabelle 8.29 und Tabelle 8.30 im Anhang enthalten.

Chlorid konnte nur an Versuchstag 524 gemessen werden und zeigte hier keine Veränderungen im Tiefenprofil. Das Verhalten des Nitrats an Versuchstag 54 war vergleichbar dem Nitratverhalten in den Säulen NRT I und NRT II, mit einem Konzentrationsanstieg im unteren Säulenbereich. Im fortgeschrittenen Versuchsstadium (Tag 524) war Nitrat nicht nachweisbar, was dem Befund in Säule NRT II entspricht. Die Sulfatkonzentration wies an Tag 54 eine Abnahme im oberen und einen ansteigenden Trend im unteren Säulenbereich auf. Dieses Verhalten war identisch mit den Konzentrationsprofilen in den anderen NRT-Säulen. Bei der späteren Beprobung zeigte sich wiederum eine deutliche Abnahme der Sulfatkonzentration innerhalb der oberen 5 cm. Hier war jedoch kein erneuter Konzentrationsanstieg im weiteren Tiefenprofil zu beobachten.

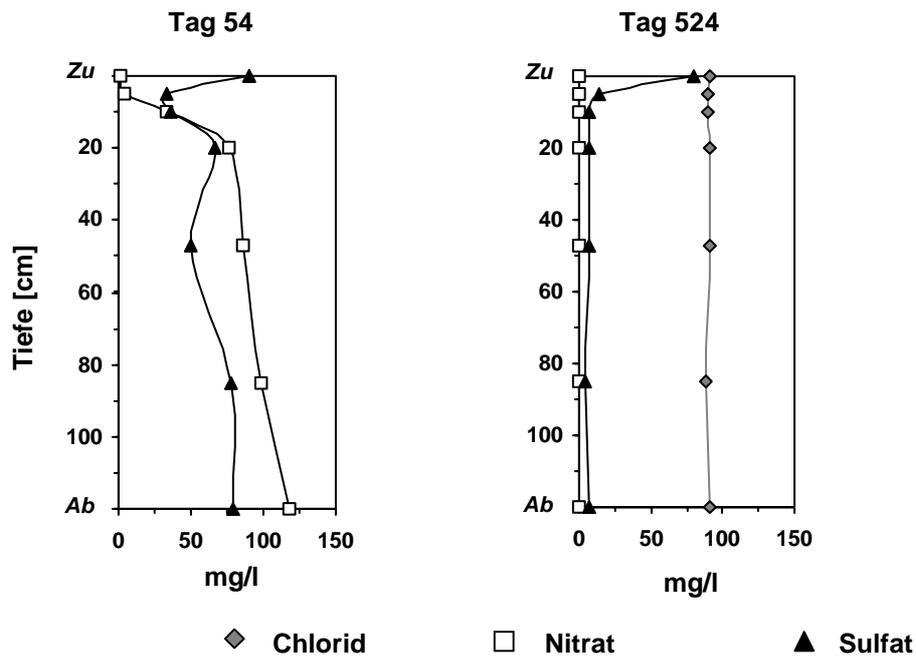


Abb. 5.19: Tiefenprofil der Anionenkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT III an Versuchstag 54 und an Versuchstag 524

Die Tiefenprofile der Metall- und Spurenelementkonzentrationen im Porenwasser am 524. Versuchstag sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Wie bereits in Säule NRT II, zeigten die Metalle Zink, Kupfer, Eisen, Chrom, Molybdän und Uran eine starke Konzentrationsabnahme nach 5 cm Säulenpassage. Bei den chalkophilen Elementen (Zink, Kupfer, Eisen), aber auch bei Chrom, war nach einem anfänglichen Einbruch der Konzentrationen, eine erneute Zunahme in 10 cm Tiefe zu beobachten, welcher bei Zink besonders ausgeprägt war. Zum Säulenende hin nahmen die Porenwasserkonzentrationen des Zinks, Kupfers und Chroms tendenziell eher ab, die des Eisens eher zu. Im Gegensatz zum Tiefenprofil in Säule NRT II, war der Verlauf der Arsen- und Vanadiumkonzentrationen in Säule NRT III durch einen kontinuierlichen Anstieg mit der Tiefe gekennzeichnet. Ebenso zeigte die Mangankonzentration im Porenwasser eine Zunahme mit der Tiefe, was dem Verhalten in Säule NRT II entsprach.

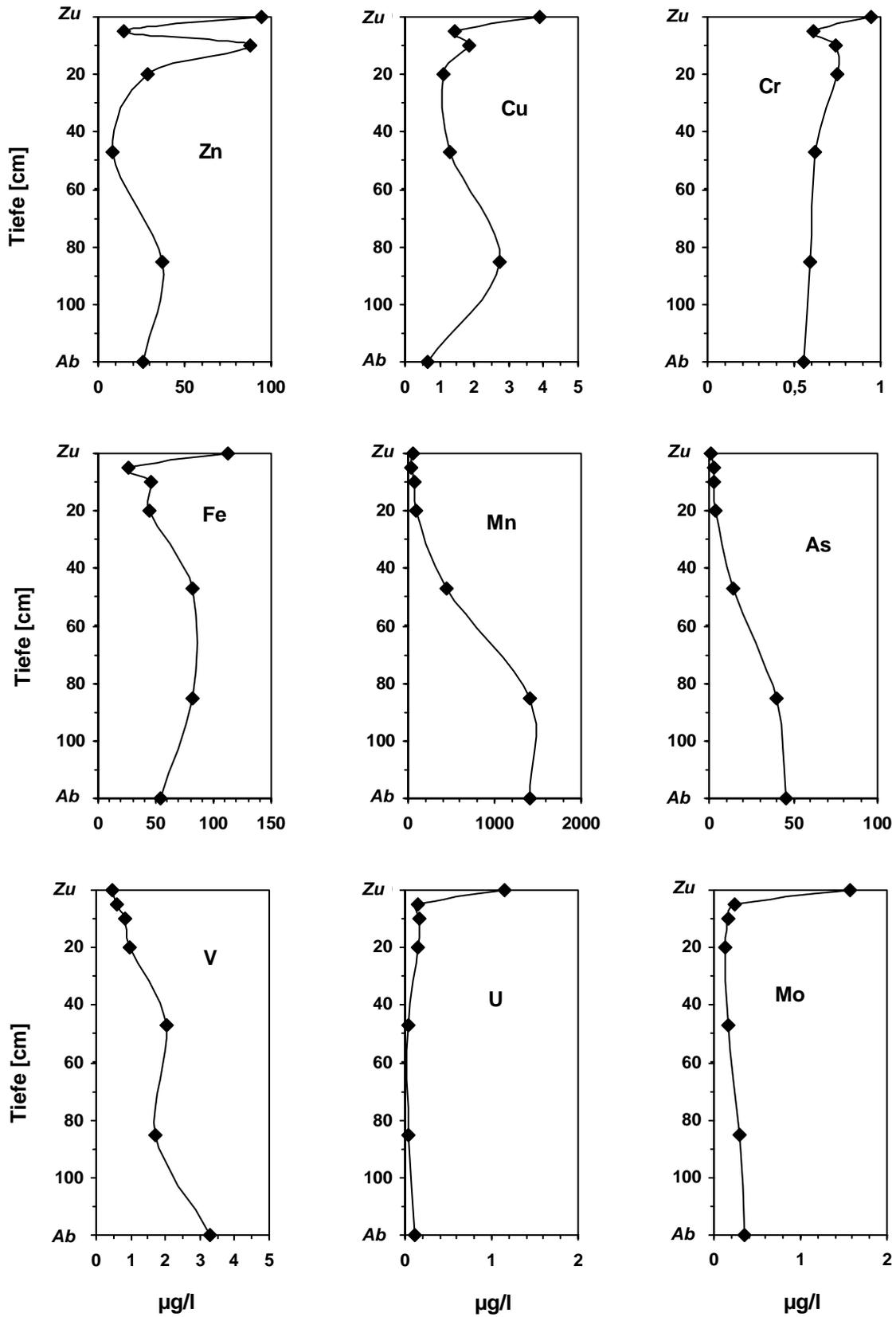


Abb. 5.20: Metall- und Spurenelementkonzentrationen im Porenwasser der Säule NRT III an Versuchstag 524

## 5.5.6 Porenwasser der Säule SAW

Porenwasserbeprobungen wurden an Säule SAW an den Versuchstagen 43, 380 und 513 durchgeführt. Während die Anionenkonzentrationen an allen drei Versuchstagen bestimmt wurden, liegen Ergebnisse der Metallanalytik nur für die Versuchstage 380 und 513 vor. Die Messergebnisse sind im Anhang (Tab. 8.41 und 8.42) enthalten.

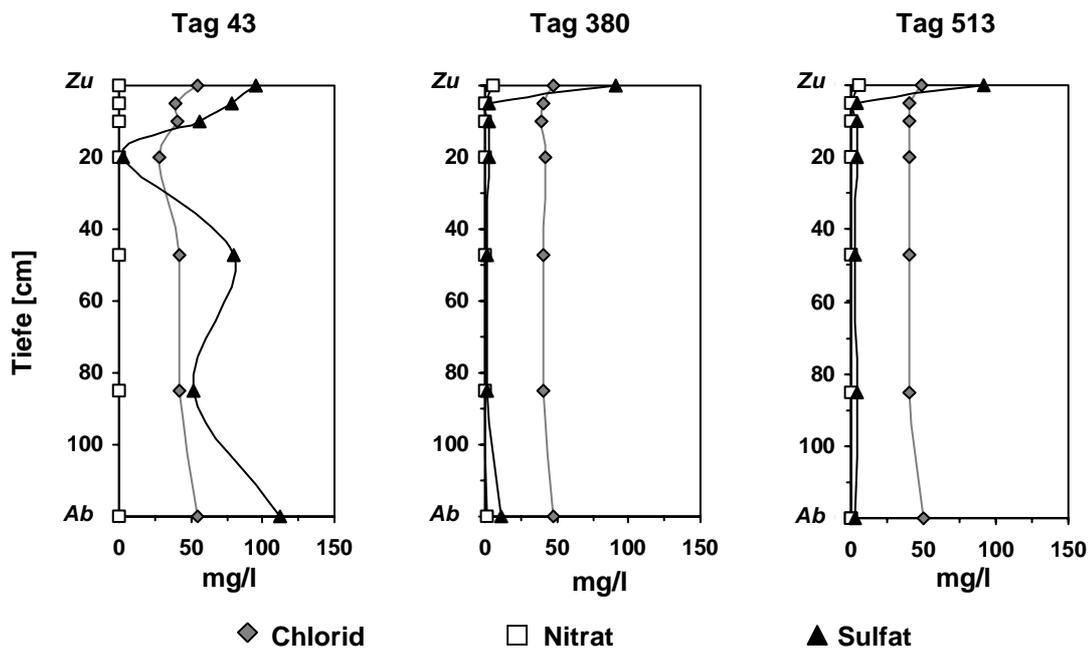


Abb. 5.21: Tiefenprofile der Anionenkonzentrationen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) im Porenwasser der Säule SAW an Versuchstag 43, Versuchstag 380 und Versuchstag 513

Abbildung 5.21 zeigt die Veränderungen in den Konzentrationen des Chlorids, Nitrats und Sulfats zu den unterschiedlichen Versuchstagen im Tiefenverlauf. Das Porenwasser aller drei Beprobungstage wies bezüglich der Chloridkonzentration keine signifikanten Veränderungen während der Säulenpassage auf. Nitrat konnte in den Porenwässern und im Säulenablauf nicht nachgewiesen werden. Die an Tag 380 und Tag 513 im Zulauf bestimmten Nitratmengen waren in 5 cm Tiefe nicht mehr nachweisbar. Sulfat zeigte an Tag 43 einen Tiefenverlauf, welcher dem in den NRT-Säulen vergleichbar war: in den oberen 20 cm nahm die Konzentration ab, im unteren Säulenbereich wieder zu. An den späteren Beprobungstagen war kein Anstieg des Sulfats im unteren Bereich mehr zu erkennen.

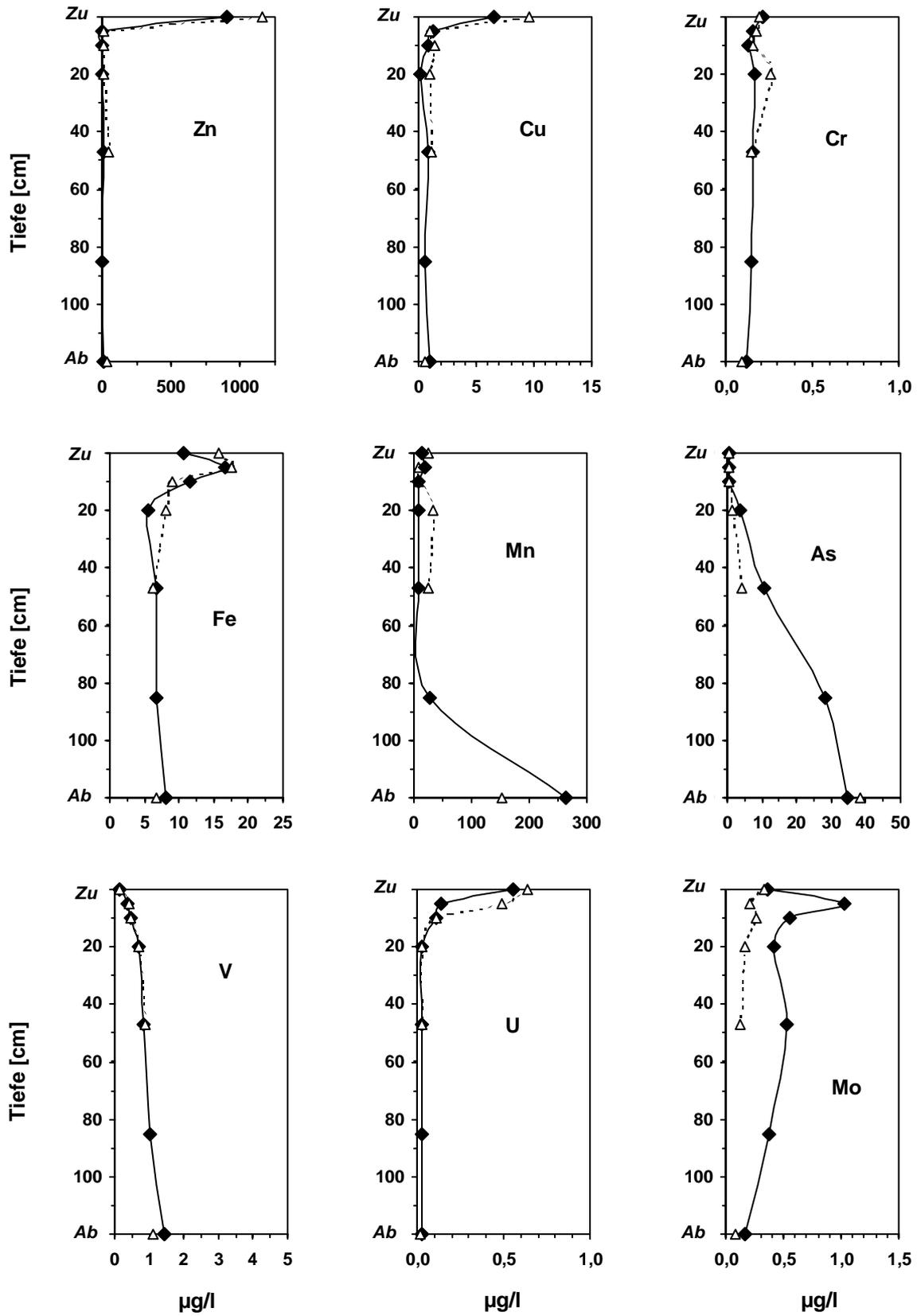


Abb. 5.22: Schwermetall- und Spurenelementkonzentrationen im Porenwasser der Säule SAW an den Versuchstagen 380 ( $\Delta$ ) und 513 ( $\blacklozenge$ )

Die Veränderungen in den Metall- und Spurenelementgehalten während der Säulenpassage sind in Abbildung 5.22 dargestellt. An Versuchstag 380 war die in 85 cm Tiefe gewonnene Porenwassermenge für die Metallanalytik nicht ausreichend, so dass hier keine Messwerte vorliegen. Die großen Zinkmengen des synthetischen Abwassers waren nach 5 cm Säulenpassage nahezu vollständig aus dem Sickerwasser entfernt. Eine rasche Konzentrationsabnahme war auch bei Kupfer und Uran festzustellen. Eisen und Molybdän zeigten in 5 cm Tiefe ein Konzentrationsmaximum; Eisen dabei an beiden Beprobungstagen, Molybdän nur bei der zweiten Beprobung. Nach einer deutlichen Abnahme im weiteren Tiefenverlauf blieben die Eisenkonzentrationen im unteren Säulenbereich nahezu konstant, während die des Molybdäns eine leicht abnehmende Tendenz erkennen ließen. Die Porenwasserkonzentrationen des Mangans, Arsens und Vanadiums nahmen mit der Tiefe zu. Während diese Konzentrationszunahme bei Vanadium langsam und bei Arsen schnell, jeweils aber kontinuierlich erfolgte, zeigte Mangan einen raschen Konzentrationsanstieg nur im untersten Säulenbereich. Chrom wies im gesamten Tiefenprofil relativ konstant niedrige Gehalte auf, die im Bereich des Zulaufs lagen. Lediglich in den obersten 10 cm war eine leicht abnehmende Tendenz zu erkennen.

### *5.5.7 Zusammensetzung des Ausgangsfüllmaterials der Säulen*

Die Ergebnisse der Festsubstanzanalytik des Ausgangsmaterials sind im Anhang (Tab. 8.51 bis 8.54) dargestellt. Zur Befüllung der Säulen wurden zwei zu verschiedenen Zeitpunkten beschaffte Chargen des Sandes verwendet, die sich in ihrer Zusammensetzung geringfügig unterschieden. Der zur Füllung der Säulen des Typs IBA verwendete Sand (IBA-Sand) wies einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 2,0 mg/g TS und einen Gesamtschwefelgehalt von 0,05 mg/g TS auf. Der zur Füllung der Gemeinschaftssäulen verwendete Sand (GemS-Sand) hatte einen  $C_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt von 1,6 mg/g TS und einen  $S_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt von 0,09 mg/g TS. Die Isotopenzusammensetzung des  $S_{\text{Gesamt}}$  beider Säulensande wies einen positiven  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von im Mittel 4‰ ( $\pm 2\text{‰}$ ) auf. Die große Schwankungsbreite ist zum einen auf die geringen Schwefelgehalte, zum anderen auf Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Sulfidschwefel konnte nicht in einer zur Isotopenmessung ausreichenden Menge extrahiert werden. Es ist daher davon auszugehen, dass der im Ausgangsmaterial vorhandene Schwefel überwiegend als Sulfat vorliegt.

Aus der Bestimmung der Bestimmung der Hauptelemente ergibt sich, dass  $\text{SiO}_2$  mit 90% (IBA-Sand 90,5%, GemS-Sand 89,7%) Hauptbestandteil der Sande ist. Für Aluminium (als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wurde ein Anteil von 4,8% (IBA-Sand) bzw. 5,3% (GemS-Sand) bestimmt, gefolgt von Kalium (2,4 bis 2,5%  $\text{K}_2\text{O}$ ) und Calcium (0,97 bis 0,85%  $\text{CaO}$ ). Der Mineralbestand wurde im Rahmen des Forschungsprojekts von der AGK mittels XRD an einer weiteren Charge des Sandes der Fa. Weisenburger bestimmt. Diese Charge enthielt neben Quarz ca. 5-10% Feldspäte sowie Karbonat und die Schichtsilikate Illit und Kaolinit, in Spuren auch Chlorit (Datenpool Forschergruppe Kanalleckage). Auf Basis dieses Mineralbestandes lässt sich für die hier verwendeten Chargen aus den Ergebnissen der Hauptelementbestimmung die Mineralzusammensetzung berechnen. Der IBA-Sand enthält danach ca. 76% Quarz und 18% Feldspäte, der GemS-Sand 73% Quarz und 20% Feldspäte. Die Gehalte an Carbonat liegen in beiden Chargen bei ca. 2%, die der Schichtsilikate bei ca. 5%.

Mit Königswasser ließen sich aus dem IBA-Sand 2844 mg Eisen/kg Sand extrahieren, aus dem GemS-Sand 3111 mg/kg (Mittelwert aus 3 Extraktionen). Der Gehalt an Mangan ist nach den Ergebnissen der Extraktion in beiden Sanden unterschiedlich hoch, mit 53 mg/kg (IBA-Sand) bzw. 73 mg/kg (GemS-Sand, Mittelwert aus 3 Extraktionen). Arsen wies in beiden Sanden Gehalte um 3 mg/kg auf. Die Ergebnisse weiterer Metalle und Spurenelemente sind im Anhang (Tab. 8.54) enthalten.

### 5.5.8 Festsubstanz Säule IBA-1

Die mit kommunalem Abwasser im Überstau beschickte Säule IBA 1 wurde nach einer Betriebszeit von 4 Monaten abgebaut, wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich. Durch den Betrieb im Überstau hatte sich oberhalb der Sandfüllung der Säule eine ca. 5 cm mächtige Kolmationsschicht ausgebildet. Diese Schicht wies mit 297 mg/g TS einen hohen  $C_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt und mit 9,95 mg/g TS auch einen hohen  $S_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt auf (Abb. 5.23). In der obersten mineralischen Schicht (0-5 cm Tiefe) lagen der  $C_{\text{Gesamt}}$ - bzw. der  $S_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt lediglich noch bei etwa 1/100 des Gehalts in der organischen Auflage (2,46 mg/g TS  $C_{\text{Gesamt}}$  und 0,15 mg/g TS  $S_{\text{Gesamt}}$ ) und zeigten im weiteren Tiefenverlauf eine abnehmende Tendenz. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial war der Schwefelgehalt in der Säule – mit Ausnahme des untersten Horizonts – nach Betriebsende höher, der Gehalt an Kohlenstoff jedoch – mit Ausnahme der oberen 5 cm – geringer. Der Anteil von  $S_{\text{Sulfid}}$  am  $S_{\text{Gesamt}}$  lag in der organischen Auflage bei 77%. Während bis

zur Tiefe von 90 cm schwankende  $S_{\text{Sulfid}}$ -Anteile (71 - 78%) zu finden waren, nahmen sie unterhalb von 100 cm Tiefe auf 64% ab.

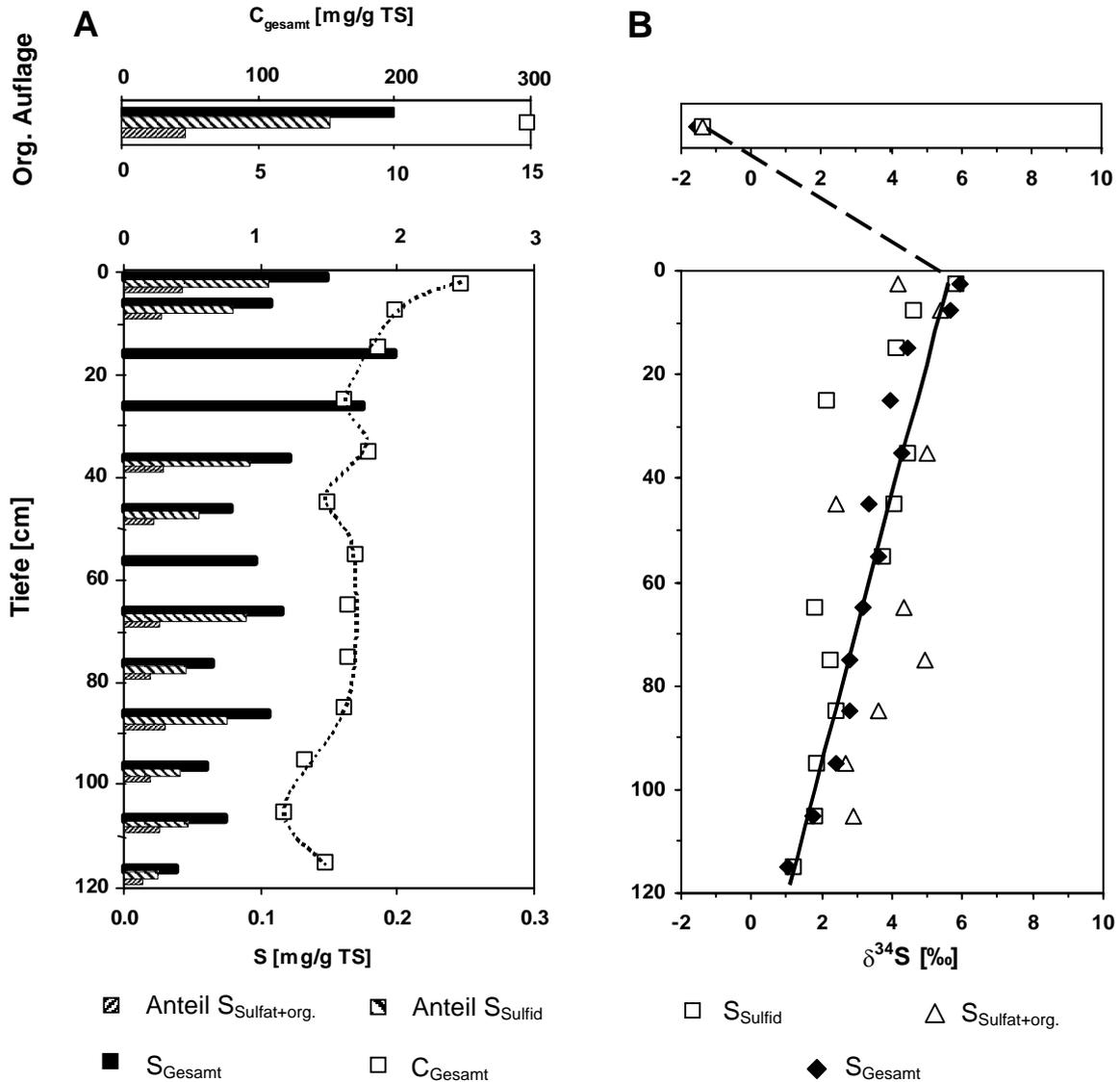


Abb. 5.23:  $C_{\text{Gesamt}}$ - und  $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte sowie Anteile an  $S_{\text{Sulfid}}$  und  $S_{\text{Sulfat + org.}}$  im Tiefenprofil der Säule IBA-1 (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$ , des  $S_{\text{Sulfid}}$  und  $S_{\text{Sulfat + org.}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA-1 (B)

Die Isotopenzusammensetzung des  $S_{\text{Gesamt}}$  wies in der organischen Auflage mit  $-1,6\text{‰}$  den niedrigsten  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert im Tiefenprofil auf. In 0-5 cm Tiefe, d.h. in der obersten Sandschicht, wurde dagegen mit  $5,9\text{‰}$  der positivste  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert bestimmt. Mit der Tiefe zeigte  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  eine abnehmende Tendenz, bis zu einem Wert von  $1,0\text{‰}$  am Säulenende. Zumindest im unteren

Säulenbereich waren die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte somit niedriger als im Ausgangsmaterial. Die Auftrennung des Schwefels in Sulfid-Fraktion und in die Fraktion aus Sulfat und organisch gebundenem Schwefel ergab für beide Fraktionen einen vergleichbaren Trend. Der Sulfidschwefel wies zumeist niedrigere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf als der Sulfat- bzw. der organische Schwefel. Maximal lag der Unterschied bei ca. 3‰, im Mittel bei 1‰. Der Vergleich zwischen dem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des extrahierten Gesamtschwefels ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$  gemessen) mit dem aus den Teilfraktionen berechneten  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$  berechnet) zeigt eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.24).

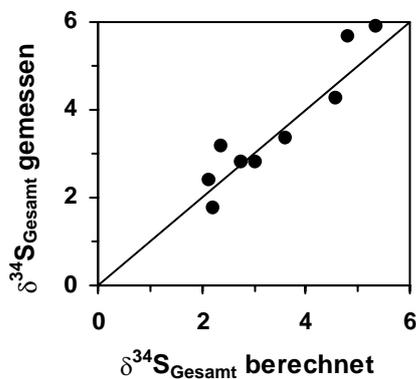


Abb. 5.24: Vergleich zwischen  $\delta^{34}\text{S}$  des extrahierten Gesamtschwefels ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$  gemessen) mit  $\delta^{34}\text{S}$  berechnet aus den Teilfraktionen ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$  berechnet)

Das Tiefenprofil der Gehalte ausgewählter Metalle und Spurenelemente in der Festsubstanz sowie in der organischen Auflage der Säule IBA-1 ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Analysenergebnisse dieser sowie weiterer Elemente sind im Anhang (Tab. 8.16) enthalten. Alle dargestellten Metalle bzw. Spurenelemente zeigten in der organischen Auflage eine starke Anreicherung. Diese war bei den chalkophilen Elementen besonders ausgeprägt. Molybdän erreichte etwa einen Anreicherungsfaktor von 1000, Zink und Kupfer etwa 100-200 – jeweils im Vergleich zum unbelasteten Ausgangssand. Eisen und Chrom zeigten Anreicherungen um etwa den Faktor 10, während die des Mangans, Arsens, Vanadiums und Urans geringer ausgeprägt waren (Faktor 2 – 3). Entlang der Säulenfüllung waren die Gehalte an Zink, Kupfer und Molybdän in den oberen 20 cm gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöht. Alle anderen Elemente wiesen Gehalte auf, die niedriger als im Ausgangssand waren, insbesondere im unteren Säulenbereich, in welchem auch Zink und Kupfer eine Abnahme zeigten. Vorwiegend bei den redoxsensitiven Elementen war zusätzlich ein Maximum in 30 – 40 cm Tiefe zu erkennen. Dieses war bei Arsen am stärksten ausgeprägt, aber auch bei Molybdän, Uran, Vanadium und Chrom deutlich zu erkennen.

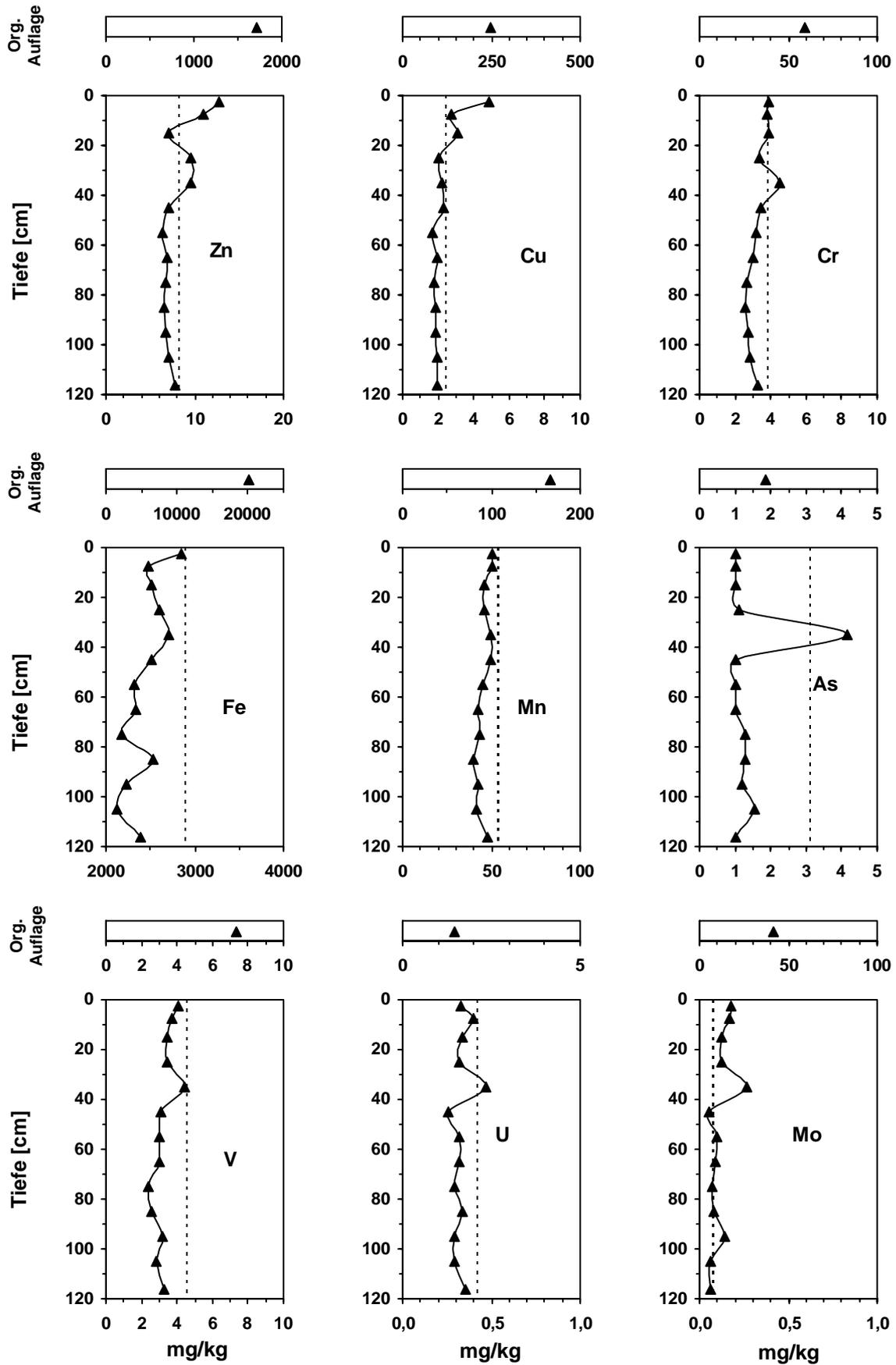


Abb. 5.25: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-1 in mg/kg TS. Die punktierte Linie zeigt die Gehalte im Ausgangsmaterial

## 5.5.9 Festsubstanz Säule IBA-2

Die mit Säule IBA-1 baugleiche Säule IBA-2 wurde nach einer Betriebszeit von 18 Monaten zerlegt. Auch bei dieser Säule hatte sich eine Auflageschicht mit hohen Kohlenstoff- und Schwefelgehalten ausgebildet.

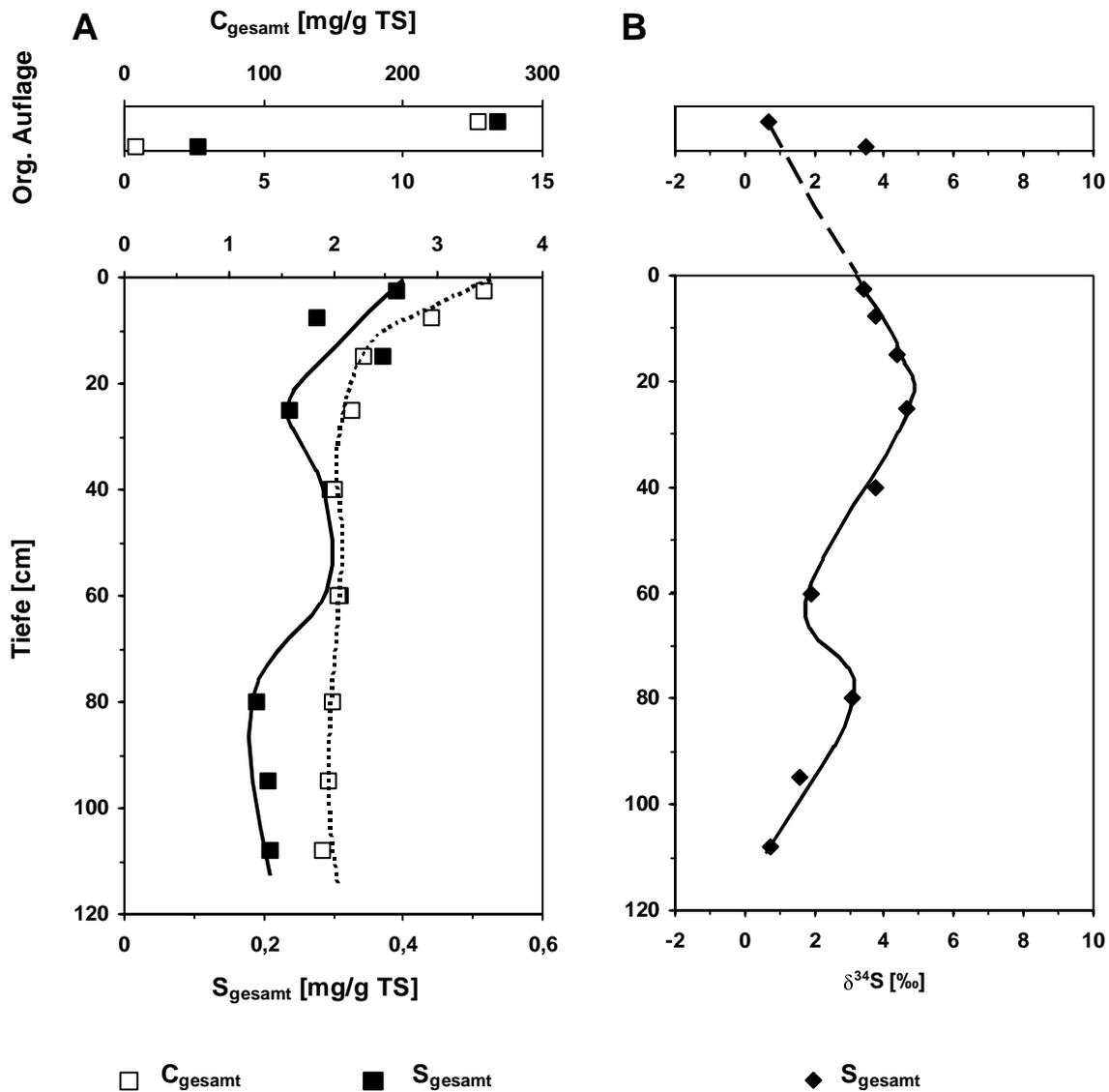


Abb. 5.26:  $C_{\text{gesamt}}$ - und  $S_{\text{gesamt}}$ - Gehalte im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA-2 (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{gesamt}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule IBA-2 (B)

In 0 – 5 cm Tiefe waren die Kohlenstoff- und die Schwefelgehalte wiederum geringer als in der Auflage aber deutlich höher ( $C_{\text{Gesamt}}$  3,45 mg/kg TS und  $S_{\text{Gesamt}}$  0,39 mg/kg TS) als in Säule IBA-1. Eine Mischprobe, die Material der organischen Auflage sowie auch Anteile des obersten mineralischen Horizonts enthielt, lag in ihrem  $C_{\text{Gesamt}}$ - bzw.  $S_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt in einem Bereich dazwischen. Zum Säulenende hin nahm der  $C_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt auf 1,89 mg/g TS ab, wobei der Gradient innerhalb der oberen 20 cm verstärkt war. Hier lagen die Kohlenstoffgehalte auch über denen des Ausgangsmaterials, ansonsten in dessen Bereich. Der  $S_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt variierte bis in 70 cm zwischen 0,37 und 0,23 mg/g TS und lag unterhalb von 70 cm Tiefe bei ca. 0,2 mg/g TS, somit im gesamten Profil über dem Gehalt des Ausgangsmaterials.

Die organische Auflage in Säule IBA-2 wies mit 0,7‰ wiederum einen niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des  $S_{\text{Gesamt}}$  auf. In der Mischprobe sowie in 0-5 cm Tiefe lag der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert bei 3,5 bzw. 3,4‰. Bis zur Tiefe von 25 cm war ein Anstieg von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  zu beobachten, darunter – bis zum Säulenende – eine erneute Abnahme auf 0,7‰. Mit Ausnahme des Bereichs um 20 cm Tiefe lagen die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte somit eher unterhalb der Werte des Ausgangsmaterials.

Wie ihre baugleiche Säule IBA-1 wies auch die Säule IBA-2 in der organischen Auflageschicht die höchsten Metall- und Spurenelementkonzentrationen auf (Abb. 5.27 und Anhang Tab. 8.18). Die Mischprobe aus der Auflageschicht und dem obersten mineralischen Säulenhorizont bildete auch in ihren Metall- und Spurenelementgehalten einen Mischwert beider Kompartimente. Die Verteilungsmuster entlang der Säulenfüllung waren denen in Säule IBA-1 ähnlich. Zink, Kupfer und Molybdän wiesen bis in ca. 20 cm Tiefe höhere Gehalte als im Ausgangsmaterial auf – jeweils mit abnehmender Tendenz zur Tiefe. Die Gehalte an Eisen, Mangan, Arsen und waren deutlich niedriger als im Ausgangsmaterial, die des Chroms leicht niedriger. In dieser Säule war jedoch kein Trend zum erneuten Anstieg der Gehalte in Richtung Säulenende zu erkennen. Uran wies im Säulenprofil eine Erhöhung seines Gehalts im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf. Zusätzlich war hier – wie auch bei Arsen – ein Maximum in 60 cm Tiefe zu erkennen.

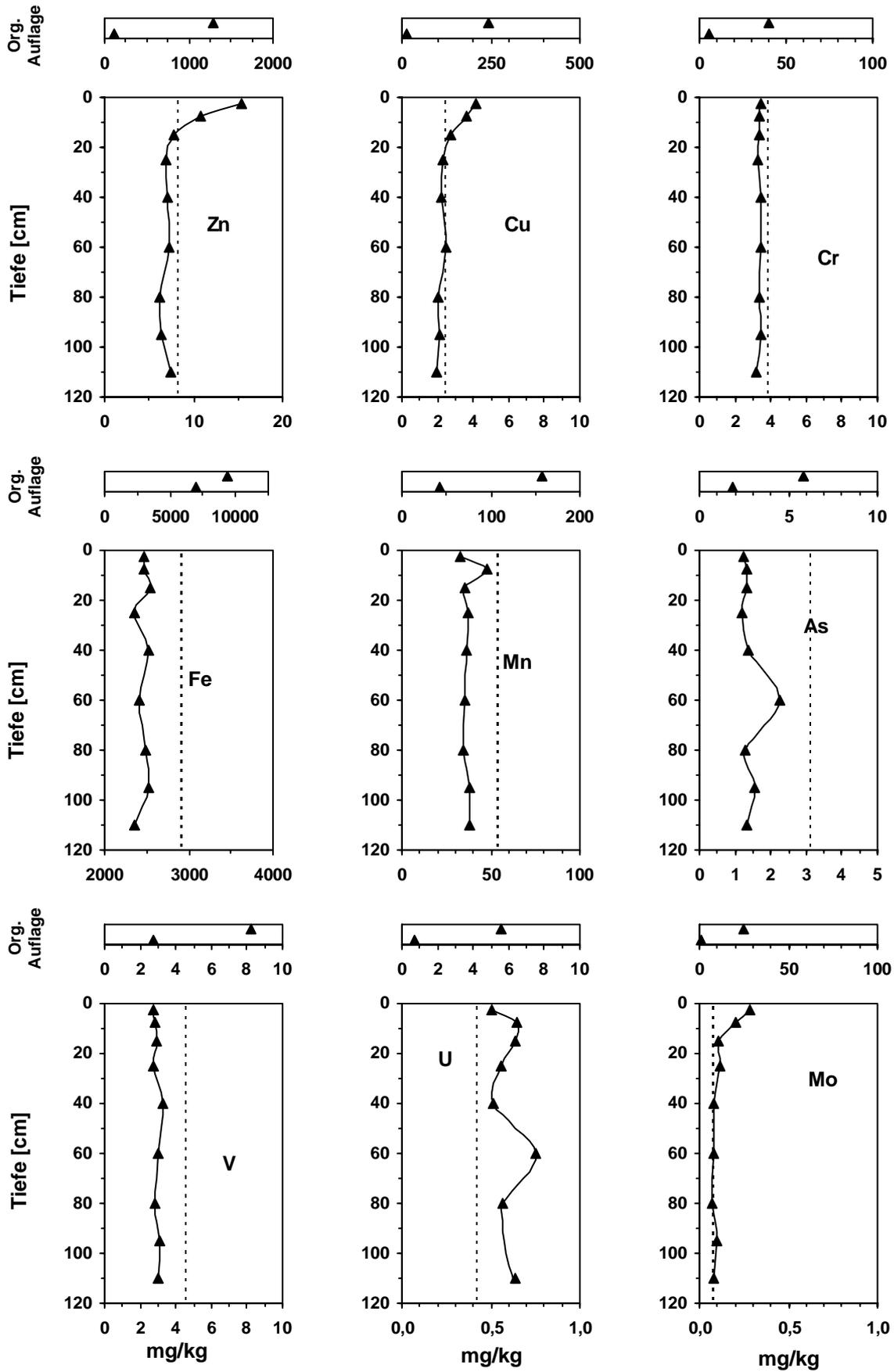


Abb. 5.27: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-2 in mg/kg TS. Die punktierte Linie gibt die Gehalte im Ausgangsmaterial an.

## 5.5.10 Festsubstanz Säule NRT I

Die nicht im Überstau betriebene sondern mit einer konstanten Zulaufmenge von 2 L/Tag mit kommunalem Abwasser beschickte Säule NRT I wurde nach einer 9 monatigen Laufzeit abgebaut. Durch die gleichmäßige Abwasserversickerung war auf dieser Säule keine organische Auflageschicht entstanden. Im obersten Bereich der Säule (0-5 cm Tiefe) zeigten sich auch hier die höchsten Gehalte an  $C_{\text{Gesamt}}$  (2,47 mg/g TS) und  $S_{\text{Gesamt}}$  (0,20 mg/g TS). Bis in 15 – 20 cm Tiefe nahmen sowohl der Kohlenstoff- als auch der Schwefelgehalt ab und variierten bis zum Säulenende um 1,5 mg/g TS ( $C_{\text{Gesamt}}$ ) bzw. 0,05 mg/g TS ( $S_{\text{Gesamt}}$ ), somit in einem Bereich, der dem des Ausgangsmaterials entsprach.

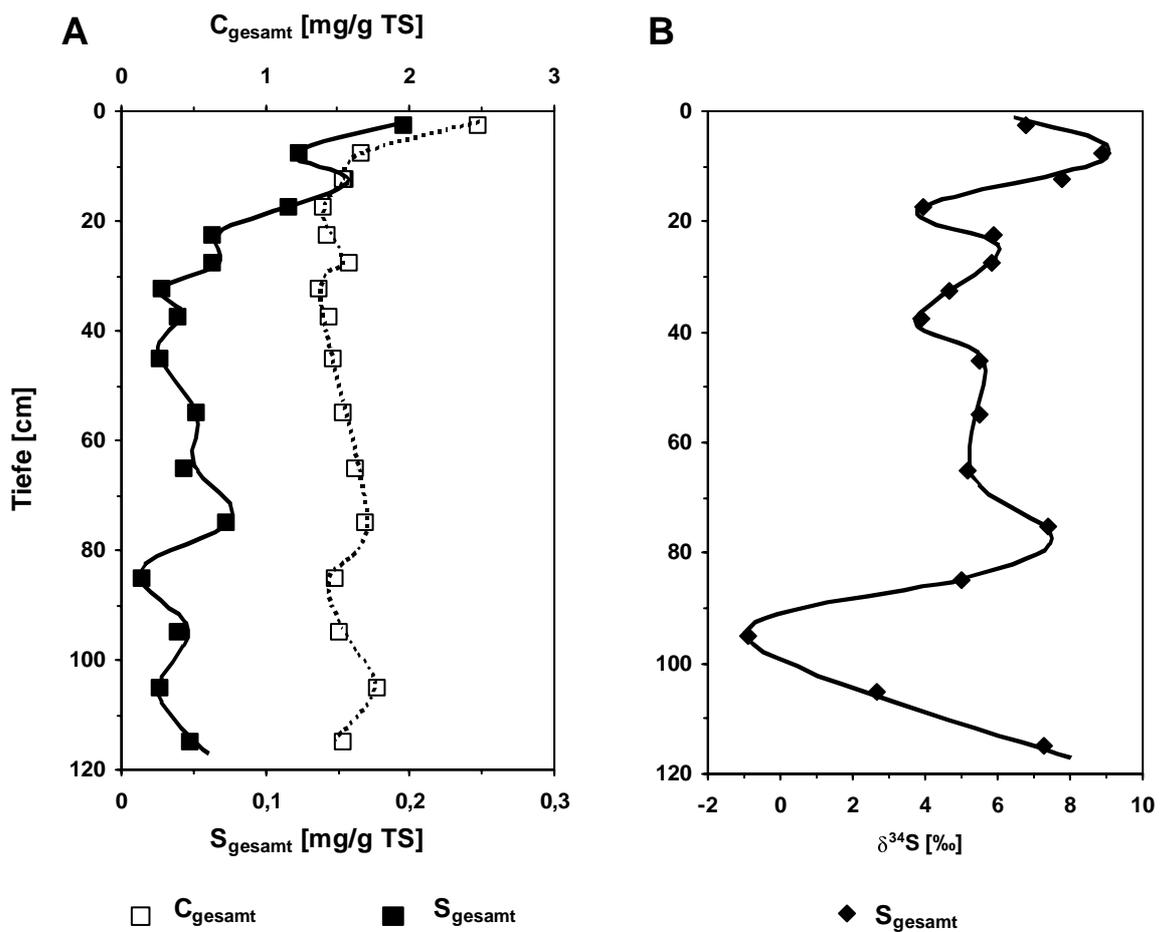


Abb. 5.28:  $C_{\text{Gesamt}}$ - und  $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte im Tiefenprofil der Säule NRT 1 (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule NRT 1 (B)

Etwas unterhalb des Säulenanfangs (5 – 10 cm Tiefe) war ein maximaler  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 8,9‰ zu finden. Im weiteren Tiefenprofil zeigten die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$  keinen eindeutigen Trend, sondern variierten bis 90 cm Tiefe um 6‰. Ein stark ausgeprägtes Minimum trat in 95 cm Tiefe auf (-0,9‰), mit nachfolgend wieder ansteigenden Werten.

Abbildung 5.29 zeigt die Tiefenverteilung ausgewählter Metalle und Spurenelemente in der Festsubstanz der Säule NRT I. Die Messergebnisse dieser und weiterer Elemente sind im Anhang (Tab. 8.33) aufgeführt. Die chalkophilen Elemente Zink, Kupfer und Molybdän zeigten ein ähnliches Verteilungsmuster wie in den IBA-Säulen, mit Anreicherungen in der obersten Schicht und starken Abnahmen darunter auf Gehalte, die denen des Ausgangsmaterials entsprachen. Auch Eisen zeigte im obersten Horizont erhöhte Gehalte. Kupfer und Zink waren nochmals im untersten Horizont angereichert. Die Arsengehalte waren im gesamten Profil niedriger als im Ausgangsmaterial. Hinsichtlich des Mangans und – etwas schwächer ausgeprägt – auch des Eisens, war eine Verarmung des Füllmaterials zu erkennen, wobei die Werte sich mit der Tiefe denen im Ausgangsmaterial wieder annäherten. Alle übrigen Elemente zeigten im Säulenprofil eher geringfügige, nicht eindeutig korrelierbare Schwankungen ihrer Gehalte, die im Bereich der Gehalte des Ausgangsmaterials lagen.

### 5.5.11 Festsubstanz Säule NRT II

Die ebenfalls mit kommunalem Abwasser bei konstanter Zuflussmenge betriebene Säule NRT II hatte zum Zeitpunkt des Abbaus ein Alter von 21 Monaten. Auch hier fanden sich die höchsten  $\text{C}_{\text{Gesamt}}$ - und  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Gehalte in der obersten Schicht (2,3 mg/g TS  $\text{C}_{\text{Gesamt}}$  bzw. 0,35 mg/g TS  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$ ). Der Kohlenstoffgehalt war bereits in 5 – 10 cm Tiefe mit 1,47 mg/g TS deutlich niedriger und variierte im weitem Tiefenverlauf nur noch geringfügig. Der Gehalt an  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$  schwankte bis zu einer Tiefe von 65 cm um 0,2 mg/g TS und lag damit höher als im Ausgangsmaterial. Unterhalb von 70 cm Tiefe waren die  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Gehalte deutlich geringer.

