

# Wasser- und Stofftransport im Einzugsgebiet einer urbanen Wasserversorgung am Beispiel Berlin Grunewald

---

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von  
Babette Gabriel, M. Sc.

Dezember 2019



Erstgutachter:

Prof. Dr. Michael Schneider

Freie Universität Berlin

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Christoph Merz

Leibnitz-Zentrum für Agrarlandschaftsforschung (ZALF) e.V.

Datum der Disputation: 19.05.2020



# Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben. Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität als Prüfungsleistung eingereicht und ist auch noch nicht veröffentlicht.

---

Ort, Datum

---

Babette Gabriel



# Zusammenfassung

---

Im Berliner Grunewald, der Teil des Einzugsgebiets der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder ist, betragen die Sulfatkonzentrationen im ersten und zweiten Grundwasserleiter bis zu 1000 mg/L und überschreiten damit vielerorts den Schwellenwert für das Grundwasser von 250 mg/L gemäß Grundwasserverordnung (GrwV 2010). Die lokal hohe Sulfatkonzentration im Grundwasser kann nicht ausschließlich auf die im nördlichen Untersuchungsgebiet befindliche Trümmerschuttdeponie Teufelsberg zurückgeführt werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Prozesse im Grunewald, die für eine Erhöhung der Sulfatkonzentration verantwortlich sind, zu identifizieren. In Betracht kommen die Emission aus Verbrennungsprozessen vor 1989/1990, die Auswaschung von Bau- und Trümmerschutt sowie die Oxidation von Sulfidmineralen.

Hierfür wurden insgesamt sieben Bohrungen mit einer durchgehenden Sedimententnahme und einem späteren Grundwassermessstellenausbau abgeteuft. Das gewonnene Sediment jedes Standorts wurde eluiert und hinsichtlich Hauptkationen und -anionen analysiert. Die teufenorientierte Sedimentprobennahme ermöglicht die genaue Zuordnung des Sulfatgehalts eines Eluats zu einer bestimmten Tiefe. Zur Bestimmung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat wurden die Retardationsfaktoren für Grunewald-typisches Sediment in Säulenversuchen ermittelt. Für Mittelsand ergibt sich ein Sulfatretardationsfaktor von 1,06 [-], für Feinsand 1,10 [-] und für Schluff von 1,28 [-]. Über die Verlagerungsgeschwindigkeit kann ein Rückschluss auf das Alter des Sickerwassers in der Tiefe erfolgen, wodurch eine Verlagerungsprognose des letzten großen atmosphärischen Schwefeleintrags getätigt wird. Unter Berücksichtigung des Bedarfs der Waldvegetation und der Rückführung von Schwefel durch Streufall wird eine maximale Sulfatbelastung des Sickerwassers in Höhe von 48 mg/L ermittelt. Eine Verlagerungsprognose ergibt, dass das Plateau bis zum Jahr 2044 die Grundwasseroberfläche erreicht hat und die Quelle der atmosphärischen Deposition abgeklungen sein wird. Im Sediment aus dem Bereich der Grundwasserschwankung wurde eine weitaus höhere Sulfatkonzentration eluiert als aus dem Sediment der ungesättigten Zone.

Zusätzlich zu den Eluaten liegen Grundwasserproben vor, die gemeinsam mit den Ergebnissen der Eluate einen Einfluss von Eisen(di)sulfidoxidation sowie Calciumsulfatlösung als Sulfatquelle ergeben. Säulenversuche zur Eisen(di)sulfidoxidation und Calciumsulfatfällung im Kapillarsaum bestätigen die identifizierten Prozesse. Ein umfangreiches Grundwasser-Monitoring ergab vier Sulfat-Hotspots im Grunewald, die auf die identifizierten Quellen zurückzuführen sind. Außerdem kann die Oszillation der Grundwasseroberfläche, um 1,4 m im Mittel, als Reaktion auf veränderte Förderraten der Wasserwerke als steuernder Faktor für die lokal sehr hohen Sulfatkonzentrationen identifiziert werden. Eine Quantifizierung der auf Eisen(di)sulfidoxidation und Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material sowie auf Calciumsulfatlösung zurückzuführende Sulfatbelastung verdeutlicht die Verknüpfung der Prozesse. Ein Grundwasseranstieg über zuvor belüftete Bereiche hinaus verursacht eine Lösung des im Kapillarraum ausgefallenen Calciumsulfats sowie der Eisen(di)sulfid-Oxidationsprodukte. Dabei zeigt sich, dass insbesondere der Prozess der Calciumsulfatlösung einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtsulfatkonzentration hat.

Eine große und sich häufig ändernde Grundwasserschwankung steigert die Intensität der identifizierten Prozesse. Demzufolge ist für die Bewirtschaftung der Grundwasserressourcen eine Beibehaltung der aktuellen Grundwasserstände mit einem geringen Schwankungsbetrag zu empfehlen.



# Summary

---

In Berlin's Grunewald forest, which is part of the catchment area of the Beelitzhof and Tiefwerder waterworks, the sulphate concentrations in the first and second aquifer are up to 1000 mg/L and thus in many places exceed the prescribed limit of 250 mg/L for sulphate (GrwV 2010). The local occurrence of high sulphate concentration in groundwater cannot be attributed exclusively to the debris deposit Teufelsberg located in the northern part of the study area. Therefore, the aim of this work is to identify the processes in Grunewald that are responsible for the increase in sulphate concentration. The emission from combustion processes before 1989/1990, the leaching of construction and debris deposit as well as the oxidation of sulphide minerals were considered.

For this purpose, a total of seven boreholes were drilled with a continuous sediment extraction and a groundwater measuring option. The sediment extracted from each site was eluted and analysed for major cations and anions. The depth-oriented sediment sampling enables the exact assignment of the sulphate content to a certain depth. To determine the transport velocity of sulphate, the retardation factors for Grunewald-typical sediment were determined through column experiments. A sulphate retardation factor of 1.06 [-] is obtained for medium sand, 1.10 [-] for fine sand and 1.28 [-] for silt. The transport velocity can be used to draw conclusions about the age of the leachate at different depth, thus predicting the displacement of the last large atmospheric sulphur input. Taking into account the requirements of the forest vegetation and the return of sulphur by litter, the maximum sulphate load of the leachate is determined as 48 mg/L. A displacement prediction shows that the plateau will have reached the groundwater surface by 2044 and the source of atmospheric deposition will have decreased. A much higher sulphate concentration was eluted from the sediment of the groundwater fluctuation zone than from the sediment of the unsaturated zone.

In addition to the eluates, groundwater samples were analysed, which together with the results of the eluates, show an influence of iron(di)sulfide oxidation and calcium sulfate dissolution as sulfate source. Column experiments on iron(di)sulfide oxidation and calcium sulfate precipitation in the capillary fringe confirm the identified processes. Extensive groundwater monitoring revealed four sulphate hotspots in the Grunewald, which can be traced back to the identified sources. On the other hand, the groundwater fluctuation, around 1.4 m on average, can be identified as a controlling factor for the locally very high sulphate concentrations as a reaction to change in the production rates of the waterworks. A quantification of the sulphate load due to iron(di)sulphide oxidation and oxidation of sulphur compounds from organic material and the calcium sulphate dissolution clarifies the link between the processes. A groundwater rise above the previously aerated areas causes a dissolution of the calcium sulfate precipitated in the capillary space and of the iron(di)sulfide oxidation products. The process of calcium sulfate dissolution in particular has a significant influence on the total sulfate concentration.

A large and frequently fluctuation groundwater increases the intensity of the identified processes. Therefore, for the management of groundwater resources, it is recommended to maintain the current groundwater levels with a low fluctuation.



# Danksagung

---

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael Schneider, der es mir ermöglicht hat, dieses interessante Thema zu bearbeiten und mit seiner Hilfs- und Diskussionsbereitschaft eine wichtige Stütze für das Gelingen dieser Arbeit war. Dr. Lutz Thomas danke ich für seine Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit zu jeder Zeit und Prof. Dr. Christoph Merz gilt mein Dank für seine konstruktiven Ratschläge.

Diese Arbeit wäre ohne viele „gute Helfer“ nicht möglich gewesen: Hanna Berckmüller, Mario Eybing, Anika Fischer, Andreas Hamann, Jessica Kraft, Laura Krömer, Jenny Müller, Janin Relitz, Stanislav Sikolenko, Sebastian Löffler, Sebastian Bergander, Moritz Zacharias und Vanessa Reichert. All denen möchte ich meinen herzlichen Dank für ihre engagierte Mitarbeit im Labor und im Gelände sowie für die vielen spannenden Diskussionen aussprechen. Allen Kommilitonen und im Besonderen Giulia Friedland, Zeinab Najafi, Christoph Pflug und Erik Buske danke ich für die Unterstützung bei den Probennahmen.

Dr. Andreas Winkler danke ich für seine Unterstützung bei den Versuchskonzipierungen. Elke Heyde danke ich für die chemische Analyse der zahlreichen Proben und Martin Recker für seine Hilfe bei allen technischen Fragen. Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen, die stets für eine sympathische und produktive Arbeitsatmosphäre sorgten.

Der Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz danke ich für die Finanzierung des Forschungsprojektes und den Berliner Wasserbetrieben für die freundliche Kooperation und unmittelbare Bereitstellung aller nötigen Daten.

Vor allem danke ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

---

Zusammenfassung.....	I
Summary .....	II
Danksagung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	IX
Abkürzungen .....	X
<b>1 Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung und Zielsetzung.....	1
1.2 Geologie, Hydrogeologie und Hydrologie des Untersuchungsgebiets.....	5
1.2.1 Hydrogeologischer Überblick.....	6
1.2.2 Grundwasserhydraulische Verhältnisse im Grunewald .....	8
1.2.3 Hydrochemische Verhältnisse.....	11
1.3 Schwefelspezies in der Umwelt .....	12
1.3.1 Physikalische und chemische Prozesse im atmosphärischen Kreislauf.....	12
1.3.2 Verhalten von Schwefel in der ungesättigten und gesättigten Zone .....	15
1.3.3 Grundlagen der Schwefelisotopie .....	18
1.3.4 Potenzielle Schwefelquellen im Untersuchungsgebiet.....	19
1.4 Bisherige Untersuchungen .....	21
1.5 Durchgeführte Untersuchungen .....	23
<b>2 Sulfatverlagerungsprozesse aus atmosphärischer Deposition.....</b>	<b>25</b>
2.1 Entwicklung der Schwefeldioxidemissionen in Berlin .....	25
2.2 Theoretische Grundlagen .....	27
2.2.1 Sickerwasserbewegung .....	27
2.2.2 Ursachen der Sulfatretardation.....	30
2.2.3 Retardationsfaktor .....	32
2.3 Ermittlung der Sulfatretardation in der ungesättigten Zone .....	35
2.3.1 Methodik .....	35
2.3.2 Ergebnisse .....	37
2.3.3 Diskussion.....	45
2.4 Sulfatverteilung in der ungesättigten Zone .....	48
2.4.1 Methodik .....	48
2.4.1.1 Laborarbeit .....	48
2.4.1.2 Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit.....	50
2.4.2 Ergebnisse .....	54
2.4.2.1 Sedimentologische Untersuchungen.....	54
2.4.2.2 Verweilzeit von Sulfat in der ungesättigten Zone .....	58
2.4.3 Diskussion.....	62

2.4.3.1	Einfluss der atmosphärischen Deposition .....	62
2.4.3.2	Bilanzierung der atmosphärischen Deposition .....	66
<b>3</b>	<b>Geogene und anthropogene Sulfatumsetzungsprozesse im Grundwasserschwankungsbereich .....</b>	<b>69</b>
3.1	Definition des Grundwasserschwankungsbereichs .....	69
3.2	Methodik .....	72
3.2.1	Grundwasserprobennahme .....	72
3.2.2	Isotopenanalyse .....	72
3.2.3	Laborversuche zu den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserschwankungsbereich .....	73
3.2.3.1	Säulenversuche zur Calciumsulfatdeposition .....	74
3.2.3.2	Batchversuche zur Eisen(di)sulfidoxidation .....	76
3.2.4	Röntgendiffraktometrische und makroskopische Untersuchungen .....	77
3.3	Ergebnisse .....	78
3.3.1	Sulfatverteilung über die Tiefe .....	78
3.3.1.1	Szenario 1 - Calciumsulfatlösung .....	81
3.3.1.2	Szenario 2 - Calciumsulfatlösung und Lösung von amorphem Eisen .....	84
3.3.1.3	Szenario 3 - Eisen(di)sulfidlösung .....	86
3.3.2	Röntgendiffraktometrische und makroskopische Untersuchungen .....	89
3.3.3	Laborversuche zu den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserschwankungsbereich .....	91
3.3.4	Ergebnisse der Grundwasseranalytik .....	96
3.3.4.1	Entwicklung der Sulfatkonzentration im Untersuchungsgebiet Grunewald .....	102
3.3.4.2	Isotopenanalysen .....	104
3.4	Diskussion .....	108
3.4.1	Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich .....	109
3.4.1.1	Szenario 1 - Calciumsulfatlösung .....	109
3.4.1.2	Szenario 2 - Calciumsulfatlösung und Lösung von amorphem Eisen .....	110
3.4.1.3	Szenario 3 - Eisen(di)sulfidlösung .....	111
3.4.1.4	Fazit .....	112
3.4.2	Diskussion der Grundwasserbeschaffenheit .....	115
3.4.2.1	Sulfatumsetzungsprozesse .....	115
3.4.2.1	Grundwasserstand versus Sulfatkonzentration .....	118
3.4.2.2	Stratigraphische Zugehörigkeit des Grundwasserschwankungsbereichs .....	123
<b>4</b>	<b>Quantifizierung des Sulfateintrags in das Grundwasser .....</b>	<b>125</b>
4.1	Einfluss der atmosphärischen Deposition .....	125
4.2	Eintrag durch hydrogeochemische Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich .....	125
4.3	Eintrag aus Gipslösungsprozessen – Altlasten .....	130
4.4	Funktion der Niedermoore als Sulfatsenke .....	131
<b>5</b>	<b>Entwicklung der Sulfatkonzentration im Grundwasser des Untersuchungsgebiets und Handlungsempfehlung .....</b>	<b>135</b>
	<b>Quellenverzeichnis .....</b>	<b>139</b>

# Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1: Morphologische Gliederung Berlins unter Ausweisung des Untersuchungsgebiets (Pekdeger et al. (2014), verändert nach Stackbrandt & Mahnenke (2002)).....	5
Abbildung 2: Schematisches hydrogeologisches Profil von Süden nach Norden (Limberg & Thierbach 2002). .....	7
Abbildung 3: Übersicht des Untersuchungsgebiets Grunewald (Kraft 2017) nach Möller et al. (2008). Kartengrundlage: Landeskartenwerk - Karte von Berlin 1:5000. ....	10
Abbildung 4: Darstellung der Grundwassergüte bezüglich des Sulfatgehalts (Umweltatlas Berlin 2006). .....	11
Abbildung 5: Umwandlung reduzierter schwefelhaltiger Gase in der Atmosphäre zu SO <sub>2</sub> (Noggle et al. 1986).....	14
Abbildung 6: Umwandlung von SO <sub>2</sub> zu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Noggle et al. 1986).....	14
Abbildung 7: Komponenten der Schwefelbilanz (Gisi 1997; Richter 2003).....	15
Abbildung 8: Verlauf der Jahresmittelwerte von Schwefeldioxid in der Luft 1984-2005 Messstation Jagen 91 (SenStadtUm 2005).....	25
Abbildung 9: Monatliche SO <sub>2</sub> -Konzentration in der Luft, Jagen 91 in 4 m Höhe (verändert nach Fischer (1996). .....	26
Abbildung 10: In der Sickerwasserzone wirkende Potenzialfelder (Scheffer & Schachtschabel (2002) um $\Psi_h$ ergänzt). Hydraulisches Potenzial ( $\Psi_H$ ), Matrixpotenzial ( $\Psi_m$ ), Piezometrisches Potenzial ( $\Psi_h$ ), Gravitationspotenzial ( $\Psi_z$ ).....	28
Abbildung 11: Wirkung der Feldkapazität in der Sickerwasserzone (Hartge et al. 2014). ....	30
Abbildung 12: Aufbau des Säulenversuchs zur Bestimmung der Retardationsfaktoren für Grunewald-typische Sedimente (Eybing 2017). .....	36
Abbildung 13: Ermittlung des Retardationsfaktors für Sulfat über die sickerwasserbezogene Verweilzeit der Tracer, a) Eybing (2017); b) Richter et al. (2005).....	37
Abbildung 14: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS <sub>1</sub> : schwach grobsandiger, stark feinsandiger Mittelsand), $R_{SO_4} = 1,07 [-]$ .....	38
Abbildung 15: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS <sub>3</sub> : schwach feinsandiger, schwach kiesiger, grobsandiger Mittelsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar. ....	39
Abbildung 16: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe fS <sub>1</sub> stark mittelsandiger Feinsand), $R_{SO_4} = 1,10 [-]$ .....	40
Abbildung 17: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (U <sub>1</sub> schwach mittelsandiger, feinsandiger, toniger Schluff), $R_{SO_4} = 1,29 [-]$ . ....	41
Abbildung 18: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS <sub>3</sub> : mittelsandiger, stark schluffiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar. .	42
Abbildung 19: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS <sub>5</sub> : schwach schluffiger, mittelsandiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar. ....	43

Abbildung 20: Äquivalentkonzentration von Calcium, Magnesium, Eisen und Sulfat in den Eluaten aus dem Sediment der ungesättigten Zone am Standort B09. Anhand der Sulfatäquivalentkonzentration wurde die ungesättigte Zone in Bereiche eingeteilt. Die Höhe der Markierung entspricht der mittleren Äquivalentkonzentration von Sulfat [meq/kg].	57
Abbildung 21: Ergebnisse der kalkulierten Verlagerungsgeschwindigkeit für Sulfat.	59
Abbildung 22: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO <sub>2</sub> -Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B09.	60
Abbildung 23: Abgleich der mittleren monatlichen SO <sub>2</sub> -Konzentration in der Luft mit den eluierten Sulfatkonzentrationen für den Standort B09.	63
Abbildung 24: Vergleich der Schwefeleinträge in die Freifläche (ND) und Altkiefern-Mischbestand im Grunewald Jagen 91 (Fischer 1996) mit den eluierten Sulfatkonzentrationen [kg/ha*a].	65
Abbildung 25: Darstellung der Grundwasserschwankung an 19 GWM mit Differenz zwischen maximalem- und minimalem Grundwasserstand sowie der Abweichung vom mittleren Grundwasserstand auf der Basis von täglichen Grundwasserstandmessungen.	71
Abbildung 26: Versuchsaufbau Calciumsulfatsäulenversuch (Hoffmann 2019).	75
Abbildung 27: Versuchsaufbau Säulenversuche zur Pyritoxidation (Durchgang 2) (Hoffmann 2019).	77
Abbildung 28: Identifizierte Szenarien bezüglich der Sulfatfreisetzung im Grundwasserschwankungsbereich. Szenario 1: signifikante Korrelation der Calcium- und Sulfatkonzentration, Szenario 2: Zunahme der Calcium- und Sulfatkonzentration und Peak in der Eisenkonzentration, Szenario 3: Zunahme der Calcium- und Sulfatkonzentration bei erhöhten Eisengehalten und leicht saurem pH-Wert.	80
Abbildung 29: Äquivalentkonzentration von Calcium, Sulfat, Eisen- und Magnesium im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich (Szenario 1).	82
Abbildung 30: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern B06, B10 und B14, die dem Szenario 1 zugeordnet werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für jeden Standort. * Probennahme erfolgte mittels Schöpfergerät.	83
Abbildung 31: Calcium-, Sulfat- und Eisen- sowie Magnesiumäquivalentkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich (Szenario 2)	85
Abbildung 32: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern B09, B18 und 15191, deren Sulfatgehalte durch das Szenario 2 hervorgerufen werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für jeden Standort. * Probennahme erfolgte mittels Schöpfergerät.	86
Abbildung 33: Calcium-, Sulfat- und Eisenäquivalentkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich (Szenario 3).	87
Abbildung 34: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern 15194 und 15193, die dem Szenario 3 zugeordnet werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für den Standort 15194. Die Probe 15193 erfolgte im April 2018 mit der MP1.* Probennahme erfolgte mittels Schöpfergerät.	88
Abbildung 35: Oxidationshorizont, links und Reduktionshorizont, rechts (Fotos: Krömer (2016)).	89

Abbildung 36: Rötliche Flecken auf Quarzkörnern (mit roten Pfeilen markiert) sind Oxidationsflecken (amorphe Eisenhydroxide); Foto: Krömer (2016). .....	90
Abbildung 37: Amorphe Eisensulfide an Quarzkörnern; Foto:(Krömer 2016). .....	90
Abbildung 38: Ergebnisse der Calciumsulfatsäulenversuche. Dargestellt sind die Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen des eluierten Sediments und des Restwassers der jeweiligen Säulen sowie der Wassergehalt. ....	92
Abbildung 39: Sättigungsindizes für Gips, berechnet für die einzelnen Säulenabschnitte.....	92
Abbildung 40: Calcium- Sulfat- und Eisenkonzentration sowie pH-Wert im Eluat aus Sediment mit gemahlenem bzw. ungemahlenem Pyrit. ....	94
Abbildung 41: Calcium-, Sulfat- und Eisenkonzentration in den Säulen A-F*. *von unten gesättigte Säule.....	95
Abbildung 42: Piper-Diagramm zur Probennahme 10/2017 und 04/2018. * Probennahme erfolgte mittels Schöpfergerät nach Freipumpen. ....	97
Abbildung 43: Karte zur Sulfatkonzentration im Grunewald, zweiter Grundwasserleiter.....	98
Abbildung 44: Interpolation der Sulfatkonzentration (STM 2017/2018 2. GWL) mit Kennzeichnung der Hotspots Teufelsberg (1), Barssee/Pechsee (2), Großes Fenster (3), Riemeisterfenn (4). ....	100
Abbildung 45: Schoeller-Diagramme der Sulfat-Hotspots. ....	101
Abbildung 46: Entwicklung der Sulfatkonzentration im zweiten Grundwasserleiter (1995-2018). Karte 1995, 2002 und 2008 aus Pekdeger (2010). ....	103
Abbildung 47: Vergleich der Sulfatkonzentration 2008 und 2017/2018. Werte oberhalb der Geraden zeigen eine relative Abnahme der Sulfatkonzentration seit 2008, Werte unterhalb der Geraden entsprechend eine Zunahme. ....	104
Abbildung 48: Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und der Sulfatkonzentrationen. ....	105
Abbildung 49: Karte zu den Ergebnissen der Schwefelisotopenanalyse (Berckmüller in prep.). ....	107
Abbildung 50: Konzeptionelles Modell der Sulfat freisetzenden Prozesse, bezogen auf die hydrogeologische Situation im Grunewald. ....	114
Abbildung 51: Entwicklung der Grundwasserstände (Linie) und der Sulfatkonzentration im Grundwasser (Säule). ....	121
Abbildung 52: Projektion der Bohrungen B18 und B09 auf den Profilschnitt 21 des HSM (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007; Umweltatlas Berlin 2014). .	124
Abbildung 53: Anteil der Prozesse Calciumsulfatlösung und Eisen(di)sulfidoxidation an der Gesamtsulfatkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. ....	129
Abbildung 54: Mooregebiete im Grunewald und Sulfatkonzentration im 2. GWL. ....	133



# Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1: Ermittelte Retardationsfaktor für Mittelsand, Feinsand und Schluff. Die in diesem Kapitel nicht abgebildeten Diagramme sind dem Anhang II zu entnehmen.....	44
Tabelle 2: Organisches Material, Calciumcarbonatgehalt und Eisenbänderung am Standort B09. ....	55
Tabelle 3: Prognostizierte Teufe der atmosphärischen Schwefeldeposition aus dem Jahr 1990 an den untersuchten Standorten und Angabe des minimal gemessenen Grundwasserstands. ....	61
Tabelle 4: Eintreffen des Plateaus der atmosphärischen Deposition aus dem Jahr 1990 an den untersuchten Standorten. ....	61
Tabelle 5: Ermittlung eines Hektarfaktors für den Bezug der eluierten Sulfatkonzentration [mg/kg] auf die deponierte Sulfatkonzentration [kg/ha*a]. ....	64
Tabelle 6: Berechnung der potenziellen Sulfatbelastung des Sickerwassers unter Berücksichtigung des minimalen- und maximalen Sulfatbedarfs der Waldvegetation.....	67
Tabelle 7: Zusammensetzung des Grundwassers der GWM 1606/GRU003 (10/2017), welches als Probenwasser für die Säulenversuche verwendet wurde. ....	74
Tabelle 8: Einwaagen Pyrit für Durchgang 1.....	76
Tabelle 9: Vergleich der Schwefelwerte der Probennahme 2017 mit den Probennahmen 2011 und 2013 (Pekdeger et al. 2011, Pieske, 2013). ....	108
Tabelle 10: Quantifizierung der auf Eisen(di)sulfidoxidation zurückzuführenden Sulfatbelastung (standortbezogen). ....	127



# Abkürzungen

---

A	Freisetzung eines Bestandteils im Eluat [mg/kg Trockenmasse]
BWB	Berliner Wasserbetriebe
c	Konzentration [mg/L]
C <sub>m</sub>	Stoffkonzentration im Bodenwasser [mg/L]
C <sub>s</sub>	Konzentration des Analyten in der stationären Phase =sorbierte Stoffmenge pro Volumeneinheit Boden [mg/L]
D	Diffusions-Dispersionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
DWe	effektive Durchwurzelungstiefe [dm]
FK	Feldkapazität der Grundwasserüberdeckung > 10 dm [mm]
FKWe	Feldkapazität der effektiven Durchwurzelungstiefe [mm]
GOK	Geländeoberkante
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
GWNB	Grundwasserneubildungsrate [mm/a]
GWS	Grundwasserschwankung
HKW	Heizkraftwerk
K	Verteilungskoeffizient des Analyten [-]
KH	Verteilungskoeffizient in der Henry-Isotherme [L/g]
M	Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung > 10 dm [dm]
m NHN	Meter Normalhöhenull
m u. GOK	Meter unter Geländeoberkante
M <sub>T</sub>	Trockenmasse [kg]
Q	Stoffzufuhr aus Quellen [mg/L/s]
R <sub>SO4</sub>	Retardationsfaktor für Sulfat [-]
S	Stoffentnahme durch Senken [mg/L/s]
S <sub>a</sub>	sorbierte Stoffmenge pro Gewichtseinheit Boden [mg/g]
SenUVK	Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz
SI	Sättigungsindex
SR	Sickerwasserrate [mm/a]
t <sub>m</sub>	Totzeit [min]
t <sub>s</sub>	Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone [a]
t <sub>r</sub>	Retardationszeit [min]
v	durchschnittliche Fließgeschwindigkeit [m/s]
V <sub>L</sub>	Volumen des Elutionsmittels [L]
v <sub>s</sub>	Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers [dm/a]
w <sub>v</sub>	Volumenanteil des Wassers [mm/dm]
z	Entfernung [m]
Z <sub>s</sub>	Mächtigkeit der ungesättigten Zone [dm]
Θ	volumetrischer Wassergehalt [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
ρ	Trockendichte des Bodens [g/L]



# 1 Einführung

## 1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Berlin wird von neun Wasserwerken der Berliner Wasserbetriebe mit Trinkwasser aus lokalen Ressourcen versorgt. Eine nachhaltige Grundwasserbewirtschaftung wird durch den Prozess der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung sichergestellt, bei dem Oberflächenwasser durch die Herstellung eines künstlichen hydraulischen Gradienten hin zu den Entnahmebrunnen in den Grundwasserleiter infiltriert. In die Oberflächengewässer wird das geklärte Abwasser eingeleitet. Der Anteil des Uferfiltrats an der gesamten geförderten Rohwassermenge macht an den Schwerpunktwaterwerken Tegel 80%, Beelitzhof 60% und Friedrichshagen 66% aus (Möller et al. 2008). Dies verdeutlicht den Stellenwert der benötigten Wassermenge und der Qualität der Oberflächengewässer Berlins, die durch den Klimawandel mit sinkenden Abflüssen und durch die Flutung der Tagebauseen in der Lausitz negativ beeinflusst sind. Demzufolge ist die Sicherstellung der Grundwasserqualität von besonderer Wichtigkeit, um durch eine Änderung der Mischungsverhältnisse (Uferfiltrat-Anteil und Anteil landseitigen Grundwassers) das Rohwasser in Qualität und Menge zu gewährleisten.

Die Grundwasserqualität ist im Berliner Stadtgebiet unter anderem durch hohe Sulfatkonzentrationen im Grundwasser beeinträchtigt. Insgesamt ist für das Berliner Stadtgebiet ein abnehmender Trend der Sulfatkonzentration im Grundwasser zu verzeichnen, in einzelnen Teilbereichen der Stadt sind jedoch gleichbleibende sowie zunehmende Sulfatkonzentrationen im Grundwasser nachzuweisen (Pekdeger et al. 2014). Die hohen, inzwischen abnehmenden Sulfatkonzentrationen im Berliner Stadtgebiet sind überwiegend auf Altlastenverdachtsflächen zurückzuführen, auf denen nach dem Kriegsende Bau- und Trümmerschutt abgelagert wurde. Nach über 70 Jahren ist die abnehmende Tendenz der Sulfatkonzentration im Stadtgebiet auf einen Rückgang der Gipslösung aus Bau- und Trümmerschutt zurückzuführen. Im Berliner Grunewald betragen die Sulfatkonzentrationen im ersten und zweiten Grundwasserleiter bis zu 1000 mg/L (Pekdeger et al. 2014). Dieses Gebiet steht unter dem Einfluss der im nördlichen Grunewald befindlichen Bau- und Trümmerschuttdeponie Teufelsberg. Als alleinige Ursache für die lokal sehr hohen Sulfatkonzentrationen ist dieser Eintragspfad jedoch nicht anzusehen. Der Grunewald ist Einzugsgebiet zur Trinkwassergewinnung des Schwerpunktwaterwerks Beelitzhof und des Wasserwerks Tiefwerder, weshalb die Einhaltung des Schwellenwerts der Grundwasserverordnung für Sulfat von 250 mg/L (GrwV 2010) von besonderer Wichtigkeit ist. Hohe Sulfatgehalte im Trinkwasser haben Magen- und Darmstörungen zur Folge. Der laxierende Effekt tritt ab 250 mg/L Sulfat gelegentlich und ab 1000 mg/L Sulfat häufig auf.

Des Weiteren wirken sich hohe Sulfatgehalte im Trinkwasser auf den Geschmack aus (Wichmann & Kieckbusch 2003). Sulfat kann Pflanzen schädigen und in den Ökosystemen eine Versauerung von Böden und Gewässern hervorrufen (Kunze & Schwedt 2002). Konzentrationen ab 25 mg/L fördern vor allem im Warmwasserbereich Korrosion im Rohrnetz (DVGW 1985). Der DIN 4030-1:2008-06 zur Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase ist zu entnehmen, dass sich Sulfatgehalte über 200 mg/L nachteilig auf die Haltbarkeit von Beton auswirken. Wenn Beton mit sulfathaltigem Wasser in Kontakt tritt, kommt es zu Zersetzungen in diesen Baustoffen, wodurch Gebäudeschäden herbeigeführt werden. Aus Kalkverbindungen entstehen unter Beteiligung von Sulfat Kaliumaluminatsulfate, die durch eine Volumenvergrößerung ein Aufplatzen des Betons bewirken. Damit gehört Sulfat zu den betonschädlichsten Wasserinhaltsstoffen (DVGW 1985). Aufgrund der nachteiligen Effekte auf die menschliche Gesundheit und der wirtschaftlich relevanten betonaggressiven und korrosiven Wirkung von Sulfat im Grundwasser gilt es, die Ursache für die hohen Sulfatkonzentrationen im Grunewald zu analysieren und identifizieren.

Eine Sedimentprobennahme von der Geländeoberkante bis zum Grundwasseranschnitt sowie eine regelmäßige Grundwasserprobennahme dienen der Untersuchung des Status quo. Darauf basierend werden die Mobilisierungs- und Verlagerungsmechanismen von Sulfat in der ungesättigten Zone untersucht. Die Intention ist es, ein Prozessverständnis im Hinblick auf die Konzentrationsentwicklung und der Identifizierung hydrogeochemischer Prozesse zu erlangen, die für eine Erhöhung der Sulfatkonzentrationen im urbanen Grundwasserkörper am Beispiel des Gebiets Grunewald verantwortlich sind.

## *Struktur der Arbeit*

### Kapitel 1

Das erste Kapitel stellt die Bedeutung hoher Sulfatkonzentrationen im Untersuchungsgebiet Grunewald dar und verschafft einen geologischen und hydrogeologischen Überblick. Zudem wird die grundlegende Theorie zur Schwefelspezies in der Umwelt behandelt. Nach der Betrachtung der bisherigen Untersuchungen wird das Anknüpfen der vorliegenden Arbeit dargelegt sowie ein Überblick der durchgeführten Untersuchungen gegeben.

### Kapitel 2

Das Ziel des zweiten Kapitels ist es, den Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser zu erfassen. Grundlage hierfür ist die Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat, die bereits in Gabriel (2016) behandelt und in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt wurde. Voraussetzung für diese Kalkulation ist die Kenntnis der Sulfatretardation. Daher wurden Grunewald-typische Sedimente in Säulenversuchen hinsichtlich ihres Retardationsverhaltens untersucht. Die Laborarbeiten führten Mario Eybing (Eybing 2017) und Jenny Müller (Müller 2017) im Rahmen ihrer Masterarbeiten durch. Mit Hilfe der ermittelten Sulfatretardation erfolgt die Darstellung der Sulfatverteilung über die Tiefe der ungesättigten Zone. Über die kalkulierte Verlagerungsgeschwindigkeit kann ein Bezug zum Alter des Sickerwassers und dem Einfluss der atmosphärischen Deposition gezogen werden. Erik Buske führte im Rahmen seiner Bachelorarbeit (Buske 2016) eine Literaturrecherche zum Einfluss von atmosphärischem Sulfat auf die ungesättigte Zone durch, deren Erkenntnis für die Quantifizierung der atmosphärischen Deposition herangezogen wurde.

### Kapitel 3

Während das zweite Kapitel die ungesättigte Zone thematisiert, wird im dritten Kapitel der Grundwasserschwankungsbereich abgehandelt. Hier leistete Jessica Kraft (Kraft 2017) mit ihrer Masterarbeit zu den hydraulischen Verhältnissen im Grunewald ihren Beitrag. Im grundwasserbeeinflussten Sediment wurden deutlich höhere Sulfatkonzentrationen eluiert, als in der ungesättigten Sickerwasserzone. Laura Krömer führte im Rahmen ihrer Masterarbeit (Krömer 2016) an Sediment aus dem Grundwasserschwankungsbereich röntgendiffraktometrische und makroskopische Untersuchungen durch. Ergänzend zu den Sedimentproben werden in diesem Kapitel die Grundwasserproben ausgewertet. Die Kombination dieser Ergebnisse ermöglicht es, die Prozesse zu identifizieren, welche eine Erhöhung der Sulfatkonzentration im Grundwasser bewirken. Carolin Hoffmann führte im Rahmen ihrer Masterarbeit (Hoffmann 2019) Säulenversuche zur Calciumsulfatausfällung in der oberen Grundwasserzone und Batchversuche zur Eisen(di)sulfidoxidation durch. Hanna

Berckmüller führte im Rahmen ihrer Bachelorarbeit (Berckmüller in prep.) die Untersuchungen zur Schwefel- und Sauerstoffisotopie durch.

#### Kapitel 4

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Sulfatquellen im Grunewald und deren Einflüsse auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser diskutiert. Im vierten Kapitel erfolgt eine Bewertung der identifizierten Prozesse hinsichtlich des Sulfateintrags in das Grundwasser.

#### Kapitel 5

Das fünfte Kapitel dient der zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse. Es wird das Verlagerungsverhalten der Schwefelspezies im Untersuchungsgebiet charakterisiert und auf dieser Basis eine Aussage über das Gefährdungspotenzial getroffen.

Die Forschungsarbeit wurde von der Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz (SenUVK), Referat Wasserwirtschaft, Wasserrecht und Geologie finanziell gefördert. Die wesentlichen Ergebnisse sind im Projektbericht enthalten: *Schneider, M., Thomas, L. & Gabriel, B. (2018): Hydrogeochemische Prozesse im Zusammenhang mit Sulfatfreisetzungen in einem urbanen Grundwasserkörper – Abschlussbericht. Unveröffentlichter Abschlussbericht Freie Universität Berlin, Fachbereich Geologische Wissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie, Berlin, 121 S.*

Weiterhin wurden Ergebnisse in Konferenzbeiträgen auf der FH-DGGV Konferenz in Bochum und der IAH Konferenz in Montpellier vorgestellt:

- *Gabriel, B., Thomas, L. & Schneider, M. (2018): Identifizierung hydrogeochemischer Prozesse zur Charakterisierung relevanter Sulfatquellen in einem urbanen Grundwasserleiter - am Beispiel Berlin. Konferenzbeitrag. Tagung der FH-DGGV, Bochum, 21.03.-23.03.2018*
- *Thomas, L., Gabriel, B. & Schneider, M. (2016): Sources and sinks of sulfate in an urban aquifer - Berlin, Germany. Konferenzbeitrag. Tagung der International Association of Hydrogeologists, Montpellier, Frankreich, 25.09.-29.09.2016*

## 1.2 Geologie, Hydrogeologie und Hydrologie des Untersuchungsgebiets

Das Untersuchungsgebiet liegt im Berliner Grunewald (siehe Abbildung 1). Es wird im Osten durch die Grunewaldseenkette (Hundekehlesee, Grunewaldsee, Riemeisterfenn, Krumme Lanke, Schlachtensee) begrenzt und im Süden durch den Wannseebadweg. Die westliche Begrenzung bildet die Havel. Im Norden wird das Gebiet durch die Linie Teufelsberg-Postfenn- Straße am Postfenn begrenzt.

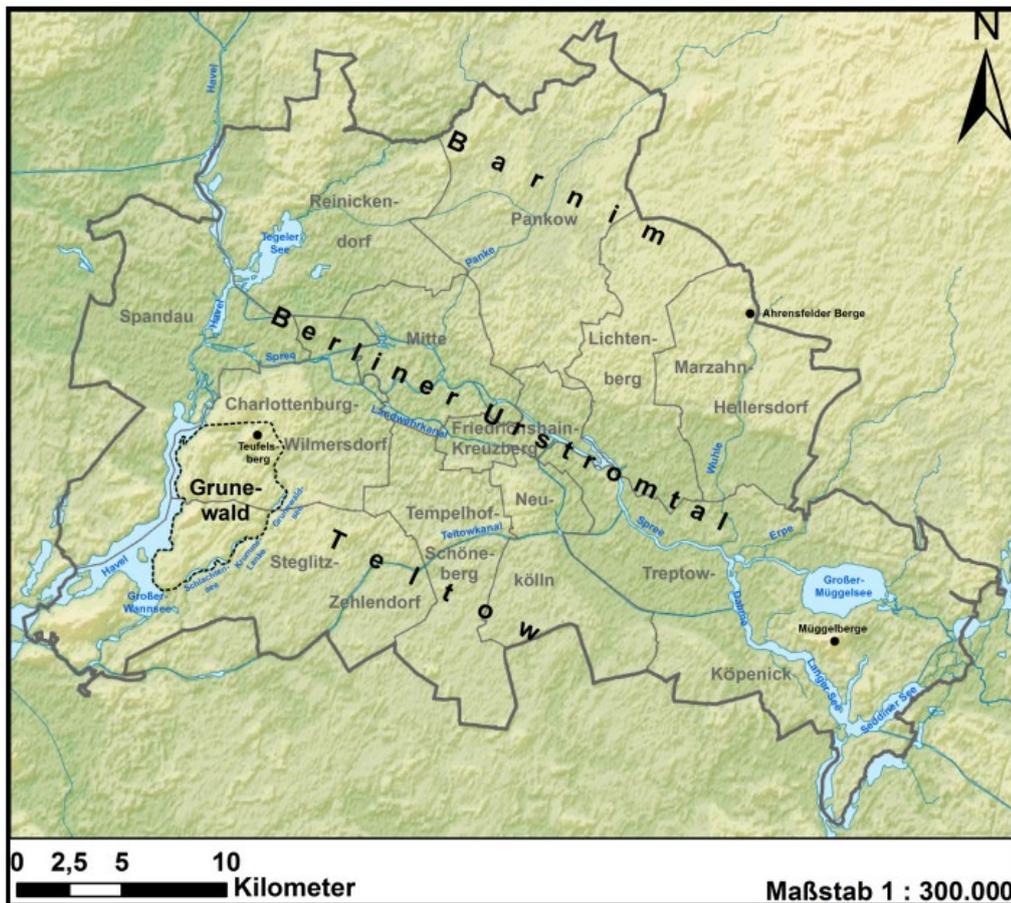


Abbildung 1: Morphologische Gliederung Berlins unter Ausweisung des Untersuchungsgebiets (Pekdeger et al. (2014), verändert nach Stackbrandt & Mahnenke (2002).

Das Untersuchungsgebiet ist nach hydrogeologischen Aspekten ausgewählt und erfasst die Einzugsgebiete der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder (Lage siehe Abbildung 3). Am Ufer der Havel sowie im Grunewald selbst befinden sich mehrere Brunnengalerien dieser Wasserwerke (Tiefwerder 1978; Beelitzhof 1987).

Morphologisch gliedert sich das Stadtgebiet in die Grundmoränenplatte des Barnims im Norden und Nordosten. Im Süden befindet sich die Teltowhochfläche (Abbildung 1). Die Stadtmitte ist durch das von Nordwest nach Südost verlaufende Warschau-Berliner Urstromtal geprägt, das sich hauptsächlich durch glazialfluviale und holozäne sandig-kiesige Ablagerungen auszeichnet (Schroeder 2004). Die Hochflächen des Barnims sowie die Teltowhochfläche sind durch eiszeitlich gebildete Geschiebemergel der Grundmoränen geprägt (Schroeder 2004).

Die westliche Begrenzung der beiden Hochflächen bildet die von Nordost nach Südwest fließende Havel. Zudem ist der aus Trümmerschutt aufgeschüttete Teufelsberg mit 120,1 m NHN (Bezirksamt Charlottenburg-Wilmersdorf 2019) eine morphologische Besonderheit im Grunewald.

### 1.2.1 Hydrogeologischer Überblick

Berlin liegt im Bereich des Norddeutschen Tieflands, welches während der drei pleistozänen Vereisungen (Elster-, Saale-, Weichsel-Kaltzeit) vom skandinavischen Inlandeis bedeckt war. Unterbrochen wurde die Serie von den Interglazialen der Holstein- und Eem-Warmzeit. Infolge des wiederholten Vorrückens und Abschmelzens des Inlandeises bildeten sich die Hochflächen aus (Stackbrandt & Mahnenke 2002; Schroeder 2004).

Die Geologie des Untersuchungsgebiets soll anhand der im Rahmen des *Hydrogeologischen Strukturmodells für die Wasserwerke Beelitzhof und Kladow der Berliner Wasserbetriebe* (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007) erstellten geologischen Schnitte erläutert werden. Diese sind, quer zu den geologischen Hauptstrukturen im Grunewald verlaufend, von West nach Ost ausgerichtet. Für das hier betrachtete Untersuchungsgebiet werden die Schnitte 22-27 (Umweltatlas Berlin 2014) herangezogen.

Die ältesten glazialen Ablagerungen im Grunewald stammen aus dem **Elster-Glazial** (qe). Die tiefen Rinnenstrukturen, die in den geologischen Profilschnitten zu erkennen sind, wurden durch Gletscher erzeugt, welche die tertiäre Oberfläche abtrugen und dabei den für Berlin bedeutenden unteroligozänen Rupelton, der eine weitgehend hydraulisch undurchlässige Barriere zwischen dem Süßwasser und dem Salzwasserstockwerk darstellt, stellenweise erodierten (Cai 2014). Die stärkste Erosion ist unter der heutigen Grunewaldseenrinne sowie der Havel zu finden. Eine Regressionsphase während des Oberoligozäns ließ den Berliner Raum zu einem flachmarinen Randbereich werden. Dieses Ablagerungsmilieu stellt die glimmerhaltigen, glaukonitischen Feinsande der Cottbuser Schichten dar. Weiterhin wurden während des Tertiärs kontinentale Sedimente abgelagert, die sich als geringmächtige Braunkohleflöze mit Tonen und Schluffen, glimmerhaltigen Sanden, Quarzsanden und Kiesen auszeichnen (Schroeder 2004). Bei den Ablagerungen der Elster-Kaltzeit handelt es sich um Sande und Geschiebemergel. Auffallend ist die, mit den Sedimenten der älteren Glaziale und Interglaziale, vergleichsweise geringe Mächtigkeit des **Holstein-Interglazials** (qhol) im Grunewald. Die dem Holstein-Interglazial folgende **Saale-Kaltzeit** (qs) schuf erneut Erosionsrinnen, die bereichsweise das bindige Material der Holstein-Warmzeit erodierten. Die Saale- Kaltzeit zeichnet sich durch überwiegende Sedimentation von Sanden aus. Zudem sind Geschiebemergellagen und Schluff-Ton-Linsen anzutreffen. Nach der Elster-Kaltzeit formiert die Saale-Kaltzeit die mächtigsten Ablagerungen. Rückstände der **Eem-Warmzeit** (qee) sind

im Grunewald nur lückenhaft und in geringmächtigem Ausmaß (< 10 m) anzutreffen. Hierzu zählen die Bereiche Lieper Bucht, Grunewaldsee, Hüttenweg, Langes Luch, Schlachtensee, Nikolassee und Rehwiese. Bei den eemzeitlichen Ablagerungen handelt es sich um Ton-, Schluff- und Kalkmudden sowie muddige Schluffe und Feinsande, gekennzeichnet durch einen hohen organischen Anteil. Bedeutend für die Landschaftsgestaltung ist die **Weichsel-Kaltzeit** (qw). In dieser wurden bis zu 12 m mächtige Ablagerungen aus Sand, Kies und Geschiebemergel gebildet. Durch Schmelzwässer formierten sich Rinnenstrukturen, welche heute unter anderem die Havelrinne und die Grunewaldseenrinne darstellen. Die heutigen Mooregebiete Postfenn, Teufelsfenn, Barssee und Pechsee sind dem Grunewaldgraben zugehörig, einer Schmelzwasserrinne westlich zur Grunewaldseenkette verlaufend (Schroeder 2004). Den weichselzeitlich geprägten Strukturen folgen holozäne Ablagerungen mit Faulschlamm, Torfen und Feinsanden und anthropogen verursachte Auffüllungen.

Die Endteufen der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Bohrungen befinden sich im weichselkaltzeitlichen, teilweise im saalekaltzeitlichen Sediment. Der eiszeitlich geprägte Schichtenaufbau im Untersuchungsgebiet ist eng verbunden mit der Zuordnung der Schichten zu einzelnen Grundwasserleitern und -geringleitern und ermöglicht die hydrogeologische Gliederung von nutzbaren Grundwasservorkommen. In Berlin werden mehrere hydrostratigraphische Einheiten zu fünf hydraulischen Einheiten (GWL 1-5 in Abbildung 2) zusammengefasst (Limberg & Thierbach 1997;2002).

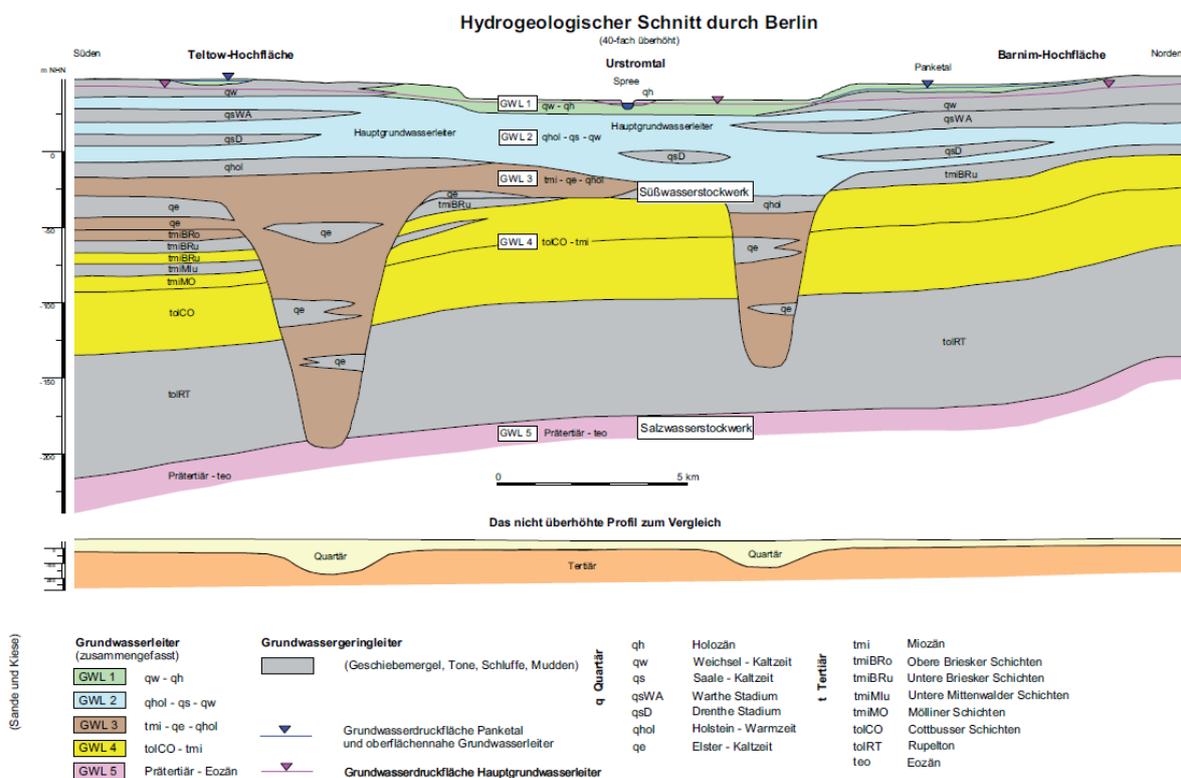


Abbildung 2: Schematisches hydrogeologisches Profil von Süden nach Norden (Limberg & Thierbach 2002).

Der Rupelton trennt zwei Grundwasserstockwerke voneinander. Das Grundwasser des untersten Grundwasserstockwerks ist gespannt und zeichnet sich durch eine starke Mineralisation aus. Daher wird dieses als Salzwasserstockwerk bezeichnet (GWL 5). Die vier darüber befindlichen Grundwasserleiter werden dem Süßwasserstockwerk zugeordnet, das sich durch Wasser geringerer Lösungsinhalte auszeichnet. Teilweise durch glaziale Rinnen verursachte Fehlstellen im Rupelton ermöglichen einen Aufstieg des gespannten Salzwassers in das Süßwasserstockwerk (Cai 2014). Das Grundwasser der miozänen- bis holozänen Schichten kann sowohl gespannt als auch ungespannt vorliegen. Stauend wirken glazial gebildete Geschiebemergelschichten sowie Tone der Interglaziale.

Die schluffig-tonigen Ablagerungen des Holsteininterglazials bilden eine im gesamten Grunewald anzutreffende grundwassergeringleitende Schicht von 5 m bis 10 m Mächtigkeit. Diese bewirkt eine hydraulische Trennung der saale- und weichseleiszeitlichen Grundwasserleiter vom elstereiszeitlichen Grundwasserleiter. Oberhalb der Sedimente des Holsteininterglazials stehen wiederum Grundwasserhemmer in Form von Geschiebemergel an, die den Ablagerungen aus der Saale- und Weichseleiszeit zuzuordnen sind. Diese trennen den ersten (weichselzeitlichen bis holozänen) Grundwasserleiter und zweiten (saalezeitlichen) Grundwasserleiter voneinander. Abbildung 2 verdeutlicht, dass der erste Grundwasserleiter in Berlin regional mit dem liegenden zweiten Grundwasserleiter verbunden ist (Urstromtal), und lokal durch Geschiebemergellinsen getrennt wird (Teltow- und Barnimhochfläche). Der saalezeitliche Grundwasserleiter (GWL 2) spielt eine zentrale Rolle für die Wasserversorgung Berlins, da aus diesem ein Großteil des Wassers zur Versorgung der Stadt mit Trinkwasser gewonnen wird. Dieser ist in Berlin flächendeckend ausgebildet und unterliegt im Urstromtal ungespannten Verhältnissen, auf den Hochflächen überwiegend gespannten Verhältnissen.

Während der Weichsel-Kaltzeit haben sich im Grunewald subglaziale Schmelzwasserrinnen ausgebildet, welche die heutige Grunewaldseenkette und die Havel darstellen. In einer weiteren glazialen Rinne, dem Grunewaldgraben, befinden sich der Teufelssee, Pechsee und der Barssee. Die Grundwasserfließrichtung im Grunewald ist von Nordost nach Südwest zur Havel als Vorfluter gerichtet.

### **1.2.2 Grundwasserhydraulische Verhältnisse im Grunewald**

Grundlegend für den Wasserhaushalt ist die Grundwasserneubildung. Hierbei handelt es sich um die Menge an infiltriertem Wasser, das im Zuge der Perkolation zur Grundwasserneubildung beiträgt. Löschner (2007) ermittelte für Berlin über den Zeitraum 1961-1990 eine mittlere Grundwasserneubildung in Höhe von 129,6 mm/a. Dem Umweltatlas Berlin (2013b) ist für den Grunewald eine aus langjährigen Mittelwerten kalkulierte Grundwasserneubildung von 100-150 mm/a zu entnehmen. Im Bereich der

Grunewaldseenrinne ist eine Grundwasserneubildung von 50-100 mm/a ausgewiesen. Einzelne Flächen, wie die Kiesgrube und das Dahlemer Feld weisen eine Grundwasserneubildung von 150-200 mm/a bzw. 200-250 mm/a auf (siehe A I-3). Dies verdeutlicht den Einfluss der Flächennutzungsform und damit verbunden der bodenphysikalischen Kennwerte, auf die Höhe der Grundwasserneubildung. Die komplexe Bestimmung der Grundwasserneubildung führt dazu, dass Abschätzverfahren für die flächenhafte Darstellung der Grundwasserneubildung angewandt werden. Insbesondere für den Grunewald, wo Interzeptionsverdunstung und die Wasseraufnahme der Vegetation durch die ausgeprägte effektive Durchwurzelungstiefe Einfluss auf die Grundwasserneubildung nehmen, ist die Anwendung von Abschätzverfahren kritisch zu beurteilen. Unter Waldflächen, insbesondere unter Nadelwäldern ist deshalb von einer geringeren Grundwasserneubildung auszugehen (Renger 1990). Brühl et al. (1977) ermittelten für die Teltowhochfläche eine Grundwasserneubildungsrate von 12,1% und Bütow (1976), speziell für den Grunewald, eine Neubildungsrate in Höhe von 23%. Renger et al. (1986) fokussierten bei der Berechnung der Grundwasserneubildung auf Waldstandorten den Einfluss der Vegetation und ermittelten eine Grundwasserneubildungsrate von 14%. Bei einer Niederschlagshöhe von 497,5 mm/a im Jahr 2015 (DWD 2019) entspricht dies einer Grundwasserneubildung von 69,7 mm/a. Die Darstellung als Mittel über die Gesamtflächen der im Umweltatlas (Umweltatlas Berlin 2013b) dargestellten Flächen führt zu einer sehr hoch angesetzten Spanne der Grundwasserneubildung von 100-150 mm/a.

Die grundwasserhydraulischen Verhältnisse im Untersuchungsgebiet werden durch Grundwasserentnahmen bestimmt. Der Grunewald ist das Einzugsgebiet der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder. Damit sind die Grundwasserganglinien des Untersuchungsgebiets erheblich durch die Förderraten der Brunnengalerien (siehe Abbildung 3) beeinflusst. Im Grunewald befinden sich zudem die stillgelegten Wasserwerke Grunewald (1969) und Riemeisterfenn (1995) (Bärthel 1997). Infolge einer durch die Trinkwassergewinnung sinkenden Grundwasseroberfläche sank der Seewasserspiegel der Grunewaldseenkette ab dem Jahr 1901 und der Nikolassee fiel 1910 trocken. Seit 1913 wird Havelwasser aus dem Wannsee in den Schlachtensee geleitet (BWB 2006). Lag die ursprüngliche Fließrichtung der Grunewaldseenkette von Nordosten nach Südwesten, ist das Fließgefälle infolge der Auffüllung heute entgegengesetzt. Die hydraulischen Verhältnisse im Grunewald werden zudem von den entlang des Havelufers befindlichen Brunnengalerien der besagten Wasserwerke beeinflusst. Die Wasserförderung in den Brunnen bewirkt ein künstlich erzeugtes hydraulisches Gefälle vom Oberflächenwasser zum Grundwasser, also influente Fließverhältnisse. Das hydraulische Gefälle ist von Nordost bzw. Ost nach Südwest bzw. West, hin zu den Brunnengalerien gerichtet.

Der Uferfiltrat-Anteil der Brunnengalerien in der Havelrinne liegt zwischen 21% (Spandau) und 80% (Tegel). Die Brunnengalerien der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder fördern mit einem Uferfiltrat-Anteil von 60% (Beelitzhof) bzw. 61% (Tiefwerder) und 40% landseitigem Grundwasser (Möller et al. 2008). Daher ist die Betrachtung der hydrochemischen Verhältnisse im Grundwasser im Grunewald von großer Bedeutung.

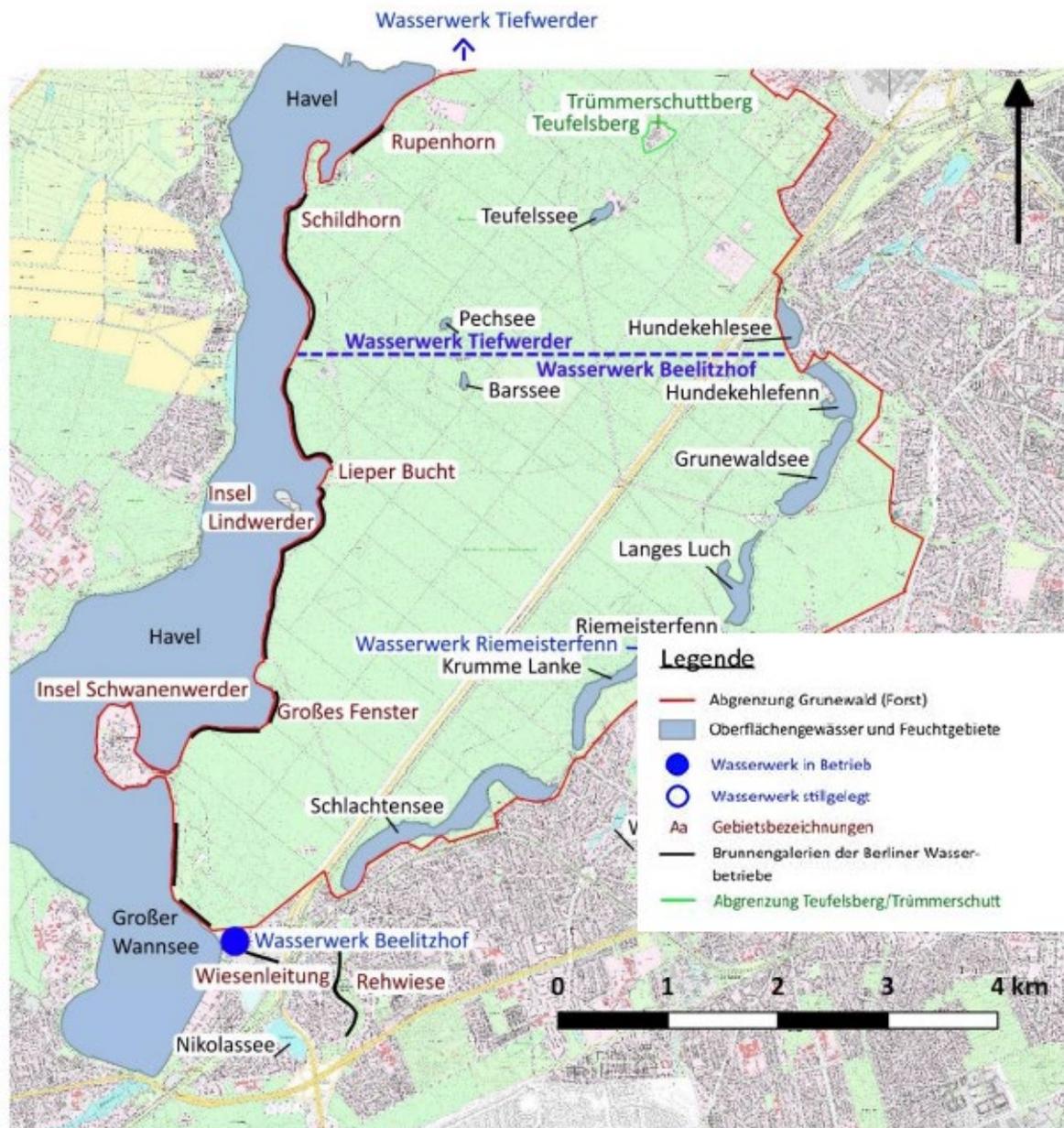


Abbildung 3: Übersicht des Untersuchungsgebiets Grunewald (Kraft 2017) nach Möller et al. (2008). Kartengrundlage: Landeskartenwerk - Karte von Berlin 1:5000.

### 1.2.3 Hydrochemische Verhältnisse

Der Anteil von 40% landseitig gefördertem Grundwasser an den Förderraten der Brunnengalerien im Untersuchungsgebiet stellt die Bedeutung der Bewertung der hydrochemischen Verhältnisse im Grundwasser heraus. Im Raum Berlin übersteigen insbesondere im oberflächennahen Grundwasserleiter die Sulfatgehalte den Schwellenwert für das Grundwasser (GrwV 2010) von 250 mg/L (Pekdeger et al. 2011).

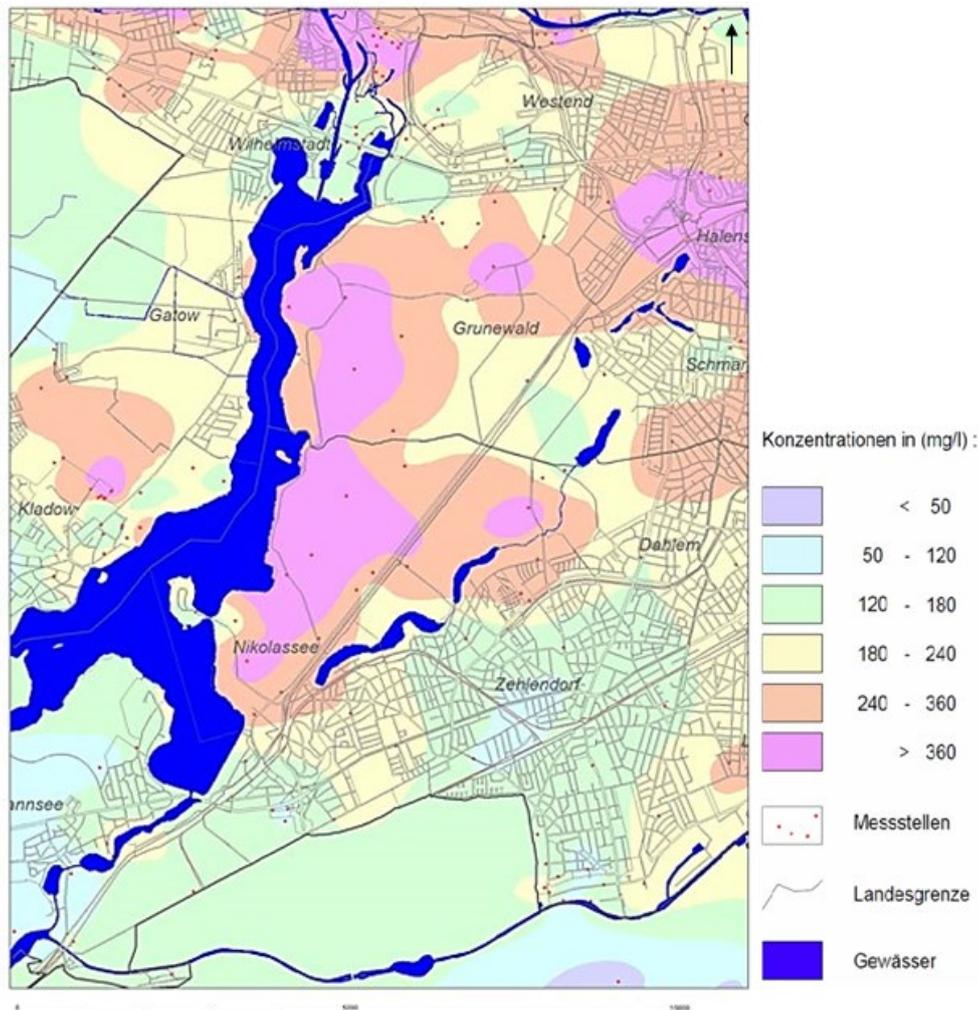


Abbildung 4: Darstellung der Grundwassergüte bezüglich des Sulfatgehalts (Umweltatlas Berlin 2006).

Die Karte zur Darstellung der Grundwassergüte bezüglich des Sulfatgehalts (Abbildung 4) zeigt sehr hohe Sulfatgehalte (> 360 mg/L) im Bereich des Teufelsbergs, im westlichen Grunewald, entlang des Havelufers sowie abstromig des Riemeisterfenns. Der Teufelsberg stellt als Deponie für Bau- und Trümmerschutt eine wichtige Sulfatquelle im Untersuchungsgebiet dar. Ausgehend vom ersten Jahr nach Aufschüttungsbeginn (1951) prognostiziert Pieske (2013) das Eintreffen der Sulfatfahne vom Teufelsberg, an den Brunnengalerien Schildhorn und Lieper Bucht, im Jahr 2056 (Average-Case). Grundlage für diese Prognose ist die topographische Karte von Berlin im Maßstab 1:250000, ein für sandige

Böden Berlins durchschnittlicher Durchlässigkeitsbeiwert von  $k_f = 3 \cdot 10^{-4}$  m/s und eine effektive Porosität von 20%. Die analytische Berechnung von Pieske (2013) ergab abhängig von der geringsten bzw. höchsten Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone ein Worst-Case- und ein Best-Case-Szenario. Die Spannweiten der Abstandsgeschwindigkeit, der effektiven Porosität und des Durchlässigkeitsbeiwerts ergeben insgesamt sechs Szenarien, nach denen das Eintreffen erhöhter Sulfatkonzentrationen an den Brunnengalerien Schildhorn und Lieper Bucht zwischen 2010 und 2530 zu erwarten ist. Anhand von zwei im zweiten Grundwasserleiter verfilterten Grundwassermessstellen (1612 und 1606) wurde die zeitliche Entwicklung der Sulfatkonzentration betrachtet. Das Eintreffen der Sulfatfahne an der im Anstrom des Postfenns befindlichen GWM 1606 sowie der südöstlich gelegenen GWM 1612 ist zwischen 1987 und 1988 in der dokumentierten Sulfatkonzentration zu erkennen. Als plausibel stellt sich somit das Worst-Case- Szenario mit einer durchschnittlichen horizontalen Abstandsgeschwindigkeit heraus, wonach ein Eintreffen der Sulfatfront, vom Teufelsberg ausgehend, bis 2056 zu erwarten ist. Die Betrachtung der Grundwasserfließrichtung lässt schnell erkennen, dass insbesondere die im südwestlichen Grunewald und am Riemeisterfenn hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser (siehe Abbildung 4) nicht auf die Auswaschung des Bau- und Trümmerschutts am Teufelsberg zurückgeführt werden können.

Die Nachhaltigkeitsverpflichtung im Rahmen des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG 2009) bedingt die Handlung hinsichtlich eines qualitativ guten Zustands des Grundwassers und verdeutlicht die Bedeutung der Identifizierung der hydrogeochemischen Prozesse, die im Untersuchungsgebiet hohe Sulfatkonzentrationen bewirken.

### **1.3 Schwefelspezies in der Umwelt**

Nach Granat et al. (1976) unterliegt der Schwefel einem Kreislauf zwischen Litho-, Hydro-, Bio- und Atmosphäre, in dessen Schnittpunkt die Pedosphäre als offenes System steht. Dabei handelt es sich um eine Verknüpfung von Oxidations- und Reduktionsprozessen von Schwefelverbindungen mit biologischen Prozessen. Sulfationen, als Spezies des Schwefels, sind wesentlicher Bestandteil dieses Kreislaufs (Haupt 2000). Schwefel unterliegt in der Atmosphäre physikalischen und chemischen Prozessen, bevor jener nach der Deposition mit dem Sickerwasser als gelöstes Sulfat in die Bodenzone gelangt.

#### **1.3.1 Physikalische und chemische Prozesse im atmosphärischen Kreislauf**

Schwefel kommt in der Atmosphäre in verschiedenen Oxidationszuständen vor. S(-II), S(+IV) und S(+VI) sind in vulkanischen Exhalationen enthalten, während natürliche Schwefelquellen S(-II) emittieren und als reduzierte Verbindungen in der Atmosphäre vorkommen. Anthropogene Schwefelemissionen, im Wesentlichen durch die Verbrennung

fossiler Brennstoffe hervorgerufen, enthalten oxidierte Verbindungen wie Schwefeldioxid und Sulfat (Berresheim 1998).

Schwefelverbindungen unterliegen in der Atmosphäre verschiedenen physikalischen und chemischen Prozessen. Während sich Schwefelverbindungen mit der höchsten Oxidationsstufe S(+VI) unter atmosphärischen Bedingungen chemisch inert verhalten, reagieren Verbindungen mit der Oxidationsstufe S(-II) und S(+IV) mit Oxidantien wie Hydroxy-Radikalen ( $\text{OH}^\cdot$ ) und in wässriger Phase mit Wasserstoffperoxid und Ozon. Diese chemischen Prozesse regeln die Verteilung der Stabilität der S(-II)- und S(+IV)-Verbindungen in der Atmosphäre.

Zu den physikalischen Prozessen im atmosphärischen Schwefelkreislauf zählen die Anlagerung an Aerosolpartikel sowie der Prozess der Neubildung von Partikeln durch Kondensation. Ein wichtiger Faktor ist dabei die Henrykonstante. Mit zunehmender Oxidationsstufe der Schwefelverbindungen steigt deren (Wasser-)Löslichkeit, weshalb reduzierte Verbindungen hauptsächlich in der Gasphase auftreten (Berresheim 1998). Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe S(+VI) werden durch niedrige Dampfdrücke charakterisiert, weshalb diese Verbindungen vor allem in Aerosolpartikeln und Tröpfchen vorkommen (Berresheim 1998). Schwefeldioxid gelangt mit den Rauchgasen in die Atmosphäre. Dabei wird ein Teil direkt vom Boden und von Pflanzen adsorbiert oder oxidiert in der Luft in Verbindung mit Wasser zu schwefeliger Säure oder zu Schwefelsäure und gelangt über den Niederschlag auf den Boden. Eine Erhöhung der Schwefeldioxidkonzentration in der Luft, im Windschatten eines Emittenten, ist abhängig von der ausgestoßenen Schwefeldioxidmenge, Schornsteinhöhe, Windgeschwindigkeit und -richtung sowie der Entfernung zum Schornstein (Richter & Meissner 2003).

In der Atmosphäre finden Reaktionen in der Gasphase und in Wolken, Regentropfen sowie an der Oberfläche von Aerosolen statt. Nach Richter & Meissner (2003) spielt das Hydroxyl-Radikal eine zentrale Rolle für viele Oxidationsprozesse in der Atmosphäre. Es wird insbesondere durch die Aufspaltung des Stickstoffdioxids ( $\text{NO}_2$ ) zu Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ) und die Regenerierung von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$ , gebildet. Die Hydroxyl-Radikale wandeln reduzierte schwefelhaltige Gase ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ) zu Schwefeldioxid um. Nach Noggle et al. (1986) wird  $\text{CS}_2$  mit Hydroxyl-Radikalen zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{COS}$  oxidiert. Ebenso kommt es zu photolytischen Reaktionen von  $\text{CS}_2$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{COS}$ , welches wiederum mit  $\text{H}_2\text{S}$  mittels Hydroxyl-Radikalen zu Schwefeldioxid umgewandelt wird (Abbildung 5).

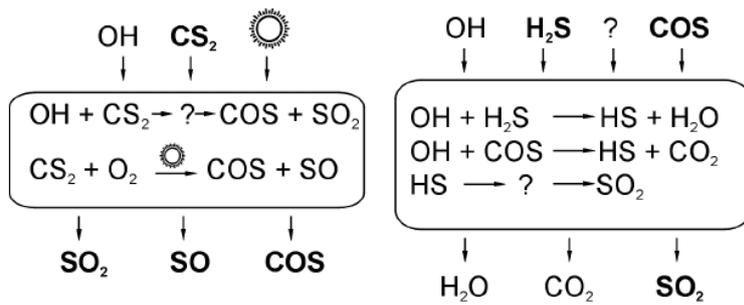


Abbildung 5: Umwandlung reduzierter schwefelhaltiger Gase in der Atmosphäre zu  $\text{SO}_2$  (Noggle et al. 1986).

Zusätzlich zu den beschriebenen Reaktionen gelangt Schwefeldioxid durch Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre. Durch die Anwesenheit von Hydroxyl-Radikalen wird Schwefeldioxid zu Hydrogensulfit und schließlich zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) umgewandelt (Abbildung 6). Aufgrund der guten Löslichkeit von S-Gasen und  $\text{SO}_2$  in Wasser erfolgt die Oxidation zu Sulfat auch direkt in der flüssigen Phase (Richter & Meissner 2003).

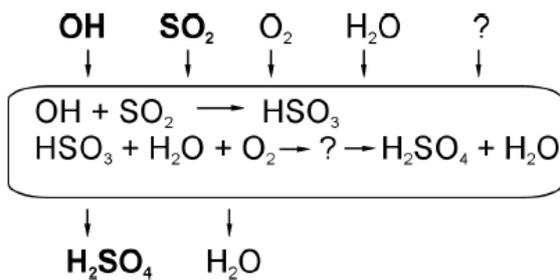


Abbildung 6: Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Noggle et al. 1986).

Die in der Atmosphäre befindlichen Partikel können auf unterschiedliche Weise transportiert werden. Zum einen wird in trockene und nasse Deposition unterschieden. Zur trockenen Deposition zählen die Deposition durch Sedimentation, Diffusion und Impaktion während regenfreier Perioden. Die nasse Deposition beschreibt die Stoffaufnahme durch Lösung oder Adsorption während der Wolkenbildung und die Auswaschungen der Atmosphäre durch den fallenden Niederschlag (Richter & Meissner 2003). Zum anderen werden Partikel mit einem Durchmesser größer  $10 \mu\text{m}$  durch die Gravitationskraft deponiert und als sedimentäre Spezies bezeichnet. Partikel mit einem Durchmesser kleiner als  $10 \mu\text{m}$  können aufgrund von Luftturbulenzen nicht bis auf die Erdoberfläche absinken und werden der trockenen Deposition zugerechnet, da der Transport insbesondere durch die Ablage an Akzeptoroberflächen erfolgt (Richter & Meissner 2003).

### 1.3.2 Verhalten von Schwefel in der ungesättigten und gesättigten Zone

Schwefel kommt im Boden in organischer und anorganischer Form vor und kann Oxidationsstufen von  $-II$  (Sulfide) bis  $+VI$  (Sulfate) annehmen. Durch Reduktion und Oxidation werden die einzelnen Formen des Schwefels umgewandelt. Über die Schwefeldeposition gelangt Schwefel mit dem Sickerwasser als gelöstes Sulfat in die Bodenzone, wo ein Teil des Sulfats über die Vegetation entzogen wird (Abbildung 7).

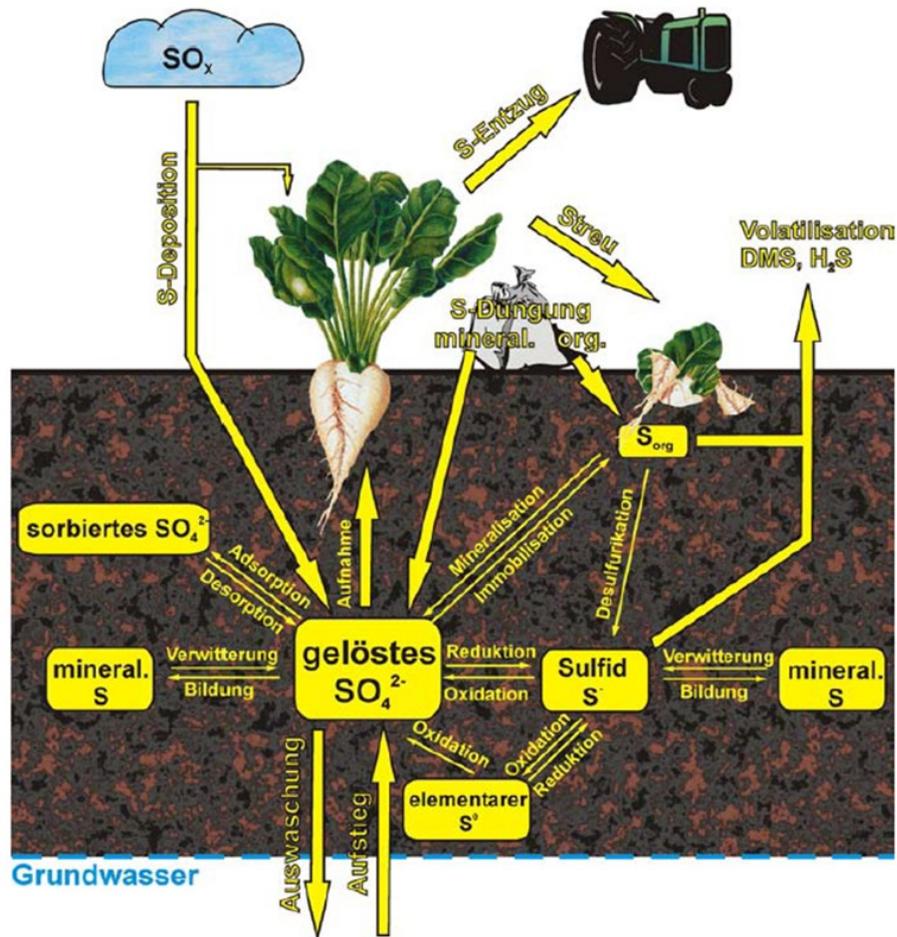
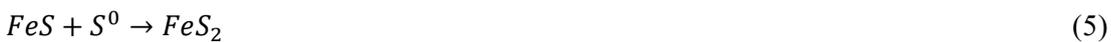
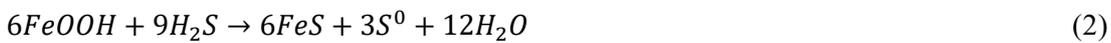


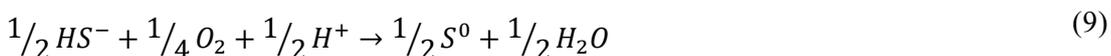
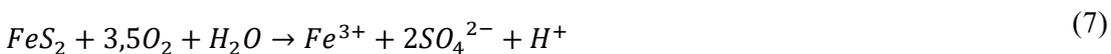
Abbildung 7: Komponenten der Schwefelbilanz (Gisi 1997; Richter 2003).

