



Zentrum für Angewandte Geowissenschaft
Eberhard-Karls-Universität Tübingen



Verallgemeinerung der am Standort „Osterhofen“ entwickelten Methodik zum Umgang mit NH_4^+ - Emissionen an Abfalldeponien

Dr. Hermann Rügner
Dr. Ulrich Maier
Prof. Dr. Peter Grathwohl

Auftraggeber:
Landkreis Ravensburg (LRA)
Fachbereich Umwelt
Gartenstraße 107
88212 Ravensburg

Datum: 30.11.2006 (Kap. 1-4)
Datum: 04.04.2009 (Kap. 5-7)



Inhalt

| | |
|--|----|
| Abbildungsverzeichnis: | 3 |
| Tabellenverzeichnis: | 5 |
| 1 Veranlassung und Zielsetzung des Vorhabens | 6 |
| 1.1 Problemstellung | 6 |
| 1.2 Ziele | 6 |
| 1.3 Vorgehensweise | 6 |
| 2 Das Osterhofen Transport- und Abbauszenario (Zusammenfassung der Ergebnisse des Referenzprojekts "ehemalige Abfalldeponie Osterhofen") | 8 |
| 3 Identifizierung weiterer relevanter Eintrags-, Transport- und Abbauszenarien an Ammoniumschadensfällen | 11 |
| 3.1 Abstromszenarien | 11 |
| 3.2 Sickerwasserszenarien | 12 |
| 3.3 Verwendete Modelle | 12 |
| 4 Typ-Szenario Modellierungen zum Eintrag-, Transport- und Abbau von Ammonium an ehem. Abfalldeponien. | 14 |
| 4.1 Abstromszenarien mit hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten | 14 |
| 4.1.1 Abstromszenarien vergleichbar dem "Osterhofen-Szenario" mit hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten | 14 |
| 4.1.2 Einfluss der Grundwasserneubildung | 14 |
| 4.1.3 Einfluss eines möglichen lateralen Abbaues | 17 |
| 4.1.4 Abschätzung der Zeiträume bis zum Erreichen des stationären Zustandes (ohne Retardation) | 18 |
| 4.2 Abstromszenarien mit nur teilweiser Kontamination des Aquifers | 19 |
| 4.2.1 Abstromszenario mit Unterlagerung durch sauerstofffreies Grundwasser (Einfluss von Verdünnungsprozessen) | 19 |
| 4.2.2 Abstromszenario mit Einmischung von Sauerstoff vom Top und von der Unterseite der Fahne | 21 |
| 4.3 Abstromszenario mit abtauchender Aquiferbasis (Komplexe Aquifergeometrie) | 23 |
| 4.4 Abstromszenarien unter Berücksichtigung einer "komplexen" Geochemie des kontaminierten Wassers | 26 |
| 4.5 Berücksichtigung des retardierten Transports von Ammonium | 28 |
| 4.5.1 Grundlagen des retardierten Transports durch Ionenaustausch | 28 |
| 4.5.2 Modellierungen des retardierten Transports (durch Ionenaustausch) | 30 |
| 4.6 Berücksichtigung einer limitierten Sauerstoffverfügbarkeit bzw. -Zufuhr (Kapillarsaum-Effekte) | 33 |
| 4.7 Berücksichtigung von Anammox - Prozessen | 35 |
| 4.7.1 Anammox-Reaktion mit Nitrat aus der Nitrifikation | 36 |
| 4.7.2 Anammox-Reaktion mit intrinsisch vorhandenem Nitrat | 38 |
| 4.8 Sickerwasserszenarien | 39 |
| 4.8.1 Sickerwasserszenario mit "einfacher Geochemie" | 39 |
| 4.8.2 Sickerwasserszenario Variantenstudie | 42 |
| 4.8.3 Sickerwasserszenario mit "komplexerer Geochemie des Sickerwassers" und des oberstromig zuströmenden Grundwassers | 46 |
| 5 Kurzzusammenfassungen der Standortprojekte | 49 |
| 5.1 Standort "Seehof" | 49 |
| 5.2 Standort "Röschenwasser" | 50 |
| 5.3 Standort "Cattunlache" | 51 |
| 6 Zusammenfassung der Ergebnisse | 54 |
| 7 Literatur | 57 |



Abbildungsverzeichnis:

| | |
|---|----|
| Abb. 2.1: "Osterhofen" Abbauszenario. | 8 |
| Abb. 2.2: Osterhofen-Szenario: 1-D-Profil der NH_4^+ -Konzentrationen an der Aquiferbasis bei Stationarität (ca. 1 Jahr) und tiefengemittelte Durchbruchkurve für NH_4^+ an der ca. 450 abstromig gelegenen Kontrollebene (in diesem Fall ist die x-Achse die Zeitachse [in Tagen]; der Durchbruch erfolgt nach ca. 170 Tagen mit einer tiefengemittelten Konzentration von 1,4 mg/L). Eingabeparameter siehe Tab. 2.1. | 9 |
| Abb. 2.3: Vertikales 2-D-Profil durch den Aquifer in Grundwasserfließrichtung. Die Ammoniumfahne am Standort Osterhofen erreicht unter den gegebenen Umständen (vgl. Tab. 2.1) eine max. Länge von ca. 570 m. | 10 |
| Abb. 4.1: Darstellung einer Ammoniumabstromfahne (ohne Reaktion) ohne (oben) und mit (unten) Berücksichtigung der Grundwasserneubildung (Länge: 1200 m, Höhe: 10 m). Die Grundwasserneubildung führt auch zu einer Zunahme des Durchflusses im Abstrom (gekrümmte Grundwasseroberfläche). | 15 |
| Abb. 4.2: Trennstromlinie zwischen oberstromigem Wasser und Neubildungswasser in einem Aquifer mit konstanter Mächtigkeit. $v_a = 0,3$ m/d (von links), GWN = 365 mm/a, Längen in Meter (berechnet mit BIONAPL). | 16 |
| Abb. 4.3: Relative stationäre Fahnenlänge (numerisch berechnete Fahnenlänge unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung im Vergleich zur mittels der empirischen Formel berechneten Fahnenlänge) in Abhängigkeit der wie oben dargestellt definierten Peclet-Zahl. | 17 |
| Abb. 4.4a: Umriss der stationären Fahne: 1-D Modellberechnung für eine Aquifermächtigkeit von 70 m. Dargestellt sind die Reaktionsfront und die Isolinie für eine NH_4^+ - Konzentration von 0,1 mg/l. | 20 |
| Abb. 4.4.b: 1-D Modellberechnung (stationärer Zustand) für eine Aquifermächtigkeit von 70 m: Dargestellt sind tiefengemittelte NH_4^+ -Konzentration in mg/L und die maximale Reaktionsrate an der Reaktionsfront [$\text{mg l}^{-1}\text{s}^{-1}$]. | 20 |
| Abb. 4.5: Abstromszenario: Der biologische Abbau ist limitiert durch die Quervermischung; O_2 wird vom Top und von der Unterseite der Fahne eingemischt. | 21 |
| Abb. 4.6.a: Stationäre Ammoniumfahne [mg/l], kontaminierte Mächtigkeit 1,4 m bis 2,2 m über der Aquiferbasis. $C_{\text{max}} = 15$ mg/l. | 22 |
| Abb. 4.6.b: Stationäre Ammoniumfahne [mg/l], kontaminierte Mächtigkeit 1,3 m bis 2,2 m über der Aquiferbasis. $C_{\text{max}} = 15$ mg/l. | 22 |
| Abb. 4.7: Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge für einen teilweise kontaminierten Aquifer mit Sauerstoffeinmischung von der Unterseite des kontaminierten Bereiches für verschiedene Ammonium- Konzentrationen in der Quelle und Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Fahne. | 23 |
| Abb. 4.8: Grundwasserfließverhältnisse in einem Aquifer mit in Deponienähe stark abfallender Aquiferbasis. Der Grundwasserspiegel liegt im direkten Abstrom 2 m unter GOK. | 24 |
| Abb. 4.9: Simulation einer NH_4^+ Fahne. Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und vollständiger Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom. | 24 |
| Abb. 4.10: Konzentrationsprofile und tiefengemittelte Konzentrationen (NH_4^+ , NO_3^- und O_2) im direkten Abstrom und in einer Entfernung von 200 m für das Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und vollständiger Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom. | 25 |
| Abb. 4.11: Simulation einer NH_4^+ Fahne. Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und halber Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom. | 26 |
| Abb. 4.12: Konzentrationsprofile und tiefengemittelte Konzentrationen (NH_4^+ , NO_3^- und O_2) im direkten Abstrom und in einer Entfernung von 200 m für das Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und halber Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom. | 26 |
| Abb. 4.13: Modellierung der Konzentrationsverteilungen für ein Abstromszenario, in dem neben Ammonium auch Fe^{2+} als zusätzlichen Elektronendonator berücksichtigt wurde (angelehnt an die Erstuntersuchungen am Referenzstandort "Rastatt-Röschenwasser"). | 28 |
| Abb. 4.14: Einfluss des Kationenaustausches auf die Zeit bis zur Stationarität der Fahne bei verschiedenen Fahnenmächtigkeiten. Die erhöhte Steigung der Geraden im Vergleich zur Linie ohne Retardation zeigt das Ausmaß der Retardation an. Für eine KAK von 2 meq/100 g beträgt der Retardationsfaktor zwischen 2 und 3, für KAK = 5 meq/100g etwa 7. | 31 |
| Abb. 4.15: Modellierung der Konzentrationsverteilungen für ein Abstromszenario mit retardiertem Transport des Ammoniums (stationärer Zustand: Fahnenlänge = 80.4 m; Eingangsparmeter: $\alpha_t = 0.03$ m; $\text{NH}_4^+ = 50.0$ mg/l; KAK = 5.0 meq/100g; $\text{Ca}_2^+ = 150.0$ mg/l; kontaminierter Bereich von 1.45 bis 2 m). | 32 |



| | |
|--|----|
| Abb. 4.16: Darstellung des sorbierten Ammoniums [meq/100 g] für oben dargestelltes Transport- und Abbauszenario. | 32 |
| Abb. 4.17: Darstellung des sorbierten Kalziums [meq/100 g] für oben dargestellte Ammoniumfahne. | 32 |
| Abb. 4.18: Veränderung der Austauschbelegung mit der Zeit nach Beginn der Emission aus der Deponie (Ammonium ist überhöht dargestellt). Kationenaustausch- Kapazität: 5 meq/100 g, Ca_2^+ : 150 mg/l, NH_4^+ : 50 mg/l, Fahnenlänge: 80 m. | 33 |
| Abb. 4.19: In der Modellierung verwendete bodenphysikalische Parameter: hydraulische Durchlässigkeit, Residualsättigung und Van Genuchten Parameter und daraus resultierende Kapillarsaum-Mächtigkeit (Wassersättigung > 90 %). Die verwendeten Werte (n = 25) entsprechen in ihren Eigenschaften verschiedenen Sanden und Kiesen. | 34 |
| Abb. 4.20: Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge von der kapillaren Steighöhe in der Bodenmatrix. | 35 |
| Abb. 4.21: Massenbilanzierung der Abbauprozesse Nitrifikation und Anammox (Symproportionierung von Ammonium und Nitrat). Abbauratenkonstanten. | 37 |
| Abb 4.22.a: Konzentrationen von NH_4^+ bei zusätzlichem Ammoniumabbau durch die Anammox-Reaktion. | 38 |
| Abb 4.22.b: Konzentrationen von NO_3^- bei zusätzlichem Ammonium-Abbau durch Anammox-Prozesse. | 38 |
| Abb 4.22.c: Konzentrationen von N_2 bei zusätzlichem Ammonium-Abbau durch Anammox-Prozesse. | 38 |
| Abb. 4.23: Strömungsverhältnisse für das Sickerwassereintragsszenario mit einfacher Geochemie und Geometrie. Lage der Deponie: in der ungesättigten Zone von 5 m bis 10 m (in x-Richtung). | 40 |
| Abb. 4.24.a: Modellierung der Konzentrationsverteilung für eine oberflächennahe Abstromkontamination, die auf den Eintrag von NH_4^+ -haltigem Sickerwasser in einem aeroben Aquifer zurück geht (stationäre Fahnenlänge: 33 m, Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 10 m). | 40 |
| Abb. 4.24.b: Berechnung der Nitrifikationsrate (in [moles/l h ₂ O/day]) im Falle der oben dargestellten Abstromfahne. | 41 |
| Abb. 4.24.c: Berechnung der Sauerstoff-Konzentrationsverteilung im Falle der oben dargestellten Abstromfahne. | 41 |
| Abb. 4.24.d: Nitrat-Konzentrationsverteilung im Falle der oben dargestellten Abstromfahne. | 41 |
| Abb. 4.25.a: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_t . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 5 m (Ende der Deponie bei X = 10 m). | 43 |
| Abb. 4.25.b: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_t . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 10 m (Ende der Deponie bei X = 15 m). | 43 |
| Abb. 4.25.c: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_t . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 15 m (Ende der Deponie bei X = 20 m). | 44 |
| Abb. 4.26: Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Sickerwasserkonzentration. (Ende der Deponie bei X = 15 m). | 45 |
| Abb. 4.27: Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Länge der Deponie in Grundwasser Strömungsrichtung. (Ende der Deponie zwischen 5 und 15 m). | 45 |
| Abb. 4.28: 2-D-Profile für Ammonium und gelöstes Eisen (Fe^{2+}) im Abstrom eines angenommenen Sickerwassereintrages (angelehnt an die Erstuntersuchungen im Fall "Rastatt-Röschenwasser"; siehe Tabelle 4.14-4.17). | 47 |
| Abb. 4.29: Tiefendifferenzierte Konzentrationsprofile 50 m abstromig der Deponie für das in Abb. 4.28 dargestellte Sickerwasserszenario. | 48 |



Tabellenverzeichnis:

| | |
|--|----|
| Tabelle 2.1: Eingangsparameter für das dargestellte Rechenszenario "Osterhofen"..... | 9 |
| Tabelle 3.1: Wichtige Prozesse bei der Simulation des Schadstofftransportes in der gesättigten und ungesättigten Zone und deren Implementierung im Modell MIN3P:..... | 13 |
| Tabelle 4.1: Eingangsparameter der Berechnungen der stationären Fahnenlänge in Abhängigkeit der Fahnenmächtigkeit mittels der empirischen Formel (Gl. 2.2). | 14 |
| Tabelle 4.2: Eingangsparameter für die Rechenszenarien "Grundwasserneubildung". | 16 |
| Tabelle 4.3: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Unterlagerung durch O_2 -freies Grundwasser". | 19 |
| Tabelle 4.4: Eingangsparameter für die Rechenszenarien "Abbau vom Top und vom Bottom der Fahne". | 21 |
| Tabelle 4.5: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Abfallende Aquiferbasis mit vollständiger Kontamination des Aquifers". | 23 |
| Tabelle 4.6: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Abfallende Aquiferbasis mit halber Kontamination des Aquifers". | 25 |
| Tabelle 4.7: Eingangsparameter für das Abstromszenario mit " Fe^{2+} als zusätzlicher Elektronendonator". Das Szenario ist angelehnt an den Referenzstandort "Rastatt-Röschenwasser"..... | 27 |
| Tabelle 4.8: Retardationsfaktoren für Ammonium in Wässern aus verschiedenen Ausgangsgesteinen in SW-Deutschland..... | 30 |
| Tabelle 4.9: Eingangsparameter für die Rechenszenarien "Retardation"..... | 30 |
| Tabelle 4.10: Eingangsparameter für das Rechenszenario " O_2 - Limitierung". | 34 |
| Tabelle 4.11: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Anammox-Reaktion ohne intrinsisch vorhandenes Nitrat"..... | 36 |
| Tabelle 4.12: Eingangsparameter für Rechenszenario "Sickerwassereintrag mit einfacher Geochemie"..... | 39 |
| Tabelle 4.13: Eingangsparameter für Rechenszenario "Sickerwasserszenario mit einfacher Geochemie - Sensitivitätsanalysen"..... | 42 |
| Tabelle 4.14: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Sickerwasserszenario mit komplexerer Geochemie"..... | 46 |
| Tabelle 4.15: Weitere Eingangsparameter (vgl. Tab. 4.14): Oberstromig der Deponie im Grundwasser ermittelte Konzentrationen. | 46 |
| Tabelle 4.16: Weitere Eingangsparameter (vgl. Tab. 4.14): Angenommene Zusammensetzung des Deponiesickerwassers. | 47 |
| Tabelle 4.17: Weitere Eingangsparameter (vgl. Tab. 4.14): Kinetische Parameter zur Simulation der Oxidation von Eisen (II) und Ammonium..... | 47 |



1 Veranlassung und Zielsetzung des Vorhabens

1.1 Problemstellung

Im Abstrom ehemaliger Abfalldeponien in Baden-Württemberg kommt es vielfach zu Prüfwertüberschreitungen durch Ammonium (NH_4^+). Gemäß der Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte (1997) ist dann von einem Sanierungsbedarf auszugehen (Prüfwert 0,5 mg/L). Andererseits ist bekannt, dass in vielen Fällen im weiteren Umfeld der Altlagerungen die Konzentrationen an Ammonium deutlich zurück gehen, was i.d.R. darauf zurückzuführen ist, dass NH_4^+ relativ gut biologisch abgebaut wird (Nitrifikation: Oxidation zu Nitrat - NO_3^- unter Anwesenheit von Sauerstoff; Stumm und Morgan, 1996). Diese Abbauprozesse lassen sich – geeignete Bedingungen voraus gesetzt – im Rahmen der Altlastenbearbeitung als Alternative zu einer Sanierung nutzen (Rügner et al., 2001).

Im Rahmen des Referenzprojekts zum Thema „Natural Attenuation“ (natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen in Grundwasserleitern) am Standort "Osterhofen" wurde der Abbau von Ammonium unter Feldbedingungen untersucht und quantifiziert (Abschlussbericht: Rügner et al., 2003). Die dabei zum Nachweis und zur Quantifizierung der Abbau- und Rückhalteprozesse praktizierte Herangehensweise war allerdings technisch und ökonomisch relativ aufwändig. Durch den Einsatz numerischer und analytischer (Typ-Szenario-) Modellierungen konnten jedoch für den Standort Osterhofen vereinfachte Methoden zur Abschätzung des Abbaupotentials abgeleitet werden. Inwieweit diese sich auf andere Standorte übertragen lassen, ist bisher allerdings nicht geklärt.

1.2 Ziele

Ziele des vorliegenden Projekts sind:

- Die Klärung, inwieweit sich die am Standort "Osterhofen" erarbeiteten Ergebnisse zum Abbau und Rückhalt von Ammonium auf vergleichbare Deponiestandorte in Baden-Württemberg übertragen lassen.
- Die Erfassung von weiteren, vom Osterhofen-Szenario abweichenden Eintrags-, Transport- und Abbauszenarien und die Durchführung von konzeptionellen Modellbetrachtungen für diese Szenarien.
- Die Herausarbeitung einer optimierten Untersuchungs- und Bewertungsstrategie für den Umgang mit Ammoniumschadensfällen.

Hierdurch soll erreicht werden, dass natürliche Abbauprozesse – insofern geeignet – an weiteren Ammoniumschadensfällen (K*-Fälle) als Entscheidungsoption im Rahmen der Altlastenbearbeitung genutzt werden können und somit auf kostenintensive Sanierungen verzichtet werden kann.

1.3 Vorgehensweise

In einem ersten Schritt wurden auf Basis des Aktenmaterials der LfU Baden-Württemberg eine Vielzahl weiterer Ammonium-Fälle (K*-Fälle) gesichtet und bzgl. der Randbedingungen für den Transport, des biol. Abbaues und ggf. des Rückhalts von Ammonium charakterisiert. Darauf aufbauend wurden weitere wichtige, vom "Osterhofen" Szenario (→ Kap. 2) abweichende Typ-Szenarien identifiziert (→ Kap. 3) und für diese Szenarien konzeptionelle Modellberechnungen (→ Kap. 4) durchgeführt. Unterschiedliche Randbedingungen ergaben sich dabei v.a. aufgrund variabler Eintragsszenarien, der variablen Geometrie des Deponiekörpers und des Aquifers, sowie aufgrund der unterschiedlichen Geochemie des Grundwassers und des Sickerwassers. Auf Basis dieser Berechnungen konnten die



Ergebnisse zum Abbau und Rückhalt von Ammonium an Abfalldeponien weiter verallgemeinert werden (→ Kap. 6).

Parallel hierzu wurden – in Zusammenarbeit mit dem Ing.-Büro Roth & Partner (Karlsruhe) – drei weitere Referenzstandorte bearbeitet (Ettlingen-Seehof, Rastatt-Röschenwasser, Offenburg-Cattunlache). Der hierbei eingesetzte Untersuchungsansatz basierte auf einer Abfolge von zunehmend detaillierteren Typ-Szenario Modellberechnungen und technischen Untersuchungsschritten (adaptive Herangehensweise). Die detaillierten Ergebnisse sind in separaten Berichten dargestellt (Kurzzusammenfassungen siehe → Kap. 5).

Aufbauend auf diesen Kenntnissen lassen sich zukünftig (a) das Ausbreitungs- bzw. Abbauverhalten von Ammonium auf Basis relativ einfach zu bestimmender Parameter (die Mächtigkeit und die Emission der Schadstoffquelle, die Geometrie des Aquifers, die Geochemie des oberstromigen Grundwassers und des Sickerwassers bzw. des Grundwassers im direkten und weiteren Abstrom, etc.) abschätzen, (b) verbesserte, weil auf Modellergebnissen beruhende Untersuchungskonzepte ableiten sowie (c) mögliche Abbau- und Rückhalteprozesse des Ammoniums im Rahmen der Altlastenbearbeitung bewerten und – an dafür geeigneten Standorten – als Alternative zu einer Sanierung nutzen.

2 Das Osterhofen Transport- und Abbauszenario (Zusammenfassung der Ergebnisse des Referenzprojekts "ehemalige Abfalldeponie Osterhofen")

Im Rahmen des Referenzprojekts zum Thema „Natural Attenuation“ (natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen in Grundwasserleitern) am Standort „Osterhofen“ (Abschlussbericht: Sept. 2003) wurde auf der Basis einer (a) **integralen Grundwasseruntersuchung** an Kontrollebenen sowie einer (b) **konzeptionellen Modellierung** des reaktiven Stofftransports der Abbau von Ammonium unter Feldbedingungen untersucht und quantifiziert.

Es konnte durch Frachtbetrachtungen an zwei aufeinander folgenden Kontrollebenen nachgewiesen werden, dass das auftretende Ammonium (bis ca. 25 mg/L, tiefengemittelt) nach ca. 450 m zu 70 % - 85 % abgebaut wird. Mittels konzeptioneller numerischer (Typ-Szenario-) Modellierungen konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, dass sich bzgl. des Abbaues stationäre Verhältnisse ausgebildet haben und die maximal zu erwartende Fahnelänge ca. 550 – 700 m beträgt (Rügner et al., 2004). Im Folgenden sind die wesentlichen Randbedingungen der zu Grunde liegenden Berechnungen nochmals kurz aufgeführt:

Das Osterhofen-Abbauszenario:

Der Abbau des Ammoniums erfolgt durch Oxidation unter Anwesenheit von Sauerstoff (Nitrifikation). Die Reaktionsrate hängt von der Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff in die Abstromfahne zugeführt werden kann, ab. Der eigentliche Reaktionsprozess ist im Gegensatz dazu relativ schnell.



Gl. 2.1

Die O_2 -Zulieferung im Grundwasser erfolgt durch Einmischung (über Diffusion und Dispersion) von nicht kontaminiertem Wasser an der Oberseite der Fahne. Durch die Reaktion des eingetragenen O_2 mit dem in der Abstromfahne vorhandenen NH_4^+ kommt es zur Ausbildung einer **Reaktionsfront** (Abb. 2.1). Diese wandert mit zunehmender Distanz (Fließzeit) immer weiter in die Fahne hinein, bis es zur Ausbildung eines stationären Zustandes kommt.

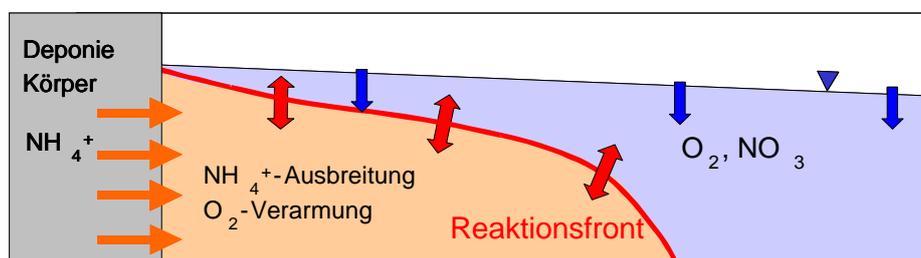


Abb. 2.1: "Osterhofen" Abbauszenario.

Die Umsetzung der Typ-Szenario Modellberechnungen erfolgte im "Osterhofen"-Fall in Form eines **Abstromszenarios**. Dieses berücksichtigt nur den Abstrom der Deponie. Der Schadstoffeintrag (durch das Sickerwasser oder aufgrund der Durchströmung kontaminierter Bereiche) sowie Reaktionsprozesse des oberstromigen Grundwassers mit dem

Sickerwasser bzw. mit dem durch die Deponie beeinflussten Grundwasser werden nicht abgebildet. Die Eingangsparameter für die Modellierung sind in erster Linie die Geometrie und hydraulischen Eigenschaften des Aquifers sowie die im direkten Abstrom der Deponie gemessenen (oder prognostizierten) Konzentrationen an gelösten Stoffen (Feststoffe wurden bisher nicht berücksichtigt). Im Osterhofenszenario kann darüber hinaus von einer konstanten Aquifermächtigkeit und einer relativ einfachen Geochemie des Grundwassers im direkten Abstrom ausgegangen werden (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Eingangsparameter für das dargestellte Rechenszenario "Osterhofen".

| Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: BIONAPL 2-D (1000 x 450 Zellen, Simulationszeit 600 d). | | | | | | | | | | |
|---|------------|----------------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 2.7 | 35 | - | 4.5 | - | 4.5 | 50 | 3.2 | 15 | 8 | Keine |

v_a : Abstandsgeschwindigkeit, N : Porosität, GWN : Grundwasserneubildung, M_A : Aquifermächtigkeit, M_U : Mächtigkeit der ungesättigten Zone, M : Fahnenmächtigkeit im direkten Abstrom, α_L : Längsdispersivität, α_T : Querdispersivität, $C_{\text{NH}_4^+}$: Konzentration NH_4^+ im direkten Abstrom, C_{O_2} : Konzentration O_2 an der Grenze zur ungesättigten Zone, R : Retardationsfaktor.

Durch Kalibrierung der Modellbetrachtungen wurde am Standort "Osterhofen" ein **Querdispersionskoeffizient** α_T (der für die Einmischung von Sauerstoff wesentliche Parameter) von ca. 3 cm bestimmt: Unter Verwendung einer Querdispersivität von $\alpha_T = 3,2$ cm wurde die im Feld beobachtete NH_4^+ -Konzentrationsabnahme (best case: von ca. 15 mg/L im direkten Abstrom auf ca. 1,5 mg/L nach ca. 450 m; jeweils tiefengemittelt) im Rechenlauf simuliert (siehe Abb. 2.2). Die zugehörigen vertikalen Konzentrationsprofile zeigt Abb. 2.3. Im Falle eines weniger effektiven Abbaues (worst case: Konzentrationsabnahme auf ca. 3,0 mg/L nach ca. 450 m; tiefengemittelt) ergäbe sich eine Querdispersivität von $\alpha_T = 2,7$ cm (nicht dargestellt). Der hier ermittelte Querdispersionskoeffizient kann allerdings nicht ohne weiteres auf andere Standorte übertragen werden.