Das Tiefenprofil des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts des  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$  ließ – wie bereits in Säule NRT I – keinen einheitlichen Trend erkennen (Abb. 5.30). In 0 – 5 cm Tiefe war  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  mit 5,0‰ etwas niedriger als in der

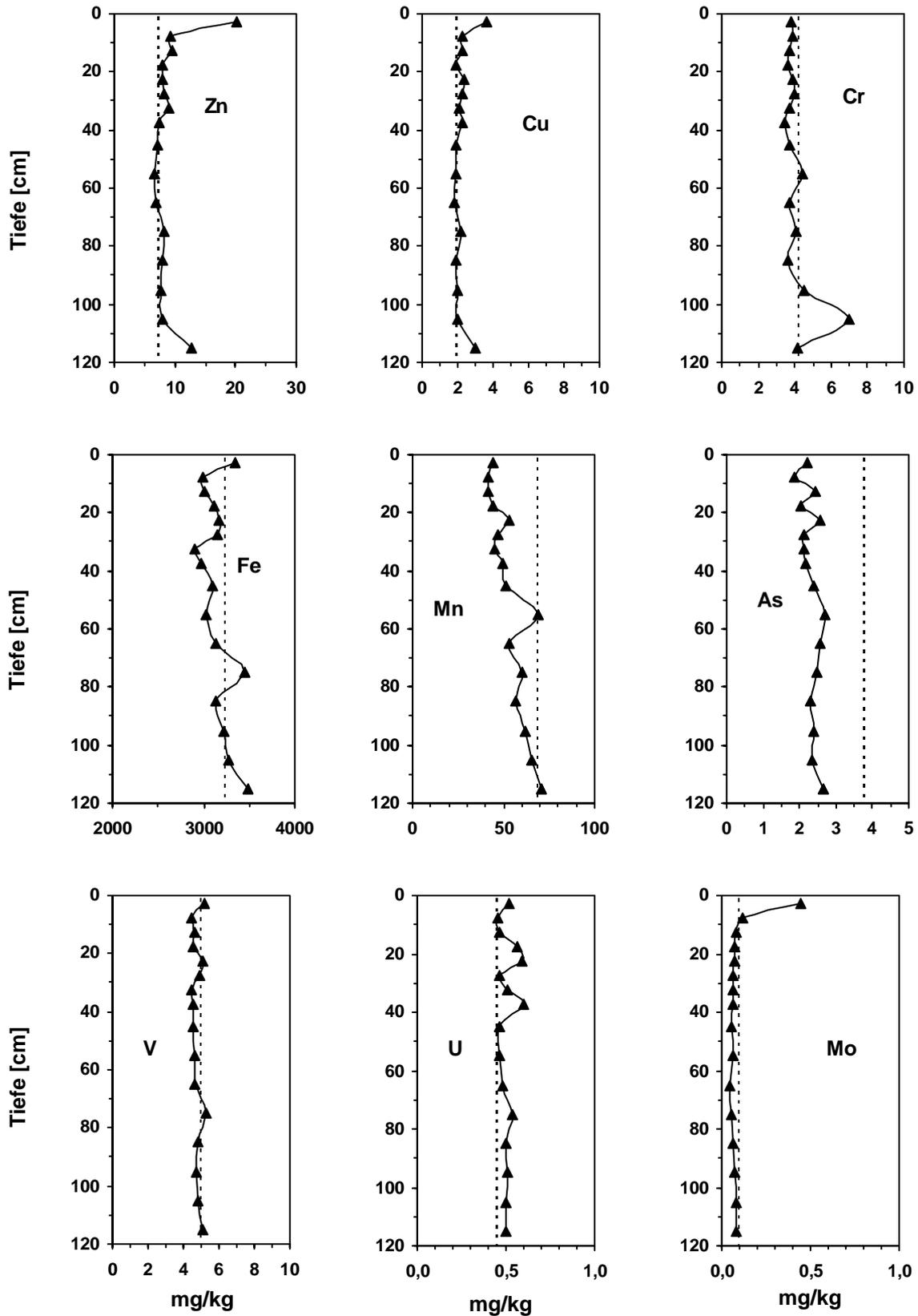


Abb. 5.29: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT I in mg/kg TS. Die punktierte Linie gibt die Gehalte im Ausgangsmaterial an.

Schicht darunter ( $\delta^{34}\text{S} = 6,3\text{‰}$ ). In 15 – 20 cm Tiefe wurde mit 1,1‰ der niedrigste  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert bestimmt. Zwischen 20 cm und 80 cm Tiefe schwankte  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  um einen Wert von 6‰, wobei höhere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in den Tiefen 40 – 50 cm (8,2‰) und 60 – 70 cm (7,1‰) auftraten und ein deutlich niedrigerer Wert in 70 – 80 cm Tiefe (3,6‰).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aus dem unteren Säulenbereich (80 – 120 cm Tiefe) liegen aufgrund eines Fehlers bei der Probenaufbereitung leider nicht vor.

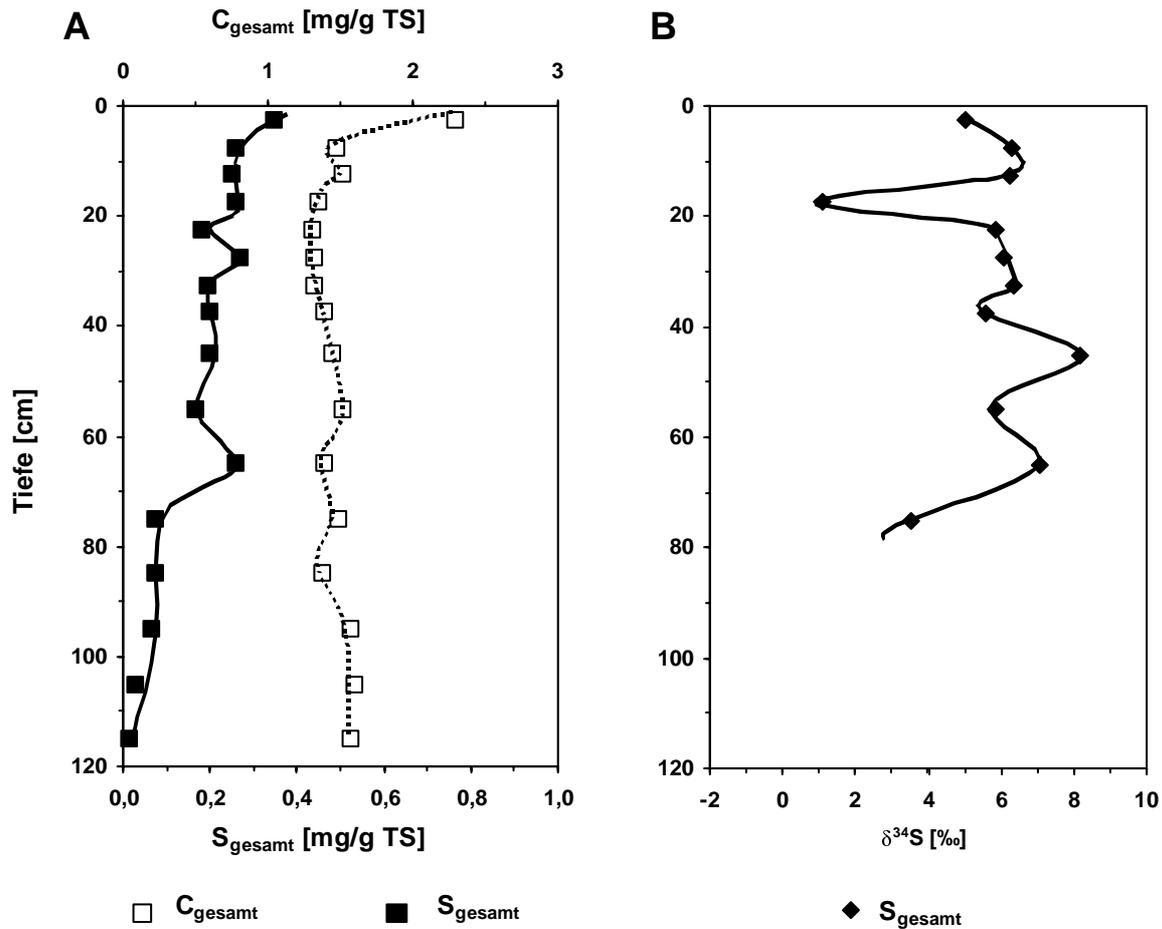


Abb. 5.30:  $C_{\text{Gesamt}}$ - und  $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte im Tiefenprofil der Säule NRT 2 (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule NRT 2 (B)

Die Tiefenverteilung ausgewählter Metalle und Spurenelemente ist in Abbildung 5.31 dargestellt. In Tabelle 8.35 des Anhangs sind die Ergebnisse der Metallanalytik zusammengefasst. Die höchsten Zink- und Kupfergehalte waren – wie in jüngerer Säule NRT I – auch hier im obersten Säulenbereich zu finden. Beide Elemente waren bis in 30 cm Tiefe leicht angereichert und schwankten im weiteren Verlauf im Bereich der Gehalte des Ausgangsmaterials. Die Gehalte an

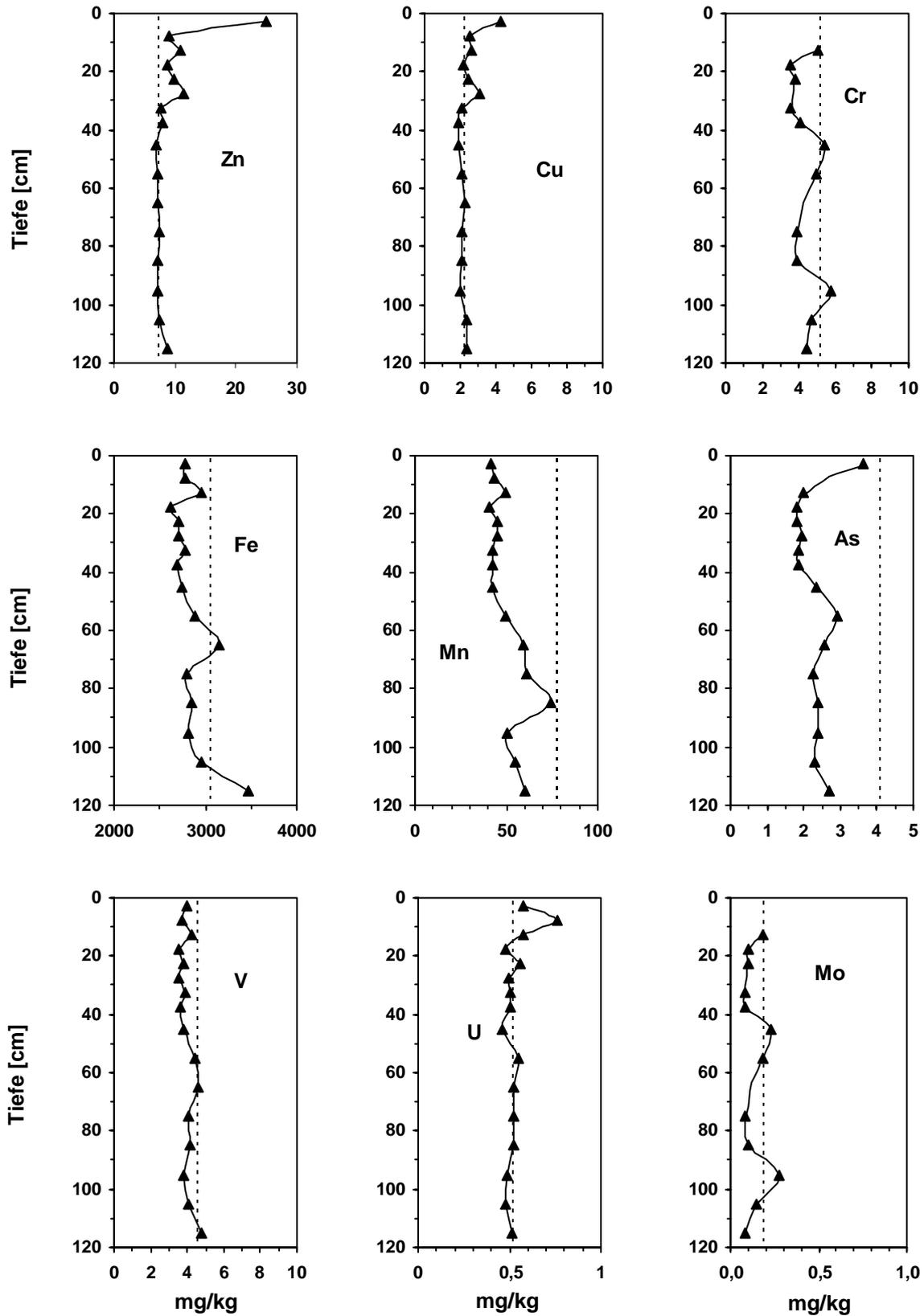


Abb. 5.31: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT II in mg/kg TS. Die punktierte Linie gibt die Gehalte im Ausgangsmaterial an.

Arsen und Mangan waren im gesamten, die an Eisen im überwiegenden Teil des Tiefenprofils niedriger als im Ausgangsmaterial. Diese Verarmung wurde bei Arsen von einem Maximum im obersten Horizont überlagert und einem weiteren kleineren Maximum in 50-60 cm Tiefe. Mangan zeigte maximale Gehalte in 80-90 cm Tiefe, Eisen in 60-70 cm sowie am Säulenende. Chrom und Molybdän zeigten ein nahezu identisches Tiefenprofil, mit schwankenden Gehalten im Bereich derer des Ausgangsmaterials oder darunter. Die Gehalte an Vanadium und Uran variierten ebenfalls in einem dem Ausgangsmaterial vergleichbaren Konzentrationsbereich. Zusätzlich war bei Uran ein Maximum in 5 – 10 cm Tiefe zu erkennen.

### 5.5.12 Festsubstanz Säule SAW

Die mit einer konstanten Menge an synthetischem Abwasser beschickte Säule SAW wurde nach einer Betriebszeit von 21 Monaten abgebaut.

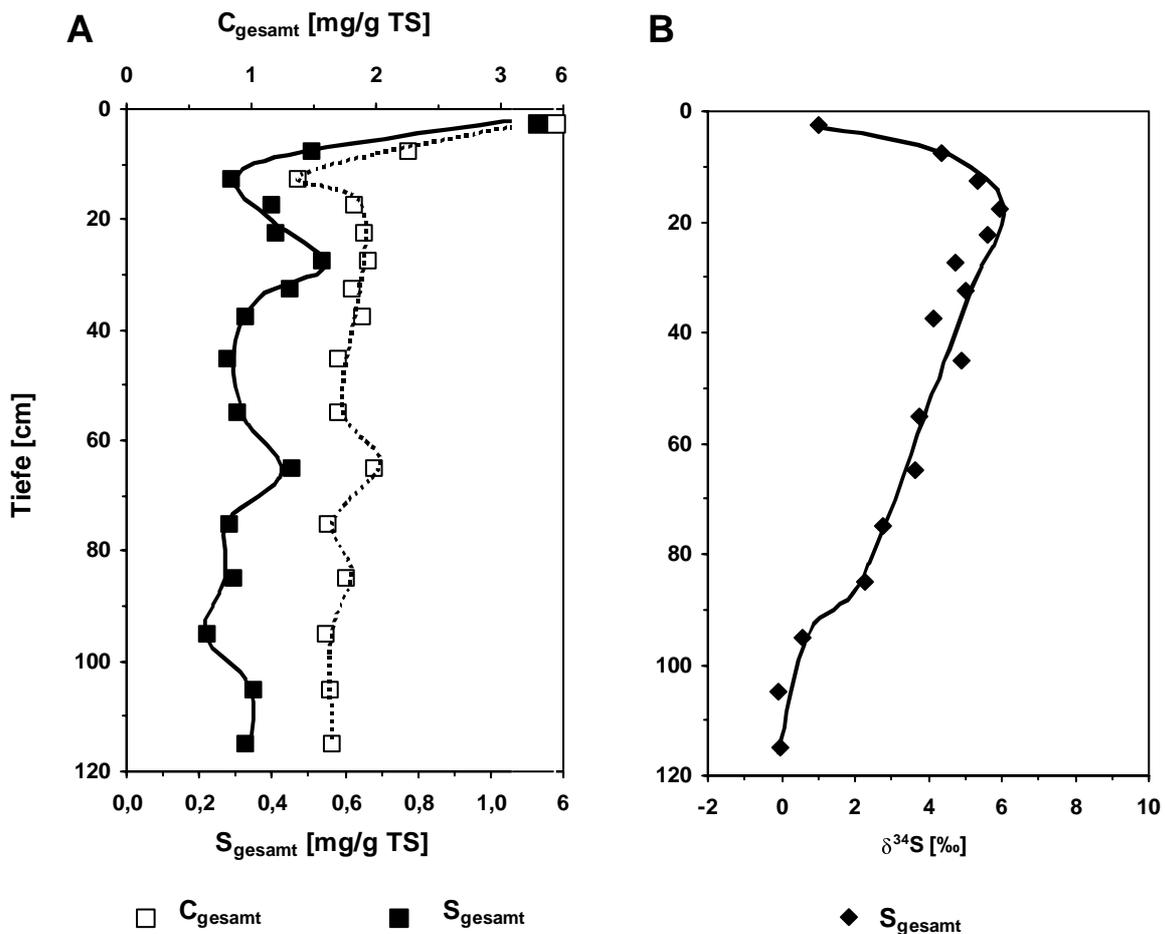


Abb. 5.32:  $C_{\text{Gesamt}}$ - und  $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte im Tiefenprofil der Säule SAW (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule SAW (B)

Die Festsubstanz dieser Säule wies in 0 – 5 cm Tiefe die höchsten  $C_{\text{Gesamt}}$ - (5,54 mg/g TS) und  $S_{\text{Gesamt}}$ - (5,28 mg/g TS) Gehalte auf (Abb. 5.32). Bis in 15 cm Tiefe war eine rasche Abnahme zu erkennen, in größeren Tiefen schwankten die Gehalte mit einem schwach abnehmenden Trend. Dieser leicht abnehmende Trend des  $S_{\text{Gesamt}}$  wurde von kleineren Maxima in 25 – 30 und 65 – 70 cm Tiefe überlagert, der Trend des  $C_{\text{Gesamt}}$  ebenfalls in 65 – 70 cm Tiefe. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial waren sowohl die Kohlenstoff- als auch die Schwefelgehalte jeweils höher.

$\delta^{34}\text{S}$  des  $S_{\text{Gesamt}}$  war in 0-5 cm Tiefe mit 1,0‰ deutlich niedriger als in den Proben der nachfolgenden Schichten. Bis zu einer Tiefe von 20 cm nahm  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  kontinuierlich bis zu einem Wert von 5,9‰ zu. Unterhalb von 20 cm Tiefe zeigte sich eine konstante Abnahme von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  auf einen Wert von 0‰ am Säulenende.

Die Gehalte ausgewählter Metalle und Spurenelemente in der Festsubstanz der Säule SAW sind in Abbildung 5.33 gegenüber der Tiefe dargestellt. Die detaillierten Messergebnisse dieser und weiterer Elemente wurden im Anhang (Tab. 8.44) zusammengefasst. Auch in dieser Säule zeigte sich eine starke Anreicherung chalkophiler Elemente (Zink, Kupfer, Molybdän) im obersten Horizont und darunter eine rasche Abnahme auf Gehalte, die denen im Ausgangsmaterial entsprachen. Im Vergleich zu den mit kommunalem Abwasser beschickten Säulen waren die Kupfergehalte in der obersten Schicht jedoch deutlich, die Zinkgehalte um ein Vielfaches höher. Auch Uran zeigte eine leichte Anreicherung im obersten Horizont und schwankte im weiteren Tiefenverlauf im Bereich des Ausgangsmaterials. Eisen, Chrom und Vanadium zeigten in den oberen 10 cm Gehalte, die niedriger als im Ausgangsmaterial waren. Im weiteren Tiefenprofil entsprachen die Gehalte in etwa denen im Ausgangsmaterial. Mangan und Arsen waren wiederum im gesamten Profil deutlich verarmt. Während Arsen im oberen Bereich leicht höhere Gehalte und ein kleines Maximum in 35 – 40 cm Tiefe erkennen ließ, zeigte Mangan im oberen Säulenbereich eine stärkere Verarmung.

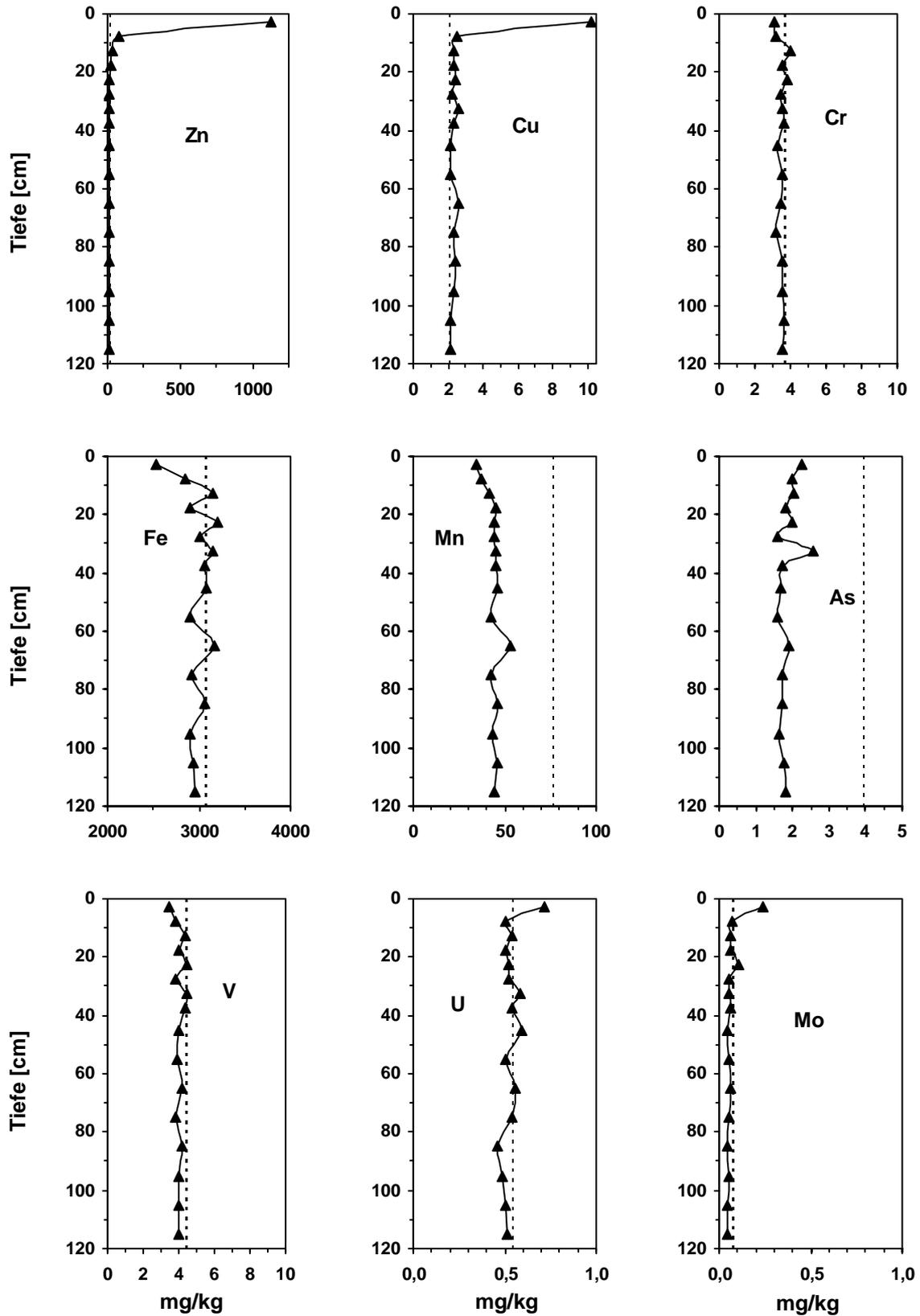


Abb. 5.33: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule SAW in mg/kg TS. Die punktierte Linie gibt die Gehalte im Ausgangsmaterial an

## 5.5.13 Festsubstanz Säule LW (Blank)

Die Säule LW war – wie die Säulen NRT II und SAW – zum Zeitpunkt ihres Abbaus über 21 Monate hinweg betrieben worden. Der Gehalt des  $C_{\text{Gesamt}}$  in den aus 6 Tiefen entnommenen Proben variierte geringfügig um einen dem Ausgangsmaterial vergleichbaren Wert. Gleiches gilt für den Gehalt an  $S_{\text{Gesamt}}$ . Aufgrund der geringen Schwefelgehalte gestaltete sich die Extraktion einer zur Messung der Isotopenverhältnisse ausreichenden Menge an Schwefel schwierig. Der aus dem obersten Horizont extrahierte Schwefel war nur für eine Einfachmessung ausreichend und die Doppelbestimmung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts aus dem 5-10 cm Horizont wies eine Standardabweichung von 0,8‰ auf. Aus Proben des unteren Bereichs war eine Bestimmung nicht möglich. Mit einer Schwankungsbreite zwischen 3,9 und 5,6‰ liegen die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der oberen 40 cm jedoch im Bereich des Ausgangsmaterials.

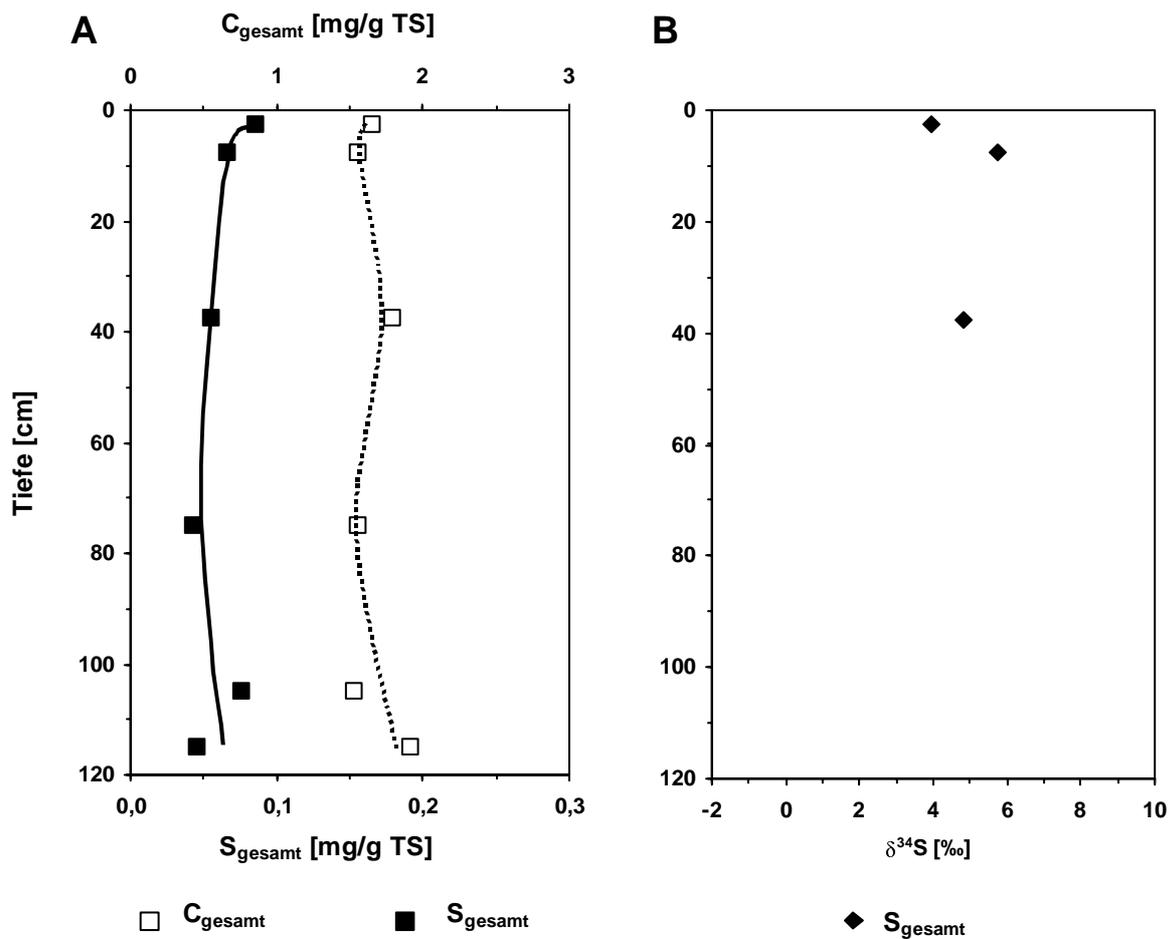


Abb. 5.34:  $C_{\text{Gesamt}}$ - und  $S_{\text{Gesamt}}$ - Gehalte im Tiefenprofil der Säule LW(Blank) (A).  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$  im Tiefenprofil der Festsubstanz der Säule LW(Blank) (B)

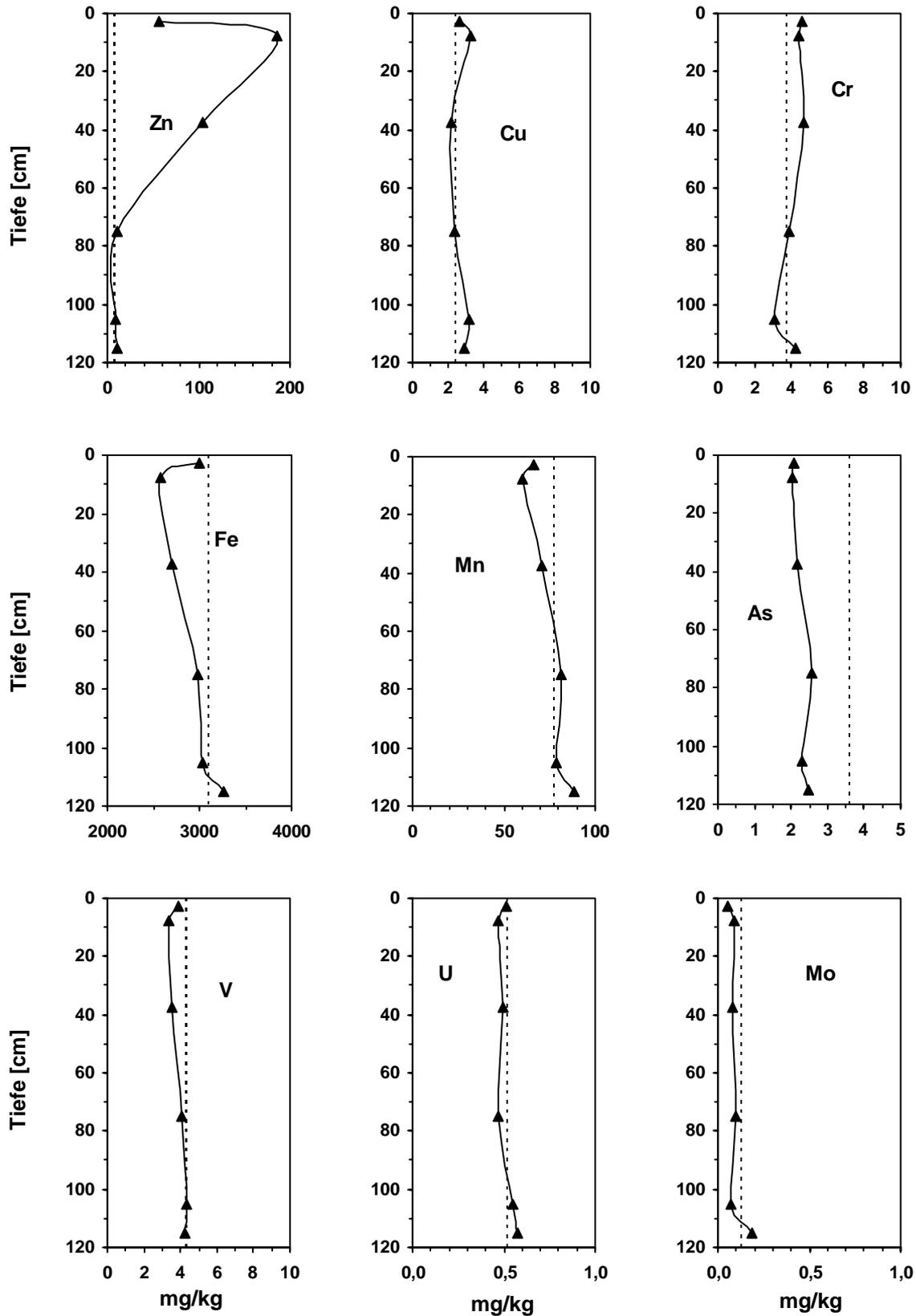


Abb. 5.35: Metall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule LW(Blank) in mg/kg TS. Die punktierte Linie gibt die Gehalte im Ausgangsmaterial an

Aus der Festsubstanz der Säule LW(Blank) wurden Proben aus sechs unterschiedlichen Tiefen auf ihre Metall- und Spurenelementgehalte untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.35 als Tiefenprofil dargestellt und in Tabelle 8.50 im Anhang enthalten. Im oberen Säulenbereich zeigten sich starke Veränderungen insbesondere im Gehalt des Zinks, aber auch des Kupfers, die jeweils in 5-10 cm Tiefe ein Maximum aufwiesen. Im unteren Säulenbereich entsprachen die Gehalte denen im Ausgangsmaterial. Eisen und Mangan zeigten im oberen Säulenbereich eine Verarmung und im unteren Bereich einen erneuten Anstieg ihrer Gehalte. Arsen dagegen war über das gesamte Profil hinweg verarmt. Die übrigen Elemente zeigten ein eher konstantes Tiefenprofil, wobei die Gehalte denen im Ausgangsmaterial entsprachen.

### ***5.6 Diskussion der Säulenversuche***

Mit den in den vorausgegangenen Kapiteln beschriebenen Säulenversuchen sollten die Veränderungen des Abwassers beim Durchsickern eines sandigen Substrates verfolgt und die Auswirkungen auf den Untergrund untersucht werden. Die Veränderungen des Sickerwassers über die Betriebszeit hinweg sowie auch im Verlaufe der Sickerstrecke werden im Folgenden dazu herangezogen, die mikrobiologischen und geochemischen Umsetzungsprozesse im Untergrund zu charakterisieren. Anhand der Zusammensetzung des Füllmaterials nach der Abwasseraufgabe sollen Lage und Verteilung der unterschiedlicher Redoxzonen sowie deren Abhängigkeit von der Betriebsweise und der Abwasserart erfasst werden. Neben der Schwefelisotopenzusammensetzung werden hierbei vergleichend auch andere Redoxindikatoren herangezogen, um Zusammenhänge zwischen Schwefelisotopie und Redoxzustand zu erörtern. Im Weiteren werden die Auswirkungen der biologischen und chemischen Umsetzungsprozesse auf den Schwermetallhaushalt und eine potentielle Gefährdung des Grundwassers oder des Bodens unter einer Kanalleckage diskutiert.

### 5.6.1 *Charakterisierung der biogeochemischen Umsetzungen und Redoxbedingungen*

#### 5.6.1.1 Zeitliche und räumliche Entwicklung der Umsetzungsprozesse und Redoxbedingungen

Da die Gemeinschaftssäulen (NRT, SAW und LW(Blank)) regelmäßig hinsichtlich der Zusammensetzung ihres Ablaufwassers sowie des Porenwassers aus unterschiedlichen Tiefen untersucht wurden, lassen sich hieraus Rückschlüsse auf die zeitlichen und räumlichen Veränderungen der Milieubedingungen in den Säulen ziehen. Die Beobachtungen aus diesen Säulen können zur Beschreibung der Bedingungen in den bezüglich der Zusammensetzung des Ablaufwassers nur stichprobenhaft untersuchten IBA-Säulen beitragen.

##### 5.6.1.1.1 Entwicklung der Säule **LW(Blank)**

Im Ablauf der mit Leitungswasser beschickten Säule LW(Blank) waren erwartungsgemäß keine Anzeichen für Veränderungen der Redoxbedingungen über die Laufzeit hinweg zu erkennen. Der fehlende Anstieg im Nitratgehalt (Abb. 5.14B), d.h. das Ausbleiben der Nitrifikation, ist durch den geringen Gehalt an oxidierbaren Stickstoffverbindungen und an organischer Substanz im Leitungswasser bedingt. Die dem Zulauf entsprechenden Sulfatgehalte und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats im Ablaufwasser zeigen zum einen, dass keine Sulfatreduktion stattfand und die Bedingungen in der Säule somit nicht anaerob waren (Abb. 5.14C). Zusätzlich lassen sie jedoch auch darauf schließen, dass keine anderen (abiotischen) Prozesse, wie Sulfatmobilisierung aus dem Füllmaterial oder Sulfatadsorption, auftreten. Eine Isotopenfraktionierung aufgrund der Bodenpassage, vergleichbar mit der von Nriagu (1974) beschriebenen Ultrafiltration, ist nicht festzustellen und erscheint auch bereits aufgrund des geringen Tongehalts im Füllmaterial unwahrscheinlich. Die in den anderen Säulen beobachteten Veränderungen im Sulfatgehalt und dessen Isotopenzusammensetzung können daher als allein durch mikrobiologische oder andere, den Redox-Zustand beeinflussende Prozesse, verursacht angesehen werden.

##### 5.6.1.1.2 Entwicklung der Säulen **SAW** und **AGK**

Die zu Versuchsbeginn im Ablaufwasser der Säulen SAW und AGK beobachteten niedrigen Sulfatgehalte sind auf eine Verdünnung mit demineralisiertem Wasser zurückzuführen, welches noch im Porenraum der Säulen vorhanden war (Abb. 5.12). Der Konzentrationsanstieg in den

folgenden Tagen beschreibt den Rückgang der Verdünnung und die Annäherung auf Gehalte, die denen im Zulauf entsprechen. Ein Hinweis auf bakterielle Sulfatreduktion ist die nach ca. 60 (Säule AGK) bzw. 100 (Säule SAW) Versuchstagen stark verminderte Sulfatkonzentration des Ablaufwassers. Der mit der Abnahme der Sulfatkonzentration beobachtete Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  auf einen stagnierenden Wert von ca. 25‰, ist gleichfalls auf bakterielle Sulfatreduktion zurückzuführen. In einem bezüglich der Sulfatnachlieferung limitierten System führt die bevorzugte Reduktion des leichteren  $^{32}\text{S}$  zu einer Anreicherung an  $^{34}\text{S}$  im zurückbleibenden Sulfat (Nakai und Jensen 1964; Kemp und Thode 1968). Die konstant niedrigen Sulfatgehalte und hohen  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Werte des Säulenablaufwassers der Säulen SAW und AGK zeigen, dass in diesen Säulen stabile anaerobe Bedingungen vorliegen und Reoxidationsprozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen. Das frühe Einsetzen der Sulfatreduktion sowie die konstant anaeroben Bedingungen können auf den hohen DOC-Gehalt des synthetischen Abwassers (~ 200 mg/l) zurückgeführt werden. Eine hierdurch bedingte intensive Sauerstoffzehrung für den DOC-Abbau durch heterotrophe aerobe Bakterien ist auch dafür verantwortlich, dass keine Nitrifikation stattfand, obwohl eine ausreichende Menge an Stickstoff im Zulauf vorhanden war (42 mg/l Harnstoff-N und N-haltige organische Verbindungen). Mangan(IV)- und Eisen(III)-Reduktion, entweder durch bakterielle Tätigkeit selbst oder durch reduzierende Liganden im Sickerwasser, wird durch den Anstieg der Konzentrationen beider Metalle im Ablaufwasser der Säule SAW angezeigt und findet ebenfalls bereits in einer frühen Phase des Experiments statt (Abb. 5.13). Insbesondere die hohen Mangangehalte im Ablaufwasser deuten darauf hin, dass die Metalle nicht aus dem niedrig konzentrierten Zulauf stammen können, sondern auf eine Auflösung von Oxiden/Hydroxiden des Füllmaterials zurückzuführen sind, was durch die Analyse der Festsubstanz nach Betriebsende bestätigt wird (s.u.). Die reduktive Auflösung der Eisen- bzw. Manganoxide/hydroxide kann auch die Freisetzung des Arsens erklären, welches häufig an Oxid-/Hydroxid-Phasen adsorbiert ist (Masscheleyn und Patrick 1994). Die schnelle Abnahme der Mangankonzentrationen auf Werte, die jedoch weiter über denen des Zulaufs lagen, kann zum einen durch die Verarmung des Füllmaterials erklärt werden. Zum anderen ist im anaeroben Milieu auch die Festlegung des Mangans als Carbonat oder Sulfid möglich (Krauskopf und Bird 1995). Insbesondere bei Eisen, welches in der zweiten Versuchshälfte Konzentrationen deutlich unterhalb der des Zulaufs aufwies, liegt eine Immobilisierung durch Bildung von Sulfidphasen nahe (Krauskopf und Bird 1995). Sowohl Eisensulfide als auch Eisen- und Mangancarbonate wurden auch von Schliecker et al. (2001b) in der Festsubstanz ähnlicher Säulenversuche nachgewiesen.

Lediglich in der Anfangsphase der Versuche scheinen Reoxidationsprozesse aufzutreten. Dies zeigt sich in dem an Versuchstag 43 aus Säule SAW entnommenen Porenwasser (Abb. 5.21), welches eine erneute Zunahme des Sulfatgehalts in der Tiefe erkennen lässt. Sulfid, welches im oberen Bereich der Säule gebildet wurde, muss im unteren Bereich reoxidiert worden sein. Unter natürlichen Bedingungen wurde eine Reoxidation von mehr als 90% des produzierten Sulfids beobachtet (Jørgensen 1990). Als potentielle Oxidationsmittel kommen Sauerstoff, Nitrat oder Eisen(III)- und Mangan(IV)oxide/-hydroxide in Betracht (Jørgensen 1990). Nitrat kann in Säule SAW ausgeschlossen werden, da es weder im Ablaufwasser noch im Porenwasser nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff im unteren Säulenbereich ist unwahrscheinlich, da in diesem Falle auch Nitrifikation stattfinden sollte. Außerdem bedingt der hohe DOC-Gehalt eine intensive O<sub>2</sub>-Zehrung. Die Reduktion und Auflösung von Eisen- aber vor allem Manganoxiden/-hydroxiden (s.o.) scheint hier zur Oxidation des im oberen Säulenbereich gebildeten Sulfids geführt zu haben.

Ein Einfluss von Reoxidationsprozessen könnte auch für den verzögerten Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser – trotz bereits niedriger Sulfatkonzentration – der in kürzeren Zeitintervallen beprobten Säule AGK verantwortlich sein. Im Gegensatz zur bakteriellen Sulfatreduktion ist die Sulfidoxidation mit keiner signifikanten Fraktionierung der Schwefelisotope verbunden (Kaplan und Rittenberg 1964; Fry et al. 1988b; Canfield 2001b). Bei der Oxidation entstehende Schwefelverbindungen haben daher eine Isotopenzusammensetzung, die dem des Ausgangssulfids, ähnlich ist. Durch Oxidation gebildete „intermediäre“-Schwefelverbindungen (z.B. elementarer Schwefel, Thiosulfat, Sulfit) werden rasch erneut reduziert oder unterliegen Disproportionierungen (Canfield 2001b). Hierbei entstehen <sup>34</sup>S angereichertes Sulfat und <sup>34</sup>S verarmtes Sulfid als Hauptreaktionsprodukte (Jørgensen 1990; Canfield und Thamdrup 1994; Cypionka et al. 1998; Habicht et al. 1998). Das Sulfid kann jedoch durch Reaktion mit Manganoxiden erneut oxidiert werden. Die hierbei entstehenden Sulfate überprägen die durch die Disproportionierung hervorgerufene Isotopensignatur und führen zu einer der „intermediären“ Schwefelverbindung ähnlichen Isotopenzusammensetzung (Böttcher und Thamdrup 2001). Letztlich führt die Vermischung des <sup>34</sup>S-reichen Restsulfats aus dem Abwasser mit dem – mit der Zeit geringer werdenden – Anteil an <sup>34</sup>S-armem Sulfat aus der Reoxidation oder aus der Disproportionierung zu mittleren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten, die den verzögerten Anstieg in Säule AGK verursacht haben könnten. Die Isotopenzusammensetzung des Sulfats hängt jedoch auch stark vom Fraktionierungsfaktor bei der Sulfatreduktion selbst ab (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Canfield 2001b). Ein Anstieg des Fraktionierungsfaktors, durch eine langsame Anpassung der Bakterien bzw. ihrer spezifischen Sulfatreduktionsrate an die sich

ändernden Bedingungen in der Säule könnte ebenfalls den Anstieg der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats im Ablaufwasser bedingt haben.

In der späteren Versuchsphase ergeben sich aus dem Porenwasser der Säule SAW (Tag 380 bzw. 513) keine Hinweise auf Reoxidation – weder aus dem Tiefenprofil der Sulfatkonzentration, noch aus denen der Metalle (Abb. 5.21 und 5.22). Die nahezu vollständige Entfernung von Kupfer und Zink aus dem Porenwasser und die deutliche Verminderung des Gehalts an gelöstem Eisen innerhalb der oberen 20 cm weisen auf ihre Fällung als Sulfide im anaeroben Milieu hin. Auch die Abnahme des Urans, Molybdäns und Chroms im oberen Säulenbereich ist ein Indiz für anaerobe Bedingungen. Der Anstieg des Eisens und des Mangans im unteren Bereich kann auf die reduktive Auflösung ihrer Oxide/Hydroxide im Füllmaterial zurückgeführt werden (s.o.). Da die Mobilisierung des Arsens mit der reduktiven Auflösung der Oxide/Hydroxide einhergeht, erklärt diese Auflösung auch den Arsenanstieg mit der Tiefe. Auffällig sind die vergleichsweise hohen Arsenkonzentrationen im Porenwasser und die fortdauernde Freisetzung (Abb. 5.13) trotz allmählicher Verarmung des Füllmaterials und anaerober Bedingungen, unter welchen Arsen als Arsensulfid festgelegt oder an Fe-S-Phasen gebunden sein sollte (Masscheleyn und Patrick 1994). Sulfatreduktion und Sulfidbildung finden jedoch vor allem in den oberen 20 cm der Säule statt. Eine Reoxidation des Sulfids, die eine erneute Sulfatreduktion im unteren Säulenbereich ermöglichen würde, findet nicht oder nur in geringem Umfang statt. Daher kann Arsen im unteren Säulenbereich auch nicht in sulfidischer Form immobilisiert werden und bleibt in Lösung bzw. wird folglich ausgewaschen.

Unter den konstant anaeroben Bedingungen in der fortgeschrittenen Versuchsphase, kann der bei der bakteriellen Sulfatreduktion auftretende Fraktionierungsfaktor zwischen Sulfat und Sulfid mit der Rayleighdestillationsgleichung berechnet werden. Nach der von Canfield (2001a) verwendeten Formel:

$$\alpha_{\text{SR}} = 1 + [\ln(\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-Zulauf}} + 1000) - \ln(\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-Ablauf}} + 1000)] / \ln(f_{\text{SO}_4\text{-}}) \quad [\text{Gl. 5.1}]$$

ergibt sich ein Fraktionierungsfaktor von 1,009 für die Säulen SAW und AGK. Unabdingbare Voraussetzung ist jedoch, dass keine Reoxidation stattfindet sowie auch keine Vermischung mit Sulfat, welches über präferentielle Fließwege möglicherweise völlig unbeeinflusst von bakterieller Sulfatreduktion und Isotopenfraktionierung bis zum Säulenablauf gelangt. Der vergleichsweise niedrige Fraktionierungsfaktor könnte durch den hohen Gehalt an leicht abbaubarem

organischen Material des synthetischen Abwassers bedingt sein. Ähnlich geringere Fraktionierungen bei guter Substratversorgung wurden u.a. von Canfield (2001a) beschrieben.

### 5.6.1.1.3 Entwicklung der Säulen **NRT I - III**

Die NRT-Säulen wurden – wie alle Gemeinschaftssäulen – vor der Beschickung mit kommunalem Abwasser zunächst mit demineralisiertem Wasser konditioniert. In ihrem Porenraum war somit eine ausreichende Menge Sauerstoff vorhanden, um eine Umsetzung der Abwasserinhaltsstoffe unter aeroben Bedingungen zu ermöglichen. Ein DOC-Abbau von 85-95 % bereits innerhalb der ersten 30 Betriebstage (Brinkmann et al. *subm./A*), weist darauf hin, dass das im zur Beschickung verwendeten kommunalen Abwasser enthaltene organische Material (DOC im Mittel 40 mg/l; unveröffentl. Daten der Forschergruppe Kanalleckage) gut abgebaut wurde. Der Anstieg in der Nitratkonzentration im Ablaufwasser der NRT Säulen nach etwa 30 Tagen (Abb. 5.6.) zeigt mittlerweile einsetzende Nitrifikation an. Die zeitliche Verzögerung von 30 Tagen lässt sich durch die allgemein langsame Generationszeit der Nitrifikanten im Vergleich zu anderen heterotrophen aeroben Bakterien erklären (Schlegel 1992). Phasenweise erreichten die Ablaufkonzentrationen des Nitrats bis zu 150 mg/l. Das als Zulauf verwendete Abwasser enthielt dagegen nur geringe Nitratmengen (0 – 2 mg/l). Gelöster Stickstoff im Abwasser liegt überwiegend in reduzierter Form als Ammonium in Konzentrationen von 10 – 40 mg/l Ammonium-N vor (unveröffentl. Analysedaten der Kläranlage KA-Neureut; KLV-Daten). Die Nitratmengen weisen damit auf zusätzliche Freisetzung durch die Mineralisation organisch gebundenen Stickstoffs aus dem suspendiertem Material des Abwassers hin. Die Abnahme der Nitratkonzentration im Ablauf der Säulen NRT II und NRT III im weiteren Versuchsverlauf ist hauptsächlich auf geringere Zulaufkonzentrationen an Ammonium-N zurückzuführen (Brinkmann et al., *subm./A*). In Säule NRT I war der Anstieg der Nitratkonzentration zu Versuchsbeginn weit aus geringer als in den Säulen NRT II und III. Es scheint, als wäre der Nitrifikationsprozess in dieser Säule zunächst unterbrochen worden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte ein Wechsel in den Fließwegsamkeiten sein, welcher bei der ungesättigten Betriebsweise der Säulen leicht möglich ist. Auch ein vollständiger Verbrauch des Sauerstoffs in der Nitrifikationszone könnte Nitrifikation verhindert, und ein späterer Wechsel in den Fließwegen ebendiese wieder ermöglicht haben. Die Porenwasserprofile des Nitrats, entnommen in der frühen Versuchsphase, spiegeln die Entwicklung im Ablaufwasser wider (Abb. 5.16, 5.17, 5.19). Die deutlich höheren Nitratkonzentrationen in den Säulen NRT II und NRT III im

unteren Säulenbereich weisen auf eine intensivere Nitrifikation hin, als in Säule NRT I zu diesem Zeitpunkt.