Unter oxidierenden Bedingungen ist die vorherrschende Schwefelspezies Sulfat. Unter reduzierenden Bedingungen werden Sulfat und elementarer Schwefel zu Sulfid umgesetzt. Unter oxidierenden Bedingungen werden Sulfid und elementarer Schwefel zu Sulfat überführt. Sulfid wird im Boden zudem durch Desulfurikation organischen Schwefels gebildet. Durch Mineralisation kann organischer Schwefel in gelöstes Sulfat umgewandelt werden. Organischer Schwefel unterliegt dem biochemischen Prozess der dissimilativen Sulfatreduktion, bei welchem Sulfat zur Energiegewinnung von Mikroorganismen verbraucht wird (Berresheim 1998). Bei der dissimilativen Sulfatreduktion, die unter anaeroben Bedingungen stattfindet,

setzen spezielle Mikroorganismen (Desulfovibrio-Bakterien) Sulfat, anstelle des fehlenden Sauerstoffs, als Elektronenakzeptor ein und gewinnen aus Redoxreaktionen Energie (Mattheß 1961; Berresheim 1998). Hierbei entsteht Schwefelwasserstoff (Formel 1), welcher mit gelöstem Eisen zu amorphem Eisenmonosulfid (Formel 2) reagiert. Unter dem Einfluss von elementarem Schwefel entsteht aus Mackinawit Greigit (Formel 3) und in einem weiteren Schritt Pyrit (Formel 4). Pyrit kann auch direkt aus der Reaktion von Eisenmonosulfid mit Schwefel entstehen (Formel 5). Eine direkte Ausfällung von Eisendisulfid (Formel 6) ist in einem temporär oxidierenden Milieu möglich, wobei das Eisendisulfid zunächst in einem amorphen Zustand vorliegt (Doelter & Leitmeier 1926; Berner 1984; Wilkin & Barnes 1996; Wisotzky 2011).



Zu den wichtigsten Eisen(di)sulfiden zählen Pyrit und Markasit, Mackinawit und Greigit sind Eisenmonosulfide. Pyrit und Markasit haben dieselbe chemische Formel ( $FeS_2$ ), Pyrit jedoch eine kubische und Markasit eine orthorombische Symmetrie (Kuntze et al. 1994). Eisen(di)sulfid bildet sich unter anoxischen Bedingungen und verwittert unter Einfluss von Sauerstoff leicht. Der einflussnehmende Faktor auf die Markasit- bzw. Pyritbildung ist der pH-Wert. In einem sauren Milieu ( $pH < 4$ ) bildet sich Markasit, mit zunehmendem pH-Wert steigt der Anteil von Pyrit, wobei ab einem pH-Wert  $> 6$  nur noch Pyrit zu erwarten ist (Wisotzky 2011). Pyrit und Markasit bilden sich sekundär aus Eisenmonosulfiden oder direkt bei der Reaktion von Fe(II) mit Sulfid (Berner 1984; Knöller & Trettin 2003). Unter oxidierenden Bedingungen verwittern Eisen(di)sulfide und die Produkte werden wiederum dem Schwefelkreislauf zugeführt (Formel 7).



Schwefelwasserstoff, aus der dissimilatorischen Sulfatreduktion, kann von phototrophen (Thiobacillus) Bakterien, im Grenzbereich zwischen aerobem und anaerobem Milieu lebend, und photoautotrophen Bakterien (Chlorobacteriaceae), im reduzierenden Milieu vorkommend, wiederum zu Sulfat oder elementarem Schwefel oxidiert werden (Formel 8 und 9)(Nicholson et al. 1988; Toran & Harris 1989).

Sulfat kann im Sediment durch Aluminium- und Eisenoxide sowie Eisenhydroxide in Tonmineralen durch elektrostatische Kräfte adsorbiert werden (Martinson et al. 2003; Richter et al. 2005). Zudem kann Sulfat in Carbonaten (Gips, Anhydrit) infolge von Fällungsreaktionen vorliegen (Ludwig & Balkenhol 2001; Richter et al. 2005). Verdunstungsprozesse in der ungesättigten Zone und damit einhergehende verringerte Löslichkeiten bewirken die Bildung eines Bodenniederschlags in Form von Calciumsulfat. Ein Wiederanstieg des Wassergehalts führt zu einer Rücklösung des Calciumsulfats (Richter & Meissner 2003). Dieser Prozess spielt insbesondere in der kapillaren Zone eine Rolle, in der das Kapillarwasser im Fall einer hohen Sulfatkonzentration im Grundwasser eine im Vergleich zum Sickerwasser höhere Sulfatkonzentration besitzt. Verdunstungsvorgänge in der ungesättigten Zone beschreiben im Rahmen dieser Arbeit den Übergang des Aggregatzustands von flüssig nach gasförmig. Bei diesem Übergang herrscht ein Potenzialgleichgewicht zwischen dem Gesamtpotenzial des Wassers in der Bodenlösung sowie dem Gesamtpotenzial des Wasserdampfs in der Bodenluft (Marshall et al. 1999; Hartge et al. 2014). Wie auch die flüssige Phase, bewegt sich der Wasserdampf zum Ort mit dem niedrigeren Potenzial. In der ungesättigten Zone herrscht ein Dampfdruckgefälle von der Grundwasseroberfläche (Potenzialquelle) hin zur Geländeoberkante (Potenzialsenke) (Scheffer & Schachtschabel 2002; Hartge et al. 2014), was zur Folge hat, dass die Bodenluft mit abnehmender Entfernung zur Geländeoberkante wasserdampfermer wird (Heinrich 1950; Knapp 1973). Entsprechend des Potenzialgradienten bewegt sich der Wasserdampf im Porenraum und es erfolgt eine Wassernachlieferung aus tieferen Schichten, indem die Bodenluft neues Wasser aufnimmt (Verspohl 1971). Diese Wassernachlieferung entsteht aufgrund des zunehmenden hydraulischen Potenzialgradienten, der sich infolge der abnehmenden Wassergehalte einstellt. Der eigentliche Evaporationsvorgang erfolgt demzufolge an der Bodenoberfläche, während in der Tiefe Verdunstung infolge des Wasserdampfstroms hin zur Geländeoberkante stattfindet.

Einen wesentlichen Einfluss auf den Sulfatgehalt des Sickerwassers in der Passage der ungesättigten Zone haben Reaktionen mit der Bodensubstanz. Oxidations-, Lösungs-, und Desorptions-Prozesse bewirken eine Mobilisierung von Schwefelverbindungen und führen zu einem Austrag mit dem Sickerwasser in das Grundwasser.

### 1.3.3 Grundlagen der Schwefelisotopie

Die isotopische Zusammensetzung einer Probe wird massenspektrometrisch bestimmt, wobei relative Massenverhältnisse der Isotope analysiert werden. Das Ergebnis ist eine Abweichung des Isotopenverhältnisses zum internationalen Standard. Für Schwefelisotope wird der V-CDT Standard herangezogen, bei dem es sich um Troilite (FeS) des Canyon Diabolo Meteoriten handelt (Clark & Fritz 1997). Schwefel besitzt vier stabile Isotope ( $^{32}\text{S}$  bis  $^{36}\text{S}$ ), von denen aufgrund der relativen Häufigkeit  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  für die Analyse verwendet werden.

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Probe}} = \frac{(^{34}\text{S}/^{34}\text{S}_{\text{Probe}}) - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{CDT}})}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{CDT}})} * 1000 \quad (10)$$

Entsprechend der Formel 10 ergeben sich bei einer Anreicherung von schwerem  $^{34}\text{S}$  gegenüber dem Standard positive Isotopen-Werte und bei einer Abreicherung der Probe an  $^{34}\text{S}$ , negative Isotopenwerte. Die Grundlage für die An- oder Abreicherung eines Isotops ist die Isotopenfraktionierung. Leichte Isotope reagieren aufgrund ihrer geringeren Bindungsenergie schneller auf Phasenüberhänge als schwere Isotope, weil weniger Energie notwendig ist, um die Bindung zu brechen (Clark & Fritz 1997). Prozesse, die eine Fraktionierung bewirken sind Oxidation und Reduktion.

Bei der Reduktion von gelöstem Sulfat zu mineralisch gebundenem Sulfid wird die Probe an leichtem Schwefel abgereichert. Demgemäß ist das Grundwasser bei Reduktionsvorgängen durch eine Abreicherung an leichtem Schwefel ( $^{32}\text{S}$ ) und einer Anreicherung an  $^{34}\text{S}$  gekennzeichnet ( $\delta^{34}\text{S}$  wird positiver). Im Grundwasser kommt es gleichzeitig zu einer Abnahme der Sulfatkonzentration. Entsprechend zeigt das durch die Reduktion entstandene Sulfid ( $\text{FeS}_2$ ) negative  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte mit einem relativen Überschuss an  $^{32}\text{S}$ . Bei der Oxidation von Sulfid zu Sulfat wird  $^{32}\text{S}$  wegen der geringen Bindungsstärke im Sulfat angereichert. Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Grundwasser werden relativ negativer bei einem Anstieg der Sulfatkonzentration. Folglich wird Sulfid an schwerem Schwefel angereichert und die Isotopensignatur nimmt positive Werte an (Vieth 2003; Junghans & Tichomirowa 2009). Im Grundwasser gelöstes Sulfat aus Calciumsulfatlösung ist durch die Anreicherung der Probe an  $^{34}\text{S}$  gekennzeichnet und hat somit einen positiven  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert. Dieses Merkmal wird zur Prozessidentifizierung anhand der Grundwasserproben herangezogen.

### 1.3.4 Potenzielle Schwefelquellen im Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet Grunewald ist von zahlreichen potenziellen Schwefelquellen beeinflusst, die in den folgenden Punkten erläutert werden.

#### Schwefeldeposition

Sulfat kann der Bodenzone durch Niederschläge zugeführt werden (Grieschek & Worch 2003). Dabei ist die Zusammensetzung der Niederschläge abhängig von der Nähe des Meeres, der Art der umgebenden Landschaften, der Bevölkerungsdichte und der Industrie. Nach Mattheß (1961) zeigen Niederschläge in der Umgebung von Städten und Industriegebieten einen erhöhten Gehalt an Sulfationen. Dies ist auf die hohen Schwefeldioxidgehalte zurückzuführen, die in den Rauchgasen von Industriebetrieben, der Kohlefeuerungen und den Abgasen der Verbrennungsmotoren enthalten sind. Die in Kohle enthaltenen Schwefelverbindungen werden beim Verbrennungsprozess zu flüchtigem Schwefeldioxid oxidiert. Über die Rauchgase gelangt das Schwefeldioxid in die Atmosphäre, wobei ein Teil direkt vom Boden oder von Pflanzen adsorbiert wird oder in der Luft mit Wasser zu Schwefelsäure reagiert und mit den Niederschlägen auf den Boden gebracht wird (Richter & Meissner 2003). Dabei sind die Sulfatgehalte in den Niederschlägen im Winter größer als im Sommer, was auf die größeren Mengen verbrannter Kohle aufgrund des erhöhten Heizbedarfs zurückzuführen ist. Der Sulfatgehalt der Niederschläge ist abhängig vom Schwefeldioxidgehalt in der Luft, der wiederum von der Schwefeldioxidmenge in den industriellen und häuslichen Rauchgasen, der Art und Menge der Niederschläge sowie der Windrichtung, Windgeschwindigkeit und jahreszeitlichen Schwankungen des Rauchgasausstoßes beeinflusst wird (Mattheß 1961). Zudem haben Bäume einen auskämmenden Effekt auf die Schwefeldeposition (Johnson 1984; Alewell 1995; Fischer 1996; Feger & Rödelsperger 2003). Mit der Laubstreu gelangen die deponierten Luftschadstoffe auf den Waldboden, wo diese mit dem Niederschlag über das Sickerwasser in den Boden eingetragen werden. Im Südwesten Berlins gelegen, ist der Grunewald dem Einfluss von Industrie- und urbanen Abgasen ausgesetzt gewesen. Diese Schwefelquelle wird in Kapitel 2 untersucht.

#### Oxidation von Sulfidmineralen

Das Untersuchungsgebiet Grunewald ist eiszeitlich geprägt und umfasst mit der Grunewaldseenrinne und dem Grunewaldgraben zwei eiszeitliche Entwässerungsrinnen, die im Brandenburger Stadium der Weichsel-Kaltzeit ausgeprägt wurden. Ebendiese Gebiete werden als (zum Teil vererdete) Niedermoorgebiete deklariert (Umweltatlas Berlin 2013a). Wie in Abschnitt 1.3.2 erläutert, hat die Eisen(di)sulfidbildung in organischem Material einerseits eine Senkenfunktion hinsichtlich Sulfat, unter oxidierenden Bedingungen stellt organisches Material jedoch eine Quelle für Sulfat dar. Neben organischem Material ist die Oxidation von Eisen(di)sulfiden im Sediment eine zusätzliche Quelle. Die Zugehörigkeit des

Untersuchungsgebiets zum Einzugsgebiet der Trinkwassergewinnung der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder bedingt eine hohe Grundwasserdynamik. Der Zyklus von sinkendem und wieder ansteigendem Grundwasser bewirkt eine Änderung der Redoxverhältnisse, was zu einer Auswaschung der Oxidationsprodukte mit dem Grundwasser führt. Dieser Eintragspfad wird in Kapitel 3 diskutiert.

#### Gipslösung aus Bau- und Trümmerschutt

In Berlin wird von einer Gesamtmenge des angefallenen Trümmerschutts von 55 Mio. bis 100 Mio. m<sup>3</sup> ausgegangen (Fichtner 1977). Die Standorte der Ablagerungsflächen wurden, hinsichtlich des Grundwasserschutzes, an Lokalisationen mit einer großen Grundwasserüberdeckung und/oder geringen Verschmutzungsempfindlichkeit des Grundwassers ausgewählt (Fichtner 1977). Neben den offiziellen, dokumentierten Altablagerungsflächen wurden beispielsweise Bombenrichter, Unterkellerungen zerstörter Gebäude und Senken mit Trümmerschutt verfüllt, hier fehlen jedoch genaue Informationen über die Art und Menge des abgelagerten Schutts (mündliche Mitteilung Bezirksamt Charlottenburg-Wilmersdorf 2017). Heute lagern im Raum Berlin 42 Mio. m<sup>3</sup> Trümmerschutt in 22 Trümmerschuttdeponien, wobei der Teufelsberg mit 26 Mio. m<sup>3</sup> die größte Deponie darstellt (Abel 2015). Das im nördlichen Grunewald gelegene Gebiet war aufgrund der Pläne zur Errichtung einer wehrtechnischen Fakultät bereits abgeholzt. Zudem zeichnet es sich durch eine gute Erreichbarkeit aus, lag fernab von Wohngebieten und konnte gut in das Landschaftsbild integriert werden (Fichtner 1977; Forßbohm 2009). Die Planung von 1949 umfasste ursprünglich eine Lagerung von 12 Mio. m<sup>3</sup> Trümmerschutt. 1954 bedurfte es einer Erweiterung der Schüttung, die sich bis zur Schließung der Kippe 1972 auf 26 Mio. m<sup>3</sup> beläuft (Forßbohm 2009).

In Trümmerschuttböden können hohe Schwefelgehalte nachgewiesen werden, welche anorganisch, in Form von Gips gebunden sind. Der Gipsgehalt kann bis zu 12 g/kg betragen (Mathes 2013; Abel 2015). Untersuchungen an Trümmerschuttproben ergaben eine Sulfatquelle in Höhe von 2-40 g/kg. Der Sulfatgehalt mineralischer Böden beträgt zwischen 0,1 und 0,6 g/kg. Der natürliche Vorrat von Sulfat in Böden befindet sich überwiegend im organischen Material, während das Vorkommen von Gips selten ist (Abel 2015). Sickerwasser löst Sulfat aus dem Gips des Trümmerschutts und verlagert dieses in das Grundwasser. Im Untersuchungsgebiet stellt der Trümmerschuttberg Teufelsberg die größte potenzielle Schwefelquelle aus Altablagerungen dar. Neben der bekannten Trümmerschuttdeponie im Norden des Untersuchungsgebiets sind zahlreiche Altlastenverdachtsflächen im Grunewald und dem angrenzenden Stadtgebiet ausgewiesen (Auskunft der Bezirksämter Charlottenburg-Wilmersdorf und Steglitz-Zehlendorf 2017). Demnach ist dieser Eintragspfad für Sulfat bei den

Sulfatumsetzungsprozessen im Grundwasserschwankungsbereich (Kapitel 3) zu berücksichtigen.

#### Sulfatbelastung durch Oberflächengewässer

In der Infiltration von Oberflächenwasser ist nach Grieschek & Worch (2003) ebenfalls eine Eintragsquelle für Sulfat im Grundwasser zu sehen. Dabei sind die Sulfatkonzentrationen der Oberflächengewässer abhängig von der Geologie des Einzugsgebiets und den mitgeführten Sulfatfrachten. Das Havelwasser wird für die Gewinnung von Uferfiltrat genutzt (Jüring & Patt 2005; Möller et al. 2008). Würde die Havel eine hohe Sulfatfracht mit sich führen, könnte dies als Sulfatquelle für den Grunewald in Betracht gezogen werden. Eine in diesem Zusammenhang zu nennende Quelle ist die durch Bergbau bedingte Sulfatbelastung des Grundwassers durch Sulfidoxidation und Grubenwasserableitungen in Vorfluter und die Infiltration des belasteten Oberflächenwassers (Grieschek & Worch 2003). Über die Spree, die bergbaubedingt Verockerungsprodukte mit sich führt, wird zusätzlich eine Sulfatfracht transportiert (Peschel 2014). Die Spree mündet in die Havel (WSV 2015), wodurch ein Teil des Sulfats in die Havel geleitet wird. Die Gewinnung von Uferfiltrat aus dem Havelwasser kann somit zu erhöhten Sulfatkonzentrationen im Rohwasser der Trinkwasserbrunnen beitragen. In dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich die Sulfatkonzentrationen im Grundwasser sowie der Eluate betrachtet.

#### 1.4 Bisherige Untersuchungen

Im vorangegangenen Forschungsprojekt „Sulfatkonzentrationen im Berliner Grundwasser – Identifizierung der relevanten Sulfatquellen und Sulfatsenken“ (Pekdeger et al. 2014) wurde die Funktion von Niedermoorgebieten als Sulfatquelle bzw. -senke untersucht. Hierfür wurden Isotopenuntersuchungen mit  $\delta^{34}\text{S}$  zur Herkunftsbestimmung des Sulfats durchgeführt sowie Sulfatkonzentrationen an Grundwassermessstellen im An- und Abstrom am Rand von Niedermoorgebieten im Grunewald gemessen. Die Analysen ergaben, dass das Grundwasser im Grunewald überwiegend als Mischwasser (Sulfidoxidation, Sulfatreduktion, Bau-/Trümmerschutt) anzusehen ist und die untersuchten Niedermoore im Grunewald als Sulfatsenken fungieren (Pieske 2013). Zusätzlich wurden Berechnungen zum Verlauf der durch Trümmerschutt verursachten Sulfatströme - ausgehend vom Teufelsberg - durchgeführt, um das Eintreffen der Sulfatfracht an den Brunnengalerien der Havel zu prognostizieren. Pieske (2013) kalkulierte das Eintreffen der Sulfatfracht im Jahr 2056 an den Brunnengalerien Lieper Bucht und Tiefwerder. In der dritten und aktuellen Phase des Forschungsvorhabens im Grunewald (Schneider et al. 2018) werden die Oxidation von Sulfidmineralen durch die Oszillation der Grundwasseroberfläche, die Gipslösung aus Bau- und Trümmerschutt sowie die

atmosphärische Schwefeldioxiddeposition mit dem Ziel der Identifizierung und Lokalisierung möglicher Sulfatquellen untersucht.

Bislang werden in der Literatur die Auswirkungen von Schwefeldepositionen auf die Umwelt hauptsächlich im Zusammenhang mit Waldschäden betrachtet. Erkenberg et al. (1996) untersuchten beispielsweise Waldböden im Hinblick auf den Einfluss atmosphärischer Schwefeleinträge auf die Schwefelausstattung von Waldböden. Die hinsichtlich der Waldschäden untersuchten Gebiete sind weltweit verteilt. Ishida & Takenaka (2014) prüften den Einfluss anthropogener Deposition auf die Waldböden Japans. McDonnell et al. (2013) erkundeten den Einfluss des Landmanagements und der Schwefeldepositionen auf die Wälder des Appalachen Gebirges in Nordamerika. Generell wird das Verhalten von Schwefel vor allem in der Bodenzone betrachtet (Stremme 1950; Autry & Fitzgerald 1993; Dail & Fitzgerald 1999). Die Entwicklung der Schwefeldioxidemissionen werden global in Smith et al. (2001) und Smith et al. (2010) dargestellt. Für Deutschland wird die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Eintrags in Bozau et al. (2015) untersucht. Markan & Fischer (1991); Fischer (1996) untersuchten speziell die Immissionsbelastung der Berliner Forsten. Richter (2003) analysierte die Verlagerung von Sulfat in Böden und die Ableitung von Empfehlungen zur Steuerung des Eintrags in das Grundwasser. Dabei wird der atmosphärische Eintrag jedoch wenig beachtet und hauptsächlich die Auswirkung von Schwefeldüngungsmitteln auf den Sulfat-Schwefelaustrag unter verschiedenen Anbauvarianten untersucht. Hier werden lediglich die oberen drei Bodenmeter einbezogen. Anzumerken ist, dass der überwiegende Teil der Literatur vor dem Jahr 2000 erschienen ist. Das hängt vermutlich mit der Problematik des sogenannten „Waldsterbens“ in den 1980er und 1990er Jahren zusammen, welches mit der Luftverschmutzung in Verbindung gebracht wurde. Die von Richter et al. (2005) durchgeführten Feld- und Lysimeterversuche zur Retardation von Sulfat in Böden stellen eine wichtige Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Ermittlung der Retardationsfaktoren dar.

Die Wirkung von Eisen(di)sulfid auf die Grundwasserchemie wurde im Rahmen der Flutung von Tagebauseen umfassend untersucht. Die Arbeiten von Wisotzky (1994;1996;2015) befassen sich mit der Bedeutung von Eisen(di)sulfid für die Grundwasserchemie, insbesondere im Bereich von Braunkohletagebaukippen des Rheinischen Braunkohlereviere. Der in diesem Rahmen beschriebene Prozess der Eisen(di)sulfidoxidation ist die Grundlage für die Prozessinterpretation im Grundwasserschwankungsbereich des Untersuchungsgebiets Grunewald.

Die potenzielle Belastung des Grundwassers durch Bau- und Trümmerschutt wurde in Abel (2015), Mathes (2013) und Mekiffer (2009) hinreichend untersucht. Die Autoren quantifizierten die Sulfatquelle in urbanen, durch Bau- und Trümmerschutt belasteten Böden

und ermittelten einen Gipsgehalt von bis zu 12 g/kg in den Trümmerschuttböden des Teufelsbergs (Abel et al. 2015). Diese Erkenntnis ist grundlegend für die Bewertung des beständigen Sulfateintragspfades aus Bau- und Trümmerschutt im Untersuchungsgebiet.

Die Untersuchung der gesamten Sickerwasserzone auf den Sulfatgehalt und die Sulfatverlagerung im Hinblick auf die Sicherung der Grundwasserqualität wurde bisher noch nicht verfolgt. Der Einfluss der atmosphärischen Schwefeldioxiddeposition wurde zwar oberflächennah im Hinblick auf die Beeinflussung der Waldvegetation analysiert, jedoch als Ursache für eine Sulfatproblematik im Grundwasser noch nicht diskutiert.

## 1.5 Durchgeführte Untersuchungen

Für die durchgehende teufenorientierte Sedimentprobennahme zur Identifizierung möglicher Sulfatquellen wurden Bohrungen im Untersuchungsgebiet Grunewald abgeteuft, die den folgenden Kriterien unterlagen:

- Grundwasserflurabstand < 30 m
- Sickerwasserverweilzeit > 20 a

Das Kriterium der Sickerwasserverweilzeit richtet sich nach dem erwarteten, durch die atmosphärische Schwefeldioxiddeposition hervorgerufenen Plateau in der eluierbaren Sulfatkonzentration. Denn nach 1989 ist ein stetiger Rückgang der Schwefeldioxidgehalte in der Luft zu verzeichnen (Kapitel 2). Zudem musste die Befahrbarkeit der Forstwege mit dem Bohrgerät sichergestellt sein und eine Beeinträchtigung des Forstes Grunewald ausgeschlossen werden. Die Bohrungen wurden im Rammkernverfahren mit durchgehender Gewinnung gekernter Proben abgeteuft und die Grundwassermessstellen wurden mittels Hohlbohrschneckenverfahren errichtet.

Die Bohrkern (100 cm Länge) wurden in 20-cm-Abschnitte unterteilt, von denen Wassergehaltsbestimmungen durchgeführt (DIN 18121-1:1998-04) und anschließend Eluate angesetzt wurden (DIN 19529:2009-01). Von den Eluaten wurden die Hauptkationen und -anionen analysiert, zudem die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert und der Gehalt an Hydrogencarbonat bestimmt. Außerdem wurde die Korngrößenverteilung mittels kombinierter Sieb- und Schlämmanalyse (DIN 18123:2011-04) ermittelt.

Mit fortschreitendem Erkenntnisgewinn wurden Säulenversuche zur Bestimmung der Sulfatretardation in Grunewald-typischem Sediment konzipiert (Abschnitt 2.3), um die Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat zu sublimieren (Abschnitt 2.4). Des Weiteren wurden Versuche zur Calciumsulfatausfällung infolge von Verdunstung im Kapillarsaum sowie Säulen- und Batchversuche zum Sulfatlösungspotenzial aus Eisen(di)sulfid durchgeführt (Abschnitt 3.3.3).

Die neu errichteten Grundwassermessstellen sowie Grundwassermessstellen der BWB und SenUVK wurden im Oktober 2017 und April 2018 unter Einsatz einer Unterwasserpumpe (Grundfos MP1) hinsichtlich Hauptkationen und -anionen beprobt. Im Oktober 2017 wurden zusätzlich Isotopenproben gewonnen.

## 2 Sulfatverlagerungsprozesse aus atmosphärischer Deposition

Das übergeordnete Ziel dieses Kapitels ist es, den Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser zu bewerten. Hierfür werden zunächst die Sickerwasserbewegung und die stattfindenden Wechselwirkungen des im Sickerwasser gelösten Sulfats mit der Bodenmatrix betrachtet. Diese Wechselwirkungen können mit dem Retardationsfaktor beschrieben werden, dessen Ermittlung im ersten Abschnitt des Kapitels dargelegt wird. Der zweite Abschnitt fokussiert die Sulfatverteilung in der ungesättigten Zone und erzielt eine Quantifizierung der atmosphärisch bedingten Sulfatkonzentration im Grundwasser.

### 2.1 Entwicklung der Schwefeldioxidemissionen in Berlin

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas (GESTIS-Stoffdatenbank 2015), das vorwiegend bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe und der Verhüttung von Erzen in industriellen Prozessen durch die Oxidation des im Brennstoff enthaltenen Schwefels entsteht (Kaminsky 1983). Schwefelemissionen erfolgen in Deutschland zu 96% über anthropogene Quellen, wobei den größten Anteil die Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Öl und die Verhüttung von Eisen darstellt (Richter & Meissner 2003).

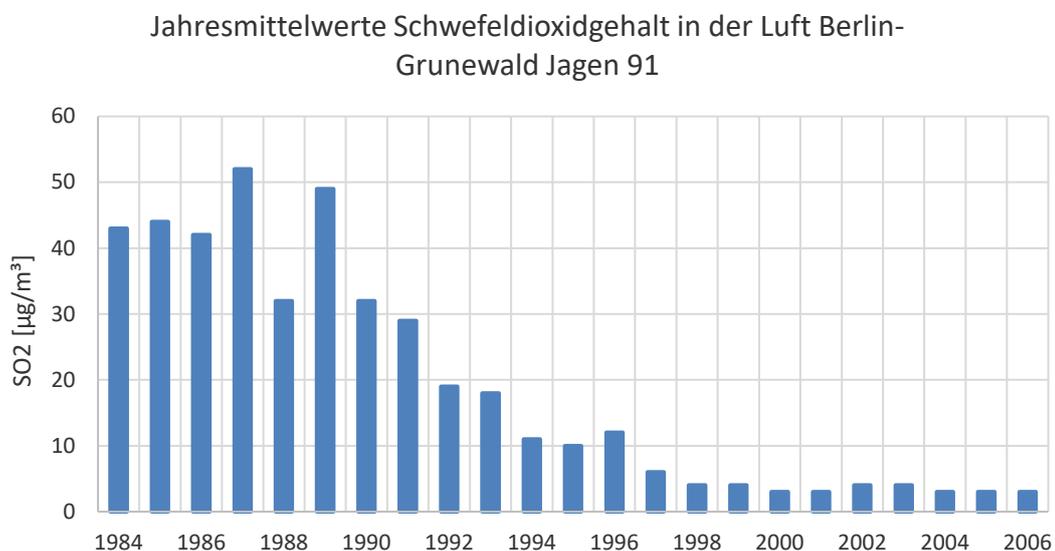


Abbildung 8: Verlauf der Jahresmittelwerte von Schwefeldioxid in der Luft 1984-2005 Messstation Jagen 91 (SenStadtUm 2005).

In Abbildung 8 ist der Verlauf der Jahresmittelwerte von Schwefeldioxidgehalten in der Luft von 1984-2006, der Messstation Jagen 91 im Grunewald, dargestellt. Ab 1989 ist am Standort Jagen 91 ein stark abnehmender Trend der Schwefeldioxidgehalte in der Luft wahrzunehmen (1989-1992: 30 µg/m<sup>3</sup> Abnahme). Bis 2006 ist weiterhin ein abnehmender Trend vorhanden, mit einem Peak im Jahr 1996 (12 µg/m<sup>3</sup>). Ab 1998 stellt sich der Schwefeldioxidgehalt in der

Luft auf einen gleichbleibend geringen Wert zwischen 3-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ein. Im Jahr 2006 enden die Aufzeichnungen zum Schwefeldioxidgehalt in der Luft, da sich diese auf einem gleichbleibend geringen Niveau befinden (SenStadtUm 1997). Der Ausreißer im Jahr 1988 kann auf mildere Temperaturen im Winter 1987/1988 zurückgeführt werden (DWD 2019). Die abrupt abnehmenden Schwefeldioxidkonzentrationen in der Luft erfolgen mit der Inbetriebnahme der Rauchgasentschwefelungsanlagen. Im Jahr 1988 wurde die Rauchgasentschwefelungsanlage im Kraftwerk Oberhavel in Betrieb genommen, 1989 folgte die Inbetriebnahme im Heizkraftwerk (HKW) Rudow, HKW Charlottenburg sowie HKW Reuter West (SenStadtUm 1997). Zudem ist die Abnahme der Schwefeldioxidgehalte in der Luft auf zahlreiche Betriebsstillegungen in der ehemaligen DDR zurückzuführen, die im Zuge der deutschen Wiedervereinigung erfolgten. Einen wesentlichen Beitrag zur bis heute stetigen Abnahme der Schwefeldioxidgehalte leisten die Sanierungen der Altbaubestände sowie die Ausweitung von Fern- und Gasheizungen. Die verbesserte Wärmedämmung, technisch verbesserte Heizanlagen sowie der Rückgang der Gesamtzahl der genehmigungsbedürftigen Industrieanlagen in Berlin führen ebenso zur Emissionsminderung (Richter & Meissner 2003).

Fischer (1996) führte von Oktober 1986 bis Juli 1993 im Grunewald (Jagen 91) Messungen hinsichtlich der Schwefeldioxidkonzentration in der Luft durch. Die Messungen erfolgten in 4 m Höhe und werden als mittlere monatliche Schwefeldioxidkonzentration angegeben (Abbildung 9). Die höhere zeitliche Auflösung der Messung verdeutlicht die Saisonalität, mit hohen Schwefeldioxidkonzentrationen im Winter und geringeren in den Sommermonaten. Kennzeichnend sind die wesentlich geringeren mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentrationen in den Wintermonaten 1991/1992 und 1992/1993.

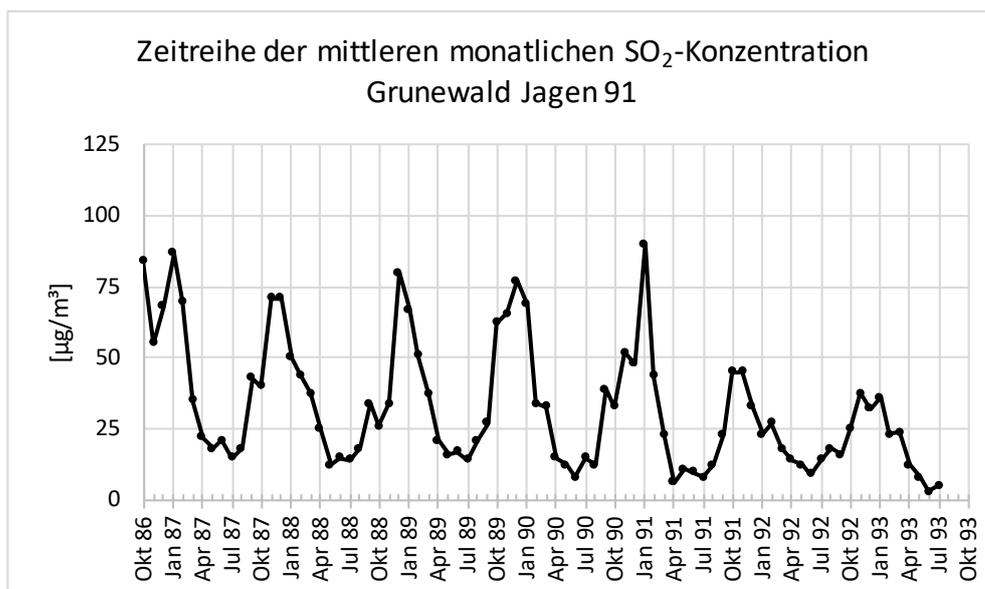


Abbildung 9: Monatliche SO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft, Jagen 91 in 4 m Höhe (verändert nach Fischer (1996)).

Gelangt Sulfat über die trockene oder nasse Deposition auf die Geländeoberfläche, wird es mit dem Sickerwasser über die ungesättigte Zone in das Grundwasser verlagert. Daher gilt es zu prüfen, ob eine Ursache für die hohen Sulfatgehalte im Grunewaldgebiet in der Schwefeldioxidemission früherer Jahre liegen könnte. Da seit 1989/90 Rauchgasentschwefelungsanlagen, die das durch die Verbrennung freigesetzte Schwefeldioxid filtern, in Industriebetrieben vorschriftsmäßig eingebaut werden müssen, ist bis heute eine Verminderung der Schwefeldioxidemission in der Luft um 90% zu registrieren (Kaminsky 1983). Ebendiese Maßnahme spiegelt sich in den Schwefeldioxidmessungen im Grunewald-Jagen 91 wider (Abbildung 8 und 9). Daher gilt es zu prüfen, ob der Rückgang der Schwefeldioxidemissionen ebenso einen Rückgang der Sulfatgehalte in der Sickerwasserzone im Grunewald mit sich bringt.

## **2.2 Theoretische Grundlagen**

Nachfolgend werden die theoretischen Grundlagen für die Beurteilung der Sulfateintrags- und Verlagerungsprozesse aus atmosphärischer Deposition abgehandelt. Sulfat wird in der ungesättigten Zone retardiert, weshalb die Bestimmung eines Retardationsfaktors für Sulfat erforderlich ist. Maßgeblich für die Verlagerungsprozesse ist die Sickerwasserbewegung, auf die nachfolgend eingegangen wird.

### **2.2.1 Sickerwasserbewegung**

Die durch das Darcy-Gesetz beschriebene stationäre Strömung kommt natürlich nur im Grund- und Stauwasserbereich vor, in dem der Wassergehalt über einen großen Zeitraum nahezu konstant ist (Hartge et al. 2014). Für die ungesättigte Zone ist diese stationäre Annahme nicht gültig, hier haben der Einfluss von Niederschlag, Evaporation, pflanzlicher Wasseraufnahme, kapillarem Aufstieg und Versickerung Geltung. Aufgrund dieser zeitlich variablen Faktoren wird die Wasserbewegung in der ungesättigten Zone durch instationäre Strömungsverhältnisse charakterisiert und mit der Richards-Gleichung (Richards 1931) beschrieben. Den wesentlichen Unterschied einer Wasserbewegung in einem ungesättigten gegenüber einem gesättigten Medium stellt der Druck dar, der in diesem Fall durch kapillare Kräfte bestimmt wird. Zudem hängt die hydraulische Leitfähigkeit von der Sättigung des Mediums ab (Richards 1931). Durch die Einführung der Beziehung zwischen hydraulischer Leitfähigkeit und Wasserspannung übertrug Richards (1931) die Darcy-Gleichung auf den wasserungesättigten Bereich, indem er die Kontinuitätsgleichung (Massenerhalt des Fluids) und das Darcy-Gesetz (Strömungsverhalten im porösen Medium) kombinierte. Hartge et al. (2014) führt an, dass eine Wasserbewegung in einem ungesättigten porösen Medium unbeeinflusst dessen ist, ob der Porenraum Luftinklusionen oder Mineralteilchen enthält und das Darcy Gesetz aufgrund der

Unabhängigkeit von der Partikelgröße und der Art der Lagerung ist und damit für den ungesättigten Bereich gültig ist. In Anbetracht der Einflüsse wie z.B. pflanzliche Wasseraufnahme und kapillarer Aufstieg, die in der ungesättigten Zone agieren, werden folgend die Potenziale eruiert, die wirken, wenn Wasser über die ungesättigte Zone dem Grundwasser zugetragen wird.

Im Hinblick auf die wirkenden Potenzialfelder unterliegt das Wasser oberhalb der Grundwasseroberfläche aufgrund von Wassergehaltsänderungen durch Niederschlag und Verdunstung anderen Gesetzmäßigkeiten als unterhalb der Grundwasseroberfläche. Einheitlich für beide Zonen ist dennoch die Wasserbewegung in Folge von Potenzialunterschieden (Hartge et al. 2014). Für die Beschreibung der Arbeit, die notwendig ist, um Wasser von einem gegebenen Punkt eines Kraftfeldes auf eine bestimmte Höhe anzuheben, werden Potenziale herangezogen (Scheffer & Schachtschabel 2002). Das hydraulische Potenzial ( $\Psi_H$ ) entspricht dem Gesamtpotenzial im Boden und setzt sich aus dem Gravitationspotenzial ( $\Psi_z$ ) sowie dem Matrixpotenzial ( $\Psi_m$ ) zusammen. Das Gravitationspotenzial beschreibt den Einfluss der Gravitation auf die Wasserbewegung und ist oberhalb der Grundwasseroberfläche positiv. Das Matrixpotenzial entsteht infolge des Wirkens von Adhäsions- und Kapillarkräften und ist oberhalb der Grundwasseroberfläche negativ, wobei es zur Geländeoberkante hin negativer wird (siehe Abbildung 10). Als Grund ist die zunehmende Wasserspannung infolge steigender Trockenheit zu nennen (Scheffer & Schachtschabel 2002). Das Matrixpotenzial steht demnach unter dem Einfluss der Bodenmatrix und wirkt dem Gravitationspotenzial entgegen. Je weniger Wasser ein Boden enthält, umso stärker wirken folglich die matrixbedingten Kräfte und der Wert des Matrixpotenzials wird geringer.

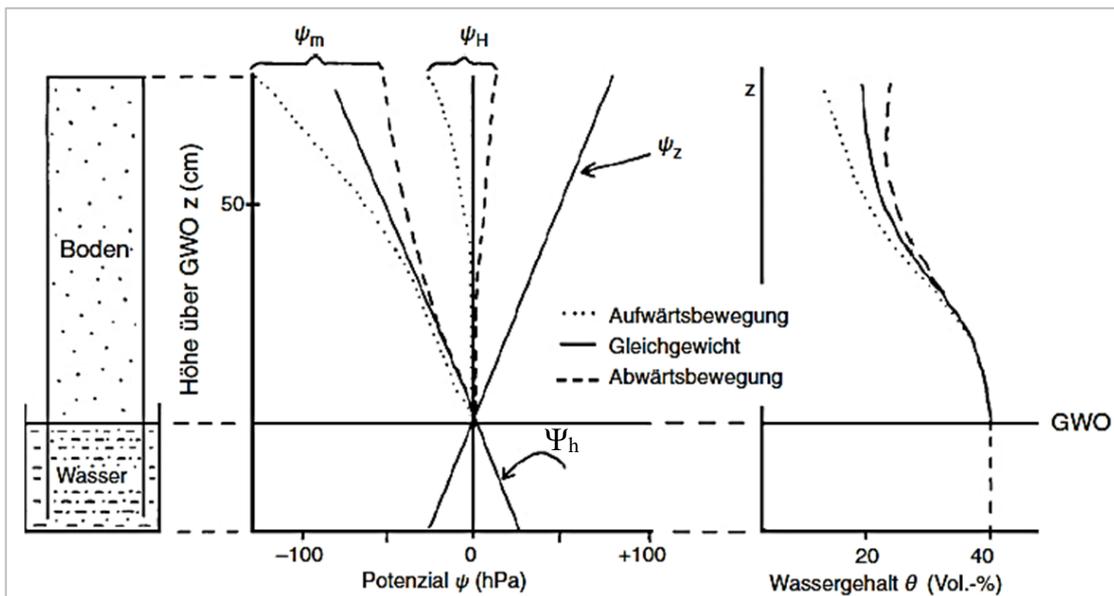


Abbildung 10: In der Sickerwasserzone wirkende Potenzialfelder (Scheffer & Schachtschabel (2002) um  $\Psi_h$  ergänzt). Hydraulisches Potenzial ( $\Psi_H$ ), Matrixpotenzial ( $\Psi_m$ ), Piezometrisches Potenzial ( $\Psi_h$ ), Gravitationspotenzial ( $\Psi_z$ ).

Im gesättigten Bereich wirkt das piezometrische Potenzial ( $\Psi_h$ ) und das Matrixpotenzial ist wirkungslos (Abbildung 10). Das Gravitationspotenzial ist unterhalb der Grundwasseroberfläche negativ und oberhalb der Grundwasseroberfläche positiv. Im Fall eines Potenzialgleichgewichts haben beide Geraden denselben Steigungsbetrag mit unterschiedlichen Vorzeichen, weshalb die Summe der Beträge gleich Null ist. Dieser Gleichgewichtszustand beschreibt eine makroskopische Ruhe im Bodenwasser (Hartge et al. 2014). Das Potenzialfeld im Boden strebt einen solchen Gleichgewichtszustand permanent an. Dieser Gleichgewichtszustand ist, der Feldkapazität entsprechend, die Wassermenge, die ein Boden gegen den Einfluss der Schwerkraft halten kann (Scheffer & Schachtschabel 2002).

Treten Potenzialunterschiede, durch Verdunstung und Niederschläge hervorgerufen, auf, werden Ausgleichsbewegungen erzeugt, zu denen die Sickerwasserbewegung zählt (Scheffer & Schachtschabel 2002). Trifft Niederschlag auf die Geländeoberfläche, bleibt das Gravitationspotenzial unverändert und das Matrixpotenzial wird weniger negativ. Je weiter die Entfernung zur Grundwasseroberfläche ist, umso mehr steigt das Matrixpotenzial und folglich bekommt das hydraulische Potenzial einen positiven Wert. Wassergehaltsänderungen im Boden führen demzufolge zu Veränderungen der Bodenwasserpotenziale, worauf ausgleichende Wasserbewegungen auf die Wiederherstellung des Potenzialgleichgewichts hinwirken. Im Fall der Änderung des hydraulischen Potenzials, hin zu positiven Werten, kommt es zu einer Überschreitung der Feldkapazität bzw. einer ausgleichenden Abwärtsbewegung des Wassers, entsprechend des Potenzialgefälles. Die Feldkapazität ist dabei die Grenze zwischen wenig kapillar gebundenem Wasser und stärker kapillar gebundenem Wasser (Hartge et al. 2014). Bestimmend für die Wasserbewegung sind demgemäß das Potenzialgefälle und die Wasserleitfähigkeit des Bodens.

Bei großen Flurabständen ( $> 3$  m) wird der Boden vor dem Erreichen des Potenzialgleichgewichts zwischen zwei Niederschlagsereignissen so stark entwässert, dass die Wasserleitfähigkeit abnimmt und das Einstellen des Gleichgewichtszustands verzögert wird (Bohne 2005; Hartge et al. 2014).

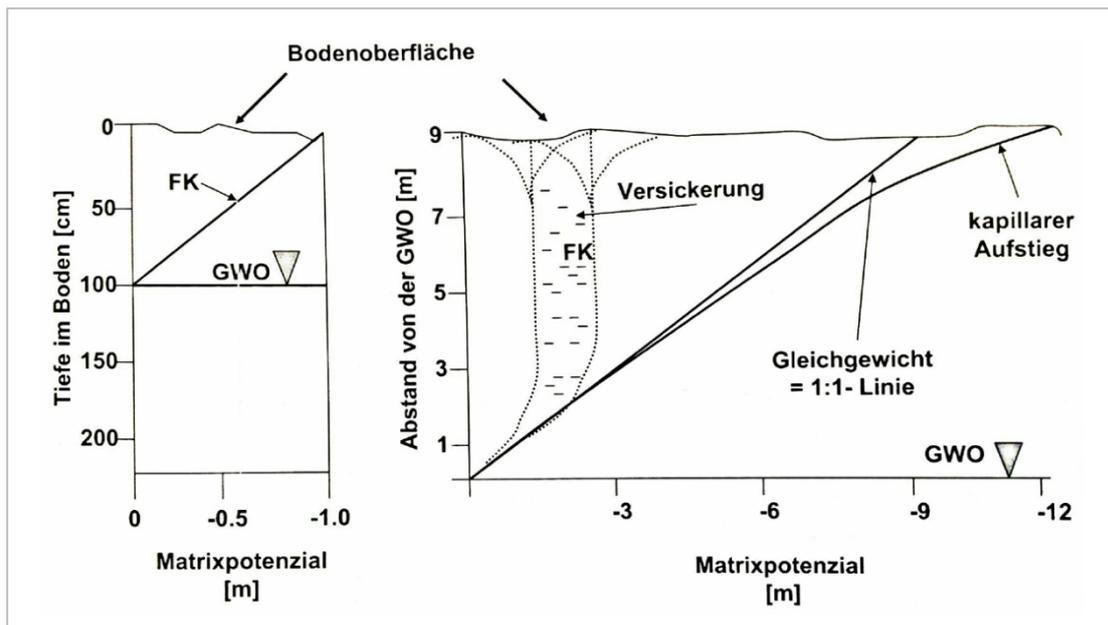


Abbildung 11: Wirkung der Feldkapazität in der Sickerwasserzone (Hartge et al. 2014).

Es stellt sich – abhängig von den Bodenwasserpotenzialen – bei großen Flurabständen ein Potenzialgefälle hin zur Grundwasseroberfläche ein. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die Feldkapazität ab einer bestimmten Tiefe des Bodenprofils überschritten wird und es, hinsichtlich der Wiederherstellung des Potenzialgleichgewichts, zur Versickerung kommt (Abbildung 11).

### 2.2.2 Ursachen der Sulfatretardation

Stattfindende Sorptions- und Desorptionsvorgänge bei der Bodenpassage bewirken eine verzögerte Bewegung der anorganischen und organischen Stoffe gegenüber dem Sickerwasser (Mayer 1993; Merkel & Planer-Friedrich 2009). Es kann somit nicht davon ausgegangen werden, dass sich das Sulfat mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Sickerwasser bewegt. Für die Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sulfats muss daher eine Retardation definiert werden. Diesbezüglich werden im Folgenden die im Boden ablaufenden, Sulfat retardierenden Prozesse erläutert.

Ein maßgebender Effekt ist der zunehmende Haftwasseranteil mit kleiner werdendem Korndurchmesser, infolge der pro Volumeneinheit zunehmenden Kornoberfläche. Daher ist davon auszugehen, dass feinkörnigeres Sediment aufgrund des größeren Haftwasserraums und der größeren Kornoberfläche mehr Sulfat an sich binden kann. Die hinzukommende Anwesenheit **organischer Substanz und Tonminerale** hat durch elektrostatische Kräfte eine retardierende Wirkung auf die Sulfatverlagerung (Dail & Fitzgerald 1999). Einen relevanten Einfluss auf die Sulfatverlagerung in der ungesättigten Zone haben die Bindung durch

**Aluminium- und Eisenoxide sowie Eisenhydroxide** (Martinson et al. 2003; Alves & Lavorenti 2004; Richter et al. 2005).

Nach Richter et al. (2005) haben neben dem Tongehalt Parameter, welche die Zusammensetzung und Art der Tonminerale definieren, einen übergeordneten Einfluss auf die Retardationsstärke. Geogen bedingt kommen Zweischicht- oder Dreischichttonminerale vor, die einen unterschiedlichen Einfluss auf die Retardationsstärke besitzen. Den Unterschied der Ausprägung bilden die Oktaederschichten in den jeweiligen Kristallgittern, die mit einer oder zwei Tetraederschichten verbunden sind. An Tonmineralen herrscht ein negativer Ladungsüberschuss, der bewirkt, dass Anionen nicht adsorbiert, sondern abgestoßen werden. Durch die spezifische und unspezifische Adsorption kommt es dennoch zu Anionenadsorptionsprozessen an Tonmineralen, die eine Retardation von Sulfat bewirken können.

In Tonmineralen beruht die **unspezifische Adsorption** auf einem permanenten negativen Ladungsüberschuss durch den isomorphen Ersatz mehrwertiger Zentralionen in den Si-Tetraedern und Al-Oktaedern durch niederwertige Kationen (Kuntze et al. 1994). Dieser Prozess trägt zur Adsorption von Kationen bei und bewirkt, dass Anionen durch den negativen Ladungsüberschuss abgestoßen werden. Sulfat kann auf diese Weise nur von positiv geladenen Bodenteilchen gebunden werden. Eine unspezifische Adsorption von Sulfat ist unterhalb eines bestimmten pH-Werts möglich, bei dem die Ladung der Tonmineralränder bzw. der Aluminium- und Eisenoxide und -hydroxide positiv ist (Kuntze et al. 1994). An den seitlichen Bruch und Spaltflächen der Tonschichtminerale können unter Beteiligung von  $H^+$  und  $OH^-$  funktionelle SiOH-Gruppen und AlOH-Gruppen entstehen. Nach Kuntze et al. (1994) ist für die Beteiligung am Kationen- bzw. Anionenaustausch die Säurestärke, also die Dissoziation von  $H^+$  bzw.  $OH^-$ , entscheidend. Eine geringe Säurestärke bedeutet eine hohe Haftfestigkeit der  $H^+$ -Ionen aus der funktionellen Gruppe. Mit steigender  $OH^-$ -Konzentration erfolgt eine zunehmende  $H^+$ -Dissoziation, wodurch Kationen austauschbar sind. Mit abnehmendem pH-Wert und einer gleichzeitig zunehmenden  $OH^-$ -Dissoziation werden Anionen und somit auch Sulfat austauschbar. Nach Scheffer & Schachtschabel (2002) nimmt die Kationensorption mit steigendem pH-Wert zu. Die Anionensorption erfolgt bei sinkendem pH-Wert. Dabei hängen die Ladungsverhältnisse bei Tonmineralen von der Kristallstruktur und der Kristallchemie ab. Für Kaolinite nimmt beispielsweise die negative Ladung ab pH 5,5 zu, während unterhalb pH 6,0 eine geringe positive Ladung zu verzeichnen ist (Scheffer & Schachtschabel 2002). Die Anionenadsorption kann zudem durch positive Ladungen an der Oberfläche der Adsorbenten erfolgen, die durch die Anlagerung eines zusätzlichen Protons an eine (Al Fe)-OH-Gruppe der Oberfläche eintritt. Hierbei wird die entstandene positive Ladung durch die Adsorption eines Anions neutralisiert (Scheffer & Schachtschabel 2002).

Die **spezifische Sorption** beruht auf Wechselwirkungen zwischen Anionen und dem Sorbens (z.B. Al- und Fe-Hydroxide sowie Tonminerale), die durch van-der-Waals Kräfte und auch über kovalente Bindungen verursacht werden (Scheffer & Schachtschabel 2002). Indem das Sulfation in die Koordinationshülle der Aluminium- und Eisenhydroxide eindringt, und entsprechend OH- und OH<sub>2</sub>-Gruppen aus ihr verdrängt, ist eine spezifische Sorption auch für Sulfationen möglich (Scheffer & Schachtschabel 2002). Nach Richter et al. (2005) erfolgt die spezifische Adsorption unabhängig vom pH-Wert.

Alves & Lavorenti (2004) erkannten, dass nicht die Quantität der Tonminerale eine Retardation bewirkt. Vielmehr ist es die Zusammensetzung der Tonminerale und die Anwesenheit von Fe<sub>0</sub> und Al<sub>0</sub>. Ein Sediment mit hohem Goethitgehalt erfährt beispielsweise eine höhere Retardation als ein Sediment mit Kaolinit. Dies ist durch die niedrigere Kapazität der Sulfat Adsorption von Kaolinit bedingt (Aylmore et al. 1967; Alves & Lavorenti 2004).

In Abhängigkeit vom pH-Wert ist die Ladung der **organischen Substanz** des Bodens positiv (Autry & Fitzgerald 1993; Wisotzky 2015), wodurch organische Substanz zur unspezifischen Sorption von Sulfat qualifiziert ist. Zudem stellen Richter et al. (2005) eine größere Sulfatretardation bei gleichem Tongehalt und gleicher Zusammensetzung der Tonfraktion in Gegenwart von organischer Substanz fest. Durch Assimilation kann Sulfat in organische Schwefelverbindungen integriert werden. Dies geschieht in einem anoxischen Milieu, dessen Ausprägung die den Sauerstoff verbrauchenden, Sulfat reduzierenden Bakterien in der organischen Substanz begünstigen. Unter anoxischen Bedingungen wird Sulfat in organischem Material durch die stattfindende Sulfatassimilation und anaerobe Zersetzung retardiert.

Ein weiterer Retardationsprozess kann durch die **Bildung von Calciumsulfat** verursacht werden. Durch Verdunstung kommt es zu einer Aufkonzentration der Bodenlösung (s. Abschnitt 1.3.2). Wird das Löslichkeitsprodukt von Gips ( $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L aus Sigg & Stumm (2016)) überschritten, tritt ein Bodenniederschlag ein. Im Fall eines Wiederanstiegs des Wassergehalts kommt es zur Rücklösung von Calciumsulfat. Diese zeitweise Retardation von Sulfat in Gips beschreiben Richter et al. (2005).

### 2.2.3 Retardationsfaktor

Während das Verlagerungspotenzial des Sickerwassers im Wesentlichen von der Menge und der Verlagerungsgeschwindigkeit abhängt, wird das stoffabhängige Verlagerungspotenzial zudem von der Löslichkeit, dem Sorptionsvermögen und der Persistenz des Stoffs gesteuert (DIN 19732:2011-10). Wechselwirkungen des im Sickerwasser gelösten Sulfats mit der Bodenmatrix bewirken, dass Sulfat eine kürzere Strecke pro Zeiteinheit gegenüber dem

Sickerwasser zurücklegt. Diese Erscheinung wird als Sulfatretardation bezeichnet und mit dem Retardationsfaktor ( $R_{SO_4}$ ) beschrieben (Richter et al. 2005).

Aus den in der Stofftransportgleichung (Formel 11 nach Lapidus & Amundson (1952)) zusammengefassten Prozessen Konvektion, Dispersion, Diffusion und Sorption kann der Retardationsfaktor hergeleitet werden. Diese Herleitung beschreibt Richter (2003) ausführlich und wird an dieser Stelle dargelegt.

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v * \frac{\partial C_m}{\partial z} - \frac{\rho}{\theta} * \frac{\partial S_a}{\partial t} + Q - S \quad (11)$$

- $C_m$  = Stoffkonzentration im Bodenwasser [mg/L]
- $t$  = Zeit [s]
- $z$  = Entfernung [m]
- $D$  = Diffusions-Dispersionskoeffizient [m<sup>2</sup>/s]
- $v$  = durchschnittliche Fließgeschwindigkeit [m/s]
- $\rho$  = Trockendichte des Bodens [g/L]
- $\theta$  = volumetrischer Wassergehalt [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]
- $S_a$  = sorbierte Stoffmenge pro Gewichtseinheit Boden [mg/g]
- $Q$  = Stoffzufuhr aus Quellen [mg/L/s]
- $S$  = Stoffentnahme durch Senken [mg/L/s]

Der erste Teil der Stofftransportgleichung (Formel 11) stellt den Diffusions-Dispersionsterm, der zweite den Advektionsterm und der dritte Teil den Sorptionsterm dar. Für die Herleitung des Retardationsfaktors wird der Sorptionsterm herangezogen, der nach Richter (2003) die Grundlage für die mathematische Beschreibung des Retardationsfaktors bildet. Weiterhin wird die Henry-Isotherme der Bodenkunde (Formel 12) hinzugezogen, um die Verbindung des Analyten zur stationären und mobilen Phase über ein Verteilungsgleichgewicht zu beschreiben.

$$S_a = K_H * C_m \quad (12)$$

- $S_a$  = sorbierte Stoffmenge pro Gewichtseinheit Boden [mg/g]
- $K_H$  = Verteilungskoeffizient in der Henry-Isotherme [L/g]
- $C_m$  = Stoffkonzentration im Bodenwasser [mg/L]

In die Stofftransportgleichung eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\rho * K_H}{\theta} * \frac{\partial C_m}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v * \frac{\partial C_m}{\partial z} + Q - S \quad (13)$$

Eine weitere Vereinfachung des Sorptionsterms ergibt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\rho * K_H}{\theta} * \frac{\partial C_m}{\partial t} = \left(1 + \frac{\rho * K_H}{\theta}\right) * \frac{\partial C_m}{\partial t} = R * \frac{\partial C_m}{\partial t} \quad (14)$$

Daraus folgt für den dimensionslosen Retardationsfaktor:

$$\left(1 + K_H * \frac{\rho}{\theta}\right) = R \quad (15)$$

Für die Herleitung des Retardationsfaktors wird auf das Prinzip der Chromatographie zurückgegriffen. Zwischen dem Verteilungskoeffizienten der Bodenkunde und der Chromatographie besteht ein beachtlicher Unterschied. In der Bodenkunde beschreibt die Henry-Isotherme eine lineare Beziehung zwischen der pro Gewichtseinheit Boden sorbierten Stoffmenge und der in Bodenlösung verbleibenden Stoffmenge, nachdem sich bei konstanter Temperatur ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat. In der analytischen Chromatographie wird die sorbierte Stoffmenge auf eine Volumeneinheit Feststoff bezogen (Richter 2003). Ein wichtiger Parameter ist der Verteilungskoeffizient ( $K_H$ ), als Maß der Verteilung eines Stoffs zwischen Bodenmatrix und Bodenlösung. Aufgrund der unterschiedlichen Bezugsgrößen muss die Beziehung zwischen dem Henry-Verteilungskoeffizienten ( $K_H$ ) und dem chromatographischen Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) definiert werden (Richter 2003):

$$C_s = K * C_m \quad (16)$$

$C_s$  = Konzentration des Analyten in der stationären Phase = sorbierte Stoffmenge pro Volumeneinheit Boden [mg/L]

$K$  = Verteilungskoeffizient des Analyten [-]

$C_m$  = Konzentration des Analyten in der mobilen Phase = Stoffkonzentration im Bodenwasser [mg/L]

$$S_a = C_s * \frac{\theta}{\rho * \beta} \quad (\text{Herleitung s. Richter 2003}) \quad (17)$$

Für die sorbierte Stoffmenge pro Gewichtseinheit Boden ( $S_a$ ) wird Formel 11 und für die sorbierte Stoffmenge pro Volumeneinheit Boden ( $C_s$ ) Formel 16 eingesetzt. Damit ergibt sich:

$$K_H = K * \frac{\sigma}{\rho * \beta} \quad (18)$$

Mit diesem Schritt ist die Beziehung der Verteilungskoeffizienten  $K_H$  und  $K$  definiert und ergibt den Retardationsfaktor:

$$1 + \frac{K}{\beta} = R \quad (19)$$

Der Verteilungskoeffizient ( $K$ ) beschreibt das Verteilungsgleichgewicht des Analyten zur stationären und zur mobilen Phase. Das Phasenverhältnis ( $\beta$ ) definiert das Verhältnis des Volumens der mobilen zur stationären Phase. Übertragen auf die zur Bestimmung des Retardationsfaktors durchgeführten Säulenversuche (Abschnitt 2.3) wird das Prinzip der Säulenchromatographie zur Bestimmung der Retardation von Sulfat herangezogen. In der Säulenchromatographie legen alle Komponenten den gleichen Weg in unterschiedlicher Zeit

zurück. Über die unterschiedliche Durchlaufzeit von retardierter- und nicht retardierter Substanz wird der Retardationsfaktor ermittelt. Die Durchlaufzeit steht in direktem Bezug zum Phasenverhältnis ( $\beta$ ) und dem Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) (Richter 2003).

$$R_f = \frac{t_r}{t_m} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (20)$$

$t_m$  = Totzeit [min]

$t_r$  = Retardationszeit [min]

Demzufolge wird aus dem Verhältnis der sickerwasserbezogenen Verweilzeit des Sulfats und des Bromids der Retardationsfaktor für Sulfat bestimmt.

### 2.3 Ermittlung der Sulfatretardation in der ungesättigten Zone

Die ungesättigte Zone ist durch Einflüsse von Niederschlag, Evaporation, pflanzlicher Wasseraufnahme, kapillarem Aufstieg und Versickerung gekennzeichnet. Diese Faktoren werden betrachtet und deren Einfluss auf die Sickerwasserbewegung fokussiert. Tritt in der ungesättigten Zone eine Sickerwasserbewegung ein, müssen die Wechselwirkungen des im Sickerwasser gelösten Sulfats mit der Bodenmatrix betrachtet und mit dem Retardationsfaktor beschrieben werden.

#### 2.3.1 Methodik

Um den Einfluss der Retardation auf die Verlagerung des Sulfats in der ungesättigten Zone beurteilen zu können, wurden in kleinem Maßstab simulierte Lysimeterversuche durchgeführt, die einen Aufschluss über das Retardationsverhalten geben. Hierfür wurden ausgewählte Grunewald-typische Sedimente mit einem definierten Probenwasser unter Laborbedingungen beregnet (Versuchsaufbau siehe Abbildung 12).

Das untersuchte Sediment wurde in 180 mm lange Glassäulen mit einer Füllhöhe von 150 mm und 45 mm Durchmesser eingefüllt. Von unten wurde die Säule mit einem Teflonstopfen mit Auslass verschlossen und das Probenwasser aus der Säule in Bechergläsern aufgefangen. Der Hohlraum des Teflonstopfens ist mit Glaskugeln gefüllt, um das Totvolumen innerhalb der Säule zu minimieren. Ein Drahtfilter verhindert den Austrag von Sediment.

Als Modellwasser wurde destilliertes Wasser mit Zusatz von gelöstem Kaliumbromid und Gips verwendet. Kaliumbromid dient als Tracer für das Sickerwasser. Bromid kommt in der Bodenmatrix nicht vor und reagiert auch nicht mit dieser. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit von Kaliumbromid (650 mg/L bei 20 °C) wurden 500 mg/L Kaliumbromid mit einem Anteil an Bromid von 342 mg/L im Modellwasser gelöst.

Die Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat gegenüber dem Sickerwasser wird mit Gips als Tracer bestimmt. Nach Richter (2003) muss die Konzentration im Probenwasser unter Berücksichtigung der Hintergrundkonzentration an Sulfat gewählt werden. Das Löslichkeitsprodukt von Gips beträgt 2036 mg/L bei 20 °C. Die Hintergrundkonzentration bei den betrachteten Proben ist kleiner 15 mg/kg. In den Eluaten, die zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration herangezogen werden, können hohe Calciumkonzentrationen gemessen werden. Leicht lösliches Magnesiumsulfat würde eine Reaktion von Sulfat und Calcium hervorrufen, eine Gipsausfällung verursachen und damit die Ergebnisse verfälschen. Die Konzentration an gelöstem Gips im Modellwasser beträgt 500 mg/L mit 288 mg/L Sulfat. Über eine Peristaltikpumpe erfolgte die Beregnung der sechs mit Sediment gefüllten Säulen. Die Aufgabemenge für alle sechs Säulen betrug  $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$  und ergibt sich aus der Menge des aufgefangenen Wassers und der Zeit. Nach ca. sechs Stunden war der Durchbruch des ersten Tropfens zu dokumentieren. Nach 60 – 90 Minuten war eine Mindestprobenmenge von 10 ml kumuliert, die hinsichtlich der Hauptanionen analysiert wurde. Insgesamt wurden die Säulen bis zu 36 Stunden beregnet.

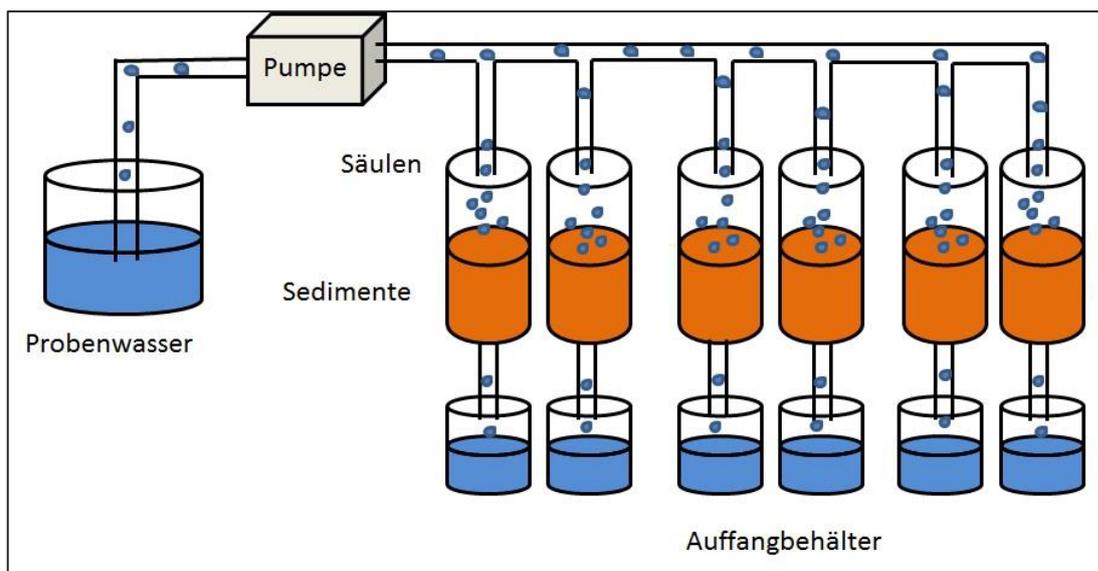


Abbildung 12: Aufbau des Säulenversuchs zur Bestimmung der Retardationsfaktoren für Grunewald-typische Sedimente (Eybing 2017).

Grunewald-typische Sedimente sind Mittel- und Feinsand sowie Schluff, die sich in den Nebenbestandteilen unterscheiden. Zudem wurden zwei Proben mit organischen Bestandteilen untersucht, Torf und ein schluffhaltiges Sediment mit höherem Organikanteil. Bei den Proben handelt es sich nicht um reine Kornfraktionen, sondern um natürlich im Grunewald vorkommende Sedimentzusammensetzungen.

Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden für jede Sedimentprobe zwei Versuche durchgeführt. Bei der Durchführung der Säulenversuche wurden die Tracer im Modellwasser

gelöst und das Sediment kontinuierlich beregnet. Der Sulfatretardationsfaktor (Formel 21) wird über die sickerwasserbezogene Verweilzeit des Sickerwassertracers und des Sulfats bestimmt (siehe Formel 21 und Abbildung 13).

$$R_{SO_4} = \frac{t_{SO_4}}{t_{Br}} = 1 + \frac{K}{\beta} \quad (21)$$

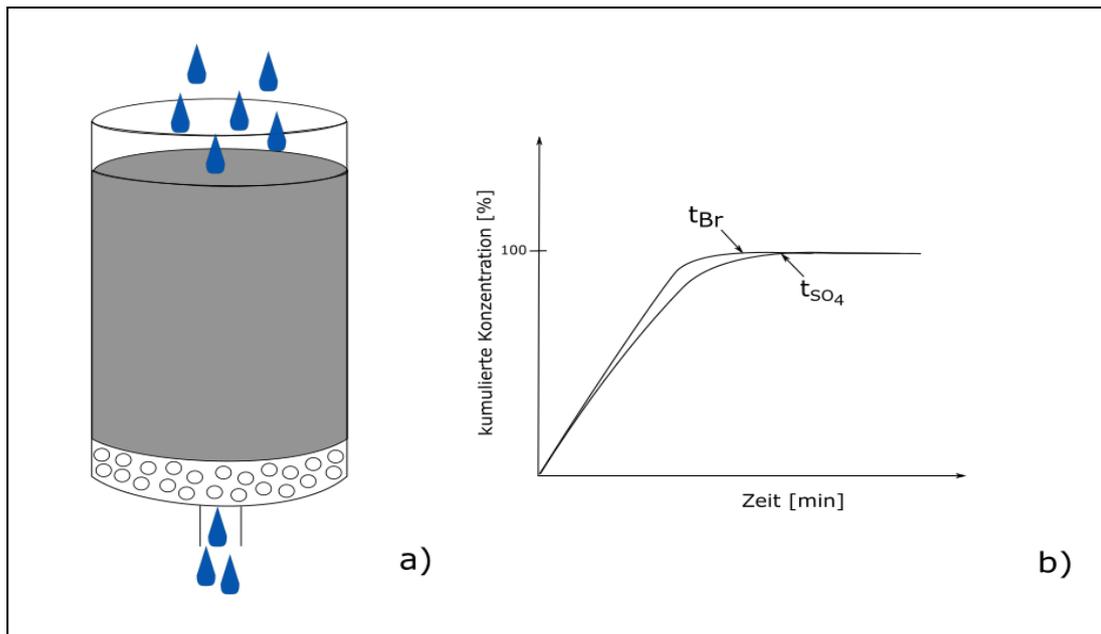


Abbildung 13: Ermittlung des Retardationsfaktors für Sulfat über die sickerwasserbezogene Verweilzeit der Tracer, a) Eybing (2017); b) Richter et al. (2005).

### 2.3.2 Ergebnisse

Für die Hauptkornfraktion Mittelsand, Feinsand und Schluff wurden Retardationsfaktoren mit Hilfe der Säulenversuche bestimmt (Eybing 2017; Müller 2017). Für die jeweiligen Sedimente wurden Elutionsversuche durchgeführt und die Eluate hinsichtlich ihrer Hauptkationen und -anionen untersucht. Der zuvor über Batchversuche bestimmte Sulfatgehalt wird für die Höhe der Hintergrundkonzentration herangezogen. Die Ergebnisse der einzelnen Proben werden als Konzentrations-Zeit-Kurven dargestellt, wobei die gestrichelte Kurve den Wiedererhalt des Sulfattracters und die durchgehende Kurve den Wiedererhalt des Bromidtracters darstellt. Aus den Kurven wird die Zeit abgelesen, nach der ein 100 %iger Wiedererhalt der Tracer eintritt und hierüber der Retardationsfaktor bestimmt.

Die Ergebnisse werden entsprechend der Säulenordnung im Labor nach den Hauptkornfraktionen abgehandelt. Für die Bestimmung der Sulfatretardation in einem Mittelsand wurden insgesamt vier Säulenversuche (mS<sub>1</sub>-mS<sub>4</sub>) durchgeführt. Der Verlauf der Tracer-Kurven für die Probe mS<sub>1</sub> entspricht dem erwarteten Kurvenverlauf eines Retardationsprozesses (Abbildung 14). Nach ca. 810 Minuten erfolgt der Wiedererhalt von 100 % des Bromidtracers. Der Wiedererhalt von 100% Sulfattracer ist nach 870 Minuten zu verzeichnen. Demzufolge hat der Sulfattracer beim Durchlaufen der Säule eine Verzögerung erfahren. Der Retardationsfaktor wird über die Verweilzeit der jeweiligen Tracer bis zu einem Wiedererhalt von 100% (Formel 21) berechnet. Diese ergibt für die Probe mS<sub>1</sub> einen Retardationsfaktor von 1,07 [-]. Der zweite Säulenversuch für den Mittelsand (Probe mS<sub>2</sub> siehe A II) ergibt einen Retardationsfaktor von 1,05 [-].

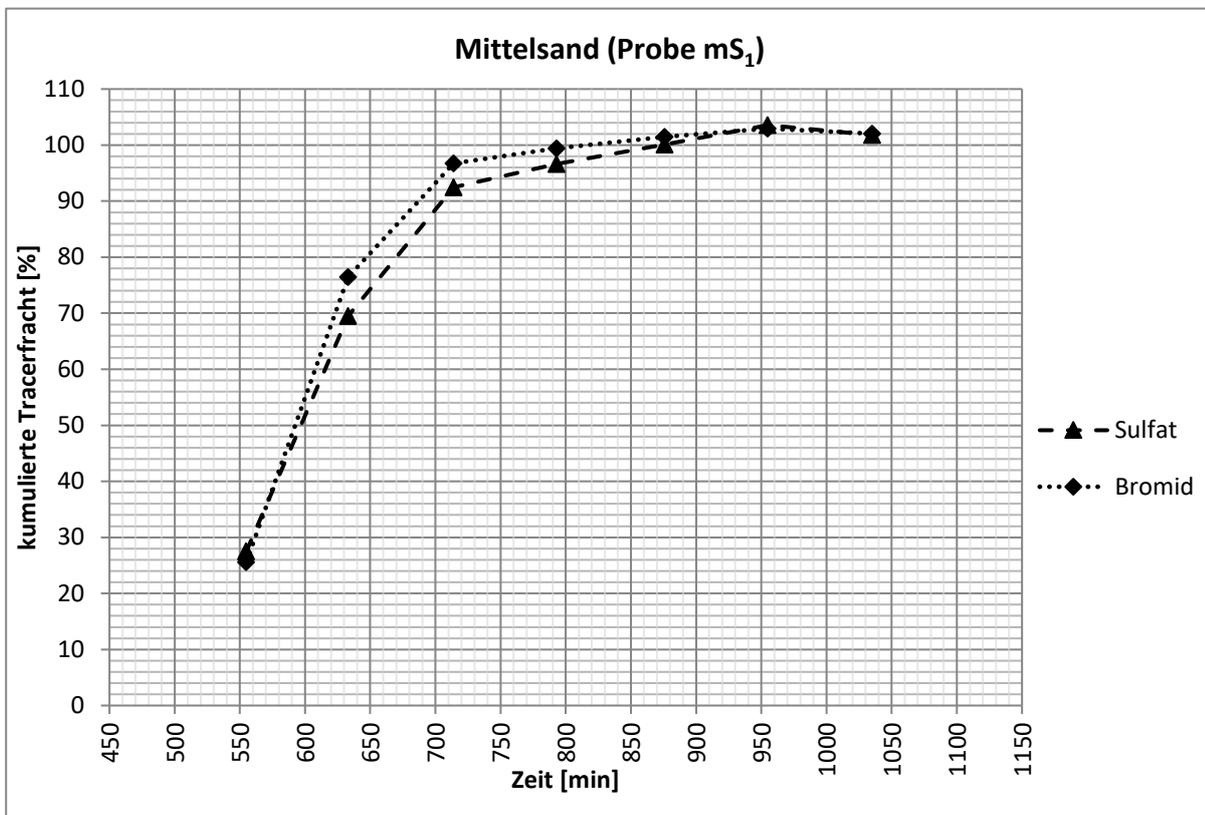


Abbildung 14: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS<sub>1</sub>: schwach grobsandiger, stark feinsandiger Mittelsand),  $R_{SO_4} = 1,07$  [-].