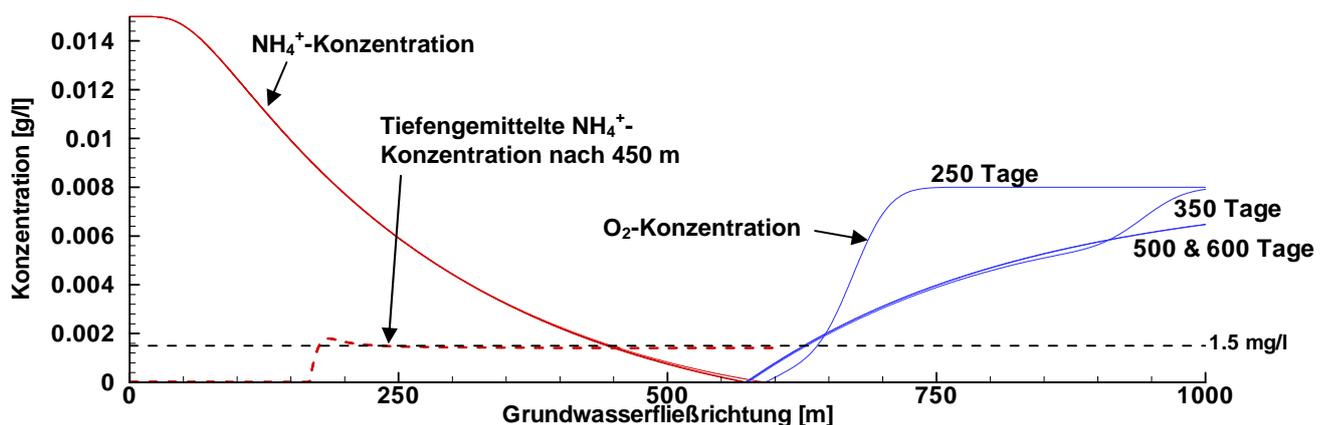


Abb. 2.2: Osterhofen-Szenario: 1-D-Profil der NH_4^+ -Konzentrationen an der Aquiferbasis bei Stationarität (ca. 1 Jahr) und tiefengemittelte Durchbruchkurve für NH_4^+ an der ca. 450 abstromig gelegenen Kontrollebene (in diesem Fall ist die x-Achse die Zeitachse [in Tagen]; der Durchbruch erfolgt nach ca. 170 Tagen mit einer tiefengemittelten Konzentration von 1,4 mg/L). Eingabeparameter siehe Tab. 2.1.

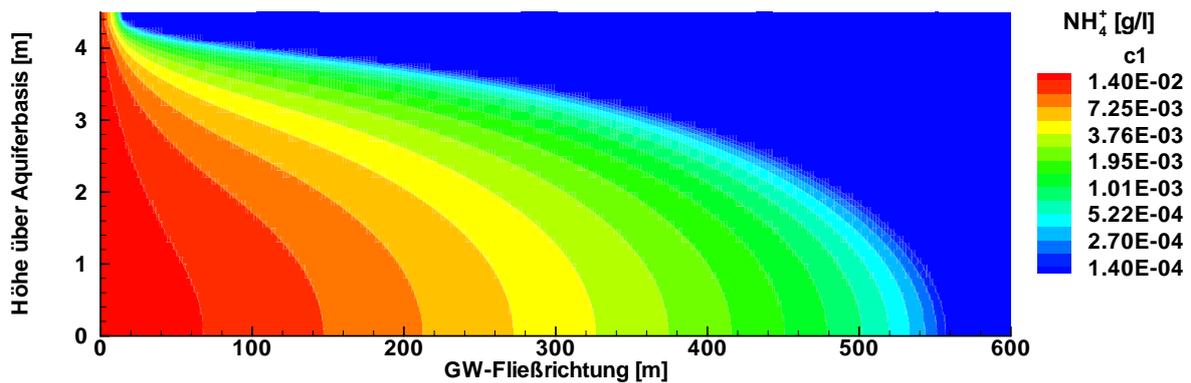


Abb. 2.3: Vertikales 2-D-Profil durch den Aquifer in Grundwasserfließrichtung. Die Ammoniumfahne am Standort Osterhofen erreicht unter den gegebenen Umständen (vgl. Tab. 2.1) eine max. Länge von ca. 570 m.

Durch Berücksichtigung von Parametervariationen (Sensitivitätsanalysen) konnten im Rahmen der Typ-Szenario Modellierungen darüber hinaus allgemein gültige Zusammenhänge für den Abbau von Ammonium abgeleitet werden. Für die **stationäre Fahnenlänge am Standort "Osterhofen"** ergaben sich Abhängigkeiten wie folgt (Gl. 2.2; Maier, 2004):

$$pl_{\max} \approx 0.51 \frac{M^2}{\alpha_t} \left(\frac{C_{\text{NH}_4^+} \beta}{C_{\text{O}_2}} \right)^{0.3} \quad \text{Gl. 2.2}$$

M : Fahnenmächtigkeit im direkten Abstrom, α_t : Querdispersivität, $C_{\text{NH}_4^+}$: Konzentration NH_4^+ im direkten Abstrom, C_{O_2} : Konzentration O_2 an der Grenze zur ungesättigten Zone, β = Stöchiometrie-Koeffizient der Ammoniumoxidation.

Diese Abschätzungen gelten ebenfalls nur für das am Standort „Osterhofen“ zu Grunde liegende Szenario (vgl. Tab. 2.1).



3 Identifizierung weiterer relevanter Eintrags-, Transport- und Abbauszenarien an Ammoniumschadensfällen

Auf Basis einer Durchsicht der Datenbestände der Landesanstalt für Umweltschutz (K*-Fälle) sowie der detaillierten Untersuchungen an den drei weiteren Ammoniumschadensfällen (Ettlingen-Seehof, Rastatt-Röschenwasser, Offenburg-Cattunlache) wurden weitere relevante, vom "Osterhofen-Szenario" abweichende Ausbreitungs- und Abbauszenarien (inkl. weiterer zusätzlich zu berücksichtigender Prozesse) identifiziert. Typ-Szenario-Modellberechnungen wurden bzgl. der folgenden Szenarien bzw. Fragestellungen durchgeführt:

3.1 Abstromszenarien

(1) Berechnung von Abstromszenarien mit hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten:

- (1a) Berechnung von Abstromszenarien vergleichbar dem Osterhofen-Szenario allerdings mit **hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten** und daraus resultierenden sehr langen Abstromfahnen (dies ist bspw. möglich im Falle besonders mächtiger Aquifere wie im Oberrheintalgraben).

In diesem Zusammenhang wurden des Weiteren

- (1b) der **Einfluss der Grundwasserneubildung** auf die stationäre Fahnenlänge untersucht,
- (1c) der Einfluss eines möglichen **lateralen Abbaues** berechnet sowie eine Abschätzung der **Zeiträume bis zum Erreichen des stationären Zustandes vorgenommen**.

(2) Berechnung von Abstromszenarien für eine nur teilweise (oberflächennahe) Kontamination des Aquifers. Dies ist ggf. zu erwarten im Falle besonders mächtiger Aquifere wie im Oberrheintalgraben oder für Ammoniumkontaminationen, die ausschließlich auf den Eintrag von ammoniumhaltigem Sickerwasser zurück gehen (vgl. auch Punkt 8: Sickerwasserszenarien). In diesem Zusammenhang sind Abstromszenarien berechnet worden,

- (2a) in denen die **Unterseite der Fahne** nicht durch die Aquiferbasis sondern durch **sauerstoffreies Grundwasser** gebildet wird,
- (2b) Szenarien, in denen die **Einmischung von Sauerstoff vom Top und von der Unterseite der Fahne** erfolgt.

(3) Berechnung von Abstromszenarien mit einer **komplexen Geometrie des Aquifers**. Relevant ist insbesondere ein Abtauchen der Aquiferbasis, wie es bspw. für Standorte, die am Rand der Oberrheintalgrabens liegen, oftmals der Fall ist. Für diese Szenarien wurde der Einfluss einer abtauchenden Aquiferbasis auf die Gestalt und stationäre Länge der Fahne untersucht.

(4) Szenarien, welche eine **komplexere Geochemie der Kontamination** und des oberstromig zuströmenden Grundwasser berücksichtigen. Hier ist insbesondere die Koexistenz von reduziertem Eisen (Fe^{2+}) im Kontaminationsbereich sowie die das Vorhandensein reduzierter Spezies (Fe^{2+} , NH_4^+) im unterströmenden Grundwasser von Bedeutung.

(5) Berechnungen zum Einfluss eines möglichen **retardierten Transports** auf die Ausbreitung und den Abbau von NH_4^+ (Retardation aufgrund von Wechselwirkungen des NH_4^+ mit der Feststoffmatrix: Sorption durch Ionenaustausch).



- (6) Berücksichtigung einer möglicherweise limitierten **O₂-Zufuhr im Bereich des Kapillarsaums** durch langsame Diffusions-/ Dispersionsprozesse (niedrige Durchlässigkeiten in ggf. vorhandenen Deckschichten wie bspw. in Auesedimenten, etc.).
- (7) Berücksichtigung von **zusätzlichen Abbauprozessen** (hier: anorganische Ammonium Oxidation – Anammox).

3.2 Sickerwasserszenarien

(8) Des Weiteren wurden Szenarien berechnet, bei dem der Eintrag von Ammonium vorwiegend oder ausschließlich über das Sickerwasser erfolgt (Sickerwasserszenario). Dies ist zu erwarten für den Fall, dass die Deponie vollständig oder zum allergrößten Teil in der ungesättigten Zone liegt und keine deutliche vertikale Verlagerung von Schadstoffen in die Tiefe (z.B. durch Dichteströmung) stattfindet. In diesen Fällen ergibt sich eine nur oberflächennahe Kontamination des Grundwassers. Folgende Szenarien/Fragestellungen wurden betrachtet:

- (8a) Ein Sickerwasserszenario mit **einfacher Geochemie**,
- (8b) Berechnungen zur Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge von der **Quervermischung, der Sickerwasserkonzentration sowie der Länge des kontaminierten Bereichs** (für Sickerwasserszenarien),
- (8c) Sickerwasserszenarien, welche eine **komplexere Geochemie der Kontamination** berücksichtigen. Hier ist insbesondere die Koexistenz von reduziertem Eisen (Fe^{2+}) sowie das Vorhandensein reduzierter Spezies (Fe^{2+} , NH_4^+) von Bedeutung.

3.3 Verwendete Modelle

In den meisten Fällen wurde das Modell MIN3P verwendet. MIN3P ermöglicht die Modellierung von Fließ- und Transportprozessen in der ungesättigten Bodenzone als auch im Grundwasser. Das Modell gestattet die Implementierung einer beliebigen Anzahl von geochemischen Spezies und Reaktionen, inklusive komplexen Interaktionen der Spezies (Inhibition, Toxizität, Schwellenkonzentrationen) und kinetischen Ansätzen (nullter/erster Ordnung, Monod-Kinetik) sowie von Sorption und Ionentausch (Tabelle 3.1). 1D, 2D und 3D Simulationen sind möglich, sowohl bei stationärer wie instationärer Strömung und zeitlich variablen Randbedingungen. Reaktionskinetik und thermodynamische Gleichgewichte werden automatisch der herrschenden Aquifertemperatur angepasst. Ein Finite Volumen-Algorithmus mit global impliziter Kopplung von Transport und Reaktion durch ein nichtlineares Newton- Iterations- Verfahren und eine variable Zeitschritt-Anpassung ermöglichen eine hocheffiziente Simulation komplexer Szenarien.

Bei den Modellierungen handelt es sich, wenn nichts anderes angegeben ist, um 2-D Modellierungen. Für einzelne der ausgewählten Szenarien wurden umfangreiche Sensitivitätsanalysen bzgl. der relevanten Parameter durchgeführt. Diese Berechnungen werden in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.



Tabelle 3.1: Wichtige Prozesse bei der Simulation des Schadstofftransportes in der gesättigten und ungesättigten Zone und deren Implementierung im Modell MIN3P:

| Prozess | Implementierung in MIN3P | Mathematische Formulierung |
|------------------------------------|--|---|
| Phasenverteilung (Wasser – Luft) | Henry's law (equilibrium) | $C_g = C_w H$ |
| | Temperatur- Abhängigkeit (Van't Hoff Gleichung) | $\ln H_T = \ln H_{298.15K} - \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15K} \right)$ |
| Ungesättigte Wasser-Strömung | Richards Gleichung | $S_a S_s \frac{\partial h}{\partial t} + n \frac{\partial S_a}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{ra} K \nabla h) + Q_a$ |
| | Van Genuchten Ansatz, mit empirischen Faktoren α [m ⁻¹] n [-] $m = 1 - 1/n$ [-] l [-] | $S_a = S_{ra} + \frac{1 - S_{ra}}{(1 + \alpha \psi_a^n)^m}$ $k_{ra} = S_{ea}^l [1 - (1 - S_{ea}^{1/m})^m]^2$ $S_{ea} = \frac{S_a - S_{ra}}{1 - S_{ra}}$ |
| Diffusion in der Gasphase | 2. Fick'sches Gesetz | $\alpha_g \frac{\partial C_g}{\partial t} = -\nabla \cdot F = \nabla \cdot D_{eff} \nabla C_g$ |
| | Millington Ansatz für die Tortuositäts Korrektur | $D_{eff} = D_{air} \frac{n S_g}{\tau_g}; \tau_g = S_g^{7/3} n^{1/3}$ |
| Aquatische kinetische Reaktionen | Geochem. Reaktionen (pseudo erster Ordnung) | $R_k^a = -k_k^a \prod_{\nu < 0} (\gamma_i C_i)^{-\nu}$ |
| Zeitlich variable Rand-Bedingungen | Grundwasserspiegel-Schwankungen | |

$\alpha_g = n S_g + n S_w H^1 + K_d \rho H^1$ Massen- Kapazitätsfaktor [-] in Bezug auf die Gasphase

C_g : Bodenluft Konzentration [mol/l]

C_w^k : wässrige Konzentration [mol/l]

C_{Sat}^k : Sättigungskonzentration aus der Mischung (Raoult's law) [mol/l]

C_{Sat}^w : Sättigungskonzentration des reinen Stoffes in Wasser [mol/l]

D_{air} : Diffusionskoeffizient in Luft [m²/s]

D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient im porösen Medium [m²/s]

F : diffusiver Massenfluss [mol/m²/day] in der Gasphase

γ_i : Aktivitätskoeffizient [-] für Stoff i, (generell = 1)

h : hydraulisches Potential [m]

ψ_a : hydraulisches Potential Druckpotential $\psi_a = h - z$ [-] (z: vertikale Koordinate)

H : Henry's law Konstante [-], H_T Henry's law Konstante für Temperatur T

ΔH_0 : Standard- Enthalpie des henry-Verteilungskoeffizienten eines Stoffes [kJ mol⁻¹]

k_k^a : Reaktions-Ratenkonstante für Reaktion k [day⁻¹], (pseudo-erster Ordnung)

k_{ra} : relative Permeabilität des porösen Mediums bzgl. Der Wasser-Phase [-]

K : hydraulische Durchlässigkeit [m/s]

n : Porosität [-]

ν : stöchiometrischer Koeffizient [-]

Q_a : Quell- und Senken-Term bzgl. Wasserphase [m³/s]

χ_i : Molfraktion eines Stoffes in organischer Mischung [-]

R : allgemeine Gaskonstante (8.31434 J mol⁻¹ K⁻¹)

R_k^a : Reaktionsrate (Wasserphase) für Reaktion k [mol/l/day]

S_a : Wassersättigung [-]

S_{ea} : effektive Wassersättigung [-]

S_g : Luftsättigung des Bodens [-]

S_{ra} : residuale Wassersättigung [-]

S_s : spezifischer Speicherkoeffizient [m⁻¹]

τ_g : Tortuositätsfaktor [-] bzgl. Gasphase



4 Typ-Szenario Modellierungen zum Eintrag-, Transport- und Abbau von Ammonium an ehem. Abfalldeponien.

4.1 Abstomszenarien mit hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten

In Grundwasserleitern mit hohen Aquifermächtigkeiten (bspw. im Oberrheintalgraben) kann es bereits im direkten Abstrom von Deponien zu **hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten** kommen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn größere Bereiche des Deponiekörpers in der gesättigten Zone liegen oder wenn sich aufgrund sehr hoher Lösungsfrachten Dichteströmungen ausbilden und zu einer Verfrachtung der gelösten Stoffe in die Tiefe führen (ein Beispiel für eine Deponie, in deren Abstrom sich eine relativ mächtige Ammoniumfahne entwickelt hat, ist die im Oberrheintalgraben gelegene Deponie "Offenburg-Cattunlache").

4.1.1 Abstomszenarien vergleichbar dem "Osterhofen-Szenario" mit hohen vertikalen Fahnenmächtigkeiten

Prinzipiell kann auch im Falle hoher vertikaler Fahnenmächtigkeiten die am Standort "Osterhofen" entwickelte empirische Korrelation zur Berechnung der stationären Fahnenlänge verwendet werden (sofern keine weiteren Abweichungen vom Osterhofenszenario vorliegen). So ergeben sich bspw. für das im Folgenden beschriebene Szenario für Fahnenmächtigkeiten im direkten Abstrom von 5 m, 10 m, 20 m und 30 m (vgl. Tab. 4.1) stationäre Fahnenlängen von 0,6 km, 2,4 km, 9,6 km und 21,7 km (quadratische Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge von der Mächtigkeit des kontaminierten Bereichs).

Tabelle 4.1: Eingangparameter der Berechnungen der stationären Fahnenlänge in Abhängigkeit der Fahnenmächtigkeit mittels der empirischen Formel (Gl. 2.2).

| Abstomszenario, Berechnung der Fahnenlänge mittels empirischer Formel (vgl. Gl. 2.2). | | | | | | | | |
|--|------------|---------------|---------------|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M (m) | β (-) | α_T (cm) | C_{NH4+} (mg/l) | C_{O2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| - | - | - | 5, 10, 20, 30 | 3.56 | 3.0 | 9.0 | 10 | Keine |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. β = Stöchiometrie-Koeffizient der Ammoniumoxidation.

Diese Berechnungen berücksichtigen allerdings nicht den Einfluss der Grundwasserneubildung sowie von Verdünnungsprozessen (Dispersion) auf die stationäre Fahnenlänge. Der Einfluss beider Prozesse nimmt mit zunehmender Fahnenmächtigkeit (bzw. Aquifermächtigkeit) zu. Verdünnungsprozesse sind insbesondere von Bedeutung, wenn die Basis der Kontamination nicht durch die Aquiferbasis sondern durch sauerstoffreiches Grundwasser gebildet wird.

4.1.2 Einfluss der Grundwasserneubildung

Die Strömung in einem Aquifer unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung kann für eine horizontale Aquiferbasis auf Basis der Darcy-Gleichung berechnet werden:

$$Q_{in} + q_N B x = -K A dh/dx \quad \text{Gl. 4.1}$$

Dabei ist $Q_{in} = q_{in} A$ der Zustrom des Grundwassers (von Oberstrom; Abb. 4.1), q_N die Grundwasserneubildung, B die Breite des Aquifers, x die abstromige Strecke, K die hydraulische Durchlässigkeit, A die Fläche des Aquifers senkrecht zur Strömungsrichtung, und dh/dx der hydraulische Gradient.

Für die folgenden Randbedingungen

$$h(0) = h_0 \quad (\text{Grundwasserspiegel Oberstrom})$$

$$q(0) = q_{in} \quad (\text{Darcy- Geschwindigkeit Oberstrom})$$

kann die Grundwasserhöhe h wie folgt berechnet werden:

$$h(x) = \sqrt{h_0^2 - 2 \frac{q_{in} h_0}{K} x - \frac{q_N}{K} x^2} \quad \text{mit } h > 0 \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Grundwasserneubildung führt – bei gleich bleibender Geometrie – folglich dazu, dass sich (a) die Fließgeschwindigkeit im Abstrom mit zunehmender Entfernung erhöht und (b) die Konzentrationsprofile nach unten und zusammen gedrückt werden, wie dies in Abb. 4.1 dargestellt ist.

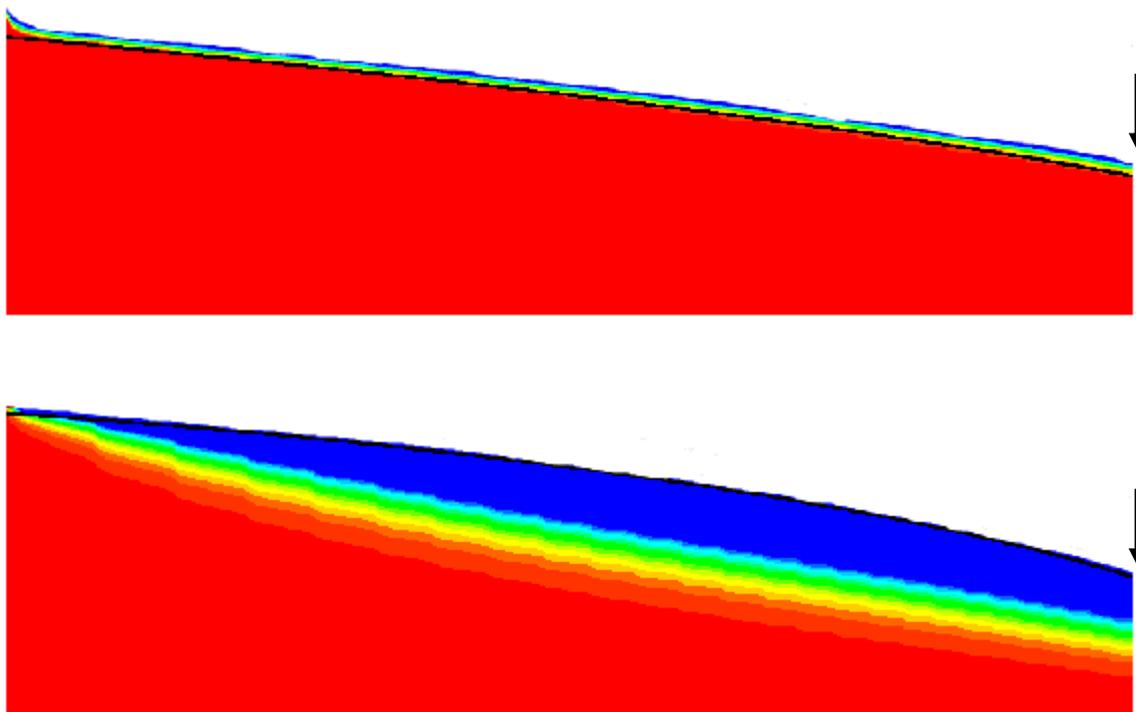


Abb. 4.1: Darstellung einer Ammoniumabstromfahne (ohne Reaktion) ohne (oben) und mit (unten) Berücksichtigung der Grundwasserneubildung (Länge: 1200 m, Höhe: 10 m). Die Grundwasserneubildung führt auch zu einer Zunahme des Durchflusses im Abstrom (gekrümmte Grundwasseroberfläche).

Wie in Abb. 4.1 sichtbar ist, bildet sich eine Trennstromlinie zwischen oberstromigem (rot) und durch Grundwasserneubildung hinzugekommenem Wasser (blau). Allgemein kann die Lage der Trennstromlinie durch Umformen von Gleichung 4.1 berechnet werden:

$$Q_{ges} = Q_{in} + q_N B x = - K A dh/dx \quad \text{Gl. 4.3}$$

Der gesamte Durchfluß Q_{ges} nimmt bei gleichmäßiger Neubildung mit dem Abstrom linear zu. Durch Eliminieren der Breite B ergibt sich:

$$q_{ges} M = q_{in} M + q_N x = -K M dh/dx \quad \text{Gl. 4.4}$$

Generell ist die Grundwasserhydraulik abhängig von der Aquifergeometrie, die in der Realität meist unregelmäßig ist. Ein Aquifer mit konstanter Mächtigkeit wäre bei ungespannten Verhältnissen z.B. verwirklicht, wenn die Aquiferbasis abstromig im gleichen Maß absinkt wie die Grundwasseroberfläche. In diesem Fall kann Gl. 4.4 weiter vereinfacht werden. Wenn angenommen wird, dass die Mächtigkeit M konstant bleibt, erhält man für die relative Lage der Trennstromlinie z/M eine Hyperbel. Dabei entspricht die Trennstromlinie dem Verhältnis des oberstromigen zum Neubildungswasser an der Stelle x :

$$z/M = 1 - \frac{q_N x}{q_{ges} M} = 1 - \frac{q_N x}{q_{in} M + q_N x} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Abbildung 4.2 zeigt die Lage der Trennstromlinie in einem Aquifer mit konstanter Mächtigkeit.

elemental velocities: at 0.50E-01 days

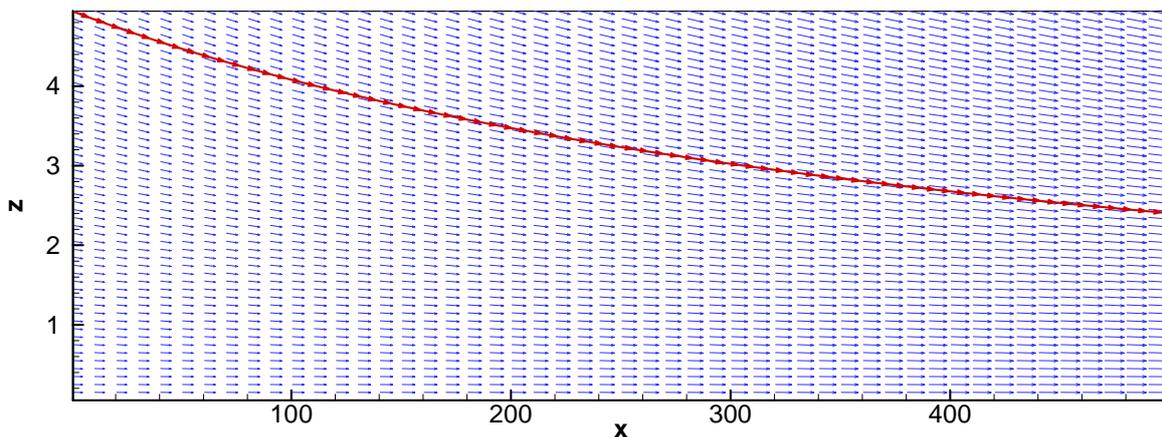


Abb. 4.2: Trennstromlinie zwischen oberstromigem Wasser und Neubildungswasser in einem Aquifer mit konstanter Mächtigkeit. $v_a = 0,3 \text{ m/d}$ (von links), $\text{GWN} = 365 \text{ mm/a}$, Längen in Meter (berechnet mit BIONAPL).

Für die im Folgenden dargestellten Abstromszenarien (vgl. Tab. 4.2) wurden Modellbetrachtungen unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung durchgeführt.

Tabelle 4.2: Eingangsparameter für die Rechenszenarien "Grundwasserneubildung".

| Abstromszenario , Abbau durch Nitrifikation, O_2 -Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (600 x 50 Zellen, Simulationszeit 40 Jahre, 186 Simulationen). | | | | | | | | | | |
|---|------------|-------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 0,1-1 | 35 | 0-500 | 6-9 | - | 6-9 | 50 | 5-7,5 | 20 | 10 | Keine |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wurden folgende Parameter variiert: Abstandsgeschwindigkeit v_a , die Grundwasserneubildung GWN, die Mächtigkeit des kontaminierten Bereichs (M) sowie die Querdispersivität α_T .

Die Berücksichtigung der Grundwasserneubildung in den Transport- und Abbaumodellierungen führt zu einer gewissen Verkürzung der stationären Fahnenlänge im Vergleich zu einer Betrachtung ohne Grundwasserneubildung. Eine anschauliche Beschreibung ermöglicht eine Darstellung der relativen stationären Fahnenlänge in Abhängigkeit einer wie folgt definierten Peclet-Zahl (Gl. 4.6):

$$Pe(I) = \frac{q_{GWN} M}{n(D_p + v_a \alpha_t)} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die Peclet-Zahl ist in diesem Fall ein Maß für Beziehung zwischen vertikaler Zuströmung (Grundwasserneubildung) und Quervermischung.