Ein Absinken des Redoxpotentials in den Säulen oder zumindest in Teilbereichen der Säulen auf ein Niveau, welches zur Reduktion von Mangan (III oder IV) zu Mangan (II) führt, wird durch den starken Anstieg der Mangankonzentration im Ablaufwasser angezeigt. Die maximalen Ablaufkonzentrationen wurden bei Säule NRT I bereits in einem frühen Versuchsstadium beobachtet (Tag 51 und 65, vgl. Abb. 5.8 und 5.13), was die zuvor geäußerte Vermutung eines zumindest in Teilbereichen vorherrschenden Sauerstoffmangels in Säule NRT I bekräftigt. In den Säulen NRT II und NRT III erreichte die Manganreduktion bzw. -freisetzung erst in einem späteren Versuchsstadium ihren Höhepunkt (ab Tag 215, vgl. Abb. 5.9 und 5.10). Zu diesem Zeitpunkt waren nur geringe Nitratmengen im Ablaufwasser zu finden – trotz Zulaufkonzentrationen zwischen 35 und 50 mg/l Ammonium-N (unveröffentl. Daten der Forschergruppe Kanalleckage). Der jeweils entgegengesetzte Verlauf der Nitrat- bzw. der Mangangehalte im Ablaufwasser steht im Einklang mit den Änderungen des Redoxmilieus, mit Nitrifikation unter aeroben Bedingungen und Manganreduktion unter anoxischen Bedingungen.

Gleichzeitig mit dem Anstieg des Mangangehalts war ein Anstieg des Arsens im Ablaufwasser zu beobachten. Die Reduktion des Arsen(V) zum Arsen(III) erfolgt bei einem Redoxpotential, das dem der Reduktion des Mangans vergleichbar ist, wiederum durch die bakterielle Tätigkeit selbst oder abiotisch durch Liganden (Masscheleyn und Patrick 1994). Außerdem ist Arsen(V) die Arsenspezies, die bevorzugt an Eisen- bzw. Manganoxide/-hydroxide adsorbiert ist (Masscheleyn und Patrick 1994). Die reduktive Auflösung von Oxiden/Hydroxiden und die Reduktion des Arsens selbst zum löslicheren Arsenit führen beide somit zur Arsenauswaschung aus der Säule, was bereits zuvor bei Säule SAW festgestellt wurde.

Die Abnahme der Sulfatkonzentration im Ablaufwasser an den Versuchstagen 215 (NRT I und III) bzw. 236 (NRT II) (Abb. 5.6) deutet auf bakterielle Sulfatreduktion und damit auf ein weiteres Absinken des Redoxpotentials in diesen Säulen hin. Mit  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von -2,6 bis -1,0‰ ist die isotopische Zusammensetzung dieses Sulfats jedoch wesentlich niedriger als zuvor. Im Allgemeinen führt die bakterielle Sulfatreduktion zur Anreicherung des  $^{32}\text{S}$  im gebildeten Sulfid, wobei Fraktionierungen bis zu 46‰, im Mittel von 18‰ auftreten (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; Canfield 2001b). Im zurückbleibenden Sulfat wird – bei begrenzter Sulfatnachlieferung –  $^{34}\text{S}$  angereichert (Harrison und Thode 1958; Kemp and Thode 1968). Dagegen ist die Sulfidoxidation nur mit einer geringen Veränderung der

Isotopenzusammensetzung verbunden (Kaplan und Rittenberg 1964; Fry et al. 1988b). Die niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats an den Versuchstagen 215 und 236 in Verbindung mit den niedrigen Sulfatkonzentrationen weisen somit darauf hin, dass das Sulfat im Ablaufwasser zu diesen Zeitpunkten aus der Reoxidation von Sulfid resultiert. Sulfatreduzierende Prozesse müssen also bereits zuvor zu Sulfidbildung und -ablagerung in anaeroben Bereichen der Säulen geführt haben. Dieses Sulfid wurde nun reoxidiert, entweder durch bakterielle oder chemische Prozesse. Als Elektronenakzeptoren könnten neben Eisen- und Manganoxiden/-hydroxiden möglicherweise noch in der Säule vorhandener Sauerstoff oder auch Nitrat fungiert haben (Jørgensen 1990).

Die Tiefenprofile der Sulfatkonzentration in den an den Versuchstagen 40 – 54 entnommenen Porenwasserproben (Abb. 5.16, 5.17, 5.18) zeigen eine inhomogene Verteilung der Redoxzonen in den Säulen des Typs NRT. Bereits in einem frühen Versuchsstadium ist in den oberen 10 cm eine starke Abnahme der Sulfatkonzentration und ein erneuter Konzentrationsanstieg in größeren Tiefen der Säulen zu erkennen. Im oberen Säulenbereich liegen demnach anaerobe Bedingungen vor unter denen Sulfatreduktion stattfindet. Im unteren Säulenbereich steigt das Redoxpotential erneut an, was durch den hier beobachteten Anstieg in der Nitratkonzentration bestätigt wird. Sulfid, welches in dieser Phase des Experiments produziert wird, scheint mit der Zeit nach unten transportiert und dort reoxidiert zu werden. Die vollständige Reoxidation dieses Sulfids führte zu einer – im Vergleich zum Zulauf – unveränderten Konzentration und Isotopenzusammensetzung des Sulfats im Ablauf.

An den Versuchstagen 215 bzw. 236 wurde Sulfid jedoch nur zum Teil reoxidiert, was zu niedrigen Sulfatkonzentrationen und niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten im Ablauf führte und auf weniger oxidierende Bedingungen in der Säule hinweist. Der kurze Zeit später beobachtete Anstieg der Mangankonzentration im Ablaufwasser der Säulen NRT II und NRT III (s.o.) steht im Einklang mit dem weiteren Absinken des Redoxpotentials. Auch das später an Tag 215 von Säule NRT I entnommene Porenwasser zeigt im Vergleich zu dem an Tag 40 entnommenen, eine Ausbreitung der Zone mit niedrigem Redoxpotential zur Tiefe hin an. Zum besseren Vergleich beider Beprobungstage wurden in Abbildung 5.36 die prozentualen Sulfatanteile im Verhältnis zur Zulaufkonzentration des Versuchstags dargestellt. An beiden Beprobungstagen war die Abnahme des Sulfatanteils in den oberen 5 cm am stärksten. Während jedoch an Tag 40 der Sulfatanteil in 10 cm Tiefe bereits wieder nahezu 50% des Anfangswertes erreicht hatte und im Ablaufwasser 90% des aufgegebenen Sulfats wiederbestimmt wurden, war die Reoxidation an Tag 255 wesentlich geringer. Erst ab etwa 90 cm Tiefe waren ca. 50% des Anfangssulfats reoxidiert.

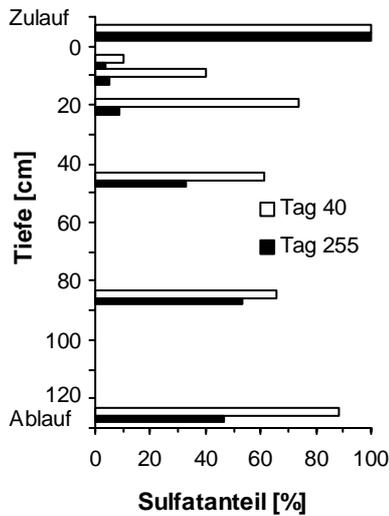


Abb. 5.36: Prozentualer Sulfatanteil im Verhältnis zum Zulauf (=100%) im Porenwasser der Säule NRT I an den Versuchstagen 40 und 255

Im Gegensatz zum Porenwasserprofil aus Säule NRT I, mit der Ausbreitung der anaeroben Zone bei längerer Versuchsdauer, zeigte das Profil aus Säule NRT II an Tag 256 intensive Reoxidationsprozesse im oberen Bereich der Säule an (Abb. 5.17). Die Sulfatkonzentrationen waren hier mehr als 3 mal so hoch als im Zulauf. Im unteren Bereich weist jedoch die Abnahme des Sulfats und des Nitrats auf weniger oxidierende oder sogar reduzierende Bedingungen hin. Die Oxidation im oberen Säulenbereich könnte durch das zu diesem Zeitpunkt verwendete niedrig konzentrierte Abwasser hervorgerufen sein. Auch das Anlegen eines Vakuums zur Entnahme der Porenwasserproben könnte die Reoxidation erleichtert haben, indem hierbei entweder sauerstoffreiche Luft durch die zuvor anaerobe Zone gesaugt oder indem ein Wechsel in den Fließwegen induziert wurde. Solch ein Wechsel in den Fließwegen ist bei der ungesättigten Betriebsweise der Säulen leicht möglich und wird auch durch die Variation der gesammeltem Probevolumina des inneren oder äußeren Säulenablaufs sichtbar (Brinkmann et al. *subm./A*). Das Auftreten intensiver Reoxidationsprozesse in lediglich einer der beprobten Säulen – in Säule NRT II, jedoch nicht in Säule NRT I – zeigt zudem, dass die Redoxbedingungen in den Säulen dieses Typs nicht nur räumlich inhomogen, sondern zusätzlich auch sehr labil sind.

Während die Säule NRT I nach ca. 260 Betriebstagen abgebaut wurde, wurden die Säulen NRT II und NRT III über einen längeren Zeitraum betrieben und zeigten in dieser zweiten Versuchshälfte bezüglich des Verhaltens des Sulfats und des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  eine unterschiedliche

Entwicklung. Bei Säule NRT II schwankten die Konzentration und die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats im Ablauf eher im Bereich derer des Zulaufs. Da Sulfatreduktion in dieser Säule jedoch prinzipiell stattfindet, kann dieses Verhalten nur durch das Auftreten von Reoxidationsprozessen während des weiteren Betriebs erklärt werden. Dagegen weist der ansteigende Trend des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser der Säule NRT III – bei vergleichsweise niedrigen Sulfatkonzentrationen – auf die Ausbildung eher konstant anaerober Bedingungen hin, vergleichbar mit dem Verhalten beider Parameter in den mit synthetischem Abwasser beschickten Säulen.

Die an den Versuchstagen 522 und 524 entnommenen Porenwasserproben bestätigen die Ergebnisse aus der Analytik des Ablaufwassers (Abb. 5.17 bis 5.19). Nitrifikation konnte bei beiden Säulen zu diesem Zeitpunkt nicht festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass kein freier Sauerstoff mehr vorhanden war. Der Anstieg des Sulfatgehalts in 47 cm Tiefe in Säule NRT II (Tag 522) weist jedoch auf Reoxidation, und damit auf variable Redoxbedingungen in dieser Säule hin. Auch aus der Tiefenverteilung der Metalle bzw. Spurenelemente ergeben Hinweise auf ein höheres Redoxpotential im mittleren Tiefenbereich (Abb. 5.18). Der Konzentrationsanstieg des Vanadiums, welches unter oxidischen Bedingungen mobil ist, korreliert mit dem Anstieg des Sulfatgehalts in 47 cm Tiefe. Der fehlende Anstieg des ebenfalls unter oxidischen Bedingungen mobileren Urans kann dadurch erklärt werden, dass mit dem Abwasser eingebrachtes Uran bereits in den oberen Horizonten festgelegt wird. Eventuell in die Tiefe gelangendes Uran würde dort durch organisches Material sofort wieder reduziert und immobilisiert werden (Krauskopf und Bird 1995). Auffällig ist die hohe Arsenkonzentration von über 200  $\mu\text{g}/\text{l}$  in 50 cm Tiefe. Hierfür könnten sowohl reduzierende als auch oxidierende Prozesse verantwortlich sein. Einerseits könnte die Reaktion des Sulfids mit Oxiden/Hydroxiden zur deren reduktiven Auflösung und zur Freisetzung daran gebundenen Arsens geführt haben. Eine damit einhergehende oder nachfolgende Reduktion des Arsens hat eine Erhöhung seiner Löslichkeit zur Folge (Masschelyn und Patrick 1994). Andererseits könnte auch durch die oxidative Auflösung von Sulfidphasen in diesem Säulenbereich daran adsorbiertes reduziertes Arsen freigesetzt worden sein. Da die Reoxidation gelösten Arsenits zum weniger löslichen Arsenat relativ langsam erfolgt (Schaller et al. 1997; Rüdte und Wohnlich 2000), kann dies die erhöhten Arsenkonzentrationen auch unter oxidischen Bedingungen erklären. Die Reoxidation zuvor reduzierter Eisen- und Arsenphasen wird beispielsweise auch als Ursache für stark erhöhte Arsenkonzentrationen im Grundwasser von Bangladesh in Betracht gezogen (Zheng et al. 2004).

In den oberen 5 cm der Säule NRT II korreliert die Abnahme der chalcophilen Elemente Zink und Kupfer sowie des Eisens im Porenwasser mit der Abnahme des Sulfatgehalts und weist auf

Metallsulfidfällung in anaerobem Milieu hin. Auch die Abnahme des Chrom- und des Molybdängehalts zeigen ein reduzierendes Milieu im obersten Säulenbereich an. Der nachfolgende Anstieg der Chromgehalte mit der Tiefe kann sowohl durch einen erneuten Anstieg im Redoxpotential bedingt sein aber auch durch Freisetzung von adsorbiertem Chrom infolge einer reduktiven Auflösung von Oxiden. Dieser Prozess bietet auch eine Erklärung für den Anstieg des Molybdängehalts in der Tiefe. Insbesondere aber der Anstieg des Eisens und des Mangans im unteren Säulenbereich spricht für eine reduktive Auflösung deren Oxide oder Hydroxide.

Säule NRT III zeigte ein homogeneres Tiefenprofil, sowohl der Anionen (Abb. 5.19) als auch der Metalle bzw. Spurenelemente (Abb. 5.20). Hier war bereits in 5 cm Tiefe nahezu das gesamte aufgegebene Sulfat reduziert. Ein erneuter Anstieg mit der Tiefe erfolgte nicht. Mit Ausnahme des Zinkwertes in 10 cm Tiefe weisen alle Metalle bzw. Spurenelemente auf reduzierende Bedingungen mit Sulfidfestlegung in den oberen 20 cm hin, was mit der abnehmenden Sulfatkonzentration im Einklang steht. Im unteren Säulenbereich sind die Bedingungen moderat reduzierend und es kommt zur Auflösung von Eisen- bzw. Manganoxiden/-hydroxiden mit gleichzeitiger Freisetzung daran adsorbierter anionisch komplexierter Elemente wie Arsen, Vanadium und Molybdän.

Zusammenfassend lassen sich Entwicklung und Stabilität der Redoxbedingungen in den NRT Säulen wie folgt beschreiben: Die – im Vergleich zu den mit synthetischem Abwasser beschickten Säulen – langsame Entwicklung war durch den niedrigeren DOC-Gehalt des kommunalen Abwassers bedingt. Dieser niedrige DOC-Gehalt führte bei der ungesättigten Betriebsweise der Säulen auch zu einer inhomogenen Verteilung unterschiedlicher Redoxbereiche. Im oberen Säulenbereich lagen anaerobe Bedingungen vor unter welchen es zu Sulfatreduktion und Sulfidfestlegung kam. Zur Tiefe hin stieg das Redoxpotential leicht an, auf ein Niveau, in welchem aber eine Reduktion von Mangan- und Eisenoxiden noch möglich war. In Säule NRT II wurde der langsame Anstieg des Redoxpotentials von einem oxischen Bereich in 47 cm Tiefe überlagert. Das unterschiedliche Verhalten der drei gleichartig betriebenen Säulen, sowohl hinsichtlich ihrer zeitlichen Entwicklung, als auch hinsichtlich des Auftretens verstärkter Reoxidation, zeigt, dass die Bedingungen labil sind und der Redoxzustand, zumindest in Teilbereichen, leicht durch Veränderungen in der Abwasserzusammensetzung oder in den Fließwegen beeinflusst werden kann. Die langsame Entwicklung der Säulen spiegelte sich in unveränderten Sulfatkonzentrationen und  $\delta^{34}\text{C}_{\text{Sulfat}}$ -Werten im Ablaufwasser über einem langen

Zeitraum wider, während die Heterogenität in dem plötzlichen Auftreten des reoxidierten Sulfids mit niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten zum Ausdruck kam.

#### 5.6.1.1.4 Entwicklung der Säule IBA-2

Im Vergleich zur Entwicklung der Sulfatkonzentration und des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts des Sulfats im Ablaufwasser der Säulen NRT und SAW bzw. AGK, ist im Ablaufwasser der Säule IBA kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen beiden Parametern zu erkennen. Das X/Y-Diagramm (Abb. 5.37) zeigt jedoch, dass sehr hohe Sulfatkonzentrationen zusammen mit niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten auftreten, und umgekehrt.

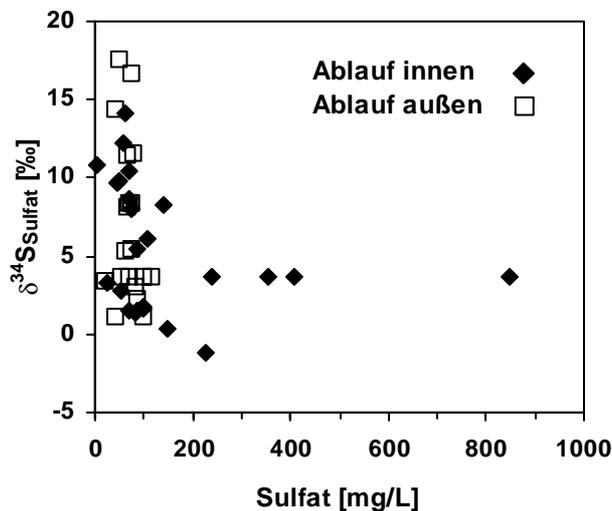


Abb. 5.37: Vergleich der Sulfatkonzentration und des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablauf der Säule IBA-2

Davon ausgehend, dass hohe  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ein Indikator für Restsulfat nach bakterieller Sulfatreduktion sind und niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf Sulfat hinweisen, welches aus der Reoxidation des Sulfids resultiert, sollten diejenigen Proben, welche weit entfernt vom Mittelwert liegen, experimentelle Phasen mit entweder überwiegend anaeroben oder aeroben Redoxbedingungen anzeigen. Insbesondere die hohen Sulfatkonzentrationen von mehr als 800 mg/l an Tag 331, können nur aus der Reoxidation von Sulfid stammen, denn der Zulauf enthielt nur ca. 100 mg/l Sulfat. Die leichte Isotopenzusammensetzung dieses Sulfats sowie die gleichzeitig auftretende Freisetzung insbesondere chalkophiler Metalle (Abb. 5.5) bekräftigen diese Vermutung.

Ein Vergleich der Änderung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes ( $\delta^{34}\text{C}_{\text{Sulfat}}$  des Ablaufs –  $\delta^{34}\text{C}_{\text{Sulfat}}$  des Zulaufs) mit dem prozentualen Anteil an reduziertem Sulfat zeigt das entgegengesetzte Verhalten beider Parameter während des Experiments (Abb. 5.38).

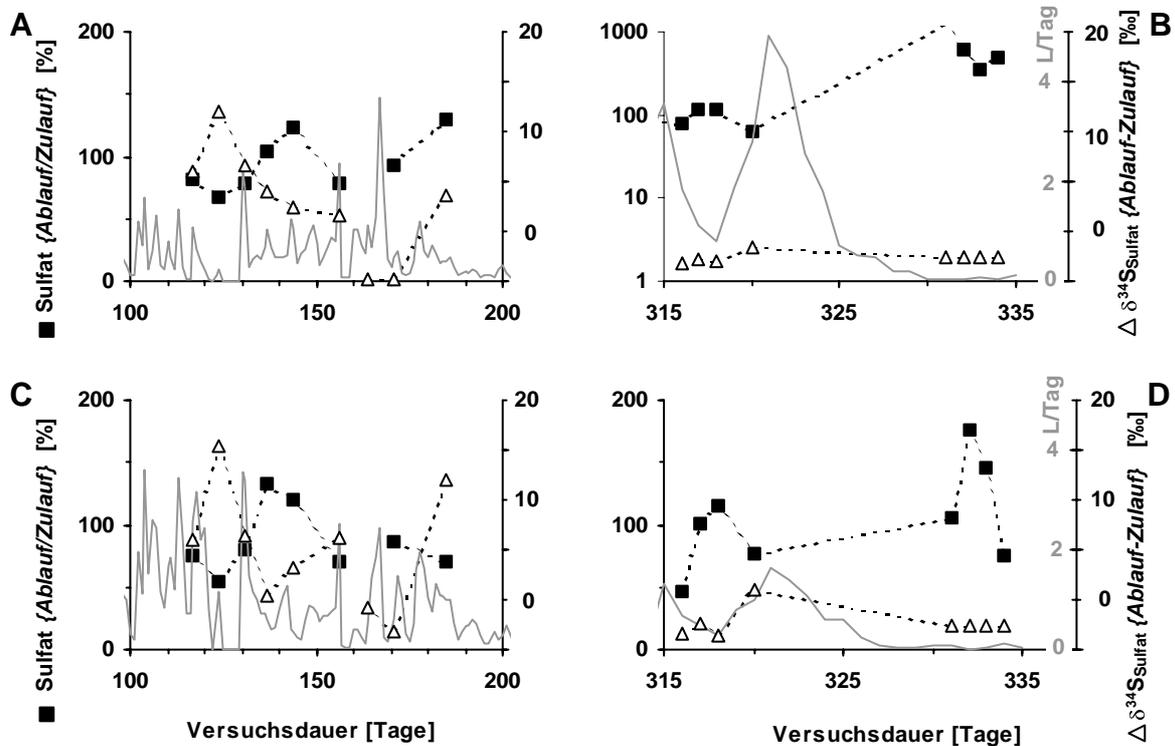


Abb. 5.38: Veränderung des Sulfatgehalts (Zulauf/Ablauf in %), Veränderung des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  (Zulauf – Ablauf) und gesammeltes Probevolumen des inneren (A und B) und äußeren (C und D) Ablaufs der Säule IBA-2

Zwischen Tag 117 und 130 zeigen stärkere Isotopenfraktionierungen und niedrigere Sulfatkonzentrationen überwiegend anaerobe Bedingungen an, wogegen zwischen Tag 137 und 156 eher aerobe Bedingungen vorzuherrschen scheinen. Die Ursachen für den Wechsel der Redoxbedingungen sind sicherlich die gleichen, wie zuvor bei den Säulen NRT diskutiert, beispielsweise Veränderungen in den Fließwegen oder in der Abwasserzusammensetzung.

In der späteren Phase des Experiments mit täglichen Beprobungsintervallen wird jedoch eine weitere Korrelation deutlich, nämlich mit dem Volumen des durch die Säule sickerns Abwassers (Abb. 5.38 B und D). Zu diesem Zeitpunkt war der Durchfluss auf ungefähr 100 ml/Tag zurückgegangen (Hua, pers. Mitteilung und Anhang Tab. 8.13). Ereignisse verstärkter

Kolmation mit niedrigen Sickerraten scheinen daher zusätzlich den Redoxzustand in dieser Säule, oder zumindest in Teilbereichen der Säule, zu beeinflussen, indem sie Reoxidationsprozesse begünstigen.

Der Redoxzustand in dieser Säule kann daher wie folgt charakterisiert werden: Im Vergleich zu den Säulen NRT, führte das höhere Volumen des versickernden Abwassers pro Fläche dazu, dass sich früher anaerobe Bedingungen einstellten. Jedoch waren diese Bedingungen nicht annähernd so stabil wie in den Säulen SAW oder AGK. Änderungen der Fließwege, der Abwasserzusammensetzung und insbesondere der Sickerraten begünstigten Reoxidationsprozesse. Dies führte dazu, dass das Sulfat im Ablaufwasser eine Mischung aus ursprünglichem, unveränderten Abwassersulfat, aus Restsulfat nach bakterieller Sulfatreduktion und aus reoxidiertem Sulfid in veränderlichen Anteilen darstellte. Die unterschiedliche Genese des Sulfats drückte sich in einer hohen Variabilität seiner Isotopenzusammensetzung und seiner Konzentrationen aus.

### 5.6.1.2 Charakterisierung der Redoxbedingungen am Ende des Säulenbetriebs

Während das Ablaufwasser Rückschlüsse auf die zeitliche Entwicklung und das Porenwasser auf die momentane vertikale Zonierung der Redoxbedingungen in den Säulen erlaubt, geben die Feststoffprofile integriert über die Betriebsdauer hinweg Aufschluss über die Auswirkungen der Abwasserversickerung auf den Untergrund. Durch unterschiedlich lange Betriebszeiten ansonsten gleichartiger Säulen wird jedoch auch die Betrachtung einer zeitlichen Komponente ermöglicht.

#### 5.6.1.2.1 Redoxverhältnisse in den **IBA**-Säulen am Betriebsende

Die Säulen des Typs IBA lassen sich in zwei Bereiche unterteilen, zum einen in die Auflage, zum anderen in den Bereich der sandigen Säulenfüllung.

Durch den Betrieb im Überstau wurde bei diesen Säulen das suspendierte Material des Abwassers am Säulenanfang quasi abfiltriert und bildete eine Auflage- bzw. Kolmationsschicht. Hierdurch ist auch deren hoher Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalt zu erklären (vgl. Abb. 5.23). Der niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Schwefels deutet ebenfalls auf suspendiertes Material des Abwassers

als Bestandteil der Auflageschicht hin ( $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des suspendierten Materials 0,5‰, vgl. Kap. 5.3.2).

Die hohen Gehalte chalkophiler Elemente (Molybdän, Zink, Kupfer, Eisen), wie auch der hohe Anteil des reduzierten Schwefels\* am  $S_{\text{Gesamt}}$  (Verhältnis  $S_{\text{Sulfid}}:S_{\text{Sulfat+Org.}} = 3,3:1$ ) sind ein Hinweis auf anaerobe Bedingungen und Metallsulfidfällung in der Auflage (Abb. 5.25). Die Tatsache, dass der  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ -Wert der Auflage der Säule IBA-1 nochmals um 2‰ niedriger als der des suspendierten Materials des Abwassers ist zeigt, dass bakterielle Sulfatreduktion hier zur Bildung und Festlegung  $^{32}\text{S}$ -reicher Schwefelverbindungen geführt haben muss. Durch den Überstaubetrieb der Säule ist zunächst davon auszugehen, dass Sulfat mit dem Abwasser ständig nachgeliefert wurde und sich nicht limitierend auf die Sulfatreduktion auswirkte. In diesem, für Sulfat offenen System, wird  $^{32}\text{S}$  im gebildeten Sulfid angereichert (Nakai und Jensen 1964; Kemp und Thode 1968). Die identische Isotopenzusammensetzung des  $S_{\text{Sulfid}}$  und des  $S_{\text{Sulfat+Org.}}$  legt nahe, dass das durch bakterielle Sulfatreduktion gebildete Sulfid nicht nur als Metallsulfid gefällt wurde, sondern auch zur Sulfidisierung des organischen Materials führte. Porenwassersulfid aber auch gelöste intermediäre Schwefelverbindungen gelten als Hauptquelle des in organische Substanz eingebauten reduzierten Schwefels (Sinninghe Damste und de Leeuw 1990; Werne et al. 2003). Insbesondere in organikreichem Milieu kann sich die Verfügbarkeit des reaktiven Eisens limitierend auf die Sulfidbildung auswirken und die Entstehung organischer Schwefelverbindungen begünstigen (z.B. Mossmann et al. 1991). Fraktionierungen bei der Metallsulfidfällung (Böttcher et al. 1998b) bzw. bei der Sulfidisierung des organischen Materials (Mossmann et al. 1991) sind dabei vernachlässigbar gering. Als Fraktionierungsfaktor zwischen dem im Abwasser enthaltenen Sulfat und dem festgelegten Schwefel ( $S_{\text{Sulfid}}$ ) lässt sich ein Wert von  $\alpha = 1,007$  berechnen. Im Vergleich zur mittleren Fraktionierung von 18‰ (Canfield 2001b) bis zur maximalen Fraktionierung von 46‰ (Kaplan und Rittenberg 1964) bei der dissimilatorischen Sulfatreduktion ist dieser Wert vergleichsweise niedrig. Zu einer Erniedrigung des Fraktionierungsfaktors führen hohe spezifische Sulfatreduktionsraten (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964; u.a.). Der hohe Gehalt und die kontinuierliche Nachlieferung von leicht abbaubarem organischen Material in der Auflageschicht lässt eine hohe spezifische Sulfatreduktionsraten als Ursache der geringen Fraktionierung wahrscheinlich sein. Niedrigere Fraktionierungen bei guter Substratversorgung wurden z. B. auch von Canfield (2001a) beschrieben. Zu einem höheren  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ -Wert der organischen Auflage, und damit zu einer scheinbar geringeren Fraktionierung, könnte jedoch auch ein zusätzlicher diffusiver Eintrag von isotopisch schwererem  $\text{H}_2\text{S}$  beigetragen haben, welches im oberen (sandigen) Säulenbereich, direkt unterhalb der organischen Auflage, produziert wurde. Im Falle nicht wesentlich höherer

\* extrahiert mit  $\text{CrCl}_2/\text{HCl}$ , kann daher auch  $\text{S}^0$  enthalten (im Folgenden als  $S_{\text{Sulfid}}$  bezeichnet, s. Kap. 3.11 und 3.12)

Porenwassersulfidkonzentrationen in der Auflage sollte die Diffusion des  $^{34}\text{S}$  zusätzlich durch dessen niedrigeren Gehalt in der Auflage begünstigt sein (Jørgensen 1979; Chanton et al. 1987). Obwohl die Säule oben abgedichtet war, kann ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Verlust über die Gasphase nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei der Volatilisierung von  $\text{H}_2\text{S}$  wurde experimentell eine geringe Fraktionierung ( $\alpha=1,0005$ ; Fry et al. 1986b) beobachtet, wobei  $^{32}\text{S}$  bevorzugt in die Gasphase übergeht. Das Entweichen von  $\text{H}_2\text{S}$  führt somit zwar zu einer leichten Anreicherung an  $^{34}\text{S}$  in der Auflage, fraglich ist jedoch, ob dies – bei nur geringfügigem  $\text{H}_2\text{S}$ -Verlust infolge von Undichtigkeiten der Säulenkonstruktion – einen messbaren Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung der Auflage hat.

Im obersten Horizont der Säulenfüllung entspricht der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert mit 5,8‰ ( $S_{\text{Sulfid}}$ ) bzw. 5,9‰ ( $S_{\text{Gesamt}}$ ) der mittleren S-Isotopenzusammensetzung des im aufgegebenen Abwasser gelösten Sulfats. Die fehlende Fraktionierung, d.h. Anreicherung an  $^{32}\text{S}$  infolge bakterieller Sulfatreduktion, steht zunächst im Gegensatz zu den hier weiterhin vergleichsweise hohen  $S_{\text{Gesamt}}$  bzw.  $S_{\text{Sulfid}}$ -Gehalten. Hohe spezifische Sulfatreduktionsraten können jedoch auch hier, wie in der Auflage, zu einer geringeren Fraktionierung und damit zur Festlegung isotopisch schwereren Sulfids beigetragen haben (Harrison und Thode 1958; Kaplan und Rittenberg 1964). Stärker an  $^{34}\text{S}$  angereicherte Sulfide bei hohen Sulfatreduktionsraten wurden beispielsweise auch in marinen Sedimenten von Habicht und Canfield (2001) nachgewiesen. Die Porenwasserprofile der NRT-Säulen zeigten aber auch, dass Sulfat im oberen Säulenbereich nahezu vollständig reduziert war. Geht man davon aus, dass Sulfat auch bei Säule IBA-1 in diesem Bereich zum limitierenden Faktor wurde, führt auch dies zu einer geringen Fraktionierung zwischen dem Ausgangssulfat und der Summe des festgelegten Sulfids, bzw. bei vollständiger Reduktion letztlich zu Sulfid, welches in seiner Isotopenzusammensetzung dem Ausgangssulfat entspricht (Kemp und Thode 1968). Sulfatschwefel konnte aus den Proben des oberen Säulenbereichs nicht extrahiert werden, so dass der nach der  $\text{CrCl}_2$ -Extraktion verbleibende Schwefel nur organischen Schwefel darstellen kann. Gegenüber dem  $S_{\text{Sulfid}}$  weist dieser  $S_{\text{Org}}$  einen um 1,7‰ niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert auf. Das Einschwemmen organischen Materials aus dem Abwasser oder aus der Auflage ist im oberen Säulenbereich jedoch leicht möglich und kann die Erniedrigung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts des  $S_{\text{Org}}$  erklären.

Die zur Tiefe hin abnehmenden  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $S_{\text{Gesamt}}$  – und auch der einzelnen Schwefelfractionen – stehen im Gegensatz zu Beobachtungen beispielsweise von Novak et al. (1994, 1999) an Tiefenprofilen in Waldböden. Eine Zunahme des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts mit der Tiefe wurde hier hauptsächlich auf die Mineralisation organischen Materials zurückgeführt, welche zu einer

Anreicherung an  $^{34}\text{S}$  im verbleibenden organischen Material führt (Norman et al. 2002). Als Faktoren, die zur Ausbildung des hier vorliegenden Tiefenprofils geführt haben können, sind sowohl physikalische Prozesse (Adsorption, Diffusion) als auch biologische oder chemische Prozesse (Sulfatreduktion, Oxidation) zu berücksichtigen.

Aus den Porenwasserprofilen der NRT-Säulen ist bekannt, dass es in tieferen Bereichen dieser Säulen zur Reoxidation von Sulfid kommt. Der Sulfatgehalt des Sickerwassers nimmt dabei mit der Tiefe zu. Bei der Adsorption wird  $^{32}\text{S}$  bevorzugt festgelegt, wobei die Fraktionierung umso stärker ist, je niedriger die Sulfatkonzentration ist (Nriagu 1974). Entsprechende Adsorptionsprozesse sollten daher – bei einer nach unten hin zunehmenden Sulfatkonzentration des Porenwassers – eher zu einer Anreicherung an  $^{32}\text{S}$  im oberen Säulenbereich führen und damit ebenfalls zu zunehmenden  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des  $S_{\text{Sulfat+Org}}$  bzw.  $S_{\text{Gesamt}}$  mit der Tiefe. Zudem konnten in der mit Leitungswasser beschickten Säule keine Sulfatanreicherungen oder Fraktionierungen festgestellt werden, so dass Adsorptionsprozesse in den mit Abwasser beschickten Säulen allenfalls von untergeordneter Bedeutung sein sollten.

Zwar erfolgt der Stofftransport in den Säulen vorwiegend gravitativ mit dem Sickerwasser, jedoch sind Diffusionsprozesse nicht auszuschließen. Generell ist davon auszugehen, dass das leichtere Isotop mobiler ist (Hoefs 1997). Da die Diffusionsgeschwindigkeit sich proportional zum Konzentrationsgefälle verhält, würde Sulfid daher bevorzugt nach unten diffundieren. In dieser Richtung dominiert jedoch der schnellere gravitative Transport. Davon ausgehend, dass hierbei keine Fraktionierung stattfindet, überwiegt also die Diffusion des  $^{32}\text{S}$  nach oben oder zur Seite. Eine präferentielle Diffusion des  $^{32}\text{S}$  in diese Richtungen würde jedoch wiederum zu einer Anreicherung an  $^{34}\text{S}$  im Sickerwasser und damit nach unten hin zunehmend höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten führen. Die in Laborexperimenten beobachteten Unterschiede in den Diffusionskonstanten des  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  können zudem gemäß Jørgensen (1979) vernachlässigt werden. Untersuchungen von Chanton et al. (1987) haben gezeigt, dass beide Isotope entsprechend ihres jeweiligen Konzentrationsgefälles unterschiedlich diffundieren. Die Festsubstanz der Säule IBA-1 zeigt nach dem Betrieb einen nach unten hin abnehmenden Sulfidgehalt. Da der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert dabei abnimmt, nimmt der Gehalt an  $^{34}\text{S}$  schneller ab. Unter der Annahme, dass dies auch dem Konzentrationsgefälle der Schwefelisotope im Porenwasser entspricht, sollte  $^{34}\text{S}$  schneller nach unten diffundieren. Dies kann jedoch nicht die Abnahme der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in der Festphase mit der Tiefe erklären, sondern trägt eher zur beobachteten geringen Fraktionierung bei.

Das Ablaufwasser der IBA-Säule weist mit seiner wechselnden Isotopenzusammensetzung des Sulfats auf einen häufigen Wechsel zwischen Reduktion und Reoxidation hin (s. Kap. 5.6.1.1.4). Die Reoxidation des im oberen Bereich gebildeten und in die Tiefe verfrachteten Sulfids kann in dieser Säule entweder durch im Sediment vorhandene Oxide/Hydroxide, Nitrat oder möglicherweise auch Sauerstoff erfolgt sein. Dieser könnte entweder bei hohen Sickerraten mit dem Abwasser über präferentielle Fließwege in die Säule gelangt sein oder aber mit eindringender Luft bei geringen Sickerraten und einem quasi „Leerlaufen“ der Säulen. Die wiederholte Oxidation des Sulfids zu intermediären S-Verbindungen ( $S^0$ , Sulfit, Thiosulfat) und eine nachfolgende Disproportionierung der Zwischenprodukte führt zu einer stärkeren Fraktionierung und wird häufig zur Erklärung hoher Fraktionierungen zwischen coexistierenden Sulfiden und Sulfaten verantwortlich gemacht (Canfield and Thamdrup 1994; Habicht et al. 1998; Cypionka et al. 1998; Jørgensen 1990). Die insgesamt jedoch für eine bakterielle Sulfatreduktion geringen Anreicherungen an  $^{32}S$  könnten durch das Vorhandensein von Eisen- und Manganoxiden im Füllmaterial bedingt sein. Die Oxide führen zur Oxidation des bei der Disproportionierung entstehenden Sulfids, ohne dass es dabei zu einer Fraktionierung der Schwefelisotope kommt. Die Vermischung des entstehenden  $^{32}S$ -reichen Sulfats mit dem  $^{34}S$ -reichem Sulfat aus der Disproportionierung führt insgesamt zu einer geringeren Fraktionierung (Böttcher et al. 2001; Böttcher und Thamdrup 2001).

Neben Disproportionierungen kann auch eine Abnahme der spezifischen Sulfatreduktionsrate mit der Tiefe zu einer stärkeren Anreicherung des  $^{32}S$  im Sediment führen (Habicht und Canfield 2001). Hua et al. (2003) haben gezeigt, dass bereits nach 25 cm Säulenpassage der größte Teil des CSB im Abwasser eliminiert war. Des Weiteren nimmt mit der Tiefe der Anteil an schwer abbaubarem organischen Material zu (Brinkmann et al. subm./B). Der mit der Tiefe abnehmende Gehalt an organischem Material sowie dessen zunehmend schlechtere Abbaubarkeit könnten somit zu mit der Tiefe abnehmenden spezifischen Sulfatreduktionsraten geführt haben und für die stärkere Fraktionierung und Anreicherung an  $^{32}S$  im Sediment verantwortlich sein.

Die Auftrennung des Gesamtschwefels in zwei Fraktionen ergab sowohl für den reduzierten Schwefel, als auch für den Anteil des Sulfat- und organischen Schwefels einen identischen Trend mit zur Tiefe hin abnehmenden  $\delta^{34}S$ -Werten. Dies zeigt, dass beide Fraktionen den gleichen Bildungsmechanismen unterlegen haben müssen. In unterschiedlichen Tiefen gebildetes  $H_2S$  wurde damit, wie auch in der organischen Auflage, gleichermaßen als Metallsulfid gefällt und an organische Substanz gebunden.

Die Fraktion der Sulfate bzw. des organischen Schwefels ist jedoch unterhalb von 5 cm Tiefe isotopisch um 1 bis 3‰ schwerer als die Sulfidfraktion. Die organische Substanz in größerer Tiefe wird zunehmend mehr aus Bakterien und Biofilmen oder aus resistentem organischen Material des Abwassers bestehen, weniger aus direkt eingeschwemmtem suspendierten Material des Abwassers, mit seinem niedrigen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert. Da die Fraktionierung bei der assimilatorischen Sulfatreduktion im Vergleich zur dissimilatorischen Sulfatreduktion nur gering ist (Kaplan und Rittenberg 1964), wird folglich neu gebildetes organisches Material isotopisch schwerer – seinem Ausgangssulfat ähnlicher – sein als in gleicher Tiefe gefällte Sulfide. Zudem haben die resistenteren Anteile des organischen Materials einen höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert, als weniger resistente Anteile (Norman et al. 2002). Da die leicht abbaubaren Anteile vorwiegend im obersten Säulenbereich mineralisiert werden wird in tiefere Bereiche der Säulen vor allem resistentes Material eingetragen, was zu höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des organischen Schwefels führt. Mit zunehmender Alterung des organischen Materials mit der Tiefe wäre zu erwarten, dass die Differenz zwischen  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}$  und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat+Org.}}$  größer wird. Da dies nicht festzustellen ist, scheint die zunehmende Resistenz des organischen Materials hier keinen Einfluss auf das Isotopenprofil zu haben. Die höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des  $\text{S}_{\text{Sulfat+Org.}}$  im Vergleich zum  $\text{S}_{\text{Sulfid}}$  sind somit durch in-situ gebildete Biomasse verbunden mit assimilatorischer Sulfatreduktion zu erklären.

Aus dem Isotopenprofil des Schwefels der IBA-1 Säule ergibt sich zusammenfassend folgende Zonierung hinsichtlich des Redoxmilieus bzw. der Umsetzungsprozesse: In der Auflage dominierten anaerobe Verhältnisse. Hier fand intensive Sulfatreduktion in einem bezüglich der Sulfatnachlieferung weit offenen System statt, was zur Bildung  $^{32}\text{S}$  angereicherter Sulfide und sulfidierter organischer Verbindungen führte. Im obersten Säulenbereich (0-5cm Tiefe) führte intensive Sulfatreduktion unter Sulfat-limitierten Bedingungen zu geringer Fraktionierung zwischen dem Sulfat aus dem Abwasser und dem gebildetem Sulfid, was die Festlegung isotopisch schwerer – dem Ausgangssulfat ähnlicher – Schwefelverbindungen bewirkte. Abnehmende spezifische Sulfatreduktionsraten, sowie ein zunehmend häufigerer Wechsel zwischen Reoxidation des versickernden Sulfids und erneuter Reduktion, werden durch die größere Fraktionierung bzw. die niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zur Tiefe hin angezeigt.

Diese Verteilung der unterschiedlichen Redoxzonen, oben anaerob und zur Tiefe hin zunehmend aerob, stimmt mit den Tiefenprofilen des  $\text{C}_{\text{Gesamt}}$  und des  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$  überein, welche ebenfalls im oberen Säulenbereich Anreicherungen zeigen (Abb. 5.23). Der mit der Tiefe abnehmende Anteil des Sulfidschwefels ist ebenso ein Indiz für den Anstieg des Redoxpotentials im unteren

Säulenbereich. Neben der Anreicherung an Kupfer und Zink in der organischen Auflage ist in Abbildung 5.39 auch im oberen Säulenbereich eine Anreicherung dieser Metalle zu erkennen, welche eine Festlegung als Sulfide anzeigt. Mangan und Arsen zeigen nahezu über das gesamte Profil eine Auswaschung, die auf die reduktive Auflösung von Oxiden/Hydroxiden und die Freisetzung daran gebundenen Arsens hinweist. Die mit der Tiefe leicht abnehmende Auswaschung weist auf zunehmend oxidischere Bedingungen zum Säulenende hin.

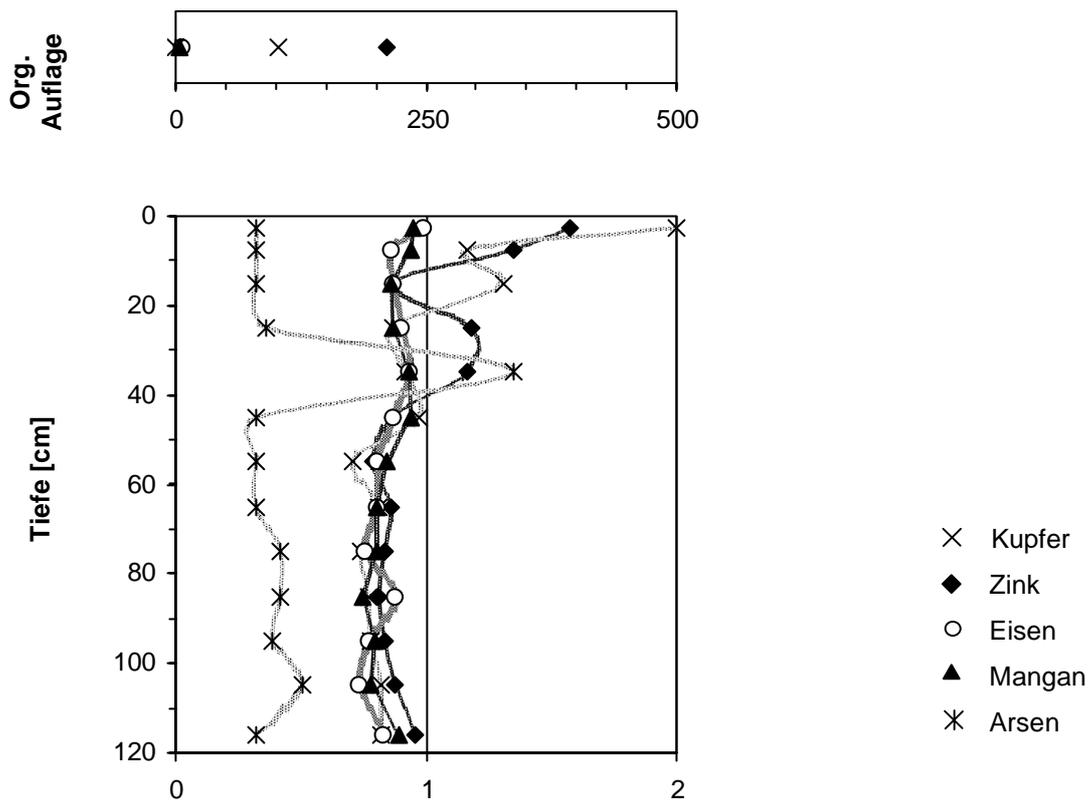


Abb. 5.39: Anreicherungsgrade des Kupfers, Zinks, Eisens, Mangans und Arsens in Säule IBA-1 bezogen auf den unbelasteten Säulensand

In der nach einer um 16 Monate längeren Betriebszeit untersuchten Festsubstanz der baugleichen Säule IBA-2 ist der niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert in der organischen Auflage – wie bei Säule IBA-1 – durch suspendiertes Material des Abwassers,  $^{32}\text{S}$ -reiche Sulfide und organische Schwefelverbindungen zu erklären (Abb. 5.26). Die Mischprobe aus Auflage und oberstem Horizont der sandigen Säulenfüllung zeigt bereits einen deutlich höheren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert. Aufgrund des etwa 40-fach höheren Schwefelgehalts der reinen organischen Auflage im Vergleich zum obersten Säulenbereich (0-5

cm), sollte die Isotopensignatur der Mischprobe eher derjenigen der Auflage entsprechen. Ihr tatsächlich aber höherer Wert zeigt an, dass möglicherweise bereits im unteren Bereich der Auflage die Sulfatnachlieferung begrenzt war. Eine Anreicherung des zurückbleibenden Sulfat an  $^{34}\text{S}$  führt somit dazu, dass hieraus gebildete Sulfide gleichfalls isotopisch schwerer werden.

Im Vergleich zur Säule IBA-1 war der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert in 0 – 5 cm Tiefe um 2,5‰ niedriger. Bis zum maximalen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert in 25 cm Tiefe war ein ansteigender Trend zu beobachten (Abb. 5.26). Durch die längere Betriebsdauer konnten in der Säule IBA-2 über einen längeren Zeitraum organisches Material und Sulfide aus dem Abwasser oder der Auflage in den oberen Säulenbereich eingeschwemmt werden. Deren leichte isotopische Zusammensetzung könnte zur Erniedrigung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts im oberen Säulenbereich beitragen. In Säule IBA-1 hatte dies zwar einen Einfluss auf den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des  $S_{\text{Sulfat+Org.}}$  im 0-5 cm Horizont,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt}}$  wurde jedoch, wegen des höheren Sulfidanteils, weniger beeinflusst. In Säule IBA-2 war der Schwefelgehalt und das C/S-Verhältnis (s.u.) höher als in Säule IBA-1, so dass der Einfluss  $^{32}\text{S}$ -reichen suspendierten Materials aus dem Abwasser auf den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des  $S_{\text{Gesamt}}$  hier sogar geringer sein sollte. Die Alterung des organischen Materials, mit dem bevorzugten Verlust an  $^{32}\text{S}$  (Norman et al. 2002) könnte zwar ebenfalls die Zunahme des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts bis in 25 cm Tiefe bewirken. Bei Säule IBA-1 wurde jedoch gezeigt, dass dieser Prozess nur von untergeordneter Bedeutung ist und die Sulfidisierung des organischen Materials einen stärkeren Einfluss auf dessen Isotopenzusammensetzung hat.

Die kontinuierliche präferentielle Entfernung des  $^{32}\text{S}$  durch bakterielle Sulfatreduktion im Verlaufe der Sickerstrecke bedingt, dass das zurückbleibende Porenwassersulfat an  $^{34}\text{S}$  angereichert wird und die hieraus entstehenden Sulfide folglich isotopisch schwerer werden. Diese bereits innerhalb der Auflage vermutete (s.o.) Anreicherung des Restsulfat an  $^{34}\text{S}$  setzt sich im Verlauf der weiteren Sickerstrecke fort und führt zum Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts bis in 25 cm Tiefe. Das Tiefenprofil des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  ist vergleichbar mit dem des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}$  in maritimen Torfen (Bottrell and Coulson 2003). Auch hier wurde die Bildung  $^{34}\text{S}$  reicher Sulfide durch die Anreicherung des Sickerwassers an  $^{34}\text{S}$  infolge quantitativer Reduktion des Sulfats erklärt. In Säule IBA-2 deutet der Anstieg der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bis zum maximalen Wert in 25 cm Tiefe damit auf eine Ausdehnung der dauerhaft anaeroben Zone hin, in welcher Reoxidationsprozesse keinen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung haben. Unterhalb von 25 cm Tiefe zeigt die Abnahme des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  an, dass die Bedingungen vergleichbar sind mit denen in Säule IBA-1.

Reoxidationsprozesse sowie die Abnahme der Sulfatreduktionsrate führen zu einer stärkeren Fraktionierung.

Der hohe Gehalt an Kupfer, Zink und Eisen sowie an  $S_{\text{Gesamt}}$  im oberen Säulenbereich sind weitere Hinweise auf anaerobe Bedingungen mit Metallsulfidfestlegung (Abb. 5.40). Die stärkere Auswaschung des Arsens legt nahe, dass die Oxide/Hydroxide weitgehend reduziert und aufgelöst wurden. Ihr Einfluss auf die Oxidation gelöster Sulfide verliert daher an Bedeutung.