Ein weiterer Säulenversuch für mittelsandiges Sediment ergibt keine Retardation von Sulfat. Der 100 %ige Wiedererhalt von Bromid kann für die Probe mS<sub>3</sub> nach 660 Minuten verzeichnet werden (Abbildung 15). Die kumulierte Tracerfracht des Sulfats liegt bei der ersten Messung bei 187% und nimmt mit der Zeit ab. Dies ist mit einer hohen Sulfatkonzentration im Sediment zu erklären. Nach ca. 750 Minuten wird die Konzentration von 100% des eingegebenen Tracers erhalten. Der Verlauf der Sulfattracerkurve zeigt eine Auswaschung von Sulfat aus der Probe mS<sub>3</sub>. Der Kurvenverlauf der Referenzprobe mS<sub>4</sub> ist übereinstimmend (siehe A II).

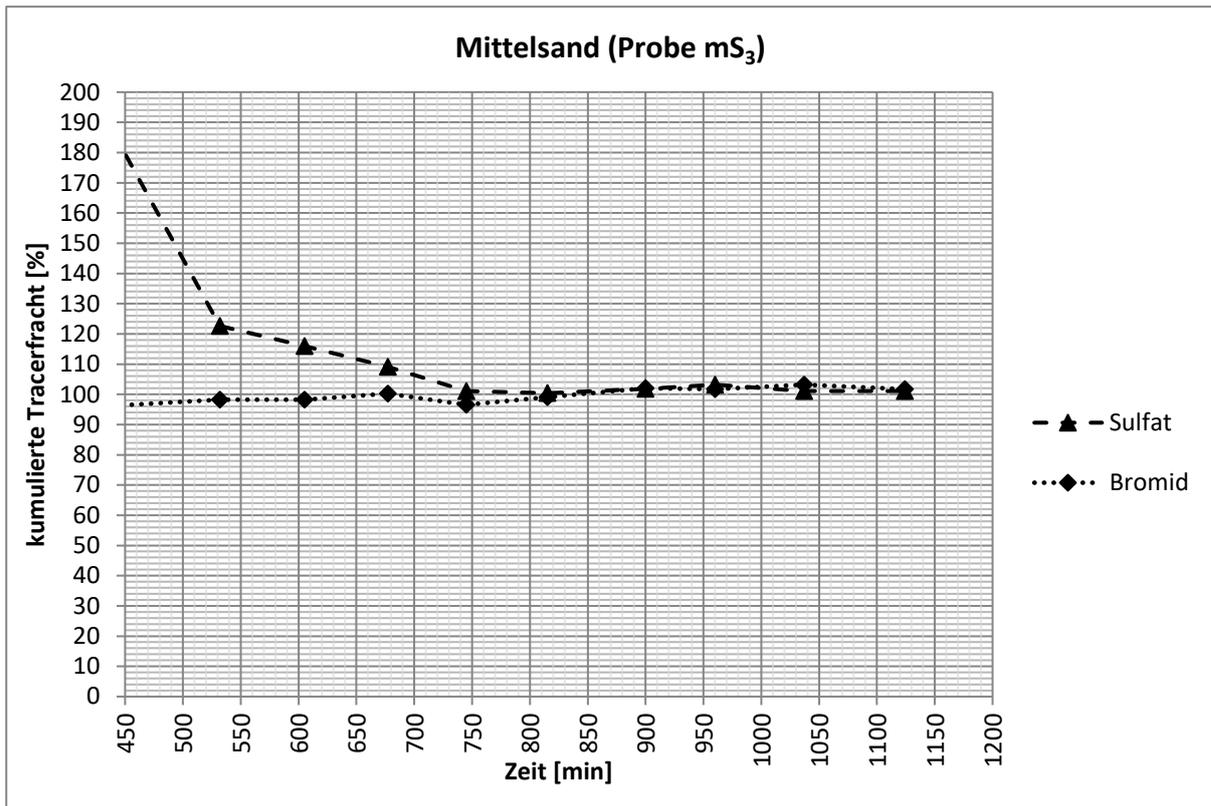


Abbildung 15: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS<sub>3</sub>: schwach feinsandiger, schwach kiesiger, grobsandiger Mittelsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.

An feinsandigem Sediment wurden zwei Versuche durchgeführt. Bei der Probe  $fS_1$  (Abbildung 16) ist der Wiedererhalt von 100% Bromidtracer nach 645 Minuten und des Sulfatracers nach 710 Minuten erreicht. Dies ergibt einen Retardationsfaktor von 1,10 [-]. Auffällig ist der Anstieg der kumulierten Tracerfracht des Sulfats über die 100% hinaus (max. 108%). Bis zum Versuchsende erreicht die kumulierte Tracerfracht wieder 100%. Die zweite Versuchsdurchführung mit einem Feinsand (Probe  $fS_2$  siehe A II) ergibt eine Sulfatretardation von 1,09 [-].

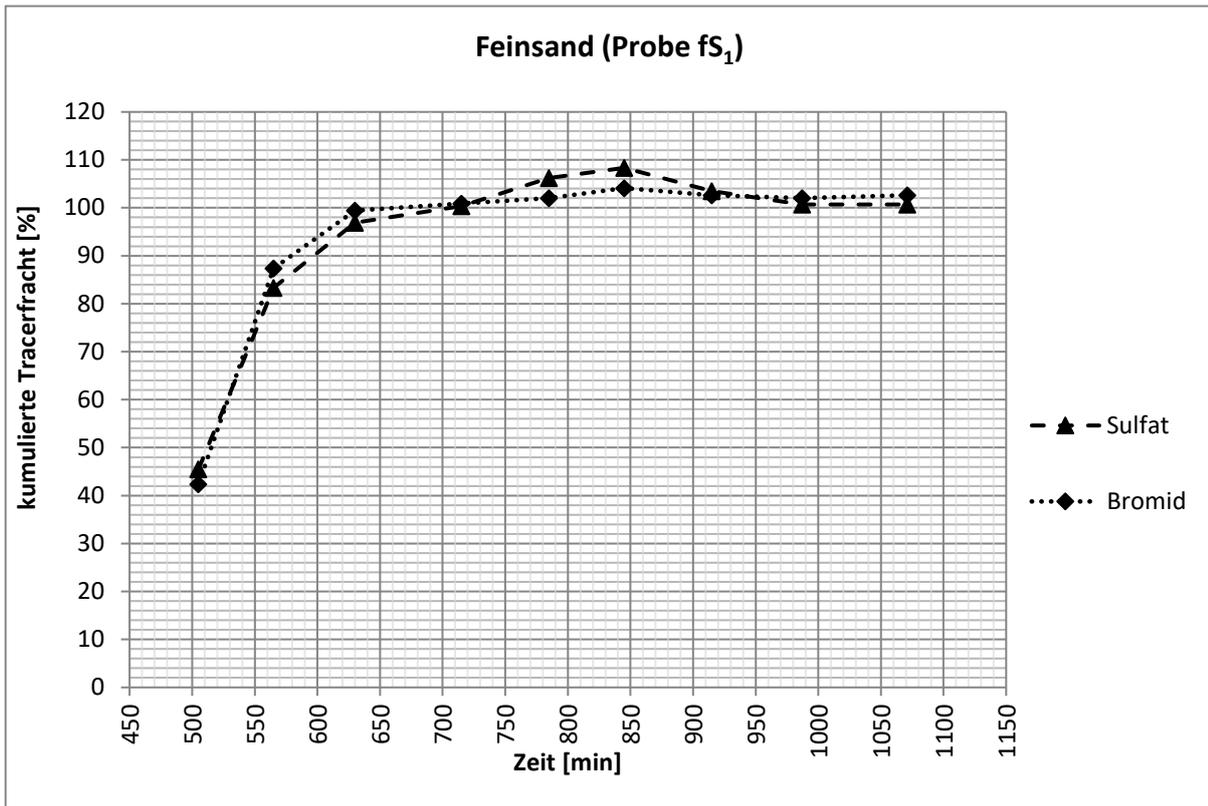


Abbildung 16: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe  $fS_1$  stark mittelsandiger Feinsand),  $R_{SO_4} = 1,10$  [-].

Zur Ermittlung der Sulfatretardation in Schluff wurden zwei Versuche durchgeführt. Für die Probe U<sub>1</sub> ist nach 1150 Minuten Versuchslaufzeit kein Wiedererhalt des Sulfatracers zu verzeichnen (Abbildung 17). Daher wird die Zeit des Tracer-Durchbruchs bei 95% abgelesen. Demnach ist die Verweilzeit des Bromidtracers 650 Minuten und die des Sulfatracers 840 Minuten und ergibt einen Retardationsfaktor von 1,29 [-] für die Probe U<sub>1</sub>. Bei der Vergleichsprobe U<sub>2</sub> konnte ein Wiedererhalt von 99,09% des Sulfatracers erreicht werden (siehe A II). Der 100 %ige Wiedererhalt für die Probe U<sub>2</sub> wurde interpoliert und ergab einen Retardationsfaktor von 1,26 [-].

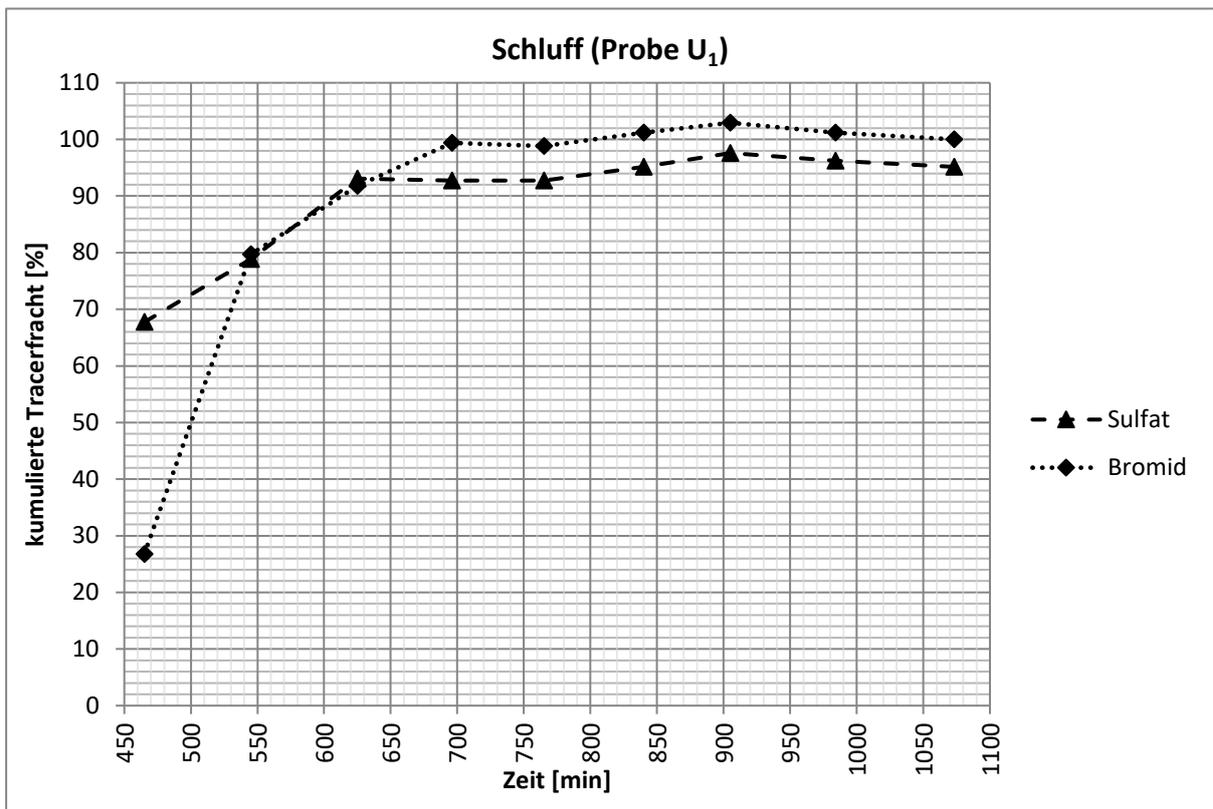


Abbildung 17: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (U<sub>1</sub> schwach mittelsandiger, feinsandiger, toniger Schluff),  $R_{SO_4} = 1,29$  [-].

Bei den Proben fS<sub>3</sub> bis fS<sub>6</sub> ist keine Sulfatretardation festzustellen. Diese Proben werden differenziert betrachtet, da die Sande durch die Anwesenheit von organischen Bestandteilen gekennzeichnet sind. Die Konzentration von Sulfat beträgt in der Probe fS<sub>3</sub> (nach 470 Minuten) 1383 mg/L. Bis zum Versuchsende nach 2160 Minuten nimmt die Sulfatkonzentration auf 1216 mg/L ab. Damit liegt die Sulfatkonzentration auch nach Versuchsende um ein Vielfaches höher als die Konzentration des zugeführten Tracers. Über einen Zeitraum von 36 Stunden werden 167 mg/L Sulfat freigesetzt. Der Bromidtracer erreicht nach 2110 Minuten einen 100 %igen Wiedererhalt (Abbildung 18).

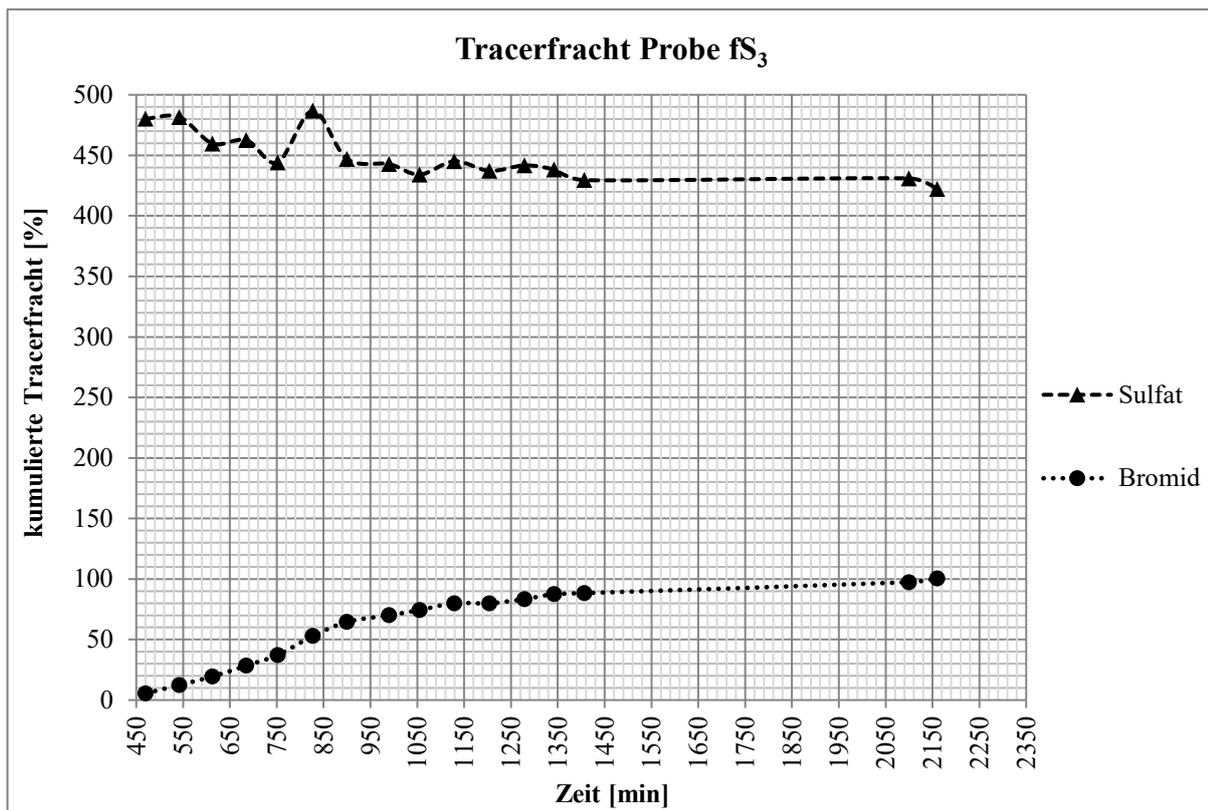


Abbildung 18: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS<sub>3</sub>: mittelsandiger, stark schluffiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.

Auch eine Wiederholung des Versuchs über einen längeren Zeitraum (36 h) ergab eine Sulfatfreisetzung. Hiervon ausgehend wurde über den Glühverlust ein Anteil von 40% organischem Material nachgewiesen, womit das Sediment als Torf zu bezeichnen ist.

Die Proben fS<sub>5</sub> und fS<sub>6</sub> haben einen Organikanteil von 2%. Der Bromidtracer zeigt ein erwartetes Verhalten und ist nach 750 Minuten wiedererhalten (Abbildung 19). Bereits bei der ersten Messung ist eine Sulfatkonzentration von 1431 mg/L zu verzeichnen. Im Versuchsverlauf nimmt die Konzentration auf 671,2 mg/L ab. Der Referenzversuch (fS<sub>6</sub>) ergibt ein gleiches Verhalten der beiden Tracer (siehe A II).

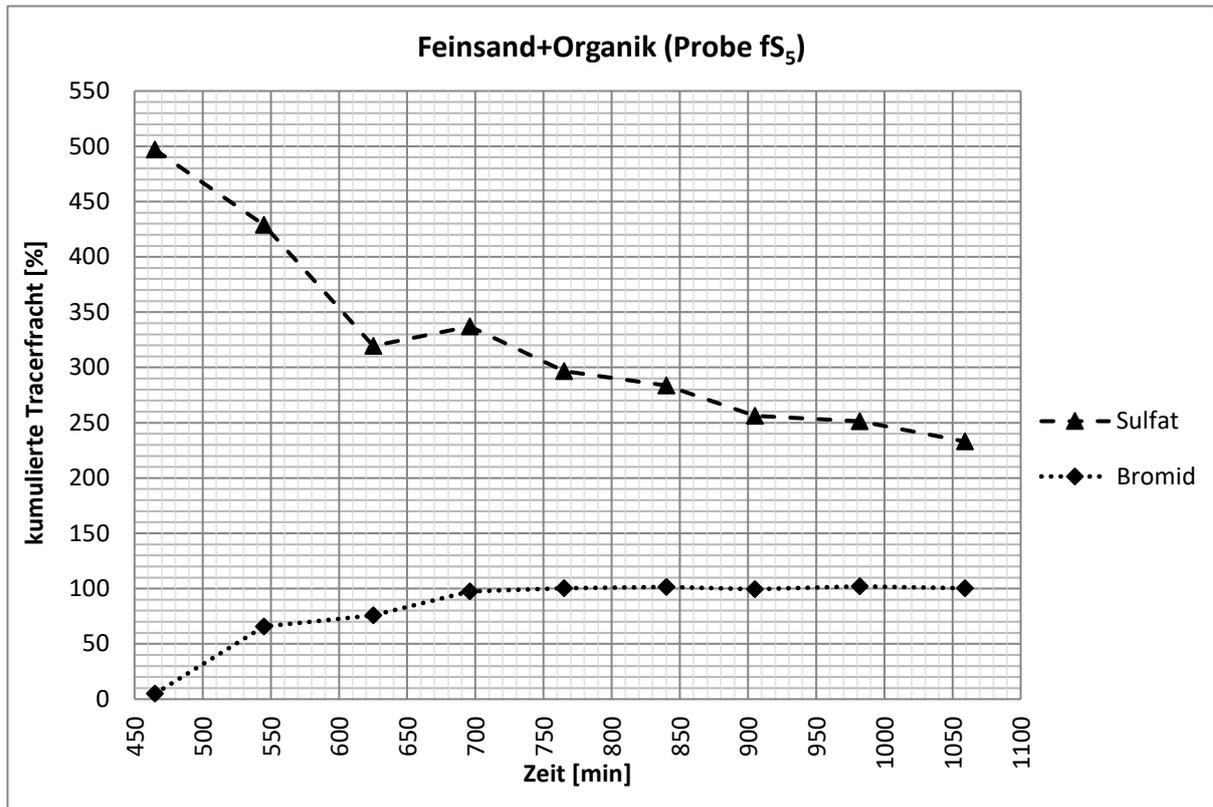


Abbildung 19: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS<sub>5</sub>: schwach schluffiger, mittelsandiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.

Es konnten Retardationsfaktoren für Sedimente mit der Hauptkornfraktion Feinsand, Mittelsand und Schluff ermittelt werden (siehe Tabelle 1). Wie erwartet, erfährt der Schluff mit einem Retardationsfaktor von 1,3 [-] die größte Retardation. Für den Feinsand kann eine Retardation von 1,1 bestimmt werden. Im Mittelsand wird das Sulfat minimal retardiert ( $R_{SO_4} = 1,06 [-]$ ). Für zwei weitere feinsandige Sedimente konnte in vier Versuchsdurchläufen keine Retardation ermittelt werden. Hier kam es zu einer Sulfatfreisetzung, die wahrscheinlich auf die erhöhten (2%) bzw. hohen Organikanteile (40%) im Sediment zurückzuführen ist.

Tabelle 1: Ermittelte Retardationsfaktor für Mittelsand, Feinsand und Schluff. Die in diesem Kapitel nicht abgebildeten Diagramme sind dem Anhang II zu entnehmen.

Probe	Bezeichnung	Zusammensetzung nach DIN 4023:2006-02	Tracer	Zeit [min]	R <sub>SO4</sub> [-]	Ø R <sub>SO4</sub> [-]
Mittelsand (mS)	mS <sub>1</sub>	mS, fs*, gs'	Sulfat	870	1,07	1,06
			Bromid	810		
	mS <sub>2</sub>	mS, fs*, gs'	Sulfat	900	1,05	
			Bromid	855		
Feinsand (fS)	fS <sub>1</sub>	fS, ms*	Sulfat	710	1,10	1,10
			Bromid	645		
	fS <sub>2</sub>	fS, ms*	Sulfat	860	1,09	
			Bromid	790		
Schluff (U)	U <sub>1</sub>	U, t, fs, ms'	Sulfat	840	1,29	1,28
			Bromid	650		
	U <sub>2</sub>	U, t, fs, ms'	Sulfat	990	1,26	
			Bromid	785		
Mittelsand (mS)	mS <sub>3</sub>	mS, gs, fs', fg'	Sulfat	-	-	-
			Bromid	660		
	mS <sub>4</sub>	mS, gs, fs', fg'	Sulfat	-	-	
			Bromid	500		
Torf	fS <sub>3</sub>	fS, ms, u*	Sulfat	-	-	-
			Bromid	-		
	fS <sub>4</sub>	fS, ms, u*	Hydr0	-	-	
			Bromid	2150		
Schluff mit Organik	fS <sub>5</sub>	fS, ms, u'	Sulfat	-	-	-
			Bromid	1040		
	fS <sub>6</sub>	fS, ms, u'	Sulfat	-	-	
			Bromid	750		

### 2.3.3 Diskussion

Die Sulfatretardationsfaktoren nehmen mit abnehmender Korngröße zu, was auf die größer werdenden Oberflächen der Sedimentkörner zurückzuführen ist. Ein feinkörniges Sediment besitzt, den Gesamtporenraum betrachtet, ein geringeres effektives Porenvolumen und gleichzeitig einen größeren Haftwasserraum als grobkörniges. Mit kleiner werdendem Korndurchmesser nimmt der Haftwasseranteil zu, weil gleichzeitig die Kornoberfläche pro Volumeneinheit zunimmt. Daher ist davon auszugehen, dass sich an feinkörnigerem Sediment aufgrund des größeren Haftwasserraums und der größeren Kornoberfläche mehr Sulfat anlagern kann.

Dieser Zusammenhang wird in den Ergebnissen der Retardationsfaktoren (Tabelle 1) deutlich. Die Proben unterscheiden sich in ihren Feinsandanteilen. Die Proben fS<sub>1</sub> und fS<sub>2</sub> besitzen einen größeren Feinsandanteil als die Proben mS<sub>1</sub> und mS<sub>2</sub>. Dies verdeutlicht, dass der Anteil an Feinsand in einem Sediment einen Einfluss auf die Retardation von Sulfat hat, was auf die größer werdenden Oberflächen der Sedimentkörner zurückzuführen ist. Neben der Korngröße beeinflusst ein zunehmender Anteil an Schluff und Ton das Adsorptionsvermögen des Sediments (Richter 2003; Richter et al. 2005). Die größte Retardation erfährt der tonige Schluff (Probe U<sub>1</sub> R<sub>SO4</sub>=1,29 [-]), was die Ergebnisse von Richter (2003) und Richter et al. (2005), nach denen ein zunehmender Anteil an Schluff und Ton das Adsorptionsvermögen des Sediments erhöhen, bestätigen. Richter (2003) ermittelt für ein Sediment mit einem Tonanteil von 48% eine Sulfatretardation von 2,5. Den größten Tonanteil bei den untersuchten Grunewaldsedimenten hat der tonige Schluff mit 20% und einer Sulfatretardation von 1,29 [-]. Demzufolge liegen die hier ermittelten Retardationsfaktoren in der Größenordnung der Retardationsfaktoren von Richter (2003). Richter et al. (2005) stellten eine lineare Zunahme der Sulfatretardation mit dem Tongehalt des Bodens fest. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur innerhalb eines Untersuchungsgebiets gültig und die unterschiedliche Retardationsstärke der Tonfraktion in den Böden der Untersuchungsgebiete unterscheidet sich. Daraus folgt, dass nicht der Tongehalt die Ursache der Retardation anzusehen ist, sondern die mit der Tonfraktion assoziierenden Parameter. Dies bestätigen auch Alves & Lavorenti (2004). Kaolinit besitzt beispielsweise eine niedrigere Kapazität der Sulfatadsorption als Goethit (Aylmore et al. 1967). Elektrostatische Kräfte haben eine retardierende Wirkung auf die Sulfatverlagerung (Dail & Fitzgerald 1999), wodurch die Anwesenheit einer Tonfraktion insbesondere aufgrund deren Zusammensetzung und Art, bestimmend für die Sulfatretardationsstärke werden. Wechselwirkungen zwischen Anionen und dem Sorbens (Al- und Fe-Hydroxide sowie Tonminerale) treten unabhängig vom pH-Wert in Form von van-der-Waals Kräften auf und werden als spezifische Adsorption definiert.

Drei Versuche (mS<sub>3</sub>, fS<sub>3</sub>, fS<sub>5</sub>) ergaben eine Freisetzung von Sulfat. Den Proben gemeinsam ist das Vorhandensein organischen Materials. Die unterschiedlich hohe Freisetzung von Sulfat bzw. die unterschiedlich schnelle Auswaschung ist auf die Menge des organischen Materials zurückzuführen. So erfolgt die Auswaschung des Sulfats am Sediment der Probe fS<sub>5</sub> (Organikgehalt 2,1%) sehr schnell, was für einen geringen Anteil an Sulfat freisetzendem Material spricht. Das Sediment der Probe fS<sub>3</sub> hat einen Organikgehalt von 40,4%, womit dieses als Torf (Blume et al. 2018) zu deklarieren ist. Die Auswaschung des Sulfats geschieht im Vergleich zu den Proben fS<sub>5</sub> und mS<sub>3</sub> langsamer. Ein wesentlicher Unterschied der Proben ist der Hintergrundwert von Sulfat. Während der Torf (fS<sub>4</sub>) 1700 mg/kg Sulfat im Eluat aufweist, sind es bei den Proben fS<sub>5</sub> 360 mg/kg und mS<sub>3</sub> 30 mg/kg Sulfat.

Nach Autry & Fitzgerald (1993); Dail & Fitzgerald (1999) wirkt sich organische Substanz im Sediment retardierend auf die Verlagerung von Sulfat aus. Richter et al. (2005) stellen eine größere Sulfatretardation bei gleichem Tongehalt und gleicher Zusammensetzung der Tonfraktion in Gegenwart von organischer Substanz fest. Zum einen ist organische Substanz, in Abhängigkeit vom pH-Wert, positiv und dadurch zur unspezifischen Sorption von Sulfat qualifiziert. Zum anderen kann Sulfat durch Assimilation in organische Schwefelverbindungen integriert werden (Wisotzky 2015). Durch die Sauerstoff verbrauchenden, Sulfat reduzierenden Bakterien in organischer Substanz wird das Milieu anoxisch, was die Sulfidbildung begünstigt. Unter anoxischen Bedingungen wird Sulfat durch den Einbau und anaerobe Zersetzung in organischem Material retardiert. Bei Kontakt mit Oxidationsmitteln findet jedoch eine Oxidation zu Sulfat statt. Die Versuchsdurchführung unter aeroben Laborbedingungen führt zu einer Oxidation der Schwefelverbindungen aus dem organikhaltigen Sediment. Dieses Ereignis äußert sich in Form der Sulfatfreisetzung.

Eine weitere Erklärung ist die Sulfatfreisetzung infolge der Oxidation von Eisen(di)sulfidverbindungen. Torfe enthalten Eisen(di)sulfidverbindungen und stellen aufgrund ihrer unverwitterten organischen Bestandteile bedeutende Schwefelquellen dar. Diese werden bei Kontakt mit sauerstoffreichem Wasser zu anorganischem Sulfat oxidiert. Dabei kommt es zur Freisetzung von Schwefelsäure, was das Einstellen eines sauren pH-Werts und eine Freisetzung von Sulfat bewirkt. Dieser Prozess ist für die Sulfatfreisetzung bei der Probe fS<sub>3</sub> (Torf) in Betracht zu ziehen. Während des Versuchs wurden pH-Werte von pH 4,3 - pH 5,3 gemessen, die Sulfatkonzentration beträgt – nach Abzug der Hintergrundkonzentration – 1199 mg/l bis 1419 mg/l. Die hohen Sulfatkonzentrationen bei gleichzeitig sauren pH-Werten sprechen für eine Verwitterung von Eisen(di)sulfidverbindungen und einer Oxidation von Schwefel zu Sulfat.

Das Sediment der Probe fS<sub>5</sub> hat einen geringeren organischen Anteil (2%). Die pH- Werte befinden sich zwischen pH 7,5 und pH 7,9. Die Hintergrundkonzentration von Sulfat ist mit

360 mg/l entsprechend dem Organikanteil ebenfalls geringer. Als Ursache für die Freisetzung von Sulfat kann die Assimilation von Sulfat in organischem Material angesehen werden. Während des Säulenversuchs fand durch den Kontakt mit Oxidationsmitteln eine Oxidation zu Sulfat statt, die sich durch die Freisetzung von Sulfat abzeichnet.

Für die Sedimente, in denen sich eine Sulfatfreisetzung abzeichnet, ist ein Rückhalt von Sulfat durch Gipsbildung erdenklich. Ausgehend von hohen Calciumgehalten im Boden kommt es durch Verdunstung zu einer Aufkonzentration in der Bodenlösung und der Bildung eines Bodenniederschlags bei der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Gips. Im Fall eines Wiederanstiegs des Wassergehalts, der durch die Beregnung der Säulen hervorgerufen wurde, kommt es zu einer Rücklösung von Gips. In den Proben der Säulenversuche wurden lediglich die Anionenkonzentrationen analysiert. Daher wurden für diese Betrachtung die in den Batchversuchen gewonnenen Eluate herangezogen und die Sättigungsindizes für Gips berechnet. In nahezu allen Eluaten der untersuchten Sedimentproben ist die Lösung bezüglich Gips deutlich untersättigt. Im Eluat der Probe 15193 ist mit einem  $SI(\text{Gips}) = -0,08$  annähernd ein Gleichgewicht festzustellen. Dies spricht für eine Retardation von Sulfat durch Gipsbildung. Für das angesprochene Sediment wurde bereits eine Verwitterung von Eisen(di)sulfiden und einer Oxidation von Schwefel zu Sulfat angenommen. Beide Prozesse scheinen für die Erklärung der Sulfatfreisetzung in diesem Sediment plausibel und schließen sich nicht gänzlich aus. Wisotzky (2015) erläutert eine Neutralisation der freigesetzten Acidität bei der Oxidation in pyrithaltigen Gesteinen und hohem Carbonatanteil. Hierbei reagiert das Sulfat aus der Eisen(di)sulfidoxidation mit dem Calcium der Carbonate zum Mineral Gips. Im Umweltatlas Berlin (2013a) ist für den Standort der Sedimententnahme ein Niedermoortorf verzeichnet, der häufig carbonatreich ist. Die im Vergleich zur Probe fS<sub>5</sub> langsame Freisetzung des Sulfats während des Säulenversuchs spricht für eine Verwitterung von Eisen(di)sulfiden im Torf und einer Neutralisation der hierbei entstehenden Acidität durch Calciumsulfatbildung.

Ersichtlich wird der bedeutende Einfluss von organischem Material auf die Sulfatretardation. Elektrostatische Kräfte befähigen die organische Substanz zur unspezifischen Adsorption von Sulfat. Weiterhin wirkt die Assimilation von Sulfat in organischem Material retardierend, was anhand des Freisetzungsprozesses durch Oxidation der zuvor assimilierten Schwefelverbindungen in den Säulenversuchen nachgewiesen wurde. Die Oxidation von Eisen(di)sulfidverbindungen bewirkt eine Erhöhung der Sulfatkonzentration. In Kombination mit Gipsbildungsprozessen durch die Reaktion des freigesetzten Sulfats aus der Eisen(di)sulfidoxidation und Calcium aus carbonatreichen Niedermoortorfen kann Sulfat zeitweise als Gips mineralisch gebunden werden. Einen grundlegenden Einfluss auf die Retardation stellt der zunehmende Anteil an feinkörnigem Sediment, aufgrund des größer werdenden Haftwasseranteils, dar. Die größte Retardation ist im tonigen Schluff nachweisbar

(1,28). Eine lineare Zunahme der Retardation mit dem Tongehalt eines Bodens steht nach Richter et al. (2005) den Unterschieden zwischen einzelnen Untersuchungsgebieten und den damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften der Tonminerale gegenüber. Dies lässt den Schluss zu, dass der Tongehalt eines Sediments nicht die alleinige Ursache der Retardation von Sulfat ist, sondern die mit der Tonfraktion einhergehenden Parameter, die das Sediment zur pH-Wert unabhängigen, spezifischen Adsorption befähigen. In den Säulenversuchen wurden durch die aeroben Laborbedingungen Freisetzungprozesse simuliert, die das enorme Retardationspotenzial von Sulfat in organischem Material verdeutlichen. Dieses Phänomen wird an einer späteren Stelle aufgegriffen (Kapitel 3), an der auf die Sulfatzufuhr in das Grundwasser durch Minerallösung aus Bau- und Trümmerschutt eingegangen wird.

## **2.4 Sulfatverteilung in der ungesättigten Zone**

Unter Einbezug der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Retardationsprozesse von Sulfat wird in diesem Abschnitt die Sulfatverteilung in der ungesättigten Zone dargelegt. Es gilt die Frage zu beantworten, inwiefern Schwefeldioxiddepositionen als eine Ursache hoher Sulfatkonzentrationen im Grundwasser herangezogen werden können. In den Schwefeldioxidgehalten der Luft kann durch den Einbau von Rauchgasentschwefelungsanlagen 1989/90 ein Rückgang beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.1). Die in einer Bohrkampagne gewonnenen Sedimentproben werden eluiert (DIN 19529:2009-01) und über die Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit die Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone bestimmt. Anhand der durch die Elutionsversuche gewonnenen Informationen wird die Verteilung der Hauptanionen und -kationen über die Tiefe erstellt. Anhand dessen wird geprüft, ob eine Grenze zu dokumentieren ist, die teufenorientiert einen Anstieg der Sulfatgehalte darstellt. Über die Berechnung der Verlagerungsgeschwindigkeit wird eruiert, ob diese Grenze zeitlich zum Rückgang der Schwefeldioxidgehalte in der Luft passt.

### **2.4.1 Methodik**

Zunächst wurde das Eluat hinsichtlich Hauptanionen und -kationen untersucht. Siebanalysen dienen der Beurteilung der hydraulischen Durchlässigkeit. Mit den gewonnenen Daten lässt sich die Verlagerungsgeschwindigkeit und darüber die Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone definieren.

#### **2.4.1.1 Laborarbeit**

Mit den Elutionsversuchen wird die Freisetzung von Sulfat, bezogen auf ein Kilogramm Boden, bestimmt. Dabei handelt es sich um ein Schüttelverfahren, welches die Eluierbarkeit von anorganischen Stoffen aus Feststoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg

Trockenmasse ermittelt. Die Mindestmenge von Eluat, die für die Analytik notwendig ist sowie die große Anzahl an zu untersuchenden Proben, erforderte die Festlegung des Volumens des Elutionsmittels auf 100 ml. Die Masse der Untersuchungsprobe wurde entsprechend dem Verhältnis 2 L/kg, auf 50 g festgelegt. Es wurde eine bei 105 °C getrocknete Probe eluiert. Die Probe wurde in zwei Gefäße à 25 g Probe und 50 ml Elutionsmittel aufgeteilt. Das verschlossene Gefäß wurde in einem Überkopfschüttler über einen Zeitraum von  $24 \pm 0,5$  h bei 5-10 U/min geschüttelt. Der Elution folgte eine Zentrifugation der Proben über 20 Minuten bei 4500 Umdrehungen. Mittels einer Druckfiltrationsvorrichtung wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und durch einen 0,25- $\mu$ m-Membranfilter filtriert. Die gewonnenen Filtrate selbiger Eluate wurden unmittelbar nach der Elution vereinigt und für die Analyse der Hauptkationen und -anionen am ICP vorbereitet. Die Kationen wurden mit 65 %iger Salpetersäure (extra pure) angesäuert. Die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert wurden mit Sonden der Firma HACH (HQ40d) gemessen. Zudem wurde der Hydrogencarbonatgehalt mittels Alkalitätstest der Firma Merck (HC553799) bestimmt. Die Freisetzung eines Ions im Eluat resultiert aus:

$$A = \frac{c * V_L}{M_T} \quad (\text{Verändert nach DIN 19529:2009-01}) \quad (22)$$

A = Freisetzung eines Bestandteils im Eluat [mg/kg Trockenmasse]

c = Konzentration [mg/L]

$V_L$  = Volumen des Elutionsmittels [L]

$M_T$  = Trockenmasse [kg]

Die Korngrößenverteilung wurde anhand der Siebung und einer Schlämmanalyse (DIN 18123:2011-04) ermittelt. Zudem wurden der Wassergehalt quantitativ (DIN 18121-1:1998-04) und der carbonatische Anteil der Sedimente qualitativ bestimmt (DIN 18129:2011-07).

Die Sedimentkerne wurden durchgehend gewonnen, sodass unter anderem der Sulfatgehalt eines Eluats teufenorientiert bestimmt werden konnte. Die Prüfung einer Quelle, welche einen auffälligen Sulfatgehalt in einer bestimmten Tiefe begründen kann sowie die Beurteilung des Verlagerungspotenzials, setzt die Kenntnis der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat voraus, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

#### 2.4.1.2 Kalkulation der Verlagerungsgeschwindigkeit

Sickerwasser ist „unterirdisches Wasser, das sich durch Überwiegen der Schwerkraft im Sickerraum abwärts bewegt“ (DIN 4049-3:1994-10). In diesem Zusammenhang wird der Sickerraum als Raum oberhalb der Grundwasseroberfläche bezeichnet, in dem das Sickerwasser transportiert wird. Ziel ist es, die Verweilzeit ( $t_s$ ), die Zeit, in der sich das Sickerwasser im Sickerraum aufhält, zu bestimmen. Die Berechnung der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers kann nach (DIN 19732:2011-10) sowie nach Voigt et al. (2004) erfolgen.

Im **ersten Ansatz** wird die Verlagerungsgeschwindigkeit ( $v_s$ ) unterhalb der effektiven Durchwurzelungstiefe ( $W_e$ ) entsprechend der (DIN 19732:2011-10) ermittelt. Für die Sickerwasserrate wird die Grundwasserneubildung am Standort Grunewald (100-150 mm/a) herangezogen (Umweltatlas Berlin 2013b).

$$v_s = \frac{SR}{w_v} \quad (23)$$

$v_s$  = Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers [dm/a]

SR = Sickerwasserrate [mm/a]

$w_v$  = Volumenanteil des Wassers [mm/dm]

Der Volumenanteil an Wasser wird über die Feldkapazität berechnet (Formel 24). Die Feldkapazität wird den einzelnen Schichten des Bohrprofils eines Standorts zugeordnet, auf die Schichtmächtigkeit bezogen und anschließend über die Teufe aufsummiert. Der Volumenanteil des Wassers ( $w_v$ ) ergibt sich aus dem Quotienten der aufsummierten Feldkapazität über die Mächtigkeit des Sickerraums und der Mächtigkeit der ungesättigten Zone unterhalb der effektiven Durchwurzelungstiefe.

$$w_v = \frac{\sum FK - \sum FK W_e}{Z_s} \quad (24)$$

$w_v$  = Volumenanteil des Wassers [mm/dm]

FK = Feldkapazität [mm]

FKWe = Feldkapazität der effektiven Durchwurzelungstiefe [mm]

$Z_s$  = Mächtigkeit der ungesättigten Zone (unterhalb DWe) [dm]

DWe = effektive Durchwurzelungstiefe [dm]

Die ermittelte Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers wird für die Berechnung der Verweilzeit des Sickerwassers herangezogen.

$$t_s = \frac{Z_s}{v_s} \quad (25)$$

$t_s$  = Verweilzeit des Sickerwassers [a]

$v_s$  = Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers [dm/a]

$Z_s$  = Mächtigkeit der ungesättigten Zone [dm]

Der **zweite Ansatz** zur Berechnung der Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone erfolgt nach Voigt et al. (2004). Bei dieser Methode ist die Durchwurzelungstiefe auf 10 dm festgelegt.

$$t_s = \frac{\sum M_i \cdot FK_i}{GWNB} = \frac{(M_1 \cdot FK_1 + M_2 \cdot FK_2 + \dots + M_n \cdot FK_n)}{GWNB} \quad (26)$$

$t_s$  = Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone [a]

GWNB = Grundwasserneubildungsrate [mm/a]

FK = Feldkapazität der Grundwasserüberdeckung > 10dm [mm]

FK1 , FK2 ... FK<sub>n</sub> = Feldkapazität der 1,2...n-ten Schicht des Bodens bzw. der tieferen Grundwasserüberdeckung [mm/dm]

M = Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung > 10 dm [dm]

M1 , M2 ... M<sub>n</sub> = Mächtigkeit der 1,2...n-ten Schicht des Bodens bzw. der tieferen Grundwasserüberdeckung [dm]

Der Unterschied der beiden Ansätze zur Berechnung der Verlagerungsgeschwindigkeit ist der Einfluss der effektiven Durchwurzelungstiefe. Die effektive Durchwurzelungstiefe entspricht der „rechnerisch bestimmten Mächtigkeit einer von Bodenart und Trockenrohdichte abhängigen Bodenzone (effektiver Wurzelraum) in der die nutzbare Feldkapazität von den Pflanzenwurzeln einjähriger landwirtschaftlicher Nutzpflanzen ausgeschöpft werden kann“ (Eckelmann et al. 2005, S. 355). Dabei ist die effektive Durchwurzelungstiefe nicht mit der tatsächlichen Tiefe der Wurzeln zu verwechseln. Im besagten effektiven Wurzelraum kann das Bodenwasser von den Pflanzen voll ausgeschöpft werden. Im Wesentlichen zeichnet sich diese Zone durch auf- und absteigende Wasserbewegung sowie den Stickstoffkreislauf durch die Wurzelaktivität aus (NLWKN 2015). Die *Bodenkundliche Kartieranleitung* (Eckelmann et al. 2005) gibt für Sande eine effektive Durchwurzelungstiefe von 8 dm und speziell für Laubgehölze eine effektive Durchwurzelungstiefe von 12 dm an. Hierbei handelt es sich um Richtwerte, die lokal abweichen können. Im *Hydrologischen Atlas Deutschlands* (BfG 2018) ist die effektive Durchwurzelungstiefe für den Grunewald mit 6 - 9 dm angegeben.

Die Geschwindigkeit, mit der das Sickerwasser perkoliert, wird von der Sedimentzusammensetzung und den damit einhergehenden Bindungsfähigkeiten des Sediments bestimmt. Ein wesentlicher Faktor für die Verlagerungsgeschwindigkeit ist

demzufolge die Feldkapazität der einzelnen Schichten im Sickerraum. Auf die Potenzialfelder im Boden und deren Einfluss auf die Sickerwasserbewegung bezugnehmend (Abschnitt 2.2.1) entspricht die Feldkapazität der Wassermenge, bei der ein Gleichgewichtszustand eintritt. Trifft Niederschlag auf die Geländeoberfläche, kommt es zu einer Änderung der Bodenwasserpotenziale. Das Matrixpotenzial wird weniger negativ und das hydraulische Potenzial verschiebt sich in den positiven Bereich (Abbildung 10). In diesem Fall kommt es zur Überschreitung der Feldkapazität und einer ausgleichenden Abwärtsbewegung des Wassers, entsprechend dem Potenzialgefälle. Die Feldkapazität, die als bestimmende Größe in die Berechnung der Verlagerungsgeschwindigkeit des Sickerwassers eingeht, gibt folglich an, welche Wassermenge überschritten werden muss, damit eine Sickerwasserbewegung eintritt (Scheffer & Schachtschabel 2002). Maßgebend für die Feldkapazität ist die Lagerungsdichte des Bodens. Da diese Werte nicht allorts vorliegen, wird die Bestimmung nach Wessolek et al. (2009) und der *Bodenkundlichen Kartieranleitung* (Eckelmann et al. 2005) vorgenommen. Bei dem Vorgehen nach Wessolek et al. (2009) handelt es sich um eine Präzisierung der bodenphysikalischen Kennwerte der *Bodenkundlichen Kartieranleitung* (Eckelmann et al. 2005) sowie der DIN 4220:2008-11. Insbesondere die Schätzung der Trockenrohddichte sowie die Festlegung der Feldkapazität bei einem einheitlichen pF- Wert (1,8) bedingen nach Wessolek et al. (2009) eine Fehleinschätzung der bodenphysikalischen Kennwerte. Eine Berücksichtigung von im Gelände gesammelten Erfahrungswerten resultiert in Vorschlägen zur Verbesserung der Schätztabellen, die Wessolek et al. (2009) publiziert haben. Ausgehend von der geltenden Beziehung zwischen Lagerungsdichte und Trockenrohddichte (Eckelmann et al. 2005), die an Marsch- und Auenböden ermittelt wurde, haben Wessolek et al. (2009) für Böden mit geringeren Humusgehalten eine Abweichung nachgewiesen. Der Einfluss des Tongehalts, der für Marsch- und Auenböden mit dem Faktor 0,009 festgelegt wird, ist für weniger humose Böden zu hoch bewertet. Ebenso hat der Schluffgehalt einen Einfluss auf die Lagerungs- bzw. Trockenrohddichte. Dieser wird in der Berechnung nach Eckelmann et al. (2005) nicht einbezogen. Wessolek et al. (2009) berücksichtigen die Relevanz des Schluffgehalts und setzen den Einfluss des Tongehalts auf die Trockenrohddichte herab, was für die untersuchten Sedimente bedeutsam ist.

$$TRD = LD - 0,005 \%Ton - 0,001 \% Schluff \quad (27)$$

Mit dem Bestimmungsschlüssel für die Schätzung der effektiven Lagerungsdichte (Ld) im Gelände (Wessolek et al. 2009) kann die Trockenrohddichte (TRD) ermittelt werden (Formel 27). Die häufigsten Werte für die Lagerungsdichte von Sand führt Hartge et al. (2014) mit 1,67-1,19 g/cm<sup>3</sup> auf. Für Sand mit der Lagerungsdichteklasse 2 (Ld 2) ergibt sich eine mittlere Lagerungsdichte von 1,43 g/cm<sup>3</sup>. Der Schluff- und Tonanteil der jeweiligen Proben wird den

Ergebnissen der Korngrößenverteilung entnommen. Eine weitere Korrektur, die Wessolek et al. (2009) vorgenommen haben, ist die Einbindung von Bodenfeuchtemessungen für die einzelnen Bodenarten zur Bestimmung der Feldkapazität. Hierfür wurden aus Labordaten substratspezifische pF-Kurven ermittelt und in Beziehung zu im Gelände ermittelten Feuchteäquivalenten gesetzt. Feuchteäquivalente entsprechen dem Wassergehalt zu Beginn einer Vegetationsperiode, der zwei bis drei Tage nach einem Niederschlagsereignis bestimmt wird (Vetterlein 1983). Die pF-Kurve verdeutlicht die Beziehung zwischen Bodenwassergehalt und Saugspannung und ermöglicht die Ermittlung eines substratspezifischen pF-Werts bei einem ermittelten Feuchteäquivalent. Die Feldkapazität unter Berücksichtigung des Feuchteäquivalents kann nun mittels der nach (Formel 27) bestimmten Trockenrohdichte der bodenphysikalischen Kennwerte und Berechnungsverfahren für die Praxis (Wessolek et al. 2009) entnommen werden.

Mit abnehmender Entfernung zum Grundwasser nimmt der Wassergehalt im Sediment zu und die Wasserspannung ab, während das Matrixpotenzial positiver wird. Dementsprechend wird der Potenzialbereich, in dem sich Aufwärtsbewegung, Gleichgewichtszustand oder Abwärtsbewegung des Sickerwassers einstellen, geringer (siehe Abschnitt 2.2.1). Wessolek et al. (2009) berücksichtigen bei der Bestimmung der Feldkapazität einen Einfluss von Grund- und Stauwasser und empfehlen einen Zuschlag für die Feldkapazität von halb- und vollhydromorphen Böden. Im Speziellen wird Sediment bis einen Meter oberhalb der Grundwasseroberfläche (vollhydromorph) von Sediment 1 - 2 m oberhalb der Grundwasseroberfläche (halbhydromorph) unterschieden.

Sulfat kann Wechselwirkungen mit Mineralphasen in der ungesättigten Zone eingehen. Aufbauend auf das im Abschnitt 2.3 erläuterte Verfahren zur Bestimmung der Sulfatretardation erfordert die Bestimmung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat mit dem Sickerwasser die Erweiterung um den Retardationsfaktor. Ziel der Berechnung ist es, die Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone zu bestimmen. Hierfür wird der Retardationsfaktor bei der Berechnung der Verlagerungsgeschwindigkeit einbezogen, indem die Feldkapazitäten der einzelnen Schichten mit dem entsprechenden Retardationsfaktor multipliziert werden.

## 2.4.2 Ergebnisse

Die anhand der Elutionsversuche erstellte Verteilung der Sulfatkonzentration über die Tiefe wird mit der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone in Verbindung gebracht. Dabei wird der Fokus auf die Teufe gelegt, in der, nach einer ausgewiesenen Prognose der Tiefenlage des Plateaus der atmosphärischen Schwefeldeposition, ein Einfluss auf die Sulfatkonzentration zu erwarten ist.

### 2.4.2.1 Sedimentologische Untersuchungen

Nachstehend sind die Äquivalentkonzentrationen von Sulfat, Calcium, Magnesium und Eisen im Sediment der ungesättigten Zone über die Tiefe exemplarisch für den Standort B09 aufgeführt. Es wird 1,2 m oberhalb des angebohrten Grundwassers (01/2015), als tiefster Punkt angesetzt (27,2 m u. GOK). Ebenfalls dargestellt werden die Ergebnisse der Kalkgehaltsbestimmung und der Untersuchung des organischen Materials.

Die Bohrgutansprache erfolgte im Gelände und wurde anhand der im Liner gewonnenen Sedimentproben und den hiermit durchgeführten Korngrößenanalysen überprüft. Bis 2,4 m u. GOK liegt Mittelsand mit feinsandigen, teilweise schluffigen und schwach grobsandigen Anteilen vor. Dem folgt bis 9,7 m u. GOK Mittelsand mit wechselnden grobsandigen und feinsandigen Anteilen. Dem anschließend liegt eine 10 m mächtige, schwach schluffige, mittelsandige Feinsandschicht vor. Bis 27,0 m u. GOK wechseln sich Mittelsand und Feinsand als Haupt- bzw. Nebenbestandteil ab. Bis zur Endteufe (30,0 m u. GOK) liegt gröberes Sediment (Mittelsand mit wechselnden grobsandigen und feinkiesigen Anteilen) vor, welches ab 28,4 m u. GOK wassergesättigt ist.

Organisches Material liegt in einigen Teufen (siehe Tabelle 2) als Nebenbestandteil, in Form von schwarzen Einschlüssen sowie eindeutig als Kohlestücke identifiziert, im Sediment vor. Örtlich werden zudem rötliche Bänderungen und Flecken (Eisenbänderung/Rostflecken), die ein Hinweis auf Oxidationsprozesse sind, identifiziert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Organisches Material, Calciumcarbonatgehalt und Eisenbänderung am Standort B09.

Teufe [m]	Organisches Material	Calciumcarbonat (K1-K3; Kf = kalkfrei)	Eisenbänderung/ Rostflecken
2,0-2,2	-	K1	+
3,0-3,8	-	K2	
6,0-6,6	-	K2	
6,6-9,0	+	K1	
6,6-9,8	+	K2	
10,0-12,0	+	K2	+
12,0-12,8	+	K1	
12,8-13,0	-	K1	
13,0-16,6	+	Kf	
17,0-18,0	-	Kf	+
19,0-21	+	K1	
24,0-27,0	+	Kf	+(23-23,4;23,8-24,8)
27,2-27,4	-	Kf	+
28,0-29,0	-	K3	
29,5-30,0	+	K3	+

Der Wassergehalt im ungesättigten Sediment liegt zwischen 2% und 7%. Den obersten Bohrmeter ausgenommen, liegen bis 12 m u. GOK geringe Wassergehalte (max. 3,7%) vor. Ab dem 13. Bohrmeter zeichnet sich das Sediment durch einen Wassergehalt von 5,1-7,1% aus. Der Wechsel des Hauptbestandteils von Mittelsand zu Feinsand bei 12,0 m u. GOK geht mit höheren Wassergehalten einher. Zwischen 22,0-27,0 m u. GOK lässt sich auch der wiederholte Wechsel von Fein- und Mittelsand als Haupt- bzw. Nebenbestandteil im Sediment in einer Zu- bzw. Abnahme des Wassergehalts erkennen (A III-1).

Am Standort B09 wurde das Grundwasser bei 28,4 m u. GOK (15.01.2015) angetroffen. In Abbildung 20 ist die Äquivalentkonzentration ausgewählter Kationen und Anionen über die Tiefe dargestellt. Auffällig ist der durchweg hohe Anteil von Calcium am Gesamtlösungsinhalt der Eluate. Bis 2,8 m u. GOK sowie bei 16,0-20,0 m u. GOK und 24,8-27,2 m u. GOK liegt eine erhöhte Äquivalentkonzentration von Eisen im Eluat vor. Dies stimmt mit einer rötlichen Bänderung im Sediment überein, die in diesen Teufen bei der Probennahme aufgenommen wurde (Tabelle 2). Die eluierbare Äquivalentkonzentration von Magnesium ist nahe der GOK und in den Teufen 17,8 m, 18,8-20,0 m sowie 24,0-27,2 m auffällig und ansonsten geringer als 0,1 meq/kg. Bis auf die Probe aus 17,8 m Tiefe kann die erhöhte Äquivalentkonzentration von Magnesium auf organisches Material im Sediment zurückgeführt werden (Tabelle 2). Die Sulfatverteilung in den Eluaten aus der ungesättigten Zone lässt sich an diesem Standort in fünf Bereiche einteilen. Von 1,0-9,0 m liegt eine mittlere Sulfatkonzentration von 6,91 mg/kg (0,14 meq/kg) vor. Bis 11,6 m liegt eine mittlere Sulfatkonzentration von 4,95 mg/kg (0,10 meq/kg) vor. Dem folgt bis 20,2 m ein Bereich mit höheren Konzentrationen (10,14 mg/kg bzw. 0,22 meq/kg). Bis 24,8 m nehmen die eluierbaren Sulfatkonzentrationen auf 7,52 mg/kg (0,16 meq/kg) und bis 27,2 m weiter auf 5,46 mg/kg (0,12 meq/kg) ab. Auffällig sind die geringen Calciumäquivalentkonzentrationen (< 1 meq/kg) bei 14,8-19,8 m u. GOK und einer gleichzeitig erhöhten Äquivalentkonzentration von Sulfat. Der Calciumcarbonattest ist in den Proben dieser Teufe negativ. Zwischen 14,0-15,0 m u. GOK sind zahlreiche schwarze Einschlüsse im Sediment vorzufinden, deren Anzahl bis 16,6 m u. GOK abnimmt.

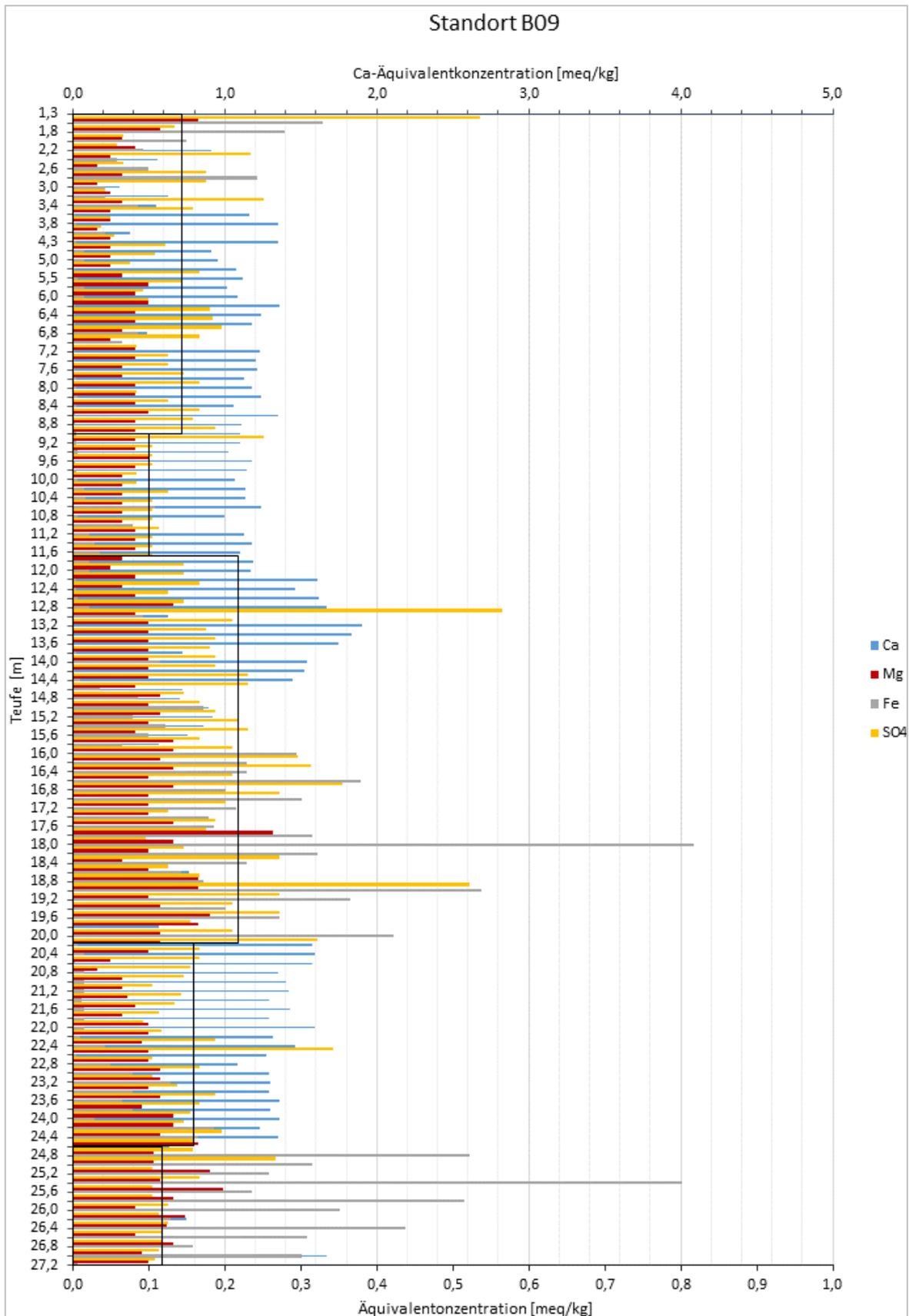


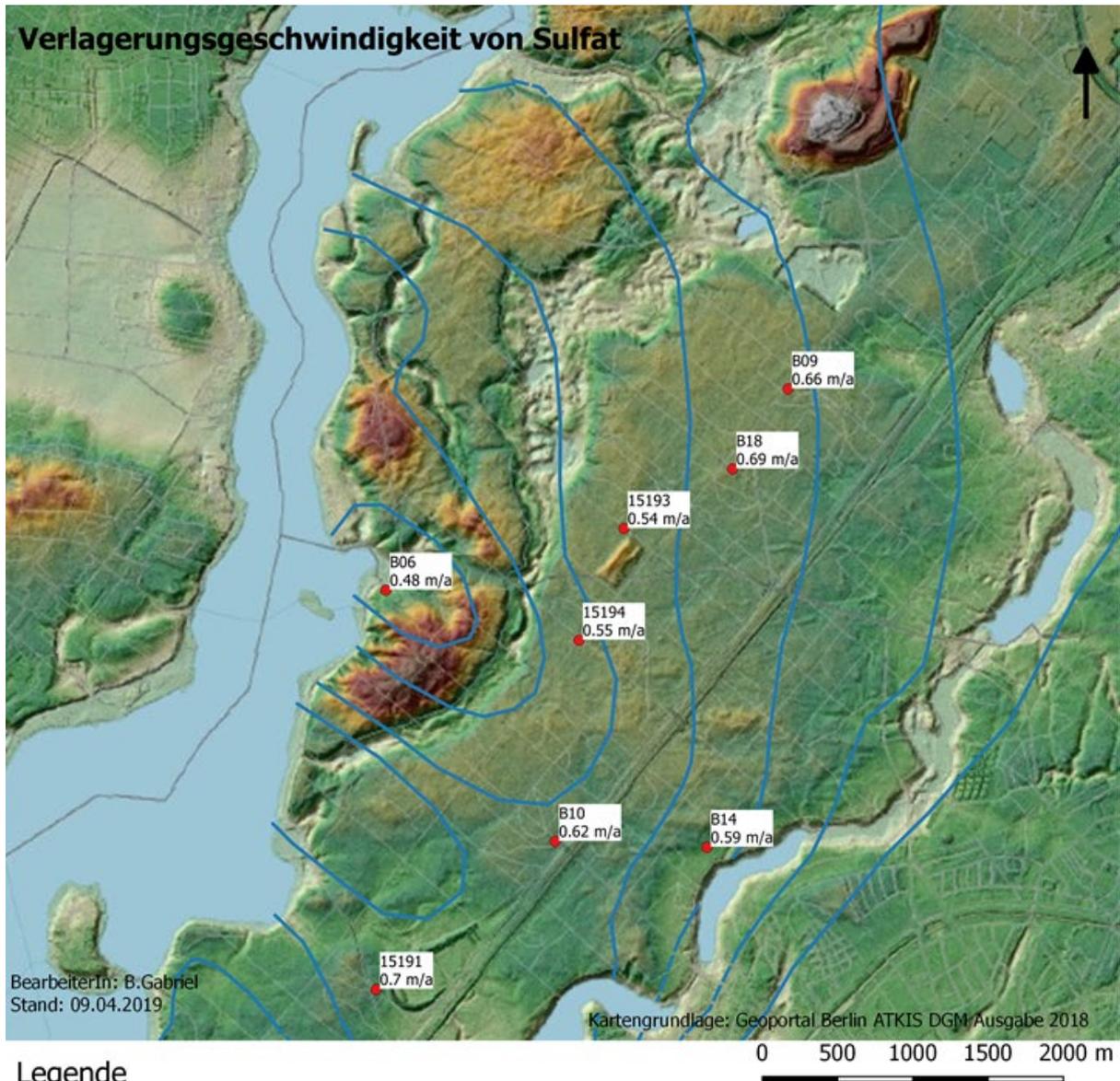
Abbildung 20: Äquivalentkonzentration von Calcium, Magnesium, Eisen und Sulfat in den Eluaten aus dem Sediment der ungesättigten Zone am Standort B09. Anhand der Sulfatäquivalentkonzentration wurde die ungesättigte Zone in Bereiche eingeteilt. Die Höhe der Markierung entspricht der mittleren Äquivalentkonzentration von Sulfat [meq/kg].

#### 2.4.2.2 Verweilzeit von Sulfat in der ungesättigten Zone

Die in dieser Arbeit ermittelte Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat beträgt für den Grunewald, bei 100-150 mm/a Grundwasserneubildung, 0,56-0,92 m/a. Hierbei handelt es sich um die Ergebnisse einer Extremwertanalyse für die Faktoren Grundwasserneubildung (100 mm/a bzw. 150 mm/a), effektive Durchwurzelungstiefe (6 dm und 9 dm) sowie unterschiedliche Annahmen für die Feldkapazität (nach BKA 5 (Eckelmann et al. 2005) und korrigiert nach Wessolek et al. (2009)). Basierend auf den unterschiedlichen Faktoren werden drei Verlagerungsgeschwindigkeiten pro Standort angegeben ( $v_{S(\min)}$ ,  $v_{S(\text{mittel})}$  und  $v_{S(\max)}$ ).

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Verlagerungsgeschwindigkeit und Verweilzeit des Sulfats aller betrachteten Standorte kartographisch und tabellarisch aufgeführt (Abbildung 21). Die Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone erstreckt sich im Untersuchungsgebiet von 12 bis 54 Jahre. Diese Spannweite verdeutlicht die Standortabhängigkeit und damit verbunden den Einfluss der Grundwasserneubildungsrate, des Grundwasserflurabstands und der Zusammensetzung des Sediments der ungesättigten Zone. Die geringste mittlere Verlagerungsgeschwindigkeit ist am Standort B06 festzustellen, die größte an den Standorten B18 und 15191.

Für eine effektive Durchwurzelungstiefe im Grunewald von 9 dm und der Bestimmung der Feldkapazität nach (Wessolek et al. 2009) kann die Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat für eine Grundwasserneubildung von 100-150 mm/a auf 0,6-0,9 m/a (entspricht einer Verweilzeit von 11-52 Jahren) eingegrenzt werden. Unter der Annahme einer zu hoch angesetzten Grundwasserneubildungsrate für den Grunewald (siehe Abschnitt 1.2.2) lässt sich die Grundwasserneubildung auf 100 mm/a festlegen. Dies ergibt eine Verlagerungsgeschwindigkeit ( $v_{S(\text{real})}$ ) von 0,48-0,70 m/a.



### Legende

Verlagerungsgeschwindigkeit  $v_{s(\text{real})}$  am Standort ... [m/a]

— Grundwassergleichen 2016 ungespannt

--- Grundwassergleichen 2016 gespannt (Quelle: Umweltatlas Berlin Grundwassergleichen 2016)

Bohrung	$v_{s(\text{min})}$ [m/a]	$v_{s(\text{max})}$ [m/a]	$v_{s(\text{mittel})}$ [m/a]	$v_{s(\text{real})}$ [m/a]	Flurabstand [m]	$\Sigma\text{FK}$ [mm]	$R_{\text{SO}_4}$ [-]
15191	0,62	1,05	0,83	0,70	22,70	2814,0	1,15
15193	0,54	0,86	0,70	0,54	29,30	4828,0	1,10
15194	0,56	0,88	0,71	0,55	29,45	4714,5	1,11
B06	0,41	0,73	0,56	0,48	9,00	1627,0	1,11
B09	0,61	0,99	0,76	0,66	28,40	3992,0	1,07
B10	0,57	0,93	0,75	0,62	25,80	3743,0	1,10
B14	0,57	0,89	0,73	0,59	19,80	3030,0	1,09
B18	0,63	1,04	0,83	0,69	29,80	4028,0	1,07
Gesamt	0,56	0,92	0,73	0,60			

Abbildung 21: Ergebnisse der kalkulierten Verlagerungsgeschwindigkeit für Sulfat.

Über die Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone kann, unter Berücksichtigung der Sulfatretardation, die Verlagerung des Plateaus der atmosphärischen Schwefeldioxiddeposition aus dem Jahr 1990 prognostiziert werden. In diesem Jahr wurde im Jagen 91 (Grunewald) mit 50 kg/ha der letzte große Schwefeleintrag unter Altkiefern-mischbeständen gemessen (Fischer 1996). Für den Standort B09 befindet sich das Plateau zwischen 15,25-24,75 m u. GOK, abhängig von der angenommenen Verweilzeit ( $t_{s(\min)}/t_{s(\max)}/t_{s(\text{mittel})}$ ) (siehe Abbildung 22). Mit der realen Verweilzeit ( $t_{\text{real}}$ ), die auf einer Grundwasserneubildung von 100 mm/a, einer effektiven Durchwurzelungstiefe von 9,0 dm und der Bestimmung der Feldkapazität nach Wessolek et al. (2009) basiert, wird das Plateau am Standort B09 in einer Teufe von 16,5 m erwartet.

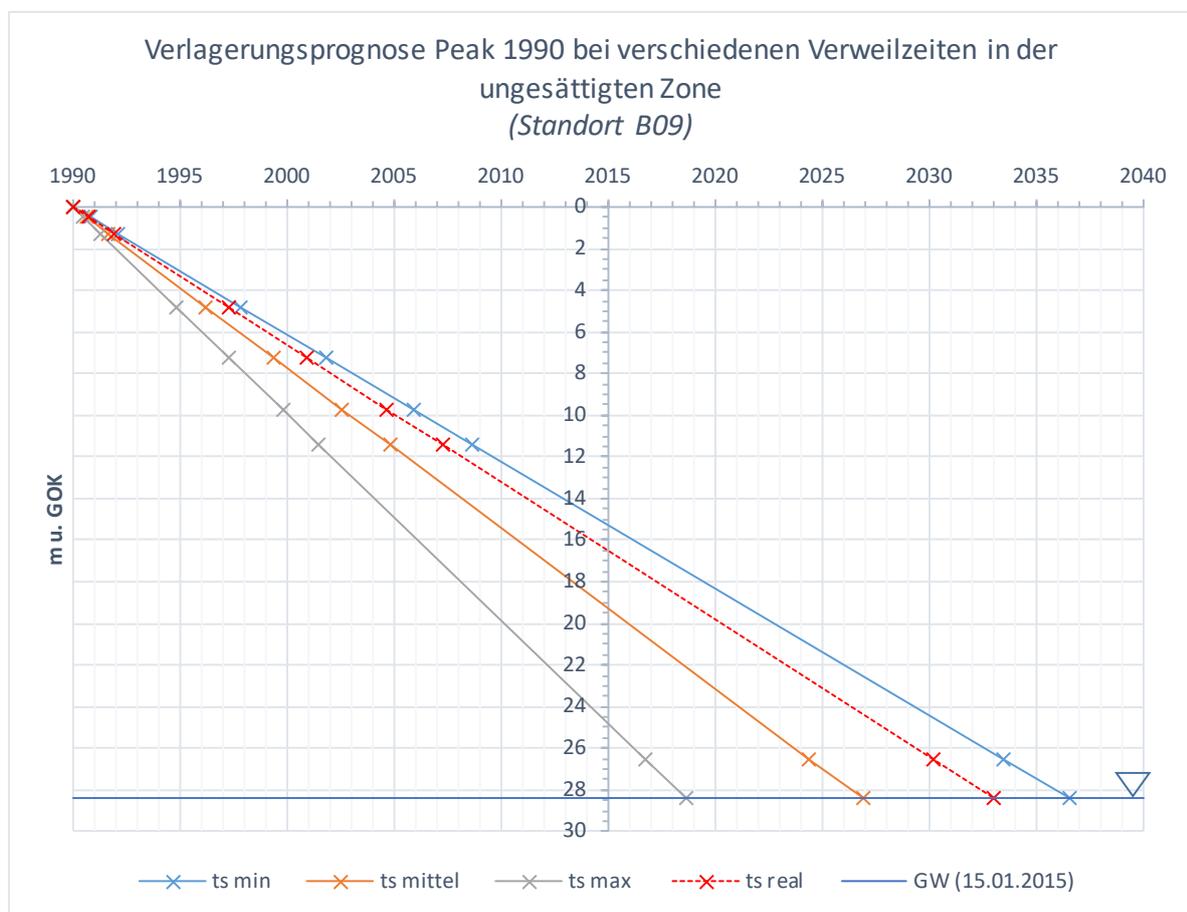


Abbildung 22: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B09.

Am Standort B14 (siehe Abbildung 21) kann das Plateau der atmosphärischen Schwefeldeposition ab 14,25 m u. GOK erwartet werden ( $t_{\min}$ ). Unter der maximalen Verlagerungsgeschwindigkeit hat die Sulfatfront bereits im Jahr 2012 das Grundwasser erreicht. Mit der realen Verweilzeit kann der Peak der atmosphärischen Schwefeldeposition aus dem Jahr 1990 bei 14,75 m u. GOK erwartet werden. Die Teufen, in denen der Peak der atmosphärischen Schwefeldeposition aus dem Jahr 1990 an den anderen untersuchten

Standorten zu erwarten ist, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Über die Verlagerungsgeschwindigkeiten ( $v_{s_{real}}$ ) kann das Eintreffen des Plateaus der atmosphärischen Schwefeldeposition zwischen 2022 und 2044 prognostiziert werden (Tabelle 4). Am Standort B06 ist aufgrund des Eintreffens des Plateaus zwischen 2002 ( $v_{s_{max}}$ ) und 2012 ( $v_{s_{min}}$ ) keine Belastung des Grundwassers durch atmosphärische Schwefeldeposition mehr zu erwarten.

Tabelle 3: Prognostizierte Teufe der atmosphärischen Schwefeldeposition aus dem Jahr 1990 an den untersuchten Standorten und Angabe des minimal gemessenen Grundwasserstands.

Standort	Tiefenlage des Peaks der atmosphärischen Schwefeldeposition [m u. GOK] bei den Verweilzeiten:			Flurabstand [m u. GOK]
	$t_{(min)}$	$t_{(max)}$	$t_{(real)}$	
B18	15,50	26,00	17,00	29,43
B14	14,25	> 19,80	14,75	19,17
B10	14,00	23,25	15,50	25,25
B09	15,25	24,75	16,50	27,90
15194	14,00	22,00	14,00	29,04
15193	13,50	21,50	13,50	28,98
15191	15,50	>22,70	17,50	22,95
B06	> 9,00	> 9,00	> 9,00	7,17

Tabelle 4: Eintreffen des Plateaus der atmosphärischen Deposition aus dem Jahr 1990 an den untersuchten Standorten.

Standort	Eintreffen des Plateaus der atmosphärischen Deposition im Grundwasser bei den Verweilzeiten:			Flurabstand [m u. GOK]
	$VS_{(min)}$	$VS_{(max)}$	$VS_{(real)}$	
B18	2037	2019	2033	29,43
B14	2024	2012	2023	19,17
B10	2036	2018	2032	25,25
B09	2036	2018	2032	27,90
15194	2042	2023	2042	29,04
15193	2044	2024	2044	28,98
15191	2026	2011	2022	22,95
B06	2012	2002	2009	7,17

### 2.4.3 Diskussion

Basierend auf den getätigten Prognosen wird in diesem Abschnitt der Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Sulfatkonzentration in der ungesättigten Zone diskutiert und bilanziert.

#### 2.4.3.1 Einfluss der atmosphärischen Deposition

Die anhand der Elutionsversuche erstellte Verteilung der Sulfatkonzentration über die Tiefe wird für den Standort B09 mit der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone in Verbindung gebracht. Die Ermittlung der Verweilzeit des Sickerwassers und der Sulfatretardation ermöglichen den Rückschluss auf die zu erwartende teufenabhängige Verlagerung der Sulfatfracht aus atmosphärischer Deposition. Dabei wird der Fokus auf die Teufe gelegt, in der die ausgewiesene Prognose einen Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Sulfatkonzentration geben kann. In diesem Zusammenhang werden die aus den gewonnenen Sedimentproben eluierten Sulfatgehalte mit der zeitlichen Entwicklung der Schwefeldioxidemissionen (Abschnitt 2.1) in Bezug gesetzt. Beginnend mit dem Jahr der Probennahme (2015) kann das teufenabhängige Alter ermittelt werden:

$$\text{Alter}_{\text{Sickerwasser}} [a] = \frac{\text{Teufe [m]}}{\text{Sickerwassergeschwindigkeit } \left[\frac{\text{m}}{\text{a}}\right]} \quad (28)$$

Die Prognose des Peaks der atmosphärischen Schwefeldeposition aus dem Jahr 1990 ergab am Standort B09 eine Teufe von 15,25-24,75 m (Tabelle 3). Damit liegt die Teufe im Bereich erhöhter Sulfatkonzentrationen (11,6-20,8 m). In Abschnitt 2.4.2 konnten vier Verweilzeiten ( $t_{\min}$ ,  $t_{\text{mittel}}$ ,  $t_{\max}$  und  $t_{\text{real}}$ ) für Sulfat in der ungesättigten Zone ermittelt werden. Beginnend mit dem Jahr der Probennahme (2015) ergeben sich vier Szenarien für den Standort B09 (Abbildung 23).