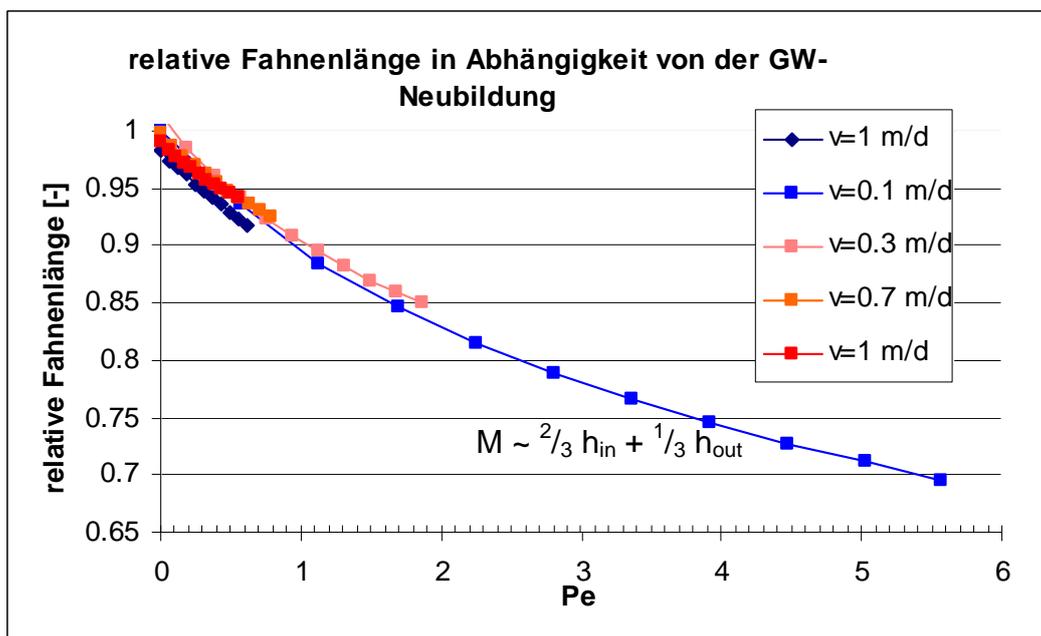


Abb. 4.3: Relative stationäre Fahnenlänge (numerisch berechnete Fahnenlänge unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung im Vergleich zur mittels der empirischen Formel berechneten Fahnenlänge) in Abhängigkeit der wie oben dargestellt definierten Peclet-Zahl.

Wie Abb. 4.3 zeigt, führt die Grundwasserneubildung – unter den vorliegenden Randbedingungen – v.a. im Falle sehr mächtiger (und somit langer) Abstromfahnen zu einer gewissen Verkürzung der stationären Fahnenlänge. Unter den in den Szenario-Modellierungen angenommenen Bedingungen (vgl. oben definierte Peclet-Zahlen) beträgt dieser Einfluss maximal ca. 30 %, ist also nur gering. Für die Modellierung sehr langer Abstromfahnen können daher auch einfachere Berechnungen ohne Berücksichtigung der GWN (bspw. mit dem 1-D-Modell; Maier, 2004) durchgeführt werden. Der Einfluss der GWN kann ggf. auf Basis der hier dargestellten Ergebnisse abgeschätzt werden.

4.1.3 Einfluss eines möglichen lateralen Abbaues

Im Falle sehr mächtiger Abstromfahnen gilt es ggf. den Einfluss eines lateralen Abbaues der Fahne, bzw. eine laterale Verdünnung zu berücksichtigen. Bei symmetrischer Geometrie (in der Draufsicht) ist eine Abschätzung des lateralen Abbaues wie folgt möglich (Cirpka, 2005):



$$L = \frac{v \cdot w^2}{16D_T (\text{inverf}(X_{crit}))^2} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Dabei stellt v die Grundwasser Strömungsgeschwindigkeit, w die breite der Deponie (senkrecht zur Strömungsrichtung), $D_T = D_P + v \alpha_t$ den transversalen Dispersionkoeffizienten in horizontaler Richtung, inverf die Inverse der Errorfunktion und

$$X_{crit} = \frac{sC_{EA}}{s_{EA}C + sC_{EA}} \quad \text{Gl. 4.8}$$

die Reaktionsstöchiometrie dar.

Ein lateraler Abbau kann bzgl. der Berechnung der max. Fahnenlänge von Bedeutung sein, wenn die Fahnenmächtigkeit mehr als ca. die halbe Abstrombreite (Breite der Deponie) ausmacht (im Detail ist dies abhängig vom Verhältnis α_t -vertikal/ α_t -horizontal).

4.1.4 Abschätzung der Zeiträume bis zum Erreichen des stationären Zustandes (ohne Retardation)

Generell zeigt sich, dass bei hohen Aquifermächtigkeiten sehr lange Ammoniumfahnen entstehen können, da die Mächtigkeit des kontaminierten Bereichs der sensitivste Parameter bzgl. der zu erwartenden, stationären Fahnelänge ist (quadratische Abhängigkeit). In diesem Zusammenhang muss unter Umständen die Zeit bis zum Erreichen der Stationarität beachtet werden:

Die Zeit t , in der eine Fahne die Stationarität (max. Fahnenlänge) erreicht, ergibt sich aus:

$$t = L/v_a, \quad \text{Gl. 4.9}$$

$$\text{mit } v_a = \frac{K \cdot i}{n \cdot R}$$

ergibt sich daraus:

$$t = \frac{L \cdot n \cdot R}{K \cdot i} \quad \text{Gl. 4.10}$$

L , n , R , K , i stehen für die Fahnenlänge, die Porosität, den Retardationsfaktor (im Falle von Ammonium durch Ionentausch), die hydraulische Durchlässigkeit sowie den hydraulischen Gradienten.

Für sehr langsame Fließgeschwindigkeiten (bspw. $v_a = 0,1$ m/d) und einer zu erwartenden Fahnenlänge von $L = 10$ km ergäbe sich selbst ohne Retardation eine Zeit bis zur Stationarität von ca. 270 Jahren. Es kann somit nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, dass für alle im Feld beobachteten Ammoniumschadensfälle, auch wenn diese Deponien schon lange bestehen, stationäre Verhältnisse vorherrschen.

Im Falle des Auftretens von nicht stationären Ammoniumfahnen stellt sich die Frage, inwieweit geeignete Maßnahmen zu ergreifen sind, um die weitere Ausbreitung von Ammonium zu verhindern oder zumindest einzuschränken (Gefahrenabwehr, Vorsorge).



4.2 Abstromszenarien mit nur teilweiser Kontamination des Aquifers

4.2.1 Abstromszenario mit Unterlagerung durch sauerstofffreies Grundwasser (Einfluss von Verdünnungsprozessen)

Vor allem im Falle mächtiger Aquifere kann es dazu kommen, dass die Unterseite einer Ammoniumabstromfahne nicht durch die Aquiferbasis sondern durch sauerstofffreies Grundwasser gebildet wird.

Das folgende Beispiel zeigt eine Berechnung auf Basis der Erstuntersuchungen am Standort Cattunlache: Eine 30 m mächtige NH_4^+ -Kontamination wird von weiteren 40 m sauerstofffreiem Wasser unterlagert (Aquifermächtigkeit: 70 m). Weiterhin wurden folgende Parameter verwendet:

Aufgrund der langen erforderlichen Rechenzeiten für sehr mächtige Fahnen bzw. der großen zu erwartenden Fahnenlänge war in diesem Fall eine Berechnung mittels einer numerischen 2-D-Modellierung nicht ohne weiteres möglich. Durch den Ansatz der 1-D Modellierung der stationären Fahne in vertikaler Richtung (Maier, 2004) ergibt sich jedoch die Möglichkeit, die Gestalt der Fahne abzuschätzen.

Tabelle 4.3: Eingangparameter für das Rechenszenario "Unterlagerung durch O_2 -freies Grundwasser".

| Abstromszenario, Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: DR (1-D, 701 Zellen, Simulationszeit 330 Jahre). | | | | | | | | | | |
|---|----------|-------------|--------------|--------------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 0.11 | 35 | - | 70 | - | 0-9 | - | 10 | 9.0 | 10 | Keine |
| | | | | | 9-30 | | | 5.0 | | |
| | | | | | 30-70 | | | 0.0 | | |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Basierend auf den Erstuntersuchungen am Standort "Cattunlache" wurde eine vertikale Konzentrationsverteilung (abnehmende Ammoniumkonzentration mit der Tiefe) angenommen. In den tieferen Bereichen ist trotz Abwesenheit von Ammonium kein Sauerstoff vorhanden.

Die Fahne wird deutlich länger als im Falle einer 30 m mächtigen Abstromfahne zu erwarten wäre (siehe Abb. 4.4). Auf Basis der Berechnung mit der empirischen Formel ergibt sich für eine 30 m mächtige Fahne mit einer tiefengemittelten Konzentration von 6 mg/l nur eine Fahnenlänge von 5,8 km. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Mächtigkeit der Fahne im Abstrom der Deponie durch die Einmischung des Ammoniums in die bis dahin schadstofffreien Bereiche deutlich erhöht. Dieser Prozess ist im vorgestellten Fall besonders deutlich, da ein vergleichsweise hoher Quervermischungskoeffizient (10 cm) zu Grunde gelegt wurde. Die Grundwasserneubildung wurde in diesem Ansatz nicht berücksichtigt.

Durch die besonders hohe Mächtigkeit und die nur teilweise Kontamination des Aquifers kommt als zusätzlicher Prozess eine Verdünnung des Schadstoffes durch Vermischung mit Wasser aus dem tieferen Bereich des Aquifers zum Tragen. Dadurch wird die Fahne etwas verkürzt, was hier durch die Differenz zwischen Reaktionsfront und dem als Fahngrenze definierten Bereich $< 0,1 \text{ mg/l}$ angezeigt wird. In Abb. 4.4a ist zusätzlich zur Reaktionsfront, an der sich O_2 und NH_4^+ treffen und folglich die Umsatzraten maximal sind, auch die $0,1 \text{ mg/l}$ Konturlinie eingezeichnet. Für den Fall, dass keine Unterströmung durch O_2 -freies Wasser stattfinden würde, würden diese Linien annähernd zusammen fallen.

Durch Verdünnungsprozesse werden die lokalen Konzentrationen, nicht aber die Fracht, reduziert. Es ist davon auszugehen, dass auch in diesem Szenario die Fahnenlänge linear mit $1/\alpha_t$ ansteigt.

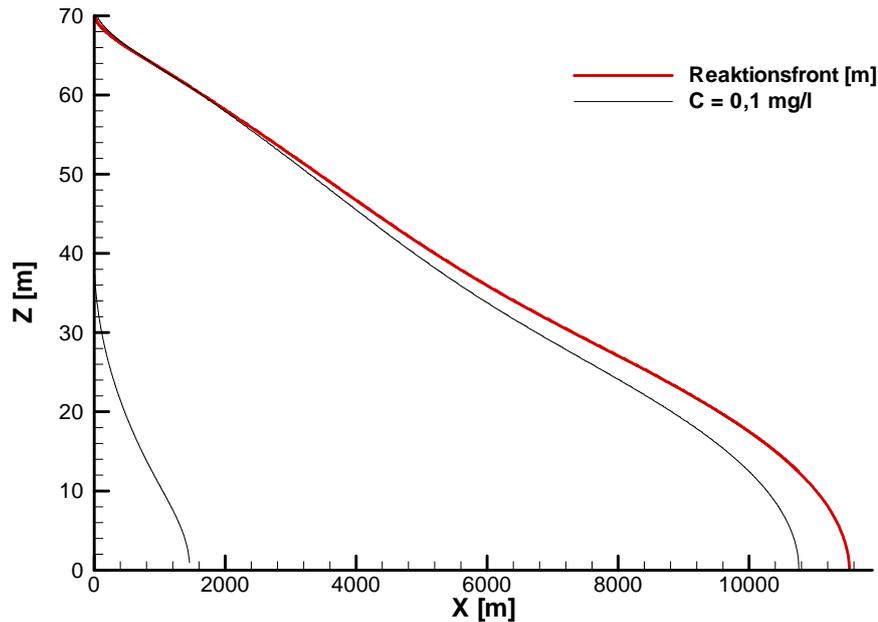


Abb. 4.4a: Umriss der stationären Fahne: 1-D Modellberechnung für eine Aquifermächtigkeit von 70 m. Dargestellt sind die Reaktionsfront und die Isolinie für eine NH_4^+ -Konzentration von 0,1 mg/l.

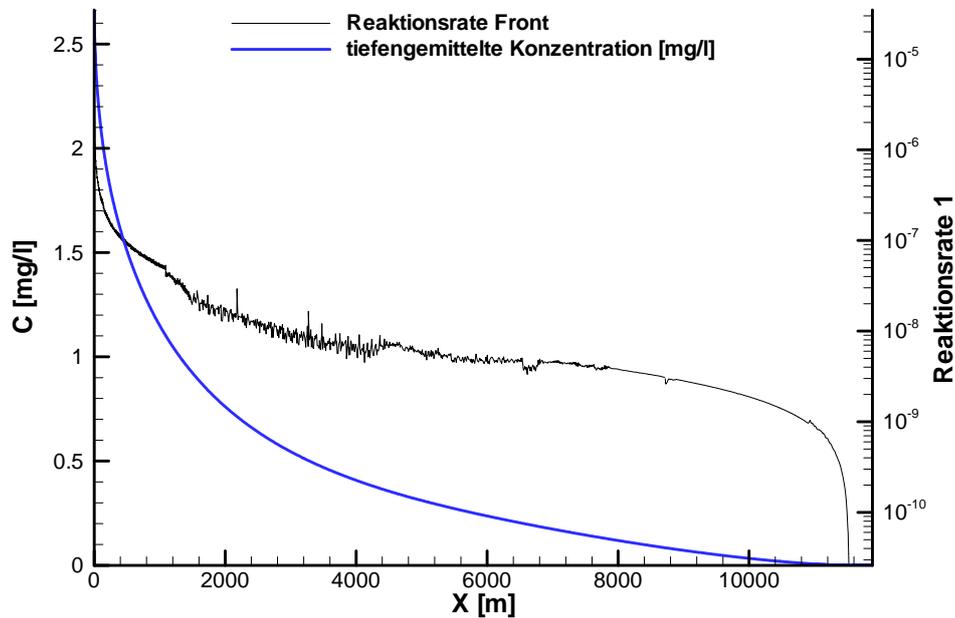


Abb. 4.4.b: 1-D Modellberechnung (stationärer Zustand) für eine Aquifermächtigkeit von 70 m: Dargestellt sind tiefengemittelte NH_4^+ -Konzentration in mg/L und die maximale Reaktionsrate an der Reaktionsfront [$\text{mg l}^{-1} \text{s}^{-1}$].

4.2.2 Abstromszenario mit Einmischung von Sauerstoff vom Top und von der Unterseite der Fahne

Die Beschreibung des Ausbreitungsverhaltens für ein Abstromszenario, in dem eine Einmischung von Sauerstoff vom Top und von der Unterseite der Fahne stattfindet, ist wesentlich komplexer, als dies für ein Basis-Abstromszenario der Fall ist (vgl. Abb. 4.5). Zu erwarten ist dieses Szenario im Falle besonders mächtiger Aquifere wie im Oberrheintalgraben oder für Ammoniumkontaminationen, die ausschließlich auf den Eintrag von ammoniumhaltigem Sickerwasser zurückgehen (vgl. Kap. 4.8).

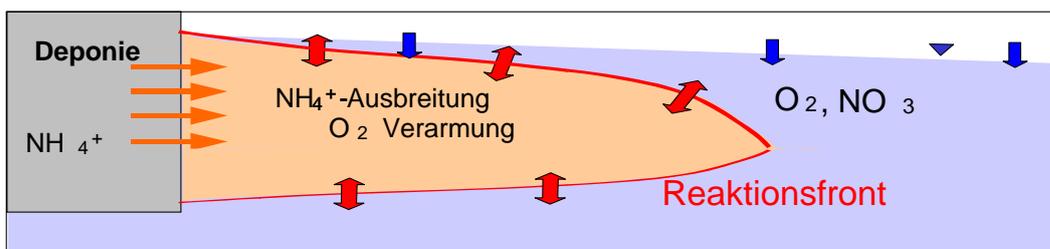


Abb. 4.5: Abstromszenario: Der biologische Abbau ist limitiert durch die Quervermischung; O_2 wird vom Top und von der Unterseite der Fahne eingemischt.

Im Folgenden wird auf ein Abstromszenario eingegangen, in dem sich die Kontamination im direkten Abstrom auf den oberen Bereich beschränkt und von sauerstofffreiem Grundwasser unterströmt wird (vgl. Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Eingangparameter für die Rechenszenarien "Abbau vom Top und vom Bottom der Fahne".

| Abstromszenario , Abbau durch Nitrifikation, O_2 -Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (200 x 50 Zellen, Simulationszeit 10 Jahre). | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|--|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies | |
| 1 | 35 | 150 | 2,2 | 0,3 | 0,5 – 1,9 | 100 | 5 | 10 – 50 | 3; 10 | keine | |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse wurden folgende Parameter variiert: die Mächtigkeit des kontaminierten Bereiches (M) sowie die Querdispersivität α_t , die NH_4^+ Konzentration im direkten Abstrom ($C_{\text{NH}_4^+}$) und die Sauerstoffkonzentration im direkten Abstrom unterhalb des kontaminierten Bereiches.

Für diesen Fall ist die stationäre Fahnenlänge selbstverständlich deutlich geringer als im Falle einer gleichmächtigen Fahne, die die gesamte Aquifermächtigkeit einnimmt, da ein Abbau auch von der Unterseite der Fahne erfolgen kann (Abb. 4.6a). Sofern die kontaminierte Mächtigkeit nur einen kleinen Anteil der Aquifermächtigkeit ausmacht, ergibt sich hierfür eine nahezu quadratische Abhängigkeit der Fahnenlänge von der kontaminierten Mächtigkeit (Abb. 4.7). Wird allerdings – bspw. durch Zunahme des Schadstoffeintrags – eine kritische Schwelle überschritten, erhöht sich die Fahnenlänge sprunghaft, da die Schadstofffahne bis zur Aquiferbasis vordringt. Abb. 4.6b zeigt die Auswirkungen für den Fall, dass die kontaminierte Mächtigkeit einen bestimmten Grenzwert überschreitet, und dadurch die Fahne bis zur Aquiferbasis vordringt (die in den Abbildungen 4.6a und 4.6b gezeigten Fahnen unterscheiden sich lediglich durch ihre Unterkanten bei 1,3 bzw. 1,4 m).

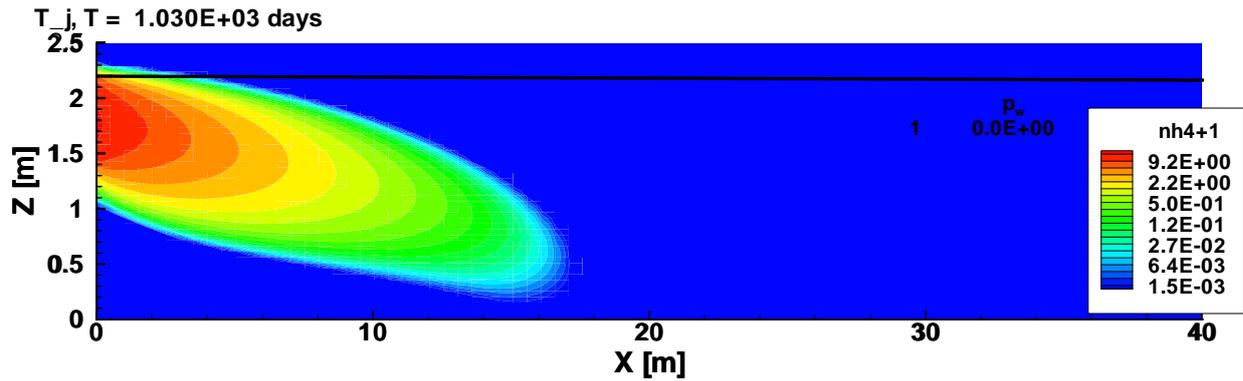


Abb. 4.6.a: Stationäre Ammoniumfahne [mg/l], kontaminierte Mächtigkeit 1,4 m bis 2,2 m über der Aquiferbasis. $C_{max} = 15 \text{ mg/l}$.

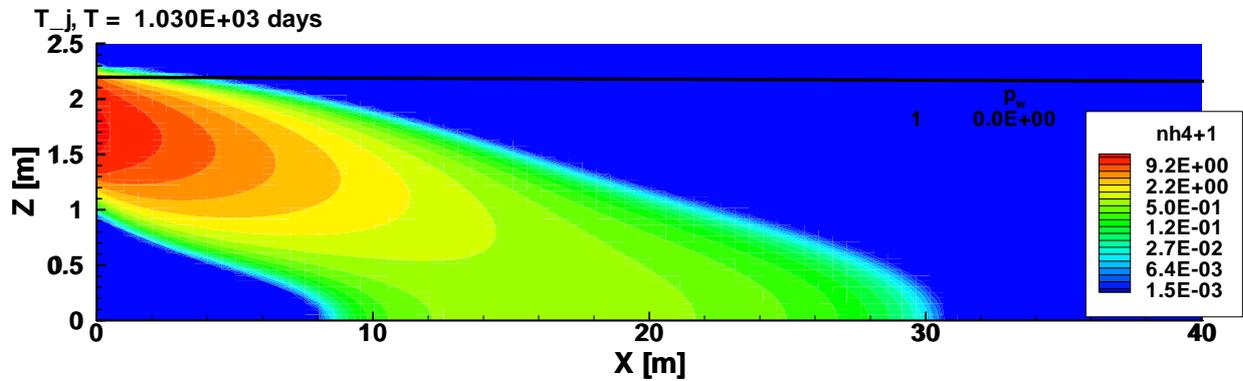


Abb. 4.6.b: Stationäre Ammoniumfahne [mg/l], kontaminierte Mächtigkeit 1,3 m bis 2,2 m über der Aquiferbasis. $C_{max} = 15 \text{ mg/l}$.

Bei weiterer Zunahme des Schadstoffeintrags nähert sich das Verhalten der Fahne dann immer weiter dem Szenario für den vollständig kontaminierten Aquifer an. Sowohl die Länge der Fahne als auch das Erreichen des oben beschriebenen Trigger-Punktes in diesem Szenario hängt von den Parametern α_t , kontaminierte Mächtigkeit, Schadstoffkonzentration und der Sauerstoffkonzentration unterhalb des kontaminierten Bereiches ab. Die diesbezüglichen Abhängigkeiten sind in Abb. 4.7 dargestellt. Ob es möglich sein wird, für dieses Szenario einen empirischen Zusammenhang zur Vorhersage der Fahnenlänge herzustellen, ist im Moment noch nicht abzusehen.

Gesamt-Mächtigkeit $M = 2,2 \text{ m}$
 Simulationszeit 2 Jahre

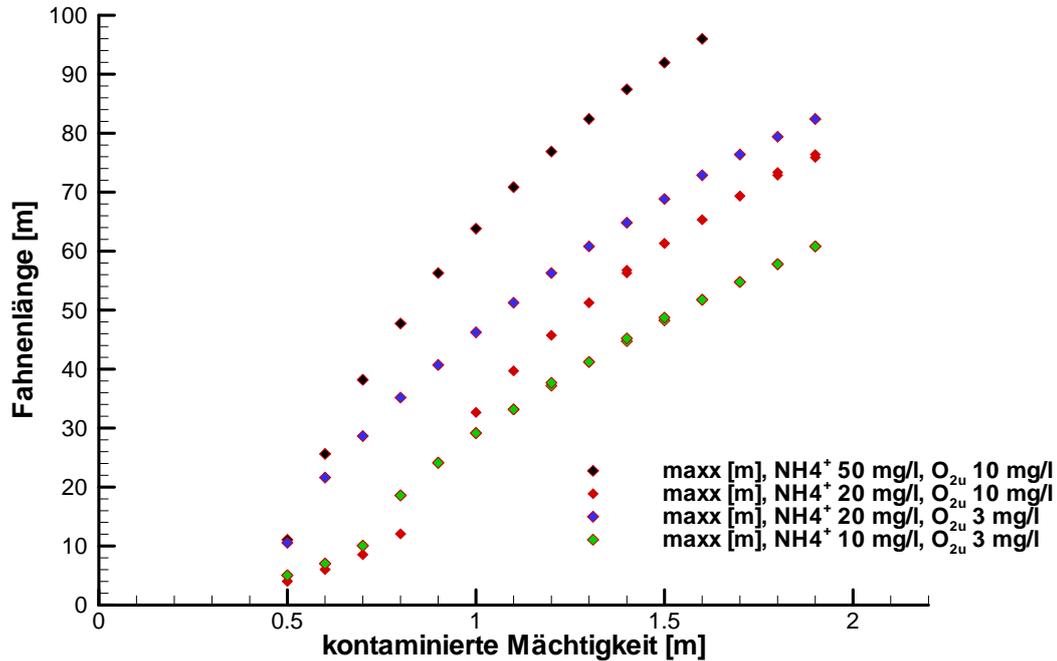


Abb. 4.7: Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge für einen teilweise kontaminierten Aquifer mit Sauerstoffeinmischung von der Unterseite des kontaminierten Bereiches für verschiedene Ammonium- Konzentrationen in der Quelle und Sauerstoffkonzentrationen unterhalb der Fahne.

4.3 Abstromszenario mit abtauchender Aquiferbasis (Komplexe Aquifergeometrie)

Im Falle von Standorten, die in Randbereichen von sehr mächtigen Aquifersystemen liegen (bspw. am Rand des Oberrheintalgrabens), ergeben sich Eintrags- und Transportszenarien mit komplexer Geometrie des Aquifers. Von Bedeutung ist hier insbesondere eine mögliche **abtauchende Aquiferbasis**. Eine abtauchende Aquiferbasis wurde bspw. im Rahmen der Erstuntersuchungen am Standort "Ettlingen-Seehof" festgestellt.

Eine allgemein gültige Ableitung zum Einfluss einer abtauchenden Aquiferbasis ist nicht ohne weiteres möglich, da sich dieser Umstand nur im Einzelfall und nur im Rahmen numerischer 2-D Ausbreitungs- und Abbauszenarien berücksichtigen lässt. Die grundsätzlichen Einflüsse einer abfallenden Aquiferbasis werden im Folgenden anhand der auf den Erstuntersuchungen am Standort "Seehof-Ettlingen" basierenden Modellberechnungen erläutert.

Tabelle 4.5: Eingangsparmeter für das Rechenszenario "Abfallende Aquiferbasis mit vollständiger Kontamination des Aquifers".

| Abstromszenario , Abbau durch Nitrifikation, O_2 -Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (300 x 50 Zellen, Simulationszeit 40 Jahre). | | | | | | | | | | |
|---|------------|-------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 1,1 | 35 | 150 | 8→18 | 2.0 | 8 | 50 | 3.0 | 20 | 8 | keine |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Die Aquifermächtigkeit nimmt auf den ersten 200 m von 8 auf 18 m zu. Szenario mit vollständiger (0 m bis 8 m) Kontamination des Aquifers.

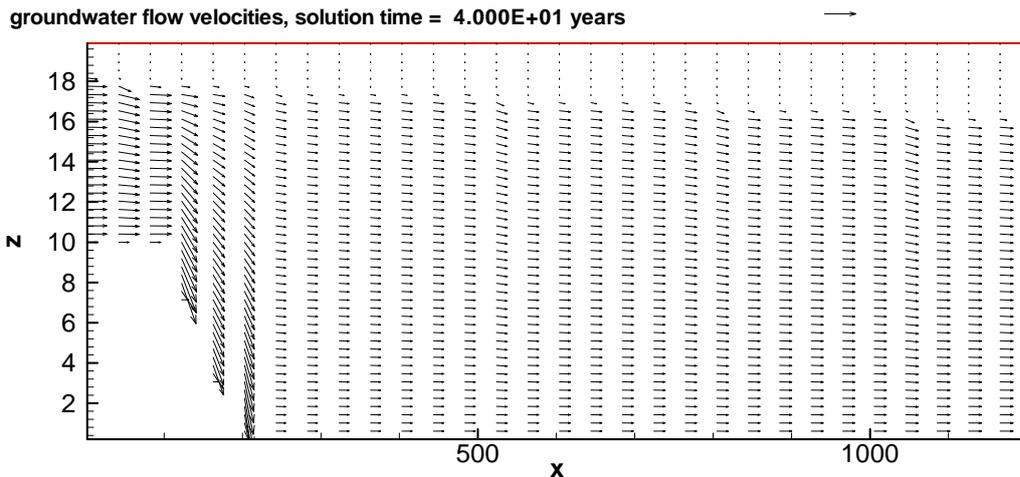


Abb. 4.8: Grundwasserfließverhältnisse in einem Aquifer mit in Deponienähe stark abfallender Aquiferbasis. Der Grundwasserspiegel liegt im direkten Abstrom 2 m unter GOK.

Eine abfallende Aquiferbasis (Abb. 4.8) führt zur Aufweitung der Abstromfahne inkl. der vorherrschenden Konzentrationsgradienten. Insgesamt führt dies zu höheren vertikalen Fahnenmächtigkeiten und somit zu im Vergleich mit einer "nicht aufgeweiteten" Fahne deutlich längeren stationären Fahnenlängen.

Abbildung 4.9 und 4.10 zeigen die berechnete Ammoniumverteilung im Aquifer sowie die tiefendifferenzierten Konzentrationen an Ammonium, Nitrat und Sauerstoff im direkten und weiteren (200 m) Abstrom für einen vollständig kontaminierten Aquifer.