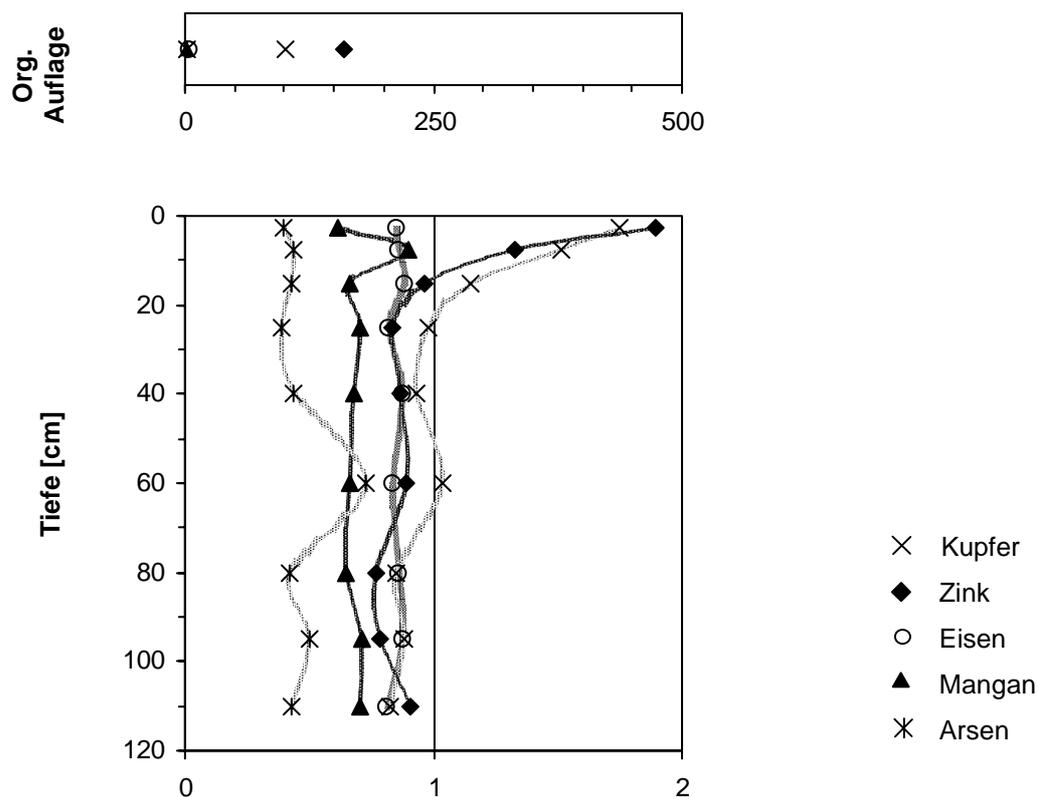


Abb. 5.40: Anreicherungsfaktoren des Kupfers, Zinks, Eisens, Mangans und Arsens in der Festsubstanz der Säule IBA-2 relativ zum unbelasteten Säulensand

Das Verhältnis des  $S/C_{\text{Org}}$  wird häufig zur Charakterisierung der Paläoredoxbedingungen herangezogen (Leventhal 1983; Jones und Manning 1994). Höhere Werte weisen dabei auf anoxische Bedingungen, niedrigere auf oxische Bedingungen hin. Aus den Säulensanden ist nur der  $C_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt bekannt, weshalb die Anwesenheit von Carbonaten das hieraus berechnete Verhältnis erniedrigen kann. Selbst wenn das  $S/C$ -Verhältnis unter den gegebenen Bedingungen nur bedingt aussagefähig ist, so weisen – beim Vergleich der Tiefenprofile beider Säulen (Abb. 5.41) – deutlich höhere Werte in Säule IBA-2 auf ein niedrigeres Redoxmilieu und auf eine

Ausbreitung der anaeroben Zone in dieser Säule hin, was mit den Resultaten der Schwefelisotopie übereinstimmt.

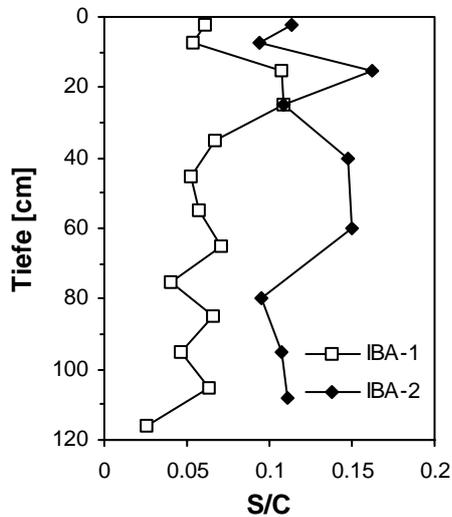


Abb. 5.41:  $S_{\text{Gesamt}}$  zu  $C_{\text{Gesamt}}$ -Verhältnis in der Festsubstanz der Säulen IBA-1 und IBA-2

#### 5.6.1.2.2 Redoxverhältnisse in den NRT-Säulen am Betriebsende

Im Vergleich zu den IBA-Säulen zeigt sich bei Säule NRT I nach ca. 9 monatiger Betriebszeit ein wesentlich inhomogeneres Tiefenprofil des  $\delta^{34}S_{\text{Gesamt-S}}$ . Es sind mehrere Bereiche mit erhöhten  $\delta^{34}S$ -Werten zu erkennen, sowohl im oberen, als auch im unteren Teil der Säule. Die Gehalte an  $C_{\text{Gesamt}}$  und  $S_{\text{Gesamt}}$  sind vergleichbar mit denen in den sandigen Horizonten der Säule IBA-1. Erhöhte  $C_{\text{Gesamt}}$  und  $S_{\text{Gesamt}}$  Gehalte sind in Säule NRT I in Tiefen anzutreffen, die sich auch durch erhöhte  $\delta^{34}S$ -Werte auszeichnen, sowie im obersten 0-5 cm Horizont der Säule.

In den oberen 15 cm der Säule finden sich – im Vergleich zu anderen Bereichen – höhere  $\delta^{34}S$ -Werte. Mit 6 bis 9‰ liegen die Werte auch deutlich über dem Durchschnitt des im Abwasser gelösten Sulfats. Es ist daher davon auszugehen, dass in diesem Bereich bakterielle Sulfatreduktion unter bezüglich der Sulfatnachlieferung limitierten Bedingungen zur Ablagerung  $^{34}S$  reicher Sulfide führte. Die Anreicherung an Zink und Kupfer (Abb. 5.42), die erhöhten Gehalte an Eisen und Molybdän, sowie die höheren S/C-Verhältnisse (Abb. 5.43) bestätigen dies. Auch das wenige Tage vor dem Abbau der Säule entnommene Porenwasserprofil weist mit der nahezu vollständigen Reduktion des mit dem Abwasser aufgegebenen Sulfats nach 5 cm

Sickerstrecke auf das Vorliegen anaerober Bedingungen und bakterielle Sulfatreduktion hin. Der tendenzielle Anstieg des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts innerhalb der oberen 10 cm kann zum einen durch die im Verlauf der Sickerstrecke zunehmende Verarmung des Restsulfats an  $^{32}\text{S}$  bedingt sein (s. Säule IBA-2) zum anderen durch einen höheren Gehalt an organischem Material aus dem Abwasser, welches hier nicht in einer Auflage abfiltriert, sondern stärker in den sandigen Bereich eingetragen werden konnte.

Weitere höhere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Tiefenprofil sind in 70-80 cm Tiefe, am Säulende und – weniger ausgeprägt – in 20-30 cm Tiefe zu erkennen. Dies deutet auf eine inselartige Ausbildung anaerober Zonen hin, in welchen bakterielle Sulfatreduktion bei einem limitierten Sulfatangebot zur Bildung und Ablagerung  $^{34}\text{S}$ -reicher Sulfide führte. Bereiche erhöhter  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte korrelieren zudem mit Anreicherungen an Kupfer, Zink oder Eisen (Abb. 5.42), höheren Schwefelgehalten (Abb. 5.28) und leicht höheren S/C-Verhältnissen (Abb. 5.43). All dies bestätigt das Vorliegen anaerober Nischen mit Sulfatreduktion und Metallsulfidfällung. Die Auswaschung des Arsens und des Mangans über das gesamte Tiefenprofil hinweg (Abb. 5.42) weist darauf hin, dass auch in benachbarten Bereichen das Redoxpotential zumindest zeitweise so niedrig war, dass es zur Auflösung und Auswaschung dieser Elemente kam. Gleichzeitig zeigt der Anstieg des Nitratgehalts im Porenwasser (Abb. 5.16), dass auch aerobe Bereiche vorhanden sein müssen.

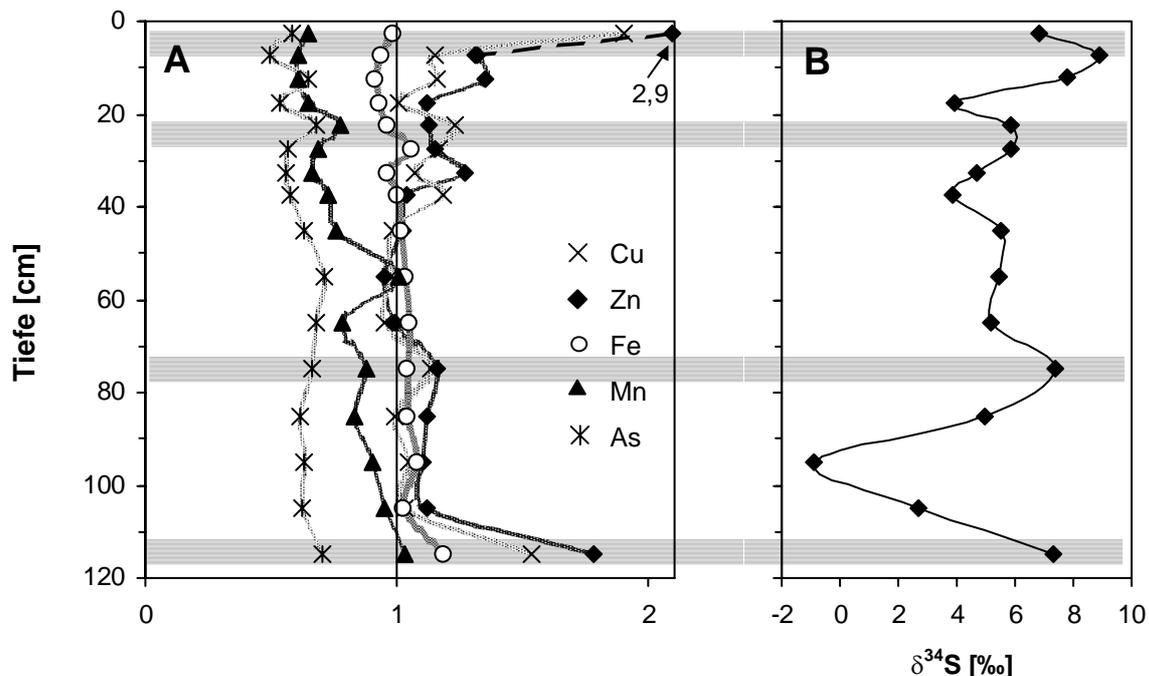


Abb. 5.42: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in Säule NRT I relativ zum unbelasteten Säulensand (A) und Korrelation mit  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  (B)

Die inselartige Ausbildung anaerober Zonen in der Säule NRT I ist durch die – im Vergleich zum Durchmesser der Säule (20 cm) – geringe Menge des aufgebracht kommunalen Abwassers zu erklären. Anaerobe Zonen können sich hier in der Nähe präferentieller Fließwege mit guter Nährstoffversorgung ausbilden. Für den anaeroben Bereich am Säulenende kann ein Aufstau des Sickerwassers verantwortlich sein, welcher beim Abbau der Säulen festgestellt wurde. Ein schwankender Sickerwasserstand kann einen häufigen Wechsel der Redoxbedingungen in den darüberliegenden Säulenbereichen bewirkt haben und damit für die Festlegung  $^{32}\text{S}$ -reicher Sulfide in 90-100 cm Tiefe verantwortlich sein.

In der über einen längeren Zeitraum betriebenen baugleichen Säule NRT II weist der bis zu einer Tiefe von ca. 70 cm erhöhte Schwefelgehalt auf eine Ausbreitung der anaeroben Bereiche hin (Abb. 5.30). Das höhere S/C-Verhältnis unterstreicht dies (Abb. 5.43).

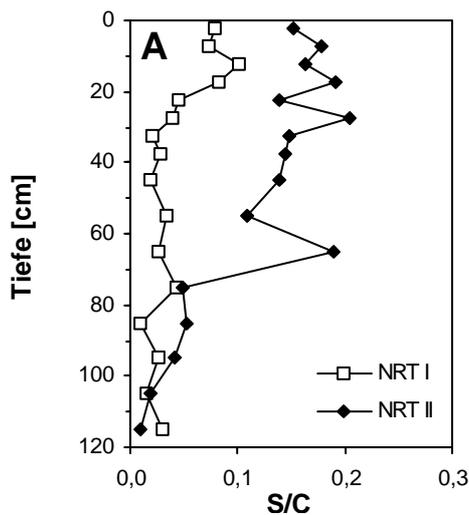


Abb. 5.43: S/C-Verhältnis in der Festsubstanz der Säulen NRT I und NRT II

Die Auswaschung des Arsens ist leicht stärker, die des Mangans deutlich stärker als in Säule NRT I (Abb. 5.44) – ein Hinweis auf länger andauernde reduzierende Bedingungen, die damit einen größeren Bereich des Säulenquerschnitts erfassen, oder auf ein weiteres Absinken des Redoxpotentials.

Im Tiefenprofil des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  ist – wie bereits in der über kürzere Zeit betriebenen Säule NRT I – kein einheitlicher Trend zu erkennen. Der – im Vergleich zur darunterliegenden Schicht – höhere  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$  im obersten, C-reichen Horizont ist wiederum durch den Eintrag suspendierten Materials des Abwassers zu erklären. Die mittleren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte um 6‰ weisen auf

Sulfatreduktion unter sulfatlimitierten Bedingungen hin, die nun im gesamten oberen Säulenbereich bis 70 cm Tiefe zeitweise vorgelegen haben müssen. Der erhöhte  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert in 60-70 cm Tiefe korreliert mit einer Erhöhung des Eisengehaltes (Abb. 5.31), des Schwefelgehaltes (Abb. 5.30) und des S/C-Verhältnisses (Abb. 5.43), was auf eine anaerobe Insel mit erhöhter Intensität sulfatreduzierender Prozesse hindeutet. Bei der ca. 100 Tage vor dem Abbau der Säule durchgeführten Porenwasserbeprobung wurde eine Reoxidationszone oberhalb dieses Horizonts festgestellt. Aufgrund der zeitlichen Differenz ist zwar nicht sicher, ob diese auch beim Abbau der Säule noch vorlag, jedoch kann der hierdurch bewirkte Anstieg im Sulfatgehalt des Porenwassers, die erneute Sulfatreduktion im darunterliegenden Säulenbereich, d.h. in 60-70 cm Tiefe, bewirkt haben. Die sich ankündigende Abnahme des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  in 70-80 cm Tiefe stimmt mit einer deutlichen Verringerung des Schwefelgehalts und des S/C-Verhältnisses im unteren Säulenbereich überein und zeigt einen Anstieg des Redoxpotentials zum Säulenende hin an. Auffällig ist der niedrige  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert in 15-20 cm Tiefe. Dieser korreliert mit einem Minimum an Kupfer, Zink und Eisen in diesem Horizont und könnte ein Indiz für Reoxidation und Verlagerung der Metalle aus diesem Bereich sein. Die Inhomogenität der Säule lässt jedoch auch zu, dass hier gerade ein Bereich beprobt wurde, in welchem bakterielle Sulfatreduktion weniger intensiv war, beispielsweise in größerer Entfernung von einem präferentiellen Fließweg mit hierdurch limitierter Nährstoffversorgung.

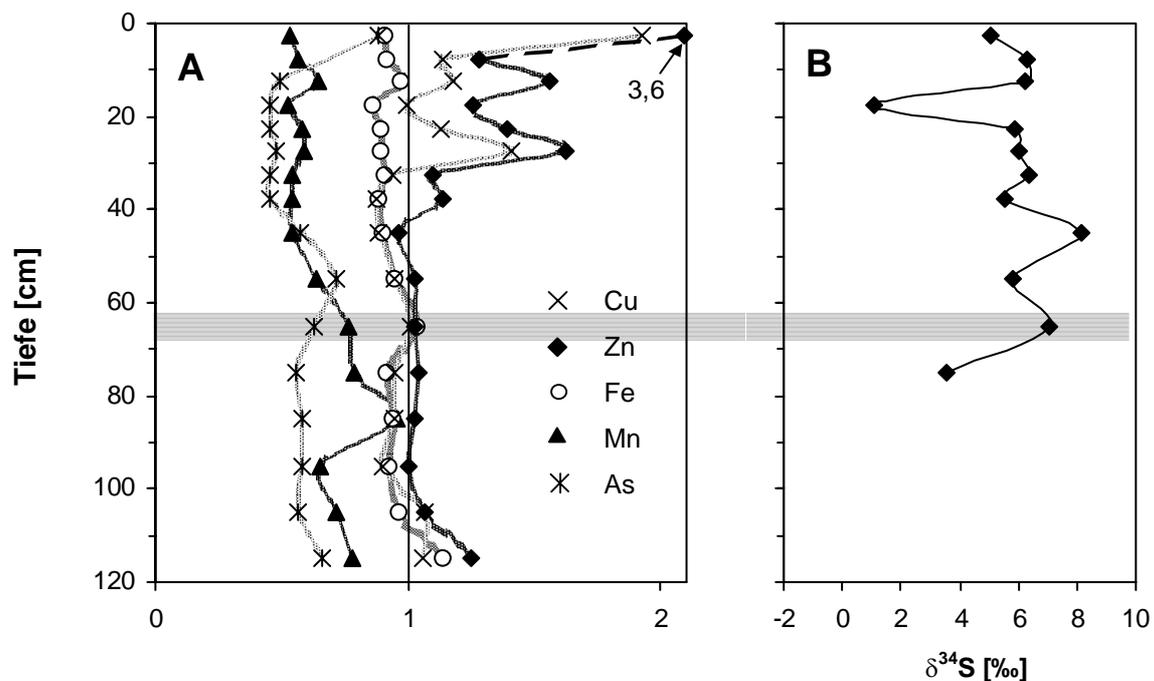


Abb. 5.44: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in Säule NRT II relativ zum unbelasteten Säulensand (A) und Vergleich mit  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  (B)

Insgesamt ist der Zusammenhang zwischen dem  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ , dem  $\text{S}_{\text{Gesamt}}$ -Gehalt und den Metellanreicherungshorizonten in dieser Säule – im Vergleich zur jüngeren Säule NRT I – nur gering ausgeprägt. Berücksichtigt man die zeitliche Entwicklung des Profils wird dies verständlich: Durch den Wechsel der Fließwege kann es in zuvor anaeroben Nischen zur Reoxidation kommen während benachbarte Bereiche anaerob bleiben oder werden. Mit längerer Betriebszeit und damit häufigerem Wechsel wachsen Bereiche, in denen zeitweise anaerobe Verhältnisse vorlagen, allmählich zusammen und erfassen einen zunehmend größeren Teil des Säulenquerschnitts. Folglich sollte das Profil mit längerer Betriebszeit geringere Schwankungen im  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  aufweisen. Dass hier dennoch ein sehr inhomogenes Tiefenprofil vorliegt mag daran liegen, dass die Betriebsdauer noch nicht ausreichend lang war. Zudem weisen sowohl das Porenwasser, wie auch das Ablaufwasser der Säule NRT II darauf hin, dass in dieser Säule noch verstärkt Reoxidationsprozesse auftreten. Die Bedingungen in dieser Säule sind somit weiterhin sowohl räumlich als auch zeitlich recht variabel und verursachen ein inhomogenes Tiefenprofil des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ .

### 5.6.1.2.3 Redoxverhältnisse in der **SAW**-Säule am Betriebsende

Das Tiefenprofil des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  in Säule SAW ist nach 21-monatiger Betriebszeit nahezu identisch mit dem der vergleichbar lang betriebenen Säule IBA-2 (18 Monate Betriebszeit): bis zu einer Tiefe von 15-20 cm zeigt sich eine Zunahme der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, unterhalb von 20 cm Tiefe eine kontinuierliche Abnahme bis zum Säulenende (Abb. 5.32). Die mit  $\sim 1\%$  geringe Fraktionierung zwischen dem im synthetischen Abwasser gelösten Sulfat und dem im obersten Horizont festgelegten Sulfid ist ein Anzeichen für hohe Sulfatreduktionsraten unter sulfatlimitierten Bedingungen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Porenwasseranalyse, nach welchen das aufgebene Sulfat bereits nach 5 cm Sickerstrecke nahezu vollständig reduziert war (Abb. 5.21). Das limitierte Sulfatangebot bei gleichzeitig hohen Sulfatreduktionsraten führt in den folgenden 15 cm der Säule zur Festlegung isotopisch zunehmend schwerer Sulfide. Unterhalb von 20 cm Tiefe weist der abnehmende  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert zum einen auf eine abnehmende Intensität der Sulfatreduktion hin, bedingt durch die abnehmende Verfügbarkeit leicht abbaubarem organischen Materials. Zum anderen sind auch in dieser Säule Reoxidationen durch Eisen- oder Manganoxide/-hydroxide möglich. Die Abnahme an Eisen im oberen Säulenbereich und an Mangan über das gesamte Profil bestätigt die reduktive Auflösung von Oxiden/Hydroxiden

(Abb. 5.33 und 5.46). Wie sich aus dem Porenwasserprofilen (Abb. 5.21 und 5.22) sowie aus dem Verlauf der Mangankonzentration (Abb. 5.13) und der Isotopie des gelösten Sulfats im Ablaufwasser (Abb. 5.12) ergibt, war die Reoxidation des Sulfids durch Oxide/Hydroxide insbesondere in den ersten 100 Versuchstagen verstärkt während im weiteren Verlauf anaerobe Bedingungen dominierten.

Das S/C-Verhältnis von nahezu 1 im obersten Säulenhorizont kennzeichnet diesen als Zone intensiver Sulfatreduktion und Sulfidfestlegung (Abb. 5.45). In den tieferen Bereichen zeigen die mit 0,2 im Vergleich zu den anderen Säulen durchgehend hohen Werte, reduzierende Bedingungen über das gesamte Profil hinweg an.

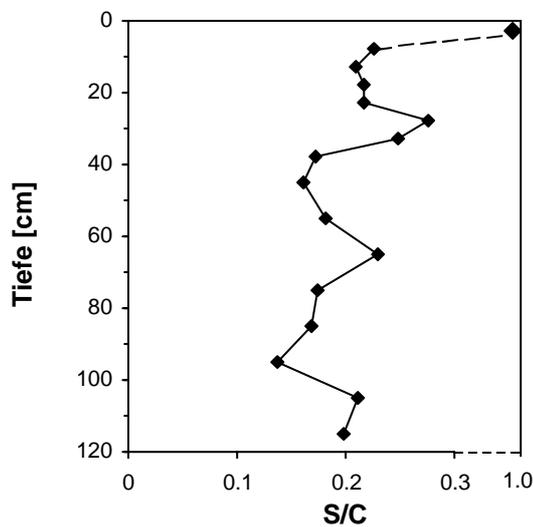


Abb. 5.45: S/C-Verhältnis in der Festsubstanz der Säule SAW

Die hohen Gehalte an Zink und Kupfer im für den Ansatz des synthetischen Abwassers verwendeten Leitungswasser führten zu einer starken Anreicherung dieser Metalle in den oberen 35 cm der Säule (Abb. 5.46). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sind die Gehalte über das gesamte Profil angereichert, was auf Metallsulfidfällung und damit anaerobe Bedingungen über das gesamte Profil hinweist. Die im Vergleich zu anderen Säulen am stärksten vorangeschrittene Auswaschung des Mangans und des Arsens in der Säule SAW lässt auf längere oder stärker reduzierende Bedingungen schließen.

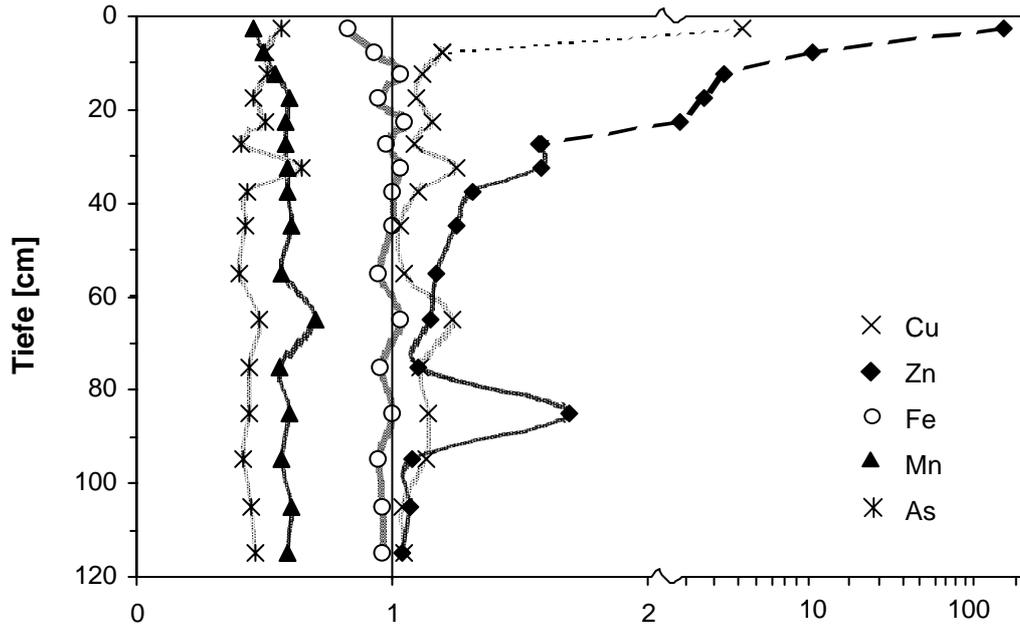


Abb. 5.46: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Arsen in der Festsubstanz der Säule SAW

Die große Schwankungsbreite des Kohlenstoff- und des Schwefelgehaltes sowie die der Kupfer- und Zinkanreicherung zeigt an, dass auch hier Sulfatreduktion und Sulfidfällung bevorzugt in Nischen mit guter Nährstoffnachlieferung entlang präferentieller Fließwege stattfanden – eine Folge der im Verhältnis zum Säulendurchmesser geringen Menge des versickernden Abwassers. Insgesamt war die Sauerstoffzehrung aufgrund des hohen DOC-Gehalts des synthetischen Abwassers jedoch so stark, dass in allen Säulenbereichen das Redoxpotential niedrig war.

#### 5.6.1.2.4 Redoxverhältnisse in der LW(Blank)-Säule am Betriebsende

In der mit Leitungswasser beschickten Säule LW(Blank) ergaben sich erwartungsgemäß keine Hinweise auf die Ausbildung anaerober Bedingungen. Der Kohlenstoff- und der Schwefelgehalt lagen im Bereich der Gehalte im Ausgangsmaterial (Abb. 5.34). Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte ließen keinen Trend erkennen, der Rückschlüsse auf biologische Prozesse erlaubt (Abb. 5.34). Aus dem Verlauf der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte mit der Tiefe ließ sich auch nicht auf eine Fraktionierung während der Bodenpassage schließen. Zwar war eine starke Anreicherung an Zink und Kupfer bis in 40 cm Tiefe zu erkennen, was jedoch auf den hohen Gehalt dieser Metalle im Leitungswasser zurückzuführen ist (Abb. 5.35 und Abb. 5.47). Die Festlegung des Kupfers und des Zinks im

aeroben Milieu ist durch die Bildung von Oxiden/Hydroxiden, Carbonaten oder durch Adsorption an Tonminerale zu erklären.

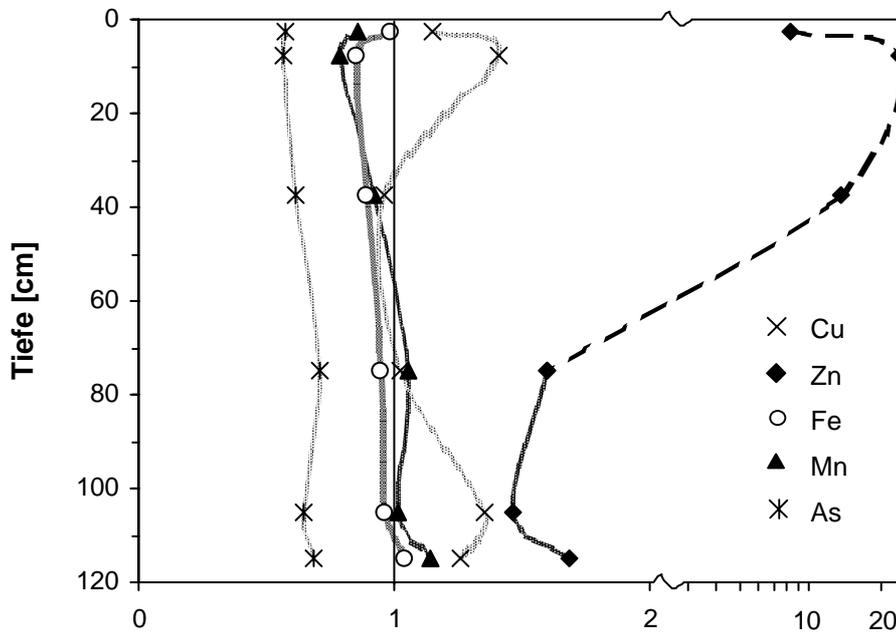


Abb. 5.47: Anreicherung an Kupfer, Zink, Eisen, Mangan, Arsen in der Säule LW(Blank) im Vergleich zum Ausgangsmaterial

Bezüglich Arsen, Mangan und Eisen zeigte sich in der Festsubstanz eine Verarmung dieser Elemente im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Abb. 5.47). Eine reduktive Auflösung von Oxiden/Hydroxiden ist in dieser Säule auszuschließen, zumal auch im Ablaufwasser keine Erhöhung der Konzentrationen dieser Elemente während des Versuchs beobachtet wurde. Möglich wäre eine Auswaschung bereits in der Phase der Säulenconditionierung oder eine Ausschwemmung in partikulärer Form, welche bei der Analytik des Ablaufwassers nicht miterfasst wurde (siehe auch Kapitel 5.6.2.1). Im Vergleich zu den anderen Säulen war die Verarmung an Arsen und Mangan in der mit Leitungswasser beschickten Säule jedoch wesentlich geringer (Abb. 5.48). Bezüglich Eisen erschwert dessen höherer Eintrag mit dem Abwasser und die Festlegung als Eisensulfid den Vergleich. Der Anstieg des Arsen- und des Mangangehalts im Ablaufwasser der anderen Säulen lässt sich damit aber eindeutig auf die erhöhte Mobilität dieser Elemente in reduzierter Form zurückführen während der fehlende Anstieg in der Säule LW(Blank) das Vorliegen aerober Bedingungen bestätigt.

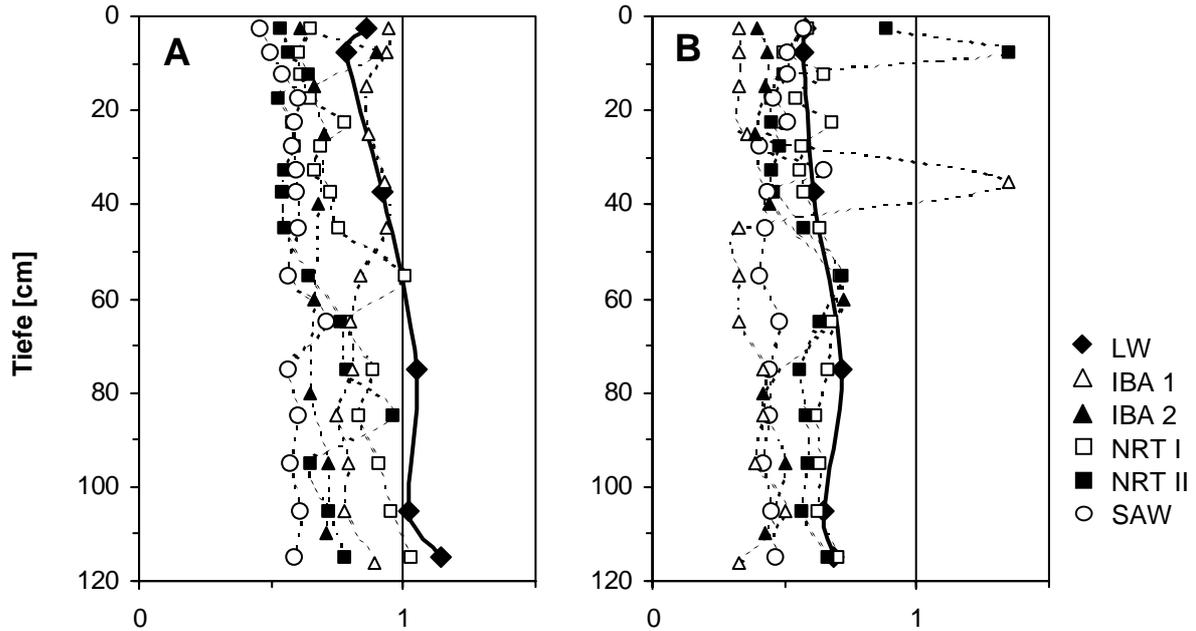


Abb. 5.48: Auswaschung des Mangans (A) und des Arsens (B) in allen Säulen, jeweils im Vergleich zum Ausgangsmaterial

### 5.6.1.3 Zusammenfassende Charakterisierung der Redoxbedingungen in den verschiedenen Säulen und Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen, dass in den mit Abwasser beschickten Säulen eine generelle Entwicklung von aeroben zu anaeroben oder zumindest teilweise anaeroben Bedingungen stattfand. Diese Entwicklung konnte sowohl zeitlich anhand der Ablaufwasserproben als auch räumlich anhand der Porenwasser- und Feststoffprofile verfolgt werden. Je nach Betriebsweise der Säulen und verwendetem Abwasser wurden hierbei unterschiedliche Entwicklungswege und Stabilitätszustände der Redoxbedingungen festgestellt. Diese kamen in einem jeweils charakteristischen Verhalten der Konzentration des Sulfats und seiner Isotopenzusammensetzung im Ablaufwasser der Säulen zum Ausdruck. Bedingt durch den hohen DOC-Gehalt des synthetischen Abwassers stellten sich in den mit diesem Abwasser betriebenen Säulen (SAW und AGK) schnell stabile anaerobe Bedingungen ein. Dies spiegelte sich in konstant niedrigen Sulfatgehalten und hohen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten des Sulfats im Ablaufwasser wider. In der mit kommunalem Abwasser im Überstau betriebenen Säule des Typs IBA führte die (bezogen auf den Säulendurchmesser) hohe Menge des aufgebrauchten kommunalen Abwassers trotz dessen niedrigen DOC-Gehalts zu einer vergleichsweise raschen Ausbildung

anaerober Bedingungen mit Sulfatreduktion. Die Bedingungen waren jedoch weitaus weniger stabil als in den mit synthetischem Abwasser beschickten Säulen. Die variable Zusammensetzung des kommunalen Abwassers, mögliche Wechsel in den Fließwegen, aber vor allem stark schwankende Durchflussraten begünstigten zumindest in Teilbereichen der Säule Reoxidationsprozesse und führten zu einer hohen Variabilität der Konzentration und der Isotopie des Sulfats im Ablaufwasser. Dieses enthielt eine Mischung aus Sulfat verschiedener Genese in wechselnden Anteilen: unverändertem Abwassersulfat,  $^{34}\text{S}$  angereichertem Restsulfat aus der bakteriellen Sulfatreduktion und  $^{32}\text{S}$  angereichertem Sulfat aus der Reoxidation des Sulfids. Die ebenfalls mit kommunalem Abwasser jedoch bei konstanter Zulauftrate beschickten Säulen des Typs NRT zeigten einerseits eine wesentlich langsamere Entwicklung als die anderen Säulen, andererseits auch eine recht inhomogene Verteilung unterschiedlicher Redoxbereiche. Während im oberen Säulenbereich anaerobe Bedingungen bakterielle Sulfatreduktion ermöglichten, kam es im unteren Bereich zur vollständigen Reoxidation des gebildeten Sulfids. Dies führte zu einer lang andauernden Phase mit (im Vergleich zum Zulauf) unveränderten Sulfatkonzentrationen und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten im Ablaufwasser. Die inhomogene Verteilung unterschiedlicher Redoxbereiche und auch die generelle Entwicklung hin zu mehr anaeroben Bedingungen mit verminderter Reoxidation wurden durch das plötzliche Auftreten von Sulfat aus – nur teilweise – reoxidiertem Sulfid im Ablaufwasser angezeigt. Als Ursache für die langsamere Entwicklung wie auch für die Inhomogenität, kann der niedrige DOC-Gehalt des kommunalen Abwassers (im Vergleich zum synthetischen Abwasser) und das größere Volumen der Säule (im Vergleich zur Säule IBA) angesehen werden. Wechsel in den präferentiellen Fließwegen bei inhomogener Verteilung der Redoxzonen und die schwankende Abwasserzusammensetzung begünstigten Reoxidationsprozesse in den Säulen des Typs NRT. Generell sollte die weitere Entwicklung dieser Säulen hin zu mehr anaeroben Bedingungen gehen, da im Füllmaterial vorhandene Oxidationsmittel wie Eisen- und Manganoxide/-hydroxide allmählich ausgewaschen werden. Dennoch könnten insbesondere Veränderungen in der Abwasserzusammensetzung weiterhin den Redoxzustand der Säulen beeinflussen und zu Variationen des Sulfatgehalts und des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser führen. Diese sollten jedoch weniger stark ausgeprägt sein als in Säule IBA-2.

Eine zeitliche Entwicklung der Redoxbedingungen anhand der Anionen- und Metallkonzentrationen im Ablaufwasser wurde auch in den Säulenversuchen von anderen Autoren beschrieben (von Gunten und Zobrist 1993; Schlieker et al. 2001a). Diese Experimente wurden jedoch mit einer konstanten Zulaufzusammensetzung während des gesamten Experiments und in gesättigter Betriebsweise durchgeführt, so dass eine kontinuierliche

Entwicklung zu beobachten war. Die ungesättigte Betriebsweise und die variierende Zulaufzusammensetzung in den hier dargestellten Säulenversuchen führte zu einem wesentlich komplexeren Entwicklungsmuster. Das unterschiedliche Verhalten der drei identisch betriebenen NRT-Säulen zeigt zudem, dass die Entwicklung und insbesondere die Verteilung präferentieller Fließwege und Redoxzonen eher zufällig erfolgte und auch vergleichsweise labil war.

In der Festsubstanz führte die unterschiedliche Betriebsweise zur Ausbildung jeweils charakteristischer  $\delta^{34}\text{S}$ -Tiefenprofile des Gesamtschwefels bzw. einzelner Schwefelfraktionen. Der Betrieb im Überstau hatte bei den Säulen des Typs IBA die Entstehung einer anaeroben Kolmationsschicht am Säulenanfang zur Folge, in welcher intensive Sulfatreduktion zur Festlegung  $^{32}\text{S}$ -angereicherter Sulfide und sulfidierter organischer Verbindungen führte. Auch im oberen Säulenbereich lagen dauerhaft anaerobe Bedingungen vor. Ein limitiertes Sulfatangebot infolge quantitativer Sulfatreduktion führte hier zur Ablagerung  $^{34}\text{S}$ -reicher Sulfide. Die Tiefenverlagerung des maximalen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts bei längerer Betriebsdauer zeigte eine Ausbreitung der dauerhaft anaeroben Zone an. Unterhalb des jeweils maximalen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts wiesen zum Säulenende hin gleichförmig abnehmende  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf abnehmende Sulfatreduktionsraten und auf einen zunehmenden Wechsel von Oxidation und Reduktion hin. Die gleichförmige Ausbildung des Tiefenprofils in diesen Säulen kann auf die im Vergleich zum Säulendurchmesser hohen Mengen an versickerndem Abwasser und damit hohe DOC-Frachten zurückgeführt werden. In den NRT-Säulen bedingte die hier (im Vergleich zum Säulendurchmesser) geringe Menge des versickernden Abwassers und dessen niedriger DOC-Gehalt ein komplexes Verteilungsmuster benachbarter aerober und anaerober Bereiche. In inselartigen anaeroben Zonen führte intensive Sulfatreduktion zur Festlegung  $^{34}\text{S}$ -reicher Schwefelverbindungen. In räumlicher Nähe zu diesen anaeroben Inseln deuten Bereiche ohne Anreicherung an Schwefel auf vorwiegend aerobe Zonen hin. Wechselnde Redoxverhältnisse oberhalb eines Stauhorizonts wurden durch das Auftreten  $^{32}\text{S}$ -reicher Schwefelverbindungen angezeigt. Trotz gleicher Sickerraten wie in den NRT-Säulen verursachte der kontinuierlich hohe DOC-Gehalt des synthetischen Abwassers in der Säule SAW wiederum ein gleichförmigeres Tiefenprofil von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$ , ein Hinweis auf eine homogenere Redoxzonierung. Hohe bzw. ansteigende  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im oberen Säulenbereich zeigten anaerobe Bedingungen an, in welchen Sulfatreduktion unter sulfatlimitierten Bedingungen stattfand. Zum Säulenende abnehmende  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte weisen auf stärkere Fraktionierungen durch eine geringere Intensität der Sulfatreduktion hin. Aber auch Reoxidationsprozesse, welche insbesondere in der Anfangsphase von Bedeutung waren, können hierfür mitverantwortlich sein. Im Vergleich zu den anderen

Säulen war diese Säule in ihrem Redoxstatus am weitesten „fortgeschritten“; dies zeigte sich auch im hohen S/C-Verhältnis und in der starken Auswaschung redoxsensitiver Elemente. Aus den ähnlichen Tiefenprofilen der im Überstau mit kommunalem Abwasser betriebenen IBA-Säulen und der mit synthetischem Abwasser betriebenen SAW-Säule wird deutlich, dass für die Ausbildung des Tiefenprofils des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Gesamt-S}}$  – und damit für die räumliche Verteilung unterschiedlicher Redoxzonen – vor allem die Fracht an organischem Material verantwortlich ist und weniger die Menge des versickernden Abwassers oder seine Aufbringungsweise.

Sowohl die Tiefenverlagerung des maximalen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts als auch die Veränderung des S/C-Verhältnisses beider unterschiedlich lange betriebenen IBA-Säulen zeigten eine Ausbreitung der anaeroben Zone mit der Zeit an. In den Säulenversuchen von Schliecker et al. (2001a) war die Verteilung der Redoxzonen während des Experimentes dagegen stationär, selbst bei unterschiedlichen Fließraten. Die Anreicherung an Schwefel betraf dort auch nur die oberen 6 – 7 cm der Säule (Schliecker et al. 2001b). Die stationäre Ausbildung der Redoxzonierung wurde von den Autoren auf die einfache Zusammensetzung der zur Beschickung verwendeten Nährlösung sowie auf die schnelle Adaptation mikrobieller Umsetzungsraten an die Fließgeschwindigkeiten zurückgeführt. Die komplexe und wechselnde Zusammensetzung des Abwassers in den hier dargestellten Säulenversuchen kann zu der beobachteten größeren Ausdehnung der Redoxzonen insgesamt und zur Ausweitung der anaeroben Zone mit der Zeit beigetragen haben. Zur Beurteilung, wann und ob sich ein stationärer Zustand einstellen wird, war die Dauer der in dieser Arbeit dargestellten Versuche jedoch nicht lang genug.

### *5.6.2 Auswirkungen der Abwasserversickerung auf den Schwermetallhaushalt und potentielle Gefährdung des Grundwassers und des Bodens*

#### *5.6.2.1 Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt*

Im Ablauf der mit Abwasser beschickten Säulen war phasenweise eine verstärkte Metall- bzw. Arsenfreisetzung zu beobachten (Abb. 5.5, 5.8, 5.9, 5.10, 5.13). Diese Freisetzung wurde, wie bereits im vorausgegangenen Kapitel diskutiert, insbesondere durch Veränderungen der Redoxbedingungen verursacht. Eine Absenkung des Redoxpotentials infolge mikrobiellen Abbaus der Abwasserinhaltsstoffe sowie mikrobielle Tätigkeit selbst führte zur Auflösung der im

Füllmaterial vorhandenen Oxide/Hydroxide und zur Auswaschung redoxsensitiver Metalle sowie daran gebundenen Arsens. Auch die Reoxidation zuvor festgelegter Metallsulfide hatte eine verstärkte Metallfreisetzung zur Folge. Dies konnte in Säule IBA-2 beim Rückgang der versickernden Abwassermenge und dem zeitgleichen Anstieg der Metall- und Sulfatkonzentration im Ablauf beobachtet werden (Abb. 5.5).

Neben Änderungen des Redoxmilieus und biologischen Prozessen können auch weitere chemische sowie physikalische Prozesse die Mobilität der Metalle beeinflussen. Bereits in der mit Leitungswasser betriebenen Säule wurde am Betriebsende eine Verarmung der Festsubstanz an Arsen festgestellt (Kap. 5.6.1.2.4). Da im Ablaufwasser während des Betriebs keine erhöhten Arsengehalte bestimmt wurden, muss der Austrag entweder in partikulärer Form erfolgt sein oder aber bereits in der Konditionierungsphase. Arsen liegt unter oxidischen Bedingungen im wässrigen Milieu vorwiegend als Arsenat vor, mit einer starken Tendenz zur Adsorption an Eisen- und Manganoxide/-hydroxide (Alloway 1995; Masscheleyn und Patrick 1994). Vergleicht man das Fe:Mn:As-Verhältnis im Ausgangssand (863:22:1) mit dem nach Betriebsende (162:2:1) so zeigt sich eine zunehmende Tendenz zur Auswaschung, in der Reihenfolge Arsen > Mangan > Eisen. Dies zeigt, dass Arsen nicht einfach nur partikulär mit Eisen- und Manganoxiden/-hydroxiden ausgewaschen wurde, sondern dass zusätzlich eine Desorption des Arsens zur Mobilisierung beitrug. Die kontinuierliche Beschickung mit nahezu arsenfreiem Wasser kann hierfür verantwortlich sein. Auch das in der Konditionierungsphase verwendete demineralisierte Wasser kann aufgrund seiner geringen Leitfähigkeit die Desorption des Arsens verstärkt haben (Dankwarth und Gerth 2002; Delay 2003). Die stärkere Auswaschung des Mangans im Vergleich zu der des Eisens steht im Einklang mit dessen höherer Löslichkeit (Alloway 1995).

Die Gegenwart gelösten organischen Materials, welches als Komplexbildner fungieren kann, führt zu einer erhöhten Mobilität der Metalle (z.B. Schmitt et al. 2002). Gleiches gilt für die Kolloidbildung (Schmitt et al. 2002) oder die physikalische Adsorption an Oberflächen mobiler Bakterien (Yee and Fein 2002). Der Vergleich des Metallaustrags in den ersten Versuchstagen zwischen den mit Abwasser beschickten Säulen (100-200 µg/l) und der mit Leitungswasser beschickten Säule (20-30 µg/l) weist auf eine leichte Erhöhung der Mobilität durch die Abwasserinhaltsstoffe hin. Der Austrag der Metalle und die Metallverteilung in der Festsubstanz wird auch allein durch die Strömung des versickernden Wassers beeinflusst. Ein partikulärer Austrag des Mangans und des Arsens mit dem Abwasserstrom kann, wie oben und in Kapitel 5.6.1.2.4 diskutiert, mitverantwortlich sein für die Verarmung dieser Elemente in der Festsubstanz. Im Feststoffprofil der Säule Blank ist eine deutliche Tiefenverlagerung des Eisens,

Arsens und Mangans zu erkennen, die ebenfalls zum Teil mit einem advektiven Transport mit dem Sickerwasser erklärt werden kann. Adsorptionsprozesse an Mineraloberflächen können hier zu einer Verzögerung des Transports und zum Rückhalt in der Säule führen (Alloway und Ayres 1996).

In den Säulen fand auch eine Anreicherung insbesondere chalkophiler Metalle wie Kupfer, Zink und Eisen statt (Abb. 5.39, 5.40, 5.42, 5.44, 5.46). Die Metallgehalte korrelierten stark mit Schwefel- und Kohlenstoffgehalten. Die Korrelation mit den Kohlenstoffgehalten kann zum einen indirekt dadurch bedingt sein, dass bei hohen Gehalten an organischem Material auch intensive Sulfatreduktion möglich und hierdurch die Metallsulfidfällung verstärkt ist. Zum anderen können Metalle auch direkt an organisches Material gebunden sein. Metallkationen können beispielsweise an Zellwänden festsitzender Bakterien bzw. deren funktionelle Gruppen adsorbiert und dadurch angereichert werden (z.B. Beveridge und Koval 1981; Beveridge und Fyfe 1985; Fein et al. 2002). Auch organisches Material bzw. feste Huminstoffe, welche mit dem Abwasser eingeschwemmt und festgelegt wurden, können zur Festlegung von Metallkationen beitragen (Alloway und Ayres 1996). Kupfer und Zink liegen in geringeren Mengen vor, haben aber im Vergleich zu Eisen eine schnellere Reaktionskinetik bezüglich der Sulfidbildung (Morse und Luther II 1999). In der organischen Auflage der Säule IBA-1 liegt das molare Verhältnis des Sulfid-S zur Summe des Kupfers und Zinks bei 5,6:1, d.h. die Menge des vorhandenen Sulfids ist ausreichend für eine Festlegung dieser Metalle als Sulfide. Bis in eine Tiefe von 40 cm steigt dieses Verhältnis weiter an, so dass auch hier eine sulfidische Festlegung möglich ist. Berücksichtigt man in der organischen Auflage zusätzlich den Gehalt an Eisen, so ergibt sich ein molares Sulfid:Metall-Verhältnis von lediglich 0,44:1. Theoretisch können daher nur 44% der Metalle als Monosulfide vorliegen, im Falle von Disulfiden wird der Anteil noch geringer. Ein überwiegender Teil insbesondere des Eisens muss daher entweder an organisches Material gebunden sein oder als Oxide/Hydroxide vorliegen. Zur Tiefe hin verhindert die Dominanz der Eisenauswaschung eine weitere Spezifizierung.

### 5.6.2.2 Bilanzierung der Metallfestlegung und -auswaschung

Bezüglich Arsen und Mangan zeigen zum einen die Verarmung des Füllmaterials nach dem Säulenbetrieb (Abb. 5.39, 5.40, 5.42, 5.44, 5.46), zum anderen auch die hohen Ablaufkonzentrationen, dass diese Metalle/Metalloide nicht nur aus dem Abwasser sondern vielmehr aus dem Füllmaterial stammen. Für andere Metalle, beispielsweise Nickel, ist die Quelle

dagegen nicht eindeutig. Auch ein Vergleich der bei verschiedenen Betriebsbedingungen festgelegten bzw. mobilisierten Schwermetalle und Spurenelemente erfordert eine detailliertere Berechnung.

Die Sandfüllungen der Gemeinschaftssäulen wiesen zum Zeitpunkt des Abbaus Gewichte zwischen 61 und 62,4 kg auf mit Wassergehalten von 5 – 6% (Datenpool Forschergruppe Kanalleckage). Hieraus lässt sich ein mittleres Gesamttrockengewicht von 58 kg/Säule errechnen. Säule IBA-2 zeigte während der Laufzeit einen schwankenden Wassergehalt von 1 l in 14,5 kg feuchtem Sand (6,9%) bis 1,35 l (9%) (Hua et al. 2003). Hieraus ergibt sich für Säule IBA-2 ein Trockengewicht der Sandfüllung von 13,5 kg, welches auch für die baugleiche Säule IBA-1 zugrunde gelegt werden kann.

In **Säule LW/Blank** beträgt die Menge des fehlenden **Mangans** am Ende des Betriebs 154 mg (3,4%) (Abb. 5.49). Im Feststoffprofil zeigt sich eine Tiefenverlagerung des Mangans, die bei dieser Säule mit einer Verlagerung der Tonfraktion erklärbar ist (Abb. 5.35 und 5.47). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen des am Forschungsprojekt „Kanalleckage“ beteiligten Instituts für Hydromechanik (IFH) aus Säule NRT I, nach welchen im unteren Bereich der Säule eine Abnahme der Porosität erkennbar ist (unveröffentlichte Ergebnisse des IFH). Im Netto-Säulenablauf (Menge im Zulauf abzüglich der Menge im Ablauf) wurde mit 5 mg Mangan über die gesamte Laufzeit hinweg nur ein Bruchteil des in der Festsubstanz fehlenden Mangans wiedergefunden. Hinsichtlich **Eisen** ist die Verarmung der Festsubstanz (6,7% bzw. 12 g Fe) prozentual vergleichbar mit der des Mangans (Abb. 5.49). Auch hier beträgt die Differenz des Zu- und Ablaufs weniger als ein Prozent (2 mg Fe) der insgesamt mobilisierten Eisenmenge.