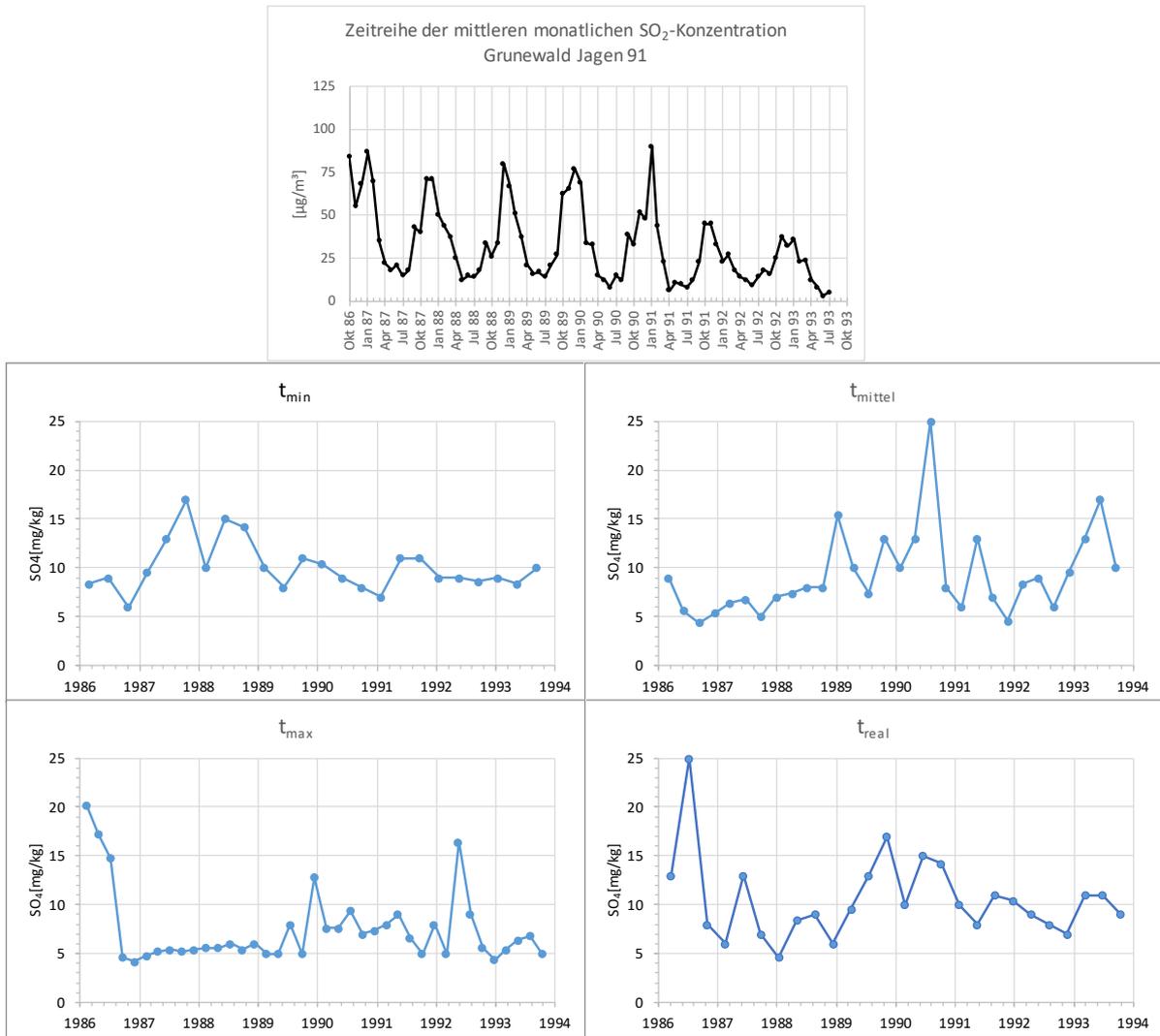


Abbildung 23: Abgleich der mittleren monatlichen SO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft mit den eluierten Sulfatkonzentrationen für den Standort B09.

Die mittlere monatliche Schwefeldioxidkonzentration in der Luft, am Standort Grunewald- Jagen 91, zeigt zwischen den Wintern 1986/1987 und 1990/91 ein einheitliches Bild mit hohen Schwefeldioxidkonzentrationen (71-90 µg/m<sup>3</sup>) in den Wintermonaten. Kennzeichnend sind die wesentlich geringeren mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentrationen in den Wintermonaten 1991/1992 und 1992/1993, in denen die Schwefeldioxidkonzentration bei maximal 45 µg/m<sup>3</sup> lagen. Auffallend ist der gezackte Verlauf der Sulfatkonzentration über die Tiefe. Dieser ähnelt dem Verlauf der Zeitreihe der mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentration mit hohen Konzentrationen im Winter und geringeren in den Sommermonaten. Dass dieser Verlauf nicht konsistent auftritt, ist damit zu begründen, dass die Sedimentproben alle 20 cm als Mischprobe genommen wurden. Ein Vergleich der mittleren monatlichen Schwefeldioxidkonzentration mit den vier Szenarien zeigt für das Szenario t<sub>mittel</sub> einen Peak in der Sulfatkonzentration (25 mg/kg) in einer Teufe von 18,8 m, der das Jahr 1990 zugeordnet werden kann. In dieser Teufe ist organoleptisch kein

organisches Material im Sediment identifiziert worden. Die gleichzeitig erhöhte Magnesium- und Eisenkonzentration lässt einen Einfluss organischen Materials auf die Sulfatkonzentration jedoch nicht ausschließen. Bei dem Szenario  $t_{\text{real}}$  zeichnet sich für die Jahre 1989 und 1990 (16,0-17,0 m u. GOK) ein Plateau (17 mg/kg) ab. Die eluierten Sulfatkonzentrationen der folgenden Jahre sind geringer (8,60-10,33 mg/kg), jedoch auf einem höheren Niveau als die Sulfatkonzentration von 1987 und 1988. Bis 16,6 m u. GOK sind im Sediment aus diesem Bereich vereinzelt schwarze Einschlüsse identifizierbar, die auf organische Substanz hinweisen. Das Szenario  $t_{\text{min}}$  zeigt ein Plateau in der Sulfatkonzentration für 1987 und 1988 (16,0-17,0 m u. GOK) mit einheitlich geringeren Sulfatkonzentrationen in den folgenden Jahren. Die atmosphärische Schwefeldeposition lässt sich anhand der Eluate nicht eindeutig als alleinige Sulfatquelle identifizieren. Daher soll ein Bezug zwischen der eluierten Sulfatkonzentration [mg/kg] und der atmosphärischen Schwefeldeposition [kg/ha\*a] hergestellt werden.

Hierzu wird für die vier Szenarien der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat ein Hektarfaktor ermittelt, mit dem die eluierte Sulfatkonzentration [mg/kg] auf die Fläche [kg/ha\*a] bezogen werden kann. Für Sand wird eine Schüttdichte von 1,5 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Über die in Abschnitt 2.4.2 bestimmte Verlagerungsgeschwindigkeit für den Standort B09 kann ein Tiefenbezug hergestellt werden. Für das Szenario  $v_{\text{Sreal}}$  (0,6 m/a) wird über die von der Verlagerungsgeschwindigkeit abhängige Mächtigkeit ein Sedimentvolumen von 6600 m<sup>3</sup> ermittelt. Bezugnehmend auf die Schüttdichte von Sand ergeben sich 9900 t/m<sup>3</sup> (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ermittlung eines Hektarfaktors für den Bezug der eluierten Sulfatkonzentration [mg/kg] auf die deponierte Sulfatkonzentration [kg/ha\*a].

<u>Bezug mg/kg zu kg/ha*a über die Schüttdichte Szenario vs(min)</u>				<u>Bezug mg/kg zu kg/ha*a über die Schüttdichte Szenario vs(mittel)</u>			
0,61	m Mächtigkeit (vs = 0,61 m/a)	=	6100 m <sup>3</sup>	0,7	m Mächtigkeit (vs = 0,77 m/a)	=	7700 m <sup>3</sup>
	1 ha	=	10000 m <sup>2</sup>		1 ha	=	10000 m <sup>2</sup>
	1 m <sup>3</sup> Sand	=	1,5 t/m <sup>3</sup>		1 m <sup>3</sup> Sand	=	1,5 t/m <sup>3</sup>
6100	m <sup>3</sup> Sand	=	<u>9150</u> t/m <sup>3</sup>	7700	m <sup>3</sup> Sand	=	<u>11550</u> t/m <sup>3</sup>
-				-			
<u>Bezug mg/kg zu kg/ha*a über die Schüttdichte Szenario vs(max)</u>				<u>Bezug mg/kg zu kg/ha*a über die Schüttdichte Szenario vs(real)</u>			
0,99	m Mächtigkeit (vs = 0,99 m/a)	=	9900 m <sup>3</sup>	0,66	m Mächtigkeit (vs = 0,66 m/a)	=	6600 m <sup>3</sup>
	1 ha	=	10000 m <sup>2</sup>		1 ha	=	10000 m <sup>2</sup>
	1 m <sup>3</sup> Sand	=	1,5 t/m <sup>3</sup>		1 m <sup>3</sup> Sand	=	1,5 t/m <sup>3</sup>
9900	m <sup>3</sup> Sand	=	<u>14850</u> t/m <sup>3</sup>	6600	m <sup>3</sup> Sand	=	<u>9900</u> t/m <sup>3</sup>

Für die jeweils auf die Verlagerungsgeschwindigkeit bezogene Mächtigkeit (0,6 m) wird die mittlere eluierte Sulfatkonzentration [kg/t] ermittelt. Mit dem Hektarfaktor multipliziert ergibt dies die Sulfatkonzentration in der Einheit [kg/ha\*a]. Dem folgend wird ein Vergleich der Sulfatkonzentration in der atmosphärischen Schwefeldeposition und der eluierten Sulfatkonzentration in der ungesättigten Zone vorgenommen (Abbildung 24).

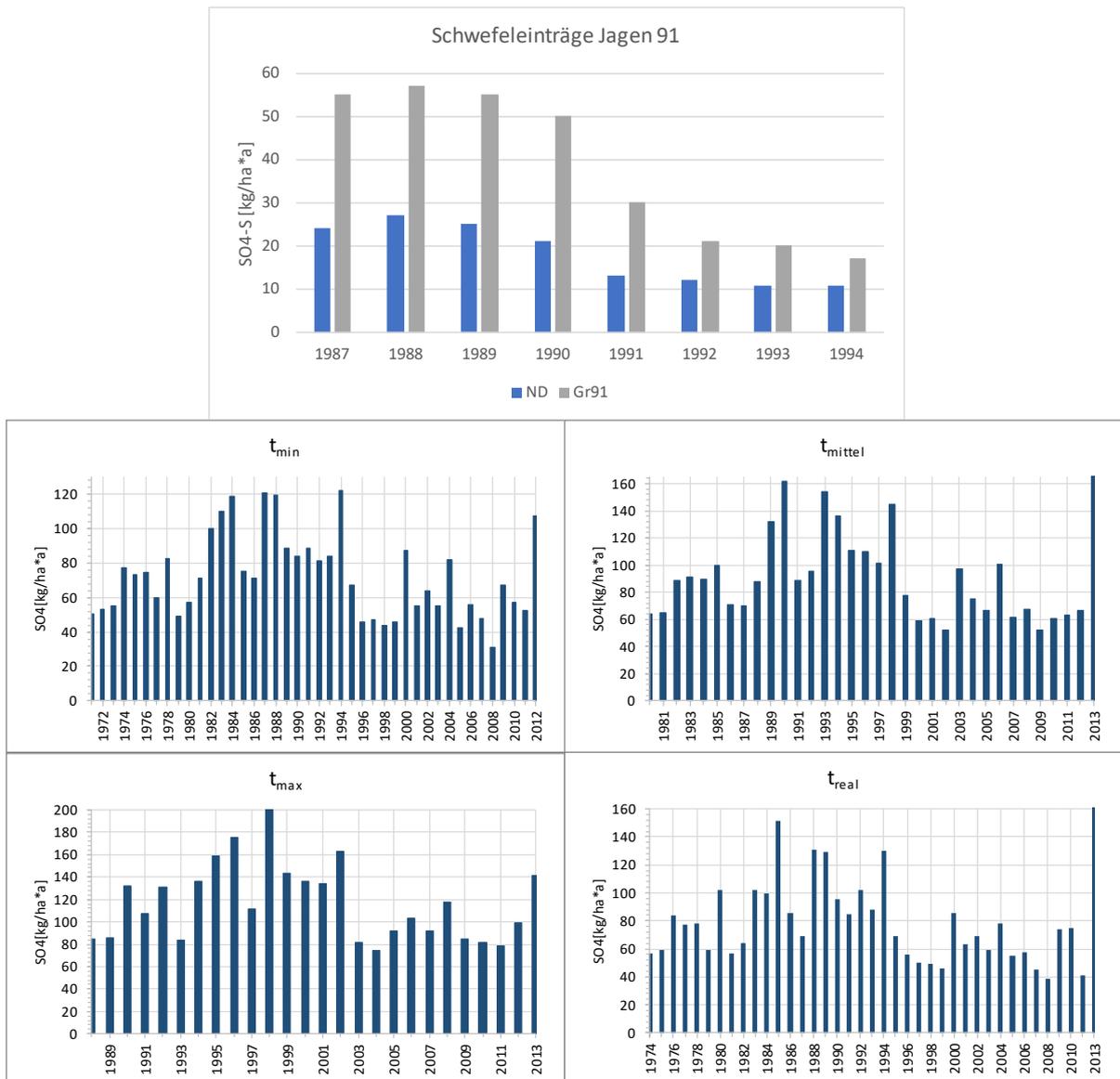


Abbildung 24: Vergleich der Schwefeleinträge in die Freifläche (ND) und Altkiefern-Mischbestand im Grunewald Jagen 91 (Fischer 1996) mit den eluierten Sulfatkonzentrationen [kg/ha\*a].

Der Verlauf der mittleren jährlichen Schwefeleinträge [kg/ha] im Jagen 91 zeigt eine Abnahme um 20 kg/ha von 1990 auf 1991, gemessen unter einem Altkiefern-mischbestand (Fischer 1996). Im Jahr 1990 wurde mit 50 kg/ha der letzte große Schwefeleintrag auf dem Jagen 91 gemessen. Ein Vergleich der Schwefeleinträge im Jagen 91 [kg/ha\*a] mit der mittleren Sulfatkonzentrationen über die Mächtigkeit, die über die Verlagerungsgeschwindigkeit ermittelt wurde, ergibt für das Szenario t<sub>real</sub> bei 16,0 m u. GOK 129 kg/ha\*a Sulfat.

Diese Tiefe kann über die Verlagerungsgeschwindigkeit dem Jahr 1990 zugeordnet werden. Damit ist die im Jahr 1990 über die atmosphärische Deposition eingetragene Schwefelkonzentration deutlich geringer als die im Sediment eluierte Sulfatkonzentration und kann deshalb nicht als alleinige Sulfatquelle angesehen werden.

Auch diese Kalkulation bekräftigt den Einfluss des organischen Materials im Sediment auf die eluierte Sulfatkonzentration. Weitere Einflüsse, wie der Einfluss von Grundwasser oder der Vegetation können bei 16,0 m u. GOK bei einem Flurabstand von 28,4 m (01/2015) ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Identifizierung der atmosphärischen Schwefeldeposition aufgrund der eluierten Sulfatkonzentration stellt sich als nicht möglich heraus. Um dennoch eine Aussage über den Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Sulfatkonzentration in der ungesättigten Zone treffen zu können, wird im folgenden Abschnitt eine Bilanzierung durchgeführt.

#### 2.4.3.2 Bilanzierung der atmosphärischen Deposition

Eine Bilanzierung der atmosphärischen Schwefeldeposition hinsichtlich des Sulfateintrags in das Grundwasser dient der Beurteilung dieses Sulfateintragspfades. Hierbei werden der Verlust durch den Bedarf der Waldvegetation und die Rückführung von Schwefel durch z.B. Streufall berücksichtigt (Buske 2016).

Insgesamt ist einer Waldfläche eine hohe Abfangwirkung gegenüber Immissionsstoffen zuzuschreiben. Im Waldniederschlag ist eine zunehmende Konzentration bei Anionen und Kationen gegenüber dem Freilandniederschlag festzustellen (Brechtel et al. 1986; Fischer 1996). Die höhere Interzeptionsverdunstung in Waldgebieten begründet eine Stoffanreicherung und damit einhergehend eine Erhöhung der Konzentration im Bestandsniederschlag gegenüber dem Freilandniederschlag unter sonst vergleichbaren Bedingungen. Hinsichtlich Sulfat kann unter der immergrünen Kiefer und der winterkahlen Buche, mit viel Stammabfluss, eine höhere Konzentration in den Waldniederschlägen festgestellt werden als bei Roteiche und Eiche. Ein Vergleich der Frachten des Waldniederschlags verschiedener Baumarten zeigt unter Roteiche und Eiche eine 1,9 bzw. 2,0-fach höhere Fracht gegenüber dem Freilandniederschlag. Bei Buche und Kiefer handelt es sich um das 2,3 bzw. 2,5-fache der Fracht des Freilandniederschlags (vgl. Brechtel et al. (1986)).

Für die Bilanzierung der atmosphärischen Schwefeldeposition wird von einem Schwefelinput in Höhe von 50 kg/ha\*a Schwefel aus atmosphärischer Deposition, der im Jahr 1990 im Grunewald-Jagen 91 gemessen wurde, ausgegangen (Fischer 1996). Die entsprechende mittlere Schwefeldioxidkonzentration betrug im Jahr 1990 auf dem Jagen 91 31 µg/m<sup>3</sup> Luft. Es handelt es sich hierbei um den letzten großen Schwefeleintrag, da in den darauffolgenden Jahren die Maßnahmen zur Emissionsminderung Wirkung zeigten. Dem atmosphärischen Eintrag wird der Entzug durch den Bedarf der Waldvegetation abgezogen. Waldbestände haben einen

maximalen Schwefelbedarf von 5-10 kg/ha\*a (Johnson 1984; Feger & Rödelsperger 2003). Mayer (1993) recherchierte 4-5 kg/ha\*a, die durch die Vegetation aufgenommen werden und 2-3 kg/ha\*a, die durch Streufall wiederum zurückgeführt werden. Feger & Rödelsperger (2003) nennen hingegen 3-5 kg/ha\*a, die durch Laubfall zurück auf den Boden geführt werden. Ein Schwefelentzug durch Holzschlag beträgt maximal 3 kg/ha\*a. Bei einer Grundwasserneubildung von 100 mm/a ergibt dies eine potenzielle Sulfatbelastung des Sickerwassers aus atmosphärischer Deposition von 42-48 mg/L (Tabelle 6). Wird eine Grundwasserneubildung von 150 mm/a angesetzt, stehen 28-32 mg/L Sulfat aus atmosphärischer Deposition zur Verfügung, die potenziell mit dem Sickerwasser dem Grundwasser zugetragen werden können (Tabelle 6).

Tabelle 6: Berechnung der potenziellen Sulfatbelastung des Sickerwassers unter Berücksichtigung des minimalen- und maximalen Sulfatbedarfs der Waldvegetation.

Minimaler Bedarf der Waldvegetation			Maximaler Bedarf der Waldvegetation		
50	kg/ha*a	im Jahr 1990	50	kg/ha*a	im Jahr 1990
-4	kg/ha*a	Bedarf des Waldes	-10	kg/ha*a	Bedarf des Waldes
2	kg/ha*a	Rückführung durch Laub	5	kg/ha*a	Rückführung durch Laub
0	kg/ha*a	Verlust durch Holzschlag	-3	kg/ha*a	Verlust durch Holzschlag
-2	kg/ha*a	Total Waldvegetation	-8	kg/ha*a	Total Waldvegetation
<b>48</b>	<b>kg/ha*a</b>	<b>Überschuss</b>	<b>42</b>	<b>kg/ha*a</b>	<b>Überschuss</b>
<b>100 mm/a GWNB = 1,00E+06 L/ha*a</b>					
4,80E-05 kg/L			4,20E-05 kg/L		
48 mg/L			42 mg/L		
<b>150 mm/a GWNB = 1,50E+06 L/ha*a</b>					
3,20E-05 kg/L			2,80E-05 kg/L		
32 mg/L			28 mg/L		

Das Plateau, das als Arbeitshypothese formuliert wurde, kann in den hier untersuchten Standorten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Vermischung der Proben unterschiedlicher Tiefe (repräsentativ für mehrere Jahre) sowie der Einfluss organischer Substanz auf die Sulfatkonzentration, machen ein eindeutig auf die atmosphärische Deposition zurückzuführendes Plateau in der Sulfatkonzentration unkenntlich. Daher sollte bei zukünftigen Untersuchungen zuerst die Verlagerungsgeschwindigkeit bestimmt und anhand derer das Probennahmeintervall festgelegt werden. Zudem ist zu empfehlen, den Organikanteil im Sediment zu quantifizieren, um diesen Einfluss auf die Sulfatkonzentration bestimmbar zu machen. Die für den Grunewald durchgeführte Quantifizierung (Tabelle 6) ergab jedoch, dass von einer maximalen Sulfatkonzentration aus atmosphärischer Deposition von 48 mg/L ausgegangen werden kann, die dem Grundwasser zugetragen wird. Am Standort B09 wird bis 2036 ( $v_{S_{min}}$ ) ein Durchgang dieses Plateaus erwartet.



### **3 Geogene und anthropogene Sulfatumsetzungsprozesse im Grundwasserschwankungsbereich**

Aus grundwasserbeeinflusstem Sediment wurden deutlich höhere Sulfatkonzentrationen eluiert als in der ungesättigten Sickerwasserzone. Daher gilt es die Prozesse zu identifizieren, die in dem ausgewiesenen Bereich die erhöhten Sulfatkonzentrationen verursachen. Hierfür werden die Prozesse im grundwasserbeeinflussten Bereich fokussiert. Grundwasserbeeinflusst umfasst jenes Sediment, welches unter dem Einfluss der Prozesse des kapillaren Aufstiegs und der Grundwasserschwankung steht.

Ergänzend zu den bereits hinsichtlich der Sulfatquelle der atmosphärischen Deposition diskutierten Sedimentproben wurden Sedimentproben aus dem Grundwasserschwankungsbereich eluiert und Grundwasserproben entnommen. Alle Proben wurden hinsichtlich der Hauptkationen und -anionen und ausgewählte Grundwasserproben bezüglich der Schwefelisotope analysiert. Es wurden Säulenversuche zur Prozessidentifizierung durchgeführt sowie makroskopische Sedimentuntersuchungen unternommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 3.3 dargestellt. Abschließend werden die Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich, mit den gewonnenen Erkenntnissen, im Hinblick auf die hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser diskutiert.

#### **3.1 Definition des Grundwasserschwankungsbereichs**

Die in diesem Kapitel betrachteten Sulfatumsetzungsprozesse im Grundwasserschwankungsbereich werden zum einen durch Grundwasserstandsänderungen, resultierend aus den natürlichen Veränderungen von Niederschlag und Grundwasserneubildung hervorgerufen. Zum anderen werden die Prozesse durch anthropogene Einflüsse wie der Grundwasserentnahme der Berliner Wasserbetriebe gesteuert. Der Grunewald bildet das Einzugsgebiet der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder. Damit ist die Grundwasserdynamik des Untersuchungsgebiets erheblich durch die Förderraten der Brunnengalerien besagter Wasserwerke geprägt. Dies wird durch die Absenkungstrichter am Beelitzhof und an der Lieper Bucht erkenntlich, welche in den Grundwassergleichen der Abbildung 25 abgebildet sind.

Die Ausweisung eines Grundwasserschwankungsbereichs ist notwendig für die Identifizierung und Quantifizierung der hydrogeochemischen Prozesse in dieser Zone. Es wurde aus täglichen Grundwasserstandsdaten über einen Zeitraum von 2005 bis 2015 die Differenz zwischen minimalem und maximalem Grundwasserstand ermittelt (siehe Abbildung 25). Hierfür wurden 19 Grundwassermessstellen einbezogen, die im zweiten Grundwasserleiter verfiltert sind. Ergebnis ist eine mittlere Schwankung der Grundwasseroberfläche von 1,45 m. Die maximale

Differenz beträgt 2,85 m an der GWM 1439, am Havelufer Höhe Kuhhorn gelegen. Die kleinste Schwankung tritt an der GWM 1605 am Teufelsfenn mit 0,84 m sowie an der GWM 1197, westlich des Schlachtensees, mit 0,87 m auf. Wie zu erwarten treten die größten Differenzen der Grundwasserstände im Einflussbereich der Absenktrichter auf. Ein Vergleich der Grundwasserstände von 2005 und 2015 zeigt im Mittel eine Abnahme um 0,19 m. An der Messstelle 1937 ist zwischen 2005 und 2015 eine Abnahme um 0,06 m festzustellen, während die Auswertung der täglichen Grundwasserstandsdaten eine Schwankung von 1,98 m ergibt.

Um kenntlich zu machen, ob es sich um ein Absinken oder einen Anstieg des Grundwassers handelt, wurde die Abweichung des minimalen bzw. maximalen Grundwasserstands vom mittleren Grundwasserstand über den Zeitraum 2005 bis 2015 ermittelt. An acht Standorten findet eine größere Absenkung des Grundwassers statt (Abbildung 25).

Sommer-von Jarmersted (1992) stellt auf der Basis von stündlichen Grundwasserstandsmessungen an acht Standorten, an denen jeweils eine Grundwassermessstelle im zweiten Grundwasserleiter und die jeweils andere Messstelle im dritten Grundwasserleiter verfiltert ist, einen deutlichen Unterschied der Höhe der Druckspiegelschwankung fest. Der Messzeitraum betrug einen Monat (05.08.1988-04.09.1988). Grundwassermessstellen mit Filterstrecken im dritten Grundwasserleiter weisen Schwankungen der Druckhöhe von bis zu 3,5 m auf, wohingegen Grundwassermessstellen aus dem zweiten Grundwasserleiter eine maximale Differenz von 1,4 m aufweisen. Schulze (1991) nahm einen Vergleich der Entnahmemengen der Galerie Schildhorn und 15-minütigen Grundwasserstandsdaten vor und stellte eine 60-minütige Reaktionszeit an einer 0,8 m entfernten Grundwassermessstelle fest.

Die Untersuchungen von Sommer-von Jarmersted (1992) sowie Schulze (1991) und die Auswertung der Grundwasserstandsdaten von 2005-2015 verdeutlichen bei einer hohen zeitlichen Auflösung eine hohe Grundwasserdynamik im Grunewald.

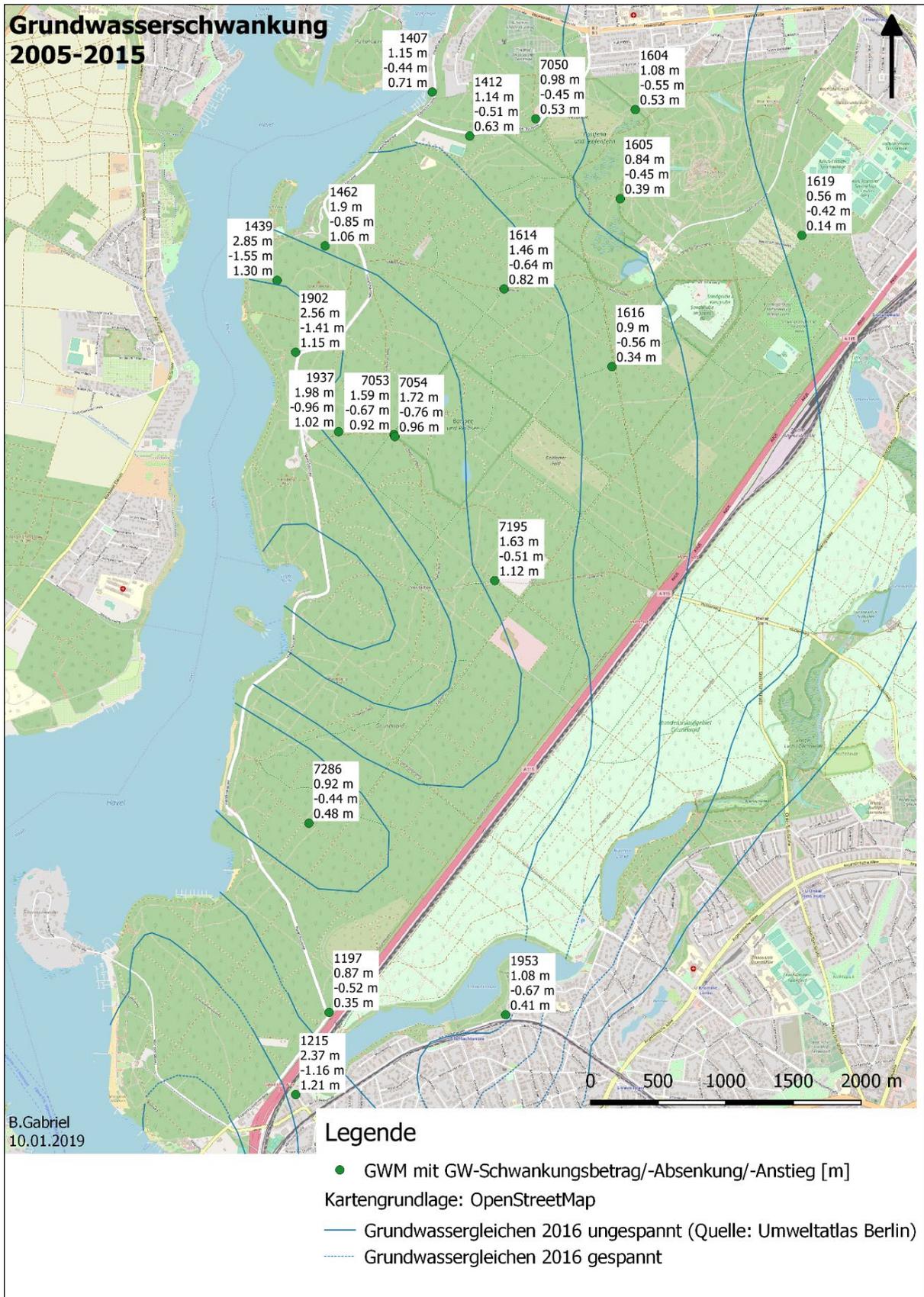


Abbildung 25: Darstellung der Grundwasserschwankung an 19 GWM mit Differenz zwischen maximalem- und minimalem Grundwasserstand sowie der Abweichung vom mittleren Grundwasserstand auf der Basis von täglichen Grundwasserstandmessungen.

## 3.2 Methodik

### 3.2.1 Grundwasserprobennahme

Zwischen Juni 2016 und April 2018 erfolgten sechs Grundwasserprobennahmen im Untersuchungsgebiet Grunewald (Juni 2016, Oktober 2016, März 2017, Juni 2017, Oktober 2017, April 2018). Die ersten vier Probennahmen wurden mit einem Schöpfgerät durchgeführt, während die Probennahmen im Oktober 2017 und April 2018 vorrangig mit einer Unterwasserpumpe MP1 von Grundfos stattfanden. An einigen Messstellen war diese Art der Probennahme nicht möglich, hier erfolgte die Probennahme mittels Schöpfgerät (in den Darstellungen der Ergebnisse mit \* gekennzeichnet).

Die physikochemischen Parameter (pH-Wert,  $E_H$ -Wert, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit,  $O_2$ ) des Grundwassers wurden bei der Probennahme mittels MP1 im Durchfluss gemessen. Die Probennahme erfolgte, nachdem das Wasservolumen in der Messstelle einmal ausgetauscht und die Parameter elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoff und pH-Wert über 30 Minuten konstant waren. Die Probennahme mittels Schöpfgerät erfolgte nach einer dreimaligen Grundwasserentnahme mit dem Schöpfgerät (Volumen: 300 ml).

Die Grundwasserprobe wurde auf Ammonium, Nitrit, Sulfid und Hydrogencarbonat mit Schnellbestimmungstests der Firma Merck untersucht. Für die Kationen- und Anionenanalytik wurden je 50 ml Probe durch 0,45  $\mu\text{m}$  und anschließend 0,20  $\mu\text{m}$  Celluloseacetatfilter filtriert. Die Proben für die Kationenanalytik wurden mit 65 %iger Salpetersäure konserviert. Der Grundwasserflurabstand wurde mit einem Kabellichtlot gemessen. Im Rahmen der fünften Probennahmekampagne (Oktober 2017) erfolgte die Entnahme von Grundwasserproben zur Analyse der Schwefel- und Sauerstoffisotopie.

Die Auswahl der Grundwassermessstellen erfolgte zu Beginn hinsichtlich einer guten Messstellendichte, um den Ist-Zustand der Sulfatbelastung im Grundwasser des Untersuchungsgebiets festzustellen. Die darauffolgenden Probennahmen dienten dazu, eventuelle Hot-Spots in der Sulfatkonzentration zu lokalisieren.

### 3.2.2 Isotopenanalyse

Bei der Grundwasserprobennahme im Oktober 2017 wurden an 25 ausgewählten Grundwassermessstellen Grundwasserproben für die Analyse der Schwefel- und Sauerstoffisotope des Sulfats genommen. Die Proben umfassen eine Probe aus dem ersten Grundwasserleiter, vier Proben aus dem dritten Grundwasserleiter und 20 Proben aus dem zweiten Grundwasserleiter. Mithilfe der Schwefelisotopenanalyse sollen Rückschlüsse auf mögliche Fraktionierungsprozesse gezogen werden. Die Auswahl der Grundwassermessstellen

richtete sich nach der bekannten Sulfatkonzentration aus den vorangegangenen Probennahmekampagnen, um eine ausreichende Probenmenge für die Analyse (2 g Bariumsulfat) sicherzustellen. Zudem wurde eine gleichmäßige Verteilung der Probennahmepunkte im Untersuchungsgebiet angestrebt.

Die Analyse der  $^{34}\text{S}$ -Isotope erfordert eine Fällung des Sulfats aus der Lösung. Hierfür wurden die Proben zunächst durch einen  $0,45\ \mu\text{m}$  Zelluloseacetatfilter filtriert und das Filtrat unter Zugabe von Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 angesäuert. Um die Fällungsreaktion hervorzurufen, wurden  $50\ \text{ml/L}$   $10\ \%$ ige  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zur Probe gegeben und eine Reaktionszeit von 24 Stunden abgewartet. Nach einer Filtration durch einen  $0,45\ \mu\text{m}$  Zelluloseacetatfilter verblieb der Rückstand im Filterkuchen, welcher mit ca.  $30\ ^\circ\text{C}$  temperiertem Wasser chlorfrei gewaschen wurde. Zur Prüfung, dass die Probe chlorfrei ist, wurde das durchgelaufene Wasser mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, wobei keine Trübung auftreten durfte. Sobald die Chlor-Freiheit festgestellt war, wurde der Filterrückstand bei  $30\ ^\circ\text{C}$  getrocknet und homogenisiert.

Nach dieser Probenpräparation wurden für die  $\delta^{34}\text{S}$ -Isotopenanalyse je Probe  $380 \pm 20\ \mu\text{g}$  Bariumsulfat,  $400 \pm 20\ \mu\text{g}$  für das Referenzmaterial IAEA-S1 und  $280 \pm 20\ \mu\text{g}$  für den  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Standard eingewogen. In Zinnkapseln wurden die Proben unter Zugabe der gleichen Menge Vanadium(V)oxid, einem Zuschlagstoff, verschlossen. Im Quarzreaktor eines Elementanalysators wird das Bariumsulfat unter Zugabe von Sauerstoff bei  $1020\ ^\circ\text{C}$  quantitativ zu  $\text{SO}_2$  umgesetzt und über den Helium-Strom der Ionenquelle des IRMS (Isotopenverhältnis Massenspektrometrie) gemessen. Die Messung der Einzelproben wird durch Labor- und internationale Standards geprüft (siehe Anhang IV-6).

### **3.2.3 Laborversuche zu den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserschwankungsbereich**

Die im Grundwasserschwankungsbereich auftretenden Prozesse, die sich mit der Auswertung der Eluate abzeichnen, werden anhand von Säulenversuchen geprüft. Dabei wird der Fokus insbesondere auf die Auswirkung der Verdunstung des Kapillarwassers im Hinblick auf mögliche Mineralausfällungen, genauer Calciumsulfatausfällung, gelegt. In einer weiteren Versuchsphase wird das Pyritlösungsverhalten im Hinblick auf die Quantifizierung der Eisen(di)sulfidoxidation untersucht.

Wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, herrscht im ungesättigten Sediment ein Dampfdruckgefälle hin zur atmosphärischen Luft, was zur Folge hat, dass die Bodenluft wasserdampfärmer wird. Dies bewirkt, dass neues Wasser aus dem Porenraum aufgenommen wird, um die Verdunstungsverluste auszugleichen. Die Verdunstungs- und Oxidationsprozesse und deren

Auswirkung auf Mineralausfällungen im Porenraum werden in den folgend konzipierten Säulenversuchen untersucht.

### 3.2.3.1 Säulenversuche zur Calciumsulfatdeposition

Die Säulenversuche zur Calciumsulfatdeposition simulieren die Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich im Hinblick auf Verdunstungsprozesse und damit verbundene Mineralausfällung. Hierzu wurden Mischproben des Grunewaldsediments genommen und gewaschen, um womöglich vorhandenes Calciumsulfat herauszulösen. Das Sediment wurde im Überkopfschüttler für 24 Stunden im Verhältnis 1:2 in 1L- Kautexflaschen ausgewaschen und im Anschluss mehrfach nass gesiebt, um den Auswaschungsprozess zu verstärken und die Kornfraktionen Fein- bis Mittelsand als repräsentative Probe für die Säulenversuche abzutrennen. Zuletzt wurde die hergestellte Probe für 24 Stunden bei 105 °C im Trockenofen getrocknet. Resultat ist ein fein- bis mittelsandiges, gipsfreies Sediment für die Säulenversuche. Als Probenwasser wurde Grundwasser aus der GWM 1606/GRU003 (Zusammensetzung siehe Tabelle 7) verwendet, welches aufgrund der bereits bekannten hohen Sulfatkonzentrationen (587 mg/L 06/2016) ausgewählt wurde.

Tabelle 7: Zusammensetzung des Grundwassers der GWM 1606/GRU003 (10/2017), welches als Probenwasser für die Säulenversuche verwendet wurde.

<i>Kationenkonzentration [mg/L]</i>									
<b>GWM</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>			
1606/GRU003	67	2,5	404	28	0,9	1,2			
<i>Anionenkonzentration [mg/L]</i>									
<b>GWM</b>	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>NO<sub>3</sub></b>	<b>PO<sub>4</sub></b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>HCO<sub>3</sub></b>	<b>pH</b>	<b>L<sub>f</sub></b>	<b>T °C</b>
1606/GRU003	0,3	250	< NWG	< NWG	640	315,05	7,1	2100	10,8

Das gewaschene und homogenisierte Sediment wurde bis zu einer Füllhöhe von 75% in Plexiglassäulen mit einem Innendurchmesser von 10 cm gefüllt, die am Boden jeweils mit einer HDPE-Scheibe versehen sind. Hierdurch wird das Probenwasser, welches auf einer Hebebühne in einem Wasserbehälter aufbewahrt wird, über eine Schlauchverbindung in die Säule geleitet (siehe Abbildung 26).

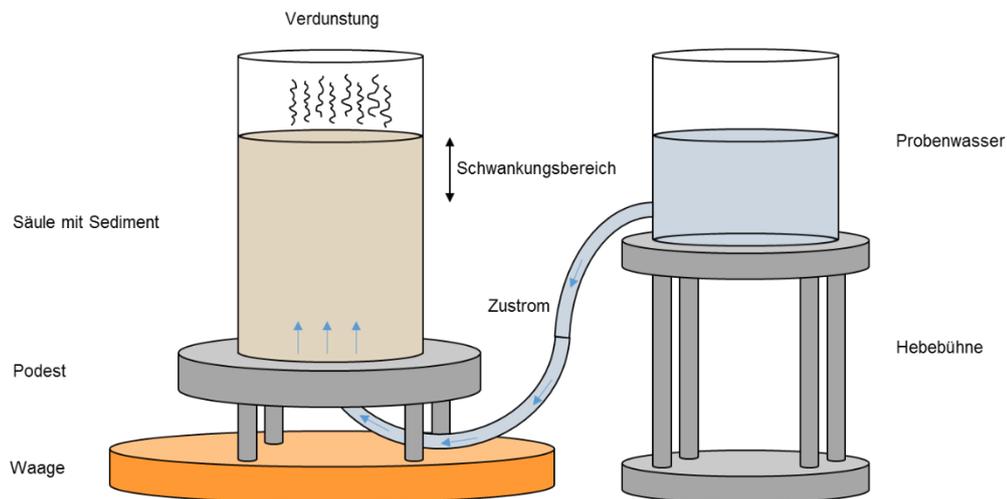


Abbildung 26: Versuchsaufbau Calciumsulfatsäulenversuch (Hoffmann 2019).

Insgesamt wurden vier Säulenexperimente bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen (A-D) durchgeführt. Es wurden zwei große Säulen (50 cm Höhe) und zwei kleine Säulen (20 cm Höhe) verwendet. Die Versuche A und B erfolgten im Trockenofen bei 28,4 °C (A) und im Laborraum bei 22,4 °C (B) mit den großen Säulen. Die kleinen Säulen wurden im Kühlraum bei 11 °C installiert (C und D), um die Verdunstungsprozesse bei Grundwassertemperatur zu simulieren. In einem ersten Durchgang verbrachten die Säulen A und B 30 Tage und Säule C 28 Tage in der gewählten Umgebungstemperatur. Das Sediment in den Säulen A, B und C wurde im ersten Durchgang einmal aufgesättigt und mit trockenem Sediment bedeckt, um die ungesättigte Zone im Labormaßstab darzustellen. Alle zwei bis drei Tage wurde das Säulengewicht ermittelt, um über die Gewichtsänderung die Verdunstungsmenge zu erfassen. Mit einem Hygrometer wurden die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchtigkeit gemessen. In einem zweiten Durchgang wurden die Säulen über den Schwankungsbereich hinaus aufgesättigt, um einen Grundwasseranstieg zu simulieren. Beim zweiten Durchgang wurden ebenfalls alle zwei bis drei Tage das Säulengewicht, die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 30 Tagen (Säule A und B) bzw. 77 Tagen (Säule C) gemessen. Säule D fungiert als Referenz zu Säule C, wurde nur einem Auf sättigungsschritt unterzogen und verbrachte 75 Tage bei 11 °C Umgebungstemperatur im Kühlraum. Nach dem Ende des zweiten Durchgangs wurden die Säulen in 5 cm-Abschnitte eingeteilt und das Sediment abschnittsweise entnommen. Für jeden Abschnitt wurde der Wassergehalt bestimmt

(DIN 18121-1:1998-04) und das Sediment, entsprechend den Elutionsversuchen in Abschnitt 2.3, hinsichtlich der Freisetzung von Sulfat untersucht.

### 3.2.3.2 Batchversuche zur Eisen(di)sulfidoxidation

Die folgend beschriebenen Versuche dienen der Abschätzung der Reaktionskinetik der Pyritlösung unter oxidierenden Verhältnissen. Ziel ist es, zu beurteilen, ob im Sediment vorhandene Eisen(di)sulfide für die Sulfatkonzentration im Grundwasser verantwortlich sein können. Hierfür erfolgten zwei Versuchsdurchgänge:

- 1) Elution (Vorgehen wie in Abschnitt 2.3 beschrieben) von gewaschenem Sediment, welches mit unterschiedlichen Einwaagen an gemahlenem und ungemahlenem Pyrit versetzt wurde (Tabelle 8).
- 2) Säulenversuche zur Quantifizierung der durch Oxidationsprozesse löslichen Menge an Eisen(di)sulfid (Pyrit) aus dem Sediment.

Tabelle 8: Einwaagen Pyrit für Durchgang 1.

Bezeichnung	Pyritmenge	Pyritmenge je 100g Sediment	Einwaage Pyrit (x10)	Partikelart
A	700 mg/kg	0,07	0,701	gemahlen
B	350 mg/kg	0,035	0,350	gemahlen
C	162 mg/kg	0,016	0,160	gemahlen
D	12 mg/kg	0,0012	0,012	gemahlen
E	6 mg/kg	0,0006	0,006	gemahlen
F	700 mg/kg	0,07	0,701	ungemahlen
G	350 mg/kg	0,035	0,350	ungemahlen
H	162 mg/kg	0,016	0,160	ungemahlen
I	12 mg/kg	0,0012	0,012	ungemahlen
J	6 mg/kg	0,0006	0,006	ungemahlen

Die Säulenversuche (Durchgang 2) umfassen insgesamt sechs Säulen, wobei drei Säulen von oben beregnet wurden und drei Säulen von unten aufgesättigt wurden (Abbildung 27). Analog zu den Säulenversuchen zur Sulfatretardation (Abschnitt 2.3.1) wurden Glassäulen mit einer Höhe von 18 cm und einem Innendurchmesser von 4,5 cm verwendet, die mit einem Teflonstopfen mit Auslass verschlossen sind. Eine Fritte (Keramikplatte) verhindert einen Sedimentaustrag. Ein mit destilliertem Wasser gefüllter Behälter ist mit einer Peristaltikpumpe über Schläuche mit den Glassäulen verbunden. Die Drehzahl beträgt 10 Umdrehungen/Minute, was einer Durchflussrate von  $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$  entspricht. In die Säulen wurde jeweils eine Mischung aus 340g gewaschenem Sediment (Vorgehen wie in 3.2.3.1) mit 0,283 g Pyrit gefüllt und mit destilliertem Wasser beregnet bzw. von unten nach oben durchströmt.

Das die Säulen durchlaufende Eluat wird aufgefangen, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen und hinsichtlich Kationen und Anionen analysiert.

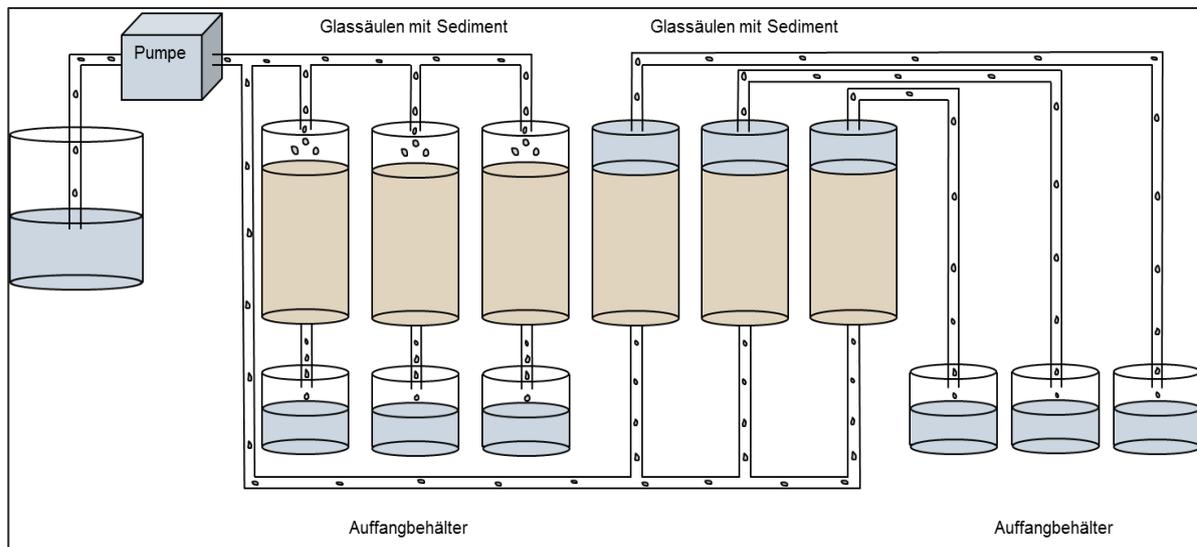


Abbildung 27: Versuchsaufbau Säulenversuche zur Pyritoxidation (Durchgang 2) (Hoffmann 2019).

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrische und makroskopische Untersuchungen

Für den Standort 15194 erfolgte eine Untersuchung des Sediments aus dem Grundwasserschwankungsbereich mittels Binokular zwischen 25,80 m u. GOK und 30,0 m u. GOK. Diese Teufe wurde aufgrund einer Farbänderung im Sediment bei 25,80 m und dem gemessenen Grundwasserflurabstand von 29,45 m (10/2015) gewählt. Es wurden 12 Proben mit dem Binokular (LEICA MZ75) untersucht. Hierfür wurden Mischproben über 20 cm-Abschnitte aus den Teufen 25,8-26,0 m, 27,0-28,0 m und 29,0-30,0 m gewonnen. Für den ersten Teufenbereich wurden Mischproben über 10-cm-Abschnitte genommen. Nach den gleichen Kriterien wurden Proben für die röntgendiffraktometrische Untersuchung gewonnen, zusätzlich bei 40 °C getrocknet und mit einer Scheibenschwingmühle zu einem homogenen Pulver gemahlen. Von jeder Probe wurde 1g auf einen Aluminiumprobenhalter gegeben und für 12 Stunden im Röntgendiffraktometer (MniFlex 600 Rigaku) bestrahlt. Die Probe beugt die Röntgenstrahlung unter charakteristischen Bragg-Winkeln, die von einem Detektor registriert werden. Resultat ist ein Beugungsdiagramm, in welchem die gemessenen Reflexe dargestellt sind, die wiederum mit mineralspezifischen Reflexen visuell abgeglichen werden.

### 3.3 Ergebnisse

#### 3.3.1 Sulfatverteilung über die Tiefe

Die Untersuchungen an den Eluaten dienten im zweiten Kapitel der Betrachtung der Sulfatkonzentration in der ungesättigten Zone und spiegelten eine geringe Sulfatkonzentration wider. Im Sediment aus dem Bereich der Grundwasserschwankung wurden hohe Sulfatkonzentrationen eluiert. Dies deutet daraufhin, dass Sulfat nicht von oben gespeist wird, sondern ein Sulfatreservoir im Bereich der Grundwasserschwankungszone besteht. Daher werden in diesem Abschnitt acht Standorte zur Auswertung herangezogen, an denen sowohl Eluate aus dem Grundwasserschwankungsbereich als auch Grundwasserproben vorliegen, um die Prozesse, welche die hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser verursachen, zu charakterisieren. Zudem werden zwei Standorte betrachtet, an denen Sediment aus dem Grundwasserschwankungsbereich vorliegt, die Probennahme jedoch nicht bis zur Grundwasseroberfläche erfolgte.

Untersucht werden die Eluate 1,4 m oberhalb und unterhalb der Teufe, in der das Grundwasser beim Bohrvorgang angetroffen wurde. Im Sediment aus dem Bereich der Grundwasserschwankungszone sind drei Szenarien erkennbar, die sich an den betrachteten Standorten abzeichnen:

Szenario 1: Zunahme des Sulfat- und Calciumgehalts im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. Signifikante Korrelation von Calcium und Sulfat. Korrelation von Magnesium mit Calcium und Sulfat. Organisches Material im Bereich hoher Sulfat- und Calciumkonzentration. Überschreitung des Sättigungsindizes (SI) von Gips im grundwasserbeeinflussten Sediment.

Szenario 2: Zunahme des Sulfat- und Calciumgehalts im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. Oberhalb der Grundwasseroberfläche Peak in der Eisenkonzentration. In diesem Bereich rötliche Bänderung im Sediment.

Szenario 3: Zunahme der Sulfat- und Calciumkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. Erhöhte Eisengehalte bei leicht saurem pH-Wert.

Es kann an allen Standorten eine Zunahme der Sulfat- und Calciumkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich identifiziert werden. Einen Unterschied macht die Höhe der Konzentration von Sulfat und Calcium an den jeweiligen Standorten aus. Zusätzlich kann an einigen Standorten oberhalb der Grundwasseroberfläche eine Zunahme der Eisenkonzentrationen festgestellt werden. Diese geht einher mit abnehmenden pH-Werten ( $\text{pH} < 7$ ). An Standorten mit organischem Material ist Magnesium ein korrelierender Parameter.

An allen Standorten ist der Einfluss des Grundwassers erkennbar, der sich durch eine Konzentrationszunahme der Calcium- und Sulfationen bemerkbar macht. Neben Sulfat und Calcium zeigen auch Mangan und Magnesium sowie Natrium und Chlorid im Eluat aus dem Bereich der Grundwasseroberfläche erhöhte Konzentrationen. Den Szenarien lassen sich die untersuchten Standorte, wie in Abbildung 28 ersichtlich, zuordnen.

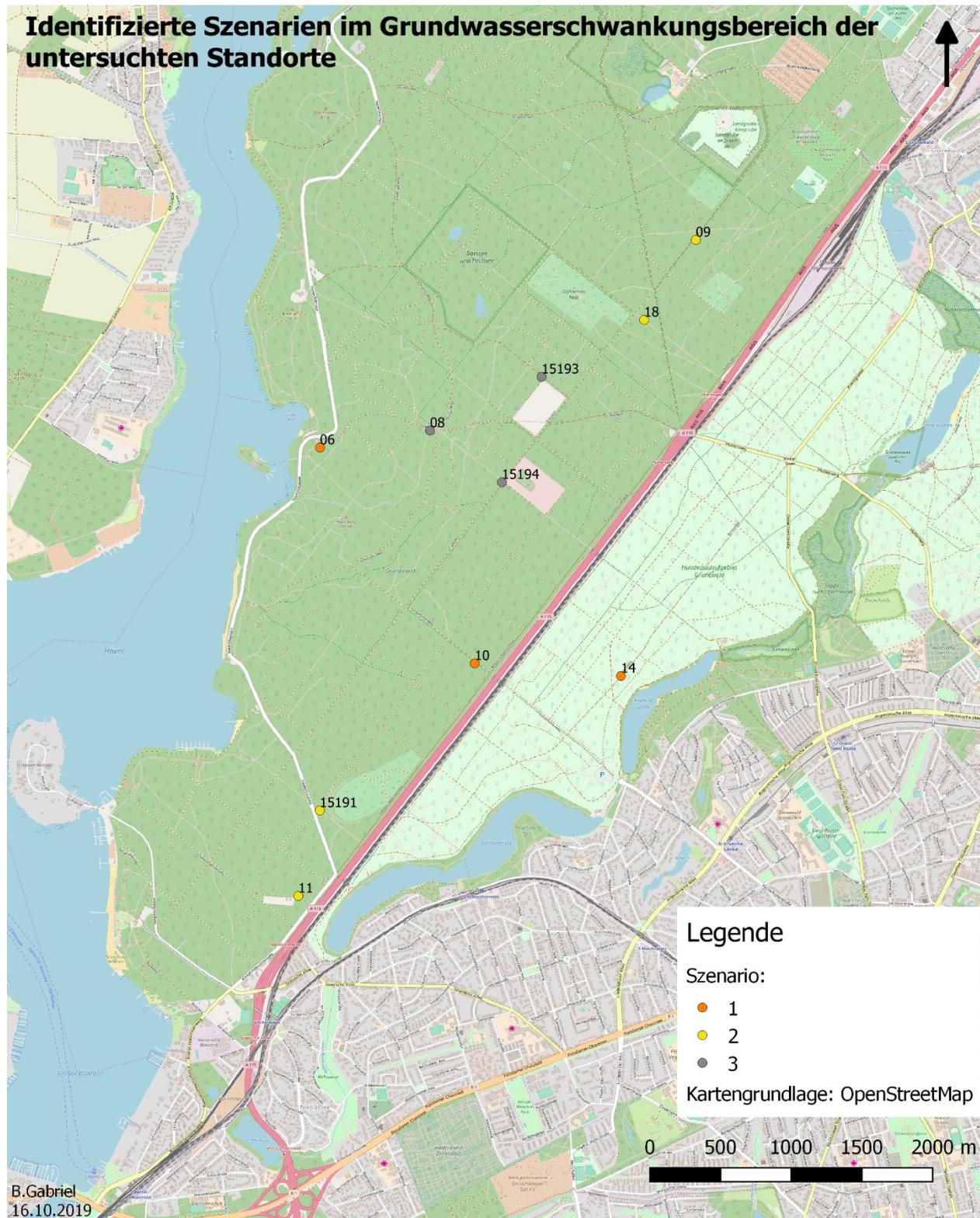


Abbildung 28: Identifizierte Szenarien bezüglich der Sulfatfreisetzung im Grundwasserschwankungsbereich. Szenario 1: signifikante Korrelation der Calcium- und Sulfatkonzentration, Szenario 2: Zunahme der Calcium- und Sulfatkonzentration und Peak in der Eisenkonzentration, Szenario 3: Zunahme der Calcium- und Sulfatkonzentration bei erhöhten Eisengehalten und leicht saurem pH-Wert.

### 3.3.1.1 Szenario 1 - Calciumsulfatlösung

Szenario 1 zeichnet sich durch die Zunahme der Äquivalentkonzentration von Calcium und Sulfat im Grundwasserschwankungsbereich aus. Eisen hat bei Szenario 1 einen geringen Einfluss, stattdessen spielt Magnesium eine bedeutende Rolle (Abbildung 29). Calcium und Sulfat korrelieren an den Standorten B14, B10 und B06 signifikant positiv miteinander. Ebenso korrelieren Calcium und Sulfat jeweils positiv mit Magnesium. Am Standort B14 ist bei 19,0 m u. GOK und am Standort B10 zwischen 25,0-26,4 m u. GOK organisches Material im Bereich der Grundwasserschwankungszone anzutreffen. In den besagten Bereichen liegen hohe Sulfat-, Calcium- und Magnesiumäquivalentkonzentrationen vor. Bezüglich der Korrelation des pH-Werts mit Calcium und Sulfat lässt sich keine einheitliche Aussage treffen. Der Sättigungsindex für Gips zeigt für das Eluat aus den Teufen 26,0 und 26,4 m am Standort B10 nahezu eine Sättigung an, was darauf hinweist, dass Calciumsulfat bei diesem Szenario eine bedeutende Rolle einnimmt.

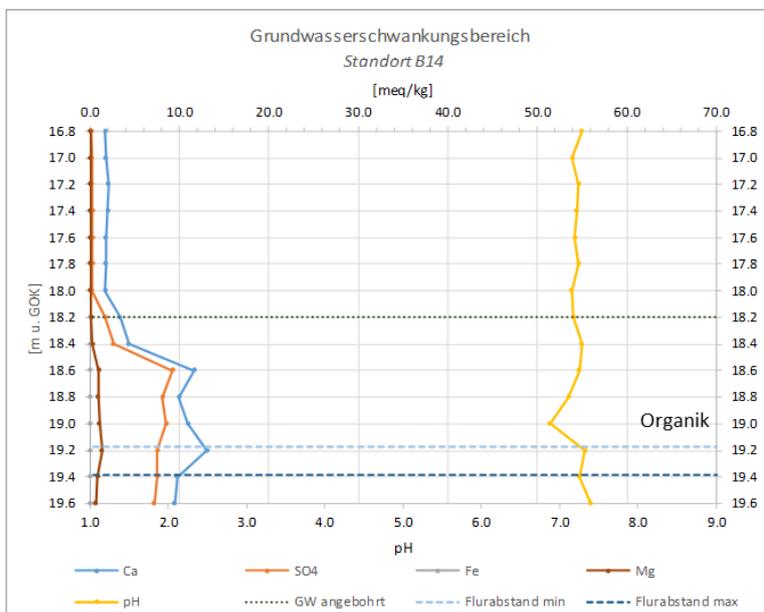
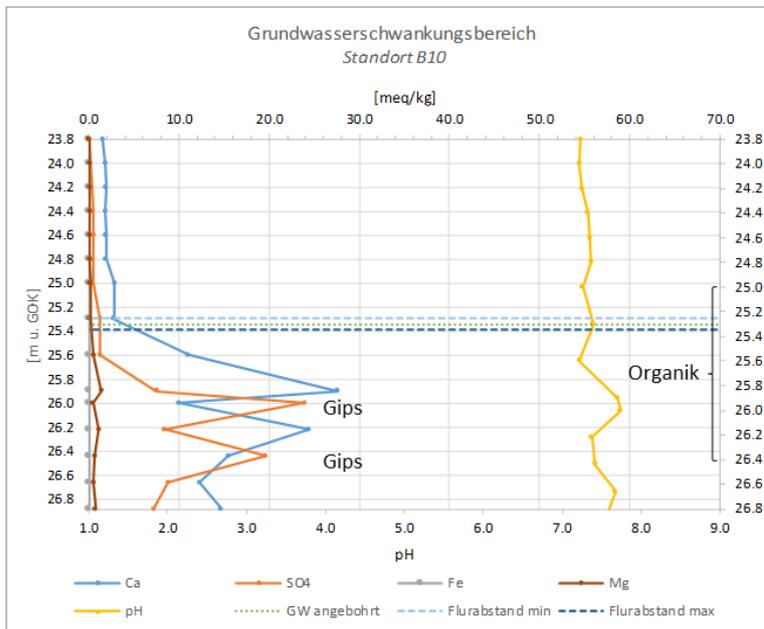
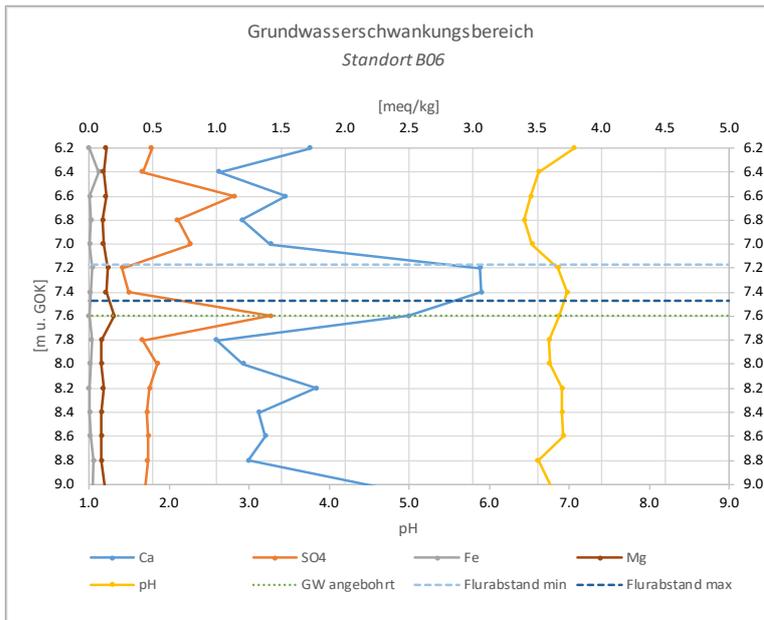


Abbildung 29:  
Äquivalentkonzentration von  
Calcium, Sulfat, Eisen- und  
Magnesium im Eluat aus dem  
Grundwasserschwankungsbereich  
(Szenario 1).

Im Schoeller-Diagramm (Abbildung 30) sind die aus fünf Probennahmen gebildeten Mittelwerte der Moläquivalente für die einzelnen Standorte dargestellt. Das Grundwasser der Standorte B06, B10 und B14 zeichnet sich durch hohe Calcium- und Sulfatkonzentrationen aus. Das Grundwasser am Standort B06 weist auffällige Natrium- und Chloridgehalte (30,13 mg/L Na; 66,25 mg/L Cl, Mittelwert über fünf Probennahmen) auf. Am Standort B14 sind hohe Magnesiumkonzentrationen (57,0 mg/L) festzustellen. Zudem liegt mit 1400 mg/L an diesem Standort die höchste Sulfatkonzentration vor. Die Sulfidkonzentration ist an den drei betrachteten Standorten kleiner als die Nachweisgrenze.

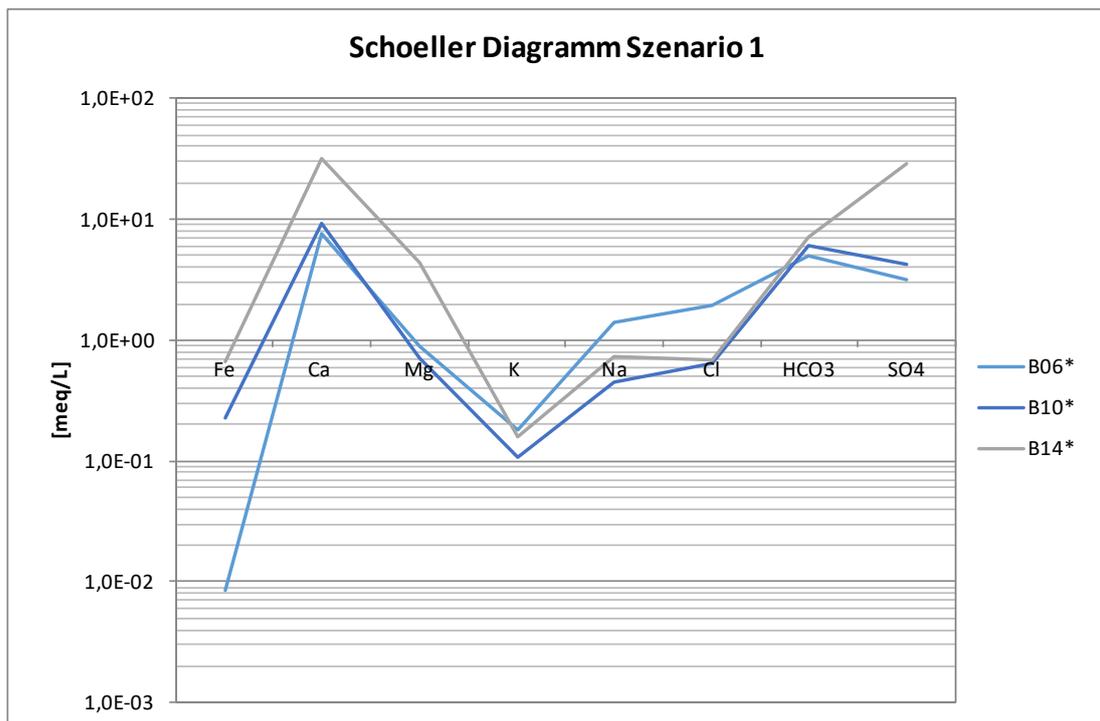


Abbildung 30: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern B06, B10 und B14, die dem Szenario 1 zugeordnet werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für jeden Standort. \* Probennahme erfolgte mittels Schöpfgerät.

### 3.3.1.2 Szenario 2 - Calciumsulfatlösung und Lösung von amorphem Eisen

Bis zum Grundwasseranschnitt liegen zunehmende Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen vor (Abbildung 31). Im Unterschied zu Szenario 1 korrelieren die Äquivalentkonzentrationen von Calcium und Sulfat schwächer miteinander und Eisen ist in den Eluaten nachweisbar. Da Eisen äußerst redoxsensitiv ist wird die Eisenkonzentration in den Eluaten nur qualitativ betrachtet. Der Einfluss der Eisenkonzentration spiegelt sich im betrachteten Szenario in den pH-Werten wider. Abhängig von der Höhe der Eisenkonzentration liegt der pH-Wert im Eluat aus dem ungesättigten Sediment zwischen pH 6,2 und pH 7,3. Knapp oberhalb des grundwassergesättigten Bereichs sind an drei Standorten höhere Eisenkonzentrationen zu verzeichnen, was im Sediment mit einer rötlichen Bänderung kenntlich wird.

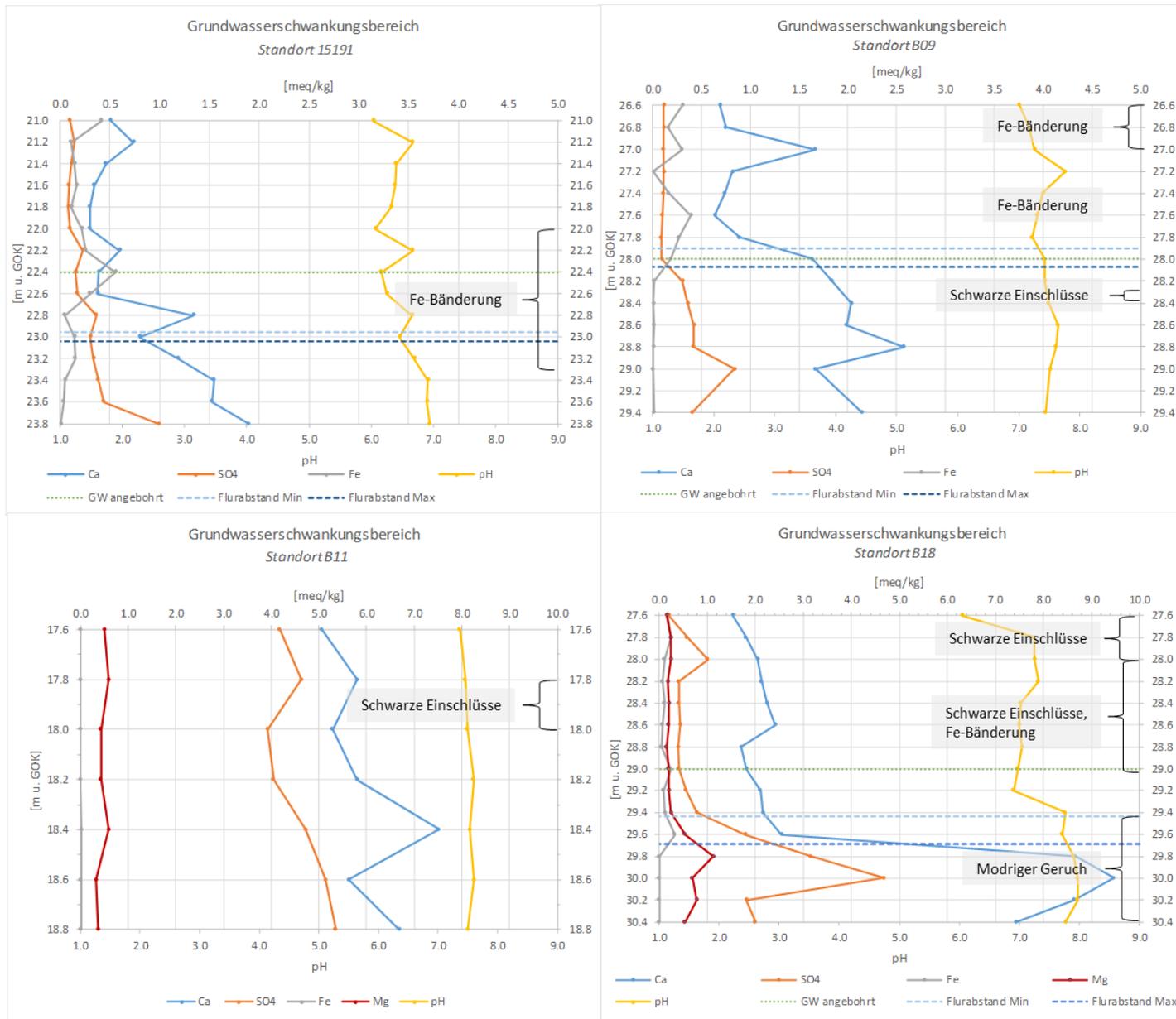


Abbildung 31: Calcium-, Sulfat- und Eisen- sowie Magnesiumäquivalentkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich (Szenario 2)

Auch für das Szenario 2 sind im Schoeller-Diagramm die aus fünf Probennahmen gebildeten Mittelwerte der Moläquivalente dargestellt. Im Grundwasser der betrachteten Standorte liegt, im Unterschied zu den Eluaten, eine geringe Eisenkonzentration und eine im Vergleich zu den Standorten aus Szenario 1 geringere Sulfatkonzentration vor (Abbildung 32).

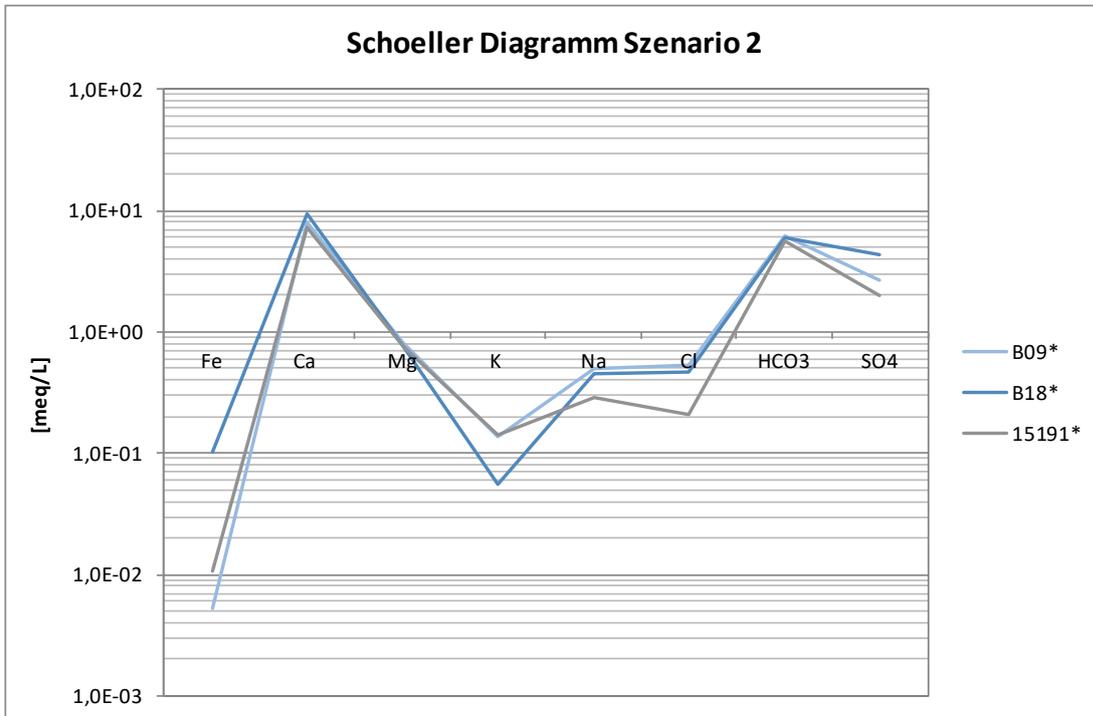


Abbildung 32: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern B09, B18 und 15191, deren Sulfatgehalte durch das Szenario 2 hervorgerufen werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für jeden Standort. \* Probennahme erfolgte mittels Schöpfgerät.

### 3.3.1.3 Szenario 3 - Eisen(di)sulfidlösung

Das Szenario 3 ist durch eine zunehmende Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentration im Eluat gekennzeichnet, während die genannten Parameter nicht bzw. negativ miteinander korrelieren (Abbildung 33). Der pH-Wert erfährt im Vergleich zu Szenario 1 und Szenario 2 die größte Änderung (pH 3,8-7,5).

Die Eluate der Standorte 15194, 15193 und B08 sind dem Szenario 3 zuzuordnen. Allen drei Standorten ist eine Verringerung des pH-Wertes oberhalb der Grundwasseroberfläche gemeinsam (Abbildung 33). Am Standort 15194 korreliert Sulfat negativ mit dem pH-Wert. Gleichzeitig ist Eisen im Eluat nachweisbar. Am Standort 15194 und B08 wird im Eluat aus dem Sediment des Grundwasserschwankungsbereichs (15194: 28,0, 29,4 und 30,2 m u. GOK; B08: 19,4 m u. GOK und 20,0 m u. GOK) der Sättigungsindex für Gips nur leicht unterschritten.

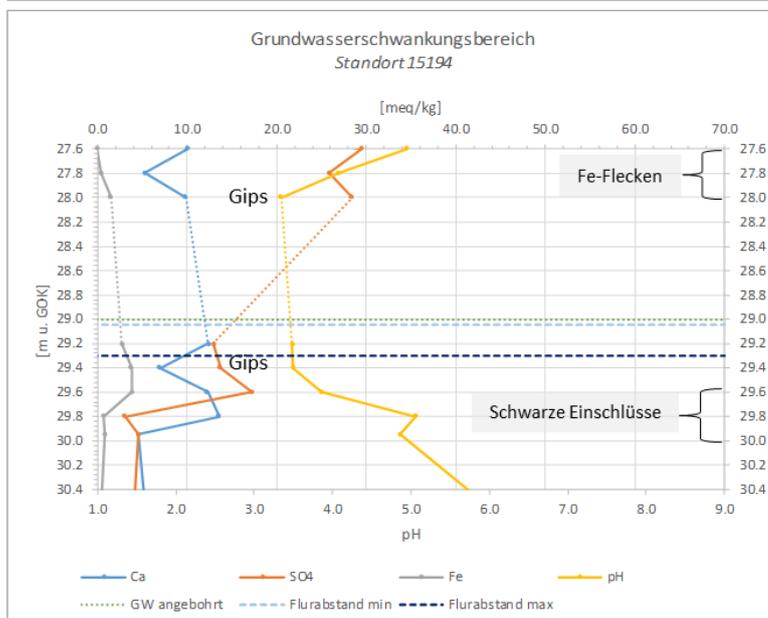
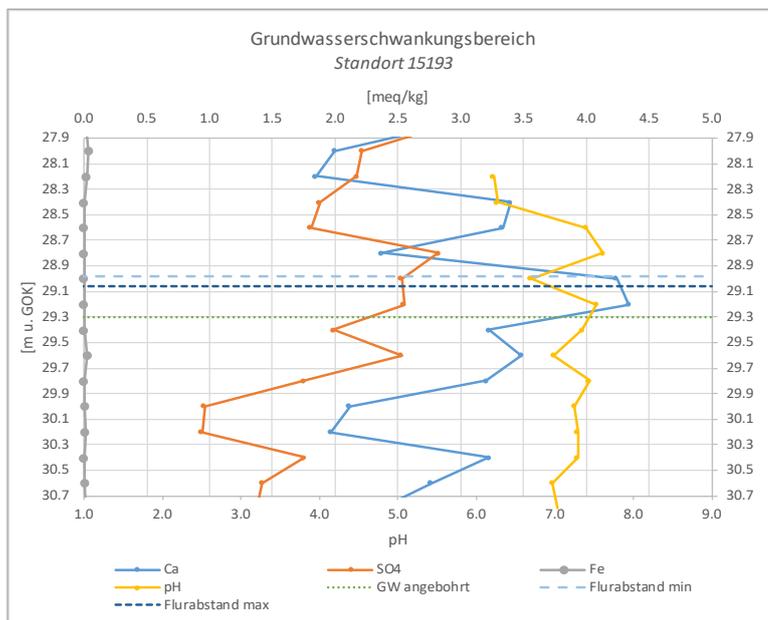
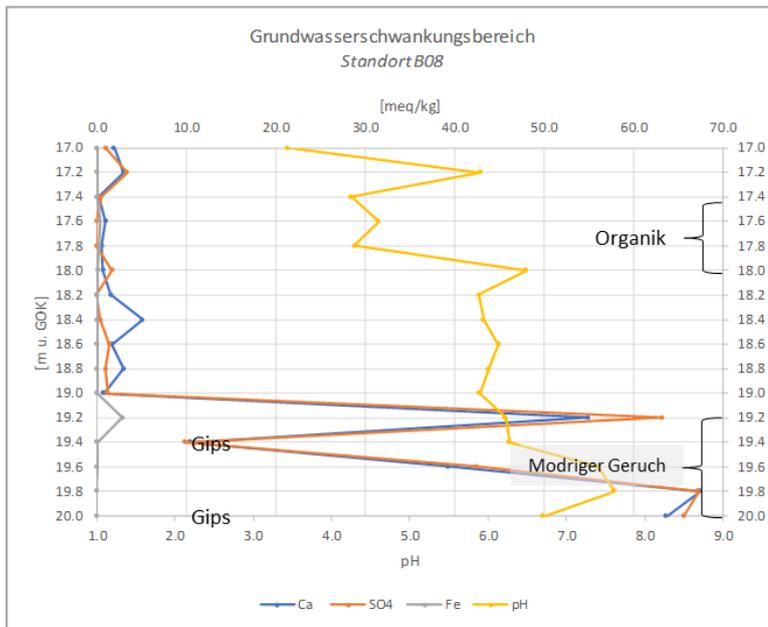


Abbildung 33: Calcium-, Sulfat- und Eisenäquivalentkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich (Szenario 3).