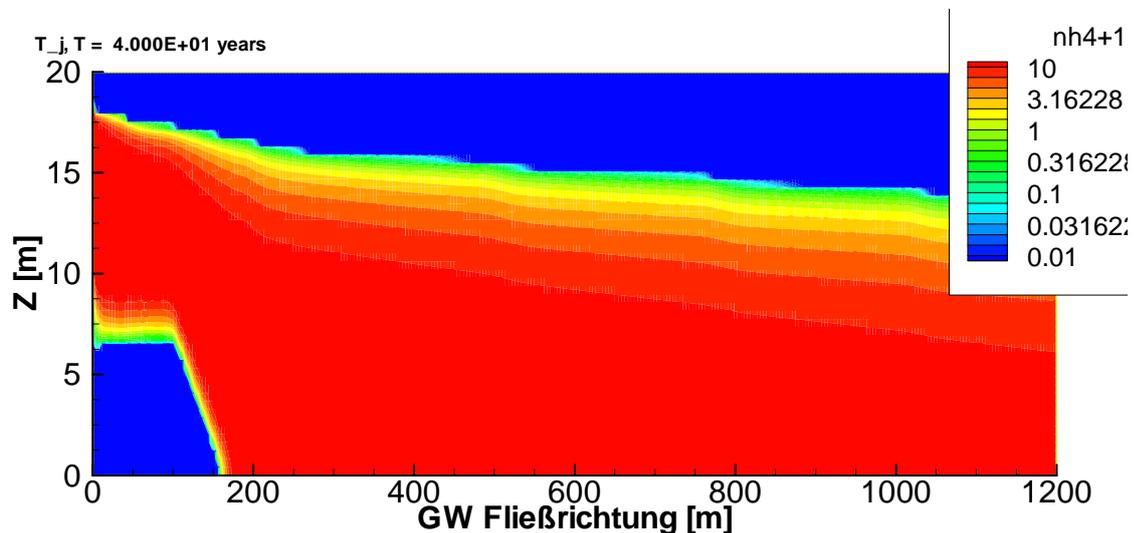


Abb. 4.9: Simulation einer NH_4^+ Fahne. Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und vollständiger Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom.

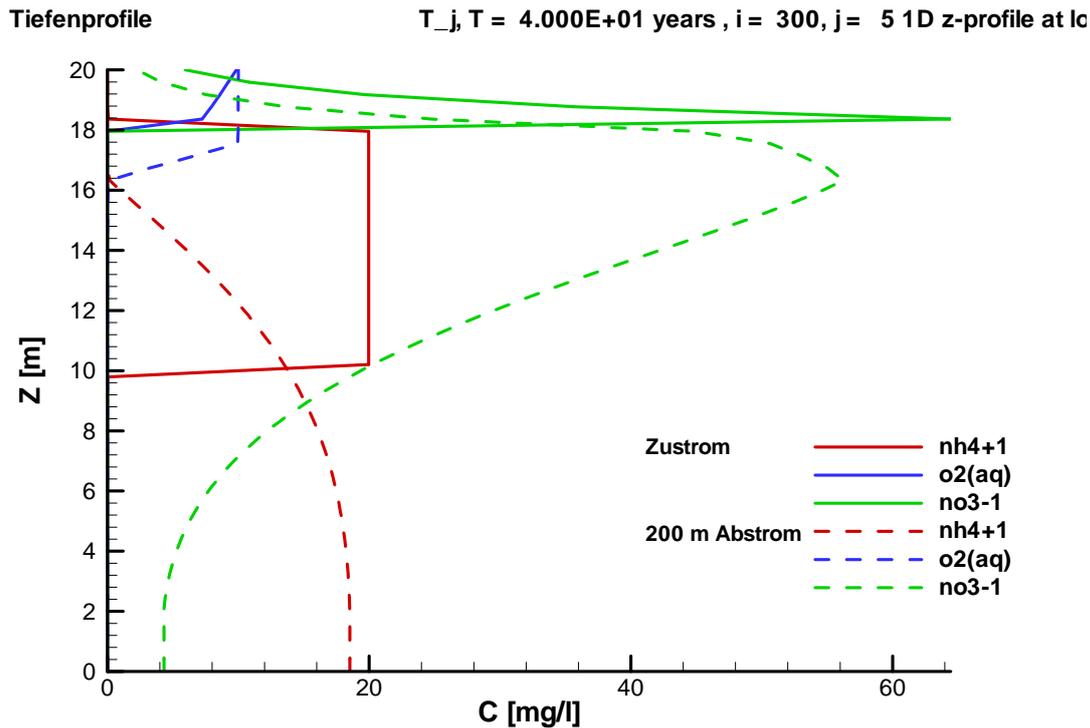


Abb. 4.10: Konzentrationsprofile und tiefengemittelte Konzentrationen (NH_4^+ , NO_3^- und O_2) im direkten Abstrom und in einer Entfernung von 200 m für das Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und vollständiger Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom.

Eine Berechnung des Transports und des Abbaues wurde auch für ein vergleichbares Abstromszenario mit einer nur die obere Hälfte des Aquifers betreffenden Kontamination berechnet (siehe Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Abfallende Aquiferbasis mit halber Kontamination des Aquifers".

| Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (300 x 50 Zellen, Simulationszeit 40 Jahre). | | | | | | | | | | |
|--|------------|---------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 1,1 | 35 | 150 | 8→18 | 2.0 | 4 | 50 | 3.0 | 20 | 8 | keine |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Die Aqufermächtigkeit nimmt auf den ersten 200 m von 8 auf 18 m zu. Szenario mit halber Kontamination (0 m bis 4 m) des Aquifers.

Abbildung 4.11 und 4.12 zeigen die berechnete Ammoniumverteilung im Aquifer sowie die tiefendifferenzierten Konzentrationen an Ammonium, Nitrat und Sauerstoff im direkten und weiteren (200 m) Abstrom für dieses Szenario. Auch in diesem Fall wird deutlich, dass aufgrund des Aufweitens der Aqufermächtigkeit deutlich längere stationäre Fahnenlängen zu erwarten sind.

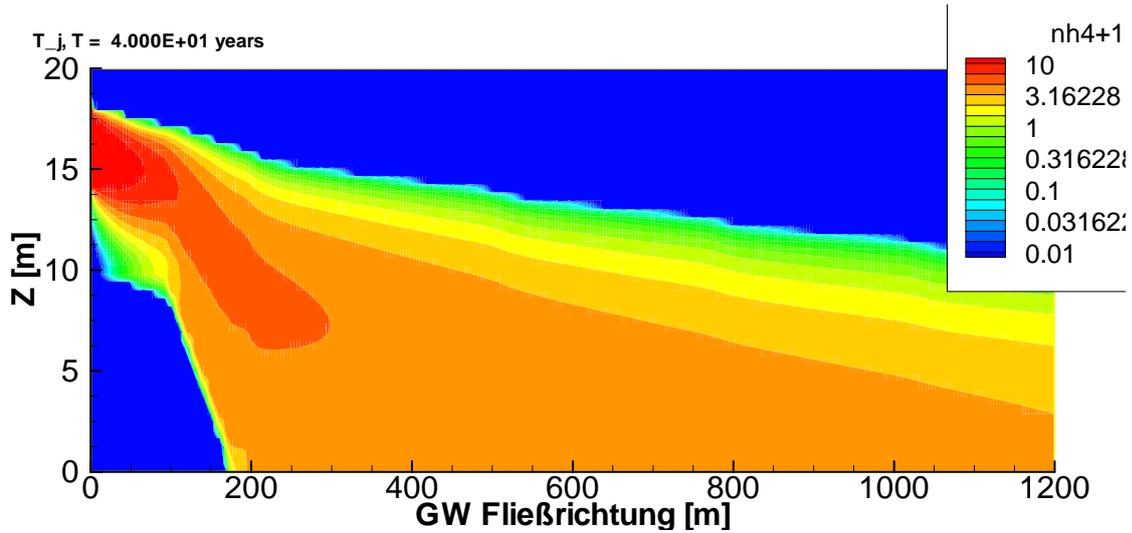


Abb. 4.11: Simulation einer NH_4^+ Fahne. Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und halber Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom.

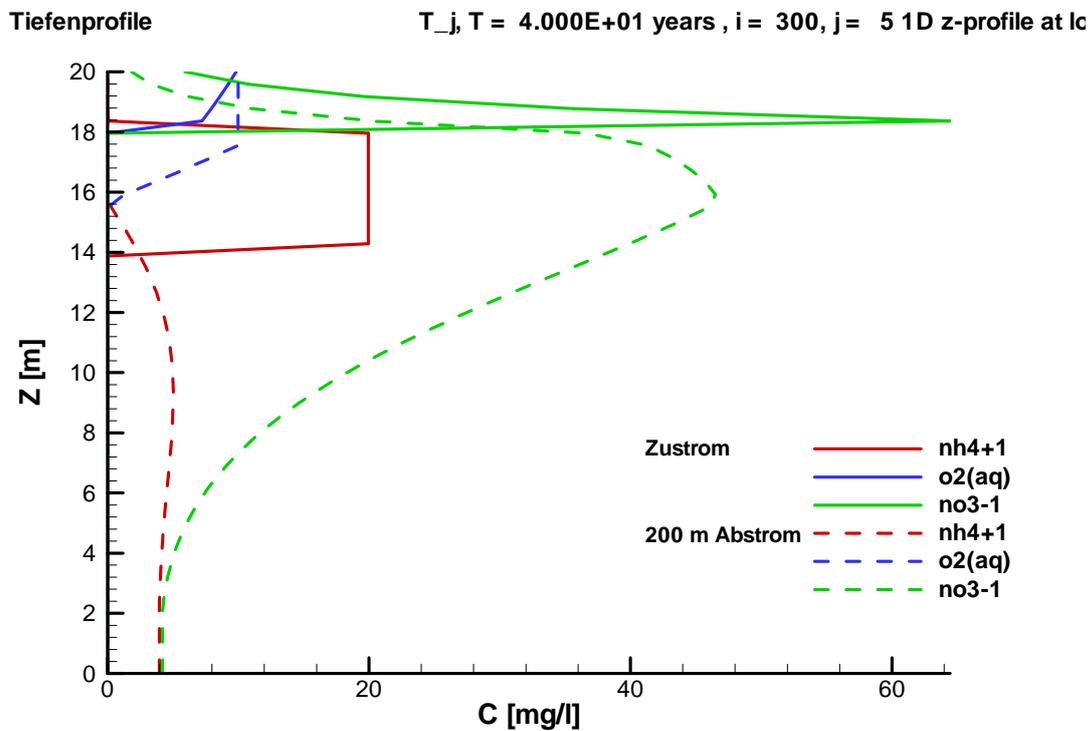


Abb. 4.12: Konzentrationsprofile und tiefengemittelte Konzentrationen (NH_4^+ , NO_3^- und O_2) im direkten Abstrom und in einer Entfernung von 200 m für das Szenario mit abtauchender Aquiferbasis und halber Kontamination des Aquifers im direkten Abstrom.

4.4 Abstromszenarien unter Berücksichtigung einer "komplexen" Geochemie des kontaminierten Wassers

Die Untersuchungen an den Referenzstandorten haben gezeigt, dass neben Ammonium und Sauerstoff – in unterschiedlichem Ausmaß – gegebenenfalls weitere Spezies zu berücksichtigen sind. Es wurden daher auch Modellierungen durchgeführt, welche eine komplexere Geochemie der Kontamination im Rahmen eines Abstromszenarios

berücksichtigen. Hierbei ist insbesondere die Koexistenz von Ammonium und reduziertem Eisen (Fe^{2+}) von Bedeutung. Als Beispiel sei folgende Modellierung herausgegriffen, die auf die Erstuntersuchungen am Standort "Rastatt-Röschenwasser" basiert.

Tabelle 4.7: Eingangsparmeter für das Abstromszenario mit " Fe^{2+} als zusätzlicher Elektronendonator". Das Szenario ist angelehnt an den Referenzstandort "Rastatt-Röschenwasser".

| Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (150 x 130 Zellen, Simulationszeit 2 Jahre). | | | | | | | | | | | | |
|--|------------|-------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Fe^{2+} (mg/l) | O_2 (mg/l) | NO_3^- (mg/l) |
| 2.65 | 26 | 400 | 12,5 | 0.5 | 0-3.1 | 0.5 | 0.5 | 1,5 | 10 | 8.0 | 0 | 0 |
| | | | | | 3.1-5 | | | 1,0 | | 8.0 | | |
| | | | | | 5-12.5 | | | 0,3 | | 8.0 | | |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Ammonium nimmt mit der Tiefe ab, Fe^{2+} ist als zusätzlicher Elektronendonator berücksichtigt. Die O_2 Konzentration an der Grenze zur ungesättigten Zone beträgt 10 mg/l, im direkten Abstrom sind weder Sauerstoff noch Nitrat vorhanden. Die Ratenkonstante des Abbaues von Ammonium und Fe^{2+} (k) beträgt 10^{-8} s^{-1} . Die Daten zur Hydrogeologie stammen aus dem Standortgutachten von Dr. Ing. Brigitte Gutekunst.

Für den Fall, dass mehrere Elektronendonatoren um den Sauerstoff konkurrieren, entscheidet das für die jeweilige Reaktion nötige Redoxpotential, welche Spezies zuerst oxidiert wird. Unter Umständen kann das Auftreten einer hohen Kapazität von reduzierten Spezies die Nitrifikationsreaktion in bestimmten Bereichen verhindern. So findet bspw. die Oxidation von Fe^{2+} (und die damit verbundene Fällung der unlöslichen Fe^{III} -Oxide) innerhalb von E_h - Bereichen zwischen 0 – 500 mV statt, die Nitrifikation hingegen erst bei deutlich höheren Redoxpotentialen von 400 – 800 mV (Appelo & Postma, 1996). Damit wird deutlich, dass solange Fe^{2+} vorhanden ist, dieses bevorzugt gefällt wird und somit die Nitrifikationsreaktion ausbleibt.

Die Abstromfahne (Abb. 4.13) ist innerhalb des Betrachtungsgebietes stationär, wird allerdings deutlich länger als die im Modell berücksichtigten 150 m. Unter Annahme einer gleichmäßig über die gesamte Fahnenmächtigkeit von 12,5 m verteilten NH_4^+ -Konzentration von 1,5 mg/l und einer Fe^{2+} -Konzentration von 8,0 mg/l – diese beiden entsprechend ihres Sauerstoffbedarfes aufsummiert – und einer Querdispersivität von $\alpha_t = 3 \text{ cm}$ bzw. 1 cm ergibt sich auf Basis der empirischen Formel eine stationäre Fahnenlänge von 2.3 km bzw. 7.0 km und somit eine nur geringfügig längere Fahne, als ohne das Vorhandensein von gelöstem Fe^{2+} . (für $\alpha_t = 3 \text{ cm}$ bzw. 1 cm ergäbe sich hierfür eine Fahnelänge nur 2,2 km bzw. 6,6 km; die zu erwartende Fahnenlänge wird allerdings in beiden Fällen deutlich kürzer sein, da im oben dargestellten Fall der untere Teil des Aquifers nur geringfügig kontaminiert ist).

Dies ist darauf zurückzuführen, dass gelöstes Eisen zwar als Elektronendonator um den eingetragenen Sauerstoff konkurriert, die angenommene Konzentration an Fe^{2+} (8 mg/l) allerdings nur einer "zusätzlichen" Ammoniumkonzentration von ca. 0,32 mg/l entspricht. Dies bedeutet, dass erst sehr massive zusätzliche Fe^{2+} -Konzentrationen zu deutlich längeren stationären Fahnen führen. Geringe Fe^{2+} -Konzentrationen können hingegen – zumindest im Vergleich zu Unsicherheiten bzgl. der Fahnenmächtigkeiten – in erster Näherung vernachlässigt werden.

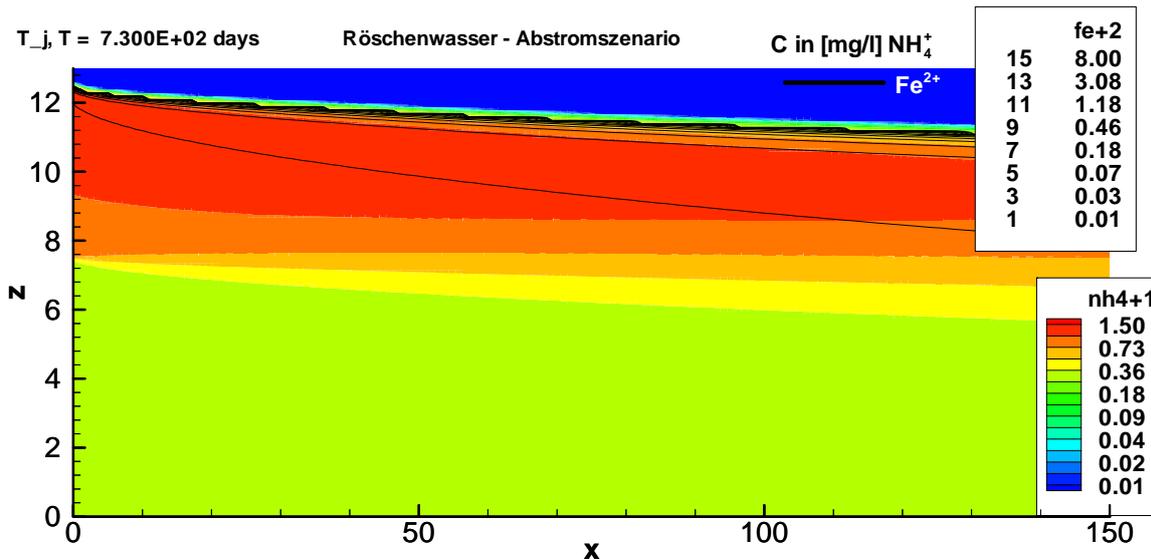


Abb. 4.13: Modellierung der Konzentrationsverteilungen für ein Abstromszenario, in dem neben Ammonium auch Fe^{2+} als zusätzlichen Elektronendonator berücksichtigt wurde (angelehnt an die Erstuntersuchungen am Referenzstandort "Rastatt-Röschenwasser").

4.5 Berücksichtigung des retardierten Transports von Ammonium

Im Folgenden wird eine Quantifizierung des Einflusses des retardierten Transports auf die Ausbreitung und den Abbau von NH_4^+ vorgenommen (Retardation aufgrund von Wechselwirkungen des NH_4^+ mit der Feststoffmatrix: Sorption durch Ionenaustausch).

Prinzipiell hat die Retardation keinen Einfluss auf die Länge der stationären Fahne, kann aber die Zeit bis zur Stationarität deutlich verlängern. Haerens et al. (2002) berichtet von Retardationsfaktoren für Ammonium von $R = 13$, Erskine et al. (2000) im Bereich von $R = 1,5-10$ und Christensen et al. (2001) nehmen ebenfalls einen erheblichen Retardationsfaktor für Ammonium an. Diese vergleichsweise hohen Retardationsfaktoren wurden allerdings für feinkörnige Sedimente bestimmt. Im Falle der kiesigen Aquifersedimente im Neckar- und Rheintal wurden von Danzer (1999) Kationenaustauschkapazitäten (KAK) zwischen 0,8 und 1,2 meq/100 g bestimmt. Diese Werte lassen nur eine sehr geringe Retardation erwarten.

4.5.1 Grundlagen des retardierten Transports durch Ionenaustausch

Die Retardation von Ammonium kann durch Berechnung des Ionenaustauschs quantifiziert werden. In der Regel ist Kalzium (Ca^{2+}) das bezüglich eines Austauschs mit Ammonium bedeutsamste Kation in Grundwasserleitern. Die Reaktionsgleichung hierfür lautet dann:



Nach dem Massenwirkungsgesetz und der Gaines-Thomas-Formulierung des Ionenaustausches ergibt sich hieraus:

$$K_{\text{NH}_4/\text{Ca}} = \frac{[\text{NH}_4\text{-X}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]^{0,5}}{[\text{Ca-X}_2]^{0,5} \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{\beta_{\text{NH}_4} \cdot [\text{Ca}^{2+}]^{0,5}}{\beta_{\text{Ca}}^{0,5} \cdot [\text{NH}_4^+]} \quad \text{Gl. 4.12}$$



Die Werte in eckigen Klammern entsprechen dabei den molaren Konzentrationen: So sind $[\text{NH}_4\text{-X}]$ die Ammoniumkonzentration auf den Austauscherplätzen, $[\text{Ca-X}]$ die Kalziumkonzentration auf den Austauscherplätzen und $[\text{Ca}^{2+}]$ sowie $[\text{NH}_4^+]$ die Konzentrationen im Wasser. β [-] bezeichnet den Anteil (Fraktion) des jeweiligen Stoffes auf den Austauscherplätzen an der gesamten Kationenaustauschkapazität.

Nach Appelo & Postma (1996) errechnet sich der Austauschkoeffizient K_d zwischen wässriger und sorbierter Phase aus:

$$K_d = \frac{KAK / 100}{m} \cdot \frac{\beta_{\text{NH}_4}}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{Gl. 4.13}$$

KAK bezeichnet die gesamte Kationenaustauschkapazität [meq/100g Sediment] und m die Ladung des Ions (für Ammonium = 1). Der Retardationsfaktor R ist definiert als:

$$R = \frac{K_d \rho}{n} + 1 \quad \text{Gl. 4.14}$$

ρ bezeichnet die Trockenraumdichte des Bodens [g/ml], n die Porosität [-]. Sofern nur Kalzium und Ammonium als nennenswerte Austauscherkationen vorhanden sind, lässt sich $\beta_{\text{Ca}} = 1 - \beta_{\text{NH}_4}$ eliminieren, und es ergibt sich durch Umformen von (Gl. 4.12) und Einsetzen die Lösung:

$$\beta_{\text{NH}_4} = \sqrt{\frac{\xi^2}{4} + \xi} - \frac{\xi}{2} \quad \text{Gl. 4.15}$$

$$\text{mit } \xi = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot K_{\text{Ca/NH}_4}^2}$$

Wenn man den Exponent von 0,5 von $\beta_{\text{Ca}^{2+}}$ vernachlässigt, ergibt sich eine stark vereinfachte Gleichung für den Austauscher-Belag (Fraktion des jeweiligen Stoffes auf den Austauscherplätzen) mit:

$$\beta_{\text{NH}_4} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{Ca}^{2+}]^{0,5} \cdot K_{\text{Ca/NH}_4} + [\text{NH}_4^+]} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Diese liefert für $\xi < 0,1$ praktisch identische Werte wie die exakte Gleichung, für höhere ξ wird die NH_4^+ Sorption um 10 – 20 % unterschätzt. Für diese Vereinfachung ergibt sich für den Austauschkoeffizient K_d :

$$K_d = \frac{KAK / 100}{[\text{Ca}^{2+}]^{0,5} \cdot K_{\text{Ca/NH}_4} + [\text{NH}_4^+]} \quad \text{Gl. 4.17}$$

Und als Retardationsfaktor:

$$R = \frac{KAK / 100 \cdot \rho / n}{[\text{Ca}^{2+}]^{0,5} \cdot K_{\text{Ca}/\text{NH}_4} + [\text{NH}_4^+]} + 1 \quad \text{Gl. 4.18}$$

Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die zu erwartenden Retardationskoeffizienten in verschiedenen Wässern bei verschiedenen Austauschkoefizienten. Für Kiesaquifere sind die Kationenaustauschkapazitäten eher niedrig. Von Danzer (1999) wurden bspw. in Neckar- und Rheinkiesen Werte von ca. 1 meq/100g gemessen. Man sieht ferner, dass die Abhängigkeit der Retardation von der Ammonium- Konzentration in den meisten Fällen nur schwach ist (geringe Schwankungsbreite der Werte in Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Retardationsfaktoren für Ammonium in Wässern aus verschiedenen Ausgangsgesteinen in SW-Deutschland.

| KAK [meq/100g] | Sand mit $\text{Ca}^{2+} = 10 \text{ mg/l}$ R: | Kalk mit $\text{Ca}^{2+} = 150 \text{ mg/l}$ R: | Gips mit $\text{Ca}^{2+} = 450 \text{ mg/l}$ R: |
|----------------|---|--|--|
| 1 | 5 – 6 | 2,2 – 2,3 | 1,7 |
| 2 | 9 – 11 | 3,4 – 3,6 | 2,4 – 2,5 |
| 5 | 21 – 26 | 7 – 7,4 | 4,5 – 4,7 |

4.5.2 Modellierungen des retardierten Transports (durch Ionenaustausch)

Im Folgenden wurden verschiedene Modellrechnungen zum retardierten Transport (und Abbau) von Ammonium durchgeführt. In diesen Berechnungen wurden Ca^{2+} -Konzentrationen von 150 mg/l berücksichtigt (entsprechend den Ca^{2+} -Konzentrationen in Gebieten mit kalkhaltigen Sedimenten). Da Ammonium im Vergleich zu Kalzium meist in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegt, ist die auf den Ionentauschern sorbierte Ammoniumfraktion nur gering. Bei extrem hohen Ammoniumkonzentrationen oder in kalkfreien Regionen wäre allerdings mit höheren Retardationsfaktoren (bei gleicher Kationenaustauschkapazität) zu rechnen.

Tabelle 4.9: Eingangsparameter für die Rechenzenarien "Retardation".

| Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top der Fahne, $R = 3-7$, Modell: MIN3P (200 x 50 Zellen, Simulationszeit 10 Jahre, 120 Simulationen). KAK = 2 – 5 meq/100g | | | | | | | | | | | |
|---|----------|-------------|--------------|--------------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GNW (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Ca^{2+} (mg/l) | Na^+ (mg/l) |
| 1.0 | 35 | 150 | 0,5 – 1,9 | 0,3 | 2.2 | 100 | 5.0 | 10-50 | 10 | 150 | 15 |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Im Rahmen von Sensitivitätsanalysen wurden die Kationenaustauschkapazität (KAK in [meq/100g] – dies führt zu variablen Retardationsfaktoren R [-]) sowie die Ammoniumkonzentration variiert. Berücksichtigt sind im Modell des Weiteren die Spezies Ca^{2+} und Na^+ .

Der Einfluss des Kationenaustausches auf die Zeit, die für das Erreichen der Stationarität der Fahne bei verschiedenen Fahnenmächtigkeiten erforderlich ist, ist in Abb. 4.14 dargestellt. Die erhöhte Steigung der Geraden im Vergleich zur Linie ohne Retardation zeigt das Ausmaß der Retardation an. In den Modellrechnungen wurden für KAK = 2 meq/100 g Retardationsfaktoren von 2 – 4 und für KAK = 5 meq/100 g von 5 – 8 ermittelt (kalkiges Ausgangsgestein mit $\text{Ca}^{2+} = 150 \text{ mg/l}$). Man sieht an der guten Übereinstimmung mit Tabelle 4.8, dass die Abschätzung bereits mit Gleichung 4.18 zuverlässig erfolgen kann. Bei

Wässern mit sehr niedrigem Ionengehalt (z.B. Wasser in einem Sandsteinaquifer) wäre – eine vergleichbare Kationenaustauschkapazität vorausgesetzt – eine noch stärkere Retardation zu erwarten. Aber auch in kalkigen Wässern mit Retardationsfaktoren zwischen 2 und 3 könnte es durchaus der Fall sein, dass im Falle sehr langer zu erwartender Abstromfahnen die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes viele Jahre bis Jahrzehnte beträgt. Dies bedeutet, dass für die im Feld beobachteten sehr langen (oder deutlich retardierten) Abstromfahnen eine mögliche Stationarität erst überprüft werden muss.