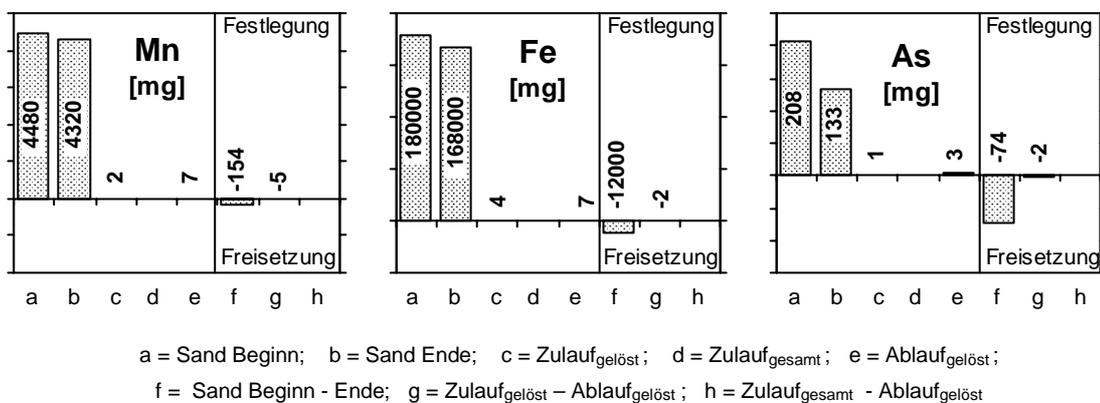


Abb. 5.49: Bilanzierung der Gehalte bzw. Frachten des **Mangans**, **Eisens** und **Arsens** im Sand vor und nach der Beschickung mit Leitungswasser bzw. im Zu- und Ablaufwasser der **Säule LW(Blank)**

Bezüglich **Arsen** beträgt die Änderung in der Festsubstanz 74 mg, d.h. ca. 36% des Arsens wurden ausgewaschen (Abb. 5.49). Auch diesem Änderungsbetrag steht mit 2 mg Arsen aus der Differenz des Säulenzu- und -ablaufs nur ein Bruchteil von 1/37 gegenüber. Ein kleinerer Teil kann mit Mangan und Eisen in partikulärer Form ausgetragen worden sein. Überwiegend scheint Arsen aber bereits in der Konditionierungsphase der Säulen ausgewaschen worden zu sein (s. o.). Bei der Betrachtung des Abwassereinflusses, d.h. in den übrigen Säulen, ist daher vor allem der Austrag des Arsens bereits in der mit Leitungswasser beschickten Säule, zu berücksichtigen, während die Anteile des Mangans und Eisens im Vergleich zu den insgesamt in der Festsubstanz vorhandenen Gehalten vernachlässigt werden können.

Auch in den **anderen Säulen** war hinsichtlich **Mangan** eine Verarmung erkennbar (Abb. 5.39, 5.40, 5.42, 5.44, 5.46). In Säule SAW beträgt diese 41% (1820 mg) des ursprünglich in der Festsubstanz vorhandenen Mangans (Abb. 5.50). Aus dem Netto-Ablauf ergibt sich mit 1340 mg freigesetztem Mangan ein vergleichbarer Wert. Die Differenz aus dem fehlenden Mangan in der Festsubstanz und dem Mangan im Netto-Ablauf (476 mg Mn bzw. ca. 26%) kann durch partikulären Austrag verursacht worden sein. In Säule NRT II war die Manganverarmung der Festsubstanz mit 33% (1490 mg) trotz gleicher Laufzeit weniger ausgeprägt, was auf die weniger reduzierenden Bedingungen in dieser Säule zurückzuführen ist (Abb. 5.50). Im Ablaufwasser wurde mit 1410 mg gelöstem Mangan eine vergleichbare Menge wiedergefunden. Berücksichtigt man noch einen suspendierten Eintrag an Mangan mit dem Abwasser, welcher etwa das 3-fache des gelösten Anteils beträgt (s. Kapitel 5.3.3) so wird die Netto-Ablaufmenge geringer (1140 mg Mn) und ihre Differenz zur fehlenden Menge in der Festphase größer. Demnach müssten bei dieser Säule ca. 23% des fehlenden Mangans in suspendierter Form ausgetragen worden sein. In Säule NRT I ist die Manganverarmung in der Festsubstanz mit 19% (755 mg) geringer, was durch die kürzere Laufzeit der Säule erklärt werden kann (Abb. 5.50). Im Ablaufwasser wurden 708 mg gelösten Mangans wiederbestimmt. Unter Berücksichtigung des suspendierten Materials, entsprechend dem oben erwähnten Verhältnis, ergibt sich hier ein Anteil von 18% für den Austrag in suspendierter Form.

Säule IBA I wies mit 15% eine deutlich geringere Manganverarmung in der Festsubstanz auf, was auf die kurze Laufzeit von nur 4 Monaten zurückgeführt werden kann. Bei Säule IBA II ist der Wert mit 32% vergleichbar dem in Säule NRT II. Beide Säulen wurden mit kommunalem Abwasser und ähnlich lange betrieben. Die Bilanzierung dieser Säulen ist im Anhang (Kap. 8.10, Abb. 8.5 und 8.6) enthalten.

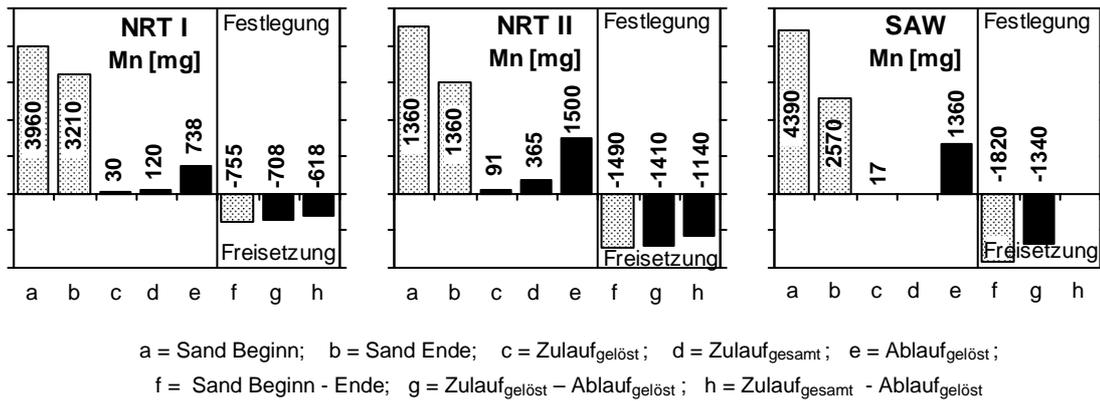


Abb.5.50: Bilanzierung der **Mangan**gehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen **NRT I**, **NRT II** und **SAW**. Dem Zulauf<sub>gesamt</sub> des kommunalen Abwassers wurde der 4-fache Wert der gelösten Manganmenge zugrundegelegt

Säulenexperimente von von Gunten und Zobrist (1993) ergaben einen Anteil von 15% des insgesamt vorhandenen Mangans, welcher von Mikroorganismen umgesetzt wurde. Berücksichtigt man in Säule SAW nur den tatsächlich in gelöster Form ausgetragenen Mangananteil, so wurde hier mit 30% deutlich mehr Mangan reduziert. Für Säule NRT II ergibt sich unter Miteinbeziehung eines zusätzlichen suspendierten Eintrags ein Anteil von 26%, für Säule NRT I von 16%. Der etwas höhere Anteil an mikrobiell reduziertem Mangan in den hier dargestellten Säulen kann durch den höheren Nährstoffgehalt der Abwässer und die längere Laufzeit erklärt werden.

Bezüglich der Menge, an der die Festsubstanz an **Arsen** verarmt ist, zeigt sich bei den Säulen Blank, NRT I, NRT II und SAW eine eindeutige Tendenz, die der des zunehmend „fortgeschritteneren“ Redoxzustands entspricht: in Säule Blank ergibt sich ein Minus von 35,8%, in Säule NRT I von 37,2% (82 mg As), in NRT II von 42% (98 mg As) und in SAW von 54% (123 mg As) (Abb. 5.51). In Säule NRT I ist die Verarmung damit um 1,4% stärker als in Säule Blank, d.h. es wurden ca. 3 mg As zusätzlich ausgewaschen. Dies entspricht nahezu der Differenz aus Zu- und Ablauf (4 mg As). Auch bei den Säulen NRT II und SAW liegen die zusätzlich aus der Festsubstanz ausgewaschenen Mengen im Bereich derer, die im Ablauf wiedergefunden wurden. Säule IBA 2 weist eine Verarmung von 52% (22 mg As) auf (s. Anhang Kap. 8, Abb. 8.6) und ist damit mit Säule SAW vergleichbar. Außergewöhnlich ist der hohe Anteil an fehlendem Arsen in Säule IBA-1 (55%). Mangels kontinuierlicher Ablaufmessungen ist eine Überprüfung anhand des Ablaufwassers hier nicht möglich. Jedoch zeigen die Säulen des Typs IBA auch bei anderen Elementen eine deutliche Auswaschung im unteren Säulenbereich an (Abb. 5.39 und 5.40). Die andere Konstruktionsweise dieser Säulen, im Vergleich zu der der

Gemeinschaftssäulen, könnte hier für eine stärkere Auswaschung partikulären Materials der Tonfraktion verantwortlich sein, wogegen bei den Gemeinschaftssäulen aufgrund der Abnahme der Porosität von einer Tiefenverlagerung auszugehen ist.

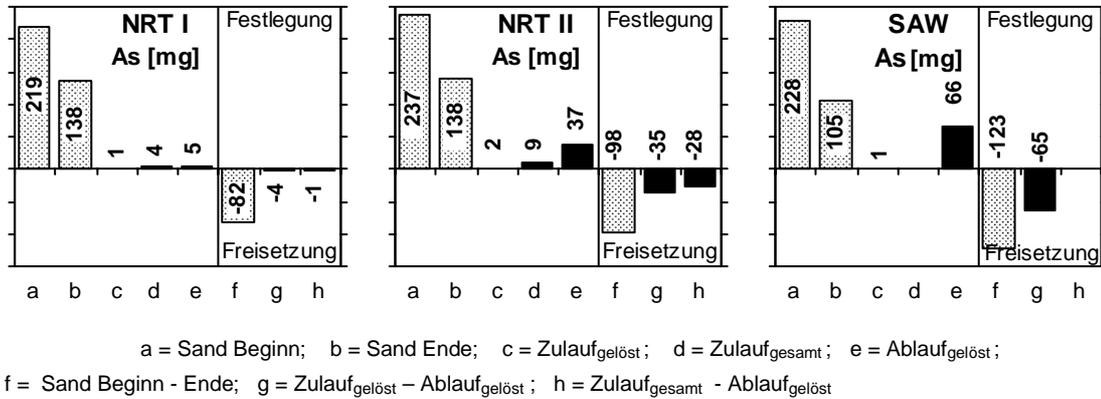


Abb. 5.51: Bilanzierung der **Arsen**gehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen **NRT I**, **NRT II** und **SAW**. Dem Zulauf<sub>gesamt</sub> des kommunalen Abwassers wurde der 4-fache Wert der gelösten Arsenmenge zugrundegelegt

Säule NRT I zeigt eine Verarmung an **Nickel** in der Festschubstanz (11% bzw. 27 mg) (Abb. 5.52). Aus der Differenz des gelösten Zu- und Ablaufs ergibt sich eine geringe, jedoch nicht signifikante (2 mg Ni) Freisetzung des Nickels. Berücksichtigt man zusätzlich den suspendierten Anteil im Zulauf, weist dieser auf eine Festlegung hin. Eine Freisetzung des Nickels wurde vor allem in der Anfangsphase der Säulenexperimente durch erhöhte Konzentrationen im Ablaufwasser angezeigt (Abb. 5.8, 5.9., 5.10). Unter anaeroben Bedingungen, welche sich mit der Zeit zumindest in einigen Säulenbereichen einstellten, kann Nickel aber in sulfidischer Form festgelegt werden. Eine Auswaschung des Nickels aus der Festschubstanz wird bei Säule NRT I somit durch eine gleichzeitige oder spätere Festlegung mit dem Abwasser eingebrachten Nickels überlagert. Säule NRT II zeigt eine etwas geringere Verarmung der Festschubstanz (6% bzw. 17 mg Ni), die Differenz aus Zu- und Ablauf entspricht der in Säule NRT I (Abb. 5.52). Neben dem längeren und damit höheren Nickeleintrag mit dem Abwasser führen hier die anaeroben Bedingungen zu einer verstärkten Festlegung und damit zu einer scheinbar geringeren Auswaschung im Vergleich zu Säule NRT I. Im „Netto“-Ablauf der Säule SAW fand sich zwar über die Laufzeit hinweg die größte Nickelmenge (7 mg Ni), was für eine stärkere Mobilisierung durch das synthetische Abwasser im Vergleich zum kommunalem Abwasser bzw. Leitungswasser spricht. Am Betriebsende überwiegt in der Festschubstanz jedoch die Festlegung des Nickels (8% bzw. 19 mg Ni), verursacht durch den weiter fortgeschrittenen Redoxzustand mit umfangreicher Sulfidbildung. Bei den Säulen des Typs IBA fand aus dem Füllmaterial eine Mobilisierung statt (s.

Anhang Abb. 8.5 und 8.6). Das zusätzlich mit dem Abwasser eingetragene Nickel wurde hier vor allem in der organischen Auflage festgelegt und gelangte nur in geringem Umfang in die sandigen Horizonte.

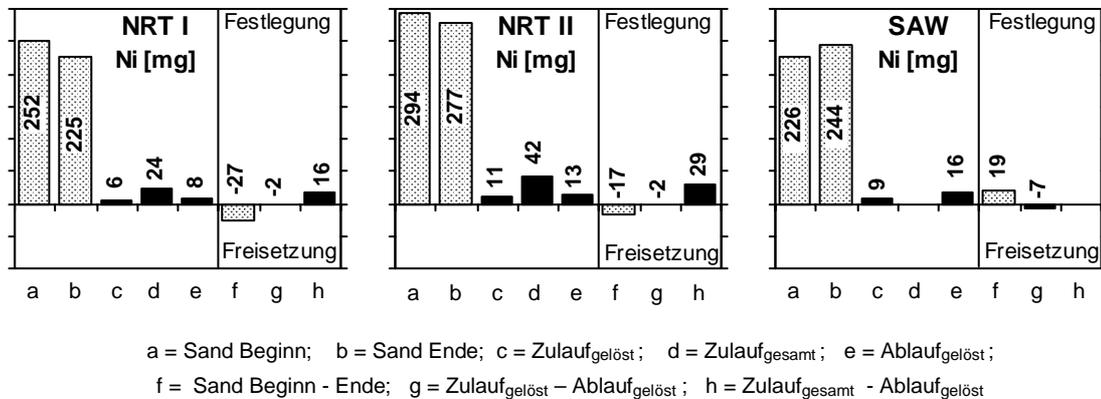


Abb. 5.52: Bilanzierung der **Nickel**gehalte bzw. -frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen **NRT I**, **NRT II** und **SAW**. Dem Zulauf<sub>gesamt</sub> des kommunalen Abwassers wurde der 4-fache Wert der gelösten Nickelmenge zugrundegelegt.

Hinsichtlich der Metalle **Zink** und **Kupfer** ergibt sich für die Säulen Blank, SAW, NRT I und NRT II sowohl aus Festsubstanz als auch aus Differenz von Zu- und Ablauf jeweils eine Festlegung. Exemplarisch dargestellt ist in Abbildung 5.53 die Bilanzierung für Kupfer in Säule NRT I. In den Säulen IBA-1 (Abb. 5.53) und IBA-2 (s. Anhang Abb. 8.6) weist die Festsubstanz nach Betriebsende jedoch auf eine Auswaschung hin. Dies ist bei diesen Säulen auf die überwiegende Festlegung der Metalle in der organischen Auflage zurückzuführen, während im unteren Säulenbereich eine Auswaschung aus dem Füllmaterial dominiert (Abb. 5.39, 5.40). Als Ursache kommt auch hier wieder die andere Konstruktionsweise der Säulen und die zeitweise hohen Sickerraten in Betracht, die einen Austrag des Feinmaterials begünstigten.

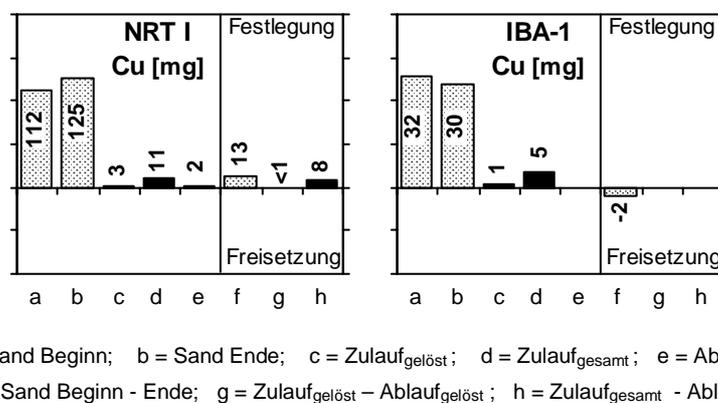


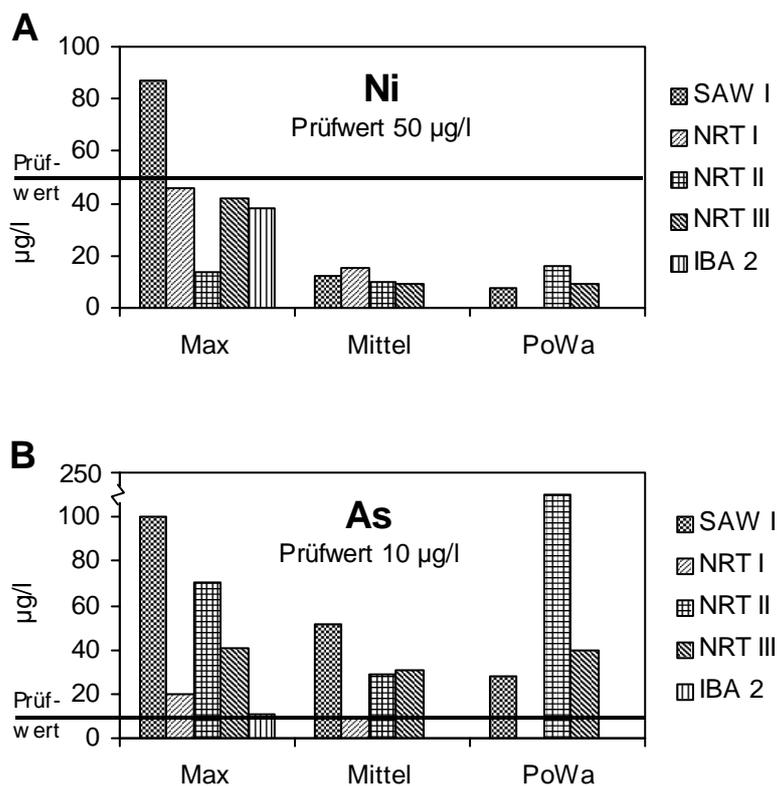
Abb. 5.53: Bilanzierung der **Kupfer**gehalte bzw. Frachten im Sand vor und nach der Beschickung bzw. im Zu- und Ablaufwasser der Säulen **NRT I** und **IBA-1**. Dem Zulauf<sub>gesamt</sub> des kommunalen Abwassers wurde der 4-fache Wert der gelösten Kupfermenge zugrundegelegt

### 5.6.2.3 Abschätzung des Gefährdungspotenzials

Regelungen, die der Beurteilung einer potentiellen Gefährdung des Grundwassers zugrunde zu legen sind, ergeben sich u.a. aus dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG), der Grundwasserverordnung (GrWV), der Trinkwasserverordnung (TrinkWV) und der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) und die zugehörige Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) enthalten Regelungen zum Schutz des Bodens vor schädlichen Veränderungen und sind bei der Abschätzung einer potentiellen Bodengefährdung durch die Abwasserversickerung zu berücksichtigen. Zusätzlich sind auch hier Regelungen zum Schutze des Grundwassers zu finden.

Nach dem WHG ist Abwasser so zu entsorgen, dass das „Wohl der Allgemeinheit“ nicht beeinträchtigt wird. Eine direkte Schadstoffeinleitung in das Grundwasser ist nach der EU-WRRL verboten. Auch das WHG stellt das Grundwasser unter einen besonderen Schutz. In der zum WHG gehörigen GrWV sind Regelungen zum Schutz des Grundwassers vor bestimmten gefährlichen Stoffen enthalten. Das Einleiten von Stoffen der Liste II, zu der viele der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Metalle und Metalloide zählen, darf dann erlaubt werden, wenn „keine schädlichen Verunreinigungen oder nachteiligen Veränderungen des Grundwassers, keine Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit“ u.ä. zu erwarten sind. In Anlehnung an das von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) verfasste Grundsatzpapier zum „vorsorgenden Grundwasserschutz bei Abfallverwertung und Produkteinsatz“ (GAP-Papier, LAWA 2002) werden in der folgenden Diskussion der Beurteilung der potentiellen Gefährdung die Prüfwerte der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser zugrunde gelegt. Fraglich ist noch der Ort der Beurteilung. Die Abwassereinleitungsverordnung (AbwV) legt als Bezugspunkt die Stelle der Einleitung in das Gewässer fest. Die Grenzwerte sind dabei vor der Vermischung einzuhalten. In der BBodSchV wird der Übergangsbereich von der wasserungesättigten zur wassergesättigten Zone angegeben. Um den Vorsorgeprinzip Rechnung zu tragen, sollen nach dem GAP-Papier die Geringfügigkeitsschwellen jedoch bereits in der ungesättigten Zone eingehalten werden. Kleinräumige oder kurzzeitige Überschreitungen Geringfügigkeitsschwellen sind jedoch zulässig. Da in den dargestellten Säulenversuchen die Länge der Säulen entsprechend dem mittleren Grundwasserabstand gewählt wurde, werden zur Beurteilung einer potentiellen Grundwassergefährdung die Gehalte im Säulenablauf zugrundegelegt. Die Gehalte im Porenwasser sind im Sinne des Vorsorgeprinzips zu berücksichtigen.

Die Prüfwerte (PW) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser wurden im Ablaufwasser der Säule SAW bezüglich Kupfer (PW: 50µg/l) und Zink (PW 500 µg/l) an machen Beprobungstagen überschritten. Die maximale Ablaufkonzentration des Kupfers lag bei 87,3 µg/l, die des Zinks bei 525 µg/l. Auch Säule NRT III zeigte im Ablaufwasser vereinzelt Gehalte nahe dem Prüfwert für Zink (418 µg/l). Über die Laufzeit gemittelt lag die täglich mit einem Liter Sickerwasser ausgetragene Menge dieser Metalle mit 4,7 µg/l Kupfer in Säule SAW und 68 bzw. 78 µg/l Zink in Säule SAW bzw. NRT III jedoch deutlich unterhalb des Prüfwertes. Hinsichtlich Nickel zeigten sowohl die NRT-Säulen wie auch Säule IBA-2 maximale Ablaufkonzentrationen im Bereich des Prüfwertes (PW: 50 µg/l) (Abb. 5.51A). Bei Säule SAW wurde mit einer maximalen Ablaufkonzentration von 87,3 µg/l Nickel der Prüfwert überschritten. Über die Laufzeit hinweg gemittelt lagen die täglichen Austragskonzentrationen mit Werten zwischen 9,5 und 15,3 µg/l auch hier unterhalb des Prüfwertes.



Max = maximale Ablaufkonzentration  
Mittel = durch das Abwasser freigesetzte Menge, gemittelt über die Laufzeit (µg/L\*d)  
PoWa = maximale Konzentration im Porenwasser

Abb. 5.54: Konzentrationen des Nickels (A) und Arsens (B) im Sickerwasser der Säulen SAW, NRT I, NRT II und IBA-2 im Vergleich zum Prüfwert für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser (BBodSchV)

Für Mangan enthält die BBodSchV keine Regelungen. Berücksichtigt man jedoch den in der TrinkWV angegebenen Grenzwert von 0,05 mg/l so könnten die freigesetzten Mengen zu einem Mehraufwand bei der Trinkwasseraufbereitung aus dem Grundwasser führen. Für Arsen liegt der Prüfwert bei 10 µg/l. Mit Ausnahme der mit Leitungswasser beschickten Säule zeigten sich in allen anderen Säulenabläufen Maximalwerte über diesem Wert. Säule NRT I lag mit einer durchschnittlichen täglichen Ablaufkonzentration von 9,4 µg/l knapp unter dem Grenzwert. Die Säulen NRT II, III und SAW überschritten mit mittleren täglichen Ablaufkonzentrationen von 28,6 – 51,1 µg/l deutlich den Prüfwert (Abb. 5.54B). Im Sinne des vorsorgenden Grundwasserschutzes, wären auch die Gehalte im Sickerwasser der ungesättigten Zone, d.h. im Porenwasser der Säule zu berücksichtigen. Hier lagen die Arsengehalte mit bis zu 222 µg/l noch weit höher als im Säulenablauf. Die Zeitdauer, in denen die Arsenmengen freigesetzt werden, d.h. die Laufzeit der Säulen, ist mit 256 – 646 Tagen auch nicht als kurzfristig zu bezeichnen. Ausgehend von den noch im Füllmaterial enthaltenen Arsenmengen ist von einem weiteren Andauern der Freisetzung auszugehen. Beispielsweise würde bei gleicher Freisetzungsrage, die Arsenauswaschung in Säule NRT II noch mehr als 6 Jahre andauern.

Das freigesetzte Arsen entstammte, wie in Kapitel 5.6.2.2 ermittelt, aus dem zur Füllung der Säulen verwendeten Sand und nicht aus dem Abwasser selbst. Nach dem GAP-Papier (LAWA 2002) ist bei der Beurteilung auch zu berücksichtigen ob ein eingebrachter Stoff zu Milieuveränderungen führt, die im weiteren Fließweg zu einer erhöhten Freisetzung geogener oder anthropogener Schadstoffe aus dem Material des Untergrundes führen. Die zusätzliche Freisetzung geogen vorhandenen Arsens aufgrund der durch das Abwasser bedingten Milieuveränderungen konnte in den vorangegangenen Kapiteln nachgewiesen werden.

Die geogenen Hintergrundwerte für Arsen im Grundwasser Baden-Württembergs (Basismessnetz des Grundwasserüberwachungsprogramms) liegen bei 0,45 µg/l (Medianwert, LFU 1999). In Siedlungsbereichen (Emittentenmessstellen Siedlung des Grundwasserüberwachungsprogramms) liegt der Medianwert der Arsengehalte im Grundwasser bei 1,4 µg/l (LFU 1999). Festgestellte Überschreitungen des Grenzwerts der TrinkwV (0,01 mg/l As) konnten hierbei hauptsächlich auf Emissionen aus Altlasten, Deponien etc. zurückgeführt werden. Die Nähe zu Strassen wird als Ursache ebenfalls in Betracht gezogen (LFU 1999). Das häufig gleichzeitige Auftreten von Grenzwertüberschreitungen durch Arsen und EDTA lässt auch undichte Abwasserkanäle als möglichen Kontaminationspfad in Betracht ziehen (LFU 1999).

Das BBodSchG und die dazugehörige BBodSchV enthalten Regelungen zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen. Da die Sedimente unter einer Kanalleckage eine „Filter/Pufferfunktion zum Schutz des Grundwassers“ haben, erfüllen sie die Voraussetzungen, die für den Begriff „Boden“ im BBodSchG. Die BBodSchV enthält „Prüfwerte“, bei deren Überschreitung im Einzelfall zu überprüfen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung vorliegt. Im weiteren sind „Vorsorgewerte“ festgelegt, bei deren Überschreitung die „Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung“ besteht und weitere „Zusatzbelastungen“ beschränkt sind.

In den sandigen Horizonten aller Säulen wurden nach der Abwasseraufgabe die Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch in keinem Fall überschritten. Eine „schädliche Bodenveränderung“ i.S.d. BBodSchG wurde hiernach durch die Abwasseraufgabe nicht verursacht. Dagegen besteht bemerkenswerterweise „die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung“ – d.h. eine Überschreitung der Vorsorgewerte liegt vor – bei den mit Leitungswasser bzw. synthetischem Abwasser betriebenen Säulen. Hier überstiegen die Zinkgehalte um das 3-fache (Säule LW/Blank) bis 20-fache (Säule SAW) den angegebenen Grenzwert von 60 mg/kg. Theoretisch wären hiernach die Frachten, die jährlich zusätzlich eingebracht werden dürften, begrenzt. Auch diese Aufbringungsgrenzen (1.200 g/h\*a bzw. 3,77 mg/Säulenfläche\*a) würden mit den im Leitungswasser enthaltenen Zinkkonzentrationen um das 100-fache überschritten. Die Vorsorgewerte wurden auch in der organischen Auflage der IBA-Säulen deutlich überschritten, und zwar bezüglich aller Metalle, für die Regelungen in der BBodSchV enthalten sind (Cd: Faktor 2-3, Pb: Faktor 1, Cr: Faktor 1-2, Cu: Faktor 100, Ni: Faktor 3-6, Zn: 20-30). Auch hier wären somit die jährlichen Zusatzfrachten begrenzt, auf Mengen, die mit den im Abwasser vorliegenden Konzentrationen zumeist deutlich überschritten würden (Cd: Faktor 5-6, Pb: Faktor 1, Cr: Faktor 1-2, Cu: Faktor 6-7, Ni: Faktor 37, Zn: Faktor 40). Fraglich ist jedoch, ob die organische Auflage als Boden im Sinne des BBodSchG angesehen werden kann oder ob sie nicht eher als Klärschlamm zu bezeichnen ist. Die in der AbfklärV angegebenen Grenzwerte der Schwermetalle werden in der org. Auflage nicht überschritten.

Nach der BBodSchV gilt auch „eine erhebliche Freisetzung naturbedingt erhöhter Gehalte an Schadstoffen in Böden“ als Anhaltspunkt für das Vorliegen einer schädlichen Bodenveränderung. Die Freisetzung natürlich vorhandenen Arsens aufgrund der Abwasserversickerung, in Mengen, welche die der Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser überschreiten, wurde in den vorangegangenen Absätzen bereits festgestellt. Demnach müssten die Sedimente unter Kanalleckagen einer Detailuntersuchung unterzogen werden.

Im Rahmen eines BMBF-Verbundvorhabens wurden Untersuchungen zur Schwermetallbelastung der Sedimente unter realen Kanalleckagen durchgeführt (Hagendorf und Kraft 1996; Clodius et al. 1999). Erhöhte Metallgehalte waren meist auf den Bereich von 10 cm unterhalb der Rohrsohle begrenzt. Bei einem überwiegenden Teil (85%) dieser Proben lagen die Schwermetallgehalte oberhalb „häufig vorkommender Gehalte“ nach Kloke (1980) (bis 20 mg/kg Pb und Cu bzw. 50 mg/kg Zn). Einige Proben waren in die Gruppe der Bodenwerte II gemäß Eikmann-Kloke (1994) (über 100 mg/kg Cu, 200 mg/kg Pb bzw. 300 mg/kg Zn) einzuordnen oder überschritten die Werte der Holland-Liste (100 mg/kg Cu, 150 mg/kg Pb), so dass die weitere Nutzung der Sedimente oder Aushubmassen Beschränkungen unterliegt. Erschwert wurde die Beurteilung der tatsächlichen Belastung durch das Abwasser in diesen Untersuchungen jedoch dadurch, dass die Ausgangsgehalte nicht bekannt waren und geogene Hintergrundwerte stark variieren.

In den hier dargestellten Säulenversuchen ist die Ausgangsbelastung bekannt und die Metallanreicherungen sind eindeutig auf die Abwasseraufgabe zurückzuführen. Die hohen Zinkgehalte in der Festsubstanz der Säule SAW sind zwar auf das Leitungswasser zurückzuführen, jedoch enthalten industrielle Abwässer häufig höhere Schwermetallkonzentrationen und könnten somit eine vergleichbare Belastung des Bodens hervorrufen. Mit Ausnahme der Sedimente dieser Säule und der organischen Auflage der IBA-Säulen wiesen die meisten Säulenproben jedoch Schwermetallgehalte unterhalb der „häufig vorkommenden Gehalte“ (Kloke 1980) auf, d.h. niedrigere als die in realen Schadensfällen. Die Schwermetallfestlegung im Boden ist jedoch abhängig von dessen Austauschkapazität, die im Falle des hier verwendeten Sandes aufgrund seines geringen Tongehalts, sehr niedrig ist. Zudem ist die Dauer der Säulenversuche mit maximal 21 Monaten im Vergleich zu realen Schadensfällen vergleichsweise kurz.

In der Festsubstanz der Säulen vorhandene Oxide/Hydroxide, die gleichfalls zur Schwermetallfixierung beitragen könnten, wurden infolge des absinkenden Redoxpotentials aufgelöst und daran adsorbierte Schwermetalle freigesetzt. Auch unter realen Kanalleckagen ist davon auszugehen, dass diese Fraktionen mobilisiert werden und folglich Schwermetallgehalte im Sediment auftreten können, die niedriger als in der Umgebung sind. Beim Vorliegen anthropogener Vorbelastungen der Sedimente, z.B. Altlasten, könnten hierdurch größere Mengen an Schwermetallen mobilisiert werden und ins Grundwasser gelangen.

Das mit dem Abwasser eingetragene organische Material und der Biomassezuwachs erhöhen dagegen die Austauschkapazität des Bodens. Dies wurde auch an den realen Schadensfällen in den abwasserbeeinflussten 10 cm unterhalb des Kanalrohres beobachtet. In den Säulenversuchen konnte der Eintrag organischen Materials bzw. die Biomasseneubildung anhand des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts bzw. der erhöhten C- und S-Gehalte bis in größere Tiefen nachgewiesen werden. Zusätzlich führt die Sulfidbildung im anaeroben Bereich zu verstärkter Schwermetallfixierung.

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den realen Schadensfällen (Hagendorf und Kraft 1996; Clodius et al. 1999) und zu denen aus Bodensäulenexperimenten von Dohmann et al. (1999), in welchen ein Abwassereinfluss unterhalb von 10 cm Tiefe nicht beobachtet wurde, sind bei den hier dargestellten Säulenexperimenten Schwermetallanreicherungen bis in ca. 40 cm Tiefe zu beobachten. In den Säulen des Typs NRT konnten aufgrund präferentieller Fließwege oder der Ausbildung von Stauhohizonten, auch in größeren Tiefen anaerobe Bereiche mit Schwermetallanreicherungen festgestellt werden. Kohlenstoff- und Schwefelanreicherungen waren ebenfalls auch in größeren Tiefen der Säulen zu finden. Eine Metallmobilisierung aufgrund der reduktiven Auflösung von Oxiden/Hydroxiden fand über den gesamten Säulenbereich statt. Der Einfluss des Abwassers ist somit in wesentlich größeren Tiefen noch vorhanden, als bisherige Untersuchungen ergeben haben. Aus dem Vergleich baugleicher aber unterschiedlich lange betriebener Säulen lässt sich zudem schließen, dass die anaeroben Bereiche sich mit der Zeit zur Tiefe hin ausbreiten und der abwasserbeeinflusste Bereich sich weiter vergrößert. Somit kann auch der Schwermetallgehalt der Sedimente mit der Zeit zunehmen. Aus der Sicht des Grundwasserschutzes ist der Rückhalt der Schwermetalle im Untergrund zwar positiv, jedoch wird irgendwann die Sorptionskapazität des Bodens erschöpft sein.

Bereits während des Säulenbetriebs wurde eine Mobilisierung zuvor festgelegter Metalle festgestellt, insbesondere durch Reoxidationsprozesse. Diese sind auch bei tatsächlichen Kanalleckagen infolge von Schwankungen des Grundwasserspiegels möglich. Es wurden auch nicht alle Metalle vollständig im Boden zurückgehalten. Beispielsweise bewirkte die erhöhte Nickelzufuhr einen direkten Konzentrationsanstieg im Sickerwasser.

Untersuchungen an ehemaligen Rieselfeldern (Betrieb von 1960 bis 1985) in der Umgebung Berlins, die über Jahrzehnte mit Abwasser beschickt wurden, zeigten acht Jahre nach der Einstellung der Abwasserversickerung Porenwassermetallkonzentrationen deutlich über den

Prüfwerten der BBodSchV (Marschner und Hoffmann 2000; Hoffmann und Renger 1998). Verantwortlich hierfür ist die Mineralisation organischer Substanz und die Oxidation der Schwermetallsulfide. Für die Sedimente unter Kanalleckagen ist daher davon auszugehen, dass im Falle einer vollständigen Kolmation oder auch einer Sanierung im „Inliner-Verfahren“, eine Mobilisierung der zuvor festgelegten Metalle stattfindet, deren Auswirkungen für das Grundwasser umso größer sind, je stärker die Schwermetalle zuvor zurückgehalten wurden.

Die verschiedenen Säulentypen in den hier dargestellten Untersuchungen können auch als verschiedene Leckagearten angesehen werden. Welche von diesen Leckagearten jedoch ein höheres Gefährdungspotential beinhaltet, ist schwierig zu beurteilen. Je anaerober die Bedingungen sind und je stabiler dieser Zustand ist, desto besser können Schwermetalle im Sediment zurückgehalten werden. Dies bedingt jedoch gleichzeitig, dass beim Ausbau der Sedimente diese in ihrer weiteren Verwertung eingeschränkt sind oder wenn sie nicht ausgebaut werden, dass irgendwann größere Schwermetallmengen mobilisiert werden und ins Grundwasser gelangen können. Wechselnde Redoxbedingungen, entweder durch Unterbelastung wie in den NRT-Säulen oder durch schwankende Sickerraten wie in den IBA-Säulen, führen zu weniger starkem Rückhalt im Sediment bzw. zu häufiger Freisetzung kleiner Schwermetallmengen ins Grundwasser.

#### 5.6.2.4 Schlussfolgerungen hinsichtlich der Auswirkungen auf den Schwermetallhaushalt und hinsichtlich des Gefährdungspotentials

Das durch die Abwasseraufgabe bedingte Absinken des Redoxpotentials in den Säulen führte zunächst zur Auflösung und Ausschwemmung im Füllmaterial vorhandener Oxide/Hydroxide. Hieran gebundene geogene Schadstoffe, insbesondere Arsen, wurden dabei mobilisiert und ausgewaschen. Auch andere Schwermetalle zeigten zunächst eine leicht verstärkte Mobilität durch Abwasserinhaltsstoffe. Zusätzlich wurde eine Tiefenverlagerung bzw. Auswaschung, möglicherweise mit der Tonfraktion, beobachtet. Die Festlegung der Schwermetalle erfolgte vor allem im oberen Säulenbereich – sowohl als Sulfide, als auch durch Bildung metallorganischer Verbindungen. Die Schwermetallgehalte im Sediment überschritten in keiner der Säulen die „Prüfwerte“ der BBodSchV. Jedoch lagen in der organischen Auflage der Säulen des Typs IBA die Gehalte aller Metalle, für die Regelungen in der BBodSchV enthalten sind, sowie in Säule SAW die Zinkgehalte über den „Vorsorgewerten“ der BBodSchV. Demnach unterläge hier die

Aufbringung zusätzlicher Schwermetalle einer Begrenzung, welche jedoch mit den im Abwasser vorhandenen Metallgehalten nicht einzuhalten wäre.

Die Säulenprofile zeigen auch, dass der abwasserbeeinflusste Bereich weit größer ist, als die in früheren Untersuchungen festgestellten 10 cm unterhalb der Rohrsohle. Schwermetallanreicherungen, wenn auch nur in geringem Umfang, konnten bis in 40 cm Tiefe, bei inhomogener Zonierung bzw. StauhORIZONTEN, bis in Tiefen von 120 cm gefunden werden. Die Mobilisierung geogen vorhandener Schadstoffe wie Arsen infolge der reduktiven Auflösung von Oxiden/Hydroxiden fand über das gesamte Säulenprofil hinweg statt. Infolge der Tiefenausbreitung der anaeroben Zone mit der Zeit und der zunehmenden Gehalte an Biomasse und Sulfiden, ist sowohl eine Ausbreitung des abwasserbeeinflussten Bereichs wie auch eine zunehmende Schwermetallanreicherung möglich.

Die mit dem Abwasser eingebrachten Schwermetalle wurden größtenteils in den Säulen zurückgehalten. Schwankende Redoxbedingungen führten jedoch zur Reoxidation zuvor festgelegter Schwermetallsulfide, was zu kurzfristig zu erhöhten Einträgen ins Grundwasser führen kann. Mit Ausnahme der Arsengehalte lagen – über die Laufzeit hinweg gemittelt – die Schwermetallgehalte im Sickerwasser jedoch deutlich unterhalb der Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser der BBodSchV. Arsen war zwar geogen im Füllmaterial vorhanden, seine Freisetzung wurde aber eindeutig durch die Abwasseraufgabe verursacht. Im Sickerwasser aller Säulen überstiegen bzw. erreichten die Arsengehalte deutlich den Prüfwert der BBodSchV, und zwar über die gesamte Laufzeit hinweg, wobei Maximalwerte von ca. 100 µg/l im Ablaufwasser und über 200 µg/l im Porenwasser bestimmt wurden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Laborversuche mit Bakterienkulturen wurden durchgeführt um zu untersuchen, ob ein abwasserspezifischer Einfluss auf das Ausmaß der Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion besteht. Die Fraktionierung durch eine Anreicherungskultur aus abwasserbelastetem Boden lag dabei innerhalb des weiten Bereiches der Fraktionierungen durch Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans*. Somit ist davon auszugehen, dass sich die Isotopenfraktionierung unterhalb defekter Abwasserkanäle nicht wesentlich von der in anderen anaeroben Bereichen unterscheidet. Mit den Batchexperimenten konnten jedoch Zusammenhänge aufgezeigt werden, die von eher grundlegender Bedeutung sind, auch außerhalb des Bereichs abwasserbelasteter Sedimente. Die Zugabe des Hemmstoffes Molybdat in hohen Konzentrationen, bewirkte in den Experimenten mit Reinkulturen von *Desulfovibrio desulfuricans* eine Erniedrigung des Fraktionierungsfaktors. Eine Absenkung der Inkubationstemperatur führte zwar erwartungsgemäß zu einer Abnahme der spezifischen Sulfatreduktionsrate, jedoch auch zu einer Erniedrigung des Fraktionierungsfaktors. Dies verdeutlicht, dass der inverse Zusammenhang zwischen Fraktionierungsfaktor und spezifischer Sulfatreduktionsrate unter Stressbedingungen nicht uneingeschränkt gilt. Zusätzlich ließen die Experimente einen Einfluss des Bakterienwachstums auf die Entwicklung des Fraktionierungsfaktors erkennen.

Die Exfiltration des Abwassers aus undichten Kanälen wurde in Säulenversuchen simuliert. Hierdurch konnten die Veränderungen des Abwassers bei der Untergrundpassage verfolgt und die Auswirkungen der Abwasserversickerung auf den Untergrund erfasst werden. Generell zeigten alle Säulen eine Entwicklung von anfangs aeroben hin zu mehr anaeroben Bedingungen. Die unterschiedliche Betriebsweise der Säulen und die Verwendung verschiedener Abwasserarten hatte jedoch jeweils andere Entwicklungswege und Stabilitätszustände bezüglich der Redoxbedingungen zur Folge. Langzeitbeobachtungen der Veränderungen des Sulfatgehalts und dessen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes im Ablaufwasser erlaubten es, die Redoxbedingungen in den Säulen abzuschätzen. Stabile anaerobe Bedingungen wurden durch konstant niedrige Sulfatkonzentrationen und hohe  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte reflektiert. Heterogene oder veränderliche Redoxbedingungen zeichneten sich durch eine hohe Variabilität der Sulfatkonzentration und des  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes des Sulfats im Ablauf aus. Dieses war unter solchen Bedingungen eine Mischung aus Sulfat verschiedener Genese und in wechselnden Anteilen.

Die festgestellten Veränderungen des Säulenablaufwassers erlauben auch weitergehende Schlussfolgerungen über die Anwendbarkeit der Schwefelisotopie als Indikator zur Detektion der

Abwassereinwirkung auf das Grundwasser. Bei konstant anaeroben Bedingungen unter einer Leckage sollten hohe  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Grundwassersulfats die Folge sein. Häufig sind die Redoxbedingungen in der ungesättigten Zone jedoch variabel. Veränderungen in der Abwasserzusammensetzung oder seiner Sickerraten aber auch die Zusammensetzung der durchsickerten Sedimente sind Faktoren, die Reoxidationen begünstigen und zu variablen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten führen können. Um eine Beeinflussung des Grundwassers aufzeigen zu können, sind daher Langzeitbeobachtungen nötig, die die Variationen des Sulfatgehalts und des  $\delta^{34}\text{S}$ -Werts aufzeichnen. Sind Veränderungen in den Schwefelquellen auszuschließen, so kann die Variabilität der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte grundsätzlich Sulfatreduktionsprozesse anzeigen, welche möglicherweise durch exfiltrierendes Abwasser bedingt sind.

Die Untersuchung der Säulensande nach der Abwasserversickerung zeigte, dass die unterschiedlichen Betriebsweisen der Säulen jeweils zur Ausbildung charakteristischer  $\delta^{34}\text{S}$ -Tiefenprofile sowohl des Gesamtschwefels als auch einzelner Schwefelfraktionen führte. Eine hohe Fracht des Abwassers an leicht abbaubarem organischem Material hatte die Ausbildung anaerober Bedingungen über den gesamten Säulenquerschnitt zur Folge und ließ ein Tiefenprofil mit klaren Trends der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte entstehen. Bereiche intensiver Sulfatreduktion waren hierbei durch ansteigende oder hohe  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte gekennzeichnet. Nach 4-monatiger Abwasserversickerung erfasste dieser Bereich die obersten 5 cm, während eine längere Betriebsdauer die Tiefenverlagerung des maximalen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes zur Folge hatte und damit eine Ausweitung der dauerhaft anaeroben Zone anzeigte. In größeren Säulentiefen führten geringere Sulfatreduktionsraten und mögliche Reoxidationen zur Bildung von Schwefelverbindungen mit niedrigeren  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten. Säulen, die mit einer vergleichsweise geringen Fracht an organischem Material beschickt wurden, wiesen ein wesentlich uneinheitlicheres Profil auf. Mehrere Bereiche in unterschiedlichen Tiefen waren durch erhöhte  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte gekennzeichnet; diese Bereiche korrelierten mit solchen verstärkter Metall- und Sulfidanreicherung. Dies weist auf das Vorliegen anaerober Nischen mit Sulfatreduktion und Metallsulfidbildung hin, in räumlicher Nähe zu Bereichen, in welchen aerobe Bedingungen vorherrschen und Reoxidation möglich ist.

Der Verlauf der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Gesamtschwefels in der Festsubstanz zeichnete somit deutlich die Lage und Verteilung unterschiedlicher Redoxbereiche nach, die sich bei entsprechenden Betriebsweisen stellvertretend für unterschiedliche Kanalleckagearten in den Sedimenten ausbildeten. Der zeitliche Trend, der in der Entwicklung der Tiefenprofile erkennbar ist, lässt die Möglichkeit zur relativen Abschätzung der Dauer der Abwasserexfiltration erkennen. Dieser

Aspekt wäre im Falle von Kanalleckagen insbesondere im Hinblick auf die Frage, wer für die Kosten einer Sanierung aufzukommen hat, von entscheidender Bedeutung. Notwendig sind hierzu jedoch noch länger andauernde Versuchsreihen, um die weitere Entwicklung des Tiefenprofils zu verfolgen. Auch die Frage der Stabilität eines Tiefenprofils gegenüber einer längerfristigen Veränderung der Redoxbedingungen sowie das Verhalten in andersartig zusammengesetzten Sedimenten bieten Raum für weitere Untersuchungen. Diese Fragen sind nicht nur für die Sedimente unterhalb von Kanalleckagen von Relevanz, sondern auch für andere Bereiche, in welchen beispielsweise anthropogene Verunreinigungen wie Mülldeponien etc. zu Veränderungen im Untergrund führen.

Schwermetallanreicherungen in der Festsubstanz zeigten sich bis in 40 cm Tiefe; bei den Säulen mit inhomogenem Tiefenprofil konnten auch in 120 cm Tiefe Anreicherungen festgestellt werden. Damit war der abwasserbeeinflusste Bereich deutlich größer, als in früheren Untersuchungen beschrieben. Die Schwermetallgehalte lagen aber durchweg unterhalb der „Prüfwerte“ der BBodSchV. Eine Überschreitung der „Vorsorgewerte“ der BBodSchV war jedoch in der organischen Auflage der im Überstau betriebenen Säulen sowie in der mit synthetischem Abwasser beschickten Säule festzustellen. Die Ergebnisse dieser Säule zeigen, dass höhere Metallkonzentrationen im versickernden Abwasser, wie sie beispielsweise bei Industrieabwässern zu erwarten sind, durchaus eine Bodenbelastung zur Folge haben können. Die mit dem Abwasser eingetragenen Schwermetalle bewirkten im Sickerwasser keine bzw. nur kurzfristige Überschreitungen der „Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser“ der BBodSchV. Jedoch wurden infolge der mit der Abwasserversickerung einhergehenden Absenkung des Redoxpotentials während der gesamten Versuchsdauer geogen vorhandene, an redoxsensitive Oxid/Hydroxid-Phasen gebundene Elemente aus dem Füllmaterial freigesetzt. Bei den hier durchgeführten Experimenten überschritten insbesondere die Konzentrationen an Arsen im Sickerwasser deutlich die „Prüfwerte“ der BBodSchV. Im Falle vorbelasteter Sedimente – beispielsweise durch Altlasten – könnten jedoch auch andere Schadstoffe durch die Abwasserversickerung mobilisiert werden.

Insgesamt zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass die Schwefelisotopenzusammensetzung abwasserbelasteter Sedimente nützlich ist, um die Milieubedingungen unterhalb defekter Abwasserkanäle zu charakterisieren. Die Kenntnis der Milieubedingungen wiederum erlaubt es, mögliche Abbauprozesse oder das Schadstoffrückhaltevermögen einzugrenzen, und kann damit auch zur Abschätzung des Gefährdungspotentials einer Kanalleckage für Grundwasser und Boden beitragen.