In Abbildung 34 sind wiederum die aus fünf Probennahmen gebildeten Mittelwerte der Moläquivalente in einem Schoeller-Diagramm dargestellt. Im Grundwasser der Standorte 15193 und 15194 liegt eine im Vergleich zu den anderen beiden Szenarien hohe Eisenkonzentration vor (Abbildung 34). Gleichzeitig ist die Sulfatäquivalentkonzentration an beiden Standorten erhöht.

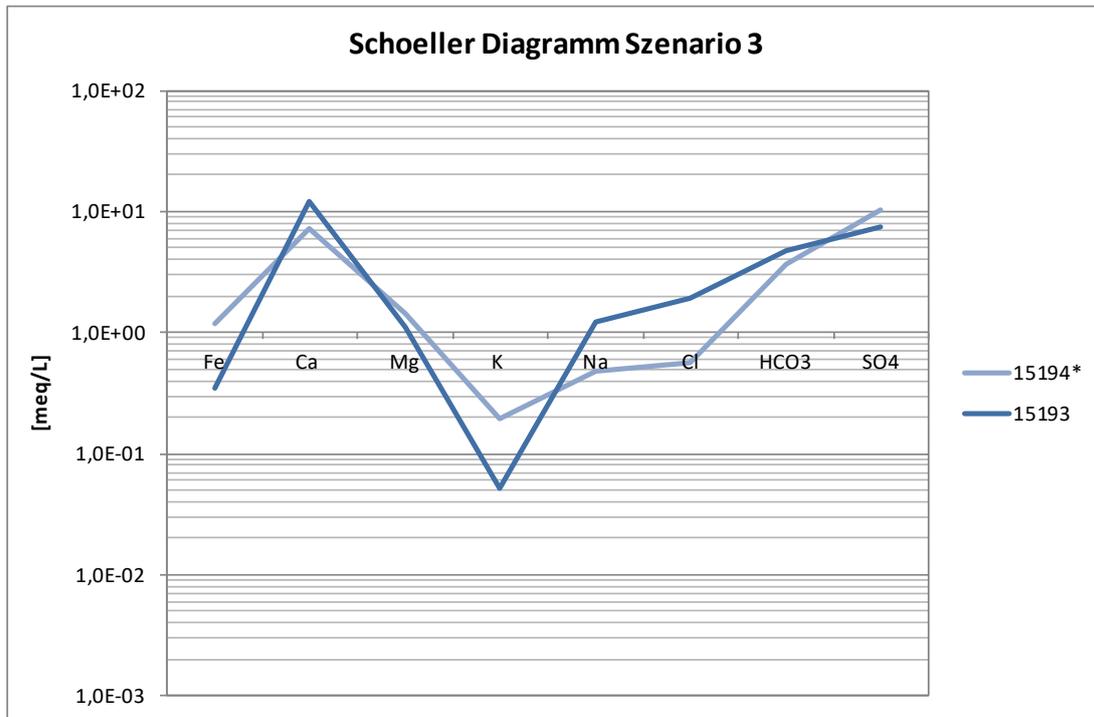


Abbildung 34: Schoeller-Diagramm zu den Grundwässern 15194 und 15193, die dem Szenario 3 zugeordnet werden. Dargestellt sind die Mittelwerte der Moläquivalente aus den fünf Grundwasserprobennahmen für den Standort 15194. Die Probe 15193 erfolgte im April 2018 mit der MP1.\* Probennahme erfolgte mittels Schöpfgerät.

### 3.3.2 Röntgendiffraktometrische und makroskopische Untersuchungen

In dem Sediment, welches für die makroskopische Untersuchung ausgewählt wurde, dominieren Quarze und Feldspäte (Krömer 2016). Insgesamt handelt es sich um ein gut sortiertes Sediment mit gerundeten Körnern. Die Proben lassen sich anhand der Sedimentfarbe eindeutig in einen Oxidationshorizont (rötliche Färbung) und einen Reduktionshorizont (graue Färbung) unterscheiden (Abbildung 35). Das Sediment aus dem Oxidationshorizont zeichnet sich durch amorphe Eisenhydroxide aus, welche eine rötliche Färbung des Sediments begründen (Abbildung 36). Im Sediment aus dem Reduktionshorizont sind amorphe Eisensulfide (Abbildung 37) und organische Substanz (Kohlebruchstücke) vorzufinden (Abbildung 35).

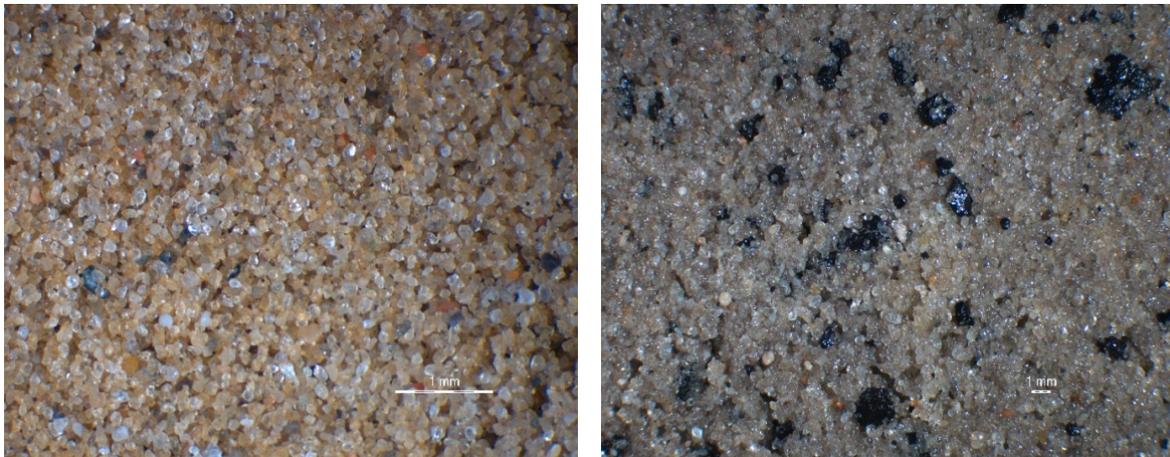


Abbildung 35: Oxidationshorizont, links und Reduktionshorizont, rechts (Fotos: Krömer (2016)).

Zur Prüfung, ob es sich bei den orangefarbenen Flecken um Eisenhydroxide handelt, wurde die Probe mit 37 %iger Salzsäure behandelt und nochmals unter dem Binokular untersucht. Durch die Säurezugabe wurden die orangenen Flecken reduziert, was die Vermutung bestätigt, dass es sich bei jenen um Eisenhydroxide handelt.



Abbildung 36: Rötliche Flecken auf Quarzkörnern (mit roten Pfeilen markiert) sind Oxidationsflecken (amorphe Eisenhydroxide); Foto: Krömer (2016).

Die schwarzen Beläge in der Probe (Abbildung 37) aus dem Reduktionshorizont können durch die Behandlung der Probe mit 65 %iger Salpetersäure als amorphe Eisensulfide identifiziert werden. Sowohl die schwarzen, amorphen Eisensulfide als auch die rötlichen amorphen Eisenhydroxide weisen auf im Grundwasserschwankungsbereich stattfindende Redoxprozesse hin.

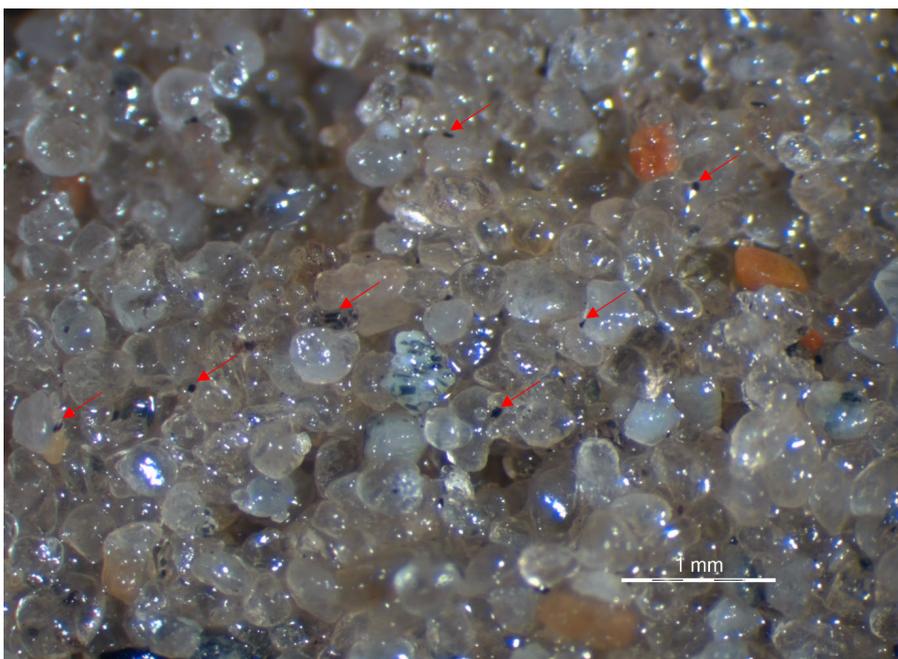


Abbildung 37: Amorphe Eisensulfide an Quarzkörnern; Foto:(Krömer 2016).

Mit Hilfe der röntgendiffraktometrischen Untersuchung wurde die Zusammensetzung des Sediments aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Albit ( $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$ ) und Orthoklas ( $\text{KSi}_3\text{AlO}_8$ ) qualitativ bestimmt. Hinsichtlich kristalliner Eisensulfide (z.B. Pyrit oder Markasit) zeigten der Abgleich der gemessenen Reflexe mit den charakteristischen Reflexen keine Übereinstimmung (siehe A III). Für Gips und Hämatit wurden ebenfalls keine signifikanten Übereinstimmungen gefunden.

### **3.3.3 Laborversuche zu den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserschwankungsbereich**

Zusätzlich zu den Elutionsversuchen wurden Säulenexperimente konzipiert, um die Calciumsulfatlösung und -fällung in diesem Bereich zu dokumentieren (Hoffmann 2019). Es zeigt sich in allen Säulen und somit unter den verschiedenen Umgebungstemperaturen eine kontinuierliche Abnahme des Wassergehalts in den oberen Abschnitten der Säulen. Die Verdunstung im obersten Bereich der Säule stellt ein Dampfdruckgefälle aufgrund des sich einstellenden Potenzialgradienten her. Damit verbunden ist eine Wassernachlieferung aus tieferen Bereichen (s. Abschnitt 1.3.2). Im obersten Sedimentabschnitt jeder Säule liegen die höchsten Sulfat- und Calciumäquivalentkonzentrationen vor (Abbildung 38). Durch verdunstendes Porenwasser wird Calciumsulfat ausgefällt, welches durch Rücklösung im Sediment verlagert wird. In Abbildung 38 sind ebenfalls die Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen dargestellt, die im Restwasser der Säulen B-D analysiert wurden. In Säule A war die Restwassermenge für die Analytik zu gering. Die höchste Sulfat- und Calciumäquivalentkonzentration im Restwasser liegt bei Säule B vor (20,16 meq/kg Ca; 16,39 meq/kg  $\text{SO}_4$ ). Für das Restwasser der Säule C ist die Calcium- bzw. Sulfatäquivalentkonzentration am geringsten (15,72 meq/kg Ca; 13,49 meq/kg  $\text{SO}_4$ ). Die Summe der Äquivalentkonzentration von Calcium und Sulfat ist für Säule B mit 45,90 meq/kg am höchsten. Mit 44,02 meq/L ist die Summe der Äquivalentkonzentration von Calcium und Sulfat der Säule C, entsprechend der geringeren Äquivalentkonzentration im Restwasser, am geringsten. Ein Vergleich der Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen im Restwasser der Säulen und dem Probenwasser zeigt eine Erhöhung der Sulfatäquivalentkonzentration für die Säulen B und C. Im Restwasser der Säule D ist die Sulfatäquivalentkonzentration geringer als im Probenwasser.

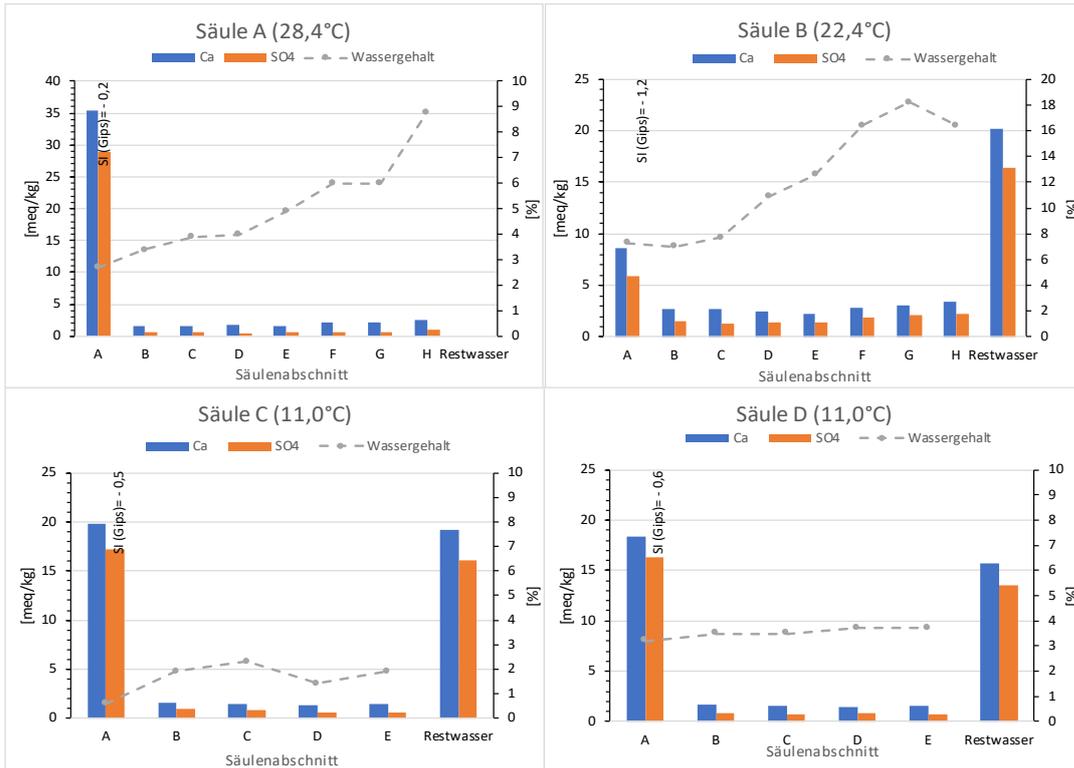


Abbildung 38: Ergebnisse der Calciumsulfatsäulenversuche. Dargestellt sind die Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen des eluierten Sediments und des Restwassers der jeweiligen Säulen sowie der Wassergehalt.

Die Berechnung der Sättigungsindizes für Gips für die Eluate der einzelnen Säulenabschnitte zeigen ebenfalls ein einheitliches Bild. In allen Säulen ist die Abweichung zum Sättigungszustand (Gips) im Eluat aus dem Bereich A am geringsten (Abbildung 39).

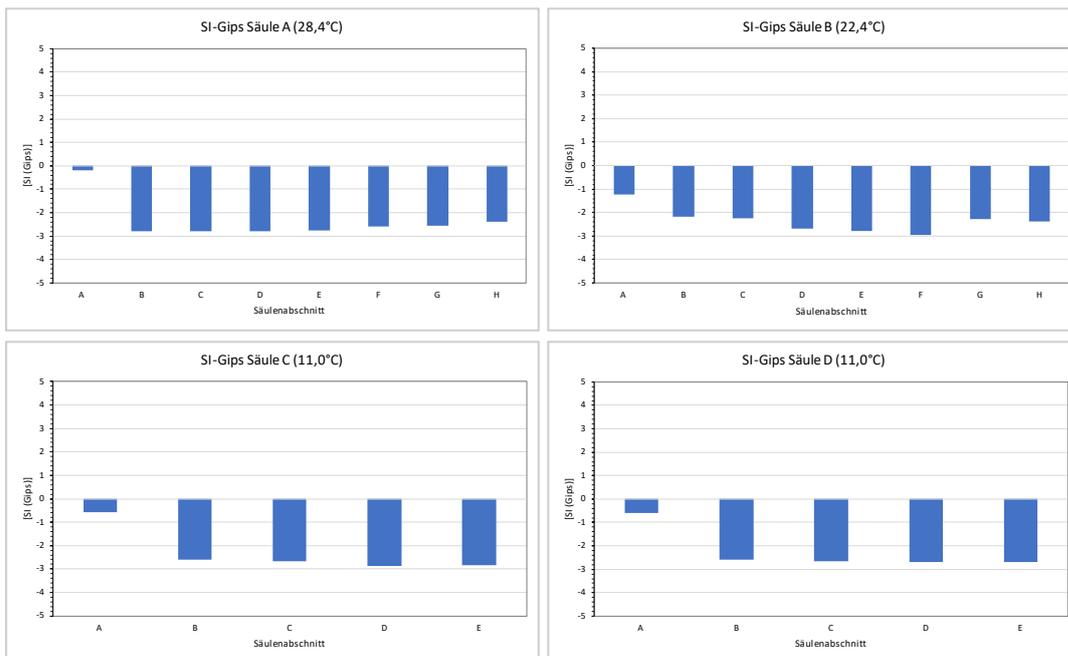


Abbildung 39: Sättigungsindizes für Gips, berechnet für die einzelnen Säulenabschnitte.

Mit einem Sättigungsindex (Gips) von  $SI = -0,2$  (Säule A Abschnitt A) ist Gips bezüglich der Lösung nahezu gesättigt. Die deutlich höheren Calcium- und Sulfatäquivalentkonzentrationen in den obersten Säulenabschnitten sowie ein annähernder Sättigungszustand im Eluat bezüglich Gips verdeutlichen, dass der Verdunstungsprozess eine Calciumsulfatausfällung bewirkt. Insbesondere der Schritt der erneuten Aufsättigung des Sediments (Säulen B und C) und der damit verbundenen Rücklösung des zuvor ausgefallenen Calciumsulfats, hat einen wesentlichen Einfluss auf die Sulfatäquivalentkonzentration im Restwasser der Säulen.

Wenn in natura sauerstoffreiches, sulfathaltiges Grundwasser mit Sediment in Kontakt kommt, in dem zuvor Kapillarwasser verdunstet ist, ist eine Erhöhung der Sulfatkonzentration im Grundwasser durch Lösung zuvor ausgefallener Mineralphasen (Calciumsulfat) zu erwarten. Es ist zu berücksichtigen, dass unter natürlichen Gegebenheiten eine mehrere Meter mächtige Sedimentschicht über dem grundwasserführenden Sediment lagert. Bei den gewählten Laborbedingungen konnte der kapillare Aufstieg des Probenwassers in den Säulen nicht kontrolliert werden. Das Probenwasser verdunstete, entgegen dem Versuchskonzept, direkt im oberen Abschnitt der Säule aus gesättigtem Sediment.

Um das Sulfatlösungspotenzial aus Eisen(di)sulfiden zu bewerten, wurde in Batchversuchen gewaschenes Sediment mit unterschiedlichen Mengen gemahlenem Pyrit versetzt (700 mg, 350 mg, 160 mg, 12 mg und 6 mg) und mit destilliertem Wasser eluiert (Hoffmann 2019).

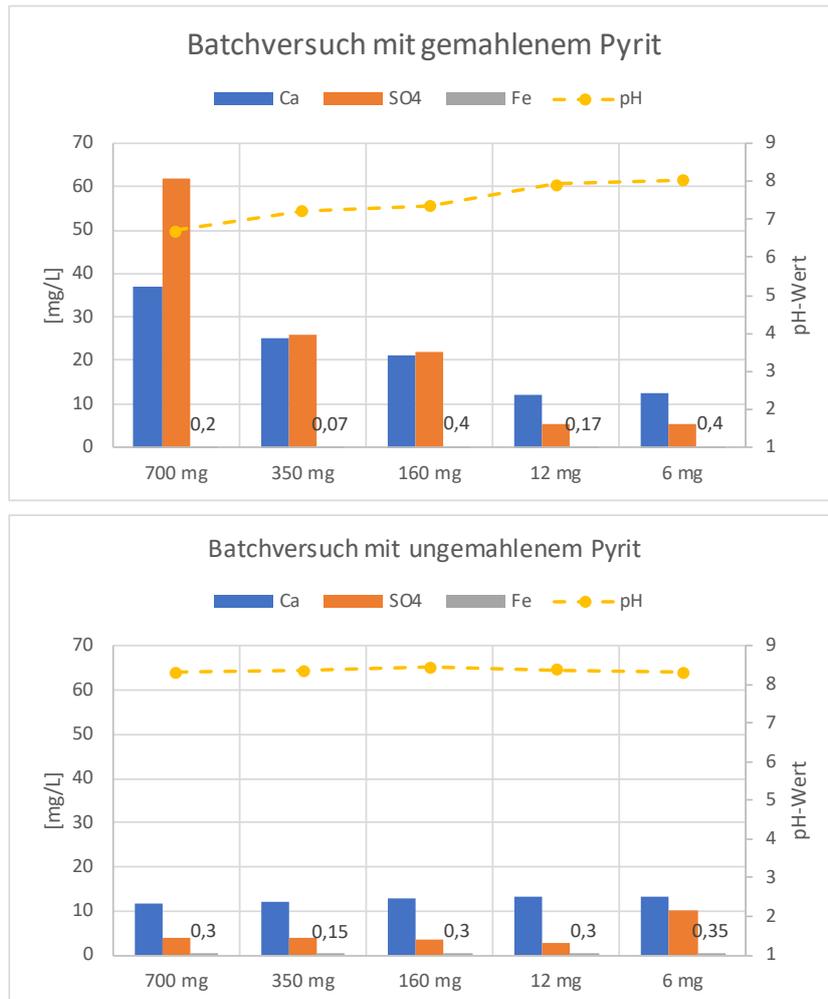


Abbildung 40: Calcium- Sulfat- und Eisenkonzentration sowie pH-Wert im Eluat aus Sediment mit gemahlenem bzw. ungemahlenem Pyrit.

Für gemahlenen Pyrit ist ein Zusammenhang zwischen der Menge an zugegebenem Pyrit und der Höhe der Calcium- und Sulfatkonzentration erkennbar (Abbildung 40). Bei 700 mg zugegebenem Pyrit liegt die höchste Sulfat- und Calciumkonzentration vor. Die Sulfatkonzentration ist gegenüber der Calciumkonzentration deutlich erhöht, was sich im niedrigen pH-Wert (pH 6,7) widerspiegelt. Mit abnehmendem Pyritanteil im Sediment nimmt erwartungsgemäß die Sulfat- und auch die Calciumkonzentration ab und der pH-Wert steigt auf bis zu pH 8,1. Beim Sediment mit 12 mg bzw. 6 mg gemahlenem Pyrit ist die Calciumkonzentration höher als die Sulfatkonzentration. Die Eisenkonzentration im Eluat ist mit maximal 0,4 mg/L ausgesprochen gering und es ist kein Zusammenhang zur Menge an zugegebenem Pyrit erkennbar. Für die Versuchsreihe mit ungemahlenem Pyrit besteht weder für Calcium und Sulfat, noch für Eisen ein Zusammenhang mit der Menge an zugegebenem Pyrit. Die Calcium- und Sulfatkonzentration ist mit ungemahlenem Pyrit wesentlich geringer als mit gemahlenem Pyrit, was auf die größere Oberfläche, die im gemahlenen Zustand vorliegt, zurückgeführt werden kann.

Der Einfluss der Eisen(di)sulfidoxidation auf die Sulfatkonzentration soll ebenfalls mit Säulenversuchen untersucht werden (Hoffmann 2019). Die Säulenversuche mit pulverisiertem Pyrit versetztem Sediment (340 g Sediment, 0,238g Pyrit) zeigen, sowohl bei den von oben, als auch bei den von unten aufgesättigten Säulen, die höchste Eisen-, Sulfat- und Calciumkonzentration nach 24 Stunden (Abbildung 41). Die stärkste Abnahme der Konzentrationen ist nach 48 Stunden zu verzeichnen. Auffällig ist ein erneuter Anstieg der Calcium- und Sulfatkonzentration nach 72 Stunden bei einer gleichzeitigen Abnahme der Eisenkonzentration. Dieser ist auf eine Unterbrechung der Versuchsreihe über vier Tage aufgrund technischer Probleme zurückzuführen.

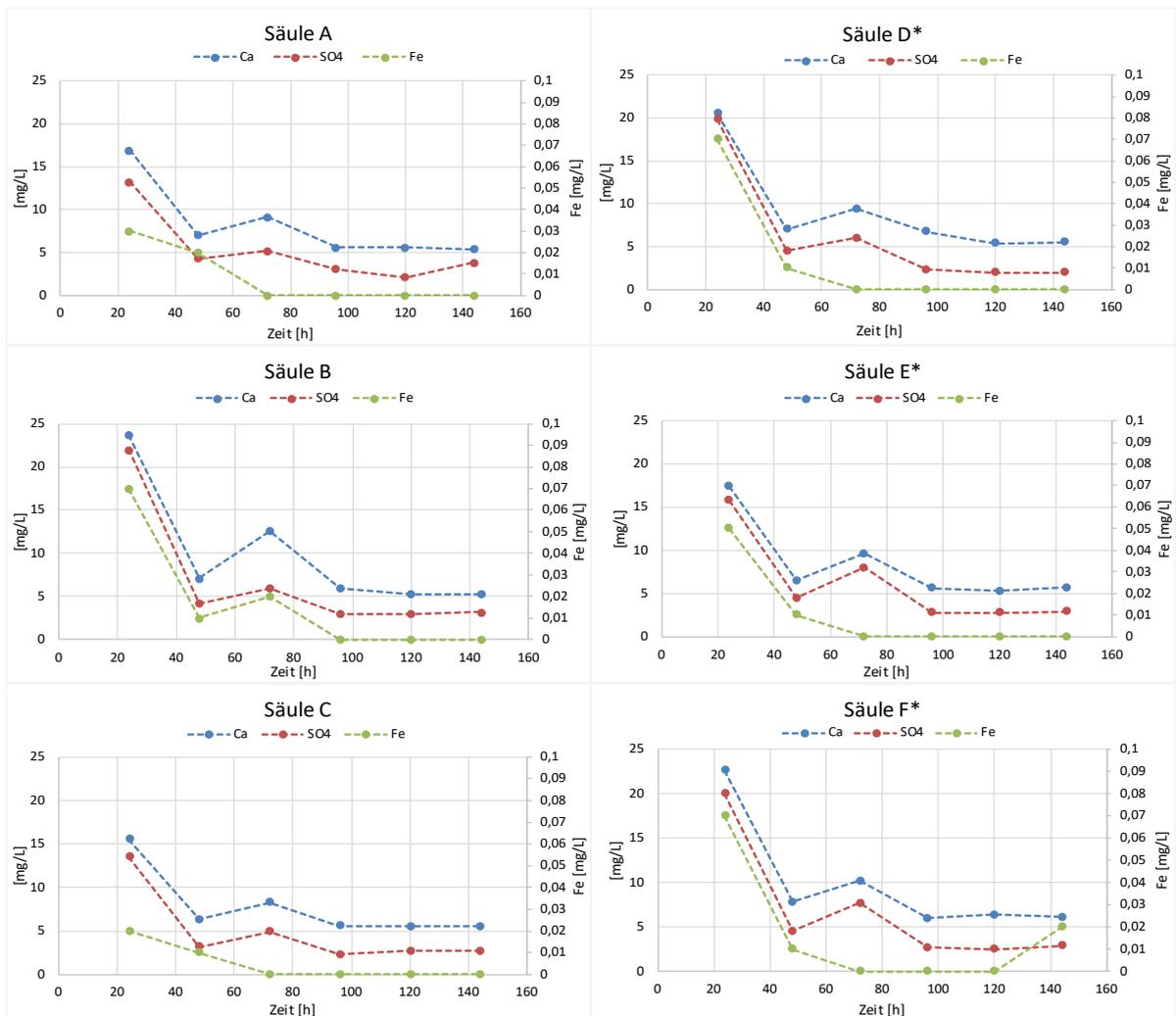


Abbildung 41: Calcium-, Sulfat- und Eisenkonzentration in den Säulen A-F\*. \*von unten gesättigte Säule.

Die Wasserzufuhr wurde eingestellt und das Probenwasser stand über einen längeren Zeitraum als bei den übrigen Probenahmen mit dem Sediment in Kontakt. Über den gesamten Versuchszeitraum korrelieren die Sulfat- und die Calciumkonzentration. Die Sulfatkonzentration ist gegenüber der Eisenkonzentration in allen Säulen deutlich höher,

während die Calciumkonzentration gegenüber der Sulfatkonzentration leicht erhöht ist. Die pH-Werte wurden nach 48 h und nach 120 h gemessen und befinden sich zwischen pH 7,4 und pH 7,7 im schwach alkalischen Bereich.

Die Säulenversuche mit 0,24 g Pyrit auf 340 g gewaschenem Sediment zeigen, dass destilliertes Wasser maximal 22 mg/L Sulfat, 0,07 mg/L Eisen und 23,7 mg/L Calcium löst. Das höchste Sulfatlösungspotenzial liegt nach 24 Stunden vor. Die Batchversuche und die Säulenversuche verdeutlichen, dass das Sediment als gut gepuffertes System wirkt, weil trotz der erhöhten Sulfatgehalte aufgrund der Eisen(di)sulfidoxidation die pH-Werte nicht in den stark sauren Bereich verschoben werden. Vermutlich ist im Eluat Eisen in Form von Eisenhydroxid (FeOOH) ausgefallen und konnte nicht analysiert werden. Die makroskopische Sedimentuntersuchung zeigte bereits, dass Eisensulfide überwiegend in amorpher Form als Eisenmonosulfide vorliegen, welche kinetisch reaktiver sind.

Die Calciumsulfatsäulenversuche zeigen, dass durch Verdunstung und Wiederaufsättigung bis zu 411 mg/L Sulfat im obersten Abschnitt der Säule (5 cm) und bis zu 479 mg/L Sulfat in der gesamten Säule eluiert werden können. Insgesamt zeigen die Batch- und Säulenversuche zur Eisen(di)sulfidoxidation ein hohes Lösungspotenzial für Sulfat sowie eine gut puffernde Wirkung des Sediments. Für beide Prozesse ist die Schwankung der Grundwasseroberfläche bzw. des Kapillarsaums die steuernde Größe.

Im Grundwasserschwankungsbereich kann es zu einer Erhöhung der Sulfatkonzentration im Sediment infolge der Oxidation von Eisen(di)sulfiden kommen.

### **3.3.4 Ergebnisse der Grundwasseranalytik**

Folgend werden die Ergebnisse der Grundwasserprobennahmen dargelegt, um den Istzustand der Sulfatbelastung des Grundwassers im Untersuchungsgebiet darzustellen. Der Fokus wird auf die Probennahmen 10/2017 und 04/2018 gelegt, die mit einer Unterwassermotorpumpe durchgeführt wurden. Da die Probennahme 04/2018 eine ergänzende Funktion zur Probennahme 10/2017 hatte, werden die Ergebnisse gemeinsam betrachtet.

Die Grundwasserproben sind zur Charakterisierung der Wassertypen in einem Piper-Diagramm dargestellt (Abbildung 42), bei welchem es sich um eine Verhältnisdarstellung relativer Häufigkeiten handelt. Die dargestellten Analysen wurden hinsichtlich der Grundwasserleiterzugehörigkeit symbolisiert. Diese Darstellung soll eine mögliche Tiefenabhängigkeit der Sulfatkonzentration erkennen lassen. Die Klassifizierung der Wassertypen nach Quentin (1969) ergibt drei Typen, denen die Wasserproben zuzuordnen sind. Die Kationen betrachtet, ist Calcium in allen Proben das Hauptkation. Bei den Anionen sind

Sulfat und Hydrogencarbonat und in einigen Proben Chlorid die zu erwähnenden Inhaltstoffe. Eine auffällige Chloridkonzentration liegt am Standort 1176 UP mit 235 mg/L Chlorid vor.

Die Messstellen, an denen die höchsten Sulfatkonzentrationen auftreten, sind im GWL 2.2 verfiltert. Eine Ausnahme stellt die GWM 7286 dar, welche im GWL 2.1 verfiltert ist (Abbildung 42). Tendenziell ist der prozentuale Sulfatanteil der dem GWL 2.3 entnommenen Proben geringer (< 60% meq/kg SO<sub>4</sub>) und im GWL 3.1 (< 40% meq/kg) am geringsten.

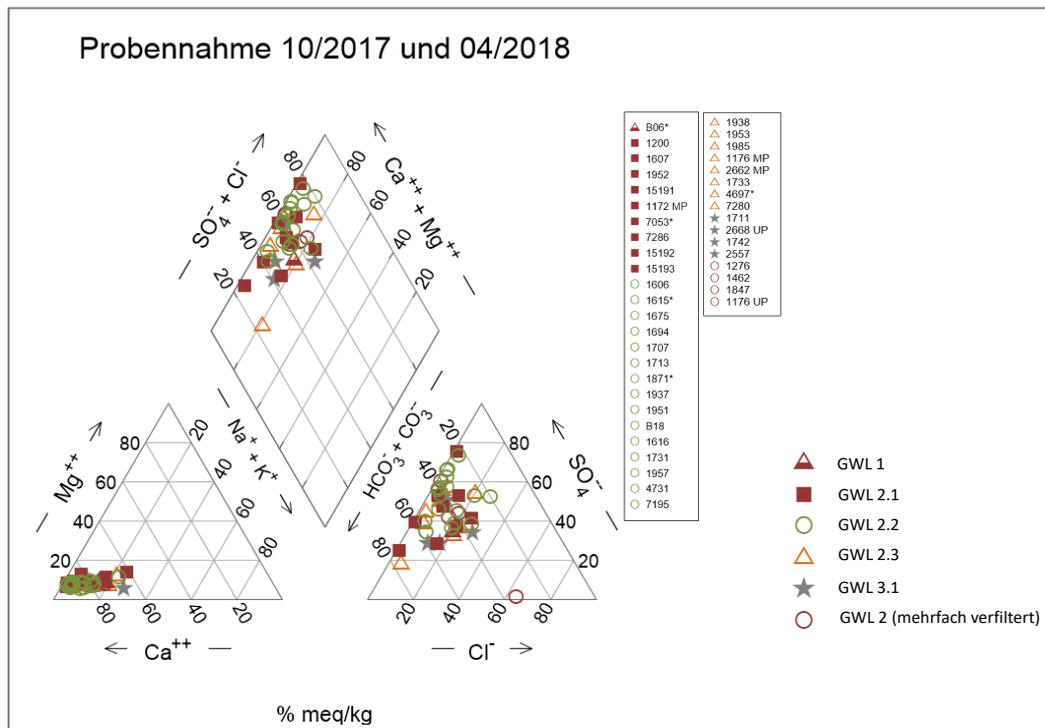
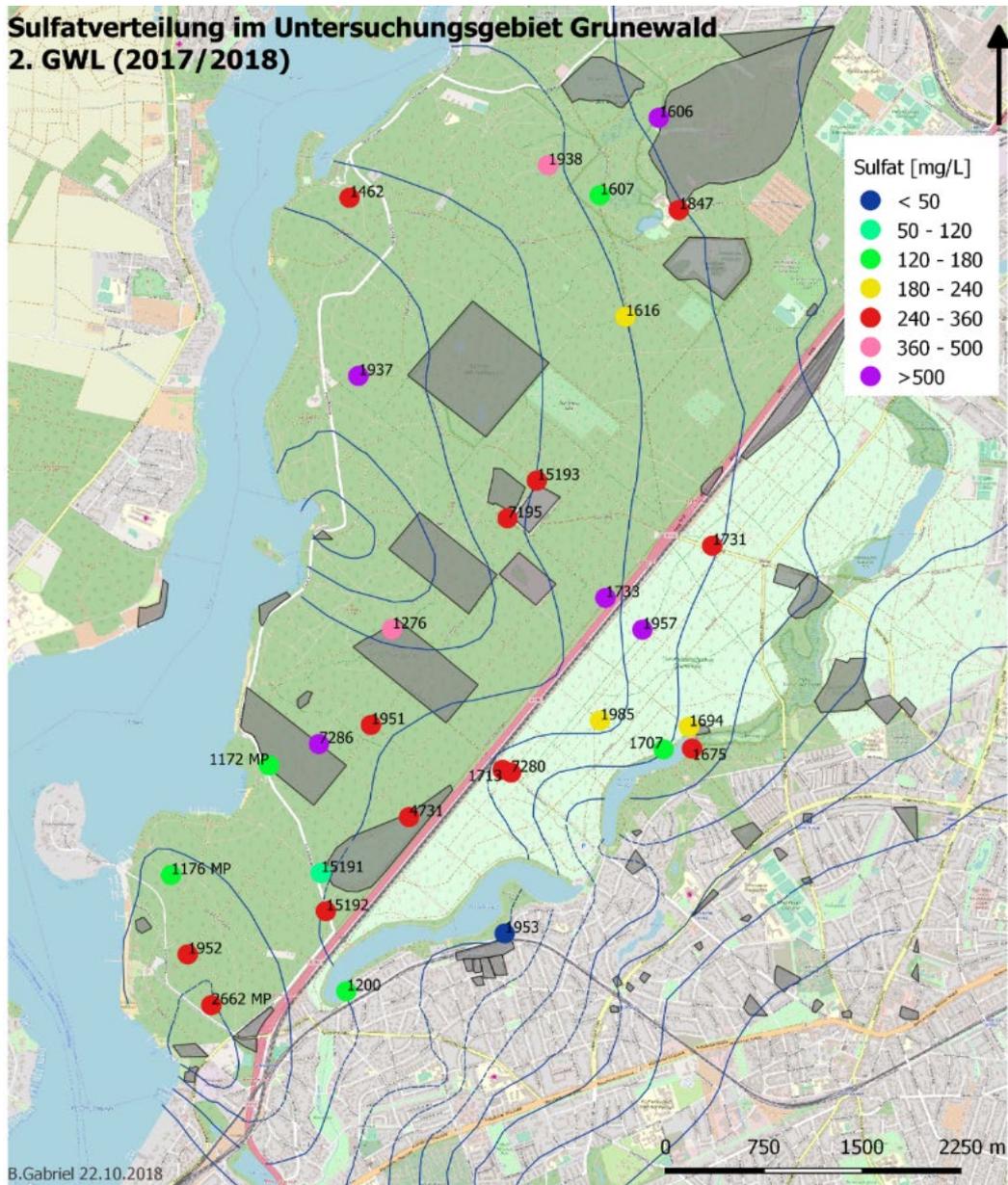


Abbildung 42: Piper-Diagramm zur Probennahme 10/2017 und 04/2018. \* Probennahme erfolgte mittels Schöpfgerät nach Freipumpen.

Wisotzky (2011) gibt eine Übersicht zu der Herkunft und dem typischen Konzentrationsbereich von anorganischen Hauptinhaltsstoffen im Grundwasser. Demnach ist für Sulfat ein häufiger Konzentrationsbereich von 7-125 mg/L im Grundwasser zu erwarten (DVWK 1996). Der Schwellenwert der Grundwasserverordnung für Sulfat liegt bei 250 mg/L (GrwV 2010).



### Legende

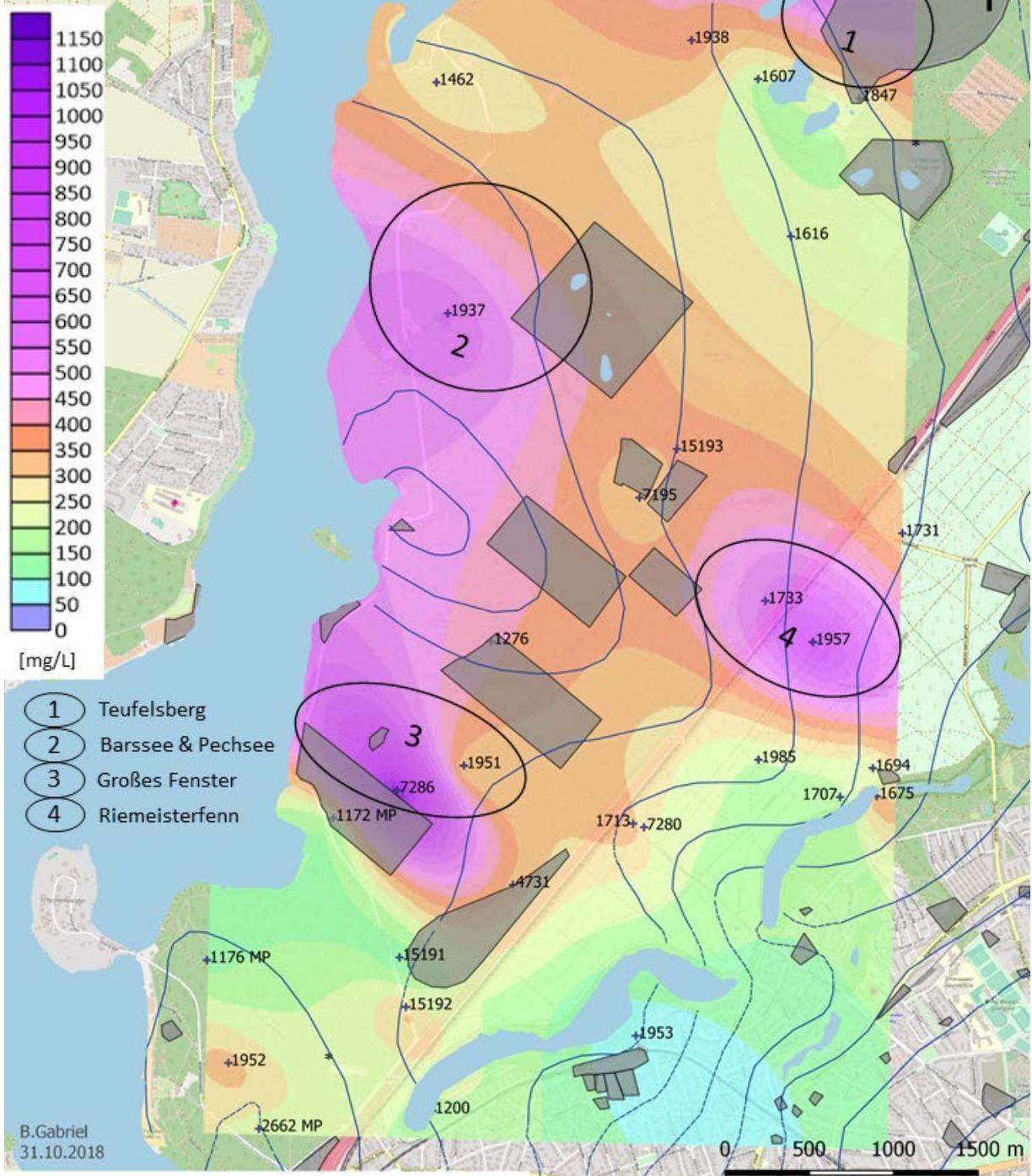
- Grundwassergleichen 2017 ungespannt (Quelle: Umweltatlas Berlin)
  - - - Grundwassergleichen 2017 gespannt
  - Altlastenverdachtsflächen Grunewald (Quelle: BA-CW & BA-SZ)
- Kartengrundlage: OpenStreetMap

Abbildung 43: Karte zur Sulfatkonzentration im Grunewald, zweiter Grundwasserleiter.

Die Betrachtung der Sulfatverteilung im zweiten Grundwasserleiter im Untersuchungsgebiet Grunewald (Abbildung 43) lässt schnell erkennen, dass der Schwellenwert für das Grundwasser von 250 mg/L (GrwV 2010) an zahlreichen Grundwassermessstellen überschritten ist. An 19 von 29 Grundwassermessstellen ist eine Sulfatkonzentration im Grundwasser von über 250 mg/L festzustellen.

Eine Interpolation der Sulfatkonzentrationen im zweiten Grundwasserleiter wurde mit dem geostatistischen Programm Surfer® durchgeführt. Insgesamt sind im Untersuchungsgebiet Grunewald vier Gebiete mit sehr hohen Sulfatkonzentrationen (> 500 mg/L) zu erkennen (Abbildung 44). Im nördlichen Grunewald ist der Einfluss des Trümmerschuttbergs **Teufelsberg (1)** auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser erkennbar (640 mg/L GWM 1606). Im westlichen Grunewald, Höhe **Barssee und Pechsee (2)**, zeichnet sich ein weiteres Gebiet mit sehr hohen Sulfatkonzentrationen ab (612 mg/L GWM 1937). Im südlichen Grunewald, am **Großen Fenster (3)** befindet sich das Gebiet mit den höchsten Sulfatkonzentrationen (bis zu 1114 mg/L Sulfat GWM 7286). Das vierte Gebiet mit einer Sulfatkonzentration bis zu 778 mg/L (GWM 1957) befindet sich im östlichen Grunewald, am **Riemeisterfenn (4)**. Abstromig der Hotspots Teufelsberg (1) und Riemeisterfenn (4) sind zentral im Grunewald Konzentrationen > 250 mg/L vorherrschend. Auffallend geringe Sulfatkonzentrationen sind am Teufelsberg, im Abstrom des Moores Teufelsfenn, zu finden. Im Süden des Grunewalds, westlich der Havelchaussee, sind ebenfalls Sulfatkonzentrationen unterhalb des Schwellenwerts der Grundwasserverordnung von 250 mg/L (GrwV 2010) vorzufinden, mit Ausnahme der Messstellen 1952 und 15192.

# Sulfatkonzentration im 2. GWL 2017/2018 ( MP1)



+ GWM

Kartengrundlage: OpenStreetMap

— Grundwassergleichen 2017 ( Umweltatlas Berlin)

- - - Grundwassergleichen 2017 gespannt

■ Altlastenverdachtsflächen (Quelle: Ba-CW & Ba-SZ)

Abbildung 44: Interpolation der Sulfatkonzentration (STM 2017/2018 2. GWL) mit Kennzeichnung der Hotspots Teufelsberg (1), Barssee/Pechsee (2), Großes Fenster (3), Riemeisterfenn (4).

Zur Darstellung der hydrochemischen Verhältnisse an den jeweiligen Sulfat-Hotspots wurden Schoeller-Diagramme erstellt, welche einen Vergleich absoluter Konzentrationen ermöglichen und somit das chemische Verhalten einzelner Inhaltstoffe darstellen. Ein Vergleich der Schoeller-Diagramme der vier Sulfat-Hotspots zeigt einen ähnlichen Verlauf für die Hotspots Barssee/Pechsee, Großes Fenster und Riemeisterfenn (Abbildung 45). Ein wesentlicher Unterschied der drei Grundwässer liegt in der Eisenäquivalentkonzentration (Barssee/Pechsee 0,05 meq/L; Großes Fenster 1,04 meq/L; Riemeisterfenn 0,12 meq/L). Im Unterschied zu den genannten Hotspots zeigt das Schoeller-Diagramm für den Hotspot Teufelsberg hohe Natrium- und Chloridäquivalentkonzentrationen sowie eine sehr geringe Eisenäquivalentkonzentration (0,04 meq/L). Am Riemeisterfenn ist im Unterschied zum Hotspot Barssee/Pechsee und Großes Fenster die Äquivalentkonzentration von Chlorid (0,76 meq/L) größer als Natrium (0,70 meq/L).

### Schoeller-Diagramme Sulfat-Hotspots 04/2018

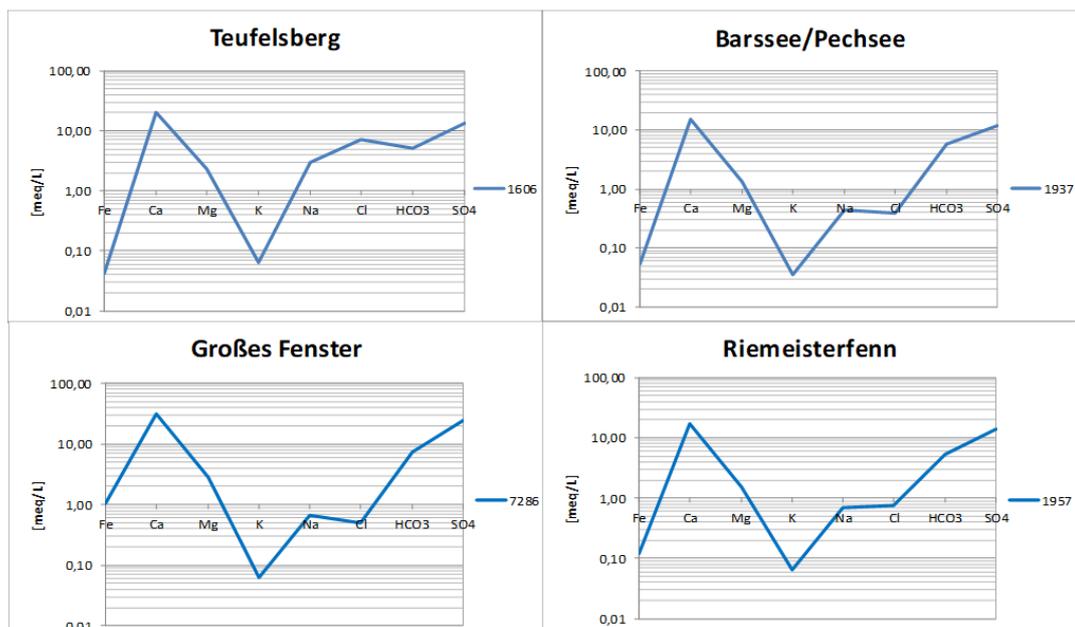


Abbildung 45: Schoeller-Diagramme der Sulfat-Hotspots.

Die durchgeführten Grundwasserprobennahmen verdeutlichen, dass im Grunewald örtlich nach wie vor sehr hohe Sulfatkonzentrationen vorliegen. Die flächenhafte Auswertung lässt die Ausweisung von vier Sulfat-Hotspots zu, deren Entwicklung im folgenden Abschnitt genauer betrachtet wird.

#### 3.3.4.1 Entwicklung der Sulfatkonzentration im Untersuchungsgebiet Grunewald

Um eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Sulfatkonzentration im Untersuchungsgebiet zu treffen, werden die Ergebnisse aus Pekdeger et al. (2011) einbezogen. Es wird ein Vergleich der Sulfatkonzentrationen im zweiten Grundwasserleiter über die Jahre 1995, 2002, 2008 und 2017/2018 durchgeführt, um Gebiete mit abnehmender, gleichbleibender und ansteigender Sulfatkonzentration sowie eine mögliche Verlagerung einer Sulfatfahne zu identifizieren.

Im südlichen Grunewald, am Großen Fenster (3), ist bereits 1995 ein Gebiet mit sehr hohen Sulfatkonzentrationen ( $> 500$  mg/L) auszuweisen (Abbildung 46). An der GWM 1276 ist von 1995 bis 2002 eine Zunahme der Sulfatkonzentration zu verzeichnen und ab 2008 eine Abnahme der Sulfatkonzentration, welche den Schwellenwert für das Grundwasser von 250 mg/L (GrwV 2010) weiterhin überschreitet. Durchgehend sehr hohe Sulfatkonzentrationen weist die Messstelle 7286 mit 1114 mg/L im Jahr 2018 auf. Zentral im Grunewald, am Hüttenweg, befindet sich die Messstelle 7195. Diese Messstelle zeigt von 1995-2008 eine Zunahme der Sulfatkonzentration, im Jahr 2018 ist eine Abnahme zu verzeichnen. Insgesamt zeichnet sich für die betrachteten Jahre ein ähnliches Bild, mit Sulfatkonzentrationen  $> 250$  mg/L im zentralen Grunewald und den Hotspots Teufelsberg (1) und Großes Fenster (3), ab. Der 2017 festgestellte Hotspot am Barssee/Pechsee (2) ist in den vorangegangenen Untersuchungen nicht festgestellt worden. Ebenso ist der Hotspot am Riemeisterfenn (4) als solcher erst im Jahr 2017 zu deklarieren ( $> 500$  mg/L), in den Jahren 1995, 2002 und 2005 wird der Schwellenwert von 250 mg/L (GrwV 2010) jedoch bereits überschritten.

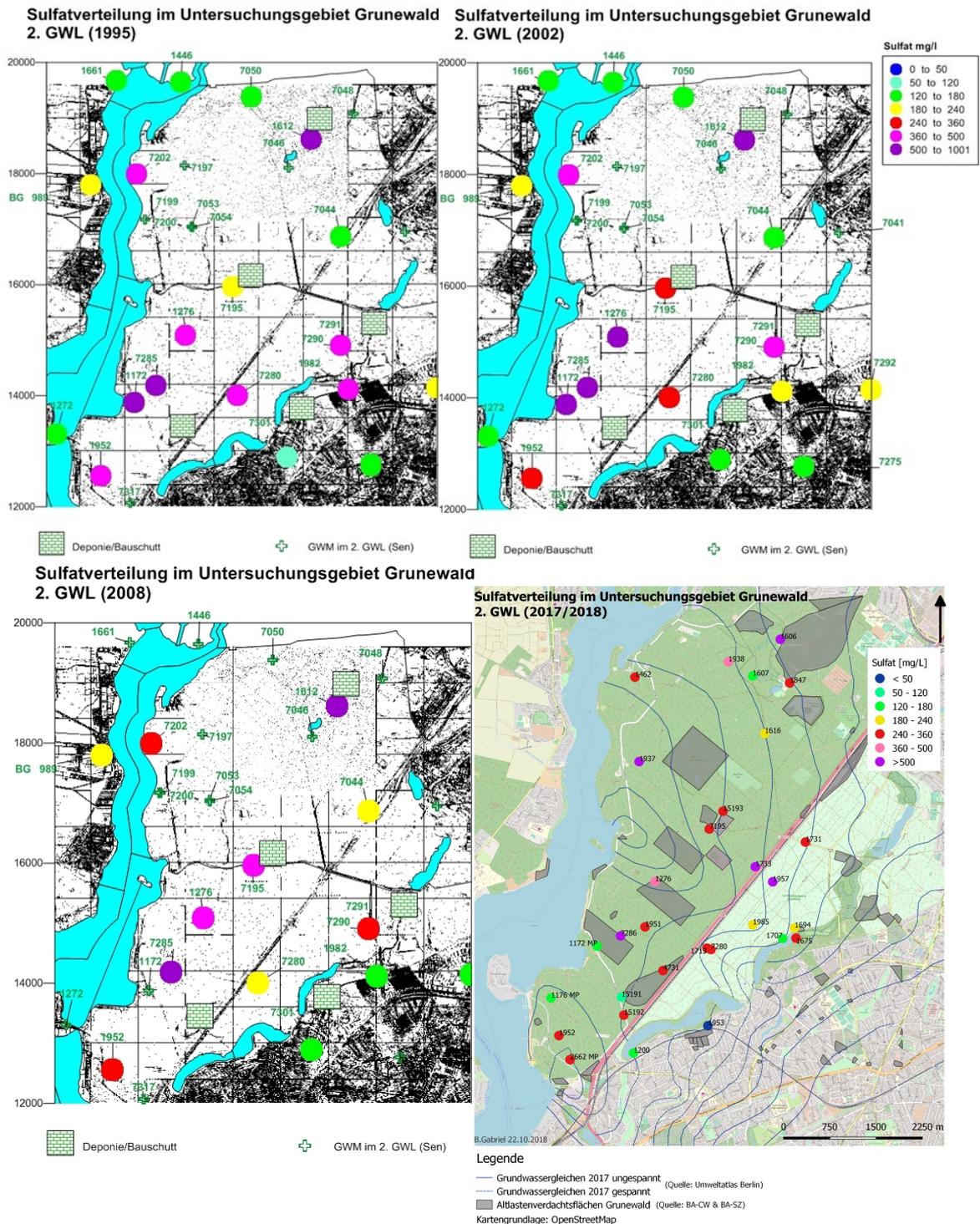


Abbildung 46: Entwicklung der Sulfatkonzentration im zweiten Grundwasserleiter (1995-2018). Karte 1995, 2002 und 2008 aus Pekdeger (2010).

Es wird deutlich, dass es über einen Zeitraum von 22 Jahren zu einer geringfügigen Veränderung in der Verteilung der Sulfatkonzentration im Grunewald gekommen ist. Zentral im Grunewald, zwischen Teufelsberg und Havelchaussee/Kronprinzessinnenweg, ist ein Gebiet mit den Schwellenwert von 250 mg/L (GrwV 2010) überschreitenden Sulfatkonzentrationen auszumachen. In diesem sind bereits 1995 die Hotspots (> 500 mg/L) am Großen Fenster und Teufelsberg existent. Im nordwestlichen Grunewald, höhe

Barssee/Pechsee ist die Sulfatkonzentration gestiegen, ebenso im südöstlichen Grunewald, am Riemeisterfenn. Die flächenhafte Ausdehnung der hohen Sulfatkonzentration wird durch die bereits erwähnten Gebiete Teufelsfenn, südliches Großes Fenster sowie Schlachtensee und Krumme Lanke eingegrenzt. Zu den ehemals zwei Gebieten, die aufgrund der hohen Sulfatkonzentration (> 500 mg/L) als Hotspots zu bezeichnen sind, sind zwei Gebiete hinzugekommen.

Ein graphischer Vergleich der Sulfatkonzentrationen ermöglicht die Aussage über eine relative Abnahme bzw. Zunahme der Sulfatkonzentration seit 2008 (Abbildung 47). Von insgesamt neun Grundwassermessstellen weisen vier Messstellen eine Zunahme der Sulfatkonzentration seit 2008 auf. Darunter befindet sich die Messstelle 7286, welche den Hotspot am Großen Fenster (3) prägt.

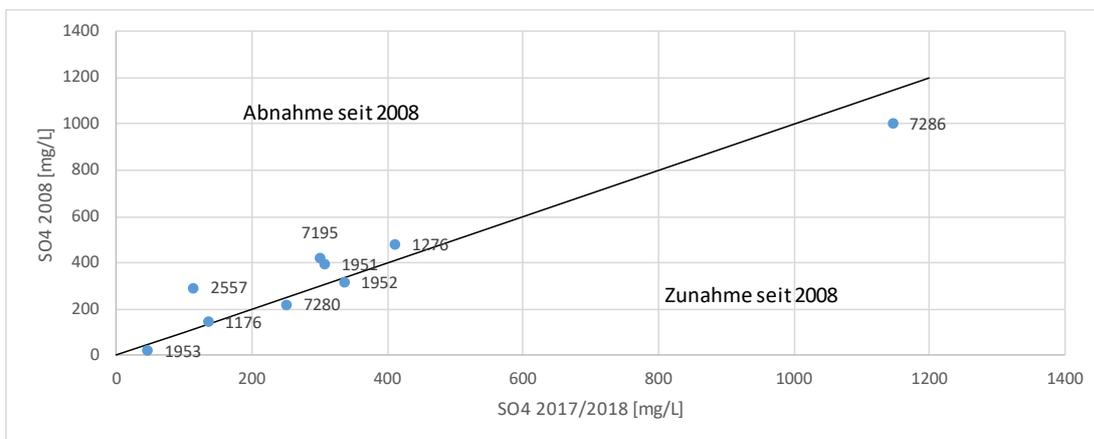


Abbildung 47: Vergleich der Sulfatkonzentration 2008 und 2017/2018. Werte oberhalb der Geraden zeigen eine relative Abnahme der Sulfatkonzentration seit 2008, Werte unterhalb der Geraden entsprechend eine Zunahme.

### 3.3.4.2 Isotopenanalysen

Die Isotopenanalyse basiert auf einer An- und Abreicherung leichter oder schwerer Isotope, die aufgrund kinetischer Effekte Fraktionierungsprozessen unterliegen. So führt eine Sulfidoxidation beispielsweise zu einer Abreicherung von schwererem  $^{34}\text{S}$  und eine Sulfatreduktion zu einer relativen Anreicherung. Für den Prozess der Gipslösung wird anhand eines Eluats aus Bodenproben vom Teufelsberg ( $\delta^{34}\text{S} = 11\text{‰}$ ) und des Sperenberger Gipses ( $\delta^{34}\text{S} = 8\text{‰}$ ) der Wertebereich definiert (Pekdeger et al. 2011).

$\delta^{34}\text{S}$  (CDT-Standard):

- Sulfidoxidation: -30,0 ‰ bis 5,0 ‰
- Mischung: -5,0 ‰ bis 5,0 ‰
- Gipslösung: 5,0 ‰ bis 15,0‰
- Sulfatreduktion: > 15,0 ‰

Insgesamt zeigen die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der beprobten Grundwässer eine große Spannweite von -8,39‰ bis 18,82‰ (Abbildung 48). In Abbildung 48 sind die Sulfatkonzentrationen gegen die  $\delta^{34}\text{S}$  -Werte aufgetragen, wobei die unterschiedlichen Symbole die Grundwasserleiterzugehörigkeit einer Probe kennzeichnen. 16 von 24 Proben sind als Mischwässer zu deklarieren.

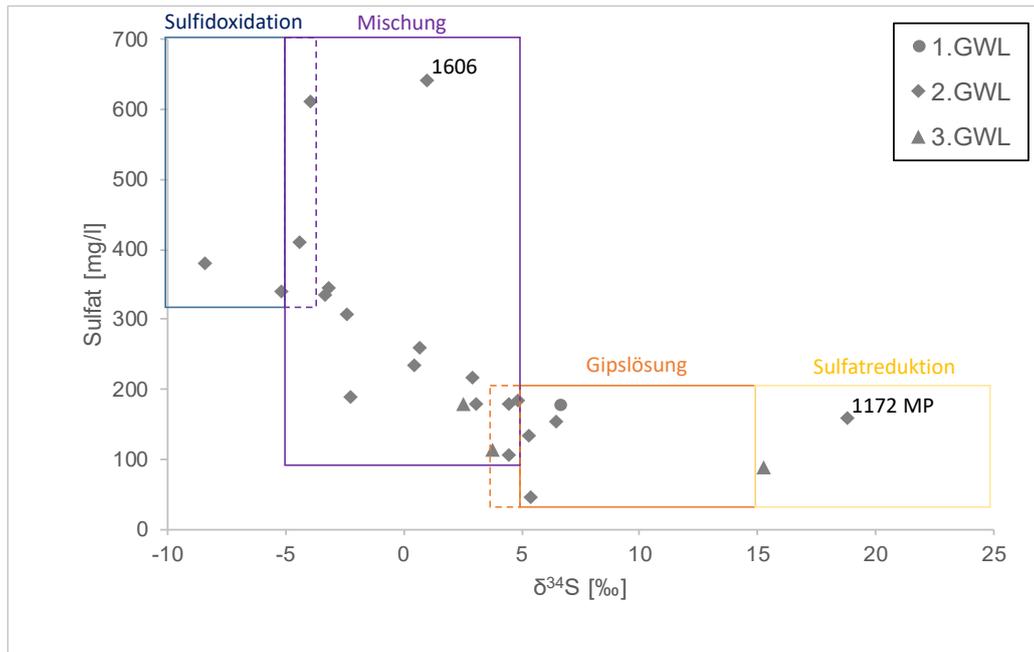


Abbildung 48: Verteilung der  $\delta^{34}\text{S}$  -Werte und der Sulfatkonzentrationen.

Die Isotopensignaturen der Proben 2668 UP und 1172 MP (Lage siehe Abbildung 49) sind der Sulfatreduktion zuzuordnen. Die Probe der GWM 2668 UP entstammt dem dritten Grundwasserleiter und enthält 88 mg/L Sulfat. Die durch die Reduktionsprozesse hervorgerufene sehr geringe Sulfatkonzentration geht mit den mit der Tiefe zunehmenden reduzierenden Verhältnissen einher, die bereits anhand der Sulfatkonzentration festgestellt wurden (siehe Abschnitt 3.3.4). Die Probe 1172 MP stammt aus dem zweiten Grundwasserleiter und weist dennoch eine vergleichsweise geringe Sulfatkonzentration (160 mg/L) auf (s. Abbildung 48). Dies ist auf die Lage der Filterstrecke (12,85 m NHN bis 10,85 m NHN) zurückzuführen. Diese befindet sich nahe der Basis des zweiten Grundwasserleiters, welche im hydrogeologischen Strukturmodell (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007) mit +10 bis 0 m NHN angegeben ist.

Wenn isotopisch leichte Sulfide unter aeroben Bedingungen oxidieren, ist Grundwasser mit erhöhten Sulfatgehalten und einem höheren Anteil an isotopisch leichtem  $^{32}\text{S}$  zu erwarten. Die Proben aus der GWM 1713 ( $\delta^{34}\text{S} = -5,21 \text{ ‰}$ ) und GWM 1938 ( $\delta^{34}\text{S} = -8,39 \text{ ‰}$ ) sind anhand der Isotopie der Sulfidoxidation zuzuordnen. Für die Proben 1276 ( $\delta^{34}\text{S} = -4,39 \text{ ‰}$ ) und

1937 ( $\delta^{34}\text{S} = -3,94 \text{ ‰}$ ) liegt eine Mischwassersignatur vor, mit einer Tendenz zur Sulfidoxidation (siehe Abbildung 49). Es ist auffällig, dass an diesen Standorten sehr hohe Sulfatkonzentrationen vorliegen (340-612 mg/L).

An den Standorten 1176 MP ( $\delta^{34}\text{S} = 5,34 \text{ ‰}$ ), 1707 ( $\delta^{34}\text{S} = 6,49 \text{ ‰}$ ), 1953 ( $\delta^{34}\text{S} = 5,37 \text{ ‰}$ ) und B06 (6,62 ‰) weist die Isotopenanalyse auf Gipslösung hin (Abbildung 49). Die Sulfatkonzentration an diesen Standorten ist mit maximal 180 mg/L moderat, wobei am Standort 1953 mit 45 mg/L eine geringe Sulfatkonzentration vorliegt. Auffällig ist die Probe aus der GWM 1606, welche im unmittelbaren Abstrom des Teufelsbergs liegt und damit durch einen Gipslösungsprozess beeinflusst ist. Jedoch lässt die Isotopenanalyse keine Gipssignatur erkennen und ist als Mischwasser zu bezeichnen ( $\delta^{34}\text{S} = 1,02 \text{ ‰}$ ). Anhand der Säulenversuche konnte der Calciumsulfatlösungsprozess mit dem Grundwasser der GWM 1606 nachgewiesen werden. Gipslösung bewirkt eine Abreicherung an  $^{32}\text{S}$  und demzufolge eine Anreicherung an  $^{34}\text{S}$ . Vermutlich greifen zwei Prozesse ineinander wodurch die Calciumsulfatlösung von einer Sulfidoxidation überprägt wird. Resultat ist ein Mischwasser mit einer sehr hohen Sulfatkonzentration (640 mg/L). Gleiches kann den ebenfalls im Abstrom des Teufelsbergs befindlichen Messstellen 1607 ( $\delta^{34}\text{S} = 3,04 \text{ ‰}$ ) und 1847 ( $\delta^{34}\text{S} = 0,47 \text{ ‰}$ ) zugeschrieben werden. Dass die Sulfidoxidation in diesem durch Niedermoore geprägten Gebiet einen Einfluss hat, wird an der Probe 1938 deutlich. Die Messstelle 1694, am Riemeisterfenn, befindet sich im Abstrom einer Altlastenverdachtsfläche und ist anhand der Isotopie als Mischwasser zu bezeichnen ( $\delta^{34}\text{S} = 4,81$ ). Die Probe ist gegenüber dem leichten  $^{32}\text{S}$  an  $^{34}\text{S}$  angereichert, weshalb an diesem Standort ein Einfluss von Calciumsulfatlösung wahrscheinlich ist. Die Calciumsulfatlösung kann zum einen der Auswaschung aus Bau- und Trümmerschutt verschuldet sein und zum anderen durch die Ausbildung eines Gipsdepots im Grundwasserschwankungsbereich hervorgerufen werden.

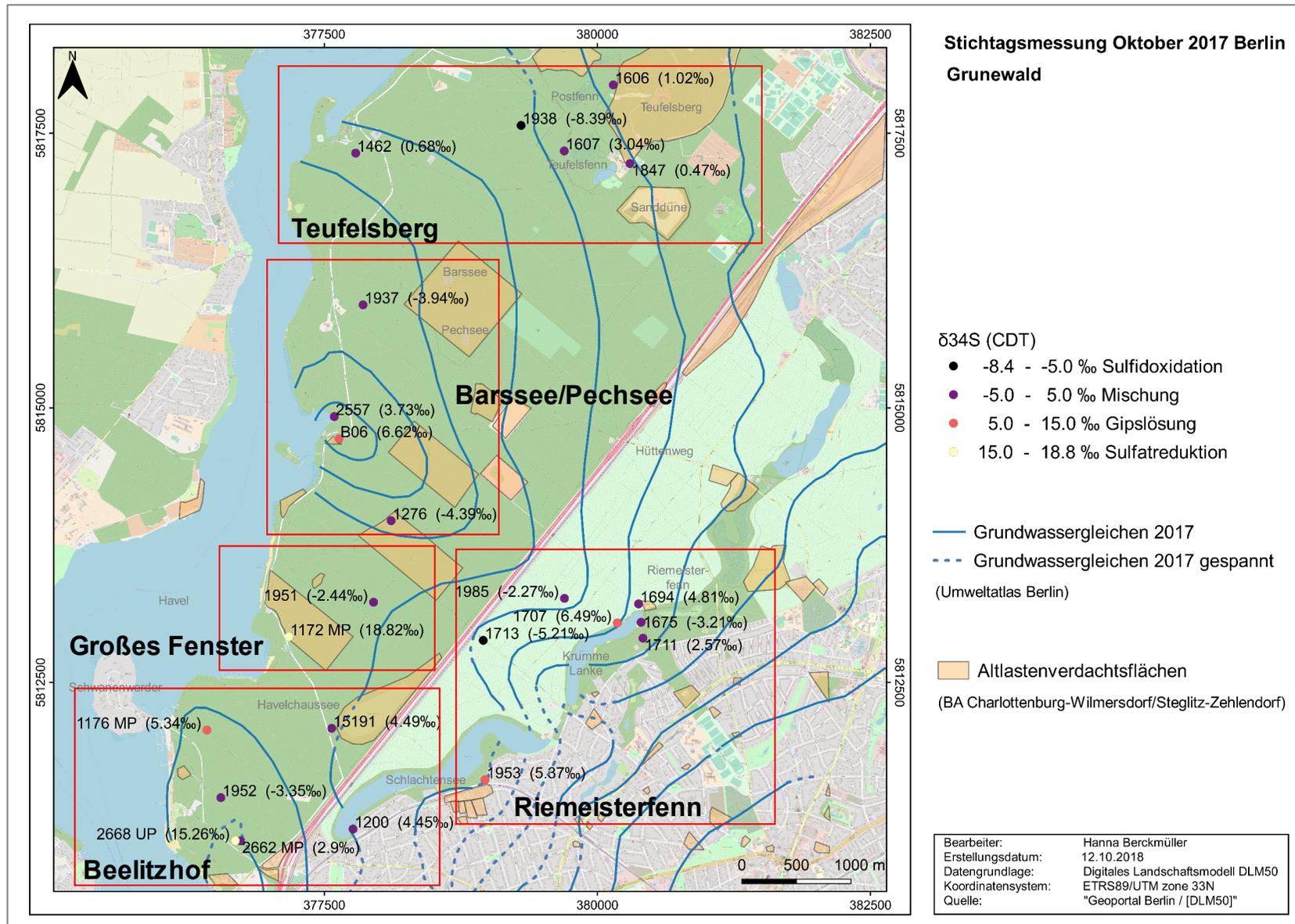


Abbildung 49: Karte zu den Ergebnissen der Schwefelisotopenanalyse (Berckmüller in prep.).

Für die Standorte 1172 MP, 1276, 1606 und 1607 liegen Vergleichswerte aus dem Jahr 2011 (Pekdeger et al. 2011) und 2013 (Pieske 2013; Pekdeger et al. 2014) vor (Tabelle 9). Das Grundwasser am Standort 1172 MP weist im Vergleich zu 2011 eine geringere Sulfatkonzentration auf und aus einem durch Mischung beeinflussten Grundwasser hat sich ein Grundwasser entwickelt, das einem Sulfatreduktionsprozess unterliegt. Am Standort 1276 ist die Probe noch immer als Mischwasser zu bezeichnen, im Vergleich zu 2011 jedoch an  $^{34}\text{S}$  abgereichert ( $\delta^{34}\text{S} = -4,39 \text{ ‰}$ ) was auf einen zunehmenden Einfluss der Sulfidoxidation schließen lässt. Für die Standorte 1606, 1607 und 1952 ist im Vergleich zu 2013, hinsichtlich der Isotopensignaturen, kein gravierender Unterschied festzustellen.

Tabelle 9: Vergleich der Schwefelwerte der Probennahme 2017 mit den Probennahmen 2011 und 2013 (Pekdeger et al. 2011, Pieske, 2013).

Probe	2011*		2013**		2017***	
	Sulfat [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Sulfat [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]	Sulfat [mg/l]	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]
1172MP	455	2,0			160	18,82
1276		3,2			410	-4,39
Sperenberger Gips		11,0				
1606			410	-0,5	640	1,0
1607			152	4,5	180	3,0
1952				-6,5	335	-3,35

### 3.4 Diskussion

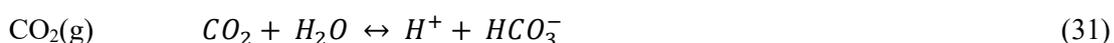
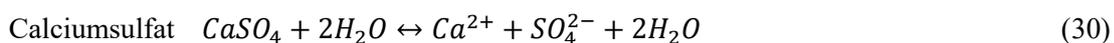
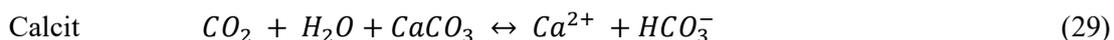
Die Identifizierung der im Grundwasserschwankungsbereich stattfindenden Prozesse, anhand der Betrachtung der Eluate, ergab eine Calciumsulfatlösung und Oxidation sulfidischer Minerale als mögliche Ursache für die lokal sehr hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser des Grunewalds. Folgend stehen die identifizierten Prozesse im Zusammenhang mit den Sulfatkonzentrationen im Grundwasser sowie eine historische Entwicklung der Sulfatkonzentration im Grundwasser unter Berücksichtigung der Grundwasserstandsänderung zur Diskussion.

### 3.4.1 Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich

#### 3.4.1.1 Szenario 1 - Calciumsulfatlösung

Die gleichzeitige Zunahme der Calcium- und Sulfationen im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich, welche das Szenario 1 kennzeichnen, lässt auf eine Calciumsulfat- sowie Kohlenstoffdioxid- und Calcitlösung schließen (Formel 29-31). Gips ist im Eluat aus dem grundwasserbeeinflussten Sediment übersättigt (Standort B10), was im Umkehrschluss bedeutet, dass Calciumsulfat aus diesem Sediment rückgelöst wurde. Wird der Sättigungsindex hinsichtlich Gips durch die Konzentrationserhöhung eines Inhaltstoffes im Grundwasser überschritten, kommt es zur Calciumsulfatausfällung beider Inhaltstoffe (Calcium und Sulfat), bis das Gleichgewicht in der Lösung wiederhergestellt ist. Durch Verdünnungseffekte, beispielsweise durch einen Grundwasserzustrom, ist die Lösung (hier: Grundwasser) hinsichtlich Gips untersättigt. Unter dieser Bedingung kann der Calciumsulfat-Niederschlag durch das Grundwasser rückgelöst werden, was die erhöhten Calcium- und Sulfatgehalte im Grundwasser zeigen. Diesen Rücklösungsprozess spiegeln die Ergebnisse der Elutionsversuche mit Sediment aus dem grundwasserbeeinflussten Bereich wider, in denen der Sättigungsindex für Gips im Eluat überschritten wird. Die Eluate, die dem Szenario 1 zuzuordnen sind, weisen kein Eisen auf, welches potenziell in Form von Goethit oder Pyrit vom Grundwasser gelöst werden könnte. Lediglich die Ausfällung von Gips ist zutreffend, weil der Sättigungsindex für Gips im Eluat aus dem gesättigten Sediment (Abbildung 29) überschritten ist.