Zeit bis zur Stationarität in Abhängigkeit von Sorptionsparametern

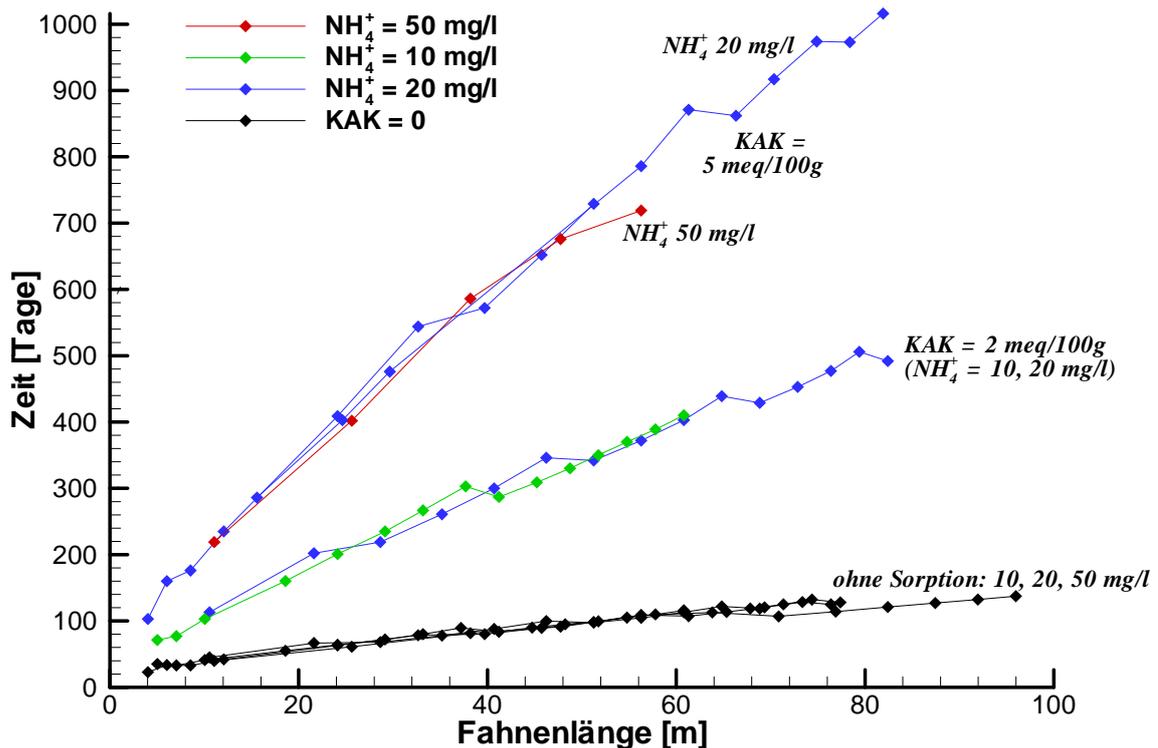


Abb. 4.14: Einfluss des Kationenaustausches auf die Zeit bis zur Stationarität der Fahne bei verschiedenen Fahnenmächtigkeiten. Die erhöhte Steigung der Geraden im Vergleich zur Linie ohne Retardation zeigt das Ausmaß der Retardation an. Für eine KAK von 2 meq/100 g beträgt der Retardationsfaktor zwischen 2 und 3, für KAK = 5 meq/100g etwa 7.

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse der Berechnungen (retardierter Transport) für eine Ammoniumfahne mit einer stationären Fahnenlänge von ca. 80 m. Dargestellt sind die Konzentrationsverteilung (Abb. 4.15), der Anteil an sorbiertem Ammonium (Abb. 4.16) und Kalzium (Abb. 4.17) sowie die Austauscherbelegung mit der Zeit (Abb. 4.18). Mit Ausnahme der Zeiträume bis zum Erreichen des stationären Zustands ergeben sich keine Unterschiede im Vergleich zum nicht retardierten Transport. Insbesondere die stationäre Fahnenlänge wird durch die Retardation nicht beeinflusst.

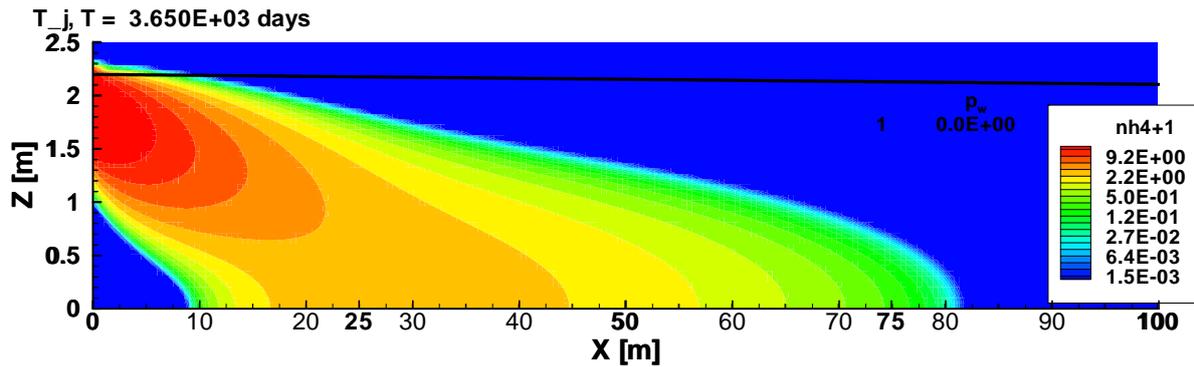


Abb. 4.15: Modellierung der Konzentrationsverteilungen für ein Abstromszenario mit retardiertem Transport des Ammoniums (stationärer Zustand: Fahnenlänge = 80.4 m; Eingangsparemeter: $\alpha_t = 0.03$ m; $\text{NH}_4^+ = 50.0$ mg/l; KAK = 5.0 meq/100g; $\text{Ca}_2^+ = 150.0$ mg/l; kontaminierter Bereich von 1.45 bis 2 m).

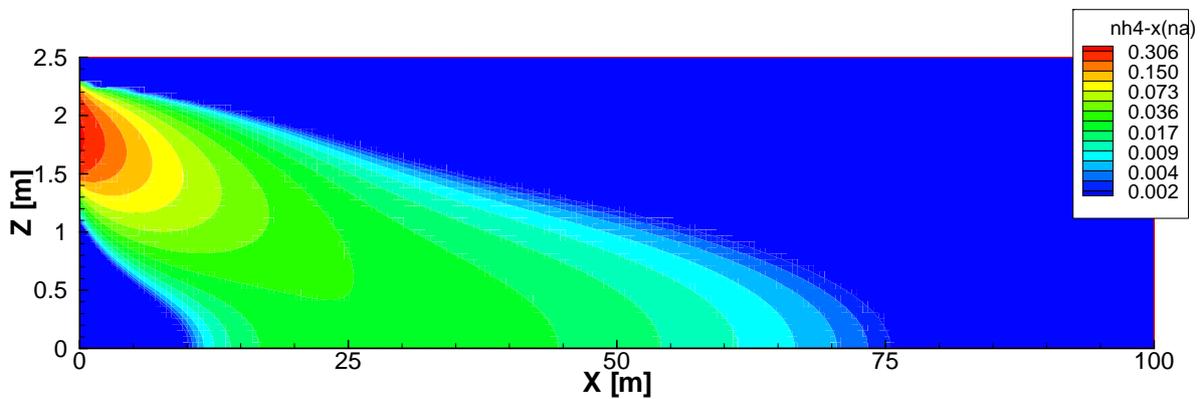


Abb. 4.16: Darstellung des sorbierten Ammoniums [meq/100 g] für oben dargestelltes Transport- und Abbauszenario.

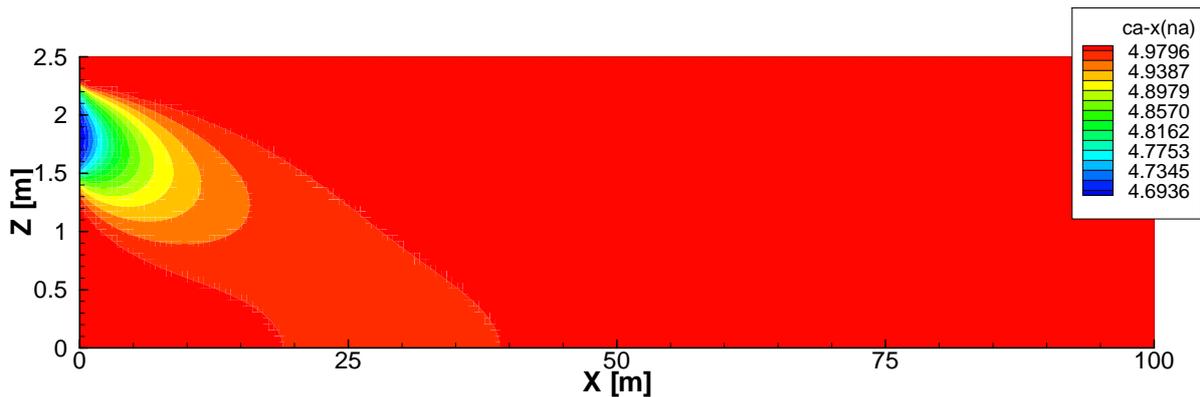


Abb. 4.17: Darstellung des sorbierten Kalziums [meq/100 g] für oben dargestellte Ammoniumfahne.

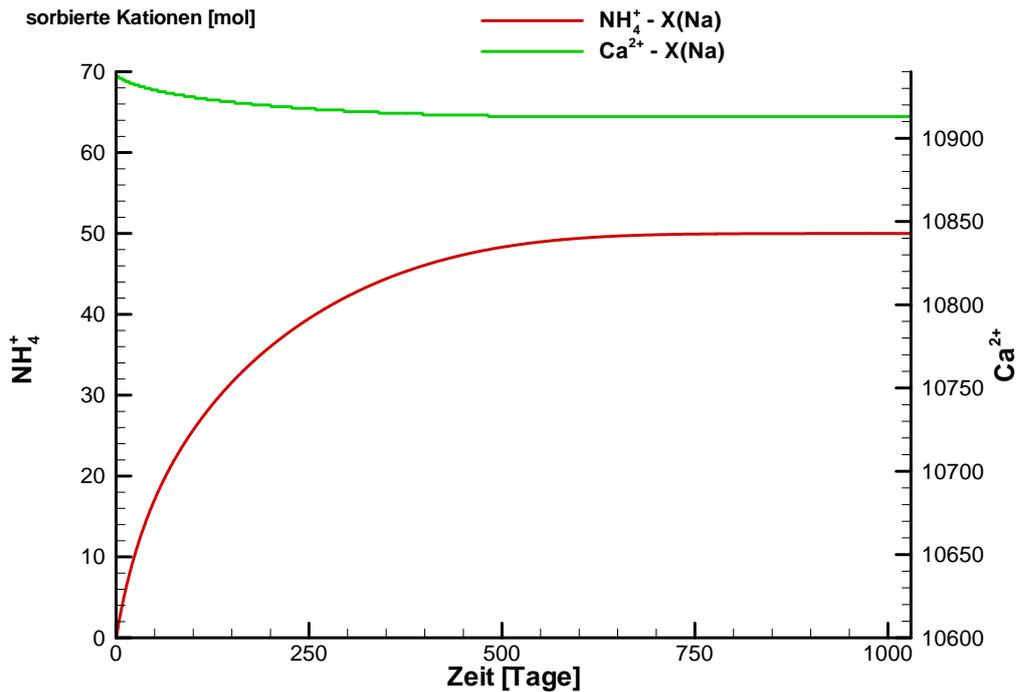


Abb. 4.18: Veränderung der Austauschbelegung mit der Zeit nach Beginn der Emission aus der Deponie (Ammonium ist überhöht dargestellt). Kationenaustauschkapazität: 5 meq/100 g, Ca_2^+ : 150 mg/l, NH_4^+ : 50 mg/l, Fahnenlänge: 80 m.

4.6 Berücksichtigung einer limitierten Sauerstoffverfügbarkeit bzw. -zufuhr (Kapillarsaum-Effekte)

Aufgrund niedriger Durchlässigkeiten in Deckschichten kann es zu einer limitierten O_2 -Zufuhr im Bereich des Kapillarsaums durch langsame Diffusions-/ Dispersionsprozesse kommen. Dies kann bspw. im Falle von einer Überdeckung durch Auesedimente oder durch höhere Wassergehalte in einer den Aquifer überlagernden Schicht aus Schluff und Sand der Fall sein (letzteres wurde am Referenzstandort "Rastatt-Röschenwasser" beobachtet). Sofern diese Limitierung sehr ausgeprägt ist bzw. der Sauerstoff durch weitere, im Modell nicht berücksichtigte Prozesse verbraucht wird, können sich deutlich längere Fahnen als im Falle einer ungehinderten Sauerstoffzufuhr ergeben.

Die folgenden Modellberechnungen berücksichtigen Rechenszenarien mit unterschiedlichen kapillaren Steighöhen in der Bodenmatrix. Als kapillare Steighöhe wird dabei die Höhe betrachtet, bei der noch 90 % Wassersättigung vorhanden ist, also in etwa die Höhe des geschlossenen Kapillarsaums (scheinbare Grundwasseroberfläche).

Die Formulierung der ungesättigten Wasserbewegung im Boden erfolgt generell mit der Richards- Gleichung. Dabei ist die Wassersättigung des Bodens ausschlaggebend für (i) das ungesättigte hydraulische Potential an einem Ort und (ii) die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit am selben Ort. Die Zusammenhänge sind hochgradig nichtlinear und werden durch den Van-Genuchten-Ansatz beschrieben (Wösten & Van Genuchten, 1988). Tabelle 3.1 gibt einen Überblick, wie die hierfür relevanten Transport- und Reaktionsprozesse (u.a. die Van-Genuchten-Parameter) im Modell MIN3P implementiert werden.

Die Van-Genuchten Parameter sind allerdings in der Regel nur für Sande und feinkörnigere Bodenarten definiert. Um im Modell Kiese (Aquifermaterial) zu simulieren, mussten die Van-Genuchten-Parameter erhöht werden, bis sich entsprechend geringere Kapillarsaum-Mächtigkeiten ergaben. Die für die folgenden Berechnungen verwendeten Werte sind in Abb.

4.19 dargestellt. Diese Werte entsprechen in ihren Eigenschaften verschiedenen Sanden und Kiesen (auf eine Darstellung der Werte in Form einer Tabelle wurde hier verzichtet).

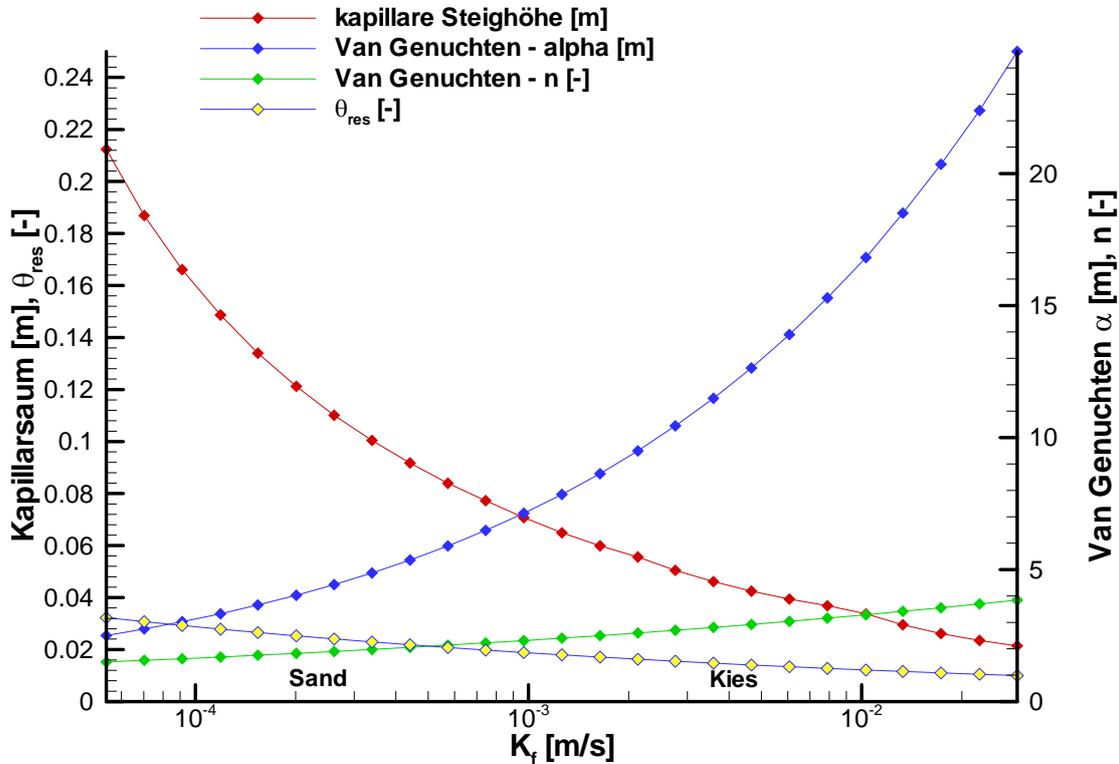


Abb. 4.19: In der Modellierung verwendete bodenphysikalische Parameter: hydraulische Durchlässigkeit, Residualsättigung und Van Genuchten Parameter und daraus resultierende Kapillarsaum-Mächtigkeit (Wassersättigung > 90 %). Die verwendeten Werte ($n = 25$) entsprechen in ihren Eigenschaften verschiedenen Sanden und Kiesen.

Unter Berücksichtigung dieser Parameter wurden für das folgende Rechenszenario (vgl. Tabelle 4.10) Berechnungen zum Abbau von Ammonium bei gehinderter Einmischung von Sauerstoff über den Kapillarsaum durchgeführt. Als sensitiver Parameter zeigt sich dabei vor allem die kapillare Steighöhe (quasi- gesättigte Mächtigkeit des Kapillarsaums).

Tabelle 4.10: Eingangsparmeter für das Rechenszenario "O₂ - Limitierung".

| Abstromszenario, Abbau durch Nitrifikation, O ₂ -Einmischung vom Top der Fahne, R = 1, Modell: MIN3P (200 x 100 Zellen, Simulationszeit 100 Jahre). | | | | | | | | | | |
|--|----------|-------------|--------------|--------------|----------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 1 | 35 | 0 150 | 1,5 | 0,50 | 1,5 | 0,5 | 0,05 | 20 | 10 | Keine |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Die limitierte Sauerstoffdiffusion wurde durch variable Kapillarsaummächtigkeiten berücksichtigt (vgl. Abb. 4.19).

Fahnenlänge in Abhängigkeit von der Mächtigkeit des Kapillarsaums

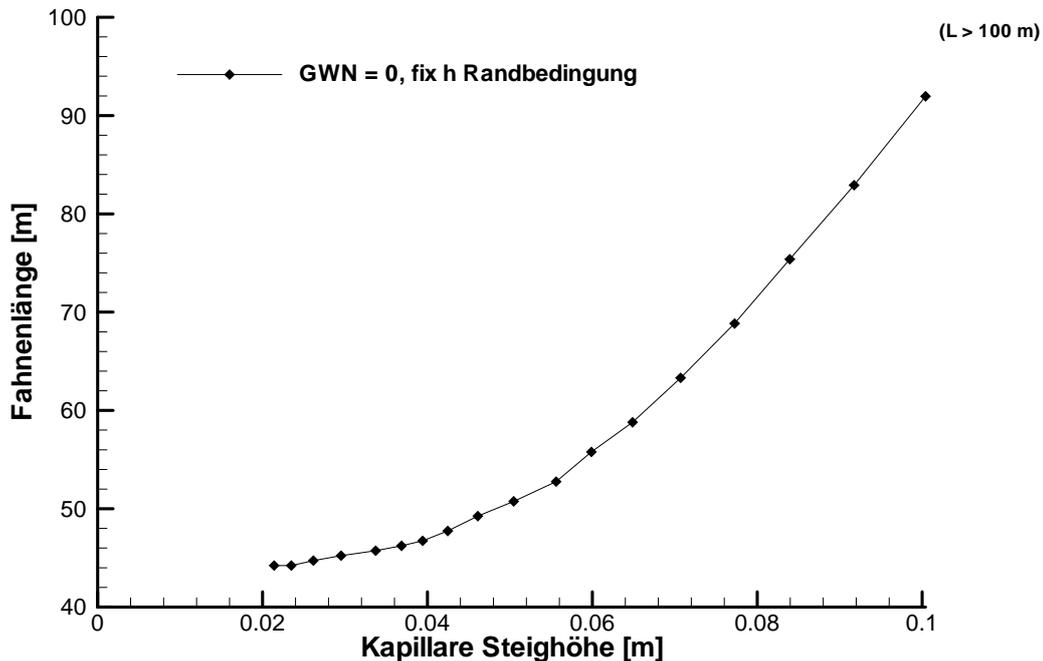


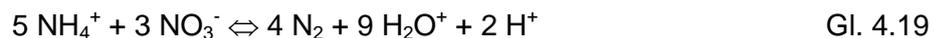
Abb. 4.20: Abhängigkeit der stationären Fahnenlänge von der kapillaren Steighöhe in der Bodenmatrix.

Die Ergebnisse (Abb. 4.20) zeigen, dass eine erhöhte Mächtigkeit des Kapillarsaums eine deutliche Verlängerung der Fahne durch beeinträchtigte Sauerstoffdiffusion mit sich bringt. Dieser Prozess zeigte sich unabhängig von der Grundwasserneubildung (nicht dargestellt). Die für eine ungehinderte Sauerstoffeinmischung mittels der empirischen Formel berechnete Fahnenlänge beträgt im vorliegenden Fall 41 m.

4.7 Berücksichtigung von Anammox - Prozessen

"Anammox" bezeichnet die anaerobe Ammonium Oxidation. Von Interesse ist hier insbesondere der Abbau von Ammonium mit Nitrat. Die Anammox-Reaktion wurde vor allem beim Abbau von Ammonium in Oberflächengewässern beobachtet. Inwieweit dieser Prozess zu einem Abbau von Ammonium im Grundwasser beiträgt, ist bisher nicht abschließend geklärt (Christensen et al. 2001).

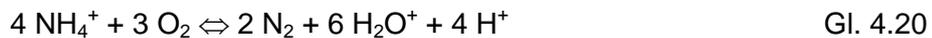
Der Prozess verläuft nach folgender Reaktionsgleichung (hier: Oxidation mit Nitrat):



Im Falle der Anammox-Reaktion ist es von entscheidender Bedeutung, ob das benötigte Nitrat ausschließlich aus der Oxidation des Ammoniaks entsteht, oder ob Nitrat bereits im Aquifer vorhanden ist (bspw. über massive Sickerwassereinträge oder über Einträge aus der Landwirtschaft).

4.7.1 Anammox-Reaktion mit Nitrat aus der Nitrifikation

Für diesen Fall ließe sich die Anammox-Reaktion mit der Nitrifikation zusammenfassen (Ammonium-Oxidation mit Sauerstoff; siehe Gleichung 4.20). Unter der hypothetischen Annahme, dass das gesamte gebildete Nitrat zu N_2 umgesetzt wird, ergibt sich in der Summe eine Oxidation des Ammoniiums durch Sauerstoff zu Stickstoff entsprechend folgender Gesamtreaktion:



Die Stöchiometrie der Ammonium-Oxidation (Gesamtreaktion) wäre also in diesem Fall maximal um den Faktor 2,667 günstiger, anders gesagt, es wird um den Faktor 0.375 weniger Sauerstoff benötigt.

Setzt man voraus, dass innerhalb der Ammoniumfahne kein Nitrat vorhanden ist, wird deutlich, dass auch unter Berücksichtigung der Anammox- Reaktion der Ammonium-Abbau ein „Fringe“-Prozess darstellt, also durch die randliche Zumischung von Sauerstoff limitiert wird und somit auf die Fahnenränder beschränkt ist. Theoretisch kann somit bei der Berechnung der stationären Fahnenlänge die empirische Formel (Gl. 2.1) zur Anwendung kommen. Da die Stöchiometrie in die empirische Formel mit dem Exponent 0,3 eingeht, ergibt sich (bei vollständiger Ausnutzung der Anammox-Reaktion) eine Fahnenlänge von nur noch 75 % bzw. eine maximal 25 %-ige Verkürzung gegenüber der Nitrifikation. Hierbei sollte allerdings in jedem Fall die Reaktionskinetik der Anammox-Reaktion berücksichtigt werden, wobei anzunehmen ist, dass die Reaktion deutlich langsamer verläuft, als die Ammonium Oxidation mit Sauerstoff. Inwieweit die Anammox-Reaktion in diesen Fällen zum Abbau von Ammonium beiträgt, sprich eine tatsächliche wesentliche Verkürzung der Fahne zu erwarten ist, ist noch nicht bekannt.

Der Abbau von Nitrat (durch Denitrifizierung und durch die Anammox-Reaktion) könnte auf Basis der Gesamtstickstoffbilanz abgeschätzt werden. Die Beobachtungen an den Feldstandorten lassen bisher allerdings keine diesbezügliche Interpretation zu.

Tabelle 4.11: Eingangsparameter für das Rechenszenario "Anammox-Reaktion ohne intrinsisch vorhandenes Nitrat".

| Abstromszenario , Abbau durch Nitrifikation und Anammox-Reaktion, O_2 -Einmischung vom Top der Fahne, $R = 1$, Modell: MIN3P (200 x 50 Zellen, Simulationszeit 2 Jahre). | | | | | | | | | | | |
|---|------------|---------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|--|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | M_A (m) | M_U (m) | M (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | NO_3^- (mg/l) | |
| 1,0 | 35 | 150 | 1,9 | 0,30 | 1,9 | 100 | 5 | 15,0 | 10,0 | 0,0 | |

Erläuterungen: siehe Tabelle 2.1. Abbauratenkonstanten: Nitrifikation: $k_{\text{Nitr}} = 10^{-7}$ mol/l/s; Anammox-Reaktion: $k_{\text{Anam}} = 10^{-11}$ mol/l/s.

Bei den diesbezüglichen Modellberechnungen (die Eingangsparameter sind Tabelle 4.11 zu entnehmen) wurden die Reaktionen der Nitrifikation (Gl. 2.1) und von Anammox (Symproportionierung von Ammonium und Nitrat zu elementarem Stickstoff, Gl. 4.19) berücksichtigt. Dabei wird die Nitrifikation als „schneller“ Prozess betrachtet, der das gesamte NH_4^+ zu NO_3^- umsetzt. Die Umsetzung von NH_4^+ und NO_3^- zu N_2 erfolgt deutlich langsamer und damit unvollständig. Abb. 4.21 zeigt die Stickstoffbilanz des Reaktions- und Transportgeschehens im Modellgebiet über eine Zeit von 160 Tagen. Die Stationarität des Abbaues tritt für das hier dargestellte Abbauszenario nach ca. 150 Tagen ein.

Stickstoffbilanz:
reaktiver Transport mit Nitrifikation und Anammox - Reaktion
in [mol-N/Tag]

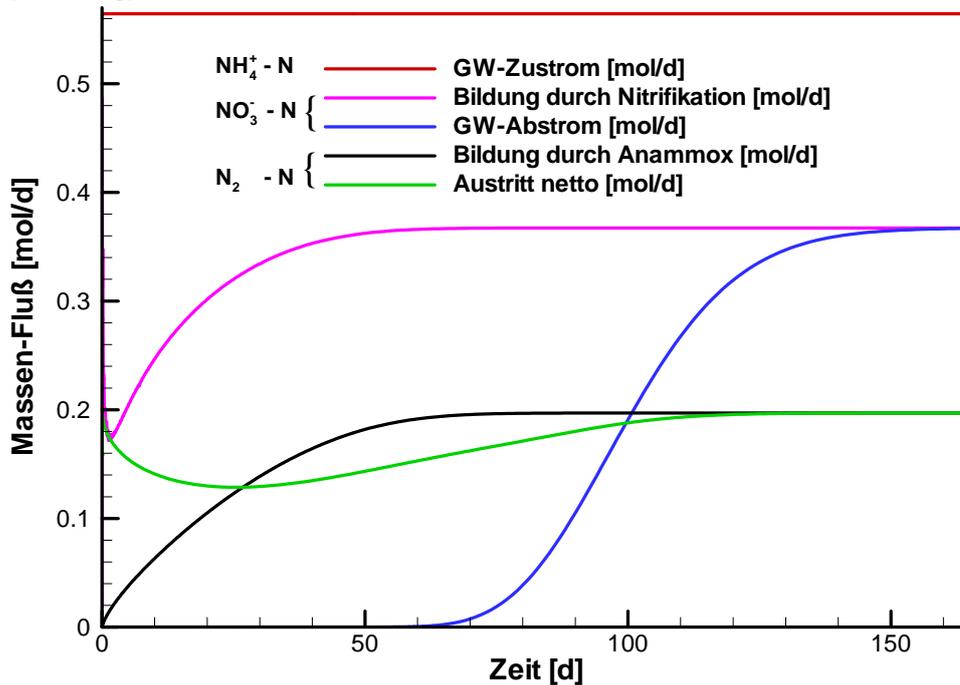


Abb. 4.21: Massenbilanzierung der Abbauprozesse Nitrifikation und Anammox (Symproportionierung von Ammonium und Nitrat). Abbauratenkonstanten.