---

## 7. Literatur

- AbfklärV (1992) Klärschlammverordnung. BGBl I S. 912.
- AbwV (1997) Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer – Abwasserverordnung . BGBl I S.4047 vom 15.10.2002.
- Aharon, P., Fu, B. (2003) Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients. *Chem. Geol.* **195**, 201-218.
- Akagi, J.M. (1995): Respiratory sulfate reduction. In: Larry L. Barton (Ed.): Sulfate-Reducing Bacteria. Plenum Press, New York. pp. 89-111.
- Alewell, C., Giesemann, A. (1996) Sulfate reduction in a forested catchment as indicated by  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfate in soil solutions and runoff. *Isotopes Environ. Health Stud.* **32**, 203-210.
- Alloway, B.J. (1995) Soil processes and the behaviour of metals, S. 11-37 in: Alloway, B.J. (Ed.): Heavy Metals in Soils, 2<sup>nd</sup> edition, Blackie Academic & Professional, London, Glasgow.
- Alloway, B.J., Ayres, D.C. (Eds.) (1996) Schadstoffe in der Umwelt. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford, 382 pp.
- Asmussen, G., Strauch, G. (1998) Sulfate reduction in a lake and the groundwater of a former lignite mining area studied by stable sulfur and carbon isotopes. *Water Air Soil Poll.* **108**, 271-284.
- Barrett, M.H., Hiscock, K.M., Pedley, S., Lerner, D.N., Tellam, J.H., French, M.J. (1999) Marker species for identifying urban groundwater recharge sources: A review and case study in Nottingham, UK. *Wat. Res.* **33**, 3083-3097.
- Bates, A.L., Spiker, E.C., Holmes, C.W. (1998) Speciation and isotopic composition of sedimentary sulfur in the Everglades, Florida, USA. *Chem. Geol.* **146**, 155-170.
- BBodSchG (1998) Gesetz zum Schutz des Bodens - Bundes-Bodenschutzgesetz. BGBl I S. 502 17.03.1998.
- BBodSchV (1999) Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung. BGBl I S. 1554 vom 12.07.1999.
- Berger, C., Lohaus, J., Wittner, A., Schäfer, R. (2002) Zustand der Kanalisation in Deutschland – Ergebnisse der ATV-DVWK-Umfrage 2001. *Korrespondenz Abwasser* **49**, 302-311.
- Berner, Z.A., Stüben, D., Leosson, M.A., Klinge, H. (2002) S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Appl. Geochem.* **17**, 1515-1528.
- Beveridge, T.J., Fyfe, W.S. (1985) Metal fixation by bacterial cell walls. *Can. J. Earth. Sci.* **22**, 1893-1898.

- Beveridge, T.J., Koval, S.F. (1981) Binding of metals to cell envelopes of *Escherichia coli* K-12. *Appl. Environ. Microbiol.* **42**, 325-335.
- Bolliger, C., Schroth, M.H., Bernasconi, S.M., Kleikemper, J., Zeyer, J. (2001) Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3289-3298.
- Böttcher, M.E, Oelschläger, B., Höpner, T., Brumsack, H.J., Rullkötter, J. (1998) Sulfate reduction related to the early diagenetic degradation of organic matter and „black spot” formation in tidal sandflats of the German Wadden Sea (southern North Sea): stable isotope ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) and other geochemical results. *Org. Geochem.* **29**, 1517-1530.
- Böttcher, M.E., Sievert, S.M., Kuever, J. (1999) Fractionation of sulfur isotopes during dissimilatory reduction of sulfate by a thermophilic gram-negative bacterium at 60°C. *Arch. Microbiol.* **172**, 125-128.
- Böttcher, M.E., Smock, A.M., Cypionka, H. (1998b) Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature. *Chem. Geol.* **146**, 127-134.
- Böttcher, M.E., Thamdrup, B. (2001) Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of  $\text{MnO}_2$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1573-1581.
- Böttcher, M.E., Thamdrup, B., Vennemann, T.W. (2001) Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1601-1609.
- Bottrell, S.H., Coulson, J.P. (2003) Preservation of environmental sulfur isotope records in maritime peats: a test of baseline pre-anthropogenic signal and diagenetic effects in a mid-Pleistocene peat. *Chem. Geol.* **201**, 185-190.
- Bottrell, S.H., Hayes, P.J., Bannon, M., Williams G.M. (1995) Bacterial Sulfate reduction and Pyrite Formation in a Polluted Sand Aquifer. *Geomicrobiol. J.* **13**, 75-90.
- Brinkmann, T., Abbt-Braun, G., Karle, E., Hesse, S., Lungar, N., Frimmel, F.H. (B/subm. for publication in *Acta hydrochim. Hydrobiol.*) Humification of wastewater derived dissolved organic matter below leaky sewers – fate of amino acids and carbohydrates.
- Brinkmann, T., Stögbauer, A., Held, I., Roddewig, J., Wolf, L., Hesse, S., Bucker-Gittel, M., Abbt-Braun, G., Stüben, D., Frimmel, F.H. (A/subm. for publication in *J. Contam. Hydrol.*) Transformations of wastewater components from leaky sewers induced by infiltration into sandy soils.
- Brömssen, U.v., Ensby, S., Gundersen, P., Jenssen, P.D., Kristiansen, R., Nilsson, P., Nyberg, F., Pell, M., Stenström, T.A., Stuanes, A.O., Willumsen, A. (1985): Avlopsvatten-Infiltration.

- Förudsättningar, function, miljökonsekvenser. (Wastewater infiltration. Requirements, function, environmental impacts) Nordisk Samproduktion, Naturvårdsverket, Nordisk Ministerrådet.
- Brüchert, V. (1998) Early diagenesis of sulfur in estuarine sediments: The role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1567-1586.
- Brüchert, V., Knoblauch, C., Jørgensen, B.B. (2001) Controls on stable sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in Arctic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 763-776.
- Brüchert, V., Perez, M.E., Lange, C.B. (2000) Coupled primary production, benthic foraminiferal assemblage, and sulfur diagenesis in organic-rich sediments of the Benguela upwelling system. *Mar. Geol.* **163**, 27-40.
- Brüchert, V., Pratt, L.M. (1999) Stable sulfur isotopic evidence for historical changes of sulfur cycling in estuarine sediments from northern Florida. *Aquat. Geochem.* **5**, 249-268.
- Canfield, D.E. (2001a) Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1117-1124.
- Canfield, D.E. (2001b) Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. In J.W. Valley and D.R. Cole (eds.). Stable Isotope Geochemistry, pp. 607-636. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **43**. The Mineralogical Society of America, Washington.
- Canfield, D.E., Boudreau, B.P., Mucci, A., Gundersen, J.K. (1998) The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 767-781.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner, R.A. (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* **54**, 149-155.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B. (1994) The production of <sup>34</sup>S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Science* **266**, 1973-1975.
- Chacko, T., Cole, D.R. and Horita, J. (2001) Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fraktionation Factors Applicable to Geologic Systems. In J.W. Valley and D.R. Cole (eds.). Stable Isotope Geochemistry, pp. 1-81. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **43**. The Mineralogical Society of America, Washington.
- Chambers, L.A., Trudinger, P.A. (1979) Microbiological Fractionation of Stable Sulfur Isotopes: A Review and Critique. *Geomicrobiol. J.* **1**, 249-293.
- Chambers, L.A., Trudinger, P.A., Smith, J.W., Burns, M.S. (1975) Fractionation of sulfur isotopes by continuous cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Can. J. Microbiol.* **21**, 1602-1607.

- Chanton, J.P., Martens, C.S., Goldhaber, M.B. (1987) Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 8. A sulfur isotopic budget balanced by differential diffusion across the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1201-1208.
- Chen, G., Ford, T.E., Clayton, C.R. (1998) Interaction of Sulfate-Reducing Bacteria with Molybdenum Dissolved from Sputter-Deposited Molybdenum Thin Films and Pure Molybdenum Powder. *Colloid Interface Sci.* **204**, 237-246.
- Cline, J.D. (1969) Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide in Natural Waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Clodius, C.D., Hagendorf, U., Krafft, H. (1999) Untersuchungen zur Erfassung und Bewertung undichter Kanäle im Hinblick auf die Gefährdung des Untergrundes. S. 83-142 in Dohmann, M. (Hrsg) Wassergefährdung durch undichte Kanäle – Erfassung und Bewertung. Springer Verlag Berlin, Heidelberg.
- Cypionka, H. (1989) Characterization of sulfate transport in *Desulfovibrio desulfuricans*. *Arch. Microbiol.* **152**, 237-243.
- Cypionka, H., Smock, A.M., Böttcher, M.E. (1998) A combined pathway of sulfur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *FEMS Microbiol. Lett.* **166**, 181-186.
- Dankwarth, F., Gerth, J. (2002) Abschätzung und Beeinflussbarkeit der Arsenmobilität in kontaminierten Böden – Assessment and Modification of Arsenic Mobility in Contaminated Soil. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **30**, 41-48.
- Delay, M., Schmitt, D., Frimmel, F.H. (2003) Wassergesättigte Säulenversuche zur Bestimmung der Quellstärke anorganischer Schadstoffe aus Lockermaterialien – Water Saturated Column Experiments for the Determination of Mobilizable Inorganic Pollutants from Loose Material. *Vom Wasser* **100**, 49-60.
- Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K.S. and Kuever, J. (2001) Diversity of sulfur isotope fractionation by sulfate reducing prokaryotes. *Appl. Environ. Microbiol.* **67**, 888-894.
- Dohmann, M., Decker, J., Menzenbach, B. (1999) Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Belastung von Boden, Grund- und Oberflächenwasser durch undichte Kanäle, 1-82 in: Dohmann (Hrsg.) Wassergefährdung durch undichte Kanäle – Erfassung und Bewertung. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Dover v. C.L., Grassle, J.F., Fry, B., Garritt, R.H., Starczak, V.R. (1992) Stable isotope evidence for entry of sewage-derived organic material into a deep-sea food web. *Nature* **360**, 153-156.
- Eikmann-Kloke-Liste (1994) In Fischer, B., Köchling, P.: Praxisratgeber Altlastensanierung: systematische Anleitung für eine erfolgreiche Sanierung belasteter Flächen. WEKA Fachverlag Augsburg, Germany. Loseblattsammlung Stand Juli 1994.

- Eiswirth, M. (2002) Bilanzierung der Stoffflüsse im urbanen Wasserkreislauf – Wege zur Nachhaltigkeit urbaner Wasserressourcen. Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe.
- Ellis, J.B., Revitt, D.M., Lister, P. Willgress, C. (2002) The effect of sediments on sewer exfiltration. 3<sup>rd</sup> SPN: International Conference on Sewer Processes and Networks. Paris, France, 147-154.
- Ertl, T.W., Dlauhy, F., Haberl, R. (2002) Investigations of the amount of infiltration/inflow into a sewage system. 3<sup>rd</sup> SPN: International Conference on Sewer Processes and Networks, Paris, France, 163-169.
- EU-WRRL (2000) Europäische Wasserrahmenrichtlinie. Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften (L327/1) vom 22.12.2000.
- Fein, J.B., Scott, S., Rivera, N. (2002) The effect of Fe on Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls: insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals. *Chem. Geol.* **182**, 265-273.
- Fonselius, S., Dyrssen, D. and Yhlen, B (1983) Determination of hydrogen sulphide. In Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (Eds.): *Methods of Seawater Analysis*. pp. 91-100. Verlag Chemie, Weinheim.
- Fry, B., Cox, J., Gest, H., Hayes, J.M. (1986a) Discrimination between <sup>34</sup>S and <sup>32</sup>S during bacterial metabolism of inorganic sulfur compounds. *J. Bact.* **165**, 328-330.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M. (1984) Isotope effects associated with the anaerobic oxidation of sulfide by the purple photosynthetic bacterium *Chromatium vinosum*. *FEMS Microbiol. Lett.* **22**, 283-287.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M. (1986b) Sulfur isotope effects associated with protonation of HS<sup>-</sup> and volatilisation of H<sub>2</sub>S. *Chem. Geol.* **58**, 253-258.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M. (1988a) <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S Fractionation in Sulfur Cycles Catalyzed by Anaerobic Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**, 250-256.
- Fry, B., Ruf, W., Gest, H., Hayes J.M. (1988b) Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O<sub>2</sub> in aqueous solution. *Chem. Geol.* **73**, 205-210.
- Gallert, G., Hua, J., Koydon, S., Franz, M., Fitterer, K., Winter, J. (2001) Auswirkungen schadhafter Kanäle auf den Untergrund. *GWF Wasser Abwasser* **142**, 23-28.
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R. (1980) Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in the sediments of the Gulf of California. *Marine Chem.* **9**, 95-143.
- Gonfiantini, R., Stichler, W., Rozanski, K. (1995) Standard and intercomparison materials distributed by the International Atomic Agency for stable isotope measurements. *IAEA-*

- TECDOC-825*: Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements, pp. 13-30, Wien, Austria.
- Gooddy, D.C., Clay, J.W., Bottrell, S.H. (2002) Redox-driven changes in porewater chemistry in the unsaturated zone of the chalk aquifer beneath unlined cattle slurry lagoons. *Appl. Geochem.* **17**, 903-921.
- Govindaraju, K. (1984) Compilation of working values and sample descriptions for 383 geostandards. *Geostandard Newsletters* **18**, 1-158.
- GrWV (1997) Grundwasserverordnung. BGBl I S.542 vom 18.03.1997.
- Gunten, U. von, Zobrist, J. (1993) Biogeochemical changes in groundwater-infiltration systems: Column studies: *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3895-3906.
- Habicht, K.S., Canfield, D.E. (1997) Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5351-5361.
- Habicht, K.S., Canfield, D.E. (2001) Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. *Geology* **29**, 555-558.
- Habicht, K.S., Canfield, D.E., Rethmeier, J. (1998) Sulfur isotope fractionation during bacterial reduction and disproportionation of thiosulfate and sulfite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2585-2595.
- Hagendorf, U., Krafft, H. (1996) Erfassung und Bewertung undichter Abwasserkanäle. *Texte des Umweltbundesamtes 9/96*, Umweltbundesamt Berlin, Germany. 104 Seiten + Anlagen.
- Harrison, A.G. (1957) Isotope effects in the reduction of sulphur compounds. Ph.D. Theses, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.
- Harrison, A.G., Thode, H.G. (1958) Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 84-92.
- Herlitzius, J., Grischek, T., Knöller, K. und Nestler, W. (2001) Studium natürlicher Stoffumwandlungsprozesse in der Torgauer Elbaue als Beitrag zur Beschaffenheitsprognose für den Grundwasserabstrom von Altlasten. In Burghardt, G., Egloffstein, T. und Czurda, K. (Eds.): *Altlasten 2001*. ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe, Bd. 4, 119-135.
- Hochachka, P.W., Somero, G.N. (1984) *Biochemical Adaptation*. Princeton University press.
- Hoefs, J. (1997) Kontamination von Deponiestandorten – Die Kohlenstoff- und Schwefel-isotopenzusammensetzung von Sickerwässern. In: Matschullat, J., Tobschall, H.J., Voigt, H.J. (Eds.): *Geochemie und Umwelt*. Springer, Berlin. 221-226.
- Hoefs, J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. 4. Auflage. Springer Verlag Berlin, Heidelberg New York. 201 pp.

- Hoffmann, C., Renger, M. (1998) Schwermetallmobilität in Rieselfeldböden. *Bodenökologie und Bodengenese* **26**, 30-39.
- Holland-Liste (1990) Testtabelle für die Beurteilung von Konzentrationen verschiedener Stoffe im Boden und Grundwasser für die Nutzungsformen Wohngebiete und Trinkwassergewinnungsgewiete („Niederländische Liste“). „Sondergutachten Altlasten“ des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, Drucksache 11/6191.
- Holser, W.T. (1977) Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature*. **267**, 403-408.
- Hua, J., An, P., Winter, J., Gallert, C. (2003) Elimination of COD, microorganisms and pharmaceuticals from sewage by trickling through sandy soil below leaking sewers. *Water Res.* **37**, 4395-4404.
- Ito, T., Okabe, S., Satoh, H., Watanabe, Y. (2002) Successional Development of Sulfate-Reducing Bacterial Populations and Their Activities in a Wastewater Biofilm Growing under Microaerophilic Conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 1392-1401.
- Jones, B., Manning, D.A.C. (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* **111**, 111-129.
- Jørgensen, B.B. (1979) A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 363-374.
- Jørgensen, B.B. (1982) Mineralization of organic matter in the sea bed – the role of sulphate reduction. *Nature* **296**, 643-645.
- Jørgensen, B.B. (1990) A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science* **249**, 152-154.
- Kaplan, I.R., Rittenberg, S.C. (1964) Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *J. Gen. Microbiol.* **34**, 195-212.
- Kaufmann, R.S., Eastoe, C.J. (1998) Fractionation of S, C and N stable isotopes as a result of decomposition of organic matter in groundwater mixed with injected sewage effluent. 47<sup>th</sup> annual meeting of Geological Society of America, Southeastern Section, Abstracts with programs, p. 20.
- Kemp, A.L.W, Thode, H.G (1968) The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 71-91.
- Kloke, A (1980) Richtwerte '80. Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. Aus Umweltschutz in Baden Württemberg. Grenzwerte und Richtwerte für die Umweltmedien Luft, Wasser, Boden 1989. LFU Karlsruhe. 76 S.

- Knief, K. (1998) Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemem mittels der stabilen Isotope  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$ . Dissertation Universität München; UFZ-Bericht Nr. 12/1998.
- Knoeller, K., Trettin, R., Kowski, P. (2003) The application of stable isotopes to the determination of the origin of sulfate in the drinking water catchment area of Torgau-Mockritz (Germany). In: Schultz, H.D. (Ed): *Geochemical Processes in soil and Groundwater: measurement - modelling - upscaling*, Proceedings GeoProc 2002. Wiley-VCH, Weinheim. 610 pp.
- Koppe, P., Stozek, A. (1993) *Kommunales Abwasser*. Vulkan-Verlag Essen, 530 pp.
- Koydon, S. (2004) Contribution of sulfate-reducing bacteria in soil to degradation and retention of COD and sulfate. Dissertation an der Universität Karlsruhe.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K. (1995) *Introduction to Geochemistry*. 3<sup>rd</sup> edition. McGraw-Hill, Inc. New York, Singapore. 647pp.
- Krouse, H.R., Grinenko, L.N., Grinenko, V.A., Newman, L., Forrest, J., Nakai, N., Tsuji, Y., Yatsumimi, T., Takeuchi, U., Robinson, B.W., Stewart, M.K., Gunatilaka, A., Chambers, L.A., Smith, J.W., Plumb, L.A., Buzek, F., Cerny, J., Sramek, J., Menon, A.G., Iyer, G.V.A., Venkatasubramanian, V.S., Egboka, B.E.C., Irogbenachi, M.M., Eligwe, C.A. (1988) Case Studies and Potential Applications. In Krouse, H.R. und Grinenko, V.A. (Eds.) *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. *SCOPE* **43**, John Wiley & Sons. Chichester. pp. 307-425.
- Laistner, H. (1989): Folgerungen für die Gestaltung der kommunalen Infrastruktursysteme aus den Erkenntnissen des Boden- und Gewässerschutzes. In: *Dokumentation 2. Internationaler Kongress Leitungsbau (Hamburg)*. 293-306.
- LAWA (2002) Grundsätze des vorsorgenden Grundwasserschutzes bei Abfallverwertung und Produkteinsatz (GAP-Papier). Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) unter Vorsitz des Niedersächsischen Umweltministeriums, Hannover. 16 S.
- Leosson, M.A. (1999) A contribution to the sulfur isotope geochemistry of the upper continental crust: A case study. *Karlsruher Geochemische Hefte* **12**, 147pp.
- Leventhal, J.S. (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 133-138.
- LFU (1999) Grundwasser-Überwachungsprogramm – Ergebnisse der Beprobung 1998. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. 76 Seiten.
- MacNamara, J., Thode, H.G. (1950) Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur. *Phys. Rev.* **78**, 307.

- Mariotti, A., Germon, J.C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. and Tardieux, P. (1981) Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; Illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil* **62**, 413-430.
- Marschner, B., Hoffmann, C. (2000) Mobilisation of heavy metals in soils on a former sewage treatment farm. 1. Internationale Tagung der SUTMA der ISSS/JUSS: Soils of Urban, Industrial, Traffic and Mining Areas. 12.-18.7.2000. Essen, Germany
- Masscheleyn, P.H., Patrick, W.H. Jr. (1994) Selenium, Arsenic and Chromium Redox Chemistry in Wetland Soils and Sediments. P. 615-625 in: Adriano et al. (Eds.) Biogeochemistry of Trace Elements. *Environ. Geochem. Hlth* **16**.
- Matsunaga, T., Karametaxas, G., Gunten H.R. von, und Lichtner, P.C. (1993) Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1691-1704.
- Mayer, B. (1993) Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Morse, J.W., Luther III, G.W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Mossmann, J.R., Aplin, A.C., Curtis, C.D., Coleman, M.L. (1991) Geochemistry of inorganic and organic sulphur in organic-rich sediments from the Peru Margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3581-3595.
- Müller, K.W., Schmidt-Bleek, F. (1988) Kanal undicht: Gefahr fürs Grundwasser. In: *Entsorgungspraxis* Nr.5, 198-205.
- Nakai, N., Jensen, M.L. (1964) The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1893-912.
- Norman, A.L., Giesemann, A., Krouse, H.R., Jäger, H.J. (2002) Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralisation: Results of an incubation-extraction experiment with a Black Forest soil. *Soil Biol. Biochem.* **34**, 1425-1438.
- Norra, S. (2001) Umweltgeochemische Signale urbaner Systeme. *Karlsruher Mineral. Geochem. Hefte* **18**, 296 Seiten.
- Novák, M., Buzek, F., Adamová, M. (1999) Vertical trends in  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in bulk *Sphagnum* peat. *Soil Biol. Biochem.* **31**, 1343-1346.
- Novák, M., Buzek, F., Harrison, A.F., Přečková, E., Jačková, I., Fottová, D. (2003) Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of  $\delta^{34}\text{S}$  as a tracer. *Appl. Geochem.* **18**, 765-779.

- Novák, M., Wieder, R.K., Schell, W.R. (1994) Sulfur during early diagenesis in *Sphagnum* peat: Insights from  $\delta^{34}\text{S}$  ratio profiles in  $^{210}\text{PB}$ -dated peat cores. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1172-1185.
- Nriagu, J. (1974) Fractionation of sulfur isotopes by sediment adsorption of sulfate. *Earth Planet Sci. Lett.* **22**, 366-370.
- OECD (1981) Guidelines for Testing chemicals. Simulation Test – Aerobic sewage treatment: 303A. OECD, Paris.
- Passier, H.F., Böttcher, M.E., De Lange, G.J. (1999) Sulphur enrichment in organic matter of Eastern Mediterranean sapropels: A study of sulphur isotope partitioning. *Aquat. Geochem.* **5**, 99-118.
- Philipp, H. (2000) The Behaviour of Platinum-Group Elements in Petrogenetic Processes: A Case Study from the Seaward-Dipping Reflector Sequence (SDRS), Southeast Greenland Volcanic Rifted Margin. *Karlsruher Geochemische Hefte* **14**, 162pp.
- Rees, C.E. (1973) A steady state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1141-1162.
- Rüde, T.R., Wohnlich, S. (2000) The Couple As(V) – As(III) as a Redox Indicator, S. 64-80 in: Schüring, J. et al. (Eds.) Redox – Fundamentals, Processes and Applications. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- Schaller, T., Moor, H.C., Wehrli, B. (1997) Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, Cr, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee. *Aquat. Sci.* **59**, 345-361.
- Schlegel, H.G. (1992) Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York. 634pp.
- Schliecker, M., Schüring, J., Hencke, J., Mai, H., Schulz, H.D. (2001b) The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modeling. Part 2: modelling of the solid phase and secondary redox reactions. *Environmental Geology* **41**, 17-24.
- Schliecker, M., Schüring, J., Hencke, J., Schulz, H.D. (2001a) The influence of advective transport on redox fronts in column experiments and their numeric modelling. Part 1: the influence of variable flow velocities on turnover rates of primary redox processes. *Environmental Geology* **40**, 1353-1361.
- Schmalz, V., Grischek, T., Worch, E. (in Press) Eigenschaften, Umsetzungs- und Transportprozesse von Schwefelverbindungen. S. 18-55 in Handbuch „Sulfat im Grundwasser“ Ergebnisse des BMBF Forschungsprojekts 02WT9928/9 (Vorabversion Stand November 2002).
- Schmitt, D., Savaria, F., Frimmel, F.H., Schuessler, W. (2002) NOM-facilitated transport of metal ions in aquifers: importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation. *Wat. Res.* **37**, 3541-3550.

- Shen, Y., Buick, R., Canfield, D.E. (2001) Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archean era. *Nature* **410**, 77-81.
- Sinninghe Damste, J.S., de Leeuw, J.W. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Org. Geochem.* **16**, 1077-1101.
- Statistisches Bundesamt (Hrsg.) (1994) Statistisches Jahrbuch 1994 für die Bundesrepublik Deutschland. Stuttgart: Metzler-Poeschel.
- Stögbauer, A., Koydon, S., Berner, Z., Winter, J., Stüben, D. (2004) Effect of molybdate and cell growth on S-Isotope fractionation during bacterial sulfate reduction. *Geomicrobiol. J.* **21**, 207-219.
- Sweeney, R.E., Kalil, E.K., Kaplan, I.R. (1980) Characterisation of domestic and industrial sewage in southern California coastal sediments using nitrogen, carbon, sulphur and uranium tracers. *Marine Environ. Res.* **3**, 225-243.
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R. (1980) Tracing flocculent industrial and domestic sewage transport on San Pedro shelf, southern California, by nitrogen and sulphur isotope ratios. *Marine Environ. Res.* **3**, 215-224.
- Taylor, B.F. and Oremland, R.S. (1979) Depletion of Adenosine Thiohosphate in *Desulfovibrio* by Oxyanions of Group VI Elements. *Curr. Microbiol.* **3**, 101-103.
- Thode, H.G. (1988) Sulphur Isotopes in Nature and the Environment: An Overview. In H.R. Krouse and V.A. Grinenko (Eds.) Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment *SCOPE* **43**, pp. 1-26. John Wiley Sons, Chichester.
- Thode, H.G., Monster, J., Dunford, H.B. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **25**, 158-174.
- Trettin, R., Knöller, K., Loosli, H.H., Kowski, P (2002) Evaluation of the ssulfate dynamics in groundwater by means of environmental isotopes. *Isot. Environ. Helth Stud.* **38**: 103-119.
- TrinkwV (2001) Trinkwasserverordnung. BGBl Nr. I S. 959 vom 21.05.2001.
- Trudinger, P.A., Chambers, L.A. and Smith J.W. (1985) Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Can. J. Earth Sci.* **22**, 1910-1918.
- Trust, B.A. and Fry, B. (1992) Sulphur isotopes in plants: a review. *Plant Cell Environ.* **15**, 1105-1110.
- Tudge, A.P., Thode, H.G. (1950) Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. *Can. J. Res.* **B28**, 567-578.
- Varma, A., Schönheit, P., Thauer, R.K. (1983) Electrogenic sodium ion/proton antiport in *Desulfovibrio vulgaris*. *Arch. Microbiol.* **136**, 69-73.

- Vogl, J. and Heumann, K.G. (1997) Determination of heavy metal complexes with humic substances by HPLC/ICP-MS coupling using on-line isotope dilution technique. *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 438-441.
- Vollertsen, J., Hvitved-Jacobsen, T. (2002) Exfiltration from gravity sewers – a pilot scale study. 3<sup>rd</sup> SPN: International Conference on Sewer Processes and Networks, Paris, France. 155-162.
- Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J., Sinninghe Damsté, J.S. (2003) Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. *Chem. Geol.* **195**, 159-179.
- WHG (2002) Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts – Wasserhaushaltsgesetz. BGBl I Nr.59 S. 3245 vom 23.08.2002.
- Wolf, L., Held, I., Eiswirth, M., Hötzel, H. (subm. for publication in *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*) Environmental impact of leaky sewers on the groundwater quality beneath a medium sized city.
- Wortmann, U.G., Bernasconi, S.M., Böttcher, M.E. (2001) Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulfur isotope fractionation during single-step microbial sulfate reduction. *Geology* **29**, 647-650.
- Yee, N., Fein, J.B. (2002) Does metal adsorption onto bacterial surfaces inhibit or enhance aqueous metal transport? Column and batch reactor experiments on Cd-*Bacillus subtilis*-quartz systems. *Chem. Geol.* **185**, 303-319.
- Zheng, Y., Stute, M., Geen, A.v., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H.J., Schlosser, P., Ahmed, K.M. (2004) Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Appl. Geochem.* **19**, 201-214.

## 8. Anhang

## 8.1 Ergebnisse der Batchversuche

Tab. 8.1: Experiment A

Desulfovibrio desulfuricans bei 15°C					
Versuchs- dauer [d]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> δ <sup>34</sup> S [‰]	S <sup>2-</sup> -total [mmol/l]	S <sup>2-</sup> -total δ <sup>34</sup> S [‰]	S <sup>2-</sup> -prod. δ <sup>34</sup> S [‰]
0	17.5	4.0	0.4	-0.1	-
2	17.0	4.2	0.5	-1.4	-7,9
5	16.8	4.5	1.1	-0.7	-2,3
7	14.7	4.5	2.3	-1.6	-2,0
9	7.0	14.6	7.8	-1.8	-1,9
12	6.1	15.8	11.0	-1.3	-1,3
14	5.8	16.7	10.7	-1.5	-1,6

Desulfovibrio desulfuricans bei 37°C					
Versuchs- dauer (d)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> δ <sup>34</sup> S [‰]	S <sup>2-</sup> -total [mmol/l]	S <sup>2-</sup> -total δ <sup>34</sup> S [‰]	S <sup>2-</sup> -prod. δ <sup>34</sup> S [‰]
0	17.8	4.1	0.5	-1.3	-
2	5.7	13.6	9.2	0.5	0,6
5	4.8	19.7	11.3	-0.8	-0,8
7	4.9	23.5	11.0	-1.1	-1,1
8	4.2	22.8	12.8	-1.2	-1,2
9	4.6	27.5	12.6	-1.3	-1,3
12	4.5	26.7	12.7	-1.0	-1,0
13	4.6	25.8	13.2	-	-
14	4.3	26.1	12.7	-1.3	-1,3

Tab. 8.2: Experiment B

Desulfovibrio desulfuricans mit MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	δ <sup>34</sup> S SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [‰]	δ <sup>34</sup> S S <sup>2-</sup> -total [‰]
0	10.5	3.0	-7.4
0.2833	-	3.0	-7.2
0.9708	8.3	2.7	-4.0
1.1167	8.4	2.4	-
1.2833	8.2	2.4	-4.3
1.9708	7.1	3.1	-4.5
2.1167	6.9	3.0	-
2.2833	7.3	3.3	-6.1
2.9708	6.8	6.8	-8.1
3.2833	6.0	10.5	-8.0
3.9708	4.9	16.8	-6.9
4.9708	3.1	24.5	-4.3
5.2833	3.1	31.1	-3.9
5.9708	2.7	34.6	-4.2
6.9708	2.3	35.4	-4.2
7.9708	2.3	36.3	-4.1
8.9708	2.3	-	-

Desulfovibrio desulfuricans ohne MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	δ <sup>34</sup> S SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [‰]	δ <sup>34</sup> S S <sup>2-</sup> -total [‰]
0	10.4	3.1	-8.1
0.2833	-	-	-8.2
0.9708	9.4	3.6	-6.3
1.1167	7.5	3.3	-6.4
1.2833	7.2	2.4	-7.5
1.9708	6.4	6.1	-10.5
2.1167	5.1	7.2	-10.0
2.2833	5.2	-	-11.1
2.9708	3.2	13.2	-12.0
3.2833	3.9	16.9	-11.2
3.9708	3.1	28.0	-9.5
4.9708	2.2	-	-6.0
5.2833	-	43.2	-5.3
5.9708	2.2	41.7	-5.5
6.9708	2.2	44.8	-5.4
7.9708	2.1	44.4	-5.2
8.9708	2.2	-	-4.6

Tab. 8.3: Experiment C

Anreicherungskultur ohne MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	δ <sup>34</sup> S SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [‰]	δ <sup>34</sup> S S <sup>2-</sup> -total [‰]
0	8.8	3.5	4.4
2	7.2	5.3	-1.6
3	7.0	5.6	-2.1
4	7.2	5.8	-2.1
5	6.6	6.0	-2.3
6	6.8	6.3	-2.9
7	6.4	6.6	-2.8
8	5.9	8.2	-3.4
9	4.8	10.4	-2.8
10	2.8	18.1	0.4
11	0.8	-	4.9
*12	0.6	-	5.8
13	1.4	-	6.0
14	1.4	-	6.0
15	1.4	-	5.8

Anreicherungskultur mit MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mmol/l]	δ <sup>34</sup> S SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [‰]	δ <sup>34</sup> S S <sup>2-</sup> -total [‰]
0	9.5	4.1	3.5
2	8.5	4.6	-1.3
3	7.6	5.1	-2.7
4	6.9	6.2	-2.7
5	6.9	6.4	-2.2
6	6.8	6.5	-2.3
7	6.9	5.5	-2.3
8	6.7	5.5	-1.7
9	6.9	6.7	-2.0
10	7.1	5.9	-1.5
11	7.1	6.1	-1.5
12	8.0	6.1	-1.3
13	7.6	6.1	-1.2
14	7.1	6.2	-1.1
15	7.0	5.9	-0.8

\* Ende Wachstum SRB

## 8.2 Ergebnisse des IBA zu den Batchversuchen (Koydon 2004)

Tab. 8.4: Experiment A

Desulfivibrio desulfuricans bei 15°C			
Versuchs- dauer [d]	Acetat [mmol/l]	Lactat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	-	-	-
2	2.1	30.1	-
5	2.3	29.9	1.2E+11
7	6.4	25.5	1.4E+11
9	23.5	8.1	3.2E+11
12	24.9	7.5	2.8E+11
14	25.1	6.2	3.3E+11

Desulfovibrio desulfuricans bei 37°C			
Versuchs- dauer [d]	Acetat [mmol/l]	Lactat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	2.0	30.2	7.4E+10
2	17.3	14.3	2.8E+11
5	21.4	10.1	2.4E+11
7	24.6	5.7	1.1E+11
8	24.2	6.1	1.3E+11
9	24.5	6.0	1.2E+11
12	24.3	6.5	7.3E+10
13	24.1	5.9	7.6E+10

Tab. 8.5: Experiment B

Desulfivibrio desulfuricans mit MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	Acetat [mmol/l]	Lactat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	0.5	-	2.3E+09
0.2833	-	-	-
0.9708	1.8	21.5	8.5E+09
1.1167	1.8	-	2.2E+10
1.2833	3.5	-	3.2E+10
1.9708	5.1	20.7	4.3E+10
2.1167	5.6	-	5.9E+10
2.2833	6.6	-	6.6E+10
2.9708	8.9	16.2	7.5E+10
3.2833	11.8	-	7.7E+10
3.9708	13.3	4.8	8.5E+10
4.9708	16.9	0.7	1.2E+11
5.2833	17.8	-	1.4E+11
5.9708	19.1	0.5	1.6E+11
6.9708	18.6	0.0	2.3E+11
7.9708	18.5	0.0	2.3E+11
8.9708	21.0	0.0	2.5E+11

Desulfovibrio desulfuricans ohne MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
Versuchs- dauer [d]	Acetat [mmol/l]	Lactat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	0.4	-	5.4E+09
0.2833	-	-	-
0.9708	3.2	19.6	1.0E+10
1.1167	4.0	-	4.6E+10
1.2833	4.4	-	7.8E+10
1.9708	5.3	13.7	9.9E+10
2.1167	6.1	-	1.4E+11
2.2833	7.4	-	1.5E+11
2.9708	11.7	12.9	1.6E+11
3.2833	13.2	-	1.7E+11
3.9708	13.1	4.6	2.2E+11
4.9708	17.1	0.6	2.5E+11
5.2833	17.3	0.0	2.6E+11
5.9708	20.1	0.0	2.4E+11
6.9708	22.4	0.0	2.6E+11
7.9708	22.0	0.0	2.4E+11
8.9708	21.8	0.0	2.3E+11

Tab. 8.6: Experiment C

Anreicherungskultur ohne MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
Versuchs- dauer [d]	Lactat [mmol/l]	Propionat [mmol/l]	Acetat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	30.0	0.0	0.5	1.8E+08
2	0.0	20.2	13.7	1.6E+11
3	-	20.6	14.5	1.4E+11
4	-	21.1	14.5	1.3E+11
5	-	20.9	14.2	1.4E+11
6	-	19.2	12.9	1.4E+11
7	0.0	19.7	13.6	1.4E+11
8	-	18.5	14.6	1.6E+11
9	-	18.1	17.1	1.6E+11
10	-	13.7	15.9	1.7E+11
11	-	9.8	24.4	1.7E+11
*12	-	9.9	24.3	1.8E+11
13	-	-	-	1.9E+11
14	0.0	9.6	22.2	1.8E+11
15	-	8.7	23.7	1.7E+11

Anreicherungskultur mit MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
Versuchs- dauer [d]	Lactat [mmol/l]	Propionat [mmol/l]	Acetat [mmol/l]	Zellzahl [Zellen/l]
0	30.0	0.0	0.5	1.9E+08
2	0.0	20.5	15.0	1.6E+11
3	-	21.9	15.9	1.4E+11
4	-	20.4	14.8	1.3E+11
5	-	21.5	15.1	1.4E+11
6	-	18.5	13.3	1.4E+11
7	-	20.5	14.8	1.4E+11
8	-	20.2	14.2	1.4E+11
9	-	21.1	14.8	1.5E+11
10	-	20.9	14.3	1.5E+11
11	-	22.7	15.4	1.4E+11
12	-	22.7	15.7	1.4E+11
13	-	24.2	11.1	1.4E+11
14	-	21.7	14.6	1.4E+11
15	-	23.1	16.1	1.4E+11

\* Ende Wachstum SRB

### 8.3 Ergebnisse der Voruntersuchungen für die Säulenversuche

Tab. 8.7: Chem.-phys. Grundparameter, Sulfid- und Sulfatgehalt sowie  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  des Abwassers aus der Kläranlage KA-Neureut

Tag	Wetterlage	Temp. [°C]	pH-Wert	H <sub>2</sub> S [mg/l]	Gesamtsulfid [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ Sulfat [‰]
03.08.00	Sonne (So)	n. b.*	n. b.	n. b.	n. n.**	89,4	3,2
08.08.00	So/Wolken(Wo)	n. b.	n. b.	n. b.	n. n.	65,0	3,2
09.08.00	So	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	68,3	3,4
16.08.00	So (>30°C)	22,6	7,5	n. b.	n. n.	107	2,5
23.08.00	So	20,8	7,4	0,07	n. n.	71,2	3,6
30.08.00	So/Wo	19,9	7,4	0,4	n. n.	77,8	3,3
06.09.00	Regen	19,1	7,5	0,4	n. n.	78,9	3,2
20.09.00	Wo	19,5	7,7	0,5	n. n.	87,6	3,5
27.09.00	Regen	19,6	7,6	0,3	n. b.	73,9	3,7
04.10.00	So/Wo	19,2	7,3	0,7	n. b.	72,7	3,8
11.10.00	Regen	17,1	7,7	< NWG	n. b.	41,5	4,2
22.11.00	Regen	16,6	7,7	< NWG	n. b.	69,0	4,1
10.01.00	Regen	16,1	7,8	n. b.	n. b.	57,4	n. b.

\* nicht bestimmt \*\* nicht nachgewiesen

Tab. 8.8: Metall- und Spurenelementgehalte des Abwassers der Kläranlage KA-Neureut

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]	Rb [µg/l]
08.08.00*	1,14	2,59	53,0	37,4	21,0	11,4	-	1,66	12,9
09.08.00*	0,97	2,17	38,3	2,72	9,02	7,88	131	0,89	14,2
16.08.00*	0,97	3,22	56,9	2,89	7,57	10,7	60,7	1,27	10,9
23.08.00*	1,00	1,84	62,7	3,90	7,53	12,3	58,5	<0,4	10,4
30.08.00*	0,87	2,41	51,2	11,7	11,1	10,2	65,9	1,49	12,8
06.09.00*	1,30	2,47	42,3	6,03	8,24	13,5	89,4	1,21	13,2
20.09.00*	1,06	2,03	37,4	2,50	6,56	12,8	44,2	1,46	12,3
27.09.00*	0,91	1,89	44,5	2,80	7,94	15,7	96,5	1,53	13,4
04.10.00*	1,11	2,32	48,7	3,77	7,01	18,8	71,5	1,36	14,3
11.10.00*	1,03	1,73	32,3	1,10	5,33	56,2	118	1,09	9,27
22.11.00*	1,00	1,79	43,0	4,11	6,39	19,7	109	<0,4	12,6
10.01.00*	0,82	1,48	42,4	2,31	5,75	20,2	110	1,16	9,80

Tag	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Ag [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
08.08.00*	322	2,39	0,37	0,12	0,44	595	1,49	<0,07	1,48
09.08.00*	294	1,44	0,20	<0,05	0,39	862	0,29	<0,07	1,55
16.08.00*	277	2,08	0,41	0,13	0,43	630	0,51	<0,07	1,55
23.08.00*	285	4,12	1,95	0,10	0,48	127	1,80	<0,07	1,92
30.08.00*	301	2,04	0,26	<0,05	0,37	260	1,06	<0,07	1,59
06.09.00*	283	2,21	0,56	<0,05	0,44	445	1,20	<0,07	1,57
20.09.00*	260	4,91	0,56	<0,05	0,63	116	1,04	<0,07	1,53
27.09.00*	278	12,7	0,61	0,16	0,44	583	1,62	<0,07	1,36
04.10.00*	276	1,62	0,74	0,10	0,41	99,1	2,23	<0,07	1,44
11.10.00*	179	2,20	0,76	<0,05	0,54	123	2,24	<0,07	0,78
22.11.00*	258	-	0,69	0,15	0,55	249	2,21	<0,07	1,35
10.01.00*	214	1,65	0,57	<0,05	1,01	77,8	2,24	<0,07	1,13

\*Messung mit ICP-MS (PQ2 Plus, VG Elemental)

Tab. 8.9: Sulfatgehalt und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  sowie Metall- und Spurenelementgehalte des Karlsruher Leitungswassers

Tag	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]	Tag	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
08.08.00	62,1	n. b.	05.10.00	64,3	n. b.
09.08.00	n. b.	1,0	16.11.00	65,0	n. b.
24.08.00	61,7	0,2	22.11.00	62,9	1,1
31.08.00	62,4	n. b.	30.01.01	60,8	n. b.
06.09.00	59,1	n. b.	02.03.01	67,6	n. b.
21.09.00	63,5	0,6	09.03.01	69,7	n. b.

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]	Rb [µg/l]
30.01.01*	0,36	0,69	2,06	0,87	11,0	8,34	521	0,48	1,91
02.03.01*	0,47	0,74	0,69	0,78	10,2	12,2	1290	<0,4	1,69
09.03.01*	0,44	0,58	0,63	1,02	11,3	9,71	910	0,5	1,61
14.03.01*	0,68	1,41	0,64	0,92	9,76	8,03	895	<0,4	1,64
20.03.01*	0,64	1,56	3,08	0,92	10,9	20,8	1460	<0,4	1,70

Tag	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Ag [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
30.01.01*	367	0,23	-	0,15	0,11	179	2,12	<0,07	1,46
02.03.01*	386	0,23	<0,05	0,11	0,08	71,5	3,17	<0,07	1,50
09.03.01*	385	0,34	<0,05	<0,05	0,08	72,5	1,94	<0,07	1,60
14.03.01*	381	0,24	<0,05	0,08	0,12	70,3	3,39	<0,07	1,57
20.03.01*	411	0,30	<0,05	0,09	0,09	136	2,67	<0,07	0,98

\* Messung mit ICP-MS (PQ2 Plus, VG Elemental)

Tab. 8.10: Sulfatgehalt sowie  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im gesammelten Regenwasser

Tag	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
15.08.00	3,4	n. b.
18.08.00	3,2	n. b.
22.08.00	0,7	n. b.
04.09.00	3,0	n. b.
16.09.00	2,0	n. b.
Okt. 00	3,7	n. b.
Dez. 00	4,9	3,6

Tab. 8.11: Veränderungen von Sulfatgehalt und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  beim Abwasserhaltbarkeitsversuch

Versuchstag	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]			$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]		
	Vliesfilter	Papierfilter	5-µm-Filter	Vliesfilter	Papierfilter	5-µm-Filter
1	75,1			4,4		
3	76,3	77,7	76,7	4,2	4,1	4,1
10	79,8	79,4	76,6	3,6	3,4	3,1
17	80,1	81,8	78,5	3,5	3,7	3,4
24	80,3	80,5	80,2	3,9	3,5	3,8
31	79,8	81,2	80,6	3,6	3,6	3,7

### 8.4 Ergebnisse der Säulenveruche/ IBA Säulen

Tab. 8.12: Sulfatgehalt und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Zulauf und im Ablaufwasser der Säule IBA-2

Lauftag	Zulauf alt		Zulauf neu		Ablauf innen		Ablauf außen		Ablauf gesamt*	
	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]								
110	-	-	-	-	22.7	3.3	22.1	3.4	22.3	3.4
117	-	-	89.6	2.1	73.8	8.0	67.7	8.1	69.5	8.1
124	-	-	-	-	59.9	14.1	48.5	17.6	50.6	16.8
131	-	-	-	-	70.5	8.7	71.2	8.4	70.9	8.5
137	-	-	55.8	8.1	58.0	12.2	74.4	8.5	64.0	10.6
144	-	-	-	-	68.5	10.5	67.1	11.4	68.2	10.7
156	-	-	-	-	44.1	9.7	39.4	14.3	41.7	11.9
163	-	-	-	6.3	-	-	-	-	-	-
164	-	-	-	-	81.2	1.4	73.9	5.4	79.0	2.6
171	-	-	94.3	-	87.7	1.5	81.0	3.1	84.0	2.3
185	-	-	107	4.7	139	8.2	76.1	16.6	94.8	13.0
205	77.6	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-
206	-	-	79.4	4.6	105	6.1	77.2	11.5	86.3	9.4
302	-	-	75.2	6.3	48.9	9.8	-	-	48.9	-
303	-	-	-	-	148	0.3	-	-	148	-
304	-	-	-	-	226	-1.2	-	-	226	-
305	-	-	-	-	4.5	10.9	-	-	4.5	-
306	74.0	5.8	-	-	85.5	5.5	-	-	85.2	-
316	-	-	85.0	4.7	68.7	1.5	39.2	1.2	60.6	1.4
317	-	-	-	-	100	1.8	85.2	2.2	95.6	1.9
318	-	-	-	-	101	1.6	97.9	1.2	99.9	1.5
320	82.8	4.4	-	-	52.3	2.8	62.9	5.4	55.1	3.5
331	-	-	66.8	6.3	846	3.6	70.2	3.6	339	3.6
332	-	-	-	-	409	3.6	117	3.6	326	3.6
333	-	-	-	-	237	3.6	97.3	3.6	197	3.6
334	72.4	-	-	-	353	3.6	53.9	3.6	111	3.6

\* Mittelwert gewichtet nach Ablaufmengen

Lauftag	Ablauf innen	Ablauf außen	Ablauf gesamt
	[ml/d]	[ml/d]	[ml/d]
110	790	1680	2470
117	1080	2580	3660
124	260	1160	1420
131	1878	3402	5280
137	1035	600	1635
144	1078	350	1428
156	2380	2510	4890
163	570	125	695
164	1140	512	1652
171	495	602	1097
185	420	1000	1420
205	385	540	925
206	1120	2360	3480
302	11500	2	11502
303	580	2	582
304	640	2	642
305	3540	8	3548
306	3595	12	3607
316	1860	700	2560
317	1110	500	1610
318	790	270	1060
320	2800	1020	3820
331	45	85	130
332	45	18	63
333	72	29	101
334	27	115	142

Tab. 8.13: Ablaufmengen der Säule IBA-2 an den Probenahmetagen (aus Diss. Hua, in prep.)

Tab. 8.14: Metall- und Spurenelementgehalte im Zulauf und im Ablaufwasser der Säule IBA-2

Tag	Probe	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
150*	Zu neu	0,82	1,48	42,4	n.b.	2,31	5,75	20,2	110	1,16
164*	Ab. i	2,59	0,85	295	n.b.	2,79	13,5	5,24	17,0	11,2
164*	Ab. a	2,04	0,83	127	n.b.	1,90	10,3	4,04	10,5	9,02
185*	Ab. i	2,55	1,38	144	n.b.	2,04	10,8	8,83	35,0	8,44
185*	Ab. a	2,37	1,50	121	n.b.	1,79	9,53	3,14	5,66	6,01
190*	Zu neu	1,60	2,57	105	n.b.	6,23	11,3	5,01	23,1	1,77
206*	Zu neu	1,59	3,31	75,6	n.b.	3,56	10,2	9,68	59,9	1,50
206*	Ab. i	3,18	1,69	309	n.b.	5,05	13,2	6,81	43,0	6,16
206*	Ab. a	2,87	2,41	167	n.b.	4,30	9,12	2,85	17,1	4,83
210*	Zu neu	0,10	0,51	29,6	n.b.	2,97	4,90	6,77	11,7	1,15
211*	Ab. i	1,25	0,70	212	n.b.	2,26	15,8	14,3	38,8	6,80
211*	Ab. a	0,95	0,31	59,5	n.b.	1,73	5,80	26,2	27,5	4,63
211*	Zu alt	0,13	0,77	20,2	n.b.	2,26	4,92	28,9	20,6	0,68
213*	Zu neu	<0,1	0,51	58,8	n.b.	2,55	5,60	6,36	17,7	0,84
214*	Ab. i	1,67	0,33	178	n.b.	1,81	8,27	4,61	17,4	6,01
214*	Ab. a	1,12	0,41	57,7	n.b.	1,39	5,62	11,1	28,4	3,68
214*	Zu alt	<0,1	0,46	37,8	n.b.	3,55	5,36	16,5	30,7	0,48
227*	Zu neu	0,30	0,74	56,5	n.b.	6,62	4,46	3,30	24,8	0,55
228*	Ab. i	1,10	1,02	125	n.b.	6,97	6,54	18,0	170	6,66
228*	Ab. a	0,69	0,54	55,8	n.b.	1,09	3,20	1,92	15,4	4,37
228*	Zu alt	0,04	0,56	86,6	n.b.	3,05	4,01	2,27	17,8	1,92
331	Zu neu	0,44	0,43	76,1	195	3,00	5,38	3,54	26,8	1,49
331	Ab. i	0,41	0,42	3480	2560	19,2	38,1	12,4	181	2,17
331	Ab. a	1,59	0,34	52,6	72,1	1,66	2,96	7,44	11,1	4,10
332	Ab. i	0,67	0,33	512	223	4,27	9,27	14,7	17,0	2,71
332	Ab. a	1,81	0,40	43,4	29,4	1,75	5,51	21,4	15,8	3,78
333	Ab. i	0,67	0,33	16,3	66,2	4,30	9,08	10,4	14,5	3,27
333	Ab. a	1,85	0,38	31,0	58,6	1,83	3,46	11,4	8,81	4,60
334	Ab. i	0,59	0,32	12,2	78,4	4,33	11,8	23,2	14,6	2,46
334	Ab. a	1,37	0,28	32,6	27,2	1,49	3,10	12,5	16,9	4,10
334	Zu alt	0,35	0,84	57,4	326	4,44	17,2	3,92	19,2	1,56

Tag	Probe	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
150*	Zu neu	9,80	214	1,65	<0,05	1,01	77,8	2,24	<0,07	1,13
164*	Ab. i	13,0	362	0,68	<0,05	0,72	71,2	0,21	<0,07	0,62
164*	Ab. a	12,3	333	0,62	0,08	0,65	54,1	0,13	<0,07	0,51
185*	Ab. i	12,2	342	0,41	0,10	0,39	322	0,22	<0,07	0,26
185*	Ab. a	12,1	298	0,33	<0,05	0,30	299	0,06	<0,07	0,17
190*	Zu neu	14,7	327	3,59	<0,05	0,55	68,1	0,42	<0,07	1,26
206*	Zu neu	10,3	291	1,24	<0,05	0,51	75,8	0,45	<0,07	1,49
206*	Ab. i	11,3	314	0,25	0,07	0,46	93,6	0,13	<0,07	0,20
206*	Ab. a	11,1	292	0,23	<0,05	0,41	79,4	0,16	<0,07	0,08
210*	Zu neu	10,5	201	1,11	0,05	0,42	85,5	0,16	n.b.	0,68
211*	Ab. i	10,6	322	0,61	<0,02	0,71	116	2,68	n.b.	0,20
211*	Ab. a	10,8	298	0,39	0,04	0,38	79,6	0,37	n.b.	0,11
211*	Zu alt	10,4	257	0,81	<0,02	0,23	214	0,27	n.b.	0,62
213*	Zu neu	9,84	222	1,22	<0,02	0,30	73,1	0,36	n.b.	1,04
214*	Ab. i	11,0	283	0,25	<0,02	0,43	70,8	0,26	n.b.	0,09
214*	Ab. a	11,2	254	0,25	<0,02	0,24	105	0,25	n.b.	0,12
214*	Zu alt	9,85	249	1,18	<0,02	0,47	160	0,39	n.b.	1,01
227*	Zu neu	6,94	168	1,38	<0,02	0,44	83,2	0,19	n.b.	0,27
228*	Ab. i	7,01	188	0,34	0,15	0,37	95,1	3,60	n.b.	0,23
228*	Ab. a	7,66	173	0,23	<0,02	0,25	59,1	0,27	n.b.	0,10
228*	Zu alt	6,88	173	1,12	<0,02	0,34	107	0,10	n.b.	0,46
331	Zu neu	15,8	238	2,54	<0,04	1,03	242	0,67	1,85	1,09
331	Ab. i	14,4	1140	0,35	<0,04	0,44	112	1,62	4,46	0,07
331	Ab. a	15,2	285	1,01	<0,04	0,30	30,6	0,99	0,57	0,22
332	Ab. i	15,7	343	1,68	<0,04	0,51	46,4	1,08	0,57	0,33
332	Ab. a	14,7	373	1,69	0,05	0,40	31,0	1,40	0,73	0,36
333	Ab. i	16,7	293	1,58	<0,04	0,54	23,6	2,00	0,51	0,68
333	Ab. a	16,5	366	1,49	<0,04	0,32	34,0	1,36	0,58	0,31
334	Ab. i	14,1	371	1,33	<0,04	0,45	31,9	1,32	0,37	0,43
334	Ab. a	14,3	295	0,58	<0,04	0,21	27,5	1,10	0,33	0,19
334	Zu alt	15,7	211	5,28	<0,04	0,43	112	1,63	2,04	1,00

\* Messung mit ICP-MS (PQ2 Plus, VG Elemental)

Ab. i = Ablauf innen; Ab. a = Ablauf außen;  
 Zu neu/alt = Zulauf zu Beginn/Ende des Beprobungsintervalls

Tab.8.15:  $C_{\text{gesamt}}$ - und  $S_{\text{gesamt}}$ - Gehalte und Anteil verschiedener S-Fractionen sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels und der S-Fractionen in der Festsubstanz der Säule IBA-1

Tiefe [cm]	$C_{\text{gesamt}}$ [mg/kg]	$S_{\text{gesamt}}$ [mg/kg]	Anteil $S_{\text{Sulfid}}$	Anteil $S_{\text{Sulfat}}$ und $S_{\text{org.}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{gesamt}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfid}}$ [‰]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat/Org.}}$ [‰]
Auflage	297	9,95	0,77	0,23	-1,6	-1,4	-1,4
0 - 5	2,46	0,15	0,71	0,29	5,9	5,8	4,1
5 - 10	1,98	0,11	0,75	0,25	5,7	4,6	5,4
10 - 20	1,86	0,20	n.b.	n.b.	4,5	4,1	n.b.
20 - 30	1,61	0,17	n.b.	n.b.	3,9	2,2	n.b.
30 - 40	1,79	0,12	0,77	0,23	4,3	4,4	5,0
40 - 50	1,49	0,08	0,71	0,29	3,4	4,1	2,4
50 - 60	1,69	0,10	n.b.	n.b.	3,6	3,8	n.b.
60 - 70	1,64	0,12	0,78	0,22	3,2	1,8	4,3
70 - 80	1,63	0,07	0,71	0,29	2,8	2,2	4,9
80 - 90	1,62	0,11	0,72	0,28	2,8	2,4	3,6
90 - 100	1,32	0,06	0,68	0,32	2,4	1,9	2,7
100 - 110	1,17	0,07	0,64	0,36	1,8	1,8	2,9
110 - 120	1,47	0,04	0,64	0,36	1,0	1,2	n.b.
Ausgangsmaterial	2,05	0,09	0,16	0,84	2,4	n.b.	n.b.