Lösung von:



Es stellt sich die Frage nach dem Ursprung von Gips, wenn dieser nicht aus dem Grundwasser ausfällt. Im Kapillarsaum kommt es durch Verdunstung zu einer Aufkonzentration in der Bodenlösung (s. Abschnitt 1.3.2). Bei der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts von Gips fällt Calciumsulfat aus und wird bei einem Wiederanstieg des Wassergehalts, im Fall von steigendem Grundwasser und damit verbundenem aufsteigendem Kapillarsaum, rückgelöst. Die durchgeführten Säulenversuche zu den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserschwankungsbereich (Abschnitt 3.3.3) zeigen, dass es bei der Zusammensetzung des Grundwassers, durch Verdunstungsprozesse im Porenraum der Kapillarwasserzone, zur Ausfällung von Calciumsulfat kommt. Selbst bei 11 °C wird im obersten Säulenabschnitt mit 390-411 mg/L die höchste Calcium- und Sulfatkonzentration eluiert.

An den Standorten B14 und B10 ist im Bereich der Grundwasserschwankung organisches Material im Sediment vorhanden und Magnesium korreliert mit Calcium und Sulfat. Die Sulfatkonzentration im Grundwasser der betrachteten Standorte ist mit 1300 mg/L (B14) und 170 mg/L (B10) sehr unterschiedlich. Der Grund hierfür ist der Organikgehalt im Sediment. Organische Substanz integriert Sulfat (z.B. aus anströmendem Grundwasser). Dieser Prozess spiegelt sich im Eluat wider, in welchem hohe Sulfatgehalte in organikhaltigem Sediment eluiert wurden. Unter oxidierenden Bedingungen, wie sie bei dem Elutionsprozess vorlagen, wird Sulfat aus dem organischen Material freigesetzt. Auch in den Grundwasseranalysen der besagten Standorte zeigt sich der Einfluss des organischen Materials auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser. Am Standort B14, an welchem die höchsten Sulfatkonzentrationen nachgewiesen wurden, ist gleichzeitig eine sehr hohe Magnesiumkonzentration (57,0 mg/L) im Grundwasser vorzufinden, welche ein Indikatorparameter für organisches Material ist. Am Standort B10 ist entsprechend der geringeren Sulfatkonzentration auch die Magnesiumkonzentration (5,4 mg/L) geringer. Dies zeigt, dass die Menge organischen Materials im Sediment des Grundwasserschwankungsbereichs die Höhe der Sulfatkonzentration bestimmt.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der variierende Organikanteil im Sediment einen großen Einfluss auf die Sulfatkonzentration hat. Des Weiteren ist der Prozess der Rücklösung, bedingt durch Grundwasserschwankungen, ausschlaggebend für die Sulfatfreisetzung. Diese beiden Vorgänge werden als beeinflussende Faktoren für die Höhe der Sulfatkonzentration identifiziert.

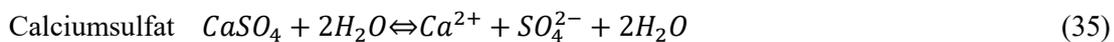
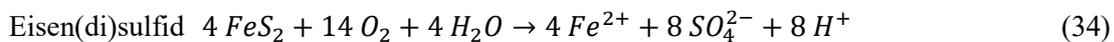
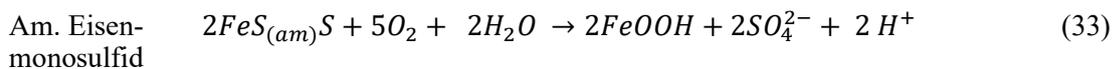
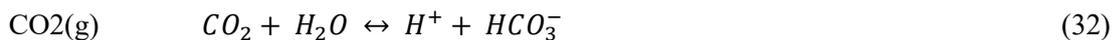
#### 3.4.1.2 Szenario 2 - Calciumsulfatlösung und Lösung von amorpher Eisenspezies

Kennzeichnend für das Szenario 2 sind die erhöhten Eisenkonzentrationen im Eluat oberhalb der Grundwasseroberfläche sowie die rötliche Bänderung im Sediment in derselben Teufe. Ein Grund für die gemessene geringe Eisenkonzentration im Grundwasser ist die Probennahmemethode. Die Proben wurden mit einem Schöpfprobengerät entnommen und die Vor-Ort-Parameter nicht im Durchfluss gemessen. Durch die Sauerstoffaufnahme des Grundwassers ist es vermutlich zu einer Eisenausfällung in der entnommenen Probe gekommen. Die in allen drei Standorten auffällige Eisenkonzentration im Eluat oberhalb der Grundwasseroberfläche sowie die rötliche Bänderung im Sediment, sprechen für die Bedeutung dieses Parameters bei der Prozessinterpretation. In allen Eluaten aus dem Grundwasserschwankungsbereich ist die Lösung bezüglich Gips untersättigt.

Es ist folgender Prozess in Betracht zu ziehen: Kohlenstoffdioxid wird gelöst, um die Hydrogencarbonatkonzentration im Grundwasser zu erreichen (Formel 32). Ein Teil der

Lösung von amorphem Eisensulfid erfolgt nach Formel 33, wonach Goethit ausfällt. Der andere Teil der Lösung von amorphem Eisensulfid erfolgt nach Formel 34, sodass das gelöste Eisen zusammen mit dem Sulfat aus der Calciumsulfatlösung (Formel 35) als Eisen(di)sulfid ausgefällt wird. Insbesondere die Ausfällung von Eisenhydroxid in Form von Goethit begründet die auffällige Eisenkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. Mit einem Eisengehalt von 62% bildet sich Goethit meist sekundär durch die Verwitterung von Eisenmineralen wie z.B. Magnetit und Pyrit. Aber auch eine primäre Bildung von Goethit kann auftreten. So besteht Rost beispielsweise aus Goethit (Okrusch 2005). Für die Ausfällung von Goethit spricht die rötliche Bänderung, die im Sediment aus dem Grundwasserschwankungsbereich identifiziert wurde. Calciumsulfat fällt im Bereich der Grundwasserschwankungszone infolge der Verdunstungsprozesse (s. Abschnitt 1.3.2) aus. Somit stammen die erhöhten Calciumkonzentrationen aus der Calciumsulfatlösung und die erhöhten Sulfatkonzentrationen zu einem Teil aus der Lösung der Eisenspezies und zum anderen Teil aus der Calciumsulfatlösung.

Lösung von:



#### 3.4.1.3 Szenario 3 - Eisen(di)sulfidlösung

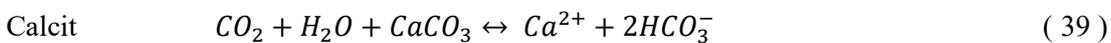
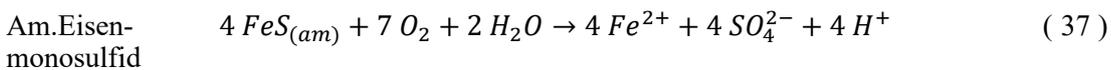
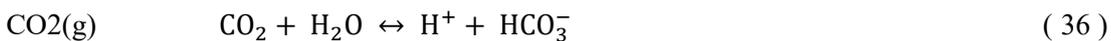
Die hohen Sulfatkonzentrationen sowie das Vorhandensein von Eisen bei einem leicht sauren pH-Wert im Eluat geben einen Hinweis auf den Verwitterungsprozess von Eisen(di)sulfid. Zu beachten ist, dass es sich bei dieser Betrachtung um rückgelöste Inhaltstoffe im Zuge des Elutionsprozesses handelt. Eisen(di)sulfid ist im Sediment in Form von Eisenmonosulfid vorhanden (siehe Abschnitt 3.3.2). Unter oxidischen Bedingungen setzt die Verwitterung von Eisen(di)sulfid ein. Diese kann durch die direkte Oxidation von Eisen(di)sulfid durch Sauerstoff vonstattengehen, wobei Eisen, Sulfat und Protonen produziert werden. Wird das Sediment durch Grundwasser gesättigt, werden die Oxidationsprodukte ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) aus dem Sediment ausgewaschen. Diesen Prozess bestätigen die geringen pH-Werte beim Vorhandensein von Eisen und Sulfat im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich. Im Eluat sind zudem hohe Calciumkonzentrationen nachweisbar.

Sind die erhöhten Eisen- und Sulfatkonzentrationen im Eluat auf die Verwitterung von Eisen(di)sulfid zurückzuführen, sind im Grundwasser geringe pH-Werte zu erwarten. Die

Grundwasserprobennahmen bestätigen diese Hypothese. Mit einem pH-Wert von 6,64 (GWM 15194, 03/2017) bzw. pH 6,89 (GWM 15193, 04/2018) und einer sehr hohen Eisen- sowie einer erhöhten Sulfatkonzentration spiegelt sich der Prozess der Eisen(di)sulfidoxidation im Lösungsinhalt der Grundwasserproben wider.

Mittels einer makroskopischen Sedimentuntersuchung können am Standort 15194 amorphe Eisensulfide (sulfidische Beläge) sowie amorphe Eisenhydroxide im Sediment aus dem Grundwasserschwankungsbereich nachgewiesen werden (Abschnitt 3.3.2). Demzufolge sind die hohen Eisen- und Sulfatkonzentrationen im Grundwasser auf die Lösung von Kohlendioxid (Formel 36) und amorphem Eisenmonosulfid (Formel 37) zurückzuführen. Im Eluat aus der ungesättigten Zone am Standort 15194 ist der Sättigungsindex von Gips (29,2 m u. GOK: -0,67; 28,0 m u. GOK: -0,87) leicht untersättigt, weshalb davon auszugehen ist, dass die Calciumsulfatlösung auch bei diesem Szenario einen Einfluss auf die Calcium- und Sulfatkonzentration hat (Formel 38).

Lösung von:



Zudem ist eine puffernde Wirkung durch Calciumkarbonat in Betracht zu ziehen (Formel 40). Im Grundwasser wird ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Ionen der Kohlensäure, Kohlendioxid und Calciumcarbonat angestrebt. Dabei wird zwischen gebundenem Kohlendioxid ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) und freiem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) unterschieden. Im Gleichgewicht ist dem gebundenen Kohlendioxid eine bestimmte Menge an freiem Kohlendioxid zuzuordnen. Die Menge an freiem Kohlendioxid enthält wiederum überschüssiges Kohlendioxid, das nicht dem gebundenen Kohlendioxid zugehörig ist. Bei Kontakt mit Carbonatmineralen wirkt das überschüssig Kohlendioxid kalklösend, was zu einer Erhöhung des gebundenen Kohlendioxids führt (s. Formel 40). Dies bewirkt die Bildung von Calcium und Hydrogencarbonat sowie einen Anstieg des pH-Wertes (Mattheß 1994; Lenk & Wisotzky 2007; Wisotzky 2011).

#### 3.4.1.4 Fazit

Ein zentraler Prozess der Anreicherung von Sulfat im Grundwasserschwankungsbereich ist die Ausbildung eines „Gipsdepots“ durch Verdunstung des Kapillarwassers und einer damit verbundenen Ausfällung von Calciumsulfat. Schwankungen des Kapillarwassers können eine Anreicherung sowie eine Rücklösung des Calciumsulfats im Fall von wieder ansteigenden Grundwasserständen bewirken (s. schematische Darstellung Abbildung 50). In diesem Zusammenhang durchgeführte Säulenversuche zur Calciumsulfatausfällung haben bestätigt, dass durch verdunstendes Kapillarwasser Calciumsulfat innerhalb des Porenraums als Mineralphase ausfällt und durch Rücklösung eine Verlagerung im Sediment stattfinden kann. Im Fall von sinkenden Grundwasserdruckhöhen wird Sulfat in Form von Calciumsulfat im Grundwasserschwankungsbereich gebunden. Erneut ansteigende Grundwasserdruckhöhen bewirken eine Rücklösung und Verlagerung des Sulfats im Porenraum. Auch sulfidische Minerale, die sich im Sediment aus dem Grundwasserschwankungsbereich befinden, stellen durch die Oxidation ebendieser einen potenziellen Sulfateintragspfad in das Grundwasser dar (Abbildung 50).

Die Säulenversuche zum Lösungsverhalten von Eisen(di)sulfid haben gezeigt, dass die größte Auswirkung auf die Sulfatkonzentration nach 24 Stunden vorliegt und somit eine kurzfristige, wenn auch minimale Schwankung der Kapillarwasserzone ein enormes Sulfatlösungspotenzial bewirkt. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass eine erhöhte Calcium- und Sulfatkonzentration im Grundwasser gleichzeitig auf die Calciumsulfatlösung sowie die Lösung von amorphen Eisenmineralen zurückzuführen ist.

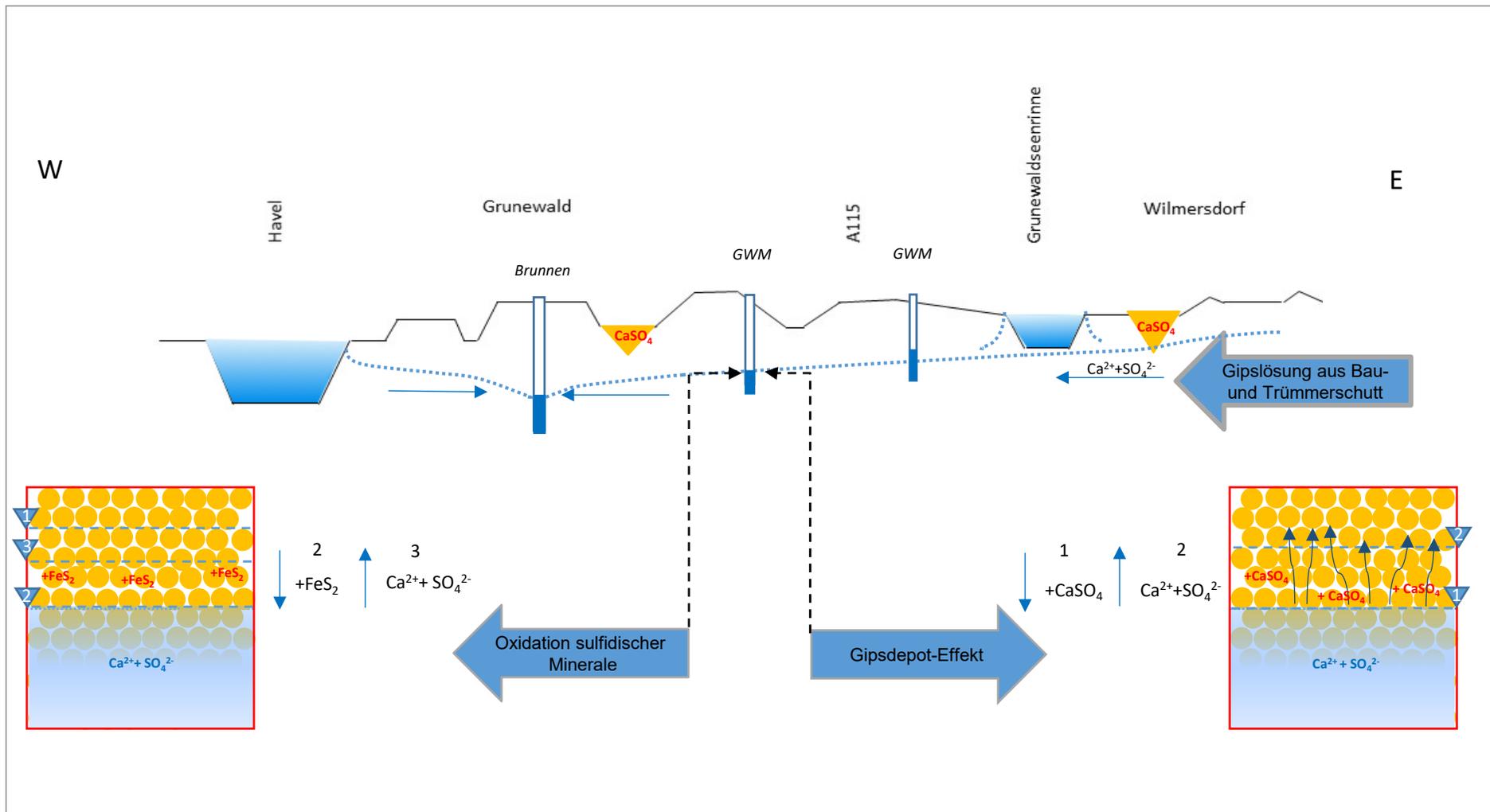


Abbildung 50: Konzeptionelles Modell der Sulfat freisetzenden Prozesse, bezogen auf die hydrogeologische Situation im Grunewald.

**Links:** sinkendes Grundwasser bewirkt die Oxidation sulfidischer Minerale (2) und eine Rücklösung der Oxidationsprodukte unter Pufferwirkung von Calcium, bei Wiederanstieg des Grundwassers (3). **Rechts:** durch Verdunstungsprozesse im Kapillarraum wird Calciumsulfat ausgefällt (1). Ein Anstieg des Grundwassers bewirkt die Lösung von Calcium und Sulfat (2). Eine oszillierende Grundwasseroberfläche bewirkt die Ausbildung eines Gipsdepots in der geschlossenen und offenen Kapillarrwasserzone.

### 3.4.2 Diskussion der Grundwasserbeschaffenheit

Ergänzend zu den im Sediment der Grundwasserschwankungszone definierten Prozessen werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Grundwasserprobennahmen in den Zusammenhang gebracht.

#### 3.4.2.1 Sulfatumsetzungsprozesse

Die hohen Sulfatkonzentrationen im Grundwasser der GWM 1606, an der Westseite des Teufelsbergs gelegen, sind auf die Gipslösungsprozesse aus dem dort deponierten Bau- und Trümmerschutt zurückzuführen. Nach den Isotopenanalysen ist das Grundwasser der Messstellen 1606, 1607 und 1847, im Abstrom des Teufelsbergs, als Mischwasser zu bezeichnen, bei welchem die Gipssignatur von der Sulfidoxidation überprägt wird. Das nahe gelegene Moorgebiet lässt die Vermutung zu, dass die Grundwässer von Oxidationsprozessen in organischem Material gekennzeichnet sind.

Für die Ufer- und Tiefenbereiche von Schlachtensee und Krumme Lanke, welche als vererdete Niedermoore ausgewiesen sind (Umweltatlas Berlin 2013a), ist eine Funktion als Sulfatsenke zu vermuten. Für einen direkten Vergleich liegt leider keine Grundwasserprobe vor. Anders sieht es im Anstrom des Fenngrabens, am Riemeisterfenn und am Langen Luch, aus. Hier ist die Dachsheide und eine angrenzende Siedlungsfläche als Aufschüttungsfläche gekennzeichnet (Umweltatlas Berlin 2013a). Im Abstrom von diesem als Altlastenverdachtsfläche geführten Gebiet befindet sich der Hotspot am Riemeisterfenn. Zwischen diesem Hotspot und der Altlastenverdachtsfläche liegen das Riemeisterfenn und das Lange Luch, beides vererdete Niedermoore. Über die Sulfatsenkenfunktion kann in diesem Fall keine Aussage getroffen werden, weil sowohl im Anstrom der Senke als auch im Abstrom keine Grundwassermessstelle hinsichtlich der Sulfatkonzentration im Grundwasser beprobt wurde. Die im Abstrom der besagten Altlastenverdachtsfläche und der Senke befindlichen Grundwassermessstellen 1733 und 1957 kennzeichnen den Sulfat-Hotspot Riemeisterfenn und befinden sich 1,2 km Luftlinie entfernt vom Fenngaben. Durch die Lücke im beprobten Messstellennetz ist die Ausdehnung dieses Hotspots nicht definierbar. Entweder handelt es sich bei dem Hotspot Riemeisterfenn um die Sulfatfahne im Abstrom der Altlastenverdachtsfläche Dachsheide oder es befindet sich hier eine noch unentdeckte Altlast. Eine weitere mögliche Quelle ist organisches Material, welches durch Trockenfallen infolge von sinkenden Grundwasserständen Oxidationsprozessen unterlag und durch wieder ansteigendes Grundwasser als Sulfatquelle fungiert. Ein Trockenfallen der Niedermoorgebiete am Fenngaben wurde durch die Ausprägung eines Absenktrichters mit der Inbetriebnahme des Wasserwerks Riemeisterfenn (1957) verursacht. Ein Grundwassergleichenplan aus dem Jahr 1960 (Senator für Bau- und Wohnungswesen 1960) zeigt für dieses Gebiet eine Absenkung auf 27 m NHN. Nach der Stilllegung des

Wasserwerks Riemeisterfenn (1995) liegt die Grundwasseroberfläche in diesem Gebiet im Jahr 2017 3 m höher. Für die Auswaschung der Oxidationsprodukte aus organischem Material sprechen die hohen Eisenkonzentrationen im Grundwasser der Standorte 1733 (16,8 mg/L) und 1957 (38,0 mg/L) bei vergleichsweise sauren pH-Werten (1733 pH 6,9; 1957 pH 6,8). Organische Substanz stellt zum einen durch den Einbau von Sulfat bei anoxischen Verhältnissen, unter aeroben Bedingungen eine Sulfatquelle dar. Zum anderen enthalten Torfe Eisen(di)sulfidverbindungen, welche unter aeroben Bedingungen zu Sulfat oxidieren. Demzufolge ist für den Sulfat-Hotspot Riemeisterfenn das Trockenfallen der Niedermoorgebiete und infolge der Außerbetriebnahme des Wasserwerks Riemeisterfenn, der Wiederanstieg des Grundwassers als Ursache anzusehen.

Der Hotspot Barssee/Pechsee steht unter dem Einfluss der als Altlastenverdachtsfläche ausgewiesenen Kesselmoore. Der Barssee und Pechsee befinden sich im Grunewaldgraben, einer parallel zur Grunewaldseenkette verlaufenden Schmelzwasserrinne. Im Absenktrichter der Brunnengalerien gelegen, kommt es hier zu Grundwasserabsenkungen, weshalb die vererdeten Niedermoores trockenfallen. Eine Funktion der Moore als Sulfatquelle und einer damit verbundenen Auswaschung der Oxidationsprodukte aus organischem Material, wie es am Hotspot Riemeisterfenn der Fall ist, kann am Hotspot Barssee/Pechsee aufgrund der geringen Eisenkonzentration im Grundwasser (noch) kein Grund für die hohe Sulfatkonzentration sein. Eine Prüfung von Referenzprofilen, unmittelbar am Barssee (415D-7 und 415D-3034), zeigt eine 4,0-5,6 m mächtige Schicht aus Torf und Mudde bei 25,3-22,7 m NHN. Bei der westlich gelegenen Bohrung 415D-3002 ist über 40,0 m kein Torf anzutreffen, gleiches gilt für die GWM 1937. Daher ist zu vermuten, dass der Hotspot Barssee/Pechsee von den mit Bau- und Trümmerschutt verfüllten Kesselmooren beeinflusst wird. Die Säulenversuche haben gezeigt, dass eine hohe Sulfatkonzentration im Grundwasser ein hohes Calciumsulfatfällungspotenzial im Kapillarraum hat. Kommt es im Abstrom der Altlastenverdachtsflächen zu einer beständig hohen Sulfatkonzentration im Grundwasser, ist das Calciumsulfatfällungspotenzial im Grundwasserschwankungsbereich höher. Die Lage im Bereich des Absenktrichters bringt eine hohe Dynamik mit, die diesen Prozess forciert. Entgegen der Erwartung ergab die Isotopensignatur für das Grundwasser der GWM 1937 ein Mischwasser (-3,94 ‰). Die abstromig des Grunewaldgrabens gelegene Messstelle wird zu einem Teil durch die hier zu erwartenden Oxidationsprozesse beeinflusst, sodass die Prozesse der Calciumsulfatlösung und der Sulfidoxidation, wie auch am Teufelsberg, ineinandergreifen.

Am Hotspot Großes Fenster ist mit 1144 mg/L (GWM 7286) die höchste Sulfatkonzentration festzustellen. Mit 29 mg/L ist die Eisenkonzentration an diesem Standort ausgesprochen hoch. Südwestlich dieser Messstelle befindet sich die GWM 1172 MP, an welcher lediglich 160 mg/L Sulfat bei einer Eisenkonzentration von 15 mg/L gemessen wurden. Auch dieser Hotspot steht

im Einfluss einer Altlastenverdachtsfläche (Jagen 99). Hier liegt ein Verdacht auf Verfüllung vor, der nach einer geophysikalischen Untersuchung im Jahr 1991 jedoch nicht bestätigt wurde (Auskunft BA Steglitz-Zehlendorf). Die Messstelle 7286 mit den höchsten Sulfatkonzentrationen der Probennahmekampagne befindet sich unmittelbar am nördlichen Rand des Jagens 99/98, die Messstelle 1172 MP am südlichen Rand (Jagen 99/100). Die auffallend unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen an den betrachteten Standorten ist auf die deutlich tiefere Lage der Filterstrecke der GWM 1172 MP zurückzuführen. Zudem ergibt die Auswertung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für diesen Standort, der Tiefe entsprechend, eine eindeutige Sulfatreduktion. Am Standort 7286 sind im Grundwasserschwankungsbereich Lagen von Torfmudde vorzufinden, welche die hohe Eisenkonzentration im Grundwasser begründen. Zur Validierung für den Standort 7286 liegt keine Isotopenanalyse vor. Die sehr hohe Sulfatkonzentration am Standort 7286 ist vermutlich auf einen zusätzlichen Einfluss der Altlastenverdachtsfläche zurückzuführen.

Die Grundwasseranalysen betrachtet, zeichnet sich eine Abnahme der Sulfatkonzentration hin zum Grundwasserleiter 3.1 ab. Die höchsten Sulfatkonzentrationen liegen im Grundwasserleiter 2.2 vor. Als Grund hierfür sind die mit zunehmender Tiefe auftretenden reduzierenden Verhältnisse in Betracht zu ziehen. Dies bestätigen auch die Isotopenuntersuchungen, nach denen  $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen für Sulfatreduktion im Grundwasser jener Messstellen vorliegen, die nahe der Basis des zweiten Grundwasserleiters verfiltert sind. Die identifizierten sulfatproduzierenden Prozesse finden unter oxidierenden Bedingungen statt. Auch die für die Calciumsulfatausfällung ursächliche Verdunstung im Grundwasserschwankungsbereich ist im zweiten Grundwasserleiter stärker ausgeprägt. Die Grundwasserdynamik ist im zweiten Grundwasserleiter, welcher als Hauptgrundwasserleiter für die Trinkwassergewinnung Berlins ausgewiesen ist, besonders groß. Die Kalkulation des Grundwasserschwankungsbereichs (Abschnitt 3.1) ergab eine starke, kurzzeitige Schwankung der Grundwasseroberfläche bei der Betrachtung täglicher Messwerte. Ebendiese kurzfristigen Schwankungen sind es, welche die sulfatproduzierenden Prozesse steuern. Die Abhängigkeit der Sulfatkonzentration von der Höhe der Grundwasserschwankung ist demnach genauer zu verfolgen (Abschnitt 3.4.2.2).

### 3.4.2.2 Grundwasserstand versus Sulfatkonzentration

Der steuernde Faktor für die sulfatproduzierenden Prozesse ist die Grundwasserschwankung. Sinkendes Grundwasser führt zur Belüftung ehemals gesättigter Bereiche und einer damit verbundenen Oxidation geogener Eisen(di)sulfide (Abbildung 50). Zugleich kann durch eine Pufferwirkung carbonatreicher Sedimente Calciumsulfat ausfallen (siehe Abschnitt 3.4.1). Ein Wiederanstieg des Grundwassers und eine Sättigung des zuvor belüfteten Sediments führen zu einer Lösung der Eisen(di)sulfid Oxidationsprodukte und des ausgefallenen Calciumsulfats. Im Kapillarraum kommt es infolge von Verdunstungsprozessen zusätzlich zur Calciumsulfatausfällung (Abbildung 50). Sinkende Grundwasserstände bewirken eine Tiefenverlagerung des Prozesses. Im Fall von ansteigendem Grundwasser, über die gesättigten Sedimente hinaus, tritt eine Rücklösung des zuvor infolge der Verdunstung ausgefallenen Calciumsulfats ein. Die Sättigung von organikhaltigen Sedimenten mit sulfatreichem Grundwasser führt darüber hinaus zur Assimilation des Sulfats unter anoxischen Bedingungen. Die Höhe der Wassersättigung bestimmt hierbei die Abbaueffizienz gegenüber Schwefelverbindungen. Ein Absenken des Grundwassers bedingt ein oxisches Milieu sodass Sulfid in den organikhaltigen Sedimenten zu Sulfat oxidiert. Bei einem Wiederanstieg des Grundwassers wird das Oxidationsprodukt – Sulfat – gelöst. Der Einfluss der Grundwasserschwankung auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser wird folgend durch einen Vergleich der Grundwasserstände und Sulfatkonzentrationen beurteilt.

Für die GWM 1606/GRU003 (Abbildung 51) am Teufelsberg liegen über einen Zeitraum von 1975 bis 2018 die Grundwasserstände sowie die Sulfatkonzentrationen mit einer Unterbrechung zwischen 1995 bis 2015 vor. Bei der Betrachtung der Sulfatkonzentrationen im Detail wird ersichtlich, dass es zwischen Juni 2016 und Mai 2017 zu einem Anstieg der Sulfatkonzentration um 50 mg/L kommt, nachdem das Grundwasser innerhalb von drei Monaten um 0,6 m angestiegen ist. Insgesamt steigt das Grundwasser von 1976 bis 2018 um 1,4 m an, gleichzeitig nimmt die Sulfatkonzentration um 580 mg/L zu. Hierbei korreliert der Grundwasserstand positiv mit den Sulfatkonzentrationen. Zwischen 1975 und 1982 kommt es beispielsweise zu einem Grundwasseranstieg von 1,1 m und einer gleichzeitigen Zunahme der Sulfatkonzentration um 118 mg/L. In den Jahren 1987 und 1992 ist eine abrupte Zu- und Abnahme der Grundwasserhöhen zu verzeichnen, gleichzeitig liegen Peaks in der Sulfatkonzentration vor. Im Oktober 2017 liegen nach einem abrupten Anstieg, Abfallen und Wiederanstieg (25 cm Schwankung) 640 mg/L Sulfat im Grundwasser vor. Die Eisenkonzentration ist mit 1,2 mg/L gering. Die direkte Reaktion der Sulfatkonzentration auf ansteigende Grundwasserstände sowie die geringe Eisenkonzentration sprechen für einen Calciumsulfatlösungsprozess am Standort 1606. Der entscheidende Vorgang ist der Anstieg der Grundwasseroberfläche über ehemals von Verdunstung geprägtes Sediment hinaus.

Dabei ist insbesondere die Folge von Absinken und Wiederanstieg oder auch nur ein Anstieg der Grundwasseroberfläche ursächlich für die steigenden Sulfatkonzentrationen. Dieser Effekt ist besonders im Jahr 1981 zu beobachten, in dem ein Grundwasseranstieg eine Erhöhung der Sulfatkonzentration verursacht. Die Lage im unmittelbaren Abstrom von der Trümmerschuttdeponie Teufelsberg spricht ebenfalls für den sich hier abzeichnenden Prozess.

An den Grundwassermessstellen 1937 und 1951 ist zwischen Oktober 2017 und April 2018 eine Abnahme der Sulfatkonzentration im Grundwasser um 37 mg/L (1951) bzw. 42 mg/L (1937) festzustellen. An beiden Standorten kommt es in diesem Zeitraum zu einem Anstieg der Grundwasserstände und ein daran anschließendes Abfallen auf das Vorjahresniveau. Die Eisenkonzentration ist unauffällig (< 3 mg/L). Während des Anstiegs der Grundwasserstände liegen höhere Sulfatkonzentrationen vor als beim Absinken der Grundwasserstände. Während die Differenz der Sulfatkonzentration (Oktober 2017 und April 2018) an beiden Standorten ähnlich ist, kommt es am Standort 1937 zu einem größeren Anstieg der Grundwasseroberfläche (60 cm) als am Standort 1951 (40 cm). Die insgesamt höhere Grundwasserdynamik (1,8 m Differenz zwischen maximalem und minimalem Grundwasserstand im Zeitraum 2008-2018) am Standort 1937 ist als Grund für die höhere Sulfatkonzentration (612 mg/L) in Betracht zu ziehen. Am Standort 1951 beträgt die Differenz zwischen maximalem und minimalem Grundwasserstand über denselben Zeitraum lediglich 0,8 m bei einer Sulfatkonzentration von 306 mg/L (2018).

Für die GWM 7195, am Hüttenweg gelegen, liegen Daten ab 1995 vor, wobei eine Lücke zwischen 2008 und 2017 in den Angaben zur Sulfatkonzentration herrscht. Die Grundwasserstände sinken von 1996 bis 2005 um 1,8 m. Dabei ist ein gleichmäßiger Jahresgang der Grundwasserganglinie erkennbar. Die über einen Zeitraum von neun Jahren sinkende und dabei oszillierende Grundwasseroberfläche geht einher mit steigenden Sulfatkonzentrationen (+150 mg/L). Ab 2006 steigt die Grundwasseroberfläche über einen Zeitraum von vier Jahren um 1,0 m an. Bis 2016 sinkt diese wiederum um 1,0 m. Im Jahr 2017 liegt im Grundwasser der GWM 7195 eine geringere Sulfatkonzentration (300 mg/L) vor. Die Eisenkonzentration ist mit 37,3 mg/L auffällig. Die hohe Grundwasserdynamik (1,8 m Differenz) und die Entwicklung der Sulfatkonzentration sowie die auffällige Eisenkonzentration bei einem pH-Wert von 6,7 sprechen für eine Oxidation sulfidischer Minerale, welche an diesem Standort die auffällige Sulfatkonzentration verursacht.

Am Standort GWM 1276 ist im Jahr 1990 ein plötzlicher Anstieg in der Sulfatkonzentration zu erkennen (105 mg/L in 8 Monaten). Bis 2004 bleibt die Sulfatkonzentration auf diesem hohen Niveau (450 mg/L und 550 mg/L). Zwischen 2005 und 2011 steigt das Grundwasser um 70 cm an und sinkt bis 2017 auf das Niveau von 2005, bei einer vergleichbaren Sulfatkonzentration

(410 mg/L) und einer Eisenkonzentration von 6,9 mg/L. Ein Grund für die abrupt ansteigende Sulfatkonzentration im Jahr 1990 kann der Einfluss der angrenzenden Altlastenverdachtsfläche (Jagen 94) sein. Hier liegt ein Verdacht auf Verfüllung nach Sandabbau vor, der durch Sondierungen im Jahr 1987 jedoch nicht bestätigt wurde.

Am Standort GWM 1952 ist wie an den Standorten GWM 1951 und GWM 1937 zwischen Oktober 2017 und April 2018 eine abnehmende Sulfatkonzentration (335 mg/L 10/2017, 282 mg/L 04/2018, Eisen < 3mg/L) während einer Phase sinkender Grundwasserstände zu verzeichnen. Im Jahr 2008 kommt es während eines Grundwasseranstiegs zu einer Zunahme der Sulfatkonzentration. Die Konzentration ist im Jahr 2017 auf dem gleichen Niveau wie 2008. Insgesamt zeichnet sich die Ganglinie für den Standort 1952 durch eine hohe Dynamik aus. Innerhalb eines halben Jahres tritt eine Grundwasserschwankung von 1,5 m auf (2017). Die stärkste Abnahme erfolgt zwischen April 2009 und Februar 2010 um 3,78 m. Diese hohe Dynamik ist auf den Einfluss der am Großen Wannsee gelegenen Brunnengalerien des Wasserwerkes Beelitzhof zurückzuführen.

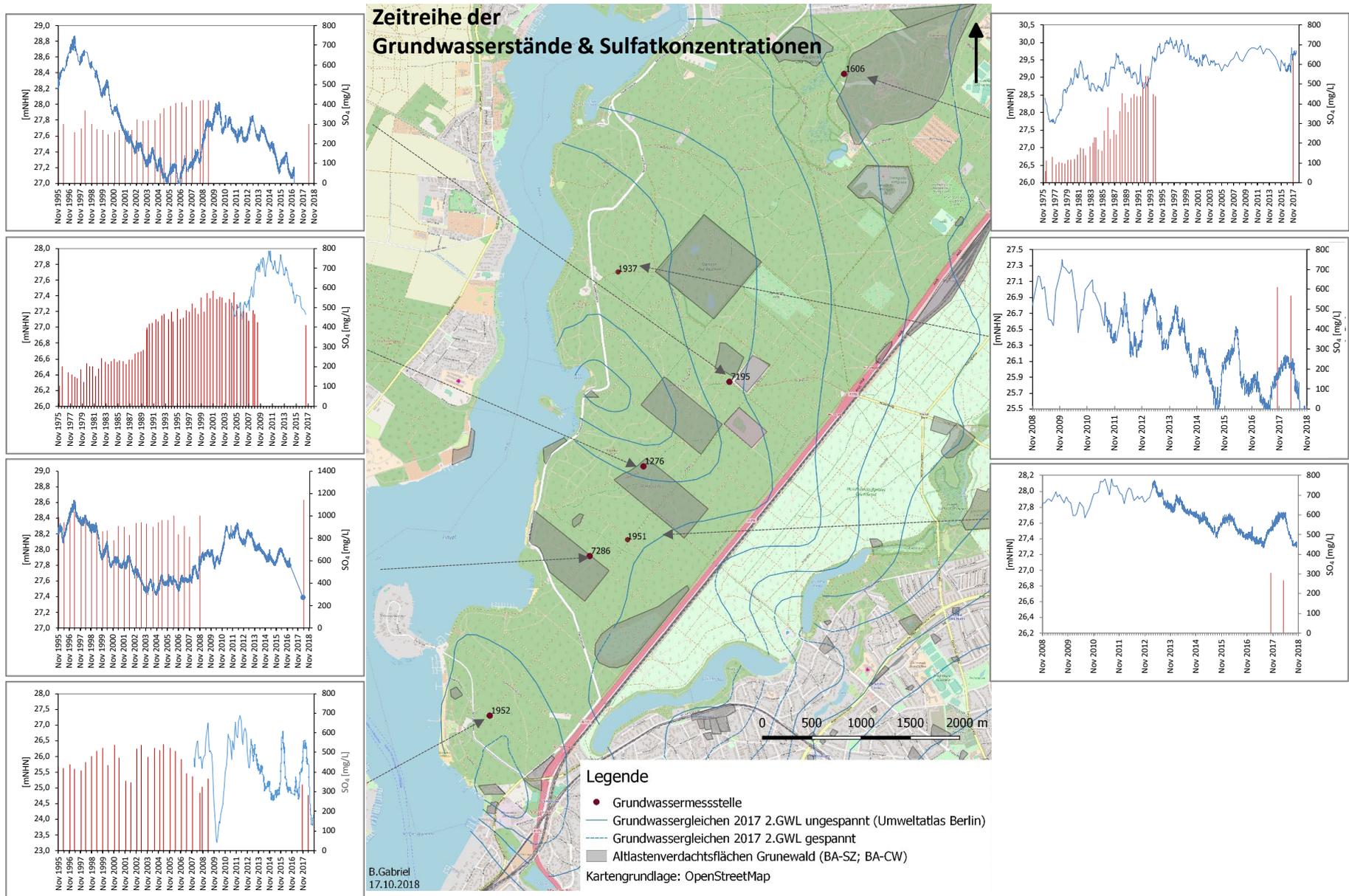


Abbildung 51: Entwicklung der Grundwasserstände (Linie) und der Sulfatkonzentration im Grundwasser (Säule).

Die Entwicklung der Grundwasserstände und der Sulfatkonzentrationen an den sieben Standorten verdeutlicht die Höhe der Grundwasserschwankung als steuernde Größe für die sulfatproduzierenden Prozesse. Zusätzlich zu den saisonalen Schwankungen der Grundwasserstände zeichnet sich die Wasserentnahme im Gebiet Grunewald in den Grundwasserständen ab. Tendenziell ist die Sulfatkonzentration bei einer hohen Grundwasserdynamik höher. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den in der Abbildung 25 dargestellten Höhen der Grundwasserschwankung. Es ist ersichtlich, dass die Höhe der Grundwasserschwankung in den Gebieten mit einer hohen Sulfatkonzentration am größten ist. So ist für den Hotspot Barssee/Pechsee (2) mit einer Differenz von 2,85 m zwischen minimalem und maximalem Grundwasserstand (2005-2015) die höchste Grundwasserdynamik festzustellen. Im Bereich des Absenktrichters Beelitzhof, in dessen Einflussbereich die GWM 1215 (Abbildung 25) liegt, ist ein Grundwasserschwankungsbetrag von 2,37 m festzustellen. Ebenfalls im Einflussbereich des Absenktrichters Beelitzhof befindet sich die GWM 1952, wo ein Grundwasserschwankungsbetrag von 4,04 m zwischen 2007 bis 2017 auftritt (Abbildung 51). Auffällig ist die Lage der Sulfat-Hotspots im unmittelbaren Bereich der Absenktrichter Beelitzhof und Tiefwerder und die Ausbildung des Hotspots Riemeisterfenn nach der Außerbetriebnahme des Wasserwerks Riemeisterfenn.

Der Vergleich der Grundwasserstände mit den Sulfatkonzentrationen hat den Einfluss der Grundwasserschwankung auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser bestätigt. Die in Abschnitt 3.4.1 diskutierten Prozesse werden durch das Absinken und den Wiederanstieg des Grundwassers gesteuert. Durch die Oxidationsprozesse in belüfteten Bereichen und die Verdunstung im Kapillarraum ist ein Anstieg der Sulfatkonzentration nach einem Anstieg der Grundwasseroberfläche über den zuvor belüfteten Bereich hinaus zu erklären. In Gebieten mit einer hohen Grundwasserdynamik liegen höhere Sulfatkonzentrationen im Grundwasser vor als in solchen mit geringerer Dynamik. Insbesondere die im Sediment fein verteilten amorphen Eisensulfide sowie Eisenmonosulfide sind durch Oxidation bei einer Absenkung der Grundwasseroberfläche ein steuernder Faktor für den Sulfateintrag im Grundwasserschwankungsbereich. An den Standorten 1615, 7195, 1276 und 7280 kann besonders durch die auffälligen Eisenkonzentrationen die Oxidation sulfidischer Minerale als Ursache genannt werden. Calciumsulfatausfällung infolge von Verdunstung im Kapillarraum des Grundwassers und eine Rücklösung bei wieder ansteigendem Grundwasser führen ebenso zu veränderlichen Sulfateinträgen in das Grundwasser. Eine geringe Grundwasserdynamik wirkt sich als Lagerstätteneffekt aus, indem das Gipsdepot, dessen Ausbildung von schwankenden Grundwasserhöhen verursacht wird, langfristig auslaugt.

Insgesamt wird erkenntlich, dass die lokal sehr unterschiedliche Höhe der Sulfatkonzentrationen auf das Angebot an oxidierbaren sulfidischen Mineralen und einem

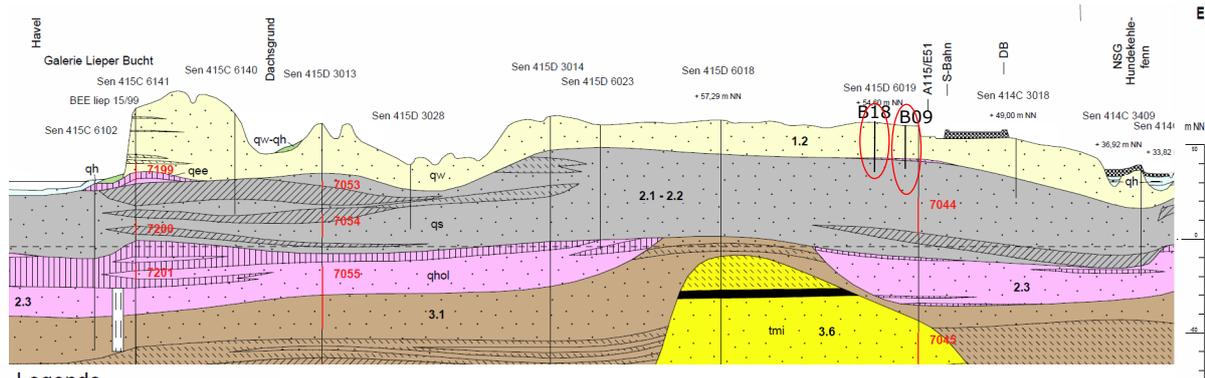
Zuwachs an Sulfationen im Einfluss von Bau- und Trümmerschutt bestehenden Gebieten zurückzuführen ist. Dabei lassen sich die identifizierten Prozesse nicht eindeutig voneinander abgrenzen. Als maßgebender, gemeinsamer Faktor für die identifizierten Prozesse hat sich die Schwankung der Grundwasserhöhen herausgestellt.

#### 3.4.2.3 Stratigraphische Zugehörigkeit des Grundwasserschwankungsbereichs

Das Angebot an oxidierbaren sulfidischen Mineralen ist besonders in organikhaltigem Sediment vorhanden. Daher stellt sich die Frage, ob die lokal sehr hohen Sulfatkonzentrationen geogenen Ursprungs sind. Hier ist insbesondere das organisch durchsetzte, eemzeitliche Sediment in Betracht zu ziehen.

Die für den Grunewald typische, während der Weichsel-Kaltzeit ausgeprägte Rinnenstruktur hat die eemzeitlichen Ablagerungen größtenteils erodiert und mit Schmelzwassersanden und Kiesen überlagert. Die Profilschnitte des hydrogeologischen Strukturmodells (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007; Umweltatlas Berlin 2014) zeigen im Hangenden der saalezeitlichen Sedimente, zwischen 20 und 30 m NHN, stellenweise kartierte Ablagerungen der Eem-Warmzeit. Dabei handelt es sich um organisch durchsetzte Sande und an der Eem-Basis um Ton-Schluff und Kalkmudden sowie muddige Schluffe und Feinsande. Eine Projektion der Standorte B09 und B18 auf den Profilschnitt 21 des hydrogeologischen Strukturmodells (Umweltatlas Berlin 2014) dient der stratigraphischen Einordnung des Grundwasserschwankungsbereichs besagter Standorte (Abbildung 52). Die Bohrungen B18 und B09 wurden bis zum saalezeitlichen Geschiebemergel abgeteuft und sind bei 28 m NHN und 22 m NHN verfiltert.

Im Hangenden des Geschiebemergels sind sandige, organisch durchsetzte, schwach kalkhaltige Lagen anzutreffen. Die organischen Beimengungen des Sediments sowie die Lage des Grundwasserschwankungsbereichs geben einen Hinweis darauf, dass der Grundwasserschwankungsbereich der besagten Standorte der Eem-Warmzeit zuzuordnen ist.



Legende

(Ausschnitt Schnitt 21, BGC 2007)

Quartär

Holozän qh

- Auffüllung
- Sand, Anmoor ("Moorerde")
- Torf, Mudde, Schluff

- Weichselspätglazial bis Holozän qw-qh
- Sand (periglaziär bis fluviatil)
  - Schluff (periglaziär bis fluviatil)

Weichsel-Kaltzeit qw

- Schmelzwassersand, -kies
- Geschiebemergel, -lehm
- Beckenschluff, -ton

Eem-Warmzeit qee

- Sand z.T. organisch durchsetzt
- Mudde, Schluff
- Saale-Kaltzeit qs
- Schmelzwassersand, -kies
- Geschiebemergel

Holstein-Warmzeit qhol

- Sand, z.T. kiesig (fluviatil)
- Ton, Mudde, Schluff
- Elster-Kaltzeit qe
- Schmelzwassersand, -kies
- Geschiebemergel
- Beckenschluff, -ton

Abbildung 52: Projektion der Bohrungen B18 und B09 auf den Profilschnitt 21 des HSM (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007; Umweltatlas Berlin 2014).

Weitere Sedimente der Eem-Warmzeit sind am Grunewaldsee, dem Langem Luch und Fenngaben, Schlachtensee, Lieper Bucht und dem Großen Wannsee aufgeschlossen (Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH 2007; Umweltatlas Berlin 2014). Die kartierten eemzeitlichen Sedimente in der Grunewaldseenrinne lassen die Vermutung zu, dass sich bei der bereits auf die Oxidation von Eisen(di)sulfiden aus organischem Material zurückgeführte Sulfatquelle am Hotspot Riemeisterfenn um eemzeitliches Sediment handelt. Zwar wurde direkt am Riemeisterfenn kein eemzeitliches Sediment kartiert, die nördlich und südlich des Riemeisterfenns kartierten Sedimente sowie das sehr lokale Vorkommen dieser stratigraphischen Einheit im Untersuchungsgebiet sprechen allerdings dafür. An der Lieper Bucht wurde ebenfalls in einem Gebiet mit sehr hohen Sulfatkonzentrationen eemzeitliches Sediment kartiert. Ob es sich am Hotspot Riemeisterfenn um die Oxidation sulfidischer Minerale aus eemzeitlichen Sediment als Sulfatquelle handelt, die degradierten Niedermoore als Sulfatquelle fungieren oder die Lage im Abstrom der Altlast Dachseide die Ursache für die hohen Sulfatkonzentrationen in diesem Gebiet ist, kann nicht genauer identifiziert werden. Ebendies verdeutlicht nochmals die Verknüpfung der sulfatproduzierenden Prozesse im Untersuchungsgebiet Grunewald.

## 4 Quantifizierung des Sulfateintrags in das Grundwasser

Die Bewertung des Sulfateintrags in das Grundwasser dient einer Prognose der langfristig zu erwartenden Entwicklung der Sulfatkonzentrationen im Grundwasser und einer damit verbundenen Ableitung des Handlungsbedarfs im Untersuchungsgebiet Grunewald. Die Ansätze für die quantifizierende Bewertung basieren auf den Erkenntnissen, die bei den durchgeführten Untersuchungen gewonnen wurden.

### 4.1 Einfluss der atmosphärischen Deposition

Waldflächen besitzen im Vergleich zu Freiflächen eine hohe Abfangwirkung gegenüber Immissionsstoffen, sodass im Waldniederschlag eine höhere Konzentration von Anionen und Kationen nachweisbar ist (siehe Abschnitt 2.4.3). Der letzte große Schwefeleintrag aus atmosphärischer Deposition erfolgte im Jahr 1990 und betrug 50 kg/ha\*a. Unter Berücksichtigung des Bedarfs der Waldvegetation und der Rückführung von Schwefel durch Streufall kann von einer maximalen Sulfatbelastung des Sickerwassers in Höhe von 48 mg/L ausgegangen werden. Unter der Annahme, dass sich der Peak von 1990 in 15 m Tiefe befindet (siehe Abschnitt 2.4.3), ist damit zu rechnen, dass die Sulfatkonzentration im Grundwasser, nach dem Durchgang des Peaks um maximal 48 mg/L abnimmt. Der Einfluss der atmosphärischen Schwefeldeposition auf die Höhe der Sulfatkonzentration im Grundwasser ist mit maximal 48 mg/L als gering einzuschätzen. An einigen Standorten ist hierdurch jedoch eine Unterschreitung des Schwellenwerts für das Grundwasser von 250 mg/L (GrwV 2010) zu erwarten, vorausgesetzt der Sulfateintrag aus anderen Quellen bleibt unverändert.

### 4.2 Eintrag durch hydrogeochemische Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich

Die Quantifizierung der Sulfatfreisetzung aus der Oxidation von Eisen(di)sulfiden im Grundwasserschwankungsbereich erfolgt über die eluierten Sedimente aus dem besagten Bereich. Für den Grunewald wurde der Grundwasserschwankungsbereich in Abschnitt 3.1 anhand des maximalen und minimalen Grundwasserstands aus täglichen Messwerten über einen Zeitraum von 10 Jahren mit durchschnittlich 1,4 m definiert. Anhand der Analysen der Eluate aus dem ausgewiesenen Bereich wird kalkuliert, wieviel Sulfat auf die Eisen(di)sulfide zurückzuführen ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Oxidation von Eisen(di)sulfiden im Sediment als auch organisches Material, in welchem Schwefelverbindungen zu Sulfat oxidieren (siehe Abschnitt 1.3.2), in dieser Kalkulation gemeinsam betrachtet werden. Es wird die Annahme getroffen, dass das gesamte, in der Lösung befindliche Sulfat aus der Calciumsulfatlösung ( $\text{SO}_4^{2-}(\text{CaSO}_4)$ ) und den Produkten der Eisen(di)sulfid-Oxidation ( $\text{SO}_4^{2-}(\text{FeS}_2+\text{FeS}(\text{am})+\text{Org})$ ) stammt (Formel 40). In einem ersten Schritt

erfolgt die Berechnung, wieviel des gelösten Calciums ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{ges}}$ ) nicht an Carbonat ( $\text{Ca}^{2+}_{(\text{CaCO}_3)}$ ) gebunden ist, also aus der Calciumsulfatlösung stammt (Formel 41). Auf dieser Grundlage wird kalkuliert, wieviel Sulfat nicht an das Calcium aus der Calciumsulfatlösung gebunden ist (Formel 42). Das verbleibende Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{FeS}_2+\text{FeS}(\text{am})+\text{Org})}$ ) ist der Oxidation von Eisen(di)sulfid und der Oxidation von Schwefelverbindungen aus organikhaltigem Sediment zuzuschreiben, vorausgesetzt es sind keine weiteren Sulfatquellen für die Sulfatkonzentration im Eluat verantwortlich.

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{gesamt})} = [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{CaSO}_4)} + [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{FeS}_2+\text{FeS}(\text{am})+\text{Org})} \quad (40)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{(\text{CaSO}_4)} = [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{gesamt})} - [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{CaCO}_3)} \quad (41)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{FeS}_2+\text{FeS}(\text{am})+\text{Org})} = [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{gesamt})} - [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{CaSO}_4)} \quad (42)$$

Diese Kalkulation wird für das Sediment 0,7 m oberhalb und unterhalb des Grundwasserstands 06/2016 für jene Standorte durchgeführt, anhand derer die Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich untersucht wurden (Abschnitt 3.3.1). Die mittlere Sulfatkonzentration in den ausgewiesenen Bereichen, die auf Eisen(di)sulfidoxidation und Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material zurückzuführen ist, ist in folgender Tabelle 10 dargestellt. Ebenfalls angegeben ist der prozentuale Anteil der auf Eisen(di)sulfidoxidation und Oxidation von Schwefelverbindungen in organischem Material zurückzuführenden Sulfatkonzentration an der mittleren Gesamtsulfatkonzentration der betrachteten Abschnitte.

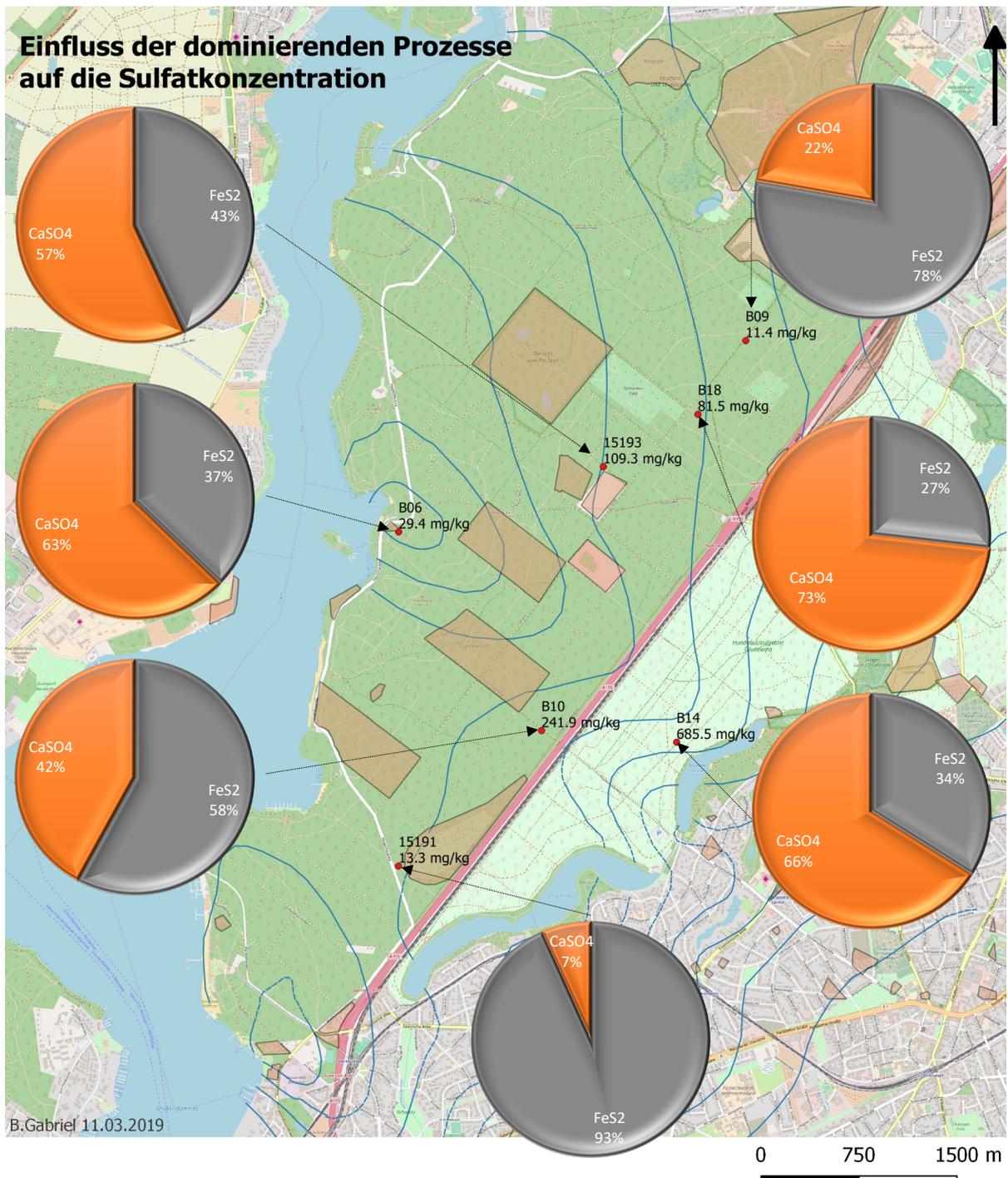
Tabelle 10: Quantifizierung der auf Eisen(di)sulfidoxidation zurückzuführenden Sulfatbelastung (standortbezogen).

<b>Standort</b>	<b>GW-Schwankung</b> [m]	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (FeS<sub>2</sub>+FeS(am)+Org)</b> [mg/kg]	<b>Anteil</b> <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (FeS<sub>2</sub>+FeS(am)+Org)</b> <b>an SO<sub>4</sub> ges [%]</b>
<b>15191</b>	1,4	12,4	93,4
<b>15193</b>	1,4	47,1	43,0
<b>B06</b>	1,4	10,9	37,2
<b>B09</b>	1,4	8,8	77,8
<b>B10</b>	1,4	140,0	57,9
<b>B14</b>	1,4	256,8	37,5
<b>B18</b>	1,4	21,9	26,8

Die Standorte B14 und B10 weisen eine hohe Sulfatkonzentration aus Eisen(di)sulfidoxidation bei einem vergleichsweise geringen Anteil an der Gesamtsulfatkonzentration auf (Tabelle 10). An diesen Standorten ist das Sediment durch einen erhöhten organischen Anteil geprägt. Der größte Anteil von Sulfat aus Eisen(di)sulfidoxidation und der Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material an der Gesamtsulfatkonzentration liegt bei den Standorten B09 (77,8%) und 15191 (93,4%) vor. Quantitativ betrachtet, ist hier eine geringe Gesamtsulfatkonzentration festzustellen. Das Sediment beider Standorte zeichnet sich durch Eisenbänderungen und eine Abwesenheit von organischem Material aus. Am Standort 15193, liegt ein Anteil von 43% aus der Oxidation von Eisen(di)sulfid an der Gesamtsulfatkonzentration vor, bei einer vergleichsweise erhöhten Sulfatkonzentration aus Eisen(di)sulfidoxidation (47,1 mg/kg). Fragwürdig ist der geringe Anteil der Oxidation von Eisen(di)sulfiden an der Gesamtsulfatkonzentration für den Standort B18 (26,8% und 21,6 mg/kg) bei einer vergleichsweise erhöhten Gesamtsulfatkonzentration obwohl im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich ein eindeutiger Einfluss von Eisen erkannt wurde (Abschnitt 3.3.1). Im Unterschied zum Standort B09 ist die Hydrogencarbonat-, Magnesium- und Calciumkonzentration höher, was darauf schließen lässt, dass es zu einer durch Säurefreisetzung infolge der Eisen(di)sulfidoxidation angetriebenen Lösung von Carbonatmineralen kommt. Die Verfügbarkeit der carbonatischen Verbindungen bewirkt eine Fällung des durch Eisen(di)sulfidoxidation freigesetzten Sulfats in Form von Calciumsulfat.

Die Quantifizierung der allein auf die Eisen(di)sulfidoxidation und Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material zurückzuführenden Sulfatbelastung zeigt eine geringe Auswirkung auf die Gesamtsulfatkonzentration. Die Gesamtsulfatkonzentration ist an jenen Standorten am Höchsten, an denen ein geringer Anteil des Eisen(di)sulfidoxidationsprozesses an der Gesamtsulfatkonzentration vorliegt. Diesen Standorten gemeinsam ist das Vorhandensein von organischem Material im Grundwasserschwankungsbereich. Die geringe Sulfatkonzentration in Sedimenten mit einem geringen Anteil organischen Materials liegt darin begründet, dass die sekundäre Pyritbildung aus Eisenmonosulfiden bei geringen Temperaturen deutlich schneller eintritt als die direkte Ausfällung von Eisen(di)sulfid (Doelter & Leitmeier 1926). Dies verdeutlicht den wesentlichen Einfluss von organischem Material auf die Höhe der auf Eisen(di)sulfidoxidation zurückzuführenden Sulfatbelastung und die Notwendigkeit einer gemeinsamen Bewertung der Prozesse.

Der Anteil der Calciumsulfatlösung an der Gesamtsulfatkonzentration entspricht jenem, der nicht der Oxidation von Eisen(di)sulfiden und der Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material zuzuschreiben ist. Dieser ist insbesondere an den Standorten mit einer hohen Gesamtsulfatkonzentration auffallend (Abbildung 53).



#### Legende

- Probennahmepunkt; mittl. Sulfat-Konzentration im Eluat
  - Altlastenverdachtsflächen Grunewald (Quelle: BA-SZ & BA-CW)
  - Grundwassergleichen 2. GWL 2017 gespannt
  - Grundwassergleichen 2. GWL 2017 ungespannt (Quelle: Umweltatlas Berlin)
- Kartengrundlage: OpenStreetMap

Abbildung 53: Anteil der Prozesse Calciumsulfatlösung und Eisen(di)sulfidoxidation an der Gesamtsulfatkonzentration im Eluat aus dem Grundwasserschwankungsbereich.

Die Grundwässer der Standorte, an denen Eluate aus dem Grundwasserschwankungsbereich vorliegen, sind hinsichtlich Gips untersättigt bzw. nahe dem Sättigungszustand. Das fehlende Calciumsulfatfällungspotenzial der Grundwässer spricht für eine in situ Sulfatquelle im Grundwasserschwankungsbereich. Ein wesentlicher Vorgang ist die Neutralisation der Acidität bei der Oxidation von Eisen(di)sulfiden in Sedimenten mit hohen carbonatischen Anteilen. Die Säurefreisetzung infolge der Eisen(di)sulfidverwitterung bedingt eine Lösung von Carbonatmineralen, die sich unter anderem in einer erhöhten Calcium-, Magnesium- sowie Hydrogencarbonatkonzentration widerspiegelt. Das Calcium der Carbonate reagiert mit dem Sulfat aus der Eisen(di)sulfidoxidation zu Calciumsulfat. Calciumsulfat fällt also im Grundwasserschwankungsbereich aus, wenn eine Konzentrationserhöhung von Sulfat durch den Kontakt mit Eisen(di)sulfid eintritt oder Verdunstungsprozesse eine Konzentrationserhöhung im Kapillarraum herbeiführen. Dabei kann die Verdunstung die Calciumsulfatausfällung infolge der Eisen(di)sulfidpufferung verstärken. Eine sinkende und wiederansteigende Grundwasseroberfläche bewirkt hierbei einen Lösungs-Fällungs-Zyklus.

Für den Grunewald zeigt sich, dass der Einfluss der Eisen(di)sulfidoxidation und der Calciumsulfatlösung nicht voneinander getrennt untersucht werden kann. Insbesondere die prozentualen Anteile der jeweiligen Prozesse an der Gesamtsulfatkonzentration verdeutlichen die Verknüpfung der Prozesse. Hierbei kann die Oxidation von Eisen(di)sulfiden als auslösender Faktor angesehen werden, der infolge einer Pufferwirkung die Calciumsulfatfällung bewirkt. Das hinsichtlich Gips untersättigte Grundwasser löst das im Kapillarraum ausgefällte Calciumsulfat sowie die Eisen(di)sulfid-Oxidationsprodukte.

### **4.3 Eintrag aus Gipslösungsprozessen – Altlasten**

Die im Grunewald sehr gut untersuchte Trümmerschuttdeponie Teufelsberg hat bei einer mittleren Versickerung von  $200 \text{ L/m}^2$  und einer Sulfatlöslichkeit von  $1,9 \text{ g/L}$  einen maximalen Sulfataustrag von  $3800 \text{ kg/ha} \cdot \text{a}$  (Mekiffer 2009). Bei den Altlastenverdachtsflächen Dachsheide, Avus Südkurve und Barssee/Pechsee ist das Sulfatlösungspotenzial unbekannt. Auffallend ist die hohe Sulfatkonzentration abstromig der als Altlastenverdachtsfläche ausgewiesenen Kesselmoore Barssee/Pechsee (GWM 1937) und am Großen Fenster (GWM 7286). Der Einfluss der Altlastenverdachtsfläche Dachsheide auf den Sulfat-Hotspot Riemeisterfenn kann aufgrund fehlender Proben im unmittelbaren Abstrom der Altlast nicht genauer definiert werden. Alle identifizierten Sulfat-Hotspots stehen unter dem Einfluss von mit Bau- und Trümmerschutt verfüllten Altlastenverdachtsflächen. Eine beständig hohe Sulfatkonzentration im Abstrom der Altlastenverdachtsflächen bewirkt ein hohes Calciumsulfatfällungspotenzial im Grundwasserschwankungsbereich. Im Unterschied zu unbeeinflussten Grundwassermessstellen ist das Grundwasser an den Grundwassermessstellen

im Bereich der ausgewiesenen Sulfat-Hotspots hinsichtlich Gips nahezu gesättigt (SI Gips zwischen -0,3 bis +0,14). Die Wirkung des Gipslösungsprozesses bestätigen auch die Isotopensignaturen für die Grundwässer 1937 und 1606, welche signalisieren, dass die Prozesse der Sulfidoxidation und der Gipslösung ineinandergreifen (Abschnitt 3.4.2).

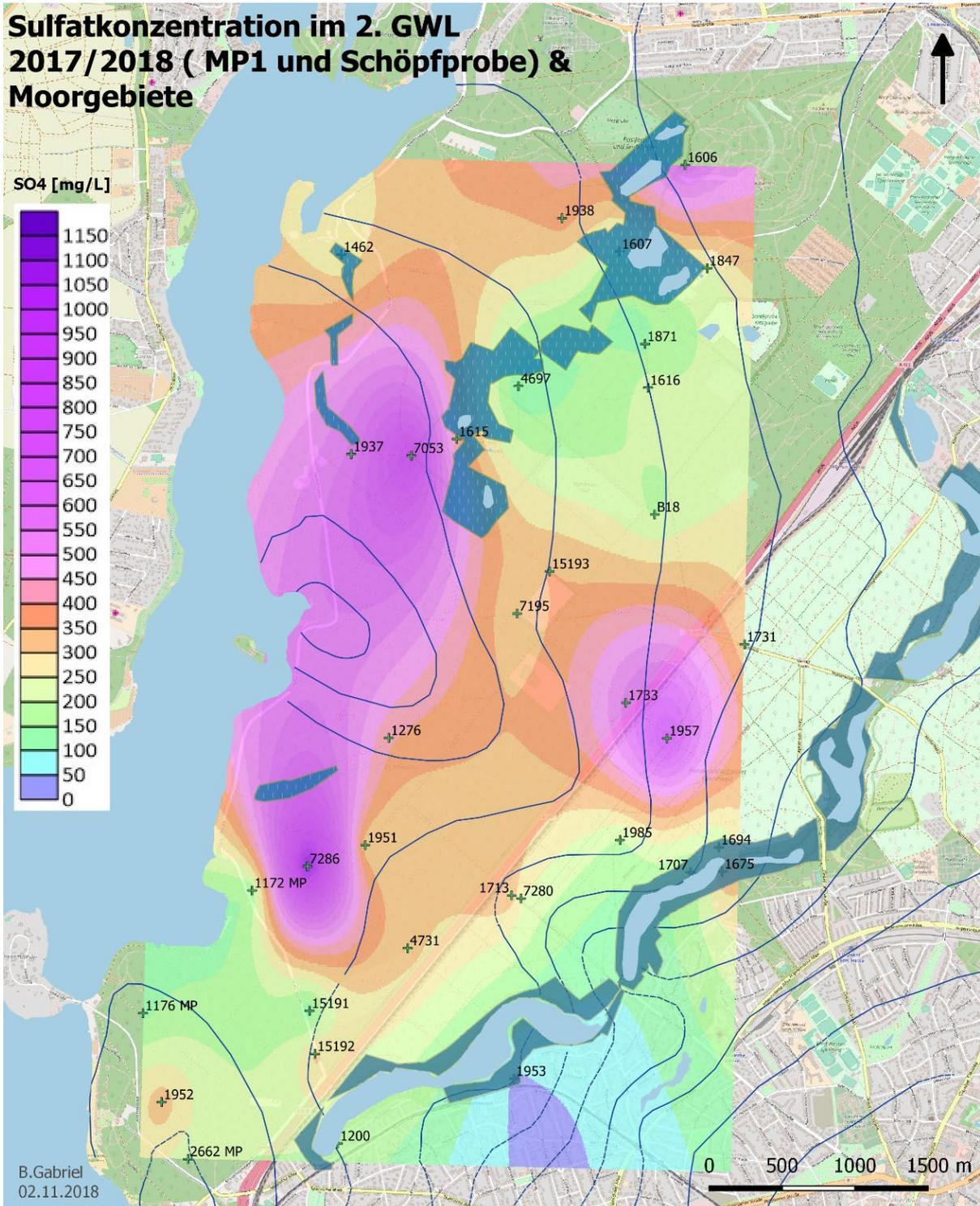
Somit stellt die Sulfatlösung aus Bau- und Trümmerschutt im Grunewald eine zusätzliche Quelle dar, welche die auf die hydrogeochemischen Prozesse im Grundwasserschwankungsbereich zurückzuführende Sulfatkonzentration verstärken kann. Dabei handelt es sich um eine nicht kalkulierbare Quelle, die lokal sehr hohe Sulfatkonzentrationen im Grundwasser hervorruft.

#### 4.4 Funktion der Niedermoore als Sulfatsenke

Der Grunewald ist durch zwei Rinnenstrukturen, die sich während des letzten Glazials ausgebildet haben, geprägt. Das Postfenn, Teufelsfenn sowie der Barssee und Pechsee sind Bestandteil des Grunewaldgrabens. Parallel hierzu verläuft die Grunewaldseenkette, zu der das Riemeisterfenn gehört. Die Rinnenstrukturen kennzeichnen sich durch Nassgley bzw. fossilen Gley und sind als vererdete Niedermoore klassifiziert (Abbildung 54). Gleye sind durch eine vom Grundwasser geprägte Horizontfolge gekennzeichnet. Im Liegenden des vom Grundwasser unbeeinflussten Horizonts (Ah-Horizont) befindet sich ein Oxidationshorizont (Go-Horizont), gefolgt von einem nassen Reduktionshorizont (Gr-Horizont) (Scheffer & Schachtschabel 2002). Der Nassgley ist durch eine schwankende Grundwasseroberfläche geprägt, weshalb der Oxidations- bzw. Reduktionshorizont nicht oder nur schwach ausgebildet ist (Kuntze et al. 1994; Scheffer & Schachtschabel 2002). Moore zeichnen sich durch eine kontinuierliche Wasserführung aus, wodurch der Abbau organischer Substanz gehemmt ist und Torf entsteht (Succow 2001). Niedermoore werden, im Gegensatz zu Hochmooren, durch Grund-, Quell- oder Oberflächenwasser gespeist. Wie in Abschnitt 1.3 und 2.2 beschrieben, ist organisches Material fähig, Sulfat zu retardieren. Abhängig vom pH-Wert ist organische Substanz positiv geladen und dadurch zur unspezifischen Sorption von Sulfat qualifiziert. Außerdem kann Sulfat durch Assimilation in organische Schwefelverbindungen integriert werden. Unter reduzierenden Bedingungen wird Sulfat zu Sulfid umgesetzt.

Das Teufelsfenn, südwestlich des Teufelsbergs gelegen, fungiert hinsichtlich Sulfat als Senke (Pieske 2013). Diese Senkenfunktion äußert sich in dem Fließpfad abstromig des Teufelsbergs (Abbildung 54). Entgegen der Erwartung einer hohen Sulfatkonzentration im Grundwasser weisen die GWM 1607 und 4697 abstromig des Teufelsfenns auffällig geringe Sulfatkonzentrationen (< 250 mg/L) auf. Moorkörper bildende Torfe fungieren als Sulfatsenke, solange anaerobe Verhältnisse herrschen. Eine Degradation von Moorkörpern infolge von sinkenden Grundwasserständen bewirkt eine Umkehrung der Funktion zur Sulfatquelle.

Organisches Material, welches durch Trockenfallen des Moorkörpers Oxidationsprozessen unterliegt, fungiert bei wieder ansteigendem Grundwasser als Sulfatquelle. Ebendieser Fall ist am Riemeisterfenn eingetreten und kann für den dortigen Sulfat-Hotspot (Abschnitt 3.4.2) verantwortlich gemacht werden. Hier verursachte die Inbetriebnahme des Wasserwerks Riemeisterfenn (1957) eine Absenkung der Grundwasseroberfläche, wodurch die in Torfen enthaltenen Eisen(di)sulfidverbindungen und Sulfide oxidierten. Die Stilllegung des Wasserwerks (1995) bewirkte einen Wiederanstieg der Grundwasseroberfläche, wodurch die Oxidationsprodukte gelöst wurden. Auch die Beurteilung der im Grundwasserschwankungsbereich stattfindenden hydrogeochemischen Prozesse hat den Einfluss von organischem Material auf die Sulfatkonzentration im Grundwasser verdeutlicht.



- + GWM
  - + GWM\* (Schöpfprobe)
  - Grundwassergleichen 2017 ( Umweltatlas Berlin)
  - Grundwassergleichen 2017 gespannt
- Moorgebiete (Quelle: Umweltatlas Berlin)
- Nassgley/ Niedermoor- vererdetes Übergangsmoor
  - fossiler Gley/vererdetes Niedermoor
- Kartengrundlage: OpenStreetMap

Abbildung 54: Moorgebiete im Grunewald und Sulfatkonzentration im 2. GWL.



## 5 Entwicklung der Sulfatkonzentration im Grundwasser des Untersuchungsgebiets und Handlungsempfehlung

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass die Sulfatkonzentration im zweiten Grundwasserleiter des Untersuchungsgebiets Grunewald insbesondere durch die von der Grundwasserschwankung gesteuerten, eng miteinander verknüpften hydrogeochemischen Prozesse verursacht wird. Eine Gipslösung aus dem Bau- und Trümmerschutt sowie die Funktion degradierter Niedermoore als Sulfatquelle können die hydrogeochemischen Prozesse lokal verstärken. So hat sich gezeigt, dass die allein auf Eisen(di)sulfidoxidation und die Oxidation von Schwefelverbindungen aus organischem Material zurückzuführende Sulfatbelastung nur eine geringe Auswirkung auf die Gesamtsulfatkonzentration hat. Vielmehr ist es die Rücklösung des ausgefallenen Calciumsulfats, die einen hohen Anteil an der Gesamtsulfatkonzentration hat. Das Calcium der im Sediment befindlichen Carbonate reagiert mit dem Sulfat aus der sekundären Eisensulfidoxidation zu Calciumsulfat. Die Calciumsulfatausfällung wird zum einen durch eine Konzentrationserhöhung von Sulfat durch den Kontakt mit Eisen(di)sulfid hervorgerufen und erfolgt zum anderen durch eine Konzentrationserhöhung bei der Verdunstung des Kapillarwassers. Beide Prozesse finden bei einem Anstieg der Grundwasseroberfläche in zuvor belüftete Bereiche statt. Die von der Eisen(di)sulfidoxidation bedingte Calciumsulfatausfällung wird durch die Verdunstung im Kapillarraum verstärkt. Weiterhin kann eine Calciumsulfatausfällung bei der Verdunstung aus calcium- und sulfathaltigem Grundwasser, z.B. im Abstrom von Altlastenflächen, auftreten. Zudem bewirkt eine Degradation von Moorkörpern und eine Wiedervernässung des Moorkörpers eine hohe Sulfatkonzentration im Grundwasser, indem die Oxidationsprodukte gelöst werden. Aufgrund der Senkenfunktion der Moore und der Gefahr einer ansteigenden Sulfatkonzentration durch die Wiedervernässung degradierter Moorkörper ist dem Absenken des Grundwassers in diesen Gebieten besonders entgegenzuwirken. Hinsichtlich der zukünftigen Entwicklung der Sulfatkonzentration können für das Untersuchungsgebiet drei Szenarien formuliert werden:

1. Langfristig **steigende Grundwasserstände** über ehemals belüftete Bereiche hinaus bewirken zunächst einen Anstieg der Sulfatkonzentration. Unter der Voraussetzung, dass die Grundwasserstände auf einem Niveau gehalten werden und diese nur jahreszeitlichen Schwankungen unterliegen, ist langfristig mit einer Abnahme der Sulfatkonzentration zu rechnen. Durch die geringe Grundwasserschwankung tritt eine verminderte Oxidation von Eisen(di)sulfiden ein und lediglich die Verdunstung von sulfatreichem Grundwasser, z.B. im Anstrom von Altlasten, führt örtlich zu einer Calciumsulfatausfällung und Rücklösung.