Der Zustrom aus der Deponie beträgt für das berechnete Szenario 0,56 mol/d (s. Abb. 4.21). Dieses Ammonium wird vollständig zu Nitrat umgesetzt, wovon ca. 1/3 wieder mit Ammonium in der Fahne zu N_2 umgewandelt wird. Die magentafarbene Linie zeigt die Netto-Produktion, die blaue Linie den Nettoabfluss von NO_3^- . Es verbleiben somit ca. 2/3 (NO_3^- -Outflux = 65,1 %) des gesamten eingetragenen Stickstoffs als Nitrat im weiteren Abstrom. Das gebildete N_2 (schwarze Kurve) wird z.T. als Gas, z.T. als im Grundwasser gelöstes N_2 abtransportiert. Dies wird durch die grüne Linie dargestellt (Netto-Outflux N_2 gelöst im GW und zur Atmosphäre = 34,9 %).

Die Konzentrationsverteilung im stationären Zustand von NH_4^+ , NO_3^- und N_2 im Aquifer ist in den folgenden 3 Abbildungen (Abb. 4.22 a-c) dargestellt. Die Gestalt der stationären Ammoniumfahne ist vergleichbar einem Abstromszenario mit Abbau durch Nitrifikation (das Osterhofen-Szenario), allerdings mit einer geringfügig kürzeren Ammoniumfahne. NO_3^- zeigt hohe Konzentrationen am Ort seiner Bildung (am Fahnenrand), wird aber im weiteren Abstrom langsam zu elementarem Stickstoff umgesetzt, so dass sich dort die Nitrat-Konzentrationen wieder verringern. N_2 schließlich, das zunächst in der Deponie etwas im Verhältnis zu atmosphärischen Verhältnissen abgereichert ist, zeigt im weiteren Abstrom durch die Anammox-Reaktion leicht erhöhte Werte gegenüber dem atmosphärischen Hintergrund.

Aufgrund der nicht bekannten Umsetzungsraten der Anammox-Reaktion sind die vorgestellten Modellergebnisse als exemplarisches Beispiel zu werten, eine quantitative Beschreibung des Abbaues durch Nitrifikation und Anammox-Reaktion kann hier nicht erfolgen.

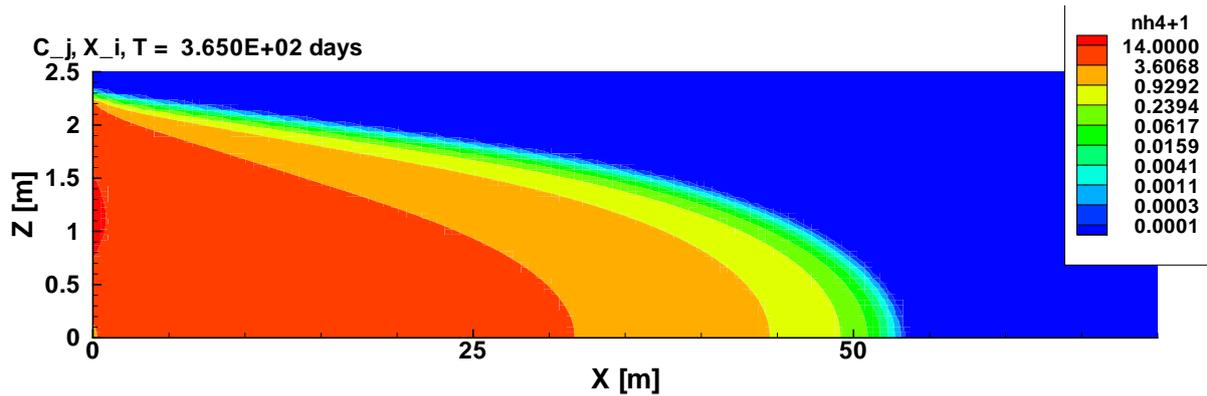


Abb 4.22.a: Konzentrationen von NH_4^+ bei zusätzlichem Ammoniumabbau durch die Anammox-Reaktion.

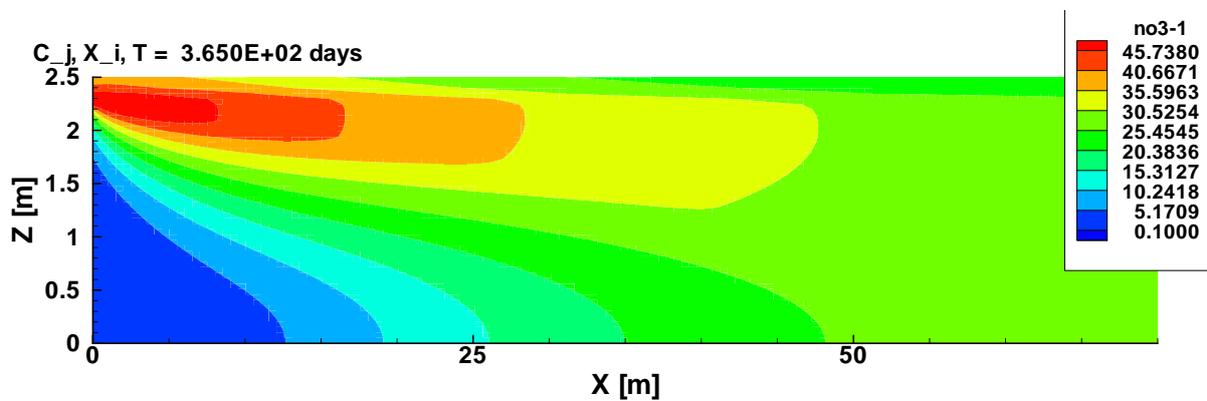


Abb 4.22.b: Konzentrationen von NO_3^- bei zusätzlichem Ammonium-Abbau durch Anammox-Prozesse.

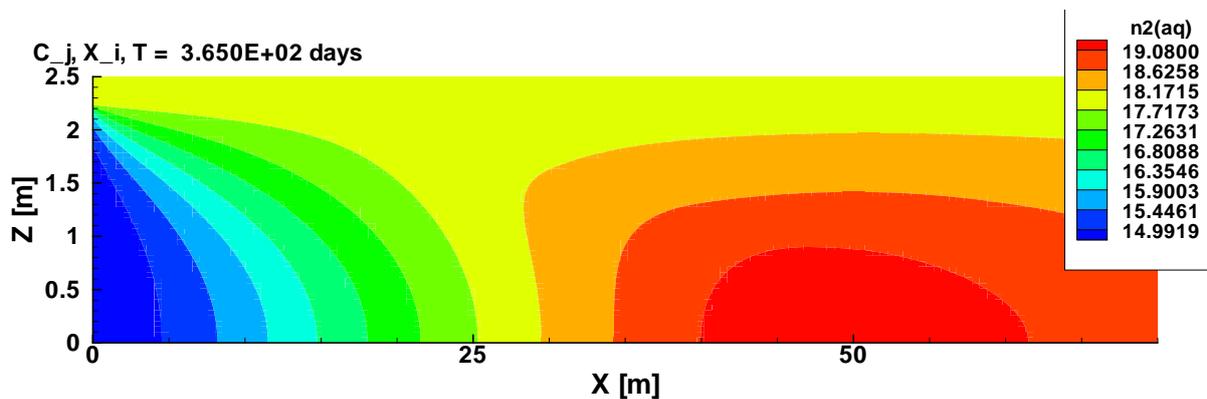


Abb 4.22.c: Konzentrationen von N_2 bei zusätzlichem Ammonium-Abbau durch Anammox-Prozesse.

4.7.2 Anammox-Reaktion mit intrinsisch vorhandenem Nitrat

Kann im Rahmen des vorliegenden Projekts nicht bearbeitet werden.



4.8 Sickerwasserszenarien

Szenarien, bei denen der Eintrag von Ammonium vorwiegend oder ausschließlich über das Sickerwasser erfolgt, sind bspw. für die Fälle zu erwarten, in denen eine Deponie vollständig oder zum allergrößten Teil in der ungesättigten Zone liegt und keine deutliche vertikale Verlagerung von Schadstoffen in die Tiefe (z.B. durch Dichteströmung) stattfindet. In diesen Fällen ergibt sich eine nur oberflächennahe Kontamination des Grundwassers, was sich u. U. im Rahmen eines Sickerwasserszenarios beschreiben lässt.

Das **Sickerwasserszenario** berücksichtigt den Eintrag von Kontaminanten und weiteren Stoffen über das Sickerwasser in das Grundwasser. Modelliert werden in diesem Fall der Eintrag, Transport und Abbau von Stoffen in der ungesättigten Zone, die Einmischung in das Grundwasser sowie der Transport und Abbau im Grundwasser. Eingangsparmeter sind in erster Linie die Geometrie und hydraulischen Eigenschaften des Aquifers und der ungesättigten Zone sowie die gemessenen Sickerwasserkonzentrationen. Da im Falle von Sickerwasserszenarien ein besonders effektiver Abbau in der ungesättigten Zone erfolgt, muss dieser über die Wahl einer geeigneten Abbauratenkonstante berücksichtigt werden. Abbauraten in der ungesättigten Zone sind allerdings in der Praxis höchst variabel. Sickerwassereinträge führen – zumindest sofern die Eintragsstelle lateral (in Fließrichtung) nur wenig ausgedehnt ist und keine Dichteströmung erfolgt – meist nur zu einer oberflächennahen Kontamination des Grundwassers. Dies begünstigt in aeroben Aquiferen mit ausreichender Mächtigkeit auch den Abbau in der gesättigten Zone, da hier ebenfalls ein Abbau von der Unterseite der Fahne erfolgen kann (vgl. Kap. 4.2.2).

4.8.1 Sickerwasserszenario mit "einfacher Geochemie"

Im Folgenden wird ein Sickerwasserszenario mit relativ einfacher Geochemie dargestellt (siehe Tabelle 4.12). Die Aquifermächtigkeit in diesem Basis-Szenario beträgt 2 m. Abb. 4.23 gibt einen Überblick über die zugehörigen Fließverhältnisse – in diesem Fall für einen hochdurchlässigen Aquifer, der von einer ungesättigten Zone, in der nur langsames Fließen durch Grundwasserneubildung stattfindet, überlagert wird.

Tabelle 4.12: Eingangsparmeter für Rechenszenario "Sickerwassereintrag mit einfacher Geochemie".

| Sickerwasserszenario , Abbau durch Nitrifikation, O_2 -Einmischung vom Top und vom Bottom der Fahne, $R = 1$, Modell MIN3P (150 x 130 Zellen, Simulationszeit: 240 Tage. | | | | | | | | | | |
|---|------------|-------------|------------|------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/s) | N (%) | GWN (mm) | L (m) | M (m) | M_U (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/L) | C_{O_2} (mg/L) | Weitere Spezies |
| 1.0 | 35 | 400 | 5 | 2.04 | 0.46 | 5.0 | 0.1 | 600 | 10 | keine |

v_a : Abstandsgeschwindigkeit, N : Porosität, GWN: Grundwasserneubildung, R : Retardationsfaktor, L : Länge der Deponie in Fließrichtung, M : Aquifermächtigkeit, M_U : Mächtigkeit der ungesättigten Zone, α_L : Längsdispersivität, α_T : Querdispersivität, $C_{\text{NH}_4^+}$: Konzentration NH_4^+ im Sickerwasser, C_{O_2} : Konzentration O_2 an der Grenze zur ungesättigten Zone.

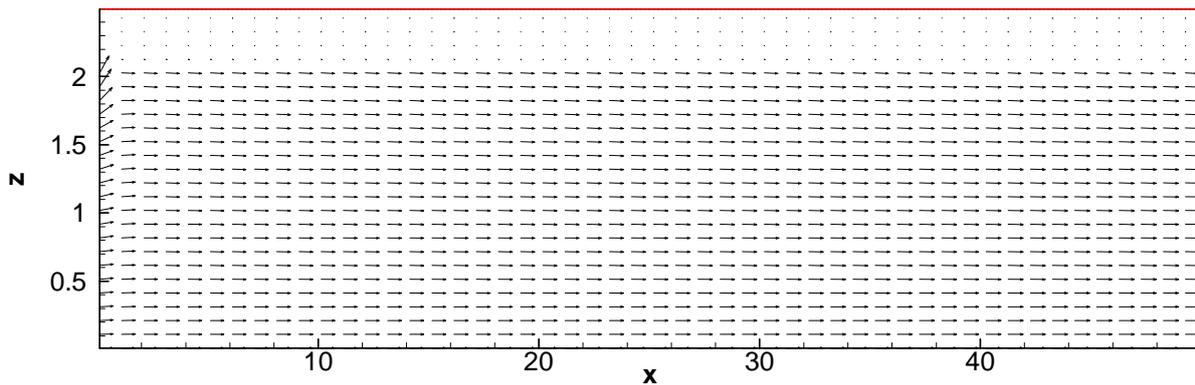


Abb. 4.23: Strömungsverhältnisse für das Sickerwassereintragszenario mit einfacher Geochemie und Geometrie. Lage der Deponie: in der ungesättigten Zone von 5 m bis 10 m (in x-Richtung).

Aufgrund des Eintrags von Ammonium mit dem Sickerwasser kommt es zur Ausbildung eines kontaminierten Bereichs in der ungesättigten und der gesättigten Zone (Abb. 4.24a). Durch die gute Verfügbarkeit von Sauerstoff findet v.a. an den Rändern der Deponie bereits in der ungesättigten Zone (im Deponiesickerwasser) ein effizienter Abbau von Ammonium statt (Abb. 4.24b). Innerhalb des kontaminierten Bereichs stellen sich hingegen auch in der ungesättigten Zone anaerobe Verhältnisse ein. Durch Einmischung des Ammoniums über den Kapillarsaum ins flache Grundwasser kommt es zur Ausbildung eines „shallow plume“ (flache Abstromfahne). Da der Aquifer im Oberstrom der Deponie aerob ist, wird die Fahne auch von unten her aufgezehrt (Abb. 4.24a).

Wie Abbildung 4.24b deutlich zeigt, konzentriert sich die Abbaureaktion auf schmale Säume an den Fahnenrändern, wo sich NH_4^+ und O_2 vermischen. Im Inneren des kontaminierten Bereiches ist aller Sauerstoff bereits aufgebraucht (Abb. 4.24c). Abbildung 4.24d zeigt das Auftreten des Oxidationsproduktes Nitrat. Dieses breitet sich von den jeweiligen Entstehungsorten an den Fahnenrändern in Abstromrichtung aus.

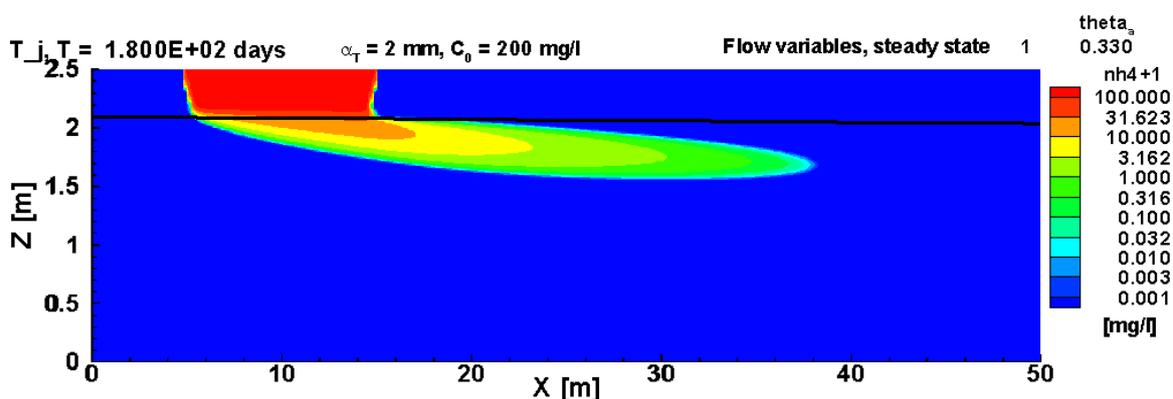


Abb. 4.24.a: Modellierung der Konzentrationsverteilung für eine oberflächennahe Abstromkontamination, die auf den Eintrag von NH_4^+ -haltigem Sickerwasser in einem aeroben Aquifer zurück geht (stationäre Fahnenlänge: 33 m, Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 10 m).

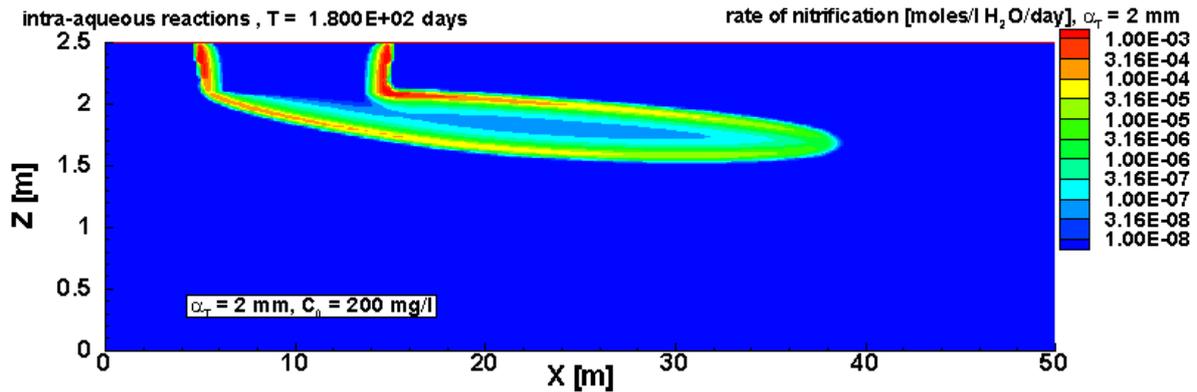


Abb. 4.24.b: Berechnung der Nitrifikationsrate (in [moles/l h₂O/day]) im Falle der oben dargestellten Abstromfahne.

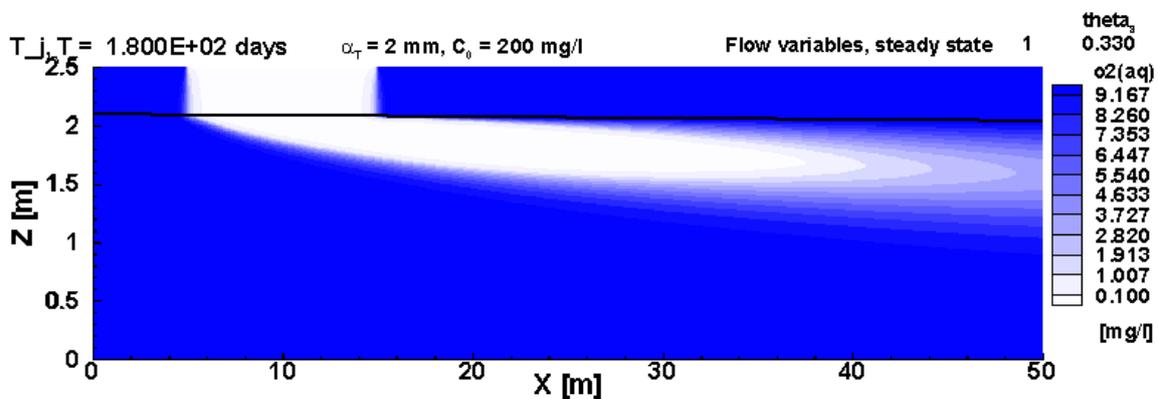


Abb. 4.24.c: Berechnung der Sauerstoff-Konzentrationsverteilung im Falle der oben dargestellten Abstromfahne.

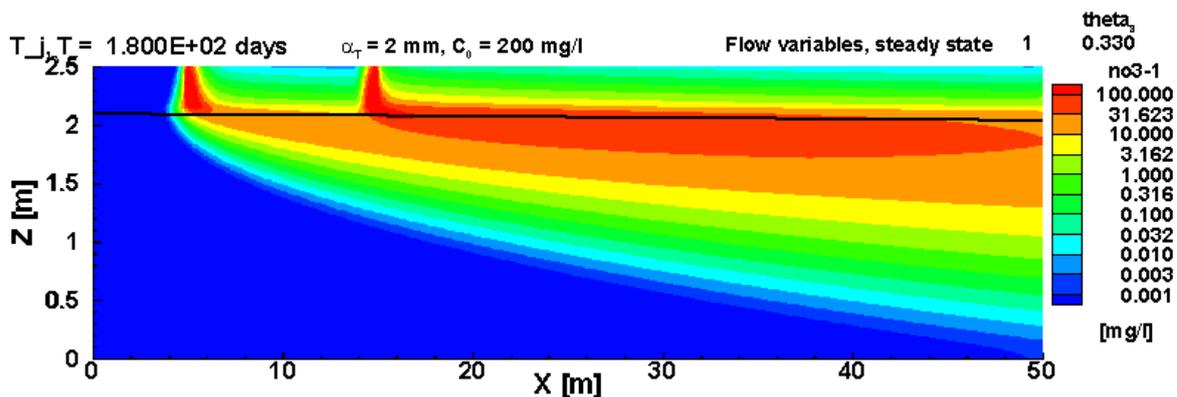


Abb. 4.24.d: Nitrat-Konzentrationsverteilung im Falle der oben dargestellten Abstromfahne.

Durch den effektiven Abbau in der ungesättigten Zone (v.a. an den Rändern der Deponie) kommt es dort zu massiven Nitrateinträgen ins Grundwasser. Durch diese Zumischung von hohen NO_3^- -Konzentrationen zur NH_4^+ -Fahne wären im weiteren Abstrom die Voraussetzungen für einen Abbau durch die Anammox-Reaktion mit intrinsisch vorhandenem Nitrat (vgl. Kap. 4.7.2) theoretisch gegeben. Inwieweit dieser Prozess zum



Ammoniumabbau beiträgt, ist hier nicht Gegenstand der Untersuchung. Der Prozesse ist in der gezeigten Simulation nicht berücksichtigt.

4.8.2 Sickerwasserszenario Variantenstudie

Für das oben beschriebene Sickerwasserszenario (einfache Geochemie) wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Dabei wurden die Ammoniumkonzentrationen im Deponie-Sickerwasser, die Querdispersivität α_t und die Breite der Deponie in Abstomrichtung variiert (siehe Tabelle 4.13).

Tabelle 4.13: Eingangsparmeter für Rechenszenario "Sickerwasserszenario mit einfacher Geochemie - Sensitivitätsanalysen".

| Sickerwasserszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top und vom Bottom der Fahne, $R = 1$, Modell MIN3P (250 x 125 Zellen, Simulationszeit 180 – 500 Tage, 231 Simulationen). | | | | | | | | | | |
|--|------------|-------------|------------|------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| v_a (m/s) | N (%) | GWN (mm) | L (m) | M (m) | M_U (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/L) | C_{O_2} (mg/L) | Weitere Spezies |
| 1.0 | 35 | 400 | 5- 15 | 2.04 | 0.46 | 5.0 | 0.1- 10 | 50- 1000 | 10 | keine |

Erläuterungen siehe Tabelle 4.12. Im Rahmen der Sensitivitätsanalysen wurden folgende Parameter variiert: Länge der Deponie in Fließrichtung (L), die Querdispersivität (α_T) sowie die Konzentration NH_4^+ im Sickerwasser ($C_{\text{NH}_4^+}$).

Die Abbildungen 4.25 a-c zeigen die Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Querdispersivität für verschiedene Ausgangskonzentrationen des Sickerwassers und drei verschiedene Längsausdehnungen der Deponie in Grundwasserfließrichtung. Wie erwartet verkürzt sich die Fahne mit zunehmender Querdispersivität α_t . Die Verkürzung ist allerdings geringer als für eine reziproke Abhängigkeit von α_t zu erwarten wäre. Eine sprunghafte Zunahme der Fahnenlänge bei einer Vergrößerung von α_t ergibt sich für Fälle, in denen die Fahne aufgrund der Zunahme der Vermischungsprozesse die Aquiferbasis erreicht und damit die Sauerstoffzufuhr von unterhalb abgeschnitten ist (Abb. 4.25 a-c). Ein vergleichbarer Prozess würde sich auch für oberstromig auftretende niedrigere O_2 -Gehalte des Aquifers ergeben.

Einen zusätzlichen Einfluss, der hier nicht detailliert quantifiziert werden kann, üben die Abbauprozesse in der ungesättigten Zone und der Stofftransport über den Kapillarsaum aus. Zum einen ermöglicht die Gasdiffusion in der ungesättigten Zone eine gute Verfügbarkeit von Sauerstoff, was wiederum einen effektiven Abbau begünstigt. Für die Nitrifikation muss daher anders als in der gesättigten Zone auch die mikrobielle Abbaukinetik berücksichtigt werden, womit die Netto- Abbauprozesse in der ungesättigten Zone generell sowohl von den Ratenkonstanten als auch von den Konzentrationen abhängig sind. Zum anderen ist der NH_4^+ Transport über den Kapillarsaum vom Ausmaß der Querdispersivität α_t abhängig. Höhere α_t bewirken zunächst einen erhöhten Ammonium Eintrag ins Grundwasser, führen andererseits auch zu einem schnelleren Abbau in der gesättigten Zone. In den im folgenden dargestellten Rechenläufen wird in den meisten Fällen in etwa die Hälfte des NH_4^+ in der ungesättigten Zone abgebaut, obwohl die Kontamination dort nur ein geringeres Volumen einnimmt als in der gesättigten Zone; jeweils abhängig von α_t und der ebenfalls von α_t abhängigen Konzentrationen in der ungesättigten Zone.

NH_4^+ Kontamination durch Sickerwasser
Basisszenario Röschenwasser mit aerobem Aquifer, Abstrombreite der Deponie: 5 m

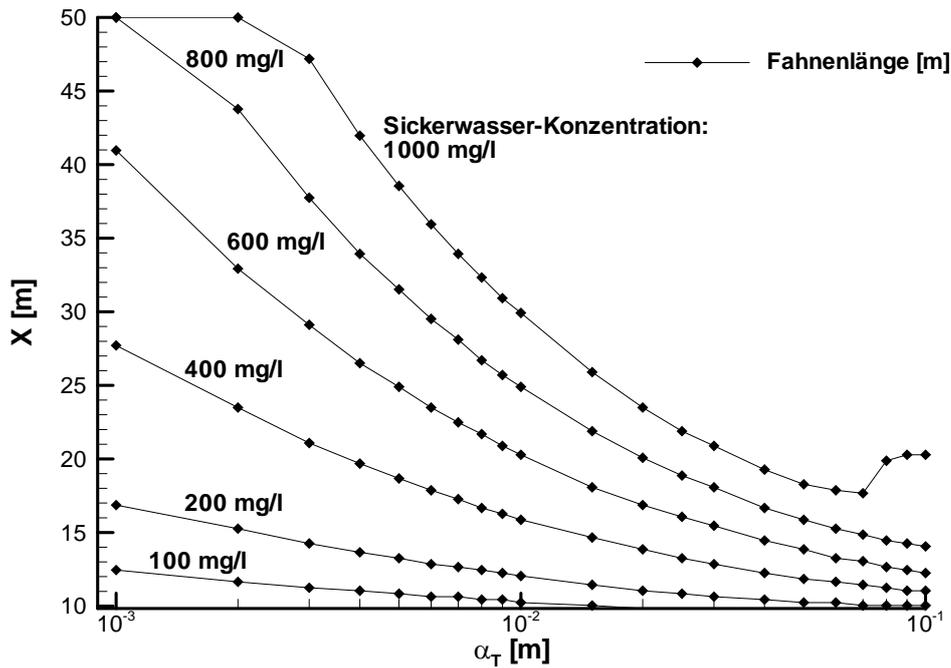


Abb. 4.25.a: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_T . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 5 m (Ende der Deponie bei $X = 10$ m).