Tab. 8.16: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-1

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
Auflage	7,35	59,2	165,8	20000	81,9	43,3	247	1710	1,86
0 - 5	4,10	3,88	50,3	2840	1,55	4,37	4,87	12,8	1,00
5 - 10	3,76	3,78	50,1	2470	1,21	3,84	2,78	11,0	1,00
10 - 20	3,45	3,85	46,0	2510	1,10	3,53	3,12	7,07	1,00
20 - 30	3,42	3,37	46,2	2610	1,05	3,68	2,07	9,62	1,11
30 - 40	4,43	4,49	49,5	2700	1,22	4,20	2,19	9,51	4,18
40 - 50	3,08	3,49	49,9	2510	1,03	3,82	2,33	7,04	1,00
50 - 60	2,97	3,18	44,7	2310	1,06	3,24	1,69	6,38	1,00
60 - 70	3,04	3,03	42,7	2330	1,00	3,50	1,95	6,97	1,00
70 - 80	2,43	2,66	42,9	2180	1,00	3,00	1,77	6,80	1,28
80 - 90	2,57	2,60	39,9	2520	1,00	3,16	1,85	6,60	1,30
90 - 100	3,20	2,77	42,3	2230	1,00	3,12	1,85	6,80	1,19
100 - 110	2,84	2,82	41,5	2120	1,00	3,24	1,97	7,11	1,56
110 - 120	3,32	3,24	47,4	2390	1,00	3,70	1,96	7,78	1,00
Ausgangsmaterial	4,47	3,79	53,2	2890	1,11	4,01	2,39	8,14	3,09

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
Auflage	1,34	153	41,6	1,28	6,46	191	44,9	0,20	1,48
0 - 5	6,07	29,7	0,18	0,07	0,02	28,9	2,50	1,48	0,33
5 - 10	6,58	29,1	0,17	0,08	0,05	20,5	2,18	2,12	0,40
10 - 20	5,60	24,5	0,12	0,09	0,03	18,5	2,02	1,77	0,34
20 - 30	6,50	22,7	0,12	0,09	0,07	16,5	2,05	1,75	0,32
30 - 40	6,99	21,1	0,27	0,06	0,12	19,3	2,19	1,64	0,47
40 - 50	5,90	16,7	0,06	0,05	0,06	15,1	1,96	1,45	0,26
50 - 60	5,70	19,1	0,10	0,08	0,03	16,5	1,91	1,59	0,32
60 - 70	5,60	17,5	0,09	0,05	0,03	16,5	1,76	1,66	0,32
70 - 80	6,34	18,2	0,07	0,06	0,04	16,4	1,97	1,50	0,29
80 - 90	5,70	15,9	0,08	0,14	0,07	16,0	1,75	1,55	0,33
90 - 100	6,12	15,2	0,14	0,10	0,05	18,5	1,85	1,62	0,29
100 - 110	6,20	13,1	0,06	0,06	0,03	21,3	1,92	1,47	0,29
110 - 120	6,92	18,3	0,06	0,03	0,03	20,8	2,19	1,69	0,35
Ausgangsmaterial	12,2	21,7	0,07	0,02	0,02	20,2	2,30	2,75	0,42

Tab. 8.17:  $C_{\text{gesamt}}$ - und  $S_{\text{gesamt}}$ - Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels in der Festsubstanz der Säule IBA-2

Tiefe [cm]	$C_{\text{gesamt}}$ [mg/kg]	$S_{\text{gesamt}}$ [mg/kg]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{gesamt}}$ [‰]
Auflage	254	13,4	0,7
Auflage+Sand	7,70	2,63	3,5
0 - 5	3,45	0,39	3,4
5 - 10	2,93	0,28	3,7
10 - 20	2,30	0,37	4,4
20 - 30	2,18	0,24	4,7
30 - 50	2,02	0,30	3,8
50 - 70	2,05	0,31	1,9
70 - 90	1,99	0,19	3,1
90 - 100	1,94	0,21	1,6
100 - 120	1,89	0,21	0,7
Ausgangsmaterial	2,01	0,01	2,9

Tab. 8.18: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule IBA-2

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
Auflage	8,24	40,0	157	9420	42,2	89,5	243	1300	5,88
Auflage+Sand	2,72	5,42	42,8	6960	4,00	9,00	12,9	104	1,82
0 - 5	2,71	3,41	32,6	2460	1,82	3,61	4,18	15,4	1,22
5 - 10	2,87	3,33	48,0	2470	1,43	4,00	3,63	10,8	1,35
10 - 20	2,92	3,33	35,4	2540	1,19	4,17	2,75	7,86	1,32
20 - 30	2,70	3,26	37,5	2350	1,03	3,49	2,33	6,82	1,20
30 - 50	3,24	3,48	36,0	2520	1,05	3,81	2,22	7,05	1,36
50 - 70	3,00	3,46	35,2	2410	0,99	3,65	2,49	7,22	2,24
70 - 90	2,86	3,39	34,6	2480	0,96	3,34	2,02	6,26	1,29
90 - 100	3,11	3,45	37,9	2520	0,98	3,48	2,11	6,37	1,55
100 - 120	3,03	3,21	37,6	2350	0,96	3,52	1,98	7,35	1,32
Ausgangsmaterial	4,47	3,79	53,2	2890	1,11	4,01	2,39	8,14	3,09

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
Auflage	10,5	118	24,5	1,35	3,36	346	37,1	0,39	5,57
Auflage+Sand	6,34	22,0	1,01	0,12	0,06	33,6	34,2	1,14	0,74
0 - 5	6,07	18,3	0,29	0,03	0,03	20,4	2,94	1,13	0,50
5 - 10	6,15	20,0	0,20	0,02	0,02	16,9	1,68	1,99	0,65
10 - 20	6,42	17,9	0,11	0,02	0,02	15,5	1,40	3,47	0,64
20 - 30	5,93	20,2	0,11	0,02	0,03	13,6	1,31	2,06	0,55
30 - 50	6,41	18,9	0,08	0,03	0,03	10,5	1,74	2,11	0,52
50 - 70	6,55	20,0	0,08	0,02	0,03	14,5	1,63	2,48	0,75
70 - 90	6,36	20,5	0,07	0,02	0,02	14,0	1,27	2,41	0,57
90 - 100	6,49	19,2	0,10	0,03	0,04	13,2	4,80	2,77	
100 - 120	7,96	19,1	0,08	0,02	0,02	9,29	1,81	2,57	0,64
Ausgangsmaterial	12,2	21,7	0,07	0,02	0,02	20,2	2,30	2,75	0,42

## 8.5 Ergebnisse der Säulenveruche/ NRT Säulen

Tab. 8.19: Anionengehalte (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Zulauf (NRT-Zu)

Versuchstag	Abwassercharge	Chlorid [mg/l]		Nitrat [mg/l]		Sulfat [mg/l]		$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]	
		Zulauf alt	Zulauf neu	Zulauf alt	Zulauf neu	Zulauf alt	Zulauf neu	Zulauf alt	Zulauf neu
1	1	n.b.	91,5	n.b.	0	n.b.	80,1	n.b.	5,5
12	1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,5	4,4
16	1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,0	4,4
19	1 / 2	97,9	95,6	0	0	81,7	77,8	4,4	5,8
26	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,0	5,4
30	2	84,2	95,5	0	0	76,3	86,9	4,4	4,5
33	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	6,6	6,3
37	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,8	7,0
40	2 / 3	85,1	n.b.	0	n.b.	74,6	n.b.	5,2	4,9
47	3	119	121	2,0	1,6	80,8	77,9	n.b.	5,4
51	3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,4	6,0
61	4	n.b.	59,9	n.b.	0	n.b.	77,0	n.b.	5,6
65	4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,3	5,4
72	4	n.b.	60,0	n.b.	0	n.b.	78,5	n.b.	5,6
79	4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	6,0	6,1
86	5	91,3	93,2	0,8	0,8	92,2	88,9	4,8	5,4
103	5 / 6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,9	5,8
124	6 / SAW <sub>verd.</sub> *	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,6	3,4
129	SAW <sub>verd.</sub> *	28,4	11,2	0	5,1	73,7	36,1	2,8	2,7
131	7	n.b.	49,2	n.b.	0	n.b.	41,2	n.b.	5,3
135	7	53,9	47,2	7,0	5,8	42,2	36,7	5,3	5,3
152	7	n.b.	42,3	n.b.	7,7	n.b.	31,0	5,0	5,3
156	8	n.b.	105	n.b.	0	n.b.	84,6	n.b.	5,5
173	8 / 9	73,3	58,6	0	3,5	59,3	114	6,2	3,9
201	10	82,1	68,6	3,4	5	62,4	49,0	5,7	5,3
215	10 / 11	78,9	87,4	0	0	54,5	63,4	5,8	5,8
236	11 / 12	83,7	16,8	0	1,4	50,6	24,4	8,3	n.b.
278	13 / 14	n.b.	98,3**	n.b.	1,8**	n.b.	113**	n.b.	4,5
313	14 / 15	74,9**	85,0**	1,6	1,6**	81,0**	83,5**	n.b.	4,6
355	15 / 16	n.b.	135**	n.b.	1,4**	n.b.	99,7**	n.b.	4,7
397	16 / 17	122**	55,1**	1,6**	1,6**	76,3**	72,4**	n.b.	5,7

\* als Zulauf SAW (1:5 verdünnt mit LW) verwendet

\*\* unveröffentlichte Daten Forschergruppe Kanalleckage (Roddewig; pers. Mitteilung)

Tab. 8.20: Metall- und Spurenelementgehalte im NRT-Zulauf

Tag	Charge	V [µg/l]		Cr [µg/l]		Mn [µg/l]		Fe [µg/l]		Co [µg/l]		Ni [µg/l]		Cu [µg/l]		Zn [µg/l]		As [µg/l]	
		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf	
		alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
1*	1	-	0,25	-	1,81	-	61,9	-	168	-	3,67	-	12,3	-	10,1	-	57,0	-	1,09
12*	1	0,32	0,37	1,35	1,70	49,7	48,9	n.b.	98,2	3,04	3,22	6,76	7,00	5,51	5,43	29,7	50,2	0,29	0,93
19*	1 / 2	0,24	0,53	1,34	1,50	46,7	47,8	n.b.	116	3,15	3,01	16,7	7,50	9,64	7,28	77,2	50,3	1,06	1,15
30*	2	0,81	1,71	4,33	3,64	2,32	63,4	n.b.	106	2,34	5,32	6,36	5,97	5,61	6,26	52,5	88,6	<0,4	2,46
40*	2 / 3	0,48	0,95	2,12	4,11	74,9	81,0	n.b.	111	4,35	3,19	6,73	10,1	8,54	16,4	79,6	83,0	1,23	1,31
51*	3	0,68	0,46	2,10	2,42	63,1	124	n.b.	n.b.	2,33	2,93	8,71	9,52	9,03	7,88	n.b.	n.b.	1,26	3,14
65*	4	2,07	0,89	2,43	2,09	152	72,7	n.b.	77,8	2,09	2,15	11,8	6,34	8,41	8,78	45,6	214	0,40	1,66
79	4	0,70	0,6	0,90	0,74	95,2	93,7	115	75,3	2,08	1,97	3,47	3,08	6,39	7,22	82,3	94,1	n.b.	n.b.
86	5	0,55	0,92	6,85	0,54	n.b.	n.b.	129	21,4	6,61	5,61	3,45	17,0	6,73	0,62	146	216	n.b.	n.b.
103	6/SAW	0,49	0,52	5,16	0,63	82,4	102	129	81,2	5,63	1,88	2,89	2,93	10,4	4,99	75,9	768	n.b.	n.b.
124	SAW**	0,47	0,78	0,46	0,21	67,3	3,37	84,7	14,7	1,49	0,11	3,06	7,92	2,13	6,86	75,2	1820	n.b.	n.b.
129	SAW**	0,79	0,24	0,28	0,2	89,8	10,6	74,3	30,3	0,23	0,12	8,29	2,86	11,9	7,21	1490	1310	n.b.	n.b.
131	7	n.b.	4,11	n.b.	0,85	n.b.	52	n.b.	92,6	n.b.	0,97	n.b.	3,38	n.b.	10,8	n.b.	132	n.b.	n.b.
135	7	0,37	0,29	0,32	0,26	7,48	8,18	47,3	44,4	0,4	0,36	5,98	6,97	5,29	3,88	28	24,6	1,95	1,76
152	7	n.b.	0,29	n.b.	0,19	n.b.	3,38	n.b.	18,2	n.b.	0,36	n.b.	4,25	n.b.	2,06	n.b.	25	n.b.	1,86
156	8	n.b.	0,22	n.b.	0,8	n.b.	9,76	n.b.	23,2	n.b.	0,92	n.b.	5,41	n.b.	3,87	n.b.	38,1	n.b.	2,35
173	8 / 9	0,15	0,22	0,72	4,9	43	118	53,6	173	0,83	1,97	5,45	n.b.	0,77	2,85	21,7	24,8	2,81	3,44
201	10	0,13	0,14	0,8	0,48	18	69	64,2	49,5	0,87	0,88	41	35	1,73	3,08	66,0	58,6	2,14	2,18
215	10 / 11	0,12	0,19	0,49	0,57	27,4	24,8	48,6	43	0,89	1,46	11,8	24,7	1,87	2,32	55,1	48,1	1,73	1,84
236	11 / 12	0,11	0,47	0,69	0,53	24,4	12,5	26,4	23,5	1,08	0,70	16,1	2,8	1,17	3,85	41,0	168	1,80	1,11
257	12 / 13	0,68	0,54	0,62	0,81	7,82	89	22,8	40,9	1,07	4,20	3,83	5,64	5,86	4,21	147	219	0,97	3,16
278	14	n.b.	0,19	n.b.	0,55	n.b.	26,1	n.b.	34,9	n.b.	6,10	n.b.	3,59	n.b.	3,50	n.b.	30,7	n.b.	1,00
313	15	n.b.	0,38	n.b.	0,51	n.b.	60,1	n.b.	49,3	n.b.	2,12	n.b.	3,36	n.b.	6,86	n.b.	37,9	n.b.	1,23
355	16	n.b.	0,46	n.b.	0,93	n.b.	175	n.b.	57,8	n.b.	1,98	n.b.	4,75	n.b.	5,48	n.b.	284	n.b.	1,72
432	18	n.b.	0,42	n.b.	0,69	n.b.	112	n.b.	116	n.b.	1,48	n.b.	3,09	n.b.	3,96	n.b.	47,4	n.b.	1,58
527	20	n.b.	0,47	n.b.	0,94	n.b.	58,7	n.b.	113	n.b.	2,50	n.b.	4,13	n.b.	3,91	n.b.	94,5	n.b.	1,38
639	24	n.b.	0,65	n.b.	0,83	n.b.	139	n.b.	146	n.b.	3,30	n.b.	7,14	n.b.	1,59	n.b.	292	n.b.	1,88

Tag	Charge	Rb [µg/l]		Sr [µg/l]		Mo [µg/l]		Cd [µg/l]		Sb [µg/l]		Ba [µg/l]		Pb [µg/l]		U [µg/l]	
		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf		Zulauf	
		alt	neu	alt	neu												
1*	1	-	16,8	-	309	-	6,94	-	0,14	-	0,15	-	153	-	1,44	-	1,37
12*	1	15,1	15,1	216	210	4,59	5,65	0,09	0,11	0,16	0,13	830	206	0,65	0,80	1,11	1,11
19*	1 / 2	16,2	16,3	204	220	5,16	5,15	0,14	0,11	0,02	0,13	161	952	1,29	0,78	0,64	1,00
30*	2	15,7	18,3	284	230	1,48	2,08	0,08	0,08	0,44	0,39	135	92	0,11	0,27	1,81	1,81
40*	2 / 3	13,5	17,5	212	345	2,10	5,86	0,05	0,05	0,40	0,67	97,3	195	0,64	0,93	0,47	1,27
51*	3	14,4	18,0	359	360	3,67	4,59	0,12	0,05	0,46	0,46	371	364	0,44	1,45	0,82	0,90
65*	4	13,3	11,8	234	199	6,36	4,97	0,02	0,05	0,78	0,66	n.b.	596	0,16	0,51	1,06	1,29
79	4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,82	5,00	0,21	0,20	n.b.	n.b.	119	104	0,68	0,75	n.b.	n.b.
86	5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,29	0,85	0,21	0,18	n.b.	n.b.	264	1069	0,66	0	n.b.	n.b.
103	6/SAW	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,93	2,76	0,20	0,23	n.b.	n.b.	395	1344	0,15	0,32	n.b.	n.b.
124	SAW**	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,93	0,33	0,09	0,54	n.b.	n.b.	152	168	0,38	0,96	n.b.	n.b.
129	SAW**	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,19	0,29	0,10	0,10	n.b.	n.b.	232	299	1,90	1,10	n.b.	n.b.
131	7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9,94	n.b.	0,15	n.b.	n.b.	n.b.	47,1	n.b.	2,06	n.b.	n.b.
135	7	10,6	8,52	85,4	108	4,84	3,41	0,08	0,06	0,51	0,36	57,5	134	0,48	0,32	n.b.	n.b.
152	7	n.b.	6,68	n.b.	43,5	n.b.	2,79	n.b.	0,03	n.b.	0,34	n.b.	59,5	n.b.	0,13	n.b.	n.b.
156	8	n.b.	9,89	n.b.	200	n.b.	0,94	n.b.	0,04	n.b.	0,56	n.b.	77,9	n.b.	0,16	n.b.	n.b.
173	8 / 9	6,86	4,54	106	167	0,37	1,16	0,02	0,06	0,27	0,47	58,3	42,2	0,14	0,60	n.b.	n.b.
201	10	7,71	6,24	99,0	80,4	1,40	1,04	0,05	0,04	0,13	0,21	137	67,7	0,88	0,97	n.b.	n.b.
215	10 / 11	6,90	7,61	95,7	169	0,84	0,52	0,02	0,01	0,17	0,20	90,5	65,7	0,79	0,29	n.b.	n.b.
236	11 / 12	6,54	4,04	113	34,0	0,19	6,48	0,02	0,03	0,10	0,29	151	21,8	0,13	0,43	n.b.	n.b.
257	12 / 13	6,33	16,9	70,7	302	10,5	1,70	0,05	0,10	0,43	0,32	231	1088	0,63	0,29	0,12	0,96
278	14	n.b.	13,8	n.b.	256	n.b.	3,67	n.b.	0,03	n.b.	0,35	n.b.	73,4	n.b.	0,67	n.b.	0,94
313	15	n.b.	14,0	n.b.	275	n.b.	1,53	n.b.	0,01	n.b.	0,95	n.b.	141	n.b.	0,55	n.b.	0,90
355	16	n.b.	15,4	n.b.	355	n.b.	1,74	n.b.	0,02	n.b.	0,90	n.b.	81,4	n.b.	0,87	n.b.	0,94
432	18	n.b.	11,0	n.b.	422	n.b.	1,64	n.b.	0,02	n.b.	0,95	n.b.	146	n.b.	0,62	n.b.	1,36
527	20	n.b.	19,6	n.b.	231	n.b.	1,57	n.b.	0,01	n.b.	0,56	n.b.	100	n.b.	0,26	n.b.	1,15
639	24	n.b.	19,5	n.b.	318	n.b.	1,24	n.b.	0,04	n.b.	0,93	n.b.	37,4	n.b.	1,41	n.b.	0,43

\* Messung: mit ICP-MS PQ2-Plus bzw. Fe mittels TRFA

\*\* SAW: Zulauf SAW 1:5 verdünnt

Tab. 8.21: Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser der Säule NRT I

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	35,2	0	27,39	4,7
10	90,8	0	79,4	4,4
19	91,7	2,4	72,5	5,7
30	n.b.	11,9	69,2	5,7
40	83,5	22,4	72,8	4,2
47	110	2,2	66,8	5,3
51	n.b.	n.b.	n.b.	6,2
58	n.b.	n.b.	n.b.	7,4
65	n.b.	n.b.	n.b.	5,2
72	58,6	10,4	79,2	7,8
79	n.b.	n.b.	n.b.	6,5
86	n.b.	n.b.	n.b.	5,7
103	n.b.	n.b.	n.b.	4,6
124	n.b.	n.b.	n.b.	6,8
129	29,5	37,1	31,2	1,4
135	42,2	67,2	63,3	2,2
152	38,3	133	43,0	4,9
173	74,8	55,8	52,1	6,1
201	96,3	41,3	56,8	5,3
215	74,4	11,7	12,5	-0,9
236	84,0	36,2	14,0	1,6
257	18,5	66,4	11,4	5,1

Tab. 8.22: Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablauf der Säule NRT II

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	35,8	0	29,4	4,2
10	89,9	0	80,8	6,7
12	n.b.	n.b.	n.b.	5,7
19	57,6	2,18	47,8	4,8
30	77,8	78,6	77,4	5,6
40	84,4	127	73,3	6,0
47	133	113	82,3	4,2
51	n.b.	n.b.	n.b.	4,6
58	n.b.	n.b.	n.b.	5,1
65	n.b.	n.b.	n.b.	5,1
72	59,3	85,7	68,3	6,7
79	n.b.	n.b.	n.b.	6,9
86	n.b.	n.b.	n.b.	6,7
103	n.b.	n.b.	n.b.	6,4
124	n.b.	n.b.	n.b.	6,3
129	29,4	101	61,7	1,9
135	46,2	75,4	53,9	3,4
152	40,8	57,4	33,0	4,8
173	80,0	76,6	43,0	6,1
201	95,7	87,6	65,2	5,0
215	74,9	80,8	50,5	5,5
236	82,2	38,4	15,8	-2,6
257	14,5	16,9	46,9	n.b.
278	103**	17,4**	16,4**	5,9
313	74,3**	8,78**	26,5**	-4,7
355	98,0**	28,6**	183**	4,9
397	120**	2,46**	65,1**	3,9
432	n.b.	n.b.	n.b.	9,6

\*\* unveröffentlichte Daten Forschergruppe Kanalleckage (Roddewig; pers. Mitteilung)

Tab. 8.23: Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablauf der Säule NRT III

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	74,4	3,6	63,5	n.b.
10	92,6	0	78,1	n.b.
19	91,1	2,8	76,5	5,0
30	89,0	150	76,3	5,7
40	84,8	146	72,6	5,6
47	122	122	83,2	n.b.
51	n.b.	n.b.	n.b.	5,5
65	n.b.	n.b.	n.b.	5,8
72	53,4	77,2	65,2	n.b.
79	n.b.	n.b.	n.b.	6,6
103	n.b.	n.b.	n.b.	6,1
129	34,1	96,0	57,6	n.b.
135	42,4	61,4	48,4	n.b.
152	35,7	53,7	33,0	4,3
173	74,7	78,9	53,3	5, 6
201	90,0	29,7	34,5	5,0
215	77,1	1,1	4,3	n.b.
236	77,1	4,7	8,0	-1,0
257	14,2	23,3	18,9	n.b.
278	102**	7,23**	11,0**	-2,6
313	73,6**	1,6**	15,0**	-1,4
355	96,2**	6,56**	17,4**	15,1
397	122**	1,57**	7,78**	10,2
432	n.b.	n.b.	n.b.	11,9
467	n.b.	n.b.	n.b.	21,4

\*\* unveröffentlichte Daten Forschergruppe Kanalleckage (Roddewig; pers. Mitteilung)

Tab. 8.24: Metall- und Spurenelementgehalte im Ablaufwasser der Säule NRT I

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
3*	0,52	0,29	12,0	8,29	0,91	4,9	3,34	16,9	2,84
10*	1,06	0,44	96,2	22,2	2,81	14,1	8,21	11,7	2,56
19*	1,83	2,93	25,6	19,0	2,23	7,27	7,47	12,5	1,93
30*	1,33	0,44	321	24,9	1,92	7,46	7,62	35,0	2,53
40*	1,56	0,63	398	25,4	2,86	11,9	10,0	42,4	14,8
51*	2,13	1,45	776	n.b.	4,03	45,5	9,76	148	19,7
65*	2,67	1,52	6790	38,8	8,41	34,2	9,43	64,7	2,75
79	1,86	0,30	5640	40,0	7,93	16,2	4,93	57,8	n.b.
103	2,31	0,97	3130	10,7	5,62	15,0	3,59	43,8	n.b.
124	2,53	0,30	1940	14,9	4,88	11,3	3,98	28,2	n.b.
129	2,83	0,28	1630	24,2	3,29	11,5	5,42	35,8	n.b.
135	1,27	0,21	407	4,57	1,54	11,6	2,28	6,59	11,1
152	0,86	0,09	0,28	1,10	0,50	4,74	1,29	2,74	10,0
173	1,07	4,28	190	140	1,86	419	5,20	31,2	10,1
201	1,26	1,29	113	52,2	1,43	108	3,41	21,9	10,5
215	1,66	0,18	135	7,65	1,43	7,87	5,22	30,5	12,9
236	1,21	0,26	1090	13,6	3,30	17,4	1,12	29,3	17,6
257	0,86	0,37	656	8,43	1,61	10,2	1,70	24,6	6,68

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
3*	2,11	224	0,57	0,12	0,11	101	0,23	n.b.	1,90
10*	25,8	642	2,63	0,13	0,30	192	0,19	n.b.	6,52
19*	52,0	321	2,06	<0,06	1,05	287	0,18	n.b.	4,16
30*	62,2	311	2,06	0,19	0,60	439	0,39	n.b.	1,65
40*	40,7	287	1,57	0,21	0,74	243	0,28	n.b.	0,78
51*	38,9	324	2,70	0,24	0,45	369	1,78	n.b.	1,10
65*	32,6	255	3,80	0,80	0,65	395	0,25	n.b.	1,80
79	n.b.	n.b.	2,55	0,38	n.b.	134	0,42	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	1,98	0,38	n.b.	289	0,16	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	1,22	0,27	n.b.	285	0,64	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	1,35	0,18	n.b.	363	0,53	n.b.	n.b.
135	11,2	164	0,70	0,13	0,39	150	0,08	n.b.	n.b.
152	4,71	174	0,71	0,05	0,30	71,2	0,02	n.b.	n.b.
173	4,80	201	0,64	0,08	0,31	114	0,57	n.b.	n.b.
201	3,56	172	0,41	0,07	0,20	65,7	0,59	n.b.	n.b.
215	12,0	142	0,49	0,14	0,22	74,8	0,34	n.b.	n.b.
236	8,31	120	0,40	0,04	0,29	66,3	0,10	n.b.	n.b.
257	3,87	114	0,49	0,04	0,29	52,1	0,12	n.b.	n.b.

\* Messung: mit ICP-MS PQ2 Plus bzw. Fe mittels TRFA

Tab. 8.25: Metall- und Spurenelementgehalte im Ablaufwasser der Säule NRT II

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
3*	0,91	1,77	17,3	17,1	1,23	13,5	17,1	13,3	2,73
10*	1,18	0,60	80,2	44,7	2,92	13,2	14,6	4,18	2,56
19*	1,11	0,44	152	13,6	2,56	8,99	8,95	18,2	2,53
30*	1,71	0,42	271	21,7	2,05	8,31	8,03	12,9	5,12
40*	2,26	6,42	3,19	38,7	3,10	16,8	-	21,7	13,7
51*	1,72	1,23	412	31,7	2,98	14,0	12,4	83,2	24,0
65*	2,75	2,19	456	37,9	2,43	14,0	9,32	136	30,8
79	2,80	0,33	452	11,9	1,67	6,41	7,15	38,1	n.b.
86	2,74	0,71	506	29,2	1,41	6,34	14,9	1150	n.b.
103	2,50	0,95	216	5,10	1,03	5,84	4,72	27,6	n.b.
124	2,56	0,28	271	8,17	0,99	5,35	5,46	25,9	n.b.
129	2,40	0,30	298	13,0	0,80	5,73	7,74	69,4	n.b.
135	2,44	0,16	103	2,20	0,73	6,87	5,79	13,2	23,2
152	2,94	0,22	3,36	1,85	0,58	4,71	4,97	21,1	25,9
173	2,11	0,60	169	8,38	0,72	6,16	4,97	36,8	18,8
201	2,12	0,36	208	34,4	1,98	13,9	9,57	98,4	16,7
215	2,29	0,37	299	16,4	1,29	9,48	5,27	33,1	16,9
236	2,51	0,36	236	7,38	2,46	9,42	7,27	200	16,9
257	1,93	0,87	699	7,31	0,67	6,55	11,4	83,8	10,5
278	2,01	0,35	1190	5,27	2,72	10,9	4,87	36,2	13,0
278	1,85	0,44	2080	7,56	2,53	12,7	8,38	51,9	13,5
313	2,17	0,29	2710	5,85	3,68	9,87	4,18	19,0	28,8
355	2,85	0,23	3090	8,34	6,15	13,3	3,28	139	32,6
432	3,27	0,21	712	6,66	3,39	6,66	2,59	22,0	6,11
526	3,83	0,57	1830	60,7	7,87	13,8	1,07	26,1	70,3
639	2,19	1,32	1360	44,0	1,69	7,05	1,63	67,9	34,2

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
3*	2,24	213	1,02	0,43	0,32	79,8	0,56	n.b.	2,33
10*	31,0	613	3,43	0,34	0,26	208	0,45	n.b.	6,90
19*	49,4	454	2,38	<0,34	0,67	294	0,41	n.b.	2,26
30*	58,5	397	1,95	0,29	0,56	330	0,67	n.b.	1,08
40*	20,3	402	1,57	1,60	0,69	221	0,74	n.b.	0,75
51*	9,37	430	2,09	0,46	0,70	856	0,62	n.b.	0,56
65*	9,34	279	2,78	0,29	0,64	277	0,89	n.b.	0,34
79	n.b.	n.b.	4,22	0,44	n.b.	220	0,45	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	2,88	0,34	n.b.	286	2,68	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	3,23	0,32	n.b.	299	0,18	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	1,97	0,34	n.b.	198	0,59	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	1,17	0,21	n.b.	338	0,96	n.b.	n.b.
135	12,4	404	2,21	0,15	0,52	147	0,16	n.b.	0,35
152	10,1	306	2,79	0,13	0,60	116	0,17	n.b.	0,29
173	9,29	299	1,80	0,17	0,50	121	0,37	n.b.	0,24
201	18,7	282	1,87	0,21	0,35	178	1,55	n.b.	0,47
215	10,3	319	1,74	0,20	0,41	114	0,41	n.b.	0,16
236	20,6	315	1,47	0,22	0,53	263	0,40	n.b.	0,27
257	6,93	324	2,46	0,12	0,50	113	0,53	n.b.	0,26
278i	34,4	199	1,16	0,08	0,55	135	0,74	n.b.	0,33
278a	31,3	390	1,71	0,12	0,60	299	0,68	n.b.	0,54
313	22,6	140	0,53	0,06	0,49	102	0,56	n.b.	0,38
355	16,7	247	5,46	0,06	1,03	129	0,55	n.b.	0,29
432	8,23	301	0,73	0,03	1,02	94,3	0,47	n.b.	0,23
526	24,9	255	0,67	0,01	0,43	56,8	0,07	n.b.	0,12
639	21,0	255	0,21	0,04	0,26	42,3	2,32	n.b.	0,02

\* Messung: mit ICP-MS PQ2 Plus bzw. Fe mittels TRFA

Tab. 8.26: Metall- und Spurenelementgehalte im Ablaufwasser der Säule NRT III

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
3*	0,49	1,33	163	92,5	2,72	8,36	8,92	77,8	1,62
10*	1,16	0,42	102	29,4	2,89	12,5	9,91	11,5	2,53
19*	1,22	0,40	128	22,0	2,49	8,32	9,61	41,6	2,86
30*	1,60	0,47	286	36,1	2,06	7,55	7,16	19,8	7,82
40*	2,49	2,86	367	40,2	2,69	13,5	9,89	16,1	14,8
51*	1,76	1,08	399	104	2,50	12,1	13,6	203	24,6
65*	2,35	1,53	484	16,3	2,07	12,5	7,99	29,5	32,1
79	2,82	0,33	537	27,6	1,82	6,69	20,0	418	n.b.
86	0,61	6,82	143	195	5,95	3,71	6,34	249	n.b.
103	2,56	1,00	519	60,6	1,53	6,01	5,29	37,7	n.b.
124	2,57	0,41	377	9,67	1,03	5,65	5,24	20,6	n.b.
129	2,24	0,32	363	12,9	0,68	5,90	6,65	230	n.b.
135	2,77	0,20	75,9	1,78	0,84	7,62	5,12	11,6	24,2
152	2,79	0,24	n.b.	1,80	0,70	4,84	5,23	11,9	27,7
173	2,21	0,69	345	8,97	0,87	7,32	5,46	22,4	17,6
201	2,11	0,36	234	20,2	1,25	8,14	8,37	137	15,9
215	2,16	0,47	2700	15,6	8,79	42,1	3,46	37,1	25,6
236	2,58	0,46	4940	13,6	4,83	15,7	5,69	68,7	41,0
257	2,81	0,55	5860	11,7	4,25	11,3	5,12	65,1	18,4
278i	2,06	0,29	2720	11,4	5,52	15,7	3,24	36,0	21,6
278a	3,29	0,33	3730	16,1	5,70	11,8	6,34	56,2	21,9
313	2,33	0,30	2620	25,5	5,07	10,4	3,37	147	46,2
355	2,41	0,27	2040	24,3	4,49	9,46	2,15	177	41,6
432	0,71	0,22	844	11,6	3,82	6,55	1,29	14,2	11,6
526	3,29	0,56	1410	53,5	4,20	7,77	0,64	25,5	45,6
639	4,14	1,88	709	65,0	1,71	8,48	2,96	129	53,8

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
3*	10,9	287	4,38	0,22	0,28	111	0,80	n.b.	1,61
10*	25,9	629	3,15	0,18	0,20	191	0,23	n.b.	6,22
19*	48,3	428	2,93	0,18	0,65	250	0,30	n.b.	1,93
30*	59,5	395	1,60	0,11	0,53	385	0,37	n.b.	1,18
40*	9,32	396	1,43	0,30	0,66	193	0,28	n.b.	0,61
51*	9,98	392	1,67	0,23	0,69	217	0,51	n.b.	0,47
65*	9,45	259	2,73	0,16	0,62	223	0,26	n.b.	0,34
79	n.b.	n.b.	3,25	0,41	n.b.	218	1,66	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	1,33	0,22	n.b.	241	0,99	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	3,20	0,30	n.b.	324	0,72	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	1,99	0,26	n.b.	170	0,49	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	1,78	0,14	n.b.	317	0,78	n.b.	n.b.
135	11,9	373	1,98	0,11	0,51	193	0,15	n.b.	0,34
152	11,7	375	2,84	0,12	0,62	128	0,16	n.b.	0,30
173	9,96	334	1,40	0,26	0,46	140	0,33	n.b.	0,22
201	11,2	309	1,03	0,16	0,31	94,4	2,59	n.b.	0,07
215	39,5	263	3,33	0,23	0,46	132	0,91	n.b.	1,06
236	39,5	234	0,72	0,16	0,54	95,2	0,33	n.b.	0,05
257	20,2	131	0,93	0,17	1,13	84,3	0,59	n.b.	0,05
278i	20,2	296	0,46	0,06	0,67	185	0,66	n.b.	0,47
278a	23,8	308	0,54	0,05	0,94	247	0,57	n.b.	0,61
313	15,1	149	0,38	0,02	0,32	125	0,50	n.b.	0,15
355	13,4	158	6,29	0,01	0,22	31,1	0,45	n.b.	0,08
432	10,0	294	0,55	0,03	0,54	100	0,45	n.b.	0,29
526	16,1	264	0,35	n.b.	0,27	50,8	0,05	n.b.	0,11
639	23,3	215	0,20	0,06	0,34	66,6	n.b.	n.b.	0,05

\* Messung: mit ICP-MS PQ2 Plus bzw. Fe mittels TRFA

Tab. 8.27: Anionen im Porenwasser der Säule NRT I

Tag	Entnahmestelle	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]
40	Zulauf alt	85,1	<NWG	74,6
	Zulauf neu	124	1,68	91,1
	MW Zulauf alt/neu	105	1	82,9
	5 cm	103	<NWG	8,17
	10 cm	99,2	3,25	32,8
	20 cm	94,5	3,80	61,6
	47 cm	91,7	3,01	50,5
	85 cm	84,8	4,26	54,9
	Ablauf	83,3	22,4	72,8
255	Zulauf	16,8	1	24,4
	5 cm	19,4	<NWG	1,09
	10 cm	18,4	0,99	1,12
	20 cm	25,7	0,96	2,10
	47 cm	18,9	72,0	8,15
	85 cm	16,0	51,4	12,9
	Ablauf	18,5	66,4	11,4

Tab. 8.28: Anionen im Porenwasser der Säule NRT II

Tag	Entnahmestelle	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]
51	Zulauf	120	1,5	90,0
	5 cm	n.b.	11,0	36,7
	10 cm	n.b.	58,4	46,9
	20 cm	n.b.	93,7	58,1
	47 cm	n.b.	133	61,3
	85 cm	n.b.	146	74,7
	Ablauf	117	150	80,2
	256	Zulauf	16,8	1,4
5 cm		17,3	5,63	81,4
10 cm		11,2	14,3	86,5
20 cm		12,7	60,5	80,8
47 cm		14,8	49,2	44,2
85 cm		18,3	40,9	41,4
Ablauf		14,5	16,9	46,9
522		Zulauf	91,1	<NWG
	5 cm	90,3	<NWG	17,2
	10 cm	90,3	<NWG	11,2
	20 cm	89,9	<NWG	6,37
	47 cm	88,7	<NWG	107
	85 cm	89,2	<NWG	13,3
	Ablauf	92,8	1	9,46

Tab. 8.29: Anionen im Porenwasser der Säule NRT III

Tag	Entnahmestelle	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]
54	Zulauf	120	1,5	90,0
	5 cm	n.b.	3,92	33,2
	10 cm	n.b.	33,5	36,3
	20 cm	n.b.	76,4	66,6
	47 cm	n.b.	85,8	50,2
	85 cm	n.b.	98,6	77,7
	Ablauf	113	118	79,6
524	Zulauf	91,1	<NWG	79,8
	5 cm	89,3	<NWG	14,7
	10 cm	90,2	<NWG	7,60
	20 cm	91,6	<NWG	6,70
	47 cm	91,0	<NWG	7,06
	85 cm	89,0	<NWG	4,49
	Ablauf	91,8	<NWG	6,40

Tab. 8.30: Metall- und Spurenelementgehalte im Porenwasser der Säule NRT II

Tag	Entnahmestelle	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
527	Zulauf	0,47	0,94	58,7	113	2,50	4,13	3,91	94,5	1,38
522	5 cm	0,84	0,49	9,28	16,7	1,29	2,77	1,08	14,0	3,54
522	10 cm	1,18	0,57	37,0	20,0	1,71	3,08	1,01	13,7	3,63
522	20 cm	1,72	0,61	75,5	21,0	1,38	2,96	0,91	35,4	5,72
522	47 cm	3,82	0,78	142	41,1	4,02	10,5	0,89	4,86	222
522	85 cm	2,08	0,62	473	35,1	5,26	15,8	4,36	26,2	70,3
526	Ablauf	3,83	0,57	1830	60,7	7,87	13,8	1,07	26,1	70,3

Tag	Entnahmestelle	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
527	Zulauf	19,6	231	1,57	< 0,01	0,56	100	0,26	n.b.	1,15
522	5 cm	14,3	248	0,28	< 0,02	0,17	23,8	1,19	0,11	0,04
522	10 cm	13,9	245	0,17	< 0,02	0,16	35,3	0,76	<0,1	0,06
522	20 cm	13,6	241	0,17	< 0,02	0,16	45,5	0,71	<0,1	< 0,03
522	47 cm	14,3	205	0,36	< 0,02	0,55	8,55	0,68	<0,1	< 0,03
522	85 cm	21,8	242	1,48	< 0,02	0,62	14,8	0,60	<0,1	0,10
526	Ablauf	24,9	255	0,67	< 0,01	0,43	56,8	0,07	n.b.	0,12

Tab. 8.31: Metall- und Spurenelementgehalte im Porenwasser der Säule NRT III

Tag	Entnahmestelle	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
527	Zulauf	0,47	0,94	58,7	113	2,50	4,13	3,91	94,5	1,38
524	5 cm	0,60	0,61	37,0	26,9	1,58	3,23	1,43	15,2	2,78
524	10 cm	0,82	0,74	79,2	46,4	1,85	5,76	1,83	87,7	3,03
524	20 cm	0,96	0,75	93,3	44,8	1,66	4,28	1,09	28,5	3,39
524	47 cm	2,04	0,62	438	82,0	2,23	8,94	1,31	8,32	14,0
524	85 cm	1,72	0,59	1410	82,2	3,48	7,10	2,71	36,8	39,8
526	Ablauf	3,29	0,56	1410	53,5	4,20	7,77	0,64	25,5	45,6

Tag	Entnahmestelle	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
527	Zulauf	19,6	231	1,57	< 0,01	0,56	100	0,26	n.b.	1,15
524	5 cm	15,7	245	0,24	< 0,02	0,15	51,8	0,83	<0,1	0,14
524	10 cm	14,6	224	0,16	< 0,02	0,14	47,9	0,92	<0,1	0,16
524	20 cm	15,0	233	0,13	< 0,02	0,17	50,2	0,60	<0,1	0,14
524	47 cm	13,9	230	0,16	< 0,02	0,19	10,2	0,57	<0,1	< 0,03
524	85 cm	13,0	239	0,30	< 0,02	0,22	16,4	0,58	<0,1	< 0,03
526	Ablauf	16,1	264	0,35	<0,02	0,27	50,8	0,05	n.b.	0,11

Tab. 8.32: C<sub>gesamt</sub>- und S<sub>gesamt</sub>- Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels in der Festsubstanz der Säule NRT I

Tiefe [cm]	C <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	S <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	δ <sup>34</sup> S <sub>gesamt</sub> [‰]
0 - 5	2,47	0,20	6,8
5 - 10	1,67	0,12	8,9
10 - 15	1,54	0,15	7,8
15 - 20	1,40	0,12	4,0
20 - 25	1,43	0,06	5,9
25 - 30	1,57	0,06	5,8
30 - 35	1,37	0,03	4,7
35 - 40	1,44	0,04	3,9
40 - 50	1,47	0,03	5,5
50 - 60	1,54	0,05	5,5
60 - 70	1,62	0,04	5,2
70 - 80	1,68	0,07	7,4
80 - 90	1,48	0,01	5,0
90 - 100	1,50	0,04	-0,9
100 - 110	1,77	0,03	2,7
110 - 120	1,53	0,05	7,3

Tab. 8.33: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT I

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
0 - 5	5,15	3,83	44,1	3350	1,36	4,20	3,68	20,2	2,21
5 - 10	4,49	3,87	41,2	2990	1,09	3,95	2,23	9,29	1,88
10 - 15	4,66	3,72	41,5	3010	1,04	3,61	2,25	9,53	2,44
15 - 20	4,51	3,59	44,4	3120	1,14	3,71	1,94	7,93	2,03
20 - 25	5,07	3,87	52,9	3170	1,20	3,89	2,39	7,93	2,56
25 - 30	4,90	4,01	46,8	3150	1,15	3,90	2,26	8,11	2,14
30 - 35	4,48	3,72	45,2	2910	1,04	3,60	2,07	8,95	2,11
35 - 40	4,55	3,46	49,6	2980	1,06	3,56	2,29	7,35	2,17
40 - 50	4,58	3,72	51,6	3100	1,21	3,72	1,90	7,23	2,38
50 - 60	4,67	4,46	68,9	3030	1,20	3,96	1,89	6,74	2,68
60 - 70	4,66	3,71	53,4	3130	1,16	3,70	1,85	7,01	2,57
70 - 80	5,28	4,07	60,1	3450	1,29	3,90	2,20	8,20	2,50
80 - 90	4,78	3,63	56,7	3140	1,25	3,75	1,92	7,91	2,32
90 - 100	4,77	4,48	61,7	3220	1,28	3,83	2,02	7,79	2,39
100 - 110	4,84	6,99	65,1	3270	1,36	4,16	2,00	7,87	2,37
110 - 120	5,13	4,14	70,4	3490	1,42	4,68	2,97	12,6	2,65
Ausgangsmaterial	4,88	4,20	68,3	3220	1,23	4,34	1,94	7,07	3,78

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
0 - 5	11,2	16,8	0,45	0,03	0,02	23,0	2,30	3,00	0,52
5 - 10	11,3	12,9	0,12	0,02	0,01	21,4	1,57	2,87	0,45
10 - 15	11,2	14,6	0,08	0,02	0,02	18,4	1,65	2,87	0,46
15 - 20	12,6	14,3	0,07	0,02	0,01	19,2	1,93	3,38	0,57
20 - 25	12,7	15,3	0,07	0,02	0,03	21,7	1,88	3,27	0,59
25 - 30	13,8	15,2	0,07	0,03	0,02	19,0	1,69	2,92	0,46
30 - 35	12,4	16,1	0,07	0,04	0,02	19,7	2,66	3,24	0,50
35 - 40	14,2	14,4	0,06	0,03	0,02	20,9	1,87	3,06	0,60
40 - 50	13,7	15,6	0,05	0,02	0,01	22,9	2,84	2,66	0,46
50 - 60	13,8	15,4	0,06	0,02	0,01	22,0	2,56	3,02	0,47
60 - 70	13,5	17,8	0,05	0,02	0,02	20,9	2,25	2,87	0,48
70 - 80	16,4	18,2	0,06	0,02	0,02	24,0	2,61	3,32	0,54
80 - 90	12,7	16,1	0,06	0,02	0,02	20,4	2,06	2,98	0,50
90 - 100	13,5	17,5	0,07	0,03	0,03	21,9	2,26	2,81	0,51
100 - 110	12,7	17,7	0,08	0,02	0,03	19,5	1,99	3,10	0,50
110 - 120	12,7	16,3	0,08	0,02	0,03	22,8	2,34	3,07	0,50
Ausgangsmaterial	12,2	18,3	0,09	0,03	0,02	20,9	2,26	2,65	0,45

Tab. 8.34: C<sub>gesamt</sub>- und S<sub>gesamt</sub>- Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels in der Festsubstanz der Säule NRT II

Tiefe [cm]	C <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	S <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	δ <sup>34</sup> S <sub>gesamt</sub> [‰]
0 - 5	2,30	0,35	5,0
5 - 10	1,47	0,26	6,3
10 - 15	1,52	0,25	6,2
15 - 20	1,34	0,26	1,1
20 - 25	1,31	0,18	5,9
25 - 30	1,32	0,27	6,1
30 - 35	1,31	0,20	6,4
35 - 40	1,38	0,20	5,6
40 - 50	1,44	0,20	8,2
50 - 60	1,51	0,16	5,8
60 - 70	1,38	0,26	7,1
70 - 80	1,48	0,07	3,6
80 - 90	1,37	0,07	n.b.
90 - 100	1,57	0,07	n.b.
100 - 110	1,59	0,03	n.b.
110 - 120	1,57	0,02	n.b.