2. Langfristig **sinkende Grundwasserstände** können eine Degradation der Moorkörper bewirken. Sofern sich die Grundwasserdruckfläche unterhalb der organikreichen Sedimente der Moorkörper befindet, ist eine Auswaschung der Eisen(di)sulfid-Oxidationsprodukte nicht gegeben. Diese Situation ist schon aufgrund der Erhaltung der Biodiversität und der Bedeutung von Moorkörpern für die Umwelt kritisch zu bewerten.
3. Bei **gleichbleibenden Grundwasserständen** wird die aktuelle Situation der Sulfatkonzentration im Grundwasser anhalten und langfristig abnehmen. Der steuernde Faktor für die sulfatproduzierenden Prozesse ist eine schwankende Grundwasseroberfläche und damit verbunden ein Wechsel von aerobem und anaerobem Milieu. Eine jahreszeitlich bedingte, minimale Oszillation der Grundwasseroberfläche in organikhaltigem Sediment bewirkt weiterhin eine Oxidation von Eisen(di)sulfiden und auch eine Calciumsulfatausfällung, jedoch in geringem Maße.

Eine von der Grundwasserschwankung unabhängige Sulfatquelle ist die atmosphärische Schwefeldeposition, die auf einen maximalen Eintrag in das Grundwasser in Höhe von 48 mg/L eingegrenzt werden konnte. Die Verlagerungsprognose des Plateaus der atmosphärischen Deposition ermöglicht die Prognose, dass das Plateau bis 2044 die Grundwasseroberfläche erreicht. Danach ist mit einer Abnahme der Sulfatkonzentration um maximal 48 mg/L zu rechnen, da die Quelle der atmosphärischen Deposition abgeklungen sein wird. Die Auffüllung der Grunewaldseenkette mit Havelwasser sollte unbedingt unterlassen werden, falls sich die Sulfatkonzentration im Havelwasser z.B. aufgrund der Sulfatfracht aus der Lausitz, erhöht. Durch die influenten Verhältnisse wird ein Austrag von sulfathaltigem Oberflächenwasser in das Grundwasser zu einer weiteren Sulfatquelle im Grunewald.

Grundsätzlich ist für die Bewirtschaftung der Grundwasserressourcen eine Beibehaltung der aktuellen Grundwasserstände mit einem jahreszeitlichen Schwankungsbetrag zu empfehlen. Ein großer und sich häufig ändernder Grundwasserschwankungsbetrag steigert die Intensität der identifizierten Prozesse und ist mit einer zunehmenden Auswaschung der Produkte und damit einer Erhöhung der Sulfatkonzentration verbunden. Die Bewirtschaftung von Grundwasserressourcen mit einer lediglich jahreszeitlichen, auf die Grundwasserneubildung zurückzuführenden Grundwasserschwankung ist nicht realisierbar. Daher ist zu empfehlen, die Grundwasserschwankung möglichst gering zu halten. Hierfür sollten die im Einzugsgebiet befindlichen Moorkörper genau untersucht werden, um eine Degradation zu vermeiden. Die Begutachtung der Ausprägung der Moorkörper und ein Monitoring der Grundwasserstände im Zusammenhang mit den Förderraten der Wasserwerke Beelitzhof und Tiefwerder sind insbesondere für diese Gebiete zu empfehlen. Zudem sollten die im Grunewald gegenwärtigen Altlastenverdachtsflächen, insbesondere im Anstrom der identifizierten Sulfat-Hotspots, untersucht werden. Es gilt zu prüfen, was und wieviel auf diesen Flächen abgelagert wurde.

Weiterhin ist die Tiefe der Ablagerung von Interesse, um eine Verlagerung der potenziellen Sulfatfracht hin zu den Brunnengalerien zu prüfen. Letztlich ist das Erfordernis einer Sanierung der Altlastenverdachtsflächen zu prüfen.



## Quellenverzeichnis

### Literaturverzeichnis

- Abel, S. (2015):** Building rubble composed soils: contamination status and sulfate release. Dissertation der Technischen Universität Berlin, Fakultät VI-Planen Bauen Umwelt. 73 S.
- Abel, S., Nehls, T., Mekiffer, B., Mathes, M., Thieme, J. & Wessolek, G. (2015):** Pools of sulfur in urban rubble soils. In: *Journal of Soils and Sediments* 15(3): 532-540.
- Alewell, C. (1995):** Sulfat-Dynamik in sauren Waldböden: Sorptionsverhalten und Prognose bei nachlassenden Depositionen. Selbstverl. d. Bayreuther Inst. für Terrestrische Ökosystemforschung. 185 S.
- Alves, M. E. & Lavoretti, A. (2004):** Sulfate adsorption and its relationships with properties of representative soils of the Sao Paulo State, Brazil. In: *Geoderma* 118(1-2): 89-99.
- Autry, A. & Fitzgerald, J. W. (1993):** Saturation potentials for Sulfate Adsorption by field-moist forest soils. In: *Soil Biology & Biochemistry* 25(7): 833-838.
- Aylmore, L., Karim, M. & Quirk, J. (1967):** Adsorption and Desorption of Sulfate Ions by Soil Constituents. In: *Soil Science* 103(1): 10-15.
- Bärthel, H. (1997):** Wasser für Berlin: Die Geschichte der Wasserversorgung. Verlag für Bauwesen, Berlin. 305 S.
- Berner, R. A. (1984):** Sedimentary pyrite formation: An update. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 48(4): 605-615.
- Berresheim, H. (1998):** Beiträge zur Rolle des natürlichen Schwefelkreislaufs in der Atmosphäre. In: *Deutscher Wetterdienst Offenbach, Main: Berichte des Deutschen Wetterdienstes*. Selbstverl. des Dt. Wetterdienstes, Offenbach am Main. S. 202
- Blume, H.-P., Felix-Henningsen, P., Frede, H.-G., Guggenberger, G., Horn, R. & Stahr, K. (2018):** Handbuch der Bodenkunde Blume. Weinheim: Wiley-VCH, Landsberg, Lech. 158 S.
- Bohne, K. (2005):** An Introduction Into Applied Soil Hydrology. Catena-Verlag, Reiskirchen. 227 S.
- Bozau, E., Figueroa, A. A., Licha, T. & Wiegand, B. (2015):** Chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Eintrags – Messstation Clausthal-Zellerfeld (Harz), Oktober 2013 bis November 2014. In: *Grundwasser* 20(3): 163-168.
- Brand, W. A., Coplen, T. B., Aerts-Bijma, A. T., Böhlke, J. K., Gehre, M., Geilmann, H., Gröning, M., Jansen, H. G., Meijer, H. A. J., Mroczkowski, S. J., Qi, H., Soergel, K., Stuart-Williams, H., Weise, S. M. & Werner, R. A. (2009):** Comprehensive inter-laboratory calibration of reference materials for  $\delta^{18}\text{O}$  versus VSMOW using various on-line high-temperature conversion techniques. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23(7): 999-1019.
- Brechtel, H.-M., Lehnardt, F. & Sonneborn, M. (1986):** Niederschlagsdeposition anorganischer Stoffe in Waldbeständen verschiedener Baumarten. In: *Agrarspectrum - Belastungen der Land- und Forstwirtschaft durch äußere Einflüsse*. W. Henrichsmeyer. Dachverband Wissenschaftlicher Gesellschaften der Agrar, Forst-Ernährungs-Veterinär-und Umweltforschung. S. 57-79.
- Brühl, H., Bütow, E. & Preller, C. (1977):** Zur Abschätzung gewinnbarer Grundwassermengen aufgrund mathematischer Analysen von Grundwasserganglinien in Teilgebieten von Berlin (W). In: *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* 128(2): 393-410.
- Bütow, E. (1976):** Zeitreihenanalyse und Simulation von Grundwasserstandsganglinien in Berlin (West) zur Ermittlung der Grundwasserneubildung. Dissertation der Freien Universität Berlin. 118 S.
- Cai, J. (2014):** An integrated study of hydraulic anisotropy and its impact on saltwater intrusion in an inland aquifer : laboratory method, modeling, and recommendations. Dissertation der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geologische Wissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie. 123 S.

- Clark, I. & Fritz, P. (1997):** Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press, New York. 341 S.
- Dail, D. B. & Fitzgerald, J. W. (1999):** S Cycling in soil and stream sediment: influence of season and in situ concentrations of carbon, nitrogen and sulfur. In: Soil Biology & Biochemistry 31(10): 1395-1404.
- Doelter, C. & Leitmeier, H. (1926):** Handbuch der Mineralchemie. Band VI Erste Hälfte: Schwefel-Verbindungen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1004 S.
- Eckelmann, W. H., Sponagel, H., Grottenthaler, W., Hartmann, K. J., Hartwich, R., Janetzko, P., Joisten, H., Kühn, D., Sabel, K.-J. & Traidl, R. (2005):** Bodenkundliche Kartieranleitung (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe). Schweizerbart, Stuttgart. 438 S.
- Erkenberg, A., Prietzel, J. & Rehfuss, K.-E. (1996):** Schwefelausstattung ausgewählter europäischer Waldböden in Abhängigkeit vom atmosphärischen S-Eintrag. In: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 159(1): 101-109.
- Feger, K. H. & Rödelsperger, M. (2003):** Schwefel in forstwirtschaftlich genutzten Gebieten. In: Handbuch Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen. W. Nestler and T. Grieschek. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dresden. S. 85-98.
- Fichtner, V. (1977):** Die anthropogen bedingte Umwandlung des Reliefs durch Trümmeraufschüttungen in Berlin (West) seit 1945. Selbstverlag des Geographischen Instituts der Freien Universität Berlin. 159 S.
- Fischer, U. (1996):** Depositionsmessungen in Waldökosystemen Berlins. In: AFZ/ Der Wald(13): 747-749.
- Forßbohm, U. (2009):** Kriegs-End-Moränen. Diplomarbeit der Technischen Universität Berlin, Institut für Stadt- und Regionalplanung, Fachgebiet Denkmalpflege. 97 S.
- Gisi, U. (1997):** Bodenökologie. Thieme, Stuttgart. 351 S.
- Granat, L., Rodhe, H. & Hallberg, R. O. (1976):** The Global Sulphur Cycle. In: Ecological Bulletins(22): 89-134.
- Grieschek, T. & Worch, E. (2003):** Spezielle Schwefeleinträge in das Grundwasser. In: Handbuch Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen. W. Nestler and T. Grieschek. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dresden. S. 99-108.
- Hartge, K. H., Horn, R. & Bachmann, J. (2014):** Einführung in die Bodenphysik Schweizerbart, Stuttgart. 363 S.
- Haupt, A. (2000):** Sulfat im Grundwasser - Herkunft und Modellierung des reaktiven Transports. In: Verein Deutscher Ingenieure: [Fortschritt-Berichte VDI / 15]. Düsseldorf: VDI-Verl., Düsseldorf. S. 144.
- Heinrich, F. (1950):** Zur Wirkung einer Bodendecke auf den Verdunstungsvorgang. In: Forstwissenschaftliches Centralblatt 69(7): 369-373.
- Ishida, T. & Takenaka, C. (2014):** Degree of Sulfate Saturation in Forest Soils Affected by Past Heavy Anthropogenic Deposition. In: Water, Air, & Soil Pollution 225(8): 1-9.
- Johnson, D. W. (1984):** Sulfur cycling in forests. In: Biogeochemistry 1(1): 29-43.
- Junghans, M. & Tichomirowa, M. (2009):** Using sulfur and oxygen isotope data for sulfide oxidation assessment in the Freiberg polymetallic sulfide mine. In: Applied Geochemistry 24(11): 2034-2050.
- Jürging, P. & Patt, H. (2005):** Fließgewässer- und Auenentwicklung: Grundlagen und Erfahrungen. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. 121 S.
- Kaminsky, W. (1983):** Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgas. In: Chemie Ingenieur Technik 55(9): 667-679.
- Knapp, B. J. (1973):** A system for the field measurement of soil water movement. Norwich: Geo Abstracts. 26 S.
- Knöller, K. & Trettin, R. (2003):** Isotopenanalytische Bewertung des Sulfathaushaltes in landwirtschaftlich genutzten Wassergewinnungsgebieten - Abschlussbericht zum Teilprojekt 4 des BMBF-Verbundvorhabens. 199 S.
- Kuntze, H., Roeschmann, G. & Schwerdtfeger, G. (1994):** Bodenkunde. Ulmer, Stuttgart. 424 S.

- Kunze, U. R. & Schwedt, G. (2002):** Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse Wiley-VCH, Weinheim 343 S.
- Lapidus, L. & Amundson, N. R. (1952):** Mathematics of Adsorption in Beds. VI. The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns. In: The Journal of Physical Chemistry 56(8): 984-988.
- Lenk, S. & Wisotzky, F. (2007):** Groundwater quality and modelled chemical composition of water in lignite overburden dump aquifers (surface mine Inden, Germany). In: Grundwasser 12(4): 301-313.
- Limberg, A. & Thierbach, J. (1997):** Gliederung der Grundwasserleiter in Berlin. In: Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge 4(2): 21-26.
- Limberg, A. & Thierbach, J. (2002):** Hydrostratigrafie von Berlin - Korrelation mit dem Norddeutschen Gliederungsschema. In: Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge 9(1/2): 65-68.
- Löschner, F. (2007):** Berechnung der Grundwasserneubildung unter veränderten klimatischen Bedingungen. BSc.-Arbeit der Humboldt-Universität zu Berlin, Albrecht Daniel Thaer-Institut, FG Bodenkunde und Standortlehre. 23 S.
- Ludwig, B. & Balkenhol, R. (2001):** Quantification of the Acidification Potential of Pyrite Containing Sediment. In: Acta hydrochimica et hydrobiologica 29(2-3): 118-128.
- Markan, K. & Fischer, U. (1991):** Untersuchungen zur Immissionsbelastung der Berliner Forsten : Deposition und Bioindikation. J. Cramer in der Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Berlin Stuttgart. 170. S.
- Marshall, T. J., Holmes, J. W. & Rose, C. W. (1999):** Soil physics. Cambridge University Press, Cambridge u.a. 453 S.
- Martinson, L., Alveteg, M. & Warfvinge, P. (2003):** Parameterization and evaluation of sulfate adsorption in a dynamic soil chemistry model. In: Environmental Pollution 124(1): 119-125.
- Mathes, M. (2013):** Sulfur Speciation in Urban Soils - Studied by X-Ray Spectroscopy and Microscopy. Dissertation der Georg August Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum. 113 S.
- Mattheß, G. (1961):** Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser. Hess. Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden. 85 S.
- Mattheß, G. (1994):** Die Beschaffenheit des Grundwassers : mit 116 Tabellen Gebrüder Borntraeger, Berlin [u.a.]. 499 S.
- Mayer, B. (1993):** Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald. Dissertation der Ludwig-Maximilians-Universität München, Institut für Hydrologie. 179 S.
- McDonnell, T. C., Sullivan, T. J., Cosby, B. J., Jackson, W. A. & Elliott, K. J. (2013):** Effects of Climate, Land Management, and Sulfur Deposition on Soil Base Cation Supply in National Forests of the Southern Appalachian Mountains. In: Water, Air, & Soil Pollution 224(10): 1-18.
- Mekiffer, B. (2009):** Eigenschaften urbaner Böden Berlins - statistische Auswertung von Gutachtendaten und Fallbeispiele. Dissertation der Technischen Universität Berlin, Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt. 102 S.
- Merkel, B. & Planer-Friedrich, B. (2009):** Grundwasserchemie: Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme. Berlin, Heidelberg. 225 S.
- Möller, K., Kade, N., Havermeier, L., Paproth, F., Burgschweiger, J., Wittstock, E., Günther, M., Naumann, K. & Broll, J. (2008):** Wasserversorgungskonzept für Berlin und für das von den Berliner Wasserbetrieben versorgte Umland (Entwicklung bis 2040). Berliner Wasserbetriebe (Auftraggeber) in Zusammenarbeit mit der Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz, Referate II E, II D und III C. 72 S.
- Nicholson, R. V., Gillham, R. W. & Reardon, E. J. (1988):** Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. In: Geochimica Et Cosmochimica Acta 52(5): 1077-1085.

- NLWKN (2015):** Grundwasser - Anwendungshandbuch für die Zusatzbewertung  
Wasserschutz Bd. 21. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten-  
und Naturschutz, Norden. 339 S.
- Noggle, J. C., Meagher, J. F. & Jones, V. S. (1986):** Sulfur in the atmosphere and its effects  
on plant growth. In: Sulfur in Agriculture. M. A. Tabatabai. Agronomy Monograph,  
Madison. 27. S. 251-278.
- Okrusch, M. (2005):** Mineralogie : eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie  
und Lagerstättenkunde. Springer, Berlin [u.a.]. 526 S.
- Peschel, G. (2014):** Hydrogeologische Notizen- Der regionale Grundwasserwiederanstieg in der  
Lausitz seit der deutschen Einheit und die Verockerung von Gewässern- eine Internet-  
Recherche. In: Grundwasser 19(4): 299-302.
- Quentin, K.-E. (1969):** Beurteilungsgrundsätze und Anforderungen an Mineral- und  
Heilwässer, Hdb Lebensmittelchemie, Bd. 8, Teil 2. Springer-Verlag, Berlin,  
Heidelberg, New York. 1043-1056 S.
- Renger, M. (1990):** Endbericht zum Projekt Modelle zur Ermittlung und Bewertung von  
Wasserhaushalt, Stoffdynamik und Schadstoffbelastbarkeit in Abhängigkeit von Klima,  
Bodeneigenschaften und Nutzung: Zeitraum: 1.8.1987 - 31.12.1989 Projekt Nr.: 03 74  
34 3 Technische Universität Berlin Institut für, Ökologie Biologie Fachgebiet  
Bodenkunde. S.
- Renger, M., Strebel, O., Wessolek, G. & Duynisveld, W. H. M. (1986):** Evapotranspiration  
and groundwater recharge – A case study for different climate, crop patterns, soil  
properties and groundwater depth conditions. In: Zeitschrift für Pflanzenernährung und  
Bodenkunde 149(4): 371-381.
- Richards, L. A. (1931):** Capillary conduction of liquids through porous mediums In: Journal  
of Applied Physics 1(5): 318-333.
- Richter, G. (2003):** Verlagerung von Sulfat in Böden und Ableitung von Empfehlungen zur  
Steuerung des Eintrags in das Grundwasser. Dissertation der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg, Institut für Agrartechnik und Landeskultur. 293 S.
- Richter, G., Borg, H. & Meißner, R. (2005):** Feld- und Lysimeterversuche zur Retardation  
von Sulfat in Böden. In: Grundwasser 10(2): 67-73.
- Richter, G. & Meissner, R. (2003):** Schwefel in der Atmosphäre. In: Handbuch  
Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und  
forstwirtschaftlich genutzten Flächen. W. Nestler and T. Grieschek.  
Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dresden. S. 56-64.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (2002):** Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum, Akad. Verl.,  
Heidelberg. 593 S.
- Schroeder, J. H. (2004):** Führer zur Geologie von Berlin und Brandenburg. 5. Nordwestlicher  
Barnim - Eberswalder Urstromtal. Geowissenschaftler in Berlin und Brandenburg,  
Berlin. 313 S.
- Senator für Bau- und Wohnungswesen (1960):** Gewässerkundlicher Jahresbericht des  
Landes Berlin Abflußjahr 1960 (November 1959 bis Oktober 1960).
- Sigg, L. & Stumm, W. (2016):** Aquatische Chemie : Einführung in die Chemie natürlicher  
Gewässer / Laura Sigg, Werner Stumm. Vdf Hochschulverlag AG, Zürich. 522 S.
- Smith, S. J., Aardenne, J. v., Klimont, Z., Andres, R., Volke, A. & Arias, S. D. (2010):**  
Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. In: Atmospheric Chemistry and  
Physics Discussions 10(6): 1101-1116.
- Smith, S. J., Pitcher, H. & Wigley, T. (2001):** Global and regional anthropogenic sulfur  
dioxide emissions. In: Global And Planetary Change 29(1-2): 99-119.
- Sommer-von Jarmersted, C. (1992):** Hydraulische und hydrochemische Aspekte der  
Uferfiltration an der Unterhavel in Berlin. Selbstverlag Fachbereich Geowissenschaften  
FU Berlin. 149 S.
- Stackbrandt, W. & Mahnenke, V. (2002):** Atlas zur Geologie von Brandenburg. Landesamt  
für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg (heute Landesamt für Bergbau,  
Geologie und Rohstoffe Brandenburg, LBGR), Berlin. 142 S.
- Stremme, H. E. (1950):** Die Schwefelsäure im Säurehaushalt der Waldböden. In: Zeitschrift  
für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde 50(1-3): 89-99.

- Succow, M. (2001):** Landschaftsökologische Moorkunde. Schweizerbart, Stuttgart. 622 S.
- Toran, L. & Harris, R. F. (1989):** Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 53(9): 2341-2348.
- Verspohl, N. (1971):** Einfluß der Verdunstung, der Temperatur und des kapillaren Aufstieges auf die Feuchteverteilung im Boden. Dissertation der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Institut für Pflanzenbau. 109 S.
- Vetterlein, E. (1983):** Beziehung zwischen hydraulischer Leitfähigkeit und Bodenwassergehalt in Sande-, Lehm- und Tonsubstraten. In: *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde* 27(7): 417-426.
- Vieth, A. (2003):** Anwendung stabiler Isotope zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus organischer Schadstoffe in kontaminierten Aquiferen. Dissertation der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät. 77 S.
- Voigt, H. J., Jahnke, C., Heinkele, T. & Wolter, R. (2004):** Characterization of groundwater vulnerability to fulfill requirements of the water framework directive of the European Union. In: *Geofisica Internacional* 43(4): 567-574.
- Wessolek, G., Kaupenjohann, M. & Renger, M. (2009):** Bodenökologie und Bodengenese - Bodenphysikalische Kennwerte und Berechnungsverfahren für die Praxis. Technische Universität Berlin Selbstverlag, Berlin. 82 S.
- Wichmann, K. & Kiekbusch, J. (2003):** Sulfat und Wasserversorgung. In: *Handbuch Wasserversorgung und Sulfatbelastung des Grundwassers unter land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen*. W. Nestler and T. Grieschek. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dresden. S. 5-17.
- Wilkin, R. T. & Barnes, H. L. (1996):** Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60(21): 4167-4179.
- Wisotzky, F. (1994):** Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers. Dissertation der Ruhr-Universität Bochum, Fakultät Geowissenschaften. 166 S.
- Wisotzky, F. (1996):** Hydrogeochemische Reaktionen im Sicker- und Grundwasserbereich von Braunkohlentagebaukippen. In: *Grundwasser* 1(3): 129-136.
- Wisotzky, F. (2011):** Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen Springer Verlag, Berlin Heidelberg. 473 S.
- Wisotzky, F. (2015):** Bedeutung von Pyritmineralen für die Grundwasserchemie. In: *Grundwasser* 20(2): 107-115.

## Internetquellen

- Bezirksamt Charlottenburg-Wilmersdorf (2019):** Teufelsberg. <https://www.berlin.de/ba-charlottenburg-wilmersdorf/ueber-den-bezirk/freiflaechen/berge/artikel.178356.php>  
Zugegriffen am: 03.05.2019.
- BfG (2018):** Hydrologischer Atlas Deutschland - Teil 4 Bodenwasser - 4.1 Tiefe des effektiven Wurzelraums.  
<http://geoportal.bafg.de/mapapps/resources/apps/HAD/index.html?lang=de>  
Zugegriffen am: 20.02.2018.
- BWB (2006):** Havelwasser fließt gereinigt in die Grunewaldseen  
[http://www.bwb.de/de/2018\\_2214.php](http://www.bwb.de/de/2018_2214.php) Zugegriffen am: 24.03.2017.
- DWD (2019):** Climate Data Center. [ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/regional\\_averages\\_DE/seasonal/air\\_temperature\\_mean/regional\\_averages\\_tm\\_winter.txt](ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/regional_averages_DE/seasonal/air_temperature_mean/regional_averages_tm_winter.txt) Zugegriffen am: 04.04.2019.
- GESTIS-Stoffdatenbank (2015):** Schwefel.  
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu) Zugegriffen am: 11.02.2016.

- IAEA (2009):** Reference products for environment and trade. [https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/referencematerials/Stable\\_Isotopes/34S32S/index.htm](https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/referencematerials/Stable_Isotopes/34S32S/index.htm) Zugegriffen am: 01.12.2018.
- SenStadtUm (1997):** Schwefeldioxid - Emissionen und Immissionen (Ausgabe 1997). [http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/da301\\_01.htm#Abb2](http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/umweltatlas/da301_01.htm#Abb2).
- Umweltatlas Berlin (2006):** Darstellung der Grundwassergüte bezüglich des Sulfatgehaltes. [https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=kw02\\_04\\_3sul@senstadt&bbox=21948,19600,27152,23800](https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=kw02_04_3sul@senstadt&bbox=21948,19600,27152,23800) Zugegriffen am: 28.05.2017.
- Umweltatlas Berlin (2008):** Verweilzeit des Sickwerwassers in der ungesättigten Zone 2003. [https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=k02\\_16\\_verweilzeitsick2003@senstadt&bbox=388044,5818680,395248,5822381](https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=k02_16_verweilzeitsick2003@senstadt&bbox=388044,5818680,395248,5822381) Zugegriffen am: 07.07.2016.
- Umweltatlas Berlin (2010):** Flurabstand des Grundwassers 2009. [https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk\\_02\\_07flurab2009@senstadt&bbox=367974,5809376,389435,5820403](https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk_02_07flurab2009@senstadt&bbox=367974,5809376,389435,5820403) Zugegriffen am: 07.07.2016.
- Umweltatlas Berlin (2013a):** Bodengesellschaften 2010. [http://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=k01\\_01boges2010@senstadt&bbox=4469,8945,15073,20934](http://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=k01_01boges2010@senstadt&bbox=4469,8945,15073,20934) Zugegriffen am: 29.07.2017.
- Umweltatlas Berlin (2013b):** Grundwasserneubildung 2012. [https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk02\\_17gwneu2012@senstadt&bbox=21581,19600,27419,22600](https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk02_17gwneu2012@senstadt&bbox=21581,19600,27419,22600) Zugegriffen am: 07.07.2016.
- Umweltatlas Berlin (2014):** Geologische Schnitte. [https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk\\_01\\_18\\_GeolSchnitte@senstadt&bbox=361053,5803244,424910,5834290](https://fbinter.stadt-berlin.de/fb/index.jsp?loginkey=zoomStart&mapId=wmsk_01_18_GeolSchnitte@senstadt&bbox=361053,5803244,424910,5834290) Zugegriffen am: 07.07.2016.
- WSV (2015):** Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes. [http://www.wsv.de/wasserstrassen/gliederung\\_bundeswasserstrassen/Laengen\\_der\\_Bundeswasserstrassen/index.html](http://www.wsv.de/wasserstrassen/gliederung_bundeswasserstrassen/Laengen_der_Bundeswasserstrassen/index.html) Zugegriffen am: 27.01.2016.

## Verordnungen

- Beelitzhof (1987):** Verordnung zur Festlegung des Wasserschutzgebiets für das Wasserwerk Beelitzhof 753-1-11.
- DIN 4023:2006-02** Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Zeichnerische Darstellung der Ergebnisse von Bohrungen und sonstigen direkten Aufschlüssen. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 4030-1:2008-06** Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase - Teil 1: Grundlagen und Grenzwerte. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 4049-3:1994-10** Hydrogeologie-Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 18121-1:1998-04** Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Wassergehalt - Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 18123:2011-04** Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 18129:2011-07** Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Kalkgehaltsbestimmung. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 19529:2009-01** Elution von Feststoffen-Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2l/kg. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 19732:2011-10** Bodenbeschaffenheit –Bestimmung des standörtlichen Verlagerungspotentials von nichtsorbierten Stoffen. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.

- DIN EN ISO 14688-1:2013-12** Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Benennung, Beschreibung und Klassifizierung von Boden -Teil 1: Benennung und Beschreibung. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). Beuth Verlag, Berlin.
- DVGW (1985):** Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen - DVGW-Schriftenreihe : Wasser. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches Fachausschuss Gewässergüte. ZfGW-Verlag, Frankfurt/Main.
- DVWK (1996):** Hydrogeochemische Stoffsysteme - Teil 1, Bd. 110, 288 S.
- GrwV (2010):** Grundwasserverordnung vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. Mai 2017 (BGBl. I S. 1044) geändert worden ist. Bundesgesetzblatt. BGBl I, S.2977,
- Tiefwerder (1978):** Verordnung zur Festlegung des Wasserschutzgebiets für das Wasserwerk Tiefwerder 753-1-9.
- WHG (2009):** § 6 Allgemeine Grundsätze der Gewässerbewirtschaftung in: Wasserhaushaltsgesetz vom 31. Juli 2009 (BGBl. I 2585 S.), das zuletzt durch Artikel 320 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist.

### Unveröffentlichte Quellen

- Berckmüller, H. (in prep.):** Isotopenanalyse Grunewald (Arbeitstitel). Bachelorarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Boden- & Grundwasser- Consulting GmbH (2007):** Hydrogeologisches Strukturmodell für die Wasserwerke Beelitzhof und Kladow der Berliner Wasserbetriebe. Gutachten der Boden- und Grundwasser-Consulting GmbH (unveröff.).
- Buske, E. (2016):** Einfluss von atmosphärischem Sulfat auf die ungesättigte Zone - Eine Literaturrecherche. Bachelorarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Eybing, M. (2017):** Entwicklung und Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Retardationskoeffizienten für Sulfat - unter dem Aspekt der Verlagerungsgeschwindigkeiten im Berliner Grunewald. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Gabriel, B. (2016):** Atmosphärische Schwefeldeposition in der ungesättigten Zone eines urbanen Grundwasserleiters – Fallstudie Berlin-Grunewald. Masterarbeit der Freien Universität Berlin Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Hoffmann, C. (2019):** Säulenversuche zum Gipsdepot. Masterarbeit der Freien Universität Berlin Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Kraft, J. (2017):** Die Grundwasserdynamik im Berliner Grunewald im Zeitraum von 2005 bis 2016 unter Berücksichtigung der Sulfatkonzentrationen in der Bodenzone. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Krömer, L. (2016):** Schwefelspezies und deren Mobilisierbarkeit im Übergangsbereich von ungesättigter zu gesättigter Zone im Grunewald (Berlin). Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Müller, J. (2017):** Untersuchung der Sulfatretardation anhand von Säulenversuchen und hydrogeochemische Modellierung von Lösungs- und Fällungsreaktionen schwefelhaltiger Mineralphasen im Grundwasserschwankungsbereich im Grunewald (Berlin). Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Pekdeger, A. (2010):** Sulfatkonzentrationen im Berliner Grundwasser – Identifizierung der relevanten Sulfatquellen und Sulfatsenken - 1. Zwischenbericht. Bericht der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).

- Pekdeger, A., Schneider, M., Taute, T., Knappe, A. & Pieske, R. (2014):** Sulfatkonzentrationen im Berliner Grundwasser – Identifizierung der relevanten Sulfatquellen und Sulfatsenken – Herkunft und Ausbreitung von Sulfat im Grunewald unter Einbeziehung von Niedermoorgebieten. Abschlussbericht der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Pekdeger, A., Taute, T. & Knappe, A. (2011):** Sulfatkonzentrationen im Berliner Grundwasser – Identifizierung der relevanten Sulfatquellen und Sulfatsenken Abschlussbericht der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Pieske, R. (2013):** Herkunft und Ausbreitung von Sulfat im Grunewald unter Einbeziehung von Niedermoorgebieten. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Schneider, M., Thomas, L. & Gabriel, B. (2018):** Hydrogeochemische Prozesse im Zusammenhang mit Sulfatfreisetzung in einem urbanen Grundwasserkörper Abschlussbericht der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Schulze, S. (1991):** Hydrogeologische Untersuchungen im Berliner Forst Grunewald. Diplomarbeit der Freien Universität Berlin, Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik, Fachrichtung Rohstoffgeologie und Umweltgeologie (unveröff.).

# Anhang

Anhang I Grundlegendes Kartenmaterial

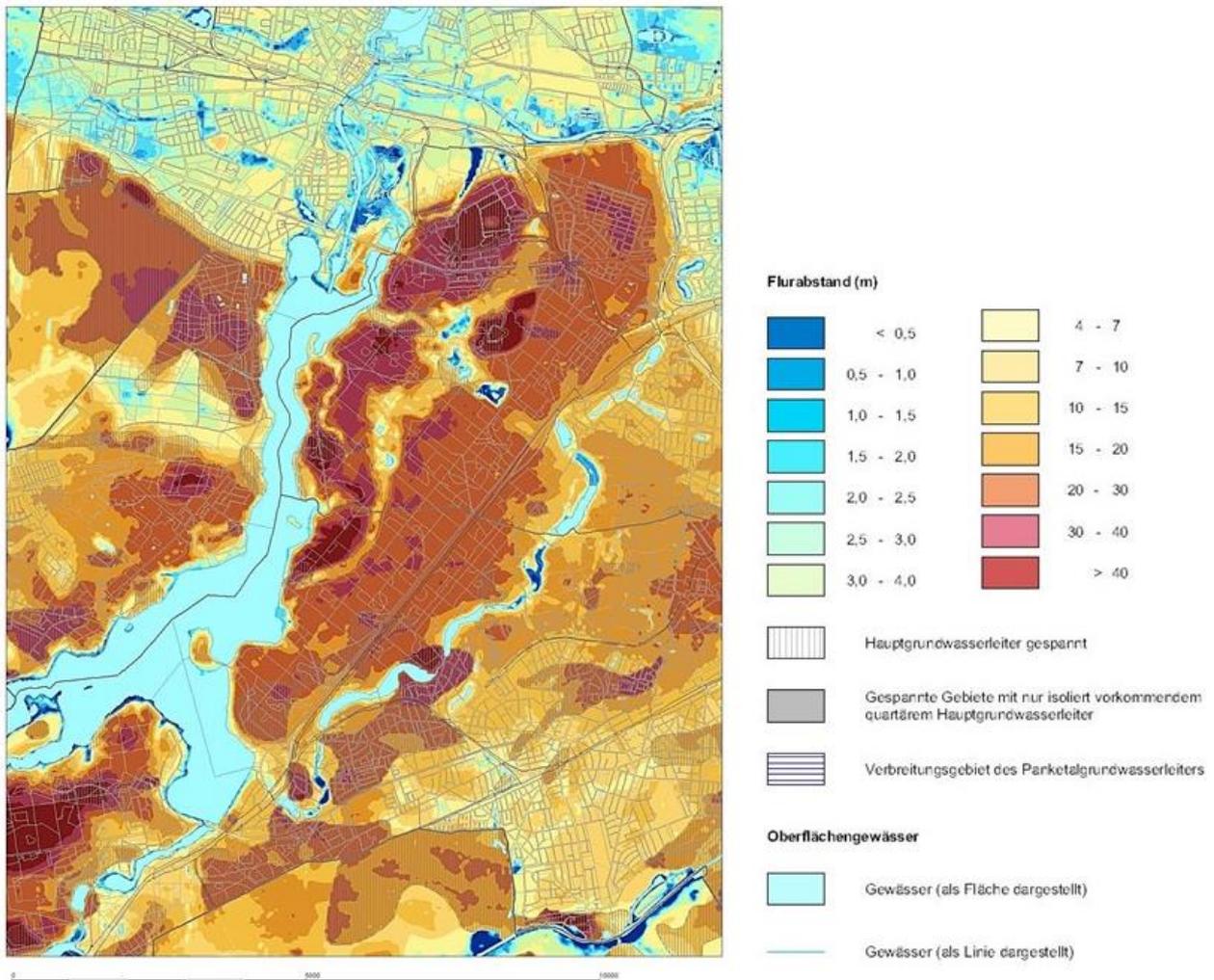
Anhang II Sulfatretardation und Verlagerungsgeschwindigkeit

Anhang III Sedimentologische Untersuchungen

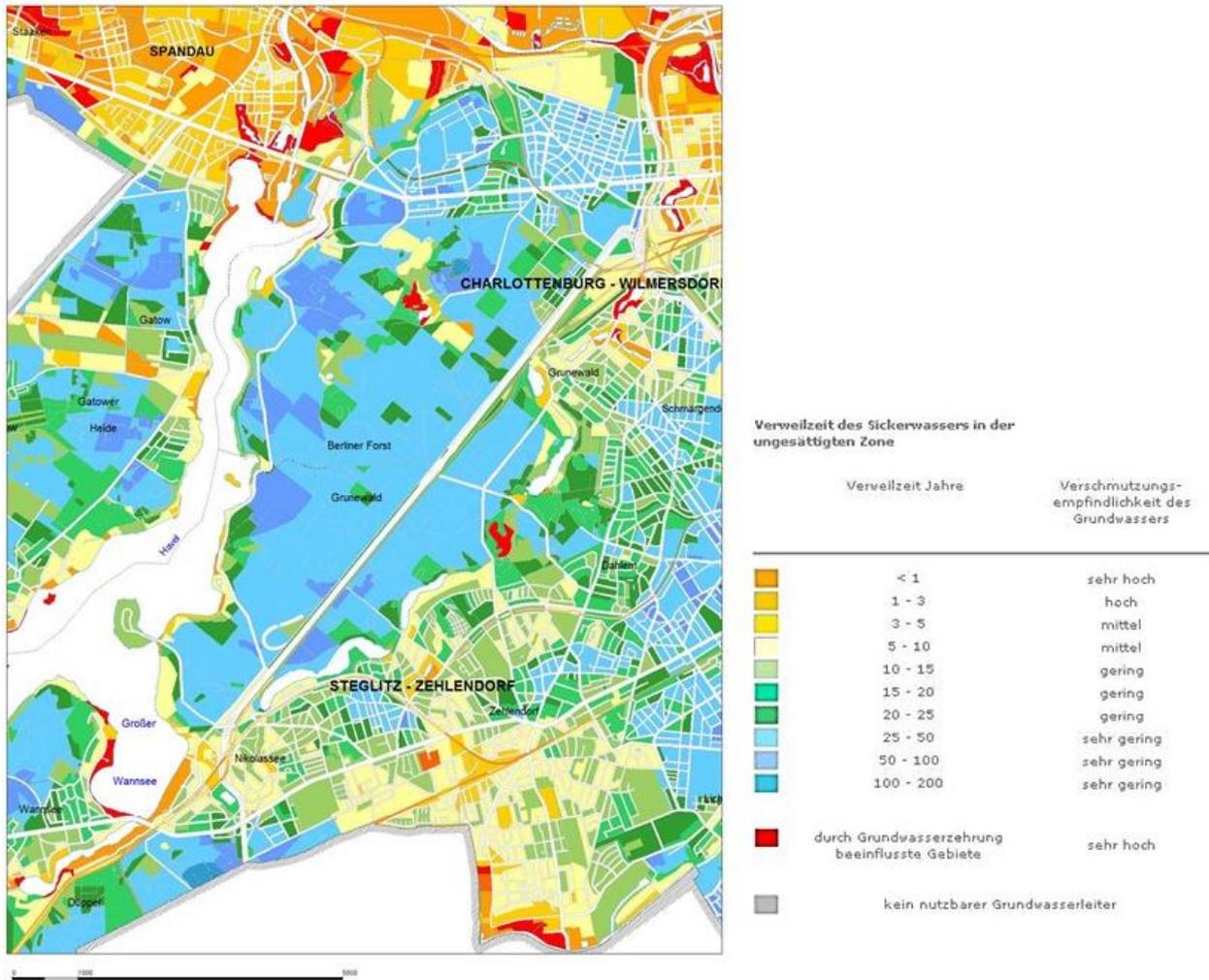
Anhang IV Grundwasserprobennahmen

Anhang V Im Forschungsprojekt angefertigte Abschlussarbeiten

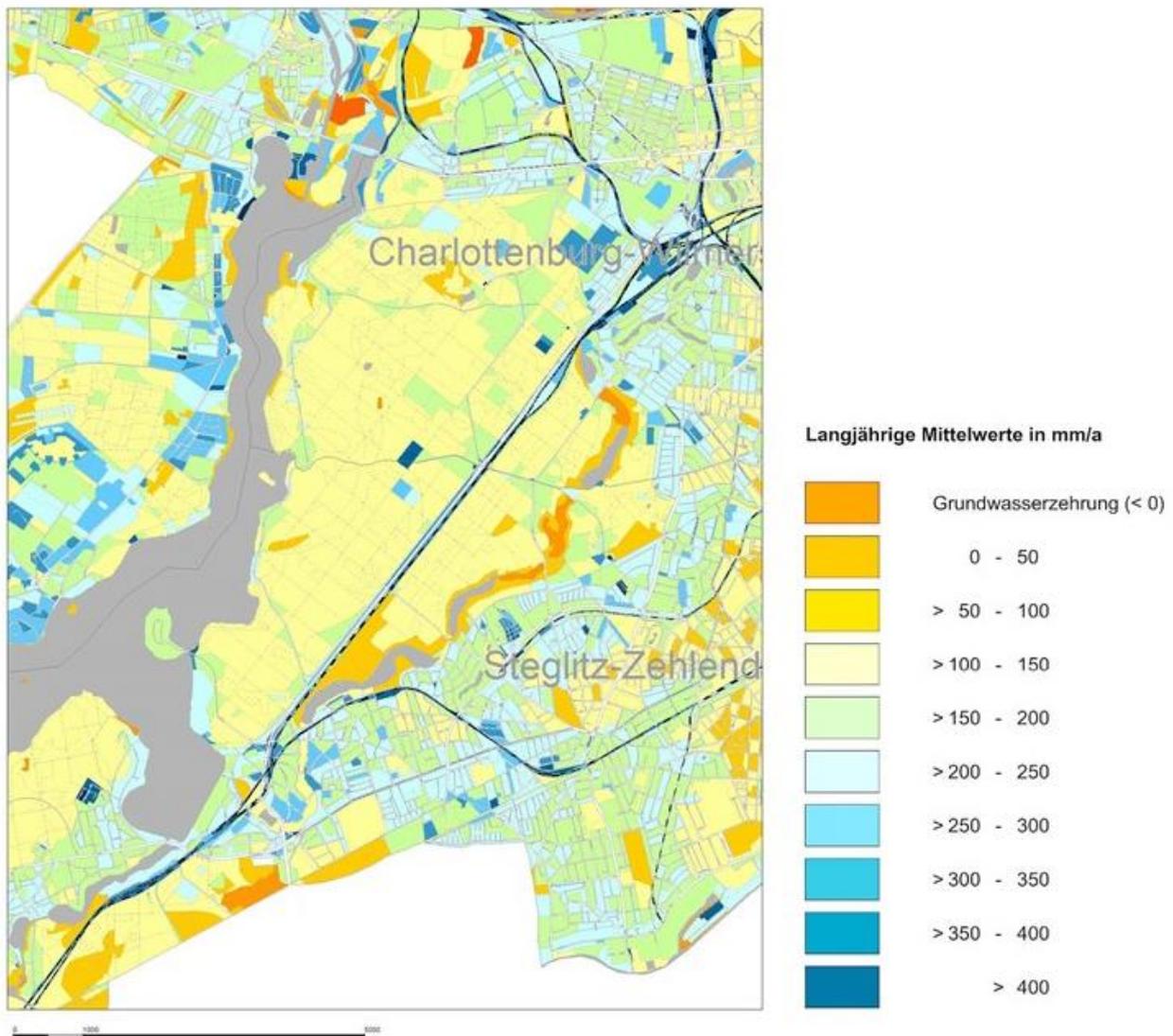
## Anhang I Grundlegendes Kartenmaterial



A I-1: Grundwasserflurabstand - Ausschnitt aus dem Umweltatlas Berlin (2010).

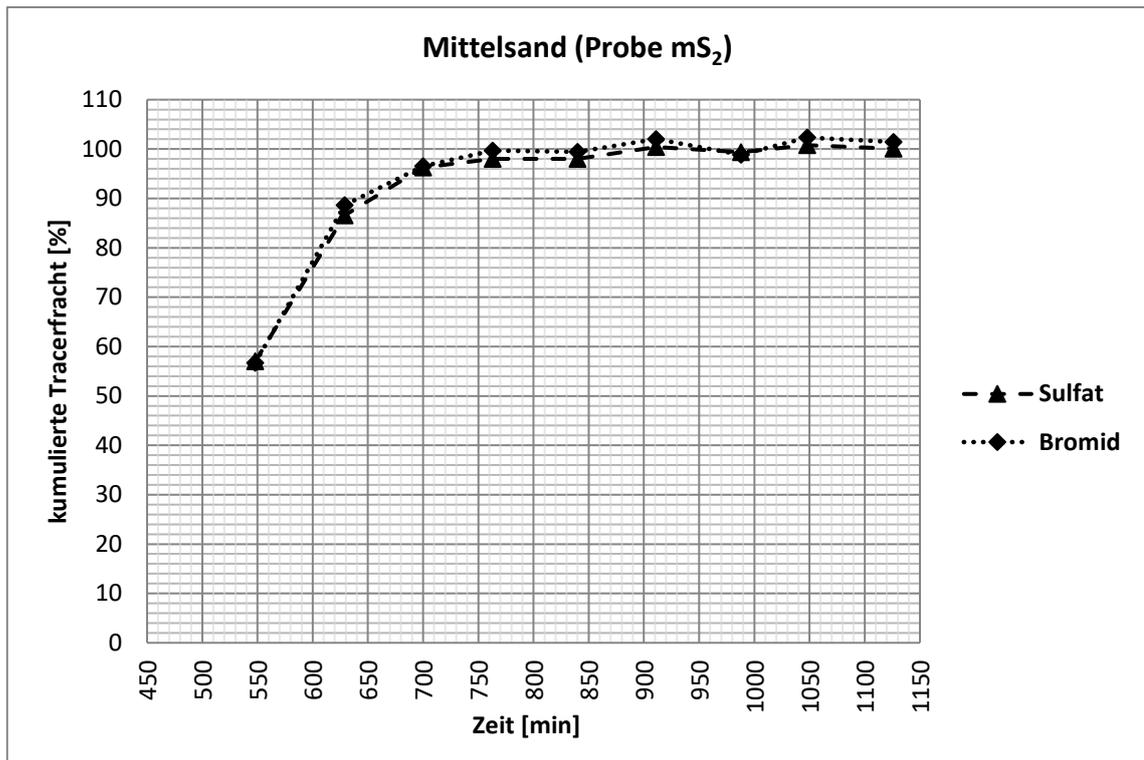


A I-2: Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Zone - Ausschnitt aus dem Umweltatlas Berlin (2008).

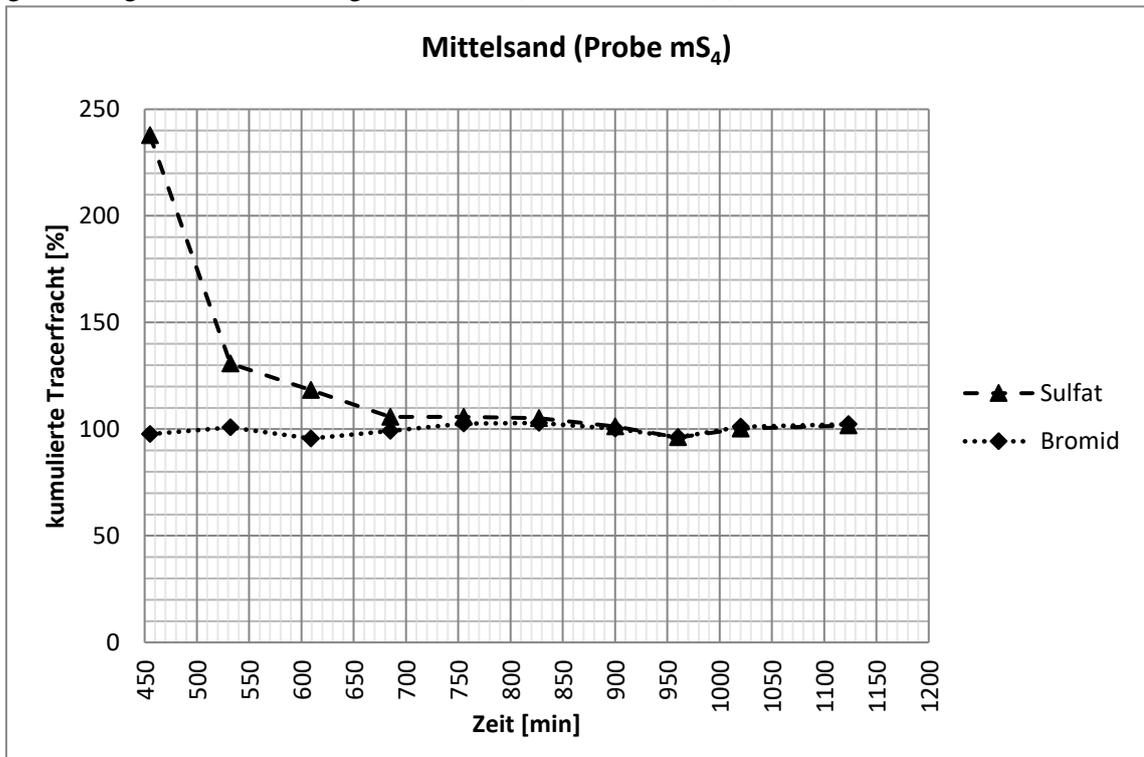


A I-3: Grundwasserneubildung - Ausschnitt aus dem Umweltatlas Berlin (2013).

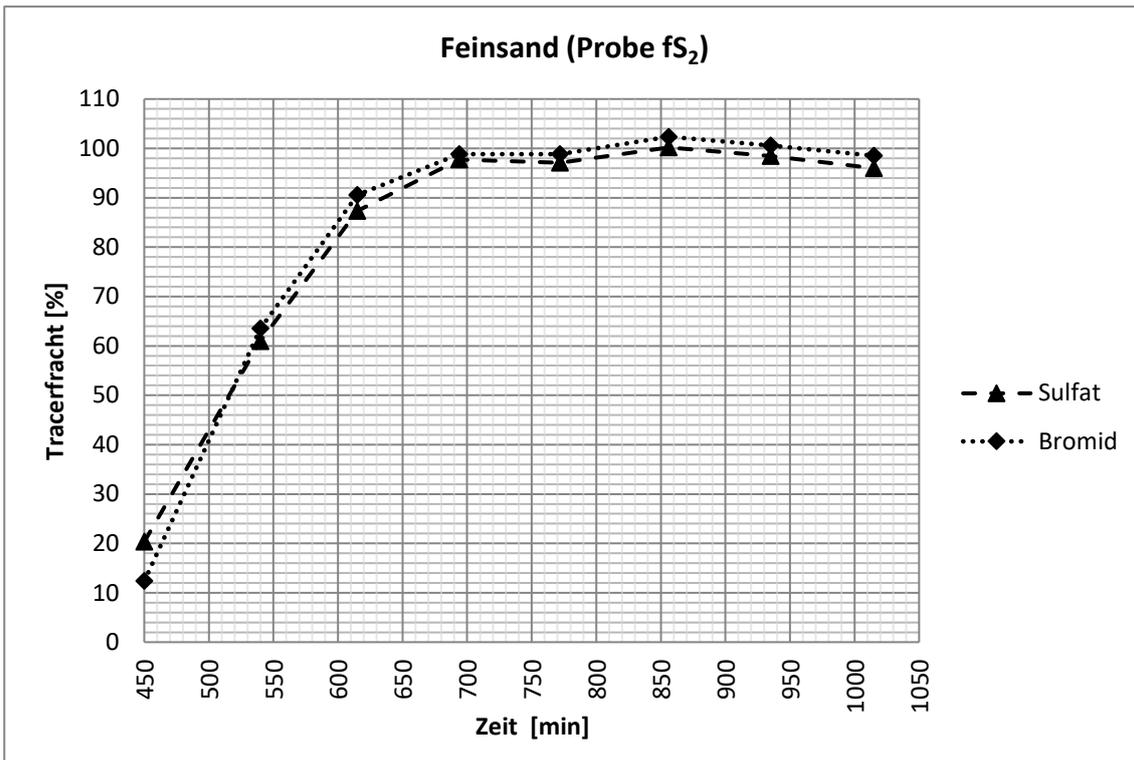
## Anhang II Sulfatretardation und Verlagerungsgeschwindigkeit



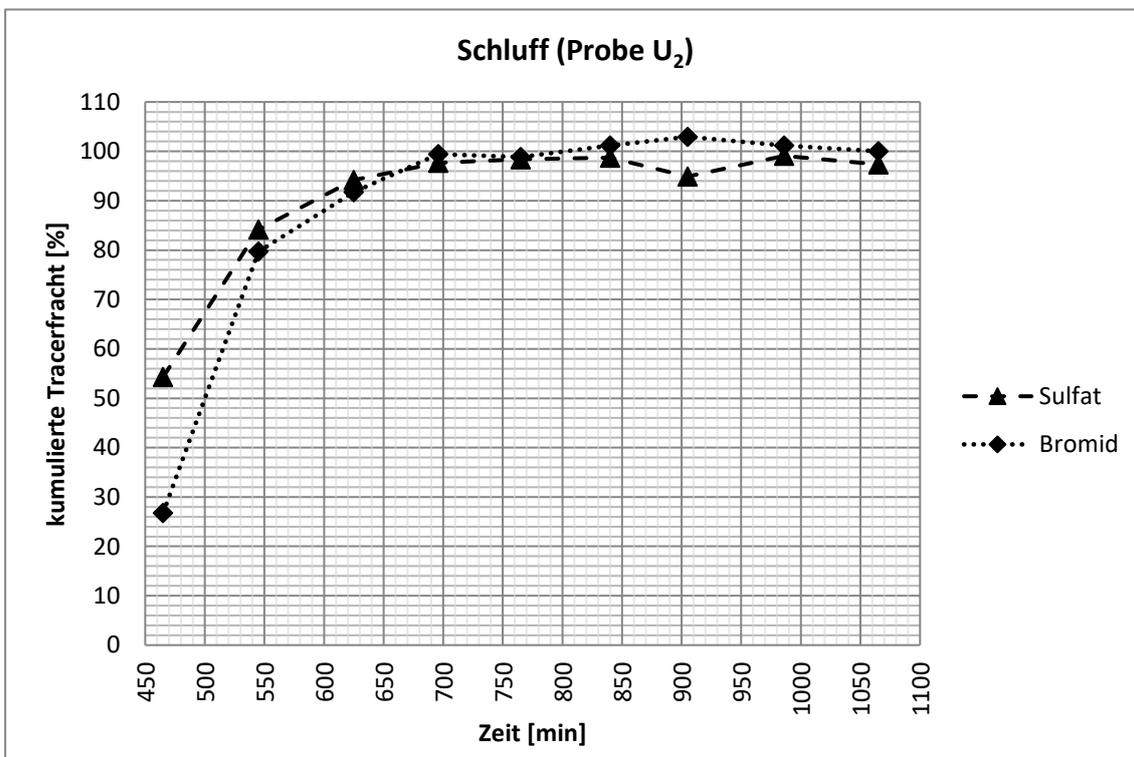
A II-1: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS<sub>2</sub>: schwach grobsandiger, stark feinsandiger Mittelsand), RSO<sub>4</sub> = 1,05 [-].



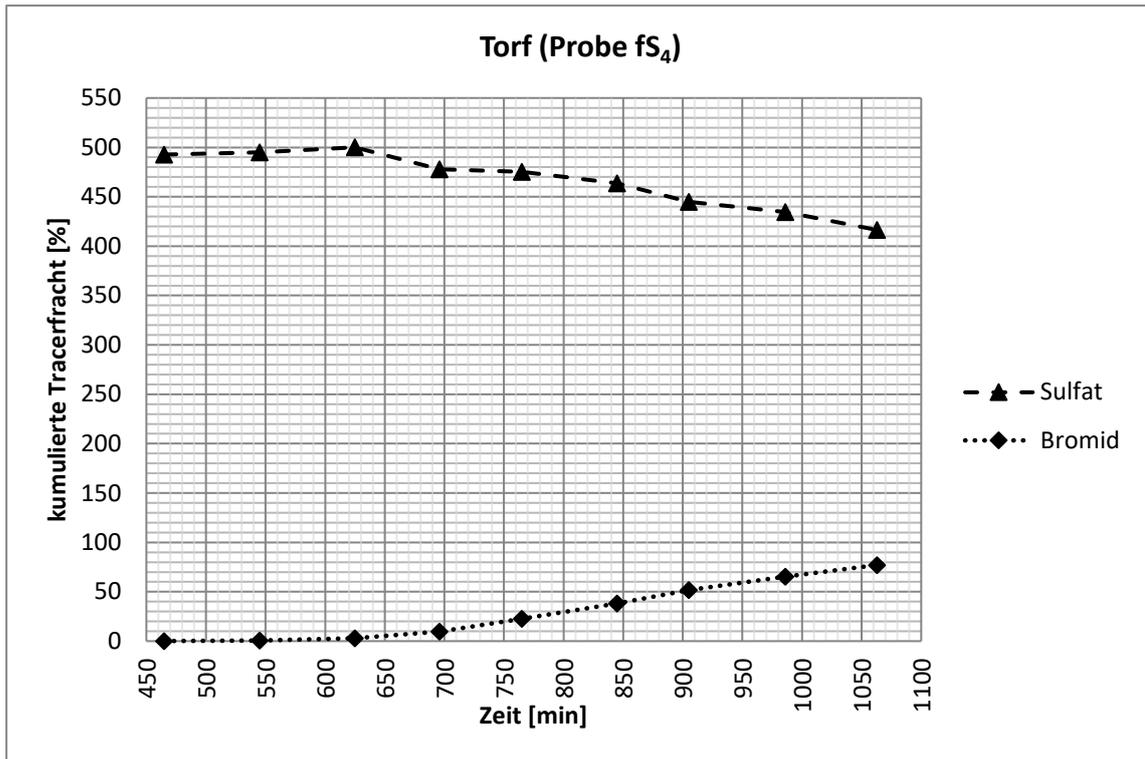
A II-2: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe mS<sub>4</sub>: schwach kiesiger, schwach feinsandiger, grobsandiger Mittelsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.



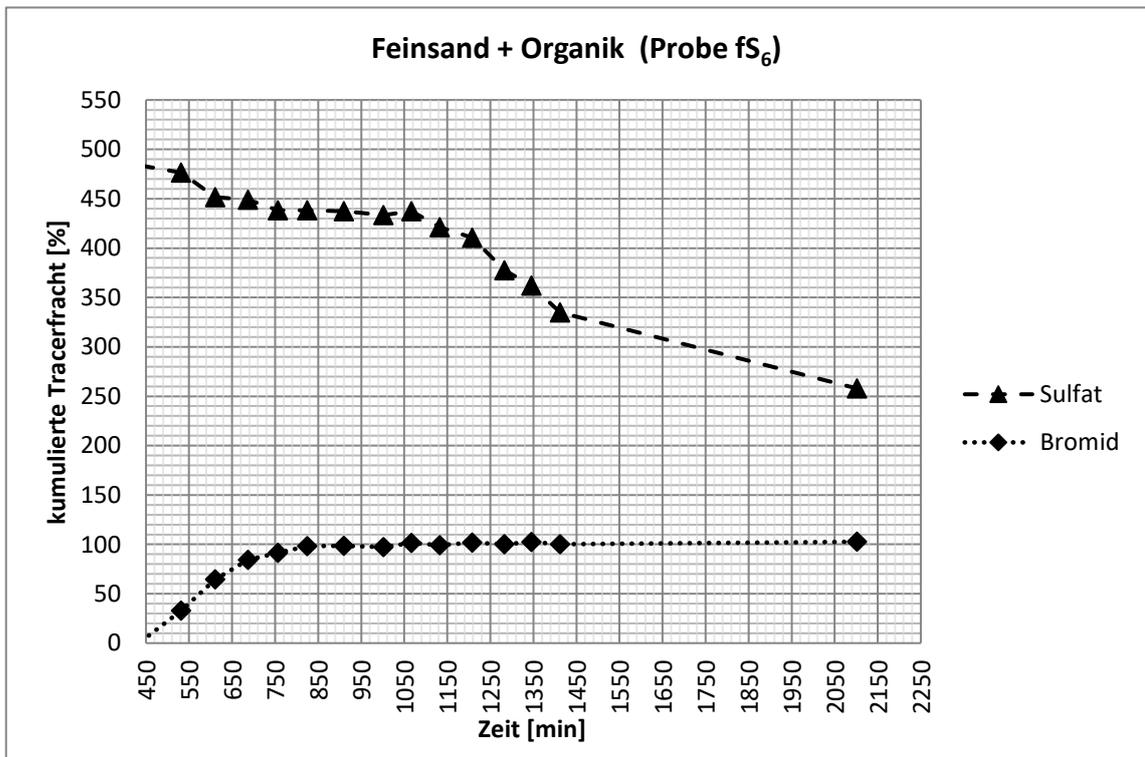
A II-3: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (Probe fs<sub>2</sub>: stark mittelsandiger Feinsand),  $RSO_4 = 1,09$  [-].



A II-4: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (U<sub>2</sub> schwach mittelsandiger, feinsandiger, toniger Schluff),  $RSO_4 = 1,26$  [-].



A II-5: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS<sub>4</sub>: mittelsandiger, stark schluffiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.



A II-6: Tracerfracht des Sulfats und des Bromids aufgetragen gegen die Zeit (fS<sub>6</sub>: schwach schluffiger, mittelsandiger Feinsand), kein Retardationsfaktor ermittelbar.

A II-7: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15191 (1/3).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort 1519**

Teufe [m]	Tonanteil [%]	Schluffanteil I [%]	LD [g/cm <sup>3</sup> ]		pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]
3	0	0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
8	0	0	1,42	Ld2	1,42	fS	12
12	0	0	1,42	Ld2	1,42	fS	12

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
19,7-21,7	fS	2	40
21,7-22,7	fS	5	50
		<b>90</b>	

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc+O	0,5	5	14	70	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	22,7	222	14	3108			150 mm/a	
						m ü. GW	22,7 m	227 dm
						effekt DWT	9 dm	
						Zs	218 dm	
						RSO4	1,15	
Summe		227		3178				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	16,13 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	6,20 dm/a	<b>0,620 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	35,16 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	16,13 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	9,30 dm/a	<b>0,930 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	23,44 a	

A II-7: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15191 (2/3).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc+O	0,5	5	14	70	84	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	22,7	222	14	3108			150 mm/a	
						m ü. GW	22,7 m	227 dm
						effekt DWT	6 dm	
						Zs	221 dm	
						RSO4	1,15	
Summe		227		3178				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	16,10 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	6,21 dm/a	<b>0,621 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	35,58 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	16,10 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	9,32 dm/a	<b>0,932 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	23,72 a	

A II-7: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15191 (3/3).

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc+O	0,5	5	12	60	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	22,7	222	12	2754			150 mm/a	
						m ü. GW	22,7 m	227 dm
						effekt DWT	9 dm	
						Zs	218 dm	
						RSO4	1,15	
Summe		227		2814				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,30 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,99 dm/a	<b>0,699 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	31,17 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,30 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	10,49 dm/a	<b>1,049 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	20,78 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc+O	0,5	5	12	60	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	22,7	222	12	2754			150 mm/a	
						m ü. GW	22,7 m	227 dm
						effekt DWT	6 dm	
						Zs	221 dm	
						RSO4	1,15	
Summe		227		2814				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,27 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	7,01 dm/a	<b>0,701 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	31,53 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,27 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	10,51 dm/a	<b>1,051 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	21,02 a				

A II-8: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15193 (1/5).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort 1519:**

Teufe [m]	Tonanteil		Schluffanteil		LD [g/cm <sup>3</sup> ]	pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]	
	[%]		I	[%]					
1	0,5		3,0		1,42	Ld2	1,41	mS	13
3	0,7		3,6		1,42	Ld2	1,41	mS	13
4	0,1		0,7		1,42	Ld2	1,42	mS	13
7	0,0		3,7		1,42	Ld2	1,42	mS	13
12	0,4		15,3		1,42	Ld2	1,40	fS	19
14	2,4		47,7		1,42	Ld2	1,36	U	39
18	0,7		34,7		1,42	Ld2	1,38	S	13
19	0,7		3,3		1,42	Ld2	1,41	fS	19
21	1,7		0,5		1,42	Ld2	1,41	fS	19
23	2,7		26,8		1,42	Ld2	1,38	fS	19
24	2,0		6,1		1,42	Ld2	1,40	mS	13
27	1,1		4,0		1,42	Ld2	1,41	mS	13
31	0,9		3,6		1,42	Ld2	1,41	mS	13
32	1,2		1,1		1,42	Ld2	1,41	mS	13
35	0,9		4,4		1,42	Ld2	1,41	mS	13
38	0,5		1,8		1,42	Ld2	1,42	mS	13
39	7,2		8,6		1,42	Ld2	1,38	S,mg,t,u	13

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
26,3-28,3	mS	2	40
28,3-29,3	mS	4	40
			<b>80</b>

A II-8: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15193 (2/5).

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc, O	0,5	5	12	60	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs2,g2	0,8	3	14	42			150 mm/a	
mS,fs	15	142	14	1988		m ü. GW	29,3 m	293 dm
fS,ms2,u1	16,8	18	16	288		effekt DWT	9 dm	
fS,ms2	19	22	14	308				
fS,ms2	22	30	14	420		Zs	284 dm	
U	23	10	43	430		RSO4	1,10	
brk	23,6	6	43	258				
fS,ms	25,5	19	14	266				
mS,fs,brk1	29	35	14	490				
mS,fs,brk1	29,3	3	14	42				
Summe		293		4592				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,45 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	5,73 dm/a	<b>0,573 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	49,56 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,45 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	8,60 dm/a	<b>0,860 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	33,04 a	

A II-8: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15193 (3/5).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc, O	0,5	5	12	60	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs2,g2	0,8	3	14	42			150 mm/a	
mS,fs	15	142	14	1988		m ü. GW	29,3 m	293 dm
fS,ms2,u1	16,8	18	16	288		effekt DWT	6 dm	
fS,ms2	19	22	14	308				
fS,ms2	22	30	14	420		Zs	287 dm	
U	23	10	43	430		RSO4	1,10	
brk	23,6	6	43	258				
fS,ms	25,5	19	14	266				
mS,fs,brk1	29	35	14	490				
mS,fs,brk1	29,3	3	14	42				
Summe		293		4592				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,39 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	5,75 dm/a	<b>0,575 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	49,92 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,39 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	8,62 dm/a	<b>0,862 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	33,28 a	

A II-8: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15193 (4/5).

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc, O	0,5	5	12	60	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs2,g2	0,8	3	15	45			150 mm/a	
mS,fs	15	142	15	2130		m ü. GW	29,3 m	293 dm
fS,ms2,u1	16,8	18	15	270		effekt DWT	9 dm	
fS,ms2	22	30	15	450		Zs	284 dm	
U	23	10	34	340		RSO4	1,10	
brk	23,6	6	15	170				
fS,ms	25,5	19	16	304				
mS,fs,brk1	29	35	17	595				
mS,fs,brk1	29,3	3	18	134				
Summe		293		4828				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	18,37 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	5,44 dm/a	<b>0,544 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	52,16 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	18,37 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	8,17 dm/a	<b>0,817 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	34,77 a	

A II-8: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15193 (5/5).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
Lc, O	0,5	5	12	60	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs2,g2	0,8	3	15	45			150 mm/a	
mS,fs	15	142	15	2130		m ü. GW	29,3 m	293 dm
fS,ms2,u1	16,8	18	15	270		effekt DWT	6 dm	
fS,ms2	19	22	15	330				
fS,ms2	22	30	15	450		Zs	287 dm	
U	23	10	34	340		RSO4	1,10	
brk	23,6	6	15	170				
fS,ms	25,5	19	16	304				
mS,fs,brk1	29	35	17	595				
mS,fs,brk1	29,3	3	18	134				
Summe		293		4828				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv	18,30 mm/dm					
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs	5,46 dm/a		<b>0,546 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts	52,52 a					
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv	18,30 mm/dm					
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs	8,20 dm/a		<b>0,820 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts	35,01 a					

A II-9: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15194 (1/5).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort 15194**

Teufe [m]	Tonanteil		Schluffanteil		LD [g/cm <sup>3</sup> ]		pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]
	[%]		l	[%]					
0,4	1,0		3,0		1,42	Ld2	1,41	S	13
3,0	1,0		2,0		1,42	Ld2	1,41	fS	19
4,0	1,5		4,4		1,42	Ld2	1,41	mS	13
6,0	1,2		3,6		1,42	Ld2	1,41	mS	13
8,0	1,2		3,7		1,42	Ld2	1,41	mS	13
10,0	1,2		3,7		1,42	Ld2	1,41	fS	19
12,0	1,7		5,2		1,42	Ld2	1,41	fS	19
14,0	1,7		5,2		1,42	Ld2	1,41	fS	19
16,0	1,7		5,2		1,42	Ld2	1,41	fS	19
17,9	4,0		13,0		1,42	Ld2	1,39	fS	19
20,0	3,0		7,0		1,42	Ld2	1,40	fS	19
21,2	3,0		7,0		1,42	Ld2	1,40	fS	19
21,8	1,0		2,0		1,42	Ld2	1,41	mS	13
22,0	14,0		42,0		1,42	Ld2	1,31	U,s	39
23,0	1,5		4,5		1,42	Ld2	1,41	fS	19
23,9	4,0		7,0		1,42	Ld2	1,39	fS	19
24,0	0,5		1,5		1,42	Ld2	1,42	mS	13
24,8	0,7		2,2		1,42	Ld2	1,41	mS	13
25,0	0,7		2,3		1,42	Ld2	1,41	mS	13
28,0	0,2		0,7		1,42	Ld2	1,42	mS	13
29,5	0,7		2,2		1,42	Ld2	1,41	mS	13

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
26,45-28,45	mS	2	40
28,45-29,45	mS	5	50
			<b>90</b>

A II-9: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15194 (2/5).

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
S	0,4	4,0	14	56	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	3,0	26,0	16	416			150 mm/a	
mS	8,0	50,0	14	700		m ü. GW	29,45 m	295 dm
fS	21,2	132,0	16	2112		effekt DWT	9 dm	
mS	21,8	5,5	14	77				
U	22,0	2,5	43	107,5		Zs	285,5 dm	
fS	23,0	10,0	16	160		RSO4	1,10	
fS	23,9	9,0	16	144				
mS	24,0	1,0	14	14				
fS	24,8	7,5	16	120				
mS	28,0	32,5	14	455				
mS	29,5	14,5	14	203				
Summe		294,5		4564,5				

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,13 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	5,84 dm/a	<b>0,584 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	48,91 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	17,13 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	8,76 dm/a	<b>0,876 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	32,61 a	

A II-9: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15194 (3/5).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
S	0,4	4	14	56	84	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	3	26	16	416			150 mm/a	
mS	8	50	14	700		m ü. GW	29,45 m	295 dm
fS	21,2	132	16	2112		effekt DWT	6 dm	
mS	21,75	5,5	14	77				
U	22	2,5	43	107,5		Zs	288,5 dm	
fS	23	10	16	160		RSO4	1,10	
fS	23,9	9	16	144				
mS	24	1	14	14				
fS	24,75	7,5	16	120				
mS	28	32,5	14	455				
mS	29,45	14,5	14	203				
Summe		294,5		4564,5				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv		17,10 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs		5,85 dm/a	<b>0,585 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts		49,33 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv		17,10 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs		8,77 dm/a	<b>0,877 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts		32,89 a				

A II-9: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15194 (4/5).

**Variante 2: Berechnung von  $t_s$  und  $v_s$  mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]	
S	0,4	4	12	48	108	
fS	3	26	15	390		
mS	8	50	15	750		
fS	21,2	132	15	1980		
U	22	2,5	34	85		
fS	23	10	15	150		
fS	23,9	9	15	135		
mS	24	1	16	16		
fS	24,75	7,5	17	127,5		
mS	28	32,5	18	585		
mS	29,45	14,5	19	365,5		
Summe		230		4714,5		

Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
	150 mm/a	
Meter über Grundwasser	29,45 m	295 dm
effekt DWT	9 dm	
Zs	285,5 dm	
RSO4	1,10	

Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	18,00 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	5,56 dm/a	<b>0,556 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	51,39 a	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]	wv	18,00 mm/dm	
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]	vs	8,33 dm/a	<b>0,833 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]	ts	34,26 a	

A II-9: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort 15194 (5/5).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
S	0,4	4	12	48	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS	3	26	15	390			150 mm/a	
mS	8	50	15	750		Meter über Grundwasser	29,45 m	295 dm
fS	21,2	132	15	1980		effekt DWT	6 dm	
mS	21,75	5,5	15	82,5				
U	22	2,5	34	85		Zs	288,5 dm	
fS	23	10	15	150		RSO4	1,11	
fS	23,9	9	15	135				
mS	24	1	16	16				
fS	24,75	7,5	17	127,5				
mS	28	32,5	18	585				
mS	29,45	14,5	19	365,5				
Summe		230		4714,5				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,94 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,58 dm/a	<b>0,558 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	51,75 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,94 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,36 dm/a	<b>0,836 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	34,50 a				

A II-10: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B06 (1/5).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort B06**

Teufe [m]	Tonanteil		Schluffanteil		LD [g/cm <sup>3</sup> ]	pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]	
	[%]		I	[%]					
0,2	0,5		3,0		1,42	Ld2	1,41	mS	13
2,0	0,7		3,6		1,42	Ld2	1,41	mS	13
3,0	0,1		0,7		1,42	Ld2	1,42	mS	13
5,1	0,0		3,7		1,42	Ld2	1,42	mS	13
7,0	0,4		15,3		1,42	Ld2	1,40	fS	19
9,0	2,4		47,7		1,42	Ld2	1,36	U	39
11,0	0,7		34,7		1,42	Ld2	1,38	S	13

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
6,0-8,0	fS	1	20
8,0-9,0	U	3	30
			<b>50</b>

A II-10: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B06 (2/5).

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS	0,2	2,0	14	28	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS	2,0	18,0	14	252			150 mm/a	
mS	3,0	10,0	14	140		m ü. GW	9 m	90 dm
mS	5,1	21,0	14	294		effekt DWT	9 dm	
fS	7,0	19,0	16	304				
U	9,0	20,0	43	860		Zs	81 dm	
Summe		90,0		1878		RSO4	1,11	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	24,06 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	4,16 dm/a		<b>0,416 m/a</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	19,49 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	24,06 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,23 dm/a		<b>0,623 m/a</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	12,99 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS	0,2	2	14	28	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS	2	18	14	252			150 mm/a	
mS	3	10	14	140		m ü. GW	9 m	90 dm
mS	5,1	21	14	294		effekt DWT	6 dm	
fS	7	19	16	304				
U	9	20	43	860		Zs	84 dm	
Summe		90		1878		RSO4	1,11	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	23,70 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	4,22 dm/a	<b>0,422 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	19,91 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	23,70 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,33 dm/a	<b>0,633 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	13,27 a				

A II-10: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B06 (3/5).

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS	0,2	2	12	24	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS	2	18	12	216			150 mm/a	
mS	3	10	12	120		Meter über Grundwasser	9 m	90 dm
mS	5,1	21	12	252		effekt DWT	9 dm	
U	9	20	34	730		Zs	81 dm	
Summe		90		1627		RSO4	1,11	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	20,86 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	4,79 dm/a	<b>0,479 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	16,90 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	20,86 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	7,19 dm/a	<b>0,719 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	11,27 a				

A II-10: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B06 (4/5).

A II-10: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B06 (5/5).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS	0,2	2	12	24	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS	2	18	12	216			150 mm/a	
mS	3	10	12	120		Meter über Grundwasser	9 m	90 dm
mS	5,1	21	12	252		effekt DWT	6 dm	
fS	7	19	15	285				
U	9	20	34	730		Zs	84 dm	
Summe		90		1627		RSO4	1,11	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv	20,55 mm/dm					
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs	4,87 dm/a		<b>0,487 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts	17,26 a					
Volumenanteil Wasser [mm/dm]		wv	20,55 mm/dm					
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]		vs	7,30 dm/a		<b>0,730 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]		ts	11,51 a					

A II-11: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B09 (1/3).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort B09**

Teufe [m]	Tonanteil [%]	Schluffanteil I [%]	LD [g/cm <sup>3</sup> ]		pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]
0,2	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	13
4,0	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	13
6,0	0,0	0,2	1,42	Ld2	1,42	mS	13
9,0	0,0	0,2	1,42	Ld2	1,42	mS	13
12,0	0,0	2,6	1,42	Ld2	1,42	fS	19
16,0	0,0	2,6	1,42	Ld2	1,42	fS	19
18,0	0,0	0,7	1,42	Ld2	1,42	fS	19
22,0	0,0	1,8	1,42	Ld2	1,42	fS	19
24,0	0,0	0,3	1,42	Ld2	1,42	fS	19
27,0	0,0	0,1	1,42	Ld2	1,42	fS	19
28,0	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	13
29,0	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	13

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
25,4-27,4	mS	2	40
27,4-28,4	mS	4	40
			<b>80</b>

Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+A	0,5	5	14	70	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS+A	1,3	8	14	112			150 mm/a	
mS, fs',gs'	4,8	35	14	490		m ü. GW	28,4 m	284 dm
mS,gs,fs'	7,2	24	14	336		effekt DWT	9 dm	
mS,fs,gs'	9,7	25	14	350				
fS,ms,gs'	11,4	17	16	272		Zs	275 dm	
fS,ms,u'	26,5	151	16	2416		RSO4	1,07	
mS,fs,u'	28,4	19	14	266				
Summe		284		4312				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,36 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,11 dm/a				<b>0,611 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	44,99 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,36 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,17 dm/a				<b>0,917 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	29,99 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+A	0,5	5	14	70	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS+A	1,3	8	14	112			150 mm/a	
mS, fs',gs'	4,8	35	14	490		m ü. GW	28,4 m	284 dm
mS,gs,fs'	7,2	24	14	336		effekt DWT	6 dm	
mS,fs,gs'	9,7	25	14	350				
fS,ms,gs'	11,4	17	16	272		Zs	278 dm	
fS,ms,u'	26,5	151	16	2416		RSO4	1,07	
mS,fs,u'	28,4	19	14	266				
Summe		284		4312				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,33 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,12 dm/a				<b>0,612 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	45,41 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,33 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,18 dm/a				<b>0,918 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	30,27 a				

A II-11: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B09 (2/3).