NH_4^+ Kontamination durch Sickerwasser
Basisszenario M = 2 m mit aerobem Aquifer, Länge der Deponie im Abstrom: 10 m

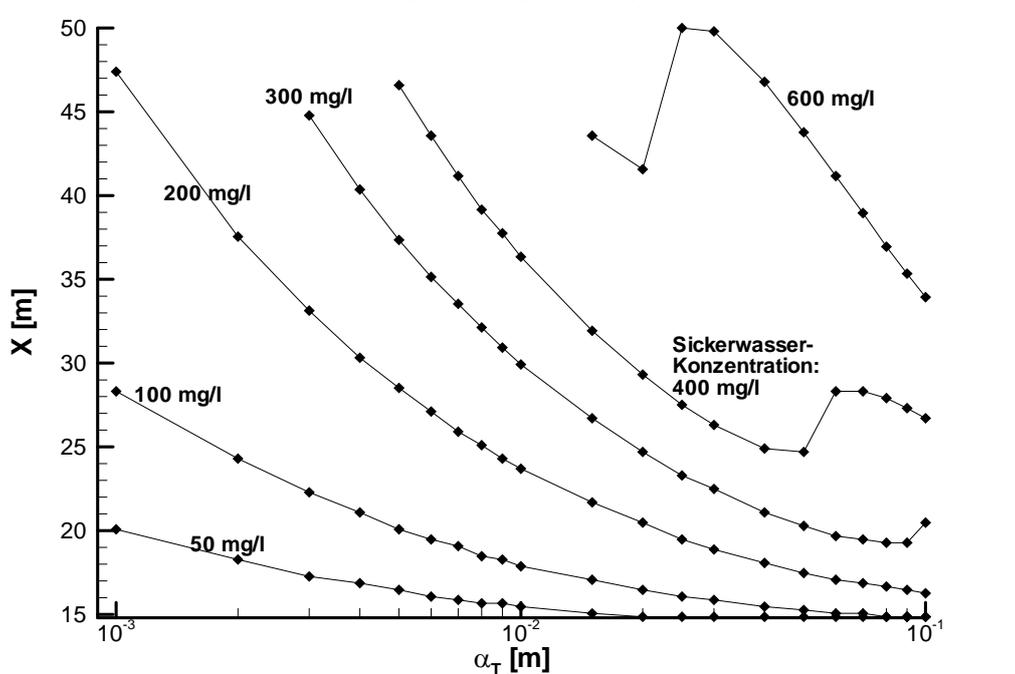


Abb. 4.25.b: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_T . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 10 m (Ende der Deponie bei $X = 15$ m).

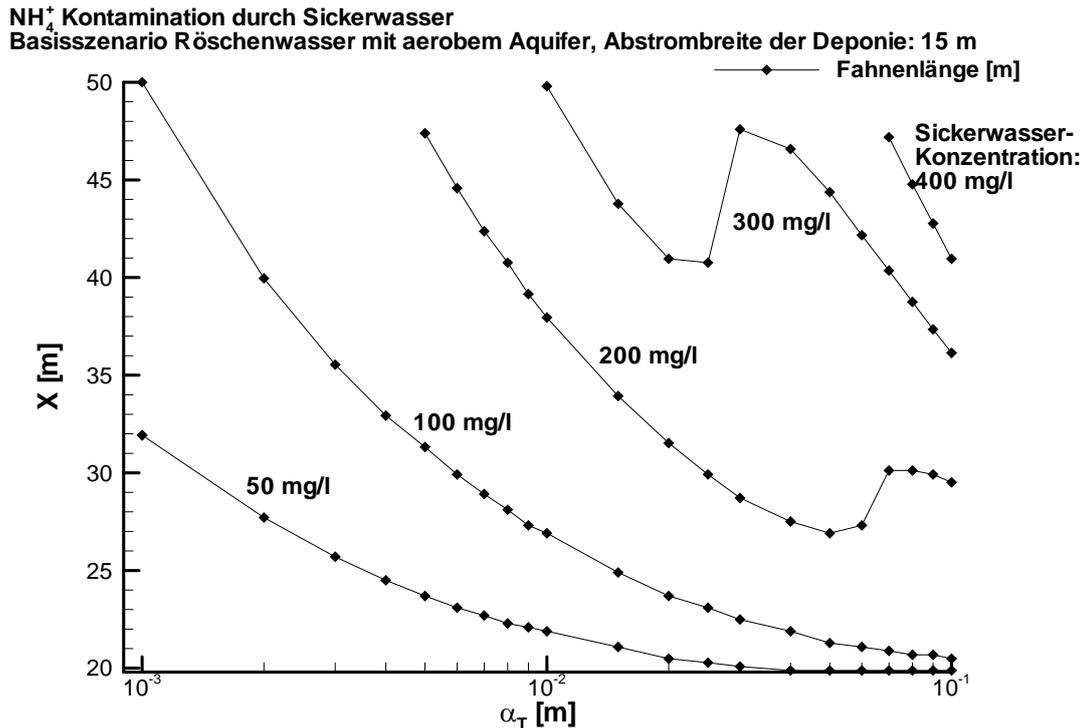


Abb. 4.25.c: Abhängigkeit der Fahnenlänge von Sickerwasserkonzentration und Querdispersivität α_t . Länge der Deponie in Grundwasserströmungsrichtung: 15 m (Ende der Deponie bei $X = 20$ m).

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Sickerwasserkonzentration zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang (Abb. 4.26). Eine Ausnahme tritt ein, wenn, wie bereits in Zusammenhang mit dem teilweise kontaminierten Aquifer ausgeführt, eine Erhöhung der Sickerwasserkonzentrationen dazu führt, dass die Kontamination bis zur Aquiferbasis vordringt und den Sauerstoffzutritt von unten unterbindet. Dann erhöht sich die Fahnenlänge zunächst sprunghaft. Diese Sprünge der Fahnenlänge nach oben sind durch farbige Linien in Abb. 4.26 dargestellt und treten v.a. bei hohen α_t auf.

Die stationäre Fahnenlänge nimmt ebenfalls mit der Länge der Deponie in Grundwasserfließrichtung deutlich (überproportional) zu (Abb. 4.27). Sprunghafte Zunahmen der Fahnenlänge (rote Linien in Abb. 4.27) ergeben sich für hohe Quervermischungskoeffizienten (α_t) oder hohe Sickerwasserkonzentrationen, wenn darauf hin, wie oben erwähnt, die Kontamination bis zur Aquiferbasis vordringt.

NH_4^+ Kontamination durch Sickerwasser

Basisszenario M = 2 m mit aerobem Aquifer, Länge der Deponie im Abstrom: 10 m
Fahnenlänge [m]

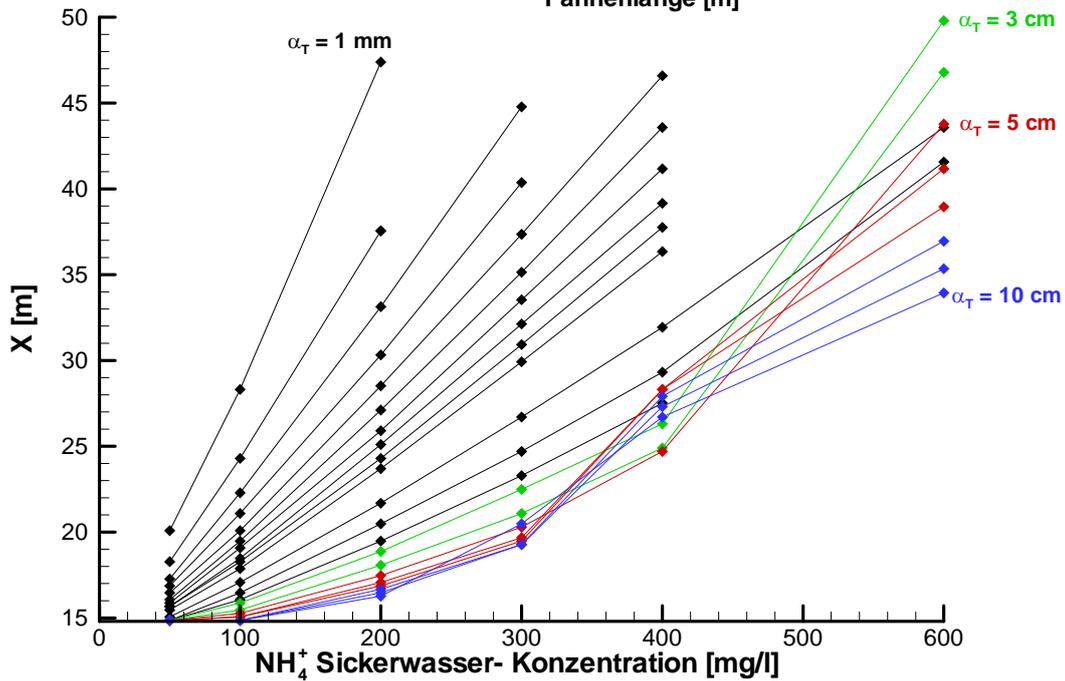


Abb. 4.26: Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Sickerwasserkonzentration. (Ende der Deponie bei $X = 15$ m).

NH_4^+ Kontamination durch Sickerwasser

Basisszenario Röschenwasser mit aerobem Aquifer, Abstrombreite der Deponie: 5 m
Fahnenlänge [m]

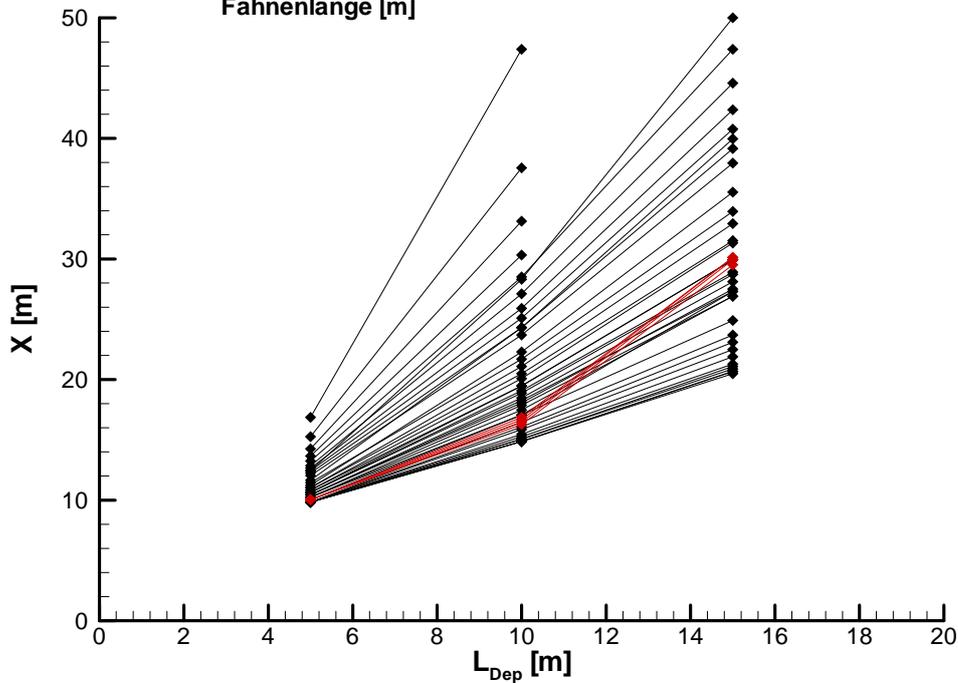


Abb. 4.27: Abhängigkeit der Fahnenlänge von der Länge der Deponie in Grundwasser Strömungsrichtung. (Ende der Deponie zwischen 5 und 15 m).



4.8.3 Sickerwasserszenario mit "komplexerer Geochemie des Sickerwassers" und des oberstromig zuströmenden Grundwassers

Wie bereits in Kap. 4.4 erläutert, haben die Untersuchungen an den Referenzstandorten gezeigt, dass neben Ammonium und Sauerstoff gegebenenfalls weitere Spezies zu berücksichtigen sind. Im Zusammenhang mit möglichen Sickerwassereintragsszenarien sind hierbei insbesondere die Koexistenz von Ammonium und reduziertem Eisen (Fe^{2+}) im Sickerwasser sowie das Auftreten bzw. die Abwesenheit der Spezies Ammonium, reduziertes Eisen (Fe^{2+}) und Sauerstoff im (oberstromig) zuströmenden Grundwasser zu berücksichtigen. Das hier vorgestellte Rechenszenario ist angelehnt an die Erstuntersuchungen am Standort "Rastatt-Röschenwasser". Auf Basis dieser Daten wurde in Kap. 4.4 bereits ein "vergleichbares" Abstromszenario berechnet.

Im Rahmen des hier diskutierten Sickerwasserszenarios wird der Schadstoffeintrag durch Sickerwasser aus der Deponie (Lage in der ungesättigten Zone) in den Aquifer simuliert (Tabelle 4.14). Als Ausgangsbedingungen für NH_4^+ , Fe^{2+} , O_2 und deren Reaktionsprodukte im zuströmenden Grundwasser wurden die im Grundwasser oberstrom der Deponie gemessenen Werte verwendet (siehe Tabelle 4.15). Die Konzentrationen des Deponiesickerwassers wurden in verschiedenen Simulationen variiert.

Ziel war es, die Deponie-Sickerwasser-Konzentration für NH_4^+ und Fe^{2+} (in der ungesättigten Zone) so anzupassen, dass die gemessenen Werte im direkten Abstrom der Deponie reproduziert werden. Gelöste Eisen (II) und Mangan (II)- Konzentrationen wurden so in Fe^{2+} zusammengefasst, dass sich ein den gemessenen Konzentrationen entsprechender Sauerstoffbedarf ergibt. Die Eisen(II)- Mineralfällung zu Fe(III) wurde zunächst durch eine aquatische Reaktion ersetzt, da die korrekte Implementierung von Mineral- Fällungs- und Lösungsreaktionen im Modell zu aufwändig erschien. Es wurden ausschließlich Simulationen für eine Querdispersivität von $\alpha_t = 0,5$ cm durchgeführt (siehe Tabelle 4.14).

Tabelle 4.14: Eingangsparmeter für das Rechenszenario "Sickerwasserszenario mit komplexerer Geochemie".

| Sickerwasserszenario, Abbau durch Nitrifikation, O_2-Einmischung vom Top und vom Bottom der Fahne, $R = 1$, Modell MIN3 (150 x 130 Zellen, Simulationszeit 2 Jahre). | | | | | | | | | | |
|--|----------|-------------|----------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| v_a (m/d) | N (%) | GWN (mm) | L (m) | M_A (m) | M_U (m) | α_L (cm) | α_T (cm) | $C_{\text{NH}_4^+}$ (mg/l) | C_{O_2} (mg/l) | Weitere Spezies |
| 2.65 | 26 | 400 | 40 | 12.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | Vgl. Tab. 4.15 | 10 | Vgl. Tab. 4.15 u. 4.16 |

Erläuterungen siehe Tabelle 4.12. Zusätzlich berücksichtigt sind: Fe^{2+} als zusätzliche Komponente im Sickerwasser sowie die Konzentrationen an Sauerstoff, Fe^{2+} und Nitrat im direkten Abstrom.

Tabelle 4.15: Weitere Eingangsparmeter (vgl. Tab. 4.14): Oberstromig der Deponie im Grundwasser ermittelte Konzentrationen.

| Schicht | NH_4^+ (mg/l) | O_2 (mg/l) | NO_3^- (mg/l) | Fe^{2+} (mg/l) | pH (-) |
|---------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| 0 – 3.1 m | 0.0 | 4.0 | 3.0 | 0.0 | 7 |
| 3.1 m – 5 m | 0.03 | 0 | 0 | 1.05 | 7 |
| 5 m – 12.,5 m | 0.04 | 0 | 0 | 1.86 | 7 |

Tabelle 4.16: Weitere Eingangsparameter (vgl. Tab. 4.14): Angenommene Zusammensetzung des Deponiesickerwassers.

| Simulation | NH_4^+ (mg/l) | O_2 (mg/l) | NO_3^- (mg/l) | Fe^{2+} (mg/l) | pH (-) | α_T (cm) |
|------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|--------------------|
| Lauf 3 | 150 | 0 | 0 | 150 | 5.6 | 0.5 |

Zusätzlich wurde eine geringmächtige Schlufflage am Top des Aquifers angenommen.

Tabelle 4.17: Weitere Eingangsparameter (vgl. Tab. 4.14): Kinetische Parameter zur Simulation der Oxidation von Eisen (II) und Ammonium.

| | | |
|---|---|--|
| Maximale Rate (dual Monod) | 10^{-8} [mol/l s ⁻¹] | |
| Inhibitionswert von Fe^{2+} auf die NH_4^+ Reaktion | 10^{-6} [mol/l] | = 0,056 mg/l |
| Schwellenwerte: NH_4^+ Oxidation | O_2 : 10^{-5} [mol/l] NH_4^+ : 10^{-10} [mol/l] | = 0,32 mg/l = $1,8 \cdot 10^{-6}$ mg/l |
| Schwellenwerte: Fe^{2+} Oxidation | O_2 : 10^{-9} [mol/l] Fe^{2+} : 10^{-10} [mol/l] | = $3,2 \cdot 10^{-5}$ mg/l = $5,6 \cdot 10^{-6}$ mg/l |

Wie bereits in Kap. 4.4 erwähnt, entscheidet das für die jeweilige Reaktion nötige Redoxpotential, welche Spezies zuerst oxidiert wird. Im vorliegenden Fall findet die Oxidation von Fe^{2+} gegenüber der Nitrifikation bevorzugt statt. Dies äußert sich in der Art, dass eine kürzere Fe^{2+} -Fahne durch eine etwas längere NH_4^+ -Fahne "eingehüllt" wird (Abb. 4.28). Aufgrund des bevorzugten Abbaues des gleichzeitig auftretenden Fe^{2+} verlängert sich die Länge der stationären Ammoniumfahne geringfügig (vgl. auch Kap. 4.4). Abbildung 4.29 zeigt die zugehörigen Konzentrationsverteilungen in einer Entfernung von 50 der Deponie.

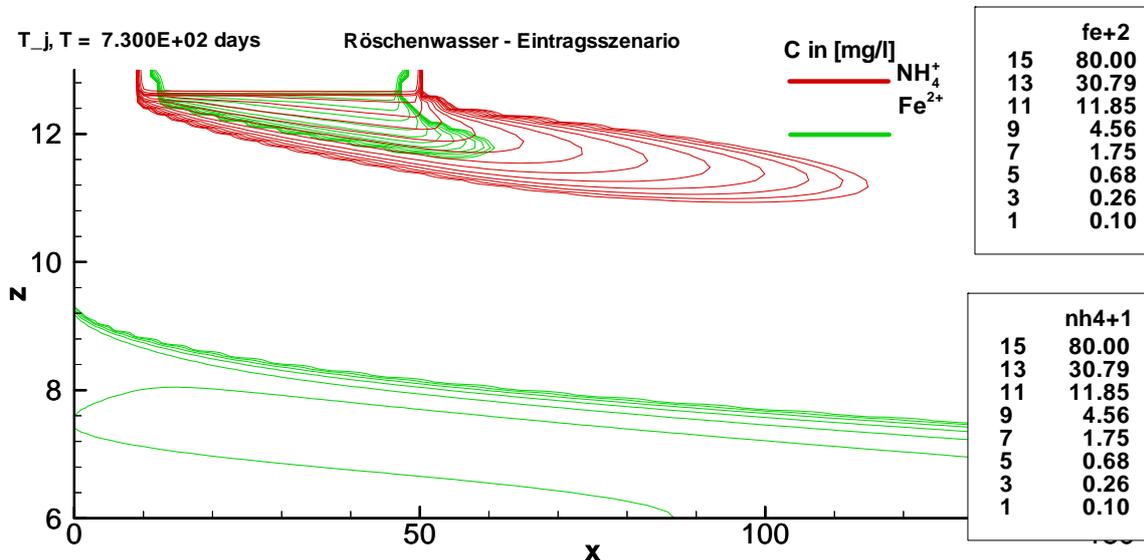


Abb. 4.28: 2-D-Profile für Ammonium und gelöstes Eisen (Fe^{2+}) im Abstrom eines angenommenen Sickerwassereintrages (angelehnt an die Erstuntersuchungen im Fall "Rastatt-Röschenwasser"; siehe Tabelle 4.14-4.17).

vertical 1-D profile, $x = 50$ m (downgradient of landfill), $T_j, T = 7.300\text{E}+02$ days, $i = 150, j = 70$ 1D z-profile

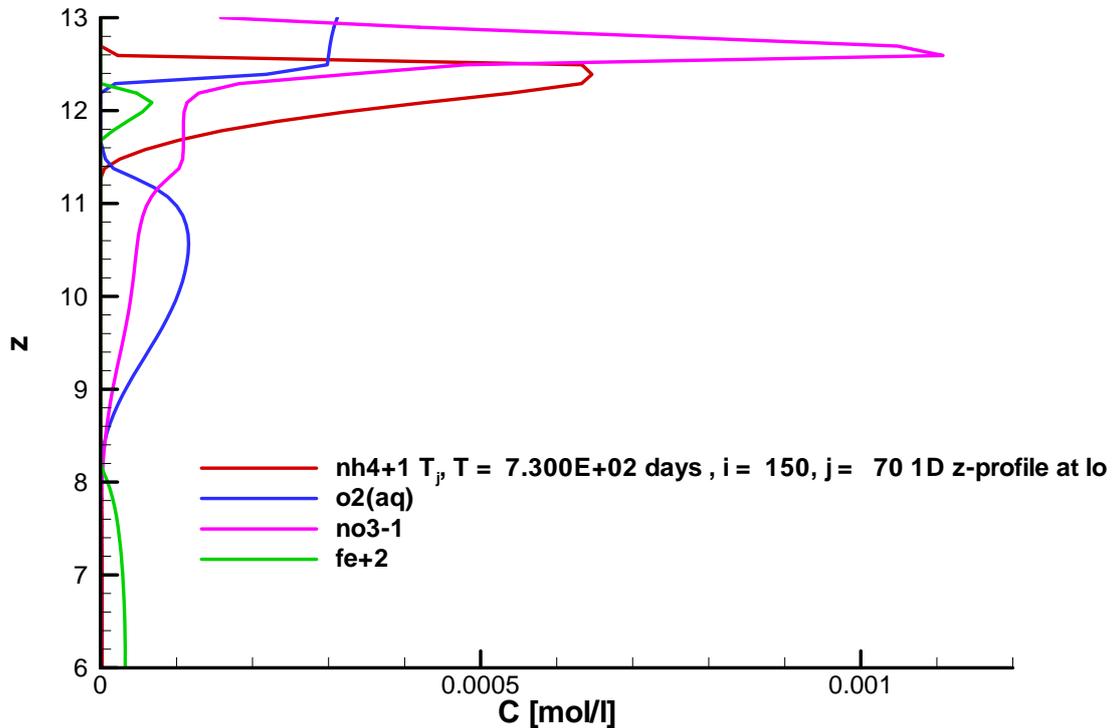


Abb. 4.29: Tiefendifferenzierte Konzentrationsprofile 50 m abstromig der Deponie für das in Abb. 4.28 dargestellte Sickerwasserszenario.

Eine gute Übereinstimmung der im Feld beobachteten Konzentrationsprofile konnte im vorliegenden Fall allerdings nicht ohne weiteres erreicht werden.

Prinzipiell muss an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Berechnung von Sickerwasserszenarien mit deutlich mehr Unsicherheiten behaftet ist, als die Berechnung vergleichbarer Abstromszenarien.



5 Kurzzusammenfassungen der Standortprojekte

5.1 Standort "Seehof"

Im Abstrom der Altablagerung Seehof (Ortenaukreis) hat sich eine Ammonium-Abstromfahne mit max. Konzentrationen von ca. 20 mg/l entwickelt. Die Altablagerung liegt in quartären Sanden und Kiesen des Rheintals. Aufgrund der Lage nahe der Hauptverwerfung wird die Aquiferbasis durch tonige, siltige und sandige Sedimente des Miozäns gebildet. Die Mächtigkeit des Aquifers beträgt etwa 13 m bis 18 m, die der ungesättigten Zone ca. 2 m. Die Abstrombreite der Deponie beträgt ca. 200 m bis 300 m. Parallel zu Ammonium tritt auch Nitrat auf, was ein Indiz dafür sein könnte, dass der Eintrag von Ammonium nicht allein über Grundwasser im Kontakt mit dem Müllkörper sondern auch über kontaminiertes Sickerwasser stattfindet.

Die **Standortuntersuchungen** beinhalteten tiefenhorizontierte Direct-Push basierte Messungen an Kontrollebenen in einer Distanz von ca. 200 m, 400 m, 1200 m und 2000 m im Abstrom der Altablagerung. Die Untersuchungen wurden jeweils auf Basis von numerischen **Typ-Szenario Modellberechnungen** konzipiert und ausgewertet. Es wurde hierzu das Modell MIN3P (Mayer et al., 2002) sowie ein vereinfachtes Finite Differenzen Modell (Maier, 2004) verwendet, welches eine Reduktion der 2D-Szenarien in einem 1D-Modell (in vertikaler Orientierung) erlaubt (für den Fall, dass stationäre Verhältnisse erreicht wurden; Details: Maier & Grathwohl, 2006). In einer Distanz von ca. 1000 m nach der Altablagerung wird der Abstrombereich durch die Infiltration der hier quer verlaufenden Alb stark beeinflusst. Der Effekt der Infiltration der Alb wurde im Rahmen eines 3D-Strömungsmodells nachgebildet. Die Erstellung eines integrierten 3D-Abbau- und Transportmodells war im Rahmen des Vorhabens nicht möglich, da der Aufwand hierfür zu groß gewesen wäre. Eine Bewertung der Abstromfahne jenseits dieses Bereichs wird dadurch erschwert.

Ergebnisse:

Die maximal gemessenen Ammoniumkonzentrationen entlang einer hypothetischen *Center Line* betragen 14 mg/l (400 m), 5 mg/l (1200 m) und Null (2000 m).

Für den Bereich vor der Infiltration der Alb kann folgendes festgehalten werden: Die prinzipiellen Veränderungen, die sich aufgrund des Transports und Abbaues von Ammonium an den Kontrollebenen in 200 m und 400 m und ca. 1000 m im Abstrom ergeben, können mittels der **Typ-Szenario Modellberechnungen** im Wesentlichen nachvollzogen werden (auf Basis des Vergleichs von $C_{max-berechnet}/C_{max-gemessen}$ für Ammonium, Nitrat, Sauerstoff und Gesamtstickstoff entlang einer Center Line). Die numerischen Modellberechnungen belegen, dass es sich dabei vor allem um einen Abbau durch **Nitrifikation** (Oxidation des Ammoniaks mit Sauerstoff) handelt, der Prozess aber durch die Einmischung von Sauerstoff in die Fahne limitiert ist. Die beste Übereinstimmung wurde in den Abbau und Transportberechnungen unter Verwendung einer **Querdispersivität (α_t) von ca. 3 cm** erzielt. Für Ammonium sind dabei eine Abnahme der tiefengemittelten Konzentrationen sowie eine **Verlagerung der belasteten Bereiche in die Tiefe** belegt. Die oberflächennah gemessenen Sauerstoffkonzentrationen nehmen im Abstrom der Deponie zu. Diese Zunahme ist zwar nur geringfügig, belegt allerdings – zusammen mit den (teilweise) ebenfalls zunehmenden Nitratkonzentrationen – die **Einmischung von Sauerstoff am Top der Fahne**. Die Gesamtstickstoffgehalte in den gemessenen Profilen nehmen im Abstrom ab (Center Line Messungen). Dies könnte auf parallel ablaufende Oxidation des Ammoniaks durch **Anammoxprozesse** zurückgehen. Eine im Anschluss an das Vorhaben durch das UFZ durchgeführte Untersuchung auf Anammox Prozesse belegt die Präsenz von geeigneten Bakterienstämmen und somit ein vorhandenes Abbaupotential (Richnow et al., 2008).



Bewertung des weiteren Abstroms (ab ca. 1000 m): Ohne die Infiltration der Alb wäre auf Basis der oben dargestellten **Prognoseberechnungen** (bis 1000 m) mit stationären Fahnenlängen im Bereich von mehreren km zu rechnen. Die Infiltration der Alb erschwert allerdings die Bewertung des weiteren Abstroms ab einer Distanz von ca. 1000 m. Es ist davon auszugehen, dass der Infiltrationsprozess der Alb den **Abbau deutlich beschleunigt**. Unter Annahme plausibler Fließgeschwindigkeiten und Retardationsfaktoren sowie den in Kiesaquiferen üblicherweise auftretenden Heterogenitäten sollte die Fahne die Kontrollebene bei 2000 m bereits erreicht haben. Es ist unwahrscheinlich, kann aber nicht prinzipiell ausgeschlossen werden, dass aufgrund von **Retardationsprozessen** die Transportweite der Fahne noch keine 2 km beträgt.

Fazit: Die im direkten Abstrom der Altablagerung "Seehof" auftretenden Prüfwertüberschreitungen durch Ammonium gehen nach ca. 1200 m bis 1500 m auf Werte unterhalb des Prüfwertes zurück. Bezüglich des Transports und Abbaues von Ammonium ist dabei wahrscheinlich von stationären Verhältnissen auszugehen. Sofern sich die Verhältnisse am Standort nicht wesentlich ändern, werden die Prozesse langfristig effektiv sein. Eine wesentliche weitere Ausbreitung von Ammonium in relevanten Konzentrationen ist aus heutiger Sicht nicht zu erwarten. Dies legt den Schluss nahe, dass vom Standort keine wesentliche Gefahr für das Grundwasser im weiteren Abstrom ausgeht. Die Implementierung einer kostenintensiven aktiven Sanierungsmaßnahme scheint an der Altablagerung „Seehof“ nicht verhältnismäßig. Die Anwendung eines NA (Natural Attenuation) Konzeptes wird empfohlen.