Tab. 8.35: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule NRT II

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
0 - 5	3,99	n.b.	41,5	2780	1,31	n.b.	4,24	25,0	3,61
5 - 10	3,68	n.b.	43,5	2780	1,25	n.b.	2,51	9,03	n.b.
10 - 15	4,23	5,06	49,6	2960	1,41	5,50	2,59	11,0	2,01
15 - 20	3,56	3,52	40,5	2620	1,19	3,89	2,19	8,84	1,83
20 - 25	3,79	3,78	44,9	2710	1,14	3,99	2,48	9,82	1,83
25 - 30	3,58	n.b.	45,3	2710	1,22	n.b.	3,10	11,5	1,95
30 - 35	3,88	3,51	42,2	2770	1,16	4,40	2,06	7,73	1,84
35 - 40	3,64	4,07	42,1	2690	1,11	4,13	1,92	8,03	1,86
40 - 50	3,84	5,39	42,2	2750	1,16	5,75	1,94	6,78	2,34
50 - 60	4,44	4,93	49,2	2890	1,15	4,14	2,09	7,22	2,92
60 - 70	4,57	n.b.	59,2	3150	1,29	n.b.	2,23	7,21	2,58
70 - 80	4,08	3,88	61,0	2800	1,14	4,32	2,09	7,36	2,27
80 - 90	4,16	3,94	74,0	2860	1,25	4,42	2,08	7,23	2,37
90 - 100	3,84	5,74	50,2	2810	1,19	5,00	1,98	7,04	2,38
100 - 110	4,09	4,68	55,1	2950	1,27	4,95	2,36	7,53	2,30
110 - 120	4,81	4,44	60,3	3470	1,33	5,67	2,33	8,77	2,70
Ausgangsmaterial	4,47	5,11	77,4	3050	1,22	5,07	2,20	7,05	4,08

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
0 - 5	9,03	14,6	n.b.	0,04	0,02	19,3	1,80	2,26	0,57
5 - 10	9,12	15,6	n.b.	0,02	0,04	20,7	1,60	2,75	0,76
10 - 15	9,59	15,3	0,18	0,02	0,02	15,1	1,76	2,72	0,58
15 - 20	9,02	13,1	0,10	0,02	0,03	17,5	1,46	2,60	0,47
20 - 25	9,64	13,3	0,10	0,03	0,02	17,3	1,51	2,75	0,55
25 - 30	9,35	13,3	n.b.	0,02	0,03	21,6	1,99	2,64	0,49
30 - 35	9,75	14,5	0,08	0,02	0,03	14,9	1,54	3,10	0,50
35 - 40	10,3	14,0	0,08	0,02	0,04	15,7	1,34	2,76	0,50
40 - 50	9,86	13,9	0,23	0,09	0,03	16,8	1,52	2,86	0,46
50 - 60	11,4	14,0	0,18	0,05	0,03	18,6	1,55	2,80	0,55
60 - 70	11,3	15,6	n.b.	0,05	0,03	20,1	1,50	2,83	0,52
70 - 80	11,0	17,0	0,08	0,05	0,02	18,8	1,51	2,88	0,52
80 - 90	10,3	15,4	0,10	0,06	0,03	24,3	1,92	3,26	0,52
90 - 100	10,1	17,6	0,27	0,03	0,04	15,7	1,62	2,82	0,49
100 - 110	9,31	17,3	0,15	0,04	0,03	16,1	1,47	2,74	0,48
110 - 120	12,0	19,7	0,08	0,04	0,02	17,2	1,82	2,97	0,52
Ausgangsmaterial	10,0	17,8	0,18	0,06	0,03	14,5	1,36	2,79	0,51

## 8.6 Ergebnisse der Säulenversuche/*SAW-Säule und AGK-Säule*

Tab. 8.36: Anionengehalte und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Zulauf der Säule SAW

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]		$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]	
	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
40	45,8	45,3	6,0	7,1	101	99,1	2,7	1,2
44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-0,1	n.b.
47	55,9	47,2	1,9	5,01	95,1	89,4	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,7	3,6
135	51,0	45,6	<NWG	8,78	74,1	84,4	0,9	1,7
152	51,7	54,2	<NWG	10,5	95,4	88,4	0,8	1,7
173	48,0	43,4	<NWG	6,95	87,9	86,7	1,7	1,6
201	53,2	53,9	4,65	8,13	106	96,5	1,1	1,5
215	47,5	45,4	<NWG	8,47	89,5	105	0,6	1,5
236	46,9	50,7	<NWG	8,62	87,1	93,5	n.b.	1,3
257	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,0
278	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,6
397	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,8
432	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,8
544	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,3

Tab. 8.37: Anionen und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser der Säule SAW

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	n.b.	<NWG	26,7	4,7
10	n.b.	<NWG	78,8	n.b.
19	n.b.	<NWG	85,1	n.b.
30	59,9	<NWG	40,4	n.b.
40	53,6	<NWG	75,8	n.b.
47	55,3	<NWG	112	n.b.
72	39,2	2,56	24,8	10,7
79	n.b.	n.b.	n.b.	14,3
86	n.b.	n.b.	n.b.	25,8
129	47,7	<NWG	1,61	n.b.
130	46,4	<NWG	2,51	n.b.
135	45,5	<NWG	2,13	n.b.
152	46,3	<NWG	1,77	n.b.
173	48,6	<NWG	7,23	24,8
177	47,1	<NWG	1,92	n.b.
201	50,2	<NWG	1,53	n.b.
215	42,5	<NWG	1,43	n.b.
236	38,5	<NWG	1,53	n.b.
257	n.b.	n.b.	2,30	n.b.
278i	n.b.	n.b.	2,17	n.b.
278a	n.b.	n.b.	1,94	n.b.
516	40,1	<NWG	2,34	n.b.

Tab. 8.38: Metall- und Spurenelementgehalte im Zulauf der Säule SAW

Tag	V [µg/l]		Cr [µg/l]		Mn [µg/l]		Fe [µg/l]		Co [µg/l]		Ni [µg/l]		Cu [µg/l]		Zn [µg/l]		As [µg/l]	
	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu	alt	neu
5	n.b.	1,87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,25	n.b.	12,5	n.b.	15,8	n.b.	2070	n.b.	n.b.
40	0,78	0,86	1,95	2,26	1,42	1,86	n.b.	n.b.	1,09	1,04	13,7	8,42	10,1	10,8	1430	1400	0,41	0,20
51	0,64	2,40	1,79	n.b.	112	43,0	n.b.	n.b.	1,19	1,09	29,8	11,7	9,99	13,1	1600	2650	0,88	n.b.
86	2,61	2,07	0,75	0,66	3,51	5,35	14,6	32,8	0,52	0,59	7,02	9,24	3,96	16,2	834	1950	n.b.	n.b.
103	6,42	n.b.	1,71	n.b.	818	n.b.	225	16,6	2,02	1,05	33,4	12,4	21,9	16,6	2630	1420	n.b.	n.b.
124	2,88	3,16	0,85	0,83	16,0	2,63	16,7	23,8	0,60	0,72	7,11	4,66	8,71	5,00	1770	2280	n.b.	n.b.
135	1,10	0,32	0,49	0,32	6,21	7,34	6,09	13,7	0,36	0,46	8,67	10,8	24,6	4,12	601	726	1,23	1,24
152	0,42	0,48	0,41	0,47	11,3	52,7	15,8	20,8	0,74	0,77	7,25	n.b.	16,2	10,8	294	650	1,60	n.b.
173	0,15	0,16	0,17	0,31	12,5	4,06	8,60	14,8	0,23	0,76	4,57	2,86	10,4	5,22	900	1120	0,66	0,60
201	0,53	0,17	0,32	0,17	150	5,03	119	11,1	0,47	0,45	7,66	6,09	5,64	14,4	385	660	3,48	0,71
215	0,18	0,17	0,17	0,17	5,06	7,93	14,2	18,4	0,21	0,46	6,64	n.b.	11,9	9,13	896	1340	0,63	0,58
236	0,21	0,20	0,24	0,20	8,06	17,6	35,9	17,2	0,26	0,50	4,41	5,43	9,12	10,6	907	1690	0,67	0,63
257	n.b.	0,21	n.b.	0,47	n.b.	5,64	n.b.	17,9	n.b.	0,45	n.b.	5,71	n.b.	8,05	n.b.	1590	n.b.	0,70
278	n.b.	0,13	n.b.	0,21	n.b.	8,40	n.b.	11,4	n.b.	0,50	n.b.	2,62	n.b.	15,9	n.b.	653	n.b.	0,32
313	n.b.	0,14	n.b.	0,17	n.b.	11,9	n.b.	9,19	n.b.	0,51	n.b.	2,49	n.b.	7,77	n.b.	912	n.b.	0,42
355	n.b.	0,13	n.b.	0,19	n.b.	25,9	n.b.	15,8	n.b.	0,52	n.b.	4,81	n.b.	9,61	n.b.	1160	n.b.	0,43
432	n.b.	0,15	n.b.	0,31	n.b.	10,6	n.b.	15,6	n.b.	0,47	n.b.	3,19	n.b.	7,44	n.b.	742	n.b.	0,42
639	n.b.	0,18	n.b.	0,17	n.b.	2,00	n.b.	2,00	n.b.	0,59	n.b.	4,59	n.b.	1,50	n.b.	789	n.b.	0,46

Tag	Rb [µg/l]		Sr [µg/l]		Mo [µg/l]		Cd [µg/l]		Sb [µg/l]		Ba [µg/l]		Pb [µg/l]		Th [µg/l]	U [µg/l]	
	alt	neu		alt	neu												
5	n.b.	10,0	n.b.	350	n.b.	0,49	n.b.	n.b.	n.b.	0,02	n.b.	646	n.b.	1,41	n.b.	n.b.	0,97
40	10,7	10,3	362	352	0,46	0,44	0,05	0,05	0,11	0,10	81,6	100	0,42	0,36	n.b.	0,89	0,74
51	10,6	10,9	318	348	0,47	0,44	0,05	0,11	0,15	0,16	236	676	1,98	1,34	n.b.	0,20	0,82
86	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,82	0,59	0,18	n.b.	n.b.	n.b.	619	330	0,60	0,61	n.b.	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,94	n.b.	0,22	0,20	n.b.	n.b.	1080	n.b.	0,57	0,29	n.b.	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,50	0,59	0,09	0,12	n.b.	n.b.	701	193	0,69	0,70	n.b.	n.b.	n.b.
135	19,5	n.b.	337	385	0,34	0,38	0,04	0,04	0,15	0,13	47,7	57,6	0,26	0,16	n.b.	1,21	1,26
152	23,4	n.b.	355	365	0,49	0,29	0,04	0,04	0,16	0,14	80,3	133	0,17	0,05	n.b.	1,43	0,67
173	10,7	11,0	375	392	0,32	0,56	0,09	0,07	0,23	0,13	219	80,5	0,33	1,18	n.b.	1,23	1,23
201	11,1	12,0	303	275	0,50	0,52	0,12	0,09	0,19	0,24	112	809	1,87	0,93	n.b.	0,92	0,62
215	10,7	10,9	367	404	0,34	0,53	0,13	0,08	0,13	0,15	82,9	108	2,42	0,89	n.b.	1,25	1,23
236	11,9	12,2	388	398	0,59	0,48	0,10	0,09	0,12	0,14	108	68,8	2,34	1,01	n.b.	0,09	1,01
257	n.b.	11,2	n.b.	275	n.b.	0,50	n.b.	0,06	n.b.	0,13	n.b.	162	n.b.	1,49	n.b.	n.b.	0,56
278	n.b.	11,2	n.b.	356	n.b.	0,39	n.b.	0,03	n.b.	0,16	n.b.	49,2	n.b.	1,16	n.b.	n.b.	0,61
313	n.b.	11,5	n.b.	343	n.b.	0,37	n.b.	0,02	n.b.	0,14	n.b.	38,4	n.b.	1,08	n.b.	n.b.	0,47
355	n.b.	11,9	n.b.	290	n.b.	0,33	n.b.	0,03	n.b.	0,16	n.b.	59,2	n.b.	1,50	n.b.	n.b.	0,64
432	n.b.	9,29	n.b.	426	n.b.	0,45	n.b.	0,04	n.b.	0,14	n.b.	132	n.b.	0,94	n.b.	n.b.	0,88
639	n.b.	13,8	n.b.	359	n.b.	0,30	n.b.	0,01	n.b.	0,18	n.b.	92,1	n.b.	0,65	n.b.	n.b.	0,23

Tab. 8.39: Metall- und Spurenelementgehalte im Ablaufwasser der Säule SAW

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
3*	0,78	n.b.	14,6	9,79	0,83	4,35	2,49	10,5	2,76
10*	1,74	n.b.	141	21,2	3,81	23,0	52,8	11,7	2,56
19*	3,11	n.b.	219	26,4	2,79	21,9	37,0	13,7	28,6
30*	2,14	n.b.	2930	52,1	9,72	87,3	5,30	40,5	18,3
40*	5,52	n.b.	3560	n.b.	12,9	81,7	8,54	66,1	53,6
51*	1,29	n.b.	7330	88,0	14,6	58,7	14,3	525	25,9
65*	6,12	n.b.	5860	n.b.	13,0	53,6	15,4	447	40,0
79	1,19	0,55	4870	136	6,96	22,2	2,85	53,3	n.b.
86	2,15	0,62	4230	24,3	6,56	18,3	15,7	567	n.b.
103	2,27	0,53	2920	154	4,19	13,3	2,29	211	n.b.
124	1,98	0,33	2250	15,0	3,53	8,42	2,08	24,9	n.b.
129	3,30	0,75	2120	69,1	5,17	12,4	19,3	751	n.b.
135	3,08	0,25	407	9,54	9,34	21,3	4,15	14,8	99,9
152	2,72	0,37	1650	20,8	9,40	22,0	8,23	15,1	128
173	0,68	0,15	696	33,4	2,23	11,4	1,71	36,3	48,5
201	0,33	0,08	541	31,1	1,49	5,68	1,24	36,7	16,2
215	0,49	0,16	622	105	1,24	5,09	33,6	27,0	13,4
236	0,67	0,59	518	73,5	1,09	5,35	2,53	26,6	12,8
257	0,84	0,20	300	47,5	0,77	8,58	2,57	111	15,2
278i	0,80	0,14	617	11,2	1,04	4,96	2,63	152	20,9
278a	0,64	0,20	534	42,2	0,72	4,18	1,51	51,5	15,3
313	1,28	0,13	348	9,11	0,52	4,64	1,14	12,7	28,9
355	1,09	0,09	154	6,64	0,45	3,59	0,53	39,1	38,3
432	1,12	0,11	272	9,34	0,60	3,40	0,57	12,0	15,1
514	2,18	0,13	610	11,9	1,65	5,49	0,38	18,8	115
639	2,19	0,15	278	7,00	0,42	6,92	1,39	5,38	56,0

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
3*	2,34	205	0,50	n.b.	0,10	60,6	1,08	n.b.	1,92
10*	60,0	906	0,84	0,25	0,35	429	0,18	n.b.	8,68
19*	94,3	618	0,77	0,18	0,61	206	0,07	n.b.	3,67
30*	67,9	367	1,00	0,25	0,30	785	0,30	n.b.	2,10
40*	36,2	328	0,92	0,40	0,46	428	0,34	n.b.	1,20
51*	26,3	303	0,95	0,02	0,25	738	1,35	n.b.	0,50
65*	16,7	284	1,00	0,35	0,45	616	1,40	n.b.	0,20
79	n.b.	n.b.	0,70	0,19	n.b.	133	0,28	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	2,04	0,39	n.b.	355	1,84	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	0,27	0,54	n.b.	1520	0,58	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	0,41	0,07	n.b.	198	0,02	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	0,39	0,48	n.b.	4510	2,47	n.b.	n.b.
135	40,6	231	0,17	0,04	0,24	263	0,02	n.b.	0,03
152	58,9	201	3,58	0,07	0,13	80,5	1,18	n.b.	1,23
173	12,1	342	0,33	0,04	0,25	173	0,95	n.b.	0,19
201	11,6	266	0,11	0,05	0,10	806	0,49	n.b.	0,04
215	11,8	353	0,18	0,06	0,15	76,2	3,14	n.b.	0,04
236	11,3	350	0,14	0,04	0,18	83,0	1,26	n.b.	0,06
257	12,0	223	6,31	0,07	0,25	43,6	1,87	n.b.	0,04
278i	17,3	273	3,12	0,01	0,18	32,6	0,40	n.b.	0,01
278a	12,3	303	1,24	0,01	0,19	31,8	0,57	n.b.	0,01
313	11,9	286	0,07	0,01	0,37	47,2	0,36	n.b.	0,02
355	10,9	223	0,08	0,01	0,40	24,9	0,42	n.b.	0,02
432	11,6	350	0,08	0,02	0,19	23,8	0,39	n.b.	0,02
514	14,2	406	0,11	0,01	0,70	34,4	0,04	n.b.	0,01
639	16,8	327	0,45	0,02	0,87	145	0,29	n.b.	0,06

\* Messung: mit ICP-MS PQ2 Plus bzw. Fe mittels TRFA

Tab. 8.40: Sulfatgehalt und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablaufwasser der Säule AGK

Tag	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	9,24	2,2
4	15,3	1,3
10	65,5	3,0
16	74,2	2,6
22	70,0	2,5
26	61,9	3,8
28	n.b.	5,2
34	23,2	2,6
40	13,9	4,0
46	9,4	n.b.
51	5,5	n.b.
58	10,7	5,6
64	12,2	n.b.
73	10,1	n.b.
79	2,8	n.b.
86	11,4	11,5
96	2,3	n.b.
118	10,3	22,2

Tab. 8.41: Anionengehalte im Porenwasser Säule SAW

Tag	Entnahmestelle	Chlorid [mg/l]	Nitrat [mg/l]	Sulfat [mg/l]
47	Zulauf	55,0	<NWG	95,0
43	5 cm	39,8	<NWG	78,8
43	10 cm	41,3	<NWG	55,7
43	20 cm	27,8	<NWG	3,44
43	47 cm	41,9	<NWG	79,7
43	85 cm	42,4	<NWG	52,5
43	Ablauf	55,0	<NWG	112
	Zulauf MW	48,0	5	91,0
380	5 cm	40,6	<NWG	3,17
380	10 cm	39,8	<NWG	2,82
380	20 cm	42,7	<NWG	2,23
380	47 cm	40,8	<NWG	2,04
380	85 cm	41,0	<NWG	1,68
397	Ablauf	47,1	1,7	10,6
	Zulauf MW	48,0	5	91,0
513	5 cm	40,8	<NWG	3,70
513	10 cm	40,3	<NWG	4,10
513	20 cm	40,2	<NWG	4,30
513	47 cm	40,8	<NWG	2,11
513	85 cm	40,7	<NWG	3,63
514	Ablauf	49,4	<NWG	2,34

Tab. 8.42: Metall- und Spurenelementgehalte im Porenwasser der Säule SAW

Tag	Entnahmestelle	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
355	Zulauf	0,13	0,19	25,9	15,8	0,52	4,81	9,61	1160	0,43
380	5 cm	0,41	0,18	7,99	17,6	1,12	5,18	0,99	12,4	0,48
380	10 cm	0,44	0,16	7,09	9,09	0,46	4,03	1,33	6,97	0,45
380	20 cm	0,68	0,26	32,2	8,10	0,71	5,19	0,98	7,02	1,54
380	47 cm	0,89	0,15	24,3	6,15	0,66	5,71	1,05	43,9	4,37
380	85 cm	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
355	Ablauf	1,09	0,09	154	6,64	0,45	3,59	0,53	39,1	38,3
MW	Zulauf	0,15	0,21	12,6	10,7	0,52	3,77	6,58	900	0,43
513	5 cm	0,36	0,16	19,5	16,7	11,2	7,39	1,23	4,49	0,38
513	10 cm	0,44	0,13	9,43	11,7	7,25	5,00	0,86	4,18	0,62
513	20 cm	0,69	0,17	7,07	5,50	6,54	7,26	0,15	2,64	3,69
513	47 cm	0,83	0,16	8,69	6,64	7,33	6,84	0,81	6,17	10,5
513	85 cm	1,00	0,15	28,3	6,69	4,98	6,53	0,60	4,16	28,2
MWEnde	Ablauf	1,42	0,12	263	8,02	0,50	4,64	0,91	17,3	34,6

Tag	Entnahmestelle	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
355	Zulauf	11,9	290	0,33	0,03	0,16	59,2	1,50	n.b.	0,64
380	5 cm	13,7	318	0,21	0,09	0,19	26,6	0,28	n.b.	0,49
380	10 cm	12,4	300	0,26	0,05	0,17	14,4	0,21	n.b.	0,11
380	20 cm	14,5	364	0,16	0,04	0,17	16,2	1,94	n.b.	0,03
380	47 cm	12,6	300	0,12	0,03	0,14	15,2	1,39	n.b.	0,03
380	85 cm	n.b.	n.b.							
355	Ablauf	10,9	223	0,08	0,01	0,40	24,9	0,42	n.b.	0,02

Tag	Entnahmestelle	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
MW	Zulauf	11,6	354	0,36	0,03	0,16	80,4	1,04	n.b.	0,56
513	5 cm	11,4	277	1,03	0,03	0,12	16,3	0,94	n.b.	0,14
513	10 cm	11,0	302	0,55	0,02	0,09	12,1	0,34	n.b.	0,11
513	20 cm	10,9	293	0,41	0,02	0,08	10,2	0,57	n.b.	0,03
513	47 cm	11,5	272	0,53	0,02	0,14	4,46	1,03	n.b.	0,03
513	85 cm	11,8	280	0,37	0,02	0,19	4,50	1,04	n.b.	0,03
MWEnde	Ablauf	12,8	297	0,17	0,02	0,46	60,2	0,37	n.b.	0,03

Tab. 8.43: C<sub>gesamt</sub>- und S<sub>gesamt</sub>- Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels in der Festsubstanz der Säule SAW

Tiefe [cm]	C <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	S <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	δ <sup>34</sup> S <sub>gesamt</sub> [‰]
0 - 5	5,54	5,28	1,0
5 - 10	2,27	0,51	4,4
10 - 15	1,38	0,29	5,3
15 - 20	1,83	0,40	5,9
20 - 25	1,90	0,41	5,6
25 - 30	1,94	0,54	4,8
30 - 35	1,81	0,45	5,0
35 - 40	1,89	0,33	4,2
40 - 50	1,69	0,27	4,9
50 - 60	1,69	0,31	3,8
60 - 70	1,98	0,45	3,7
70 - 80	1,61	0,28	2,8
80 - 90	1,75	0,30	2,3
90 - 100	1,60	0,22	0,6
100 - 110	1,63	0,35	-0,1
110 - 120	1,65	0,33	0,0

Tab. 8.44: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule SAW

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
0 - 5	3,48	3,09	34,8	2530	0,84	4,17	10,2	1132	2,24
5 - 10	3,80	3,18	37,6	2840	0,89	3,98	2,49	79,2	1,99
10 - 15	4,32	4,00	41,2	3160	1,02	4,25	2,33	28,4	2,02
15 - 20	4,00	3,55	45,5	2910	0,95	4,33	2,28	24,3	1,81
20 - 25	4,45	3,80	44,2	3210	1,01	4,38	2,41	16,1	1,99
25 - 30	3,86	3,46	43,9	3010	0,97	4,36	2,27	10,5	1,60
30 - 35	4,50	3,54	45,0	3160	1,01	4,49	2,61	10,5	2,55
35 - 40	4,33	3,62	44,8	3060	1,01	4,34	2,29	8,71	1,71
40 - 50	4,00	3,27	45,8	3080	1,01	4,10	2,14	8,33	1,68
50 - 60	3,87	3,57	42,8	2900	1,02	4,09	2,17	7,81	1,57
60 - 70	4,18	3,45	53,3	3160	1,15	4,37	2,57	7,66	1,89
70 - 80	3,84	3,20	42,4	2930	0,99	3,88	2,32	7,31	1,74
80 - 90	4,18	3,51	45,6	3060	1,04	4,37	2,38	11,2	1,72
90 - 100	3,97	3,57	43,2	2900	1,05	4,19	2,36	7,17	1,66
100 - 110	3,97	3,60	46,0	2940	1,03	4,23	2,17	7,09	1,77
110 - 120	3,98	3,50	44,6	2960	1,05	4,16	2,18	6,91	1,83
Ausgangsmaterial	4,34	3,61	75,7	3070	1,19	3,89	2,08	6,63	3,93

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
0 - 5	10,0	16,0	0,24	0,06	0,08	21,1	4,33	2,65	0,72
5 - 10	11,0	14,1	0,07	0,03	0,03	20,9	1,68	2,34	0,50
10 - 15	12,7	16,3	0,07	0,03	0,11	20,8	4,31	2,76	0,54
15 - 20	11,3	17,3	0,07	0,06	0,03	20,3	2,16	2,94	0,51
20 - 25	13,2	16,3	0,10	0,03	0,04	20,7	1,89	3,01	0,53
25 - 30	11,2	17,8	0,05	0,03	0,03	20,5	1,85	3,00	0,52
30 - 35	14,2	18,3	0,05	0,02	0,05	20,9	1,84	3,33	0,58
35 - 40	12,7	18,9	0,06	0,02	0,02	21,9	1,76	3,50	0,54
40 - 50	11,5	17,6	0,04	0,02	0,03	20,8	1,85	2,97	0,60
50 - 60	10,1	16,6	0,05	0,02	0,02	19,6	1,80	3,19	0,51
60 - 70	15,4	22,8	0,07	0,03	0,06	25,9	2,57	3,29	0,56
70 - 80	10,3	17,2	0,05	0,02	0,05	17,7	1,74	2,88	0,54
80 - 90	12,9	19,0	0,05	0,06	0,04	22,4	1,77	3,09	0,46
90 - 100	11,8	17,2	0,05	0,03	0,05	18,5	1,69	2,93	0,48
100 - 110	10,1	17,8	0,05	0,02	0,09	18,3	1,60	2,86	0,51
110 - 120	10,1	17,7	0,05	0,02	0,03	28,5	1,73	2,81	0,52
Ausgangsmaterial	11,2	18,5	0,07	0,04	0,05	17,8	1,49	3,24	0,54

### 8.7 Ergebnisse der Säulenversuche/Säule LW(Blank)

Tab. 8.45: Anionengehalte und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Zulauf der Säule LW(Blank)

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
30	n.b.	n.b.	67,6	n.b.
35	n.b.	n.b.	69,7	n.b.
40	n.b.	n.b.	n.b.	3,1
51	n.b.	n.b.	n.b.	2,9
103	22,7	5,8	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	n.b.	2,8
129	19,1	7,0	69,1	2,8
151	21,3	5,0	n.b.	n.b.
152	19,7	4,8	n.b.	n.b.
201	n.b.	n.b.	n.b.	3,1

Tab. 8.46: Metall- und Spurenelementgehalte im Zulauf der Säule LW(Blank)

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
1	0,36	0,69	2,06	n.b.	0,87	11,0	8,34	521	0,48
19	0,47	0,74	0,69	n.b.	0,78	10,2	12,2	1290	<0,4
30	0,44	0,58	0,63	n.b.	1,02	11,3	9,71	910	0,50
40	0,68	1,41	0,64	n.b.	0,92	9,76	8,03	895	<0,4
51	0,26	0,67	3,27	n.b.	0,77	6,50	7,54	671	0,22
124	1,30	0,19	37,6	43,4	0,09	0,75	2,76	987	n.b.
129	2,59	0,06	3,74	3,24	<0,07	5,22	8,20	1800	n.b.

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
1	1,91	367	0,23	0,15	0,11	179	2,12	n.b.	1,46
19	1,69	386	0,23	0,11	0,08	71,5	3,17	n.b.	1,59
30	1,61	385	0,34	<0,05	0,08	72,5	1,94	n.b.	1,60
40	1,64	381	0,24	0,08	0,12	70,3	3,39	n.b.	1,57
51	0,48	365	0,19	0,08	0,09	73,7	0,54	n.b.	1,02
124	n.b.	n.b.	0,44	0,12	n.b.	342	2,05	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	0,24	0,14	n.b.	405	1,64	n.b.	n.b.

Tab. 8.47: Anionengehalte und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$  im Ablauf der Säule LW(Blank)

Tag	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ [‰]
3	12,2	4,09	37,9	n.b.
10	n.b.	5,22	70,8	n.b.
19	20,7	5,81	67,8	3,1
30	21,8	6,58	71,1	n.b.
40	n.b.	5,47	70,4	n.b.
47	22,1	5,28	70,6	n.b.
51	n.b.	n.b.	n.b.	3,0
72	20,6	6,63	64,1	n.b.
79	18,3	6,24	64,2	3,2
103	n.b.	n.b.	n.b.	3,3
129	14,3	6,18	59,7	2,9
135	19,0	7,51	59,2	n.b.
152	22,4	8,81	70,3	2,9
173	13,9	6,02	58,2	3,0
201	18,8	7,31	67,4	3,0
215	17,4	6,56	62,7	2,9
236	16,4	6,52	55,3	2,6
257	18,3	6,25	63,2	2,3

Tab. 8.48: Metall- und Spurenelementgehalte im Ablauf der Säule LW(Blank)

Tag	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
3*	0,56	0,19	11,4	17,3	0,42	2,97	2,55	5,93	3,28
10*	0,79	0,22	37,9	11,7	0,88	6,65	1,85	4,72	2,42
19*	0,87	0,25	27,8	15,3	0,81	10,9	2,96	9,81	2,97
30*	1,12	0,35	22,7	14,5	0,42	10,3	5,54	22,3	3,63
40*	0,91	2,33	21,0	n.b.	0,66	5,16	16,7	12,8	4,25
51*	0,64	0,21	7,86	11,2	0,36	2,03	2,02	95,6	2,88
79	1,26	0,18	7,48	49,1	<0,06	<0,5	2,49	59,3	n.b.
86	1,22	0,12	7,86	6,86	<0,06	<0,5	1,31	115	n.b.
103	1,23	0,28	18,0	6,27	0,13	<0,5	1,84	19,4	n.b.
124	1,32	0,13	2,98	1,72	0,10	0,58	1,14	23,8	n.b.
129	0,16	0,05	4,11	16,4	<0,07	17,1	6,16	n.b.	n.b.
135	1,09	0,11	12,9	3,25	0,10	0,98	0,63	12,5	4,30
152	1,34	0,12	0,81	1,95	0,05	0,77	0,52	12,0	4,74
173	1,02	0,11	4,83	3,47	0,07	0,83	1,35	10,8	3,54
201	0,73	0,12	6,66	5,86	0,06	1,11	2,03	28,3	2,18
215	0,82	0,15	9,63	14,4	0,10	0,97	1,42	36,0	2,61
236	0,76	0,14	2,01	6,06	0,07	5,97	3,34	26,7	2,27
257	0,83	0,20	4,27	6,51	0,04	1,12	2,06	63,0	2,56
278	0,68	0,08	22,1	3,92	0,05	0,65	4,02	40,5	1,56
313	0,71	0,08	3,77	2,83	0,06	0,74	0,94	14,4	1,43
432	0,76	0,21	1,56	4,16	0,05	0,63	0,87	16,5	1,49
639	1,64	0,26	4,01	6,02	0,11	7,46	3,12	159	3,27

Tag	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
3*	1,73	171	0,24	<0,06	<0,02	57,0	<0,07	n.b.	1,75
10*	2,65	360	0,27	<0,06	<0,02	82,3	<0,07	n.b.	4,59
19*	2,31	313	0,38	<0,06	0,04	132	0,12	n.b.	3,72
30*	3,42	282	0,37	0,53	0,32	114	3,05	n.b.	3,12
40*	2,21	340	0,38	0,55	0,24	116	0,24	n.b.	2,36
51*	1,38	412	0,28	<0,05	0,15	135	0,02	n.b.	1,19
79	n.b.	n.b.	0,55	0,19	n.b.	94,6	0,63	n.b.	n.b.
86	n.b.	n.b.	0,54	0,19	n.b.	282	0,19	n.b.	n.b.
103	n.b.	n.b.	0,30	0,20	n.b.	178	0,27	n.b.	n.b.
124	n.b.	n.b.	0,29	0,11	n.b.	537	0,38	n.b.	n.b.
129	n.b.	n.b.	0,24	0,12	n.b.	162	2,31	n.b.	n.b.
135	8,59	389	0,31	0,10	0,26	54,8	0,16	n.b.	1,59
152	4,84	431	0,31	0,03	0,27	50,7	0,12	n.b.	2,00
173	3,41	391	0,34	0,03	0,26	121	0,18	n.b.	1,74
201	4,13	287	0,30	0,07	0,21	64,0	0,61	n.b.	0,78
215	3,50	418	0,31	0,08	0,23	68,7	1,92	n.b.	1,73
236	3,94	415	0,27	0,05	0,21	40,5	1,09	n.b.	1,45
257	5,73	454	0,21	0,06	0,22	47,4	0,29	n.b.	1,49
278	2,42	308	0,27	0,01	0,32	69,8	0,33	n.b.	0,96
313	2,32	317	0,27	0,01	0,29	145	0,33	n.b.	0,92
432	2,75	339	0,32	<0,01	0,22	54,3	0,42	n.b.	1,19
639	17,1	320	0,25	0,01	0,21	94,2	1,92	n.b.	1,87

\* Messung: mit ICP-MS PQ2 Plus bzw. Fe mittels TRFA

Tab.8.49: C<sub>gesamt</sub>- und S<sub>gesamt</sub>- Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels in der Festsubstanz der Säule LW(Blank)

Tiefe [cm]	C <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	S <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	δ <sup>34</sup> S <sub>gesamt</sub> [‰]
0 - 5	1,65	0,086	3,9
5 - 10	1,55	0,067	5,8
35 - 40	1,79	0,055	4,8
70 - 80	1,55	0,043	n.b.
100 - 110	1,52	0,076	n.b.
110 - 120	1,92	0,046	n.b.

Tab.8.50: Schwermetall- und Spurenelementgehalte in der Festsubstanz der Säule LW(Blank)

Tiefe [cm]	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
0 - 5	3,88	4,57	66,5	3000	1,09	5,17	2,66	56,8	2,07
5 - 10	3,33	4,42	60,5	2580	1,02	4,97	3,26	185	2,03
35 - 40	3,57	4,66	71,2	2710	0,99	4,41	2,22	105	2,19
70 - 80	4,07	3,86	81,4	2980	1,14	5,24	2,37	10,5	2,55
100 - 110	4,31	3,12	78,7	3030	1,18	4,64	3,14	9,64	2,31
110 - 120	4,28	4,23	88,2	3260	1,23	4,89	2,93	11,1	2,47
Ausgangsmaterial	4,27	3,71	77,2	3100	1,14	5,03	2,32	6,81	3,58

Tiefe [cm]	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
0 - 5	10,2	17,8	0,06	0,09	0,03	20,2	1,88	2,51	0,52
5 - 10	9,80	15,1	0,09	0,05	0,02	20,1	1,98	2,34	0,47
35 - 40	10,7	19,0	0,08	0,03	0,02	20,3	1,59	2,41	0,49
70 - 80	13,0	17,4	0,10	0,04	0,04	22,0	1,73	3,83	0,47
100 - 110	11,9	17,6	0,07	0,05	0,04	20,3	1,74	2,91	0,55
110 - 120	11,3	19,6	0,19	0,05	0,05	20,9	1,69	3,21	0,57
Ausgangsmaterial	11,1	18,7	0,12	0,05	0,04	16,4	1,56	2,88	0,51

## 8.8 Ergebnisse der Analytik des Ausgangsmaterials

Tab. 8.51: C<sub>gesamt</sub>- und S<sub>gesamt</sub>- Gehalte sowie Isotopenzusammensetzung des Schwefels im Ausgangsmaterial

	C <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	S <sub>gesamt</sub> [mg/kg]	δ <sup>34</sup> S <sub>gesamt</sub> [‰]
GemS-Sand	1,57	+/- 0,04	0,089 +/- 0,035
IBA-Sand	2,03	+/- 0,02	0,049 +/- 0,038

Tab. 8.52: Hauptelementzusammensetzung (RFA-Messung) des Ausgangsmaterials

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
IBA-Sand	0,65	0,13	4,79	93,76	0,05	0,97	2,35	0,05	0,01	0,48
GemS-Sand	0,81	0,15	5,30	88,78	0,05	0,85	2,53	0,06	0,01	0,55

Tab. 8.53: Berechnung der Mineralzusammensetzung des Ausgangsmaterials

	Qtz	K-Feldsp	Na-Feldsp	FeOOH	CaCO <sub>3</sub>	Kaolinit	Illit
	%	%	%	%	%	%	%
IBA-Sand	75,7	12,6	5,50	0,57	2,10	1,88	2,81
+/-	0,91	2,69	1,53	0,26	0,26	2,33	5,47
GemS-Sand	72,8	13,5	6,85	0,65	1,96	1,86	3,20
+/-	1,10	3,25	1,85	0,32	0,31	2,82	6,62

Tab. 8.54: Schwermetall- und Spurenelementgehalte im Ausgangsmaterial

	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
IBA-Sand	4,47	3,79	53,2	2840	1,11	4,01	2,39	8,14	3,09
GemS-Sand MW	4,44	3,81	74,6	3120	1,17	4,57	2,16	6,83	3,76

	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
IBA-Sand	12,15	21,66	0,07	0,02	0,02	20,2	2,20	2,75	0,42
GemS-Sand MW	11,39	18,54	0,10	0,04	0,04	17,9	1,72	2,91	0,50

## 8.9 Nachweisgrenzen der Metallanalytik und Reproduzierbarkeit der Königswasseraufschlüsse

Tab. 8.55: Nachweisgrenzen der Schwermetall- und Spurenelementbestimmung in Wasserproben

	V [µg/l]	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Co [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]
Axiom	0,06	0,07	0,23	1,00	0,14	0,85	0,34	0,53	0,23
PQ2 Plus	0,11	0,12	0,20	-	0,04	0,19	0,39	0,43	0,28
TRFA	-	-	-	n.b.	-	-	-	-	-

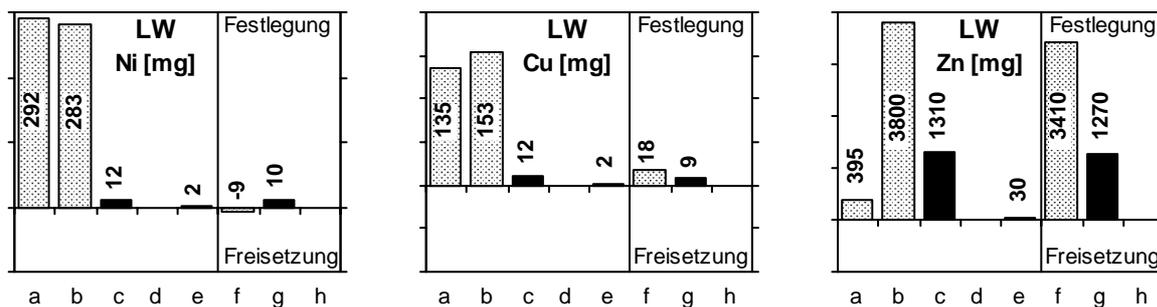
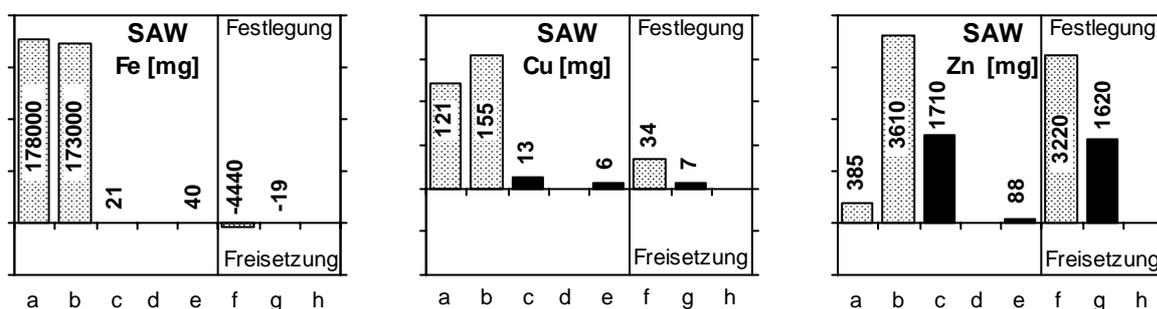
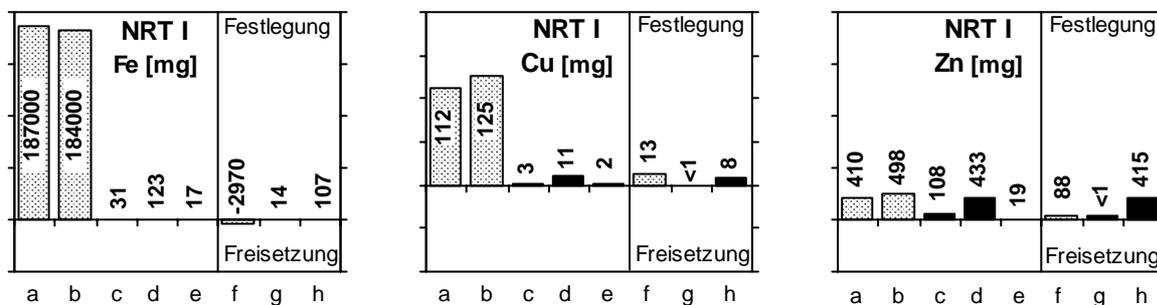
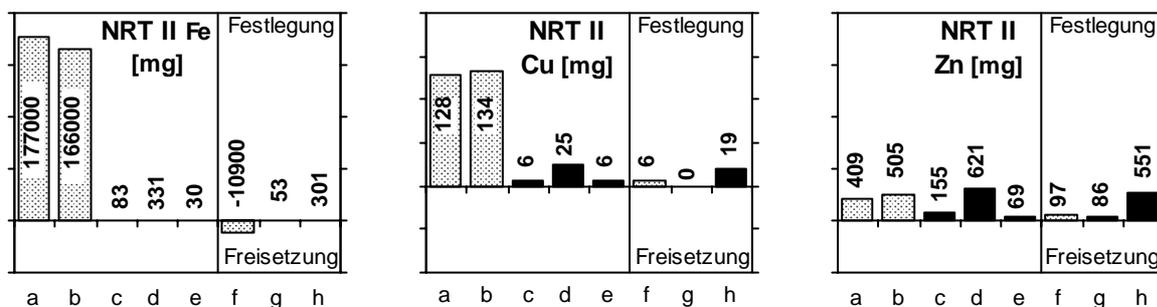
	Rb [µg/l]	Sr [µg/l]	Mo [µg/l]	Cd [µg/l]	Sb [µg/l]	Ba [µg/l]	Pb [µg/l]	Th [µg/l]	U [µg/l]
Axiom	0,99	0,18	0,12	0,03	0,12	0,23	0,07	0,19	0,03
PQ2 Plus	0,32	0,10	0,05	0,04	0,02	0,21	0,06	0,11	0,02

Tab. 8.56: Reproduzierbarkeit der Königwasseraufschlüsse und Nachweisgrenzen der Schwermetall- und Spurenelementbestimmung der Festsubstanz (berechnet aus der Messung zehn separater Aufschluss-Säureblanks)

	V [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]	As [mg/kg]
GemS-Sand	4,44	3,81	74,6	3070	1,17	4,41	2,16	6,83	3,76
Stabw.	0,34	1,17	4,27	54,3	0,08	0,56	0,21	0,27	0,35
IBA1 (20-30)	3,50	3,35	41,4	2560	1,01	3,83	2,19	8,29	2,08
Stabw.	0,28	0,14	2,94	74,2	0,07	0,44	0,21	0,94	0,50
Std. KA6	40,8	37,9	772	26800	15,6	40,7	23,8	4350	1060
Stabw.	5,53	2,09	73,3	1700	0,91	6,08	3,47	668	165
NWG	0,015	0,246	0,255	9,0	0,012	2,90	0,234	1,56	0,282

	Rb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	Mo [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Sb [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Th [mg/kg]	U [mg/kg]
GemS-Sand	11,4	18,5	0,07	0,04	0,04	17,9	1,72	2,86	0,50
Stabw.	1,05	0,70	0,02	0,01	0,01	2,64	0,39	0,26	0,04
IBA1 (20-30)	8,77	19,6	0,12	0,04	0,05	16,2	1,83	2,34	0,48
Stabw.	1,90	1,30	0,03	0,02	0,04	3,61	0,21	0,40	0,11
Std. KA6	49,2	47,7	1,66	21,3	3,14	369	1010	6,13	1,13
Stabw.	9,03	0,75	0,15	0,75	1,08	25,7	106	0,96	0,14
NWG	0,117	0,084	0,039	0,024	0,021	0,480	0,216	0,006	0,003

## 8.10 Bilanzierung der Metallfestlegung und -auswaschung

Abb. 8.1: Bilanzierung der Gehalte bzw. der Frachten des **Ni**, **Cu** und **Zn** im Sand vor und nach der Beschickung mit Leitungswasser bzw. im Zu- und Ablauf der **Säule LW(Blank)** \*Abb. 8.2: Bilanzierung der Gehalte bzw. der Frachten des **Fe**, **Cu** und **Zn** im Sand vor und nach der Beschickung mit synthetischem Abwasser bzw. im Zu- und Ablauf der **Säule SAW** \*Abb. 8.3: Bilanzierung der Gehalte bzw. der Frachten des **Fe**, **Cu** und **Zn** im Sand vor und nach der Beschickung mit kommunalem Abwasser bzw. im Zu- und Ablauf der **Säule NRT I** \*Abb. 8.4: Bilanzierung der Gehalte bzw. der Frachten des **Fe**, **Cu** und **Zn** im Sand vor und nach der Beschickung mit kommunalem Abwasser bzw. im Zu- und Ablauf der **Säule NRT II** \*

\* Legende siehe nächste Seite.

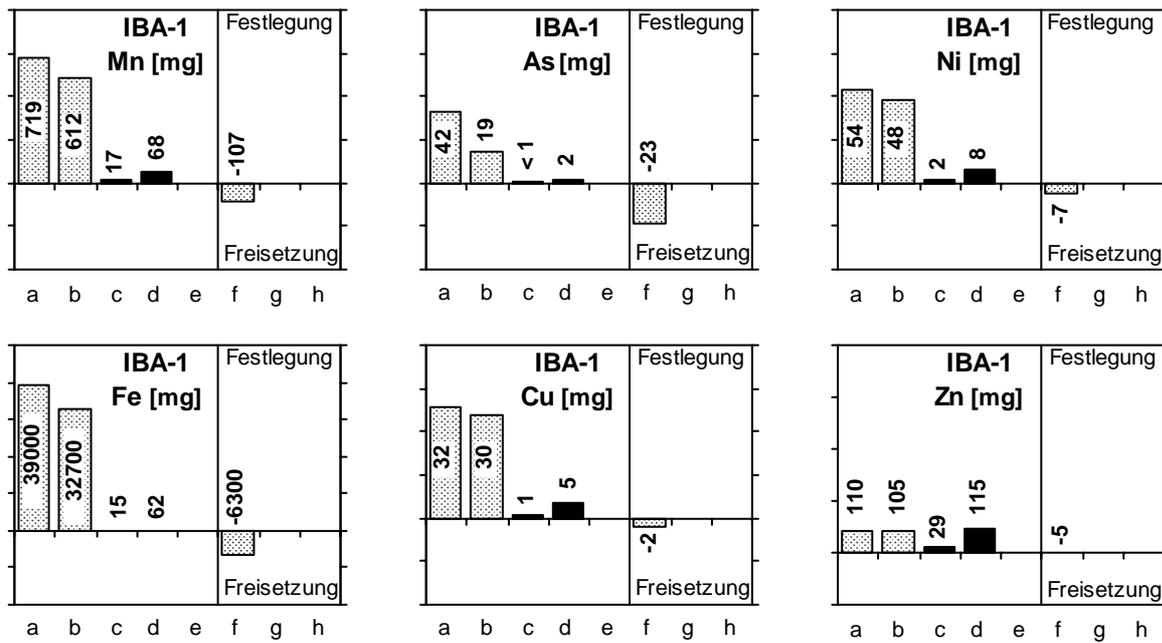


Abb. 8.5: Bilanzierung der Gehalte bzw. Frachten des Mn, As, Ni, Fe, Cu und Zn im Sand (ohne Auflage) der Säule **IBA-1** vor und nach der Beschickung mit kommunalem Abwasser. Der Berechnung der Frachten im Zulauf wurden die Konzentrationen des Zulaufs der NRT Säulen zugrunde gelegt. \*

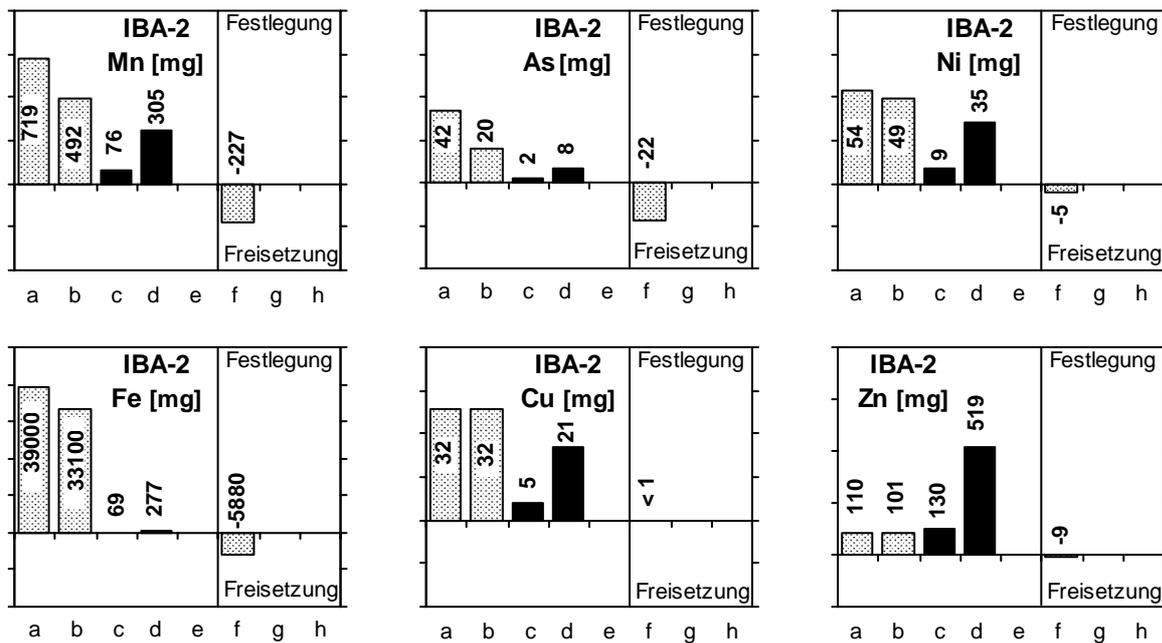


Abb. 8.6: Bilanzierung der Gehalte bzw. Frachten des Mn, As, Ni, Fe, Cu und Zn im Sand (ohne Auflage) der Säule **IBA-2** vor und nach der Beschickung mit kommunalem Abwasser. Der Berechnung der Frachten im Zulauf wurden die Konzentrationen des Zulaufs der NRT Säulen zugrunde gelegt. \*

\* **Legende** zu den Abbildungen 8.1 bis 8.6

a = Sand<sub>Beginn</sub>; b = Sand<sub>Ende</sub>; c = Zulauf<sub>gelöst</sub>; d = Zulauf<sub>gesamt</sub> \*; e = Ablauf<sub>gelöst</sub>;  
 f = Sand<sub>Beginn</sub> – Sand<sub>Ende</sub>; g = Zulauf<sub>gelöst</sub> – Ablauf<sub>gelöst</sub>; h = Zulauf<sub>gesamt</sub> \*\* – Ablauf<sub>gelöst</sub>

\*\* dem Zulauf<sub>gesamt</sub> des kommunalen Abwassers wurde der 4-fache Wert der gelösten Menge zugrunde gelegt.