Abschlussbericht:

Typ-Szenario Modellberechnungen zum Abbau und Transport von Ammonium an der Deponie "Seehof", Landkreis Karlsruhe, 17. April 2008; von Maier, U., Grathwohl, P. (Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen) und Rügner, H. (Helmholtzzentrum für Umweltforschung, Leipzig).

5.2 Standort "Röschenwasser"

Im Abstrom der Altablagerung "Röschenwasser" (Landkreis Rastatt) kommt es zu geringfügigen Prüfwertüberschreitungen durch Ammonium. Die Deponie liegt in den quartären Kiesen (OKL) des Rheintals. Die Aquiferbasis wird durch ebenfalls quartäre Sedimente (Tone, Silt, Feinsande) gebildet (erster Zwischenhorizont). Die Aquifermächtigkeit beträgt ca. 12 m, die der ungesättigten Zone ca. 1 m bis 2 m. Im direkten Abstrom der Deponie hat sich eine Ammoniumfahne entwickelt (max. 1,5 mg/l Ammonium in den obersten Bereichen des Aquifers; nach unten abnehmend). Da die Abstrombreite der Deponie ca. 650 m. beträgt, wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt. Neben Ammonium treten auch gelöstes Eisen und Mangan auf. Nitrat tritt oberstromig auf, unterstromig hingegen nur in den obersten Bereichen des Aquifers.

Die **Standortuntersuchungen** beinhalteten tiefenhorizontierte Direct-Push basierte Messungen (Ammonium, Nitrat, Sauerstoff und weitere redoxsensitive Spezies) an Kontrollebenen in einer Distanz von ca. 150 m and 380 m im Abstrom der Altablagerung. Die Untersuchungen wurden jeweils auf Basis von numerischen **Typ-Szenario Modellberechnungen** konzipiert und ausgewertet. Es wurde hierzu das Modell MIN3P (Mayer et al., 2002) verwendet. Bei der Oxidation von gelöstem Eisen und Mangan wurde berücksichtigt, dass diese Spezies – analog der thermodynamischen Theorie – bevorzugt mit Sauerstoff reagieren.

Ergebnisse:

Die im direkten Abstrom der Altablagerung "Röschenwasser" auftretenden geringfügigen Prüfwertüberschreitungen durch Ammonium gehen nach wenigen hundert Metern auf Werte unterhalb des Prüfwertes zurück (0.8 mg/l bei 150 m, 0.2 mg/l bei 380 m; C_{max} entlang einer



Center Line). Die prinzipiellen Veränderungen (Konzentrationsprofile), die sich aufgrund von Transport- und Abbauprozessen an den Kontrollebenen in 150 m und 380 m Abstrom ergeben, können mittels der numerischen Modellberechnungen im Wesentlichen nachvollzogen werden. Dies belegt, dass es sich dabei aller Wahrscheinlichkeit nach um einen Abbau durch Nitrifikation handelt (Oxidation des Ammoniums durch Sauerstoff). Die beste Übereinstimmung wurde in Berechnungen unter Verwendung einer **Querdispersivität (α_t)** von 1 cm bis 3 cm erzielt. Für **Ammonium** ist dabei (a) eine deutliche Abnahme der tiefengemittelten Konzentrationen durch die Nitrifikationsreaktion sowie (b) eine deutliche Verlagerung der belasteten Bereiche in die Tiefe belegt. Die **Fe^{2+} -Konzentrationen** gehen im Modell in den obersten Bereichen (oberflächennah) auf Null zurück. Dies macht Sinn, da die Oxidation von Fe^{2+} (und die damit verbundene Fällung der unlöslichen Fe^{III} -Oxide) innerhalb von Eh- Bereichen zwischen 0 – 500 mV stattfindet, die Nitrifikation hingegen erst bei deutlich höheren Redoxpotentialen von 400 – 800 mV (Appelo & Postma, 1996). Es wäre daher (zumindest theoretisch) davon auszugehen, dass Fe^{2+} bevorzugt gefällt wird und solange noch Fe^{2+} vorhanden ist, die Nitrifikationsreaktion ausbleibt. Die gemessenen Werte zeigen allerdings einen parallelen Rückgang (Abbau) der Fe^{2+} - und Ammoniumkonzentrationen. Eine bevorzugte Oxidation von Abbau von Fe^{2+} scheint also nicht stattzufinden. Die oberflächennah gemessenen **Sauerstoffkonzentrationen** nehmen im Abstrom der Deponie zu. Diese Zunahme ist zwar nur geringfügig, belegt allerdings – zusammen mit den ebenfalls zunehmenden Nitratkonzentrationen – die effektive Einmischung von Sauerstoff am Top der Fahne. Da die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen nahe des Grundwasserspiegels niedriger sind als vom Modell vorhergesagt (im Modell wurde an der Grenze zur ungesättigten Zone die Sättigungskonzentration von 10 mg/l angesetzt), kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Sauerstoffzutritt in den Aquifer z.B. durch schluffige Lagen in der ungesättigten Zone in gewissem Ausmaß eingeschränkt ist. Die oberflächennah gemessenen **Nitratkonzentrationen** nehmen im Abstrom der Deponie ebenfalls zu. Dies wird durch das Modell wiedergegeben. Die **Gesamtstickstofffracht** in den gemessenen Profilen wird im Laufe des Abstroms nicht wesentlich verringert. Denitrifikationsprozesse (und Anammox) scheinen also – wenn überhaupt – nur in geringem Ausmaß stattzufinden. Durch die relativ niedrigen Ammoniumkonzentrationen, die hohen Konzentrationen an gelöstem Eisen und Mangan sowie die möglicherweise limitierte Diffusion von Sauerstoff im Kapillarsaum ist der **Einfluss der Nitrifizierung auf die Geochemie** am Standort nicht besonders ausgeprägt.

Fazit: Die in den Modellierungen unter Berücksichtigung des biologischen Abbaues berechneten stationären Fahnenlängen betragen 200 m bis 400 m. Durch die hohe Aquifermächtigkeit und die bereits im direkten Abstrom vorliegende vollständige Kontamination des gesamten Aquifers ist allerdings für Ammonium in niedrigen Konzentrationen (< Prüfwert) mit weiteren Transportstrecken zu rechnen. Die Implementierung einer kostenintensiven aktiven Sanierungsmaßnahme scheint am Standort „Röschenwasser“ nicht verhältnismäßig. Die Anwendung eines NA (Natural Attenuation) Konzeptes wird empfohlen.

Abschlussbericht:

Typ-Szenario Modellberechnungen zum Abbau und Transport von Ammonium an der Deponie "Röschenwasser", Landkreis Rastatt, 20. Dezember 2006; von Rügner, H., Maier, U. und Grathwohl, P. (Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen).

5.3 Standort "Cattunlache"

Im Abstrom der Deponie "Cattunlache" (Ortenaukreis) kommt es zu Prüfwertüberschreitungen durch Ammonium. Die Deponie liegt in den quartären Sedimenten des Oberrheingrabens (Kiese und Sande, Einschaltungen von feinkörnigen Sedimenten kommen vor). Der obere Zwischenhorizont ist – wahrscheinlich aufgrund der randlichen Lage im Rheintal – im Untergrund der Deponie nicht ausgebildet. Die Aquifermächtigkeit beträgt ca.



70 m. Die Mächtigkeit der ungesättigten Zone beträgt 3 m bis 4 m. Die Abstrombreite der Deponie beträgt mehrere hundert Meter. Im direkten Abstrom der Deponie hat sich eine Ammoniumfahne entwickelt (bis max. 10 mg/l; tiefengemittelt: 5 mg/l; diese Werte beziehen sich auf die obersten 20 m, da vor Beginn der Untersuchungen keine vollkommenen Messstellen im Untersuchungsgebiet vorhanden waren). Die maximale Ablagerungstiefe (Abfall) wurde auf ca. 25 m geschätzt (nasser Fuß!).

Die **Standortuntersuchungen** beinhalteten tiefenhorizontierte Direct-Push basierte Messungen in ca. 1000 m Entfernung von der Altablagerung (Kontrollebene mit sechs 1 Zoll-Messstellen; diese erschließen an dieser Stelle nur die oberen 20 m des Aquifers) sowie die Niederbringung von zwei "tiefen" Messstellen (in 400 m und in 1000 m Abstand zur Deponie, entlang einer hypothetischen Center Line). Die Untersuchungen wurden jeweils auf Basis von numerischen **Typ-Szenario Modellberechnungen** konzipiert und ausgewertet. Es wurde hierzu das Modell MIN3P (Mayer et al., 2002) und vor allem das vereinfachte Finite Differenzen Modell von Maier (2004) verwendet, welches eine Reduktion der 2D-Szenarien in einem 1D-Modell (in vertikaler Orientierung) erlaubt (für den Fall, dass stationäre Verhältnisse erreicht wurden; Details: Maier & Grathwohl, 2006). Um den Effekt der seitlichen Zumischung von Sauerstoff nachzubilden, wurde zusätzlich ein 2D- (pseudo 3D)-Modell aufgebaut (*siehe Abschlussbericht Cattunlache*). Zur Prognose der weiteren Fließrichtung der Fahne im fernerem Abstrom (Fokussierung im Baggersee) wurde ein 2D-Horizontal-Strömungsmodell (Interpolation der Grundwasserfließrichtung ausgehend von der Deponie "Cattunlache": *siehe Abschlussbericht Cattunlache*) verwendet.

Ergebnisse:

Die im direkten Abstrom der Altablagerung "Cattunlache" gemessenen Werte gehen nach ca. 1000 m auf Werte unterhalb des Prüfwertes zurück. Insgesamt sind die am Standort auftretenden Ammoniumkonzentrationen sehr gering. Aufgrund der **hohen Aquifermächtigkeit** und der begrenzten Tiefe von Direct-Push Aufschlüssen konnte die Ammoniumfahne nicht im vergleichbaren Umfang wie an den anderen Standorten erkundet werden. Bezüglich der maximalen Fahnenausbreitung sowie der Quantifizierung des biologischen Abbaues in der Fahne verbleiben daher Restunsicherheiten.

Durch die Modellbetrachtungen zum biologischen Abbau von Ammonium konnten die am Standort beobachteten Gegebenheiten mit gewissen Einschränkungen abgebildet werden. Insgesamt wird durch die Strömungs- und Transportmodelle allerdings eine deutlich längere bzw. in einer Distanz von ca. 1000 m (Messstelle B15/07) höher konzentrierte Abstromfahne prognostiziert (für eine Querdispersivität von $\alpha_T = 10$ cm ergibt sich theoretisch eine stationäre Fahnenlängen von ca. 13 km). Die Annahme einer höheren Querdispersivität in den Modellberechnungen würde zwar zu einer niedrigeren Ammoniumkonzentration in einer Distanz von 1000 m führen, die in diesem Bereich beobachteten Profile (Ammonium, Nitrat, Sauerstoff) können dadurch aber nicht reproduziert werden. Auf eine Kalibrierung der Abbaukinetik wurde verzichtet.

Andererseits konnte nachgewiesen werden, dass eine Reihe weiterer Prozesse durchaus zu einer deutlichen Verkürzung der Fahne beitragen könnten. Dies betrifft insbesondere den anorganischen Ammoniumabbau (Anammox) sowie ggf. den zusätzlichen Abbau durch laterale Einmischung von Sauerstoff in die Fahne. Betrachtungen der Retardation lassen vermuten, dass die Fahne schon deutlich länger als 1000 m sein müsste. Es ist folglich nicht davon auszugehen, dass eine deutlich weitere Ausbreitung des Schadstoffs ausschließlich durch Retardationsprozesse verhindert wurde. Inwieweit die Messstelle am Fahnenende tatsächlich in der Center Line positioniert ist, kann nicht abschließend beantwortet werden. Die vermeintliche Lage im oberflächennahen Bereich des Fahnenzentrums einer Direct-Push basierten Messstelle an gleicher Stelle spricht dafür. Unabhängig von den oben dargestellten Gegebenheiten sieht es danach aus, dass der Abstrom der Deponie in einen ca. 2,5 km entfernten Baggersee fokussiert. Eine Schadstoffausbreitung über den Baggersee hinaus ist



aufgrund des großen Verdünnungspotenzials, der großen Speicherkapazität (Verweilzeit) und des großen O_2 -Potenzials im See nicht wahrscheinlich.

Fazit: Trotz verbliebener Restunsicherheiten bezüglich der maximalen Fahnausbreitung sowie der Quantifizierung des biologischen Abbaues in der Fahne geht vom Standort keine wesentliche Gefahr für den weiteren Abstrom aus. Die Implementierung einer kostenintensiven aktiven Sanierungsmaßnahme scheint auch hier nicht verhältnismäßig. Die Anwendung eines NA (Natural Attenuation) Konzeptes wird empfohlen.

Abschlussbericht:

Typ-Szenario Modellberechnungen zum Abbau und Transport von Ammonium an der Deponie "Cattunlache", Ortenaukreis, 18. September 2008; von Maier, U., Grathwohl, P. (Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen) und Rügner, H. (Helmholtzzentrum für Umweltforschung, Leipzig).

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die am Standort "Osterhofen" erarbeiteten Ergebnisse (Rügner et al., 2004) lassen sich im Wesentlichen auf andere Standorte übertragen. Wie bereits erläutert, ist i.d.R. die Einmischung von Sauerstoff in die Abstromfahne der den Abbau von Ammonium limitierende Prozess. Da in der Regel über die Geometrie der Abtablagerungen und die Geochemie der Kontamination bereits ausreichend detaillierte Informationen vorliegen oder mit vergleichsweise geringem Aufwand erarbeitet werden können, kann die stationäre Fahnenlänge – durch Annahme eines geeigneten transversalen Dispersionskoeffizienten – zumindest abgeschätzt werden. Die Untersuchungen zum Ammoniumabbau an Feldstandorten in Baden-Württemberg ergaben Quervermischungskoeffizienten (α_T) im Bereich von mehreren cm. Selbstverständlich gelten diese "nur" für Szenarien, die den untersuchten Standorten vergleichbar sind (relativ homogene Sand- und Kiesaquifere, Fahnenlängen im Bereich von 100er m bis 1000 m; die bereits untersuchten Standorte sind sich in diesem Kontext eher ähnlich als unähnlich).

Eine Reihe zusätzlicher Prozesse führt eher zu einem beschleunigten Abbau im Vergleich zu den bisher vorliegenden Modellberechnungen. So wird in heterogenen Aquiferen die Quervermischung eher ausgeprägter sein (Werth et al., 2006). Auch Anammox-Prozesse können zu einem beschleunigten Abbau beitragen (Christensen et al., 2001). Andererseits kann bspw. eine verminderte Sauerstoffdiffusion im Kapillarsaum schluffiger Sedimente den Abbau deutlich behindern (Maier et al., 2007). Die bisherigen Felduntersuchungen haben auch gezeigt, dass Kontaminationen im Abstrom von Deponien i.d.R. bis in große Tiefen reichen, eine Unterströmung mit Sauerstoffhaltigem Wasser (2. Reaktionsfront) also eher eine Ausnahme ist.

Die wichtigsten Ergebnisse aus dem vorliegenden Bericht sowie der Bearbeitung der Referenzstandorte sind nachfolgend nochmals zusammengefasst.

Abschätzung stationäre Fahnenlänge:

- Die stationäre Fahnenlänge ist vor allem von der Mächtigkeit des kontaminierten Bereichs im direkten Abstrom (quadratisch), dem Quervermischungskoeffizient α_T (linear reziprok) sowie dem Verhältnis der Konzentrationen an Ammonium in der Fahne zu Sauerstoff (im Wasser gelöst; am Top bzw. unterhalb der Fahne; nicht linear) abhängig.
- In den Modellberechnungen zur Kalibrierung des ("bulk") Quervermischungskoeffizienten an den unterschiedlichen Referenzstandorten ließen sich die Felddaten am besten mit Werten zwischen 1 cm und 10 cm nachbilden (*Osterhofen: ca. 3 cm, Seehof: 1 cm - 10 cm, Röschenwasser: 1 cm - 3 cm, Cattunlache: 10 cm, eine Kalibrierung war im letzten Fall allerdings nicht möglich*).

Geometrie der Kontamination

- Hohe vertikale Fahnenmächtigkeiten im direkten Abstrom führen zu sehr langen Fahnen (unter Umständen im km-Bereich; *vgl. auch Berichte Seehof, Cattunlache*).
- Eine konstante oder sprunghafte Zunahme der Aquifermächtigkeit im weiteren Abstrom führt ebenfalls zu einer deutlich größeren stationären Fahnenlänge (im Vergleich zu einer konstant mächtigen Fahne), da hierdurch die Fahnenmächtigkeit zunimmt (*vgl. auch Abschlussbericht Seehof*).
- Ein horizontal lateraler Abbau von Ammonium in Abstromfahnen wird aus geometrischen Gründen nur von Bedeutung sein, wenn die Fahnenmächtigkeit größer als die halbe Breite der Kontamination ist – oder die kontaminierte Abstrombreite \ll als das 2-fache der Fahnenmächtigkeit (bei gleichen horizontalen und vertikalen Quervermischungskoeffizienten; *vgl. Abschlussbericht Cattunlache*).



- Bei einer nur teilweisen Kontamination des Aquifers mit Ammonium führt eine Unterströmung der Fahne mit sauerstoffreichem Wasser zu einer deutlichen Verkürzung der stationären Fahnenlänge (im Vergleich zu einer nicht unterströmten Fahne), da sich an der Unterseite der Fahne eine zweite Abbaufont ausbildet.
- Im Falle einer nur teilweisen Kontamination des Aquifers mit Ammonium und einer Unterströmung der Fahne mit sauerstoffarmen oder sauerstofffreiem Wasser ist mit deutlich längeren stationären Fahnen zu rechnen (im Vergleich zu einer nicht unterströmten Fahne), da sich durch Einmischung der Kontamination in tiefere Bereiche die Mächtigkeit der Fahne erhöht. Dieser Prozess überwiegt bei weitem den durch Mischungsprozesse stattfindenden Konzentrationsrückgang.

Retardation

- Die stationäre Fahnenlänge wird durch die Retardation nicht beeinflusst.
- Die Retardation von Ammonium nimmt mit steigender Kationenaustauschkapazität sowie mit sinkender Konzentration anderer austauschbarer Kationen (relevant ist aufgrund dessen hoher Konzentration i.d.R. v.a. Ca^{2+}) zu. In Kiesaquifereen ist "nur" im Falle karbonatarmer Wässer mit einer deutlicher Retardation ($R_d > 5$) zu rechnen.
- Unter der Annahme eines Alters einer Ablagerung von 40 Jahren und eines geschätzten Retardationsfaktors von $R = 2,5$ wären im Falle sehr geringer Grundwasserfließgeschwindigkeiten ($< 0,3$ m/d) instationäre Abstromfahnen < 2 km denkbar. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in Sand- und Kiesaquifereen aufgrund von Heterogenitäten der Fließwege auch bei retardiertem Transport mit deutlich früheren Erstankunftszeiten zu rechnen ist. Um eine instationäre Fahne < 2 km zu erklären, müsste die Retardation daher noch ausgeprägter sein (vgl. *Abschlussberichte Seehof und Cattunlache*).
- Im Falle langer Fahnen ($>> 1$ km) sollten - im Sinne einer Plausibilitätsprüfung, ob die Fahne im Betrachtungsraum bereits einen stationären Zustand erreicht hat - mögliche Retardationsprozesse (v.a. aufgrund von Ionenaustauschprozessen) abgeschätzt werden.

Geochemie der Kontamination / Grundwasserchemismus

- Das Auftreten weiterer gelöster reduzierter Spezies (Elektronendonatoren: z.B. DOC, Fe^{2+} , Mn^{2+}) führt zu einem verminderten Abbau von Ammonium und dadurch zu größeren stationären Fahnenlängen (im Vergleich zu einem Szenario ohne weitere Elektronendonatoren), da diese Spezies um den Elektronenakzeptor Sauerstoff konkurrieren. Obwohl theoretisch bspw. Fe^{2+} gegenüber Ammonium bevorzugt abgebaut werden müsste, wird im Feld meist ein gleichzeitiger Abbau beobachtet. Auch ist aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse und der hohen Dichte von Eisen ein deutlicher Effekt nur bei sehr hohen Fe^{2+} -Konzentrationen zu erwarten (8 mg/l gelöstes Fe^{2+} entsprechen 0,32 mg/l Ammonium; vgl. auch *Abschlussbericht Röschenwasser*).

Abbau durch Anammox Prozesse

- Die anorganische Ammonium-Oxidation (Anammox) stellt einen weiteren möglichen Abbauprozess für Ammonium dar. Wird dafür das bei der Nitrifikation entstehende Nitrat genutzt, führt dies "nur" zu einer ca. 25%-igen Verkürzung der Fahne. Unter Nutzung von intrinsisch vorhandenem Nitrat (die Koexistenz von Ammonium und Nitrat kann bspw. über den nicht vollständigen Abbau von Ammonium in der ungesättigten Zone und nachfolgendem Sickerwassereintrag beider Spezies erklärt werden) könnte Anammox einen effektiven Abbauprozess für Ammonium darstellen. Der dabei entstehende molekulare Stickstoff würde in die Atmosphäre entgasen. Sowohl die Koexistenz von Ammonium und Nitrat als auch eine mit zunehmender Entfernung von der Deponie abnehmende Stickstoffgesamtfracht wurden z.T. an den



Standorten beobachtet. Dies könnte ein Indiz für die Anammox Reaktion sein (vgl. *Abschlussberichte Seehof und Cattunlache*).

- Ein im Anschluss an die Standortprojekte durchgeführtes Vorhaben des UFZ bzgl. auftretender Anammox Prozesse (Isotopenuntersuchungen) belegt die Präsenz von geeigneten Bakterienstämmen und somit ein vorhandenes Abbaupotential (Richnow et al., 2008). Zur Klärung des Sachverhalts sind hier weiterführende Untersuchungen notwendig.

Grundwasserneubildung

- Grundwasserneubildung kann zu einer Verkürzung der stationären Fahnenlänge führen (im Vergleich zu Szenarien ohne Grundwasserneubildung). Unter realistischen Bedingungen (d.h. realistische Verhältnisse aus Quervermischung und vertikaler Zuströmung) ist der Einfluss allerdings nur gering (< 30 %).

Kapillarsaumeffekte

- Niedrige Durchlässigkeiten im Kapillarsaum führen zu einer verminderten diffusiven/dispersiven Einmischung von Sauerstoff in die Abstromfahne. Ausschlaggebend ist v.a. die sedimentabhängige kapillare Steighöhe im Kapillarsaum. Übersteigt diese mehrere cm, ergeben sich deutlich längere Abstromfahnen (im Vergleich zur ungehinderten Diffusion/Dispersion von Sauerstoff in einem geringmächtigen Kapillarsaum; vgl. *auch Abschlussbericht Röschenwasser*).

Sickerwasserszenarien

- Mit Hilfe von Modellberechnungen auf Basis von Sickerwasserszenarien konnten die an den Referenzstandorten beobachteten Gegebenheiten meist nicht befriedigend nachgebildet werden. Hauptproblem hierbei ist, dass im Feld Ammonium (und andere im Sickerwasser enthaltene Stoffe) meist bereits im direkten Abstrom in größeren Tiefen auftreten. Eine mögliche Erklärung wäre das Auftreten von Dichteströmungen unterhalb der Deponien. Dies konnte mittels der verwendeten Modelle nicht detailliert nachgebildet werden (vgl. *auch Abschlussbericht Röschenwasser*).

Neue Herangehensweise zur Untersuchung und Bewertung von Ammoniumschadensfällen

- Der an den Referenzstandorten eingesetzte Untersuchungsansatz aus einer Abfolge von zunehmend detaillierteren Typ-Szenario-Modellierungen und technischen Untersuchungsschritten (adaptive Herangehensweise) hat sich bewährt.
- In der Regel wurden an den Referenzstandorten auf Basis der bereits vorliegenden Ergebnisse (Geologie, Geometrie, Konzentrationsbestimmungen im direkten Abstrom und im Umfeld der Deponien) erste Modellrechnungen (0-Status) durchgeführt. Diese waren die Ausgangsbasis für weitere, i.d.R. auf der Direct-Push Bohr- und Untersuchungstechnik beruhende, technische Untersuchungen. Deren Ergebnisse dienten wiederum der Verfeinerung der Modellierungen (1. und 2. Rechenlauf) auf Basis derer dann die Planung der abschließenden Untersuchungsschritte und die Bewertung erfolgte.



7 Literatur

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1996). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Balkema.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J. and Heron, G. (2001). "Biogeochemistry of landfill leachate plumes." *Applied Geochemistry* 16(7-8): 659-718.
- Cirpka, O.A., Olsson, Å.H., Ju, Q., Rahman, A. and Grathwohl, P. (2005). "Determination of transverse dispersion coefficients from reactive plume lengths." *Ground Water* doi: 10.1111/j.1745-6584.2005.00124.x.
- Danzer, J. (1999). *Surfactant Transport and Coupled Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Surfactants in Natural Aquifer Material Laboratory Experiments*. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA). Tübingen, Attempto: 75.
- Erskine, A. D. (2000): Transport of ammonium in aquifers: retardation and degradation. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 33: 161-170.
- Frind, E.O., Molson, J.W., Schirmer, M., Guiguer, N. Jr. (1999): Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source.- *Water Resources Research* 35: 683-694.
- Gaines, G.L. and Thomas, H.C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21: 714-718.
- Haerens, B., Dassargues, A., Prommer, H. and Lerner, D. (2002): Multicomponent reactive transport modelling of ammonium contamination at a former coal carbonisation plant. *Aardkundige Mededelingen* 12: 211-214.
- Maier, U. (2004): *Modelling of Natural Attenuation in Soil and Groundwater*. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Nr. 73. Tübingen, Attempto: 81 Seiten.
- Maier, U. and Grathwohl, P. (2006). "Numerical experiments and field results on the size of steady state plumes." *Journal of Contaminant Hydrology* 85(1-2): 33-52.
- Maier, U.; Rügner, H.; Grathwohl, P. (2007): Gradients Controlling Natural Attenuation of Ammonium. *Applied Geochemistry*, 22 (12), 2606-2617.
- Mayer, K.U., Frind, E. O. and Blowes, D.W. (2002): Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research* 38(9): 1174-1195.
- Prommer, H., Barry, D. A. and Zheng, C. (2003): "MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. *Ground Water* 41(2): 247-257.
- Richnow, H.H., Rakozy, J., Hermann, S., Nikolausz, M. (2008): Anammox-Untersuchungen an der ehemaligen Abfalldeponie "Cattunlache" – Abschlussbericht. Depts. Isotopenbiogeochemie/Bioremediation, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig.
- Rügner, H.; Holder, T.; Bayer-Raich, M.; Maier, U.; Teutsch, G. (2003): Quantifizierung des Ammonium- Abbaues im Abstrom der ehemalige Abfalldeponie Osterhofen. Abschlussbericht an das Landratsamt Ravensburg, Fachbereich Umwelt, Baden-Württemberg.
- Rügner, H.; Holder, T.; Maier, U.; Bayer-Raich, M.; Grathwohl, P.; Teutsch, G. (2004): Quantifizierung des mikrobiologischen Abbaues von Ammonium am Natural Attenuation Referenzstandort „ehemalige Abfalldeponie Osterhofen“. *Grundwasser*, 9 (2), 98-108.
- Rügner, H.; Teutsch, G.; Grathwohl, P.; Kohler, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser: Stand der Technik, Methoden zur Implementierung. Schriftenreihe des Altlastenforums Baden-Württemberg e.V., Stuttgart, Heft 5 (ISBN 3-510-39005-9), 35 S.
- Umwelt- und Verkehrsministerium/ Sozialministerium Baden-Württemberg (1998): Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte - Überarbeitete Fassung vom 1.3.1998. AZ: 32-8984.00/UM, 57-8490.1.40/SM (<http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/>).



- Van Genuchten, M.T. and Nielsen, D.R. (1985): On describing and predicting the hydraulic properties of unsaturated soils. *Annales Geophysicae* 3(5): 615-628.
- Werth C.J., Cirpka, O.A. and Grathwohl, P. (2006): Enhanced mixing and reaction throughflow focusing in heterogeneous porous media. *Water Resour. Res.*, 42, W12414, doi:10.1029/2005WR004511.
- Wösten, J.H.M. and Van Genuchten, M.T. (1988): Using texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions. *Soil Science Society of America Journal* 52(6): 1762-1770.