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

A II-11: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B09 (3/3).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+A	0,5	5	12	60	108			
mS+A	1,3	8	12	96				
mS, fs',gs'	4,8	35	12	420		Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,gs,fs'	7,2	24	12	288			150 mm/a	
mS,fs,gs'	9,7	25	12	300		Meter über Grundwasser	28,4 m	284 dm
fS,ms,gs'	11,4	17	15	255		effekt DWT	9 dm	
fS,ms,u'	26,5	151	15	2265		Zs	275 dm	
mS,fs,u'	28,4	19	12	308		RSO4	1,07	
Summe		265		3992				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,20 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,58 dm/a				<b>0,658 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	41,81 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,20 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,87 dm/a				<b>0,987 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	27,87 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+A	0,5	5	12	60	72			
mS+A	1,3	8	12	96				
mS, fs',gs'	4,8	35	12	420		Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,gs,fs'	7,2	24	12	288			150 mm/a	
mS,fs,gs'	9,7	25	12	300		Meter über Grundwasser	28,4 m	284 dm
fS,ms,gs'	11,4	17	15	255		effekt DWT	6 dm	
fS,ms,u'	26,5	151	15	2265		Zs	278 dm	
mS,fs,u'	28,4	19	12	308		RSO4	1,07	
Summe		265		3992				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,17 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,59 dm/a				<b>0,659 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	42,17 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,17 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,89 dm/a				<b>0,989 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	28,11 a				

A II-12: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B10 (1/3).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort B10**

Teufe [m]	Tonanteil [%]	Schluffanteil I [%]	LD [g/cm <sup>3</sup> ]		pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]
3,0	2,1	3,8	1,42	Ld2	1,41	mS	12
5,0	1,0	3,4	1,42	Ld2	1,41	mS	12
8,0	0,3	5,6	1,42	Ld2	1,41	mS	12
11,0	1,2	9,7	1,42	Ld2	1,40	fS	15
13,0	0,2	3,6	1,42	Ld2	1,42	fS	15
15,0	0,0	1,1	1,42	Ld2	1,42	fS	15
17,0	0,0	2,7	1,42	Ld2	1,42	mS	12
20,0	0,0	1,2	1,42	Ld2	1,42	fS	15
23,0	0,8	0,8	1,42	Ld2	1,42	fS	15
25,0	0,8	5,1	1,42	Ld2	1,41	H,fs.u'	34
28,0	1,0	23,0	1,42	Ld2	1,39	H,fs.u'	34

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
22,8-24,8	H,fs.u'	1	20
24,8-25,8	H,fs.u'	3	30
			<b>50</b>

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

A II-12:  
Ermittlung der  
Verlagerungsges-  
chwindigkeit von  
Sulfat - Standort  
B10 (2/3).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	1,4	14	14	196	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,u'	5,8	44	14	616			150 mm/a	
fS	15,0	92	16	1472		Meter über Grundwasser	25,8 m	258 dm
mS	17,0	20	14	280		effekt DWT	9 dm	
fS,ms	25,5	85	16	1360				
H, fs, u'	25,8	3	43	129		Zs	249 dm	
Summe		258		4053		RSO4	1,10	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,47 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,72 dm/a				<b>0,572 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	43,50 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,47 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,59 dm/a				<b>0,859 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	29,00 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	1,4	14	14	196	84	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,u'	5,8	44	14	616			150 mm/a	
fS	15	92	16	1472		Meter über Grundwasser	25,8 m	258 dm
mS	17	20	14	280		effekt DWT	6 dm	
fS,ms	25,5	85	16	1360				
H, fs, u'	25,8	3	43	129		Zs	252 dm	
Summe		258		4053		RSO4	1,10	
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,43 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,74 dm/a				<b>0,574 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	43,92 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,43 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,61 dm/a				<b>0,861 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	29,28 a				

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	1,4	14	12	168	108			
mS,fs,u'	5,8	44	12	528				
fS	15	92	15	1380				
mS	17	20	12	240				
fS,ms	25,5	85	15	1275				
H, fs, u'	25,8	3	34	152				
Summe		258		3743				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,17 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,19 dm/a		<b>0,619</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	40,26 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,17 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,28 dm/a		<b>0,928</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	26,84 a				

Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
	150 mm/a	
Meter über Grundwasser	25,8 m	258 dm
effekt DWT	9 dm	
Zs	249 dm	
RSO4	1,10	

A II-12:  
Ermittlung der  
Verlagerungsges-  
chwindigkeit von  
Sulfat - Standort  
B10 (3/3).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	1,4	14	12	168	72			
mS,fs,u'	5,8	44	12	528				
fS	15	92	15	1380				
mS	17	20	12	240				
fS,ms	25,5	85	15	1275				
H, fs, u'	25,8	3	34	152				
Summe		258		3743				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,12 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,20 dm/a		<b>0,620</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	40,62 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,12 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,31 dm/a		<b>0,931</b>		
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	27,08 a				

Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
	150 mm/a	
Meter über Grundwasser	25,8 m	258 dm
effekt DWT	6 dm	
Zs	252 dm	
RSO4	1,10	

A II-13: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B14 (1/3).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort B14**

Teufe [m]	Tonanteil	Schluffantei		LD		pt	Bodenart	FK
	[%]	l	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]		[g/cm <sup>3</sup> ]		[mm/dm]
1,0	0,6		3,1	1,42	Ld2	1,41	mS	12
4,0	0,0		7,6	1,42	Ld2	1,41	fS	15
6,0	0,0		3,0	1,42	Ld2	1,42	fS	15
8,0	0,0		3,7	1,42	Ld2	1,42	fS	15
11,0	2,5		9,9	1,42	Ld2	1,40	fS	15
13,0	0,0		2,5	1,42	Ld2	1,42	fS	15
15,0	0,0		3,7	1,42	Ld2	1,42	mS	12
16,0	0,0		1,9	1,42	Ld2	1,42	fS	15
18,0	1,1		20,1	1,42	Ld2	1,39	fS	15
22,0	0,4		11,3	1,42	Ld2	1,41	fS	15

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
16,8-18,8	fS	2	40
18,8-19,8	fS	5	50
			<b>90</b>

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

A II-13: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B14 (2/3).

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+O,d	1,0	10	14	140	126			
fS,ms,d	6,0	50	16	800		Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS,ms,d	13,0	70	16	1120			150 mm/a	
fS+mS,gs,d	15,0	20	16	320		Meter über Grundwasser	19,8 m	198
fS+mS,d	16,0	10	16	160		effekt DWT	9 dm	
fS,u',ms',f1	18,0	20	16	320		Zs	189 dm	
fS,ms,u',fg',f:	19,0	10	16	160		RSO4	1,09	
fS,ms,u',fg',f:	19,8	8	16	128				
Summe		198		3148				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,46 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,73 dm/a				<b>0,573 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	33,01 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,46 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,59 dm/a				<b>0,859 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	22,01 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+O,d	1	10	14	140	84			
fS,ms,d	6	50	16	800		Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS,ms,d	13	70	16	1120			150 mm/a	
fS+mS,gs,d	15	20	16	320		Meter über Grundwasser	19,8 m	198
fS+mS,d	16	10	16	160		effekt DWT	6 dm	
fS,u',ms',f1	18	20	16	320		Zs	192 dm	
fS,ms,u',fg',f:	19	10	16	160		RSO4	1,09	
fS,ms,u',fg',f:	19,8	8	16	128				
Summe		190		3148				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,41 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,74 dm/a				<b>0,574 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	33,43 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	17,41 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,62 dm/a				<b>0,862 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	22,29 a				

**Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+O,d	1	10	12	120	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS,ms,d	6	50	15	750			150 mm/a	
fS,ms,d	13	70	15	1050		Meter über Grundwasser	19,8 m	198 dm
fS+mS,gs,d	15	20	15	300		effekt DWT	9 dm	
fS+mS,d	16	10	15	150				
fS,u',ms',f1	18	20	15	300		Zs	189 dm	
fS,ms,u',fg',f.	19	10	15	150		RSO4	1,09	
fS,ms,u',fg',f.	19,8	8	15	210				
Summe		190		3030				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,88 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,92 dm/a				<b>0,592 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	31,90 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,88 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,89 dm/a				<b>0,889 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	21,27 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+O,d	1	10	12	120	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
fS,ms,d	6	50	15	750			150 mm/a	
fS,ms,d	13	70	15	1050		Meter über Grundwasser	19,8 m	198 dm
fS+mS,gs,d	15	20	15	300		effekt DWT	6 dm	
fS+mS,d	16	10	15	150				
fS,u',ms',f1	18	20	15	300		Zs	192 dm	
fS,ms,u',fg',f.	19	10	15	150		RSO4	1,09	
fS,ms,u',fg',f.	19,8	8	15	210				
Summe		190		3030				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,80 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	5,95 dm/a				<b>0,595 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	32,26 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	16,80 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	8,93 dm/a				<b>0,893 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	21,51 a				

A II-13:  
Ermittlung der  
Verlagerungsgeschwindigkeit  
von Sulfat -  
Standort B14  
(3/3).

A II-14: Ermittlung der Verlagerungsgeschwindigkeit von Sulfat - Standort B18 (1/3).

**Ermittlung der Lagerungsdichte (Ld) und Trockenrohdichte (pt) nach Wessolek et al. 2009, Standort B14**

Teufe [m]	Tonanteil [%]	Schluffanteil I [%]	LD [g/cm <sup>3</sup> ]		pt [g/cm <sup>3</sup> ]	Bodenart	FK [mm/dm]
0,8	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
2,2	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
3,8	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
5,2	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
11,4	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	mS	12
14,0	0,2	5,3	1,42	Ld2	1,41	fS	15
16,0	0,3	4,4	1,42	Ld2	1,41	fS	15
18,0	0,0	0,0	1,42	Ld2	1,42	fS	15
20,0	0,2	4,3	1,42	Ld2	1,41	fS	15
22,0	0,6	7,3	1,42	Ld2	1,41	fS	15
24,0	0,7	8,7	1,42	Ld2	1,41	fS	15
26,0	1,2	38,2	1,42	Ld2	1,38	fS	15
29,0	0,3	23,1	1,42	Ld2	1,40	fS	15
32	0,47	23,0129	1,42	Ld2	1,39	mS	12
33	0	0	1,42	Ld2	1,42	mS	12

**Zuschlag Grundwassereinfluss**

Teufe [m]	Sediment	FK [mm/dm]	FK [mm]
26,8-28,8	fS	2	40
28,8-29,8	mS	4	40
			<b>80</b>

**Variante 1: Berechnung von ts und vs mit TRD (Wessolek et al. 2009) und FK nach BKA (Eckelmann et al. 2005)**

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	0,8	8	14	112	126	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs'	2,2	14	14	196			150 mm/a	
mS,gs,fs'	3,8	16	14	224		Meter über Grundwasser	29,8 m	298
mS,gs,g'	5,2	14	14	196		effekt DWT	9 dm	
mS,fs,gs'	11,4	62	14	868				
fS,ms	23,8	124	16	1984		Zs	289 dm	
mS,fs,u'	29,8	60	14	840		RSO4	1,07	
Summe		298		4420				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,89 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,30 dm/a				<b>0,630 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	45,91 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,89 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,44 dm/a				<b>0,944 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	30,61 a				

DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	0,8	8	14	112	84	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs'	2,2	14	14	196			150 mm/a	
mS,gs,fs'	3,8	16	14	224		Meter über Grundwasser	29,8 m	298
mS,gs,g'	5,2	14	14	196		effekt DWT	6 dm	
mS,fs,gs'	11,4	62	14	868				
fS,ms	23,8	124	16	1984		Zs	292 dm	
mS,fs,u'	29,8	60	14	840		RSO4	1,07	
Summe		298		4420				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,87 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,30 dm/a				<b>0,630 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	46,33 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	15,87 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	9,45 dm/a				<b>0,945 m/a</b>
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	30,89 a				

A II-15:  
Ermittlung der  
Verlagerungsgeschwindigkeit von  
Sulfat - Standort  
B18 (2/3).

Variante 2: Berechnung von ts und vs mit TRD und FK nach Wessolek et al. 2009

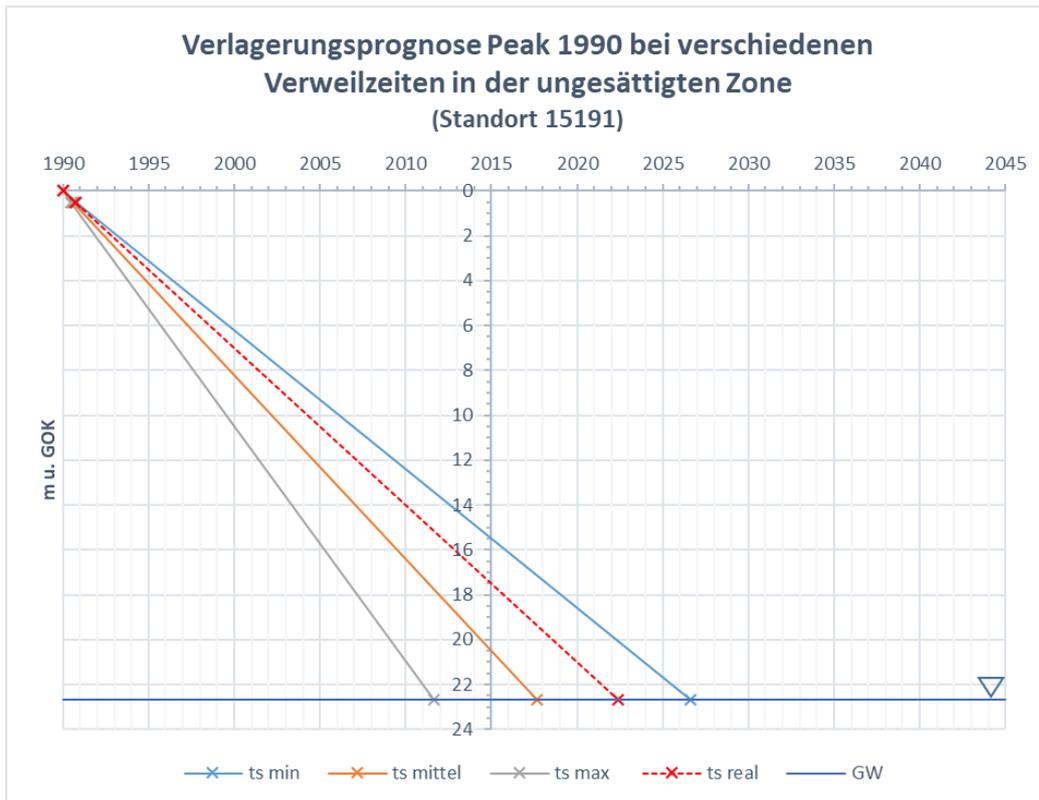
DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	0,8	8	12	96	108	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs'	2,2	14	12	168			150 mm/a	
mS,gs,fs'	3,8	16	12	192		Meter über Grundwasser:	29,8 m	298 dm
mS,gs,g'	5,2	14	12	168		effekt DWT	9 dm	
mS,fs,gs'	11,4	62	12	744				
fS,ms	23,8	124	15	1900		Zs	289 dm	
mS,fs,u'	29,8	60	12	760		RSO4	1,07	
Summe		298		4028				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,50 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,90 dm/a	<b>0,690 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	41,90 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,50 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	10,34 dm/a	<b>1,034 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	27,94 a				

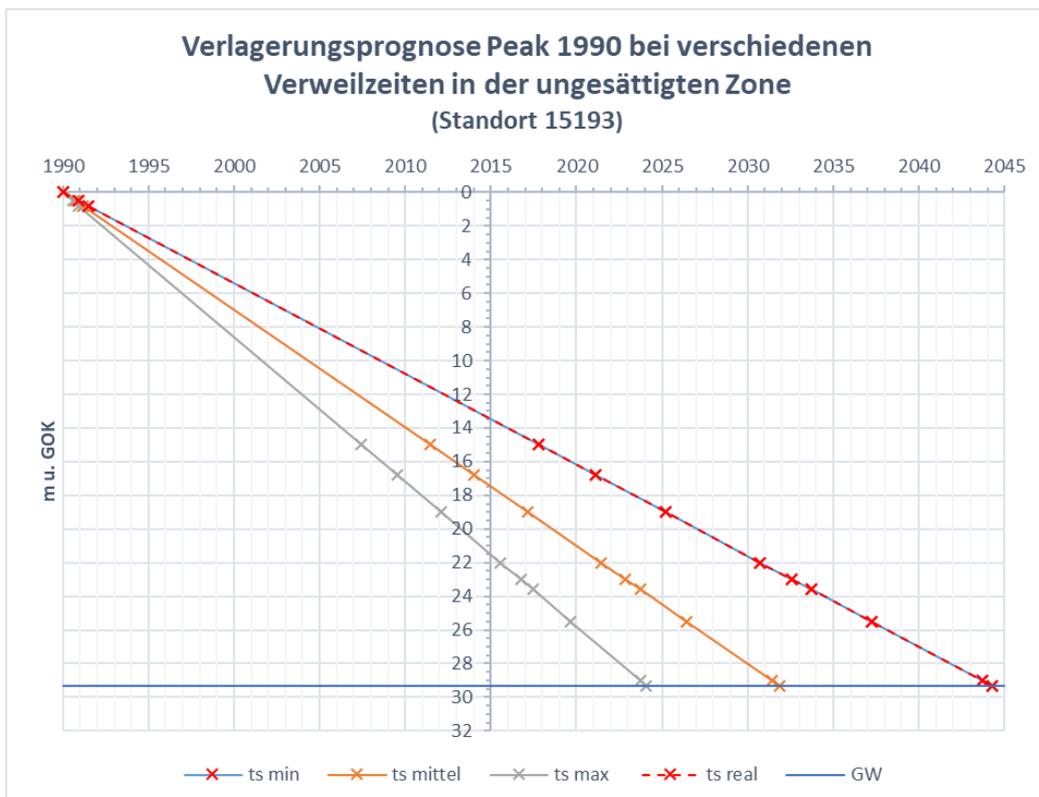
DIN 19732:2011-10

Bodenart	Teufe [m]	Mächtigkeit [dm]	FK [mm/dm]	FK [mm]	FKWe [mm]			
mS+Mu	0,8	8	12	96	72	Sickerwasserrate SR:	100 mm/a	
mS,fs,gs'	2,2	14	12	168			150 mm/a	
mS,gs,fs'	3,8	16	12	192		Meter über Grundwasser:	29,8 m	298 dm
mS,gs,g'	5,2	14	12	168		effekt DWT	6 dm	
mS,fs,gs'	11,4	62	12	744				
fS,ms	23,8	124	15	1860		Zs	292 dm	
mS,fs,u'	29,8	60	12	800		RSO4	1,07	
Summe		298		4028				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,47 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	6,91 dm/a	<b>0,691 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	42,26 a				
Volumenanteil Wasser [mm/dm]			wv	14,47 mm/dm				
Verlagerungsgeschwindigkeit SW [dm/a]			vs	10,36 dm/a	<b>1,036 m/a</b>			
Verweilzeit des Sickerwassers [a]			ts	28,18 a				

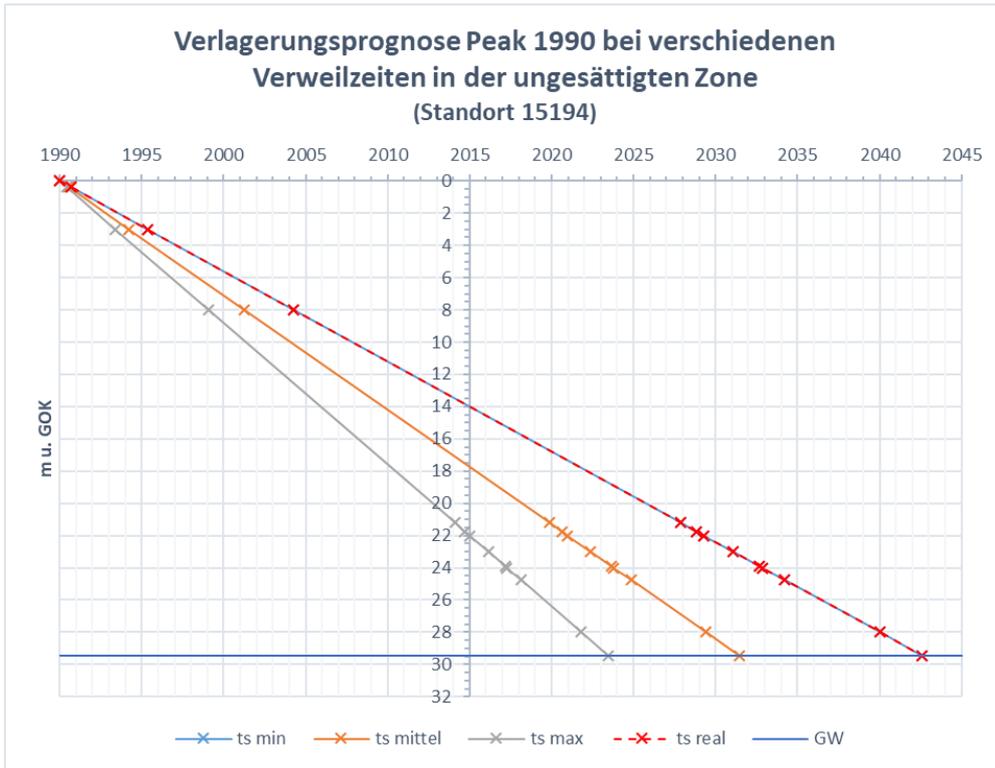
A II-16:  
Ermittlung der  
Verlagerungsgeschwindigkeit von  
Sulfat - Standort  
B18 (3/3).



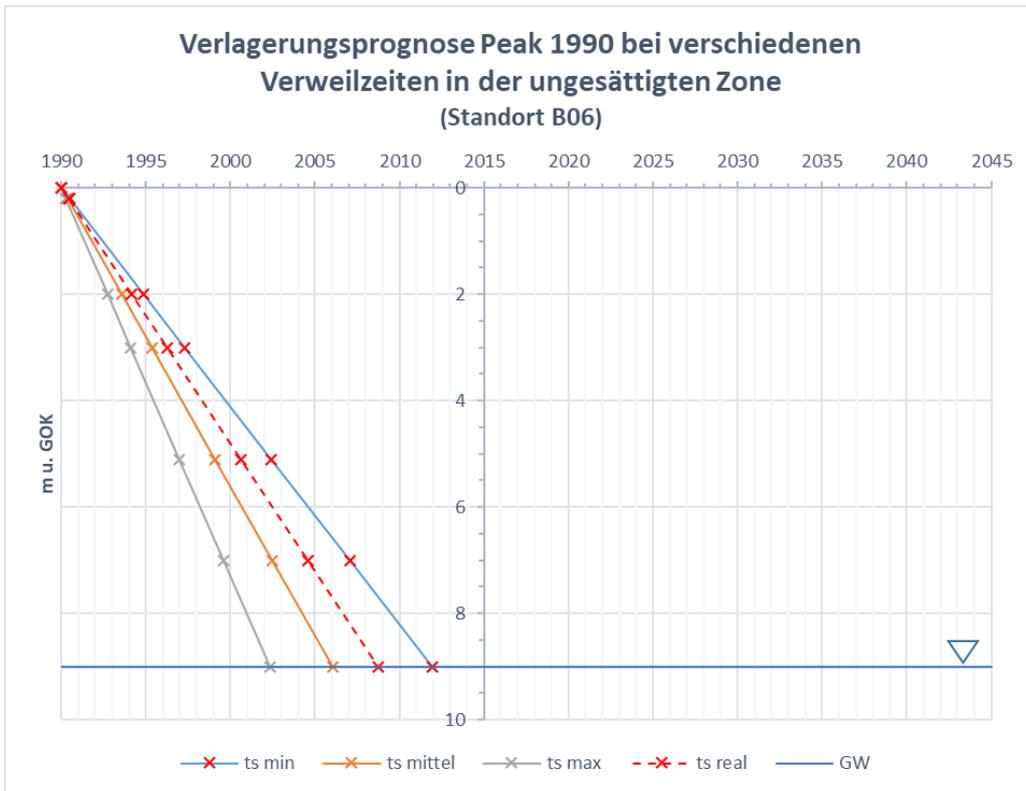
A II-17: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort 15191.



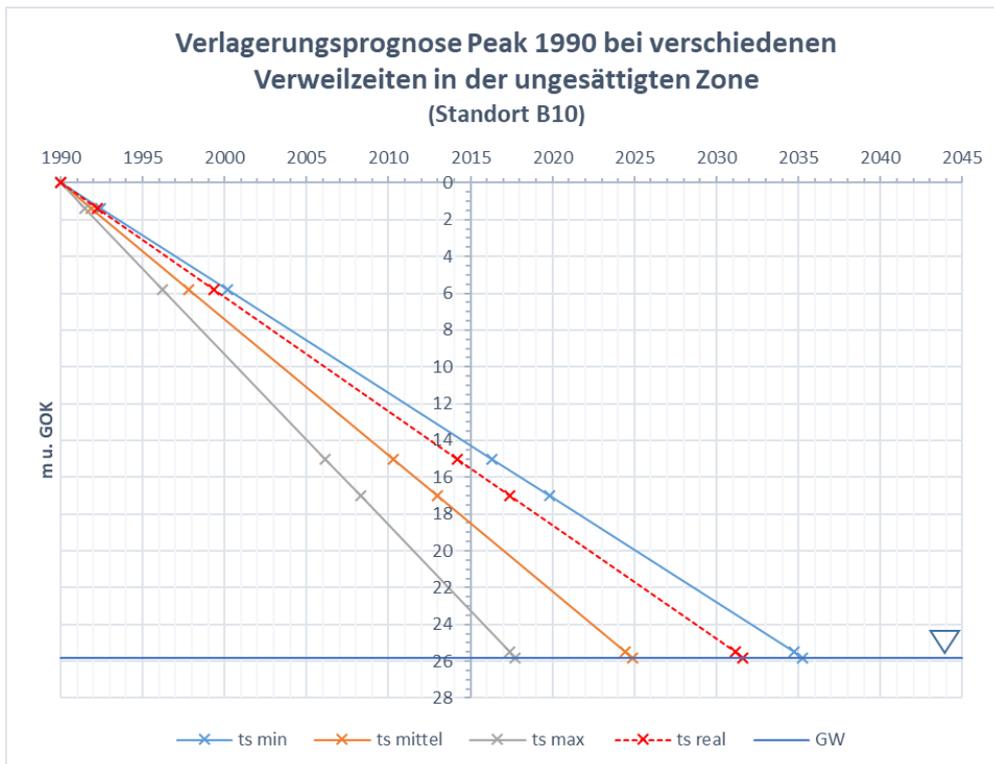
A II-18: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort 15193.



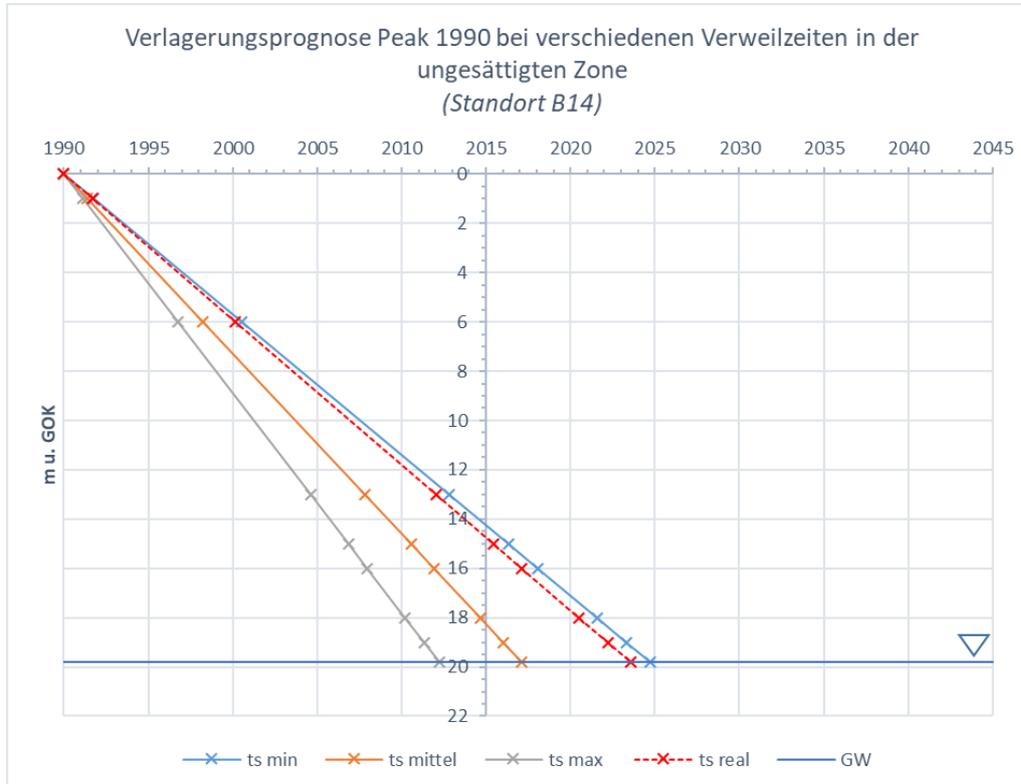
A II-19: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort 15194.



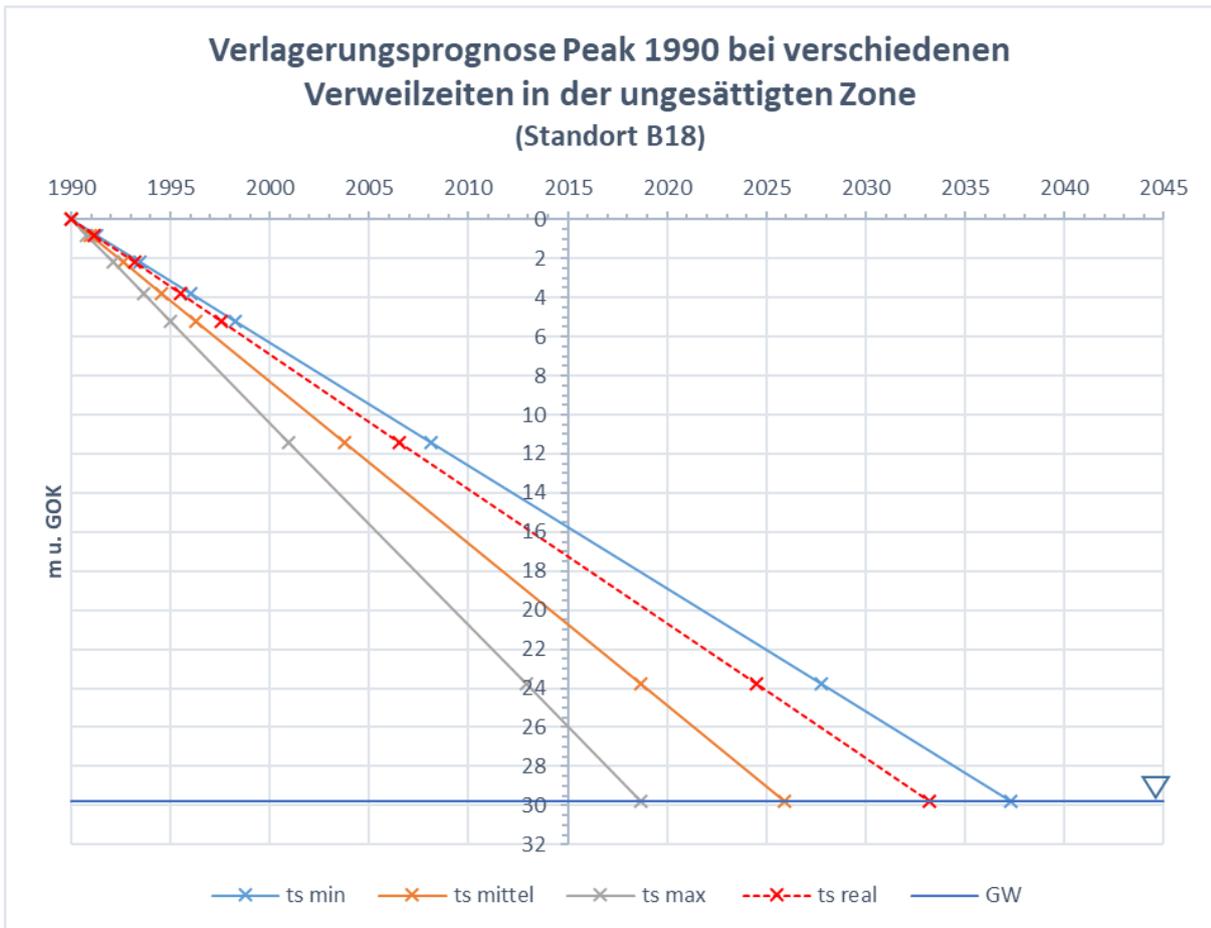
A II-20: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B06.



AII-21: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B10.

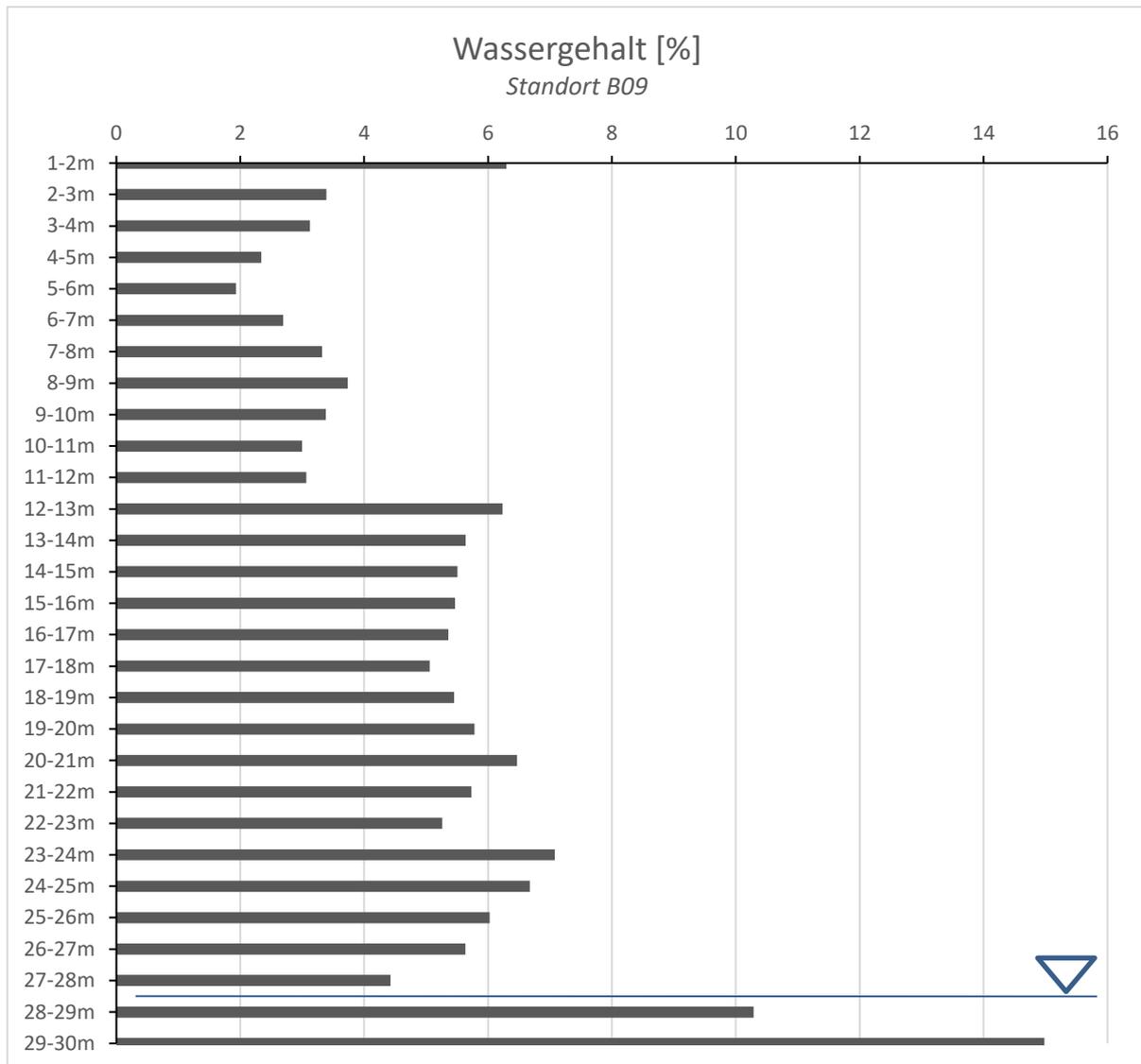


A II-22: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B14.

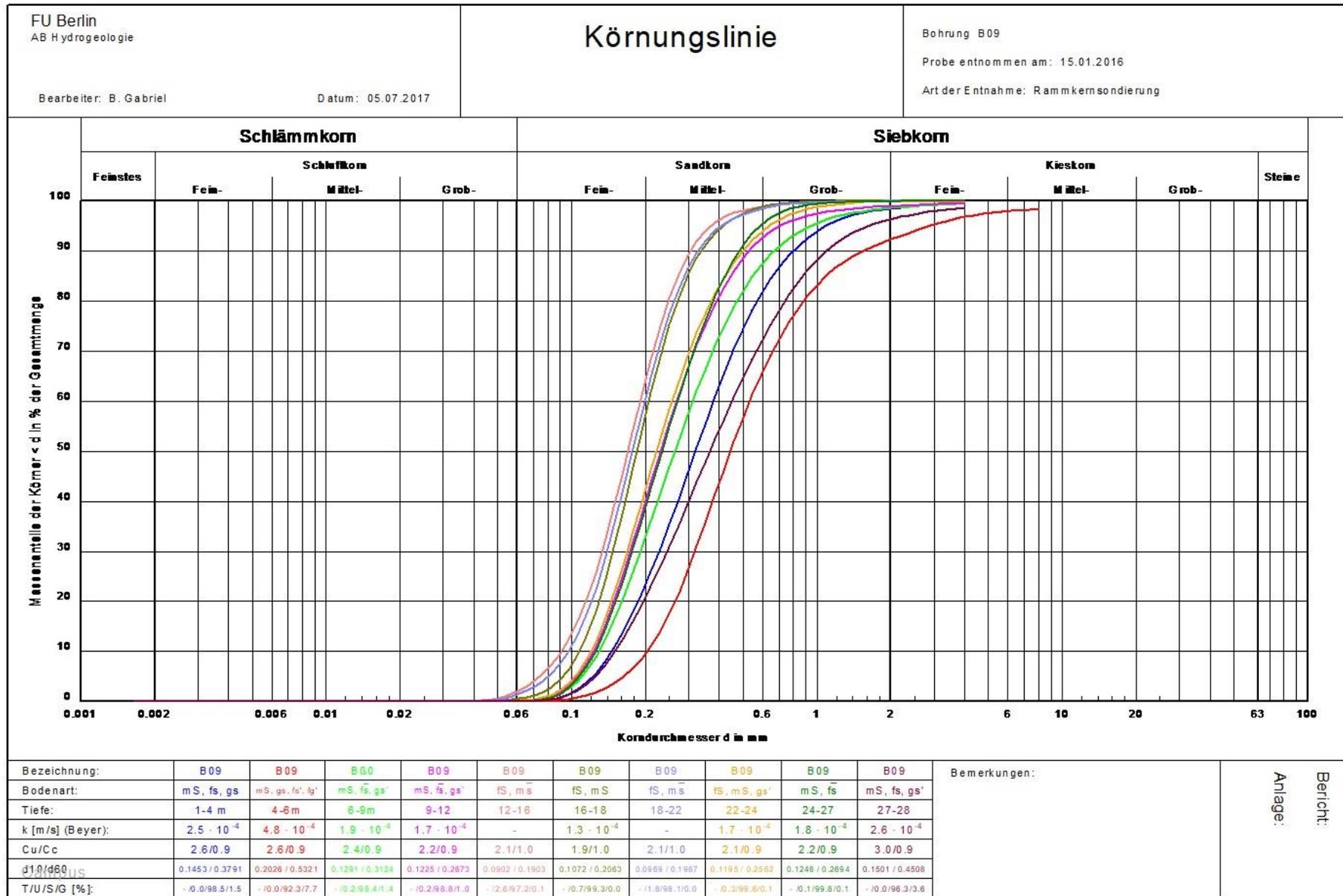


A II-23: Verlagerungsprognose des Peaks der atmosphärischen SO<sub>2</sub>-Deposition aus dem Jahr 1990 anhand der Verweilzeit des Sulfats in der ungesättigten Zone am Standort B18.

### Anhang III Sedimentologische Untersuchungen



A III-1: Wassergehalt aufgetragen über die Tiefe am Standort B09.



A III-2: Körnungslinien Standort B09 .

A III-3: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik (0,0 entspricht < Nachweisgrenze) – Eluate Standort B09 (1/3).

m u. GOK	Lf	pH	K	Ca	Mg	Na	Cl	NO3	SO4	PO4	Fe	Mn	F	HCO3
[µS/cm]			[mg/kg]											
1,0-1,25	131.2	6.75	3.40	50.00	3.60	2.60	5.20	3.40	25.60	0.00	4.20	0.40	0.40	85.26
1.5	48.7	6.59	1.40	16.20	2.00	3.40	9.00	0.00	6.40	0.00	9.20	0.20	0.40	60.90
1.75	27	6.37	1.40	9.20	1.40	1.00	11.00	0.00	3.20	0.00	7.80	0.20	0.00	36.54
2	22	6.49	1.00	7.00	0.80	0.80	14.60	0.00	2.80	0.00	4.20	0.20	0.20	60.90
2.2	79.3	6.86	1.20	18.20	1.00	2.40	11.60	0.00	11.20	0.00	2.60	0.12	0.40	60.90
2.4	34	6.66	1.00	11.20	0.60	1.00	5.20	0.00	3.20	0.00	1.60	0.10	0.40	60.90
2.6	97.7	6.92	1.00	5.60	0.40	6.20	27.00	0.00	8.40	1.20	2.80	0.18	0.40	60.90
2.8	44.8	6.77	1.40	8.60	0.80	6.00	34.40	0.00	8.40	0.00	6.80	0.12	0.40	48.72
3	19.2	6.66	0.80	6.20	0.40	0.60	7.80	0.00	2.00	1.60	1.20	0.06	0.40	48.72
3.2	44.2	6.76	1.20	12.60	0.60	3.20	9.80	0.00	12.00	0.00	1.20	0.06	0.20	60.90
3.4	35	7	1.20	11.00	0.80	1.20	16.80	0.00	7.60	0.00	2.40	0.12	0.40	60.90
3.6	65.7	7.02	1.00	23.20	0.60	0.80	2.60	0.00	2.40	2.40	0.10	0.01	0.50	73.08
3.8	60.3	7.54	1.00	27.00	0.60	0.60	16.60	0.00	1.80	2.00	0.14	0.01	0.40	73.08
4	27.6	7.15	0.80	7.60	0.40	1.40	5.60	0.00	2.60	1.20	1.20	0.06	0.20	48.72
4.3	76	7.53	1.20	27.00	0.60	4.00	5.20	0.00	5.80	1.80	0.14	0.00	0.40	121.80
4.6	59.8	7.45	1.00	18.20	0.60	2.80	13.60	0.00	5.20	0.20	0.40	0.01	0.20	97.44
5	56.9	7.47	0.80	19.20	0.60	0.80	12.80	0.00	3.60	0.00	0.40	0.01	0.20	60.90
5.25	79.6	7.58	1.20	21.60	0.60	5.80	8.20	0.00	8.00	1.00	0.10	0.01	0.30	109.62
5.5	75	7.78	1.20	22.40	0.80	3.80	15.20	0.00	6.80	0.80	0.20	0.01	0.20	97.44
5.75	64.9	7.51	1.20	20.40	1.20	1.20	9.00	0.00	4.40	0.00	0.40	0.01	0.20	73.08
6	63	7.26	1.00	21.80	1.00	1.00	3.00	0.00	4.80	0.00	0.40	0.01	0.20	85.26
6.2	88.5	7.65	1.20	27.20	1.20	3.80	7.00	0.00	8.60	0.80	0.08	0.00	0.40	109.62
6.4	78.6	7.53	1.00	24.80	1.00	3.20	4.00	0.00	8.80	1.40	0.06	0.00	0.50	121.80
6.6	82.9	7.65	1.20	23.60	1.00	4.60	13.40	0.00	9.40	0.80	0.06	0.00	0.70	97.44
6.8	57.5	7.18	1.00	9.80	0.80	3.20	16.00	0.00	8.00	0.60	2.40	0.08	0.40	60.90
7	24.2	6.9	0.80	6.20	0.60	1.00	9.40	0.00	4.00	0.60	1.80	0.06	0.40	60.90
7.2	74.5	7.58	1.20	24.60	1.00	2.40	18.20	0.00	6.00	1.40	0.08	0.00	0.40	109.62
7.4	73	7.68	1.00	24.20	1.00	1.20	13.00	0.00	6.00	1.40	0.08	0.00	0.40	97.44
7.6	75.3	7.61	1.20	24.40	0.80	3.00	7.00	0.00	7.00	1.40	0.08	0.00	0.48	85.26
7.8	77.5	7.57	1.20	22.60	0.80	4.20	5.00	0.00	8.00	1.40	0.12	0.00	0.48	97.44
8	69.4	7.57	1.00	23.60	1.00	1.20	3.00	0.00	4.00	1.40	0.12	0.00	0.40	97.44
8.2	76.9	7.64	1.20	24.80	1.00	3.20	12.00	0.00	6.00	2.00	0.18	0.00	0.40	97.44
8.4	77.9	7.63	1.20	21.20	1.00	5.40	14.00	0.00	8.00	2.00	0.12	0.00	0.40	73.08
8.6	95.4	7.67	1.40	27.00	1.20	4.00	14.00	0.00	7.60	1.40	0.06	0.00	0.60	158.34
8.8	80.9	7.6	1.20	22.20	1.00	5.00	6.00	0.00	9.00	2.00	0.10	0.00	0.40	97.44
9	86.3	7.08	1.40	22.00	1.00	7.60	5.00	0.00	12.00	2.00	0.12	0.00	0.40	109.62
9.2	68.1	7.6	1.20	22.00	1.00	3.40	4.00	0.00	5.00	1.60	0.12	0.00	0.40	121.80
9.4	65.9	7.58	1.20	20.60	1.00	1.80	6.00	0.00	5.00	2.00	0.18	0.01	0.40	97.44
9.6	74.6	7.56	1.20	23.60	1.20	2.00	5.00	0.00	5.00	1.40	0.10	0.00	0.40	109.62
9.8	70.6	7.71	1.00	23.00	1.00	1.60	5.00	0.00	4.00	2.00	0.12	0.00	0.40	109.62
10	59.3	7.61	1.00	21.40	0.80	3.00	11.00	0.00	4.00	0.00	0.16	0.00	0.20	109.62
10.2	71.9	7.59	1.20	22.80	0.80	1.80	8.00	0.00	6.00	1.00	0.40	0.01	0.40	121.80
10.4	66.4	7.58	1.20	22.80	0.80	1.80	8.00	0.00	5.00	1.60	0.46	0.01	0.40	121.80
10.6	71.5	7.58	1.20	24.80	0.80	1.80	9.00	0.00	5.00	1.20	3.00	0.06	0.40	109.62
10.8	61.5	7.62	1.00	20.00	0.80	1.40	5.00	0.00	5.00	2.00	0.16	0.00	0.20	97.44
11	27.1	6.35	1.00	6.60	0.80	1.60	3.00	0.00	5.40	1.00	2.20	0.08	0.20	48.72
11.2	68.4	7.52	1.00	22.60	1.00	1.60	10.40	0.00	5.00	1.60	0.60	0.01	0.40	85.26

A III-3: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik (0,0 entspricht < Nachweisgrenze) –  
 Eluate Standort B09 (2/3).

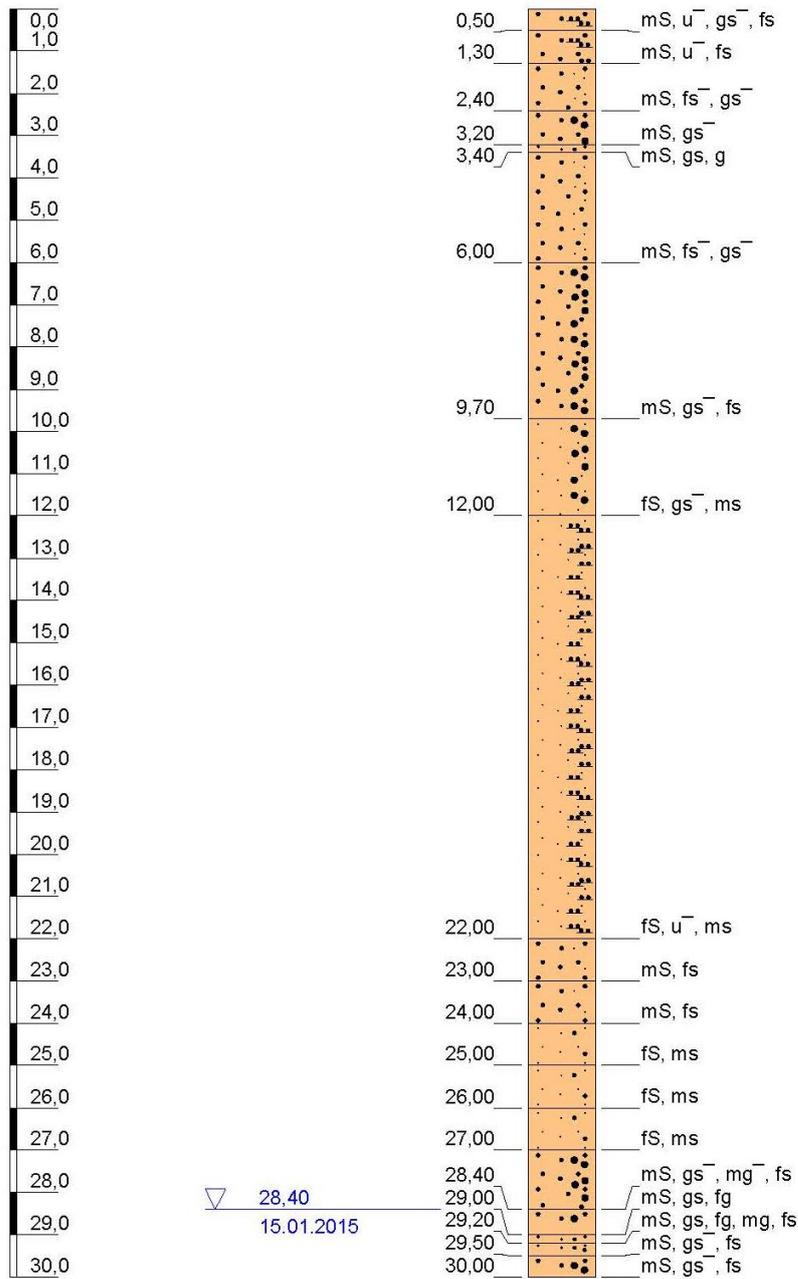
m u. GOK	Lf	pH	K	Ca	Mg	Na	Cl	NO3	SO4	PO4	Fe	Mn	F	HCO3
[µS/cm]		[mg/kg]												
11.4	66.9	7.25	0.80	23.60	1.00	1.60	3.00	0.00	5.00	2.00	0.80	0.02	0.40	85.26
11.6	68.5	7.52	1.00	22.00	1.00	1.60	7.00	0.00	5.00	2.00	1.00	0.02	0.40	121.80
11.8	73	7.53	1.00	23.80	0.80	1.80	5.00	0.00	7.00	2.00	0.60	0.01	0.40	97.44
12	71.4	7.72	1.00	23.40	0.60	1.80	7.00	0.00	7.00	1.40	0.60	0.01	0.20	85.26
12.2	131.5	7.68	1.80	32.20	1.00	2.60	25.00	0.00	8.00	1.00	0.14	0.00	0.40	133.98
12.4	103.1	7.78	1.60	29.40	0.80	2.00	12.00	0.00	6.00	1.00	0.14	0.00	0.40	121.80
12.6	92.9	7.68	1.60	32.40	1.00	2.40	47.00	0.00	7.00	2.00	0.20	0.01	0.40	121.80
12.8	114.5	7.68	2.20	33.40	1.60	7.40	31.00	0.00	27.00	2.00	0.60	0.01	0.40	121.80
13	50.4	7.14	1.60	12.60	1.00	3.80	25.00	0.00	10.00	2.00	2.60	0.04	0.20	60.90
13.2	112.3	7.85	2.20	38.20	1.20	2.80	11.00	0.00	8.40	0.40	0.04	0.00	0.60	146.16
13.4	110.4	7.85	2.20	36.80	1.20	3.20	11.00	0.00	9.00	0.00	0.04	0.00	0.60	121.80
13.6	105.5	7.83	2.00	35.00	1.20	3.00	9.60	0.00	8.60	0.00	0.04	0.00	0.60	146.16
13.8	93.7	7.67	2.20	14.40	1.20	3.20	21.00	0.00	9.00	0.40	0.12	0.01	0.40	121.80
14	51.9	7.03	2.00	30.80	1.20	2.60	12.00	0.00	9.00	1.60	3.20	0.06	0.20	73.08
14.2	103.9	7.65	1.80	30.60	1.20	2.80	17.00	0.00	11.00	0.00	0.06	0.01	0.40	133.98
14.4	99.6	7.68	1.80	29.00	1.20	4.60	5.00	0.00	11.00	1.20	0.28	0.01	0.60	133.98
14.6	88.1	7.7	1.60	14.40	1.00	2.40	7.00	0.00	7.00	1.20	1.00	0.01	0.60	97.44
14.8	51.8	7.11	1.80	14.20	1.40	2.40	7.00	0.00	8.00	1.00	2.40	0.06	0.40	73.08
15	43.8	6.96	2.00	18.00	1.20	2.60	10.00	8.40	9.00	1.20	4.80	0.20	0.40	60.90
15.2	68.4	7.08	2.00	18.40	1.40	5.20	4.60	0.00	10.40	1.40	2.20	0.04	0.40	60.90
15.4	71.6	7.23	1.80	17.20	1.20	7.60	4.00	10.00	11.00	1.20	3.40	0.08	0.40	85.26
15.6	59.8	7.37	1.60	15.20	1.00	2.80	8.60	12.00	8.00	0.00	2.80	0.06	0.40	85.26
15.8	65.5	7.5	2.40	11.40	1.60	4.40	6.60	7.20	10.00	1.40	1.80	0.04	0.40	109.62
16	50.8	7.25	2.60	13.80	1.60	4.60	8.60	10.00	14.20	1.00	8.20	0.14	0.40	85.26
16.2	113.7	7.38	2.00	12.80	1.40	8.20	19.00	0.00	15.00	1.20	6.40	0.12	0.60	60.90
16.4	54.1	7.41	2.40	12.80	1.60	3.60	12.40	5.00	10.00	1.40	6.40	0.12	0.60	60.90
16.6	70.5	7.37	2.00	8.00	1.20	6.40	8.60	11.00	17.00	1.00	10.60	0.20	0.60	85.26
16.8	51.2	7.24	2.00	11.80	1.60	6.60	5.00	7.40	13.00	0.80	5.60	0.08	0.40	85.26
17	42.8	7.04	2.00	9.60	1.20	4.60	6.00	11.00	9.60	1.20	8.40	0.20	0.40	60.90
17.2	39.9	7.07	2.00	9.60	1.20	2.40	7.00	0.00	6.00	0.20	6.00	0.08	0.60	60.90
17.4	48.4	7.06	1.60	9.40	1.20	4.60	10.00	8.00	9.00	0.60	5.00	0.10	0.60	36.54
17.6	43.9	7.07	2.20	11.20	1.60	4.00	5.00	12.00	8.40	0.20	5.20	0.10	0.20	48.72
17.8	37.7	6.96	3.00	14.40	3.20	2.20	3.60	4.00	4.60	0.40	8.80	0.20	0.40	60.90
18	36.9	7.03	2.20	10.00	1.60	2.20	13.00	0.00	7.00	0.80	22.80	0.40	0.60	36.54
18.2	43.8	7.25	1.80	10.80	1.20	4.80	6.00	8.00	13.00	0.60	9.00	0.14	0.60	36.54
18.4	34.6	7.11	1.20	7.00	0.80	2.00	8.00	0.20	6.00	0.00	6.40	0.10	0.60	73.08
18.6	43.3	6.93	0.00	15.40	1.20	2.00	20.00	0.00	8.00	1.20	4.00	0.06	0.60	48.72
18.8	94.8	6.85	0.00	14.60	2.00	0.00	26.00	0.00	25.00	1.00	4.80	0.00	0.60	60.90
19	96.9	6.99	0.00	32.00	2.00	0.00	29.00	2.40	13.00	0.60	15.00	0.00	0.60	60.90
19.2	63.4	7.32	0.00	9.20	1.20	0.00	9.00	20.00	10.00	0.00	10.20	0.00	0.80	48.72
19.4	48.8	7.15	2.00	11.40	1.40	0.00	9.00	6.00	13.00	0.60	5.60	0.00	0.80	36.54
19.6	85.7	7.14	2.40	12.00	2.20	3.00	28.00	8.80	7.40	0.00	7.60	0.08	0.40	60.90
19.8	46	7.15	2.40	11.40	2.00	5.00	8.40	16.40	10.00	0.20	0.00	0.16	0.40	73.08
20	54.4	6.77	2.00	34.40	1.40	7.40	8.00	30.00	15.40	1.40	11.80	0.20	0.40	60.90
20.2	98.6	7.86	2.00	31.60	1.40	2.00	6.00	0.60	8.00	0.00	0.20	0.01	0.60	158.34
20.4	96	8	2.00	32.00	1.20	2.40	13.60	6.00	8.00	0.60	0.40	0.01	0.60	133.98
20.6	298	7.72	2.00	31.60	0.60	2.00	118.00	0.00	7.40	0.20	0.06	0.00	0.80	170.52

A III-3: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik (0,0 entspricht < Nachweisgrenze) –  
 Eluate Standort B09 (3/3).

m u. GOK	Lf	pH	K	Ca	Mg	Na	Cl	NO3	SO4	PO4	Fe	Mn	F	HCO3
[µS/cm]		[mg/kg]												
20.8	88	7.75	1.60	27.00	0.40	2.20	4.00	5.60	7.00	0.40	0.40	0.00	0.60	158.34
21	76.6	7.53	1.60	28.20	0.80	1.60	3.60	0.00	5.00	0.00	0.40	0.00	0.40	121.80
21.2	82.7	7.84	2.00	28.40	0.80	2.20	15.00	5.00	6.80	0.60	0.40	0.00	0.80	133.98
21.4	83.6	7.69	1.60	25.80	0.88	2.00	8.20	0.00	6.40	0.00	0.32	0.00	0.60	121.80
21.6	76.3	7.82	1.60	28.60	1.00	2.00	9.60	4.60	5.40	0.80	0.40	0.01	0.60	121.80
21.8	75.4	7.7	1.20	25.80	0.80	3.00	20.00	0.00	4.40	0.20	0.40	0.00	0.40	121.80
22	77.4	7.77	2.20	32.00	1.20	2.00	8.60	5.60	5.60	0.80	0.40	0.00	0.60	97.44
22.2	110.5	7.68	1.60	26.40	1.20	4.20	16.00	0.00	9.00	0.00	0.28	0.01	0.60	121.80
22.4	97.3	7.74	1.60	29.40	1.10	2.40	8.20	0.80	16.40	0.00	1.20	0.01	0.60	97.44
22.6	85.5	7.85	1.60	25.60	1.20	2.00	8.40	0.00	5.00	0.00	0.14	0.01	0.60	109.62
22.8	78.8	7.7	2.00	21.80	1.20	2.00	4.80	0.00	8.00	0.60	1.40	0.01	0.60	97.44
23	65.2	7.51	2.00	25.80	1.40	1.60	12.20	0.00	5.00	0.00	2.20	0.02	0.40	109.62
23.2	121.2	7.78	2.00	26.00	1.40	2.60	17.00	0.00	6.60	0.60	3.60	0.02	0.60	121.80
23.4	86.7	7.76	1.60	25.80	1.20	3.40	12.00	0.00	9.00	0.80	2.20	0.01	0.80	121.80
23.6	79	7.61	2.00	27.20	1.40	2.60	4.00	0.00	8.00	1.00	1.80	0.01	0.60	121.80
23.8	87.5	7.79	1.60	26.00	1.10	3.00	4.20	0.00	7.40	0.20	2.20	0.01	0.80	121.80
24	81	7.73	2.20	27.20	1.60	2.00	6.60	0.00	7.00	0.60	0.80	0.01	0.60	121.80
24.2	154.8	7.11	2.00	24.60	1.60	3.00	36.60	0.00	9.40	2.00	5.20	0.02	0.60	158.34
24.4	64.3	6.53	2.00	27.00	1.40	3.40	4.40	0.00	7.60	2.00	4.60	0.02	0.80	158.34
24.6	75.5	6.97	2.00	12.80	2.00	3.00	3.00	0.00	7.60	2.00	3.20	0.02	0.60	158.34
24.8	32.7	6.18	1.60	7.60	1.30	2.20	3.40	10.20	12.80	1.20	14.60	0.06	0.60	73.08
25	41.1	6.36	1.60	13.20	1.30	2.00	16.00	0.00	5.00	1.60	8.80	0.04	0.20	73.08
25.2	42.9	6.76	3.40	16.60	2.20	2.00	4.00	0.00	8.00	1.40	7.20	0.04	0.40	85.26
25.4	39.2	6.36	1.60	11.80	1.40	2.20	3.00	5.00	5.00	2.00	224.00	0.08	0.80	121.80
25.6	37	6.64	2.40	16.40	2.40	1.60	3.00	0.00	5.00	0.80	6.60	0.04	0.40	85.26
25.8	39.9	6.59	2.40	13.60	1.60	2.00	3.00	0.00	6.00	2.00	14.40	0.06	0.40	109.62
26	44.1	6.98	1.60	14.20	1.00	2.00	9.20	0.00	5.40	1.40	9.80	0.04	0.40	73.08
26.2	44.5	7.06	2.00	15.00	1.80	2.00	4.80	0.00	6.00	0.40	3.60	0.02	0.40	0.00
26.4	41.9	7.12	2.00	15.40	1.50	2.00	7.00	0.00	5.60	0.60	12.20	0.06	0.40	0.00
26.6	43.1	7.01	1.60	13.80	1.00	2.00	3.60	0.00	5.60	0.20	8.60	0.04	0.40	85.26
26.8	46.4	7.17	2.00	15.00	1.60	2.00	11.20	0.00	5.40	0.00	4.40	0.02	0.40	97.44
27	45.5	7.26	1.40	33.40	1.10	2.00	6.60	0.00	5.20	0.40	8.40	0.04	0.40	97.44
27.2	99.7	7.76	1.60	16.40	1.20	1.80	16.00	0.00	5.40	0.00	0.20	0.01	0.80	97.44
27.4	52.6	7.4	0.00	14.80	1.60	2.00	5.20	0.00	5.20	0.00	4.60	0.04	0.40	109.62
27.6	54.9	7.3	1.80	12.80	1.10	0.00	17.00	0.00	4.80	0.00	11.00	0.00	0.40	109.62
27.8	40.4	7.22	1.40	17.80	1.00	1.60	9.60	0.00	4.20	0.00	7.60	0.06	0.40	97.44
28	50.7	7.42	1.60	32.80	1.00	1.60	8.00	0.00	4.60	0.00	5.20	0.04	0.40	85.26
28.2	104.8	7.43	1.80	36.80	1.00	4.60	4.40	0.00	14.80	0.40	0.40	0.00	1.00	121.80
28.4	116.7	7.49	1.80	40.80	1.20	4.20	11.20	0.00	17.20	0.40	0.20	0.01	1.20	121.80
28.6	124.9	7.64	1.60	39.80	1.00	4.40	6.00	0.00	20.20	0.00	0.40	0.01	0.80	97.44
28.8	118.3	7.61	2.00	51.60	1.40	3.00	4.80	0.00	20.00	0.00	0.30	0.01	0.80	121.80
29	150.2	7.52	1.20	33.40	0.80	4.00	4.00	0.00	40.20	0.00	0.02	0.02	0.80	146.16
29.4	104.8	7.44	1.40	43.00	1.00	4.20	4.00	0.00	19.40	0.40	0.42	0.01	1.00	133.98
29.6	127.8	7.68	1.40	42.40	1.20	4.40	4.00	0.00	26.00	0.00	0.28	0.01	1.20	133.98
29.8	128.8	7.8	1.40	37.00	1.20	4.40	13.20	0.00	22.60	0.00	0.20	0.02	1.40	121.80
30	119.6	7.72	1.40	34.20	1.00	4.00	12.00	0.20	31.60	0.00	0.14	0.01	1.00	97.44
30.2	115.5	7.49	0.00	0.00	0.00	5.20	6.00	0.20	29.20	0.00	0.18	0.01	0.80	109.62

m u. GOK (55,06 m NN)

B09

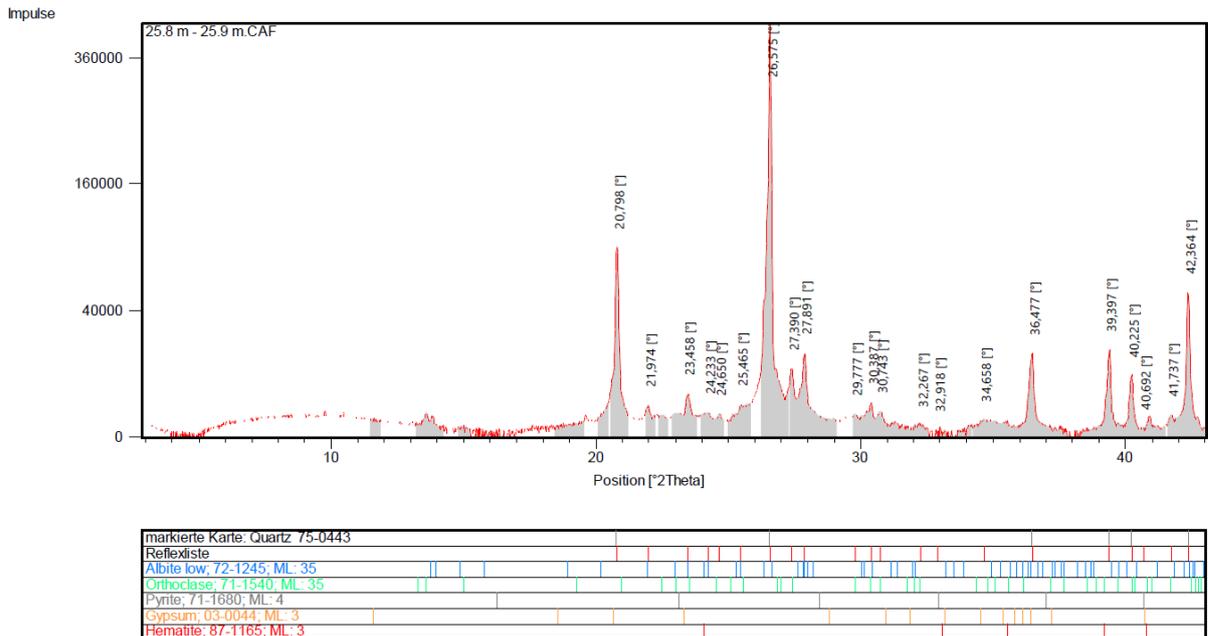


Höhenmaßstab: 1:158

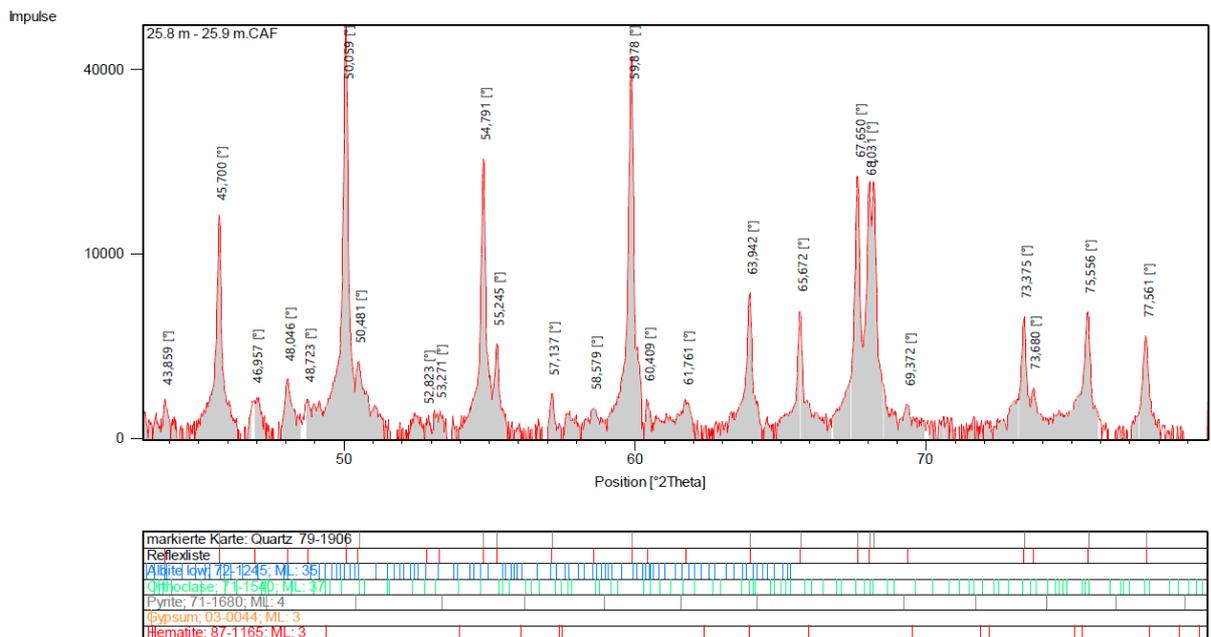
Blatt 1 von 1

<b>Projekt: Sulfat III</b>	
<b>Bohrung: B09</b>	
Auftraggeber: Senat	Rechtswert: 380307
Bohrfirma: Richard Maluche GmbH	Hochwert: 5816046
Bearbeiter: Gabriel	Ansatzhöhe: 55,06m
Datum: 19.08.2015	Endtiefe: 30,00 m

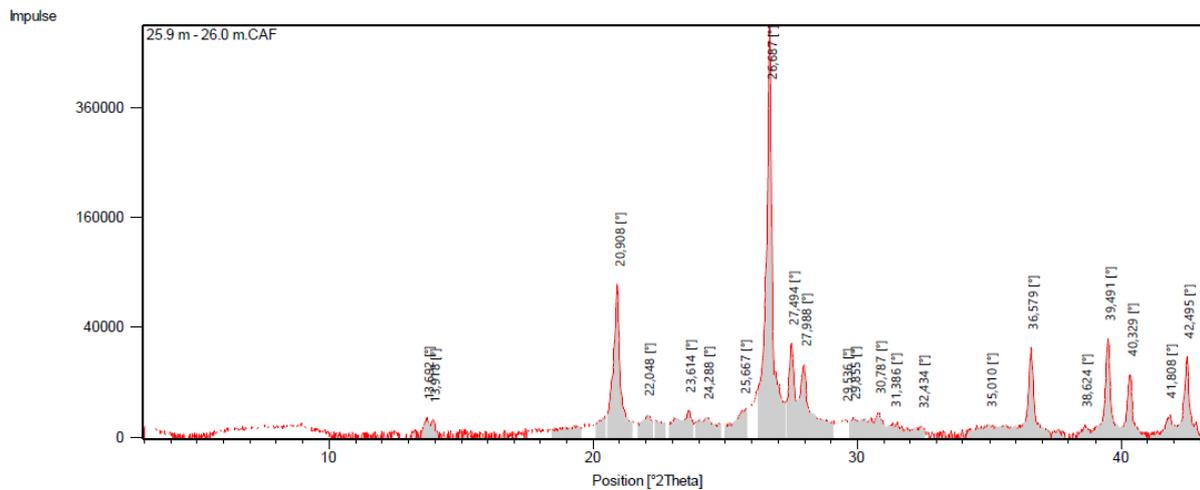
A III-4: Bohrprofil Standort B09.



A III-5 Röntgenbeugungsdiagramm für 25,8-25,9 m u. GOK Standort 15194 (1/2).

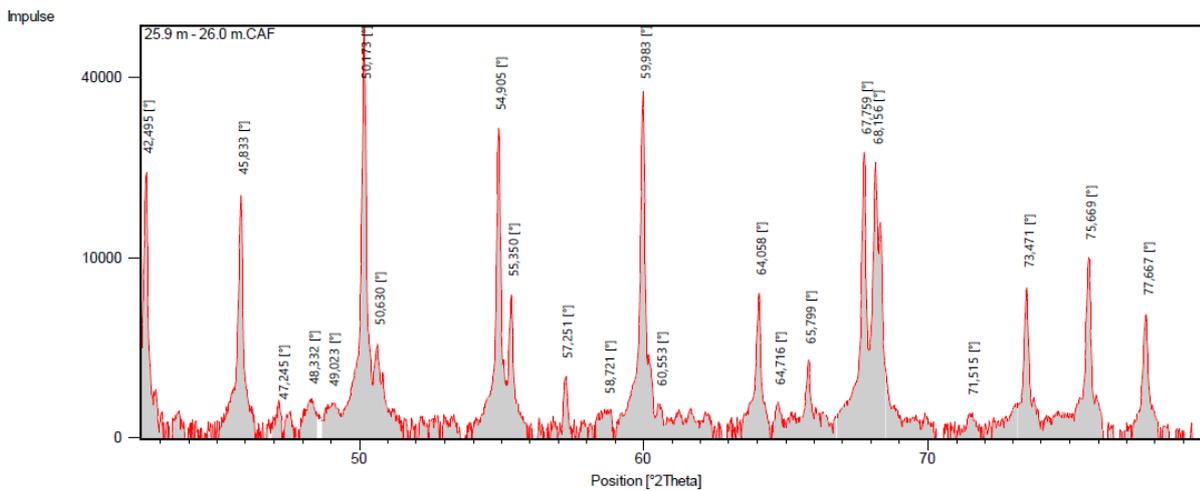


A III-6: Röntgenbeugungsdiagramm für 25,8-25,9 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



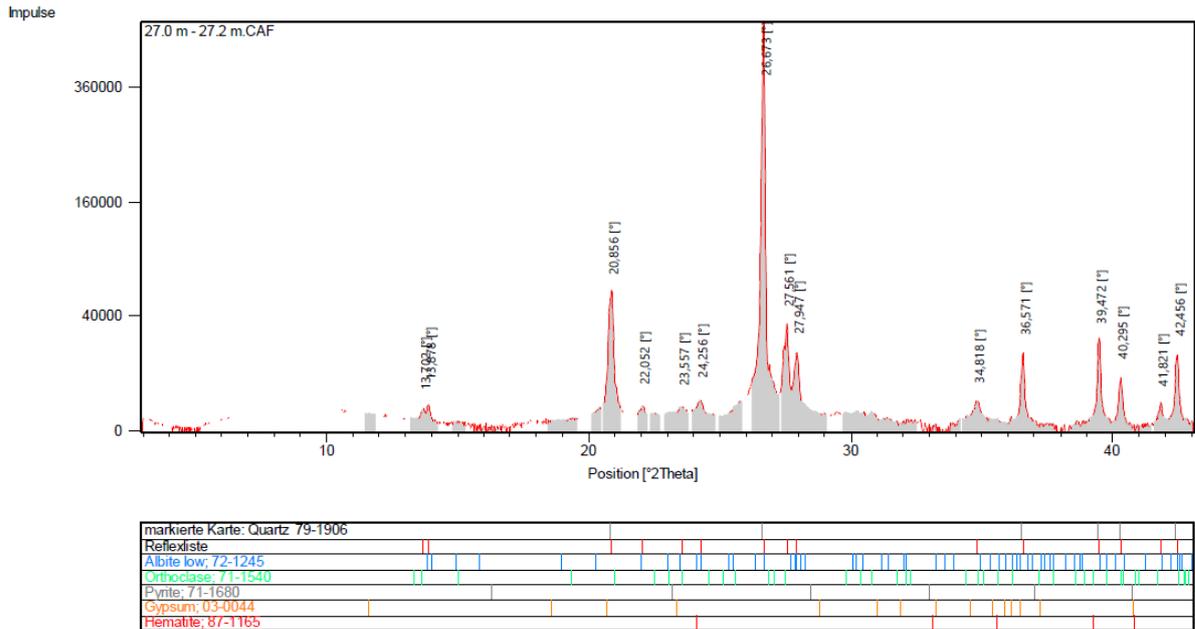
markierte Karte: Quarz 79-1906	
Reflexliste	
71-1540; Orthoclase	
72-1245; Albite low	
71-1680; Pyrite	
03-0044; Gypsum	
87-1165; Hematite	

A III-7: Röntgenbeugungsdiagramm für 25,9-26,0 m u. GOK Standort 15194 (1/2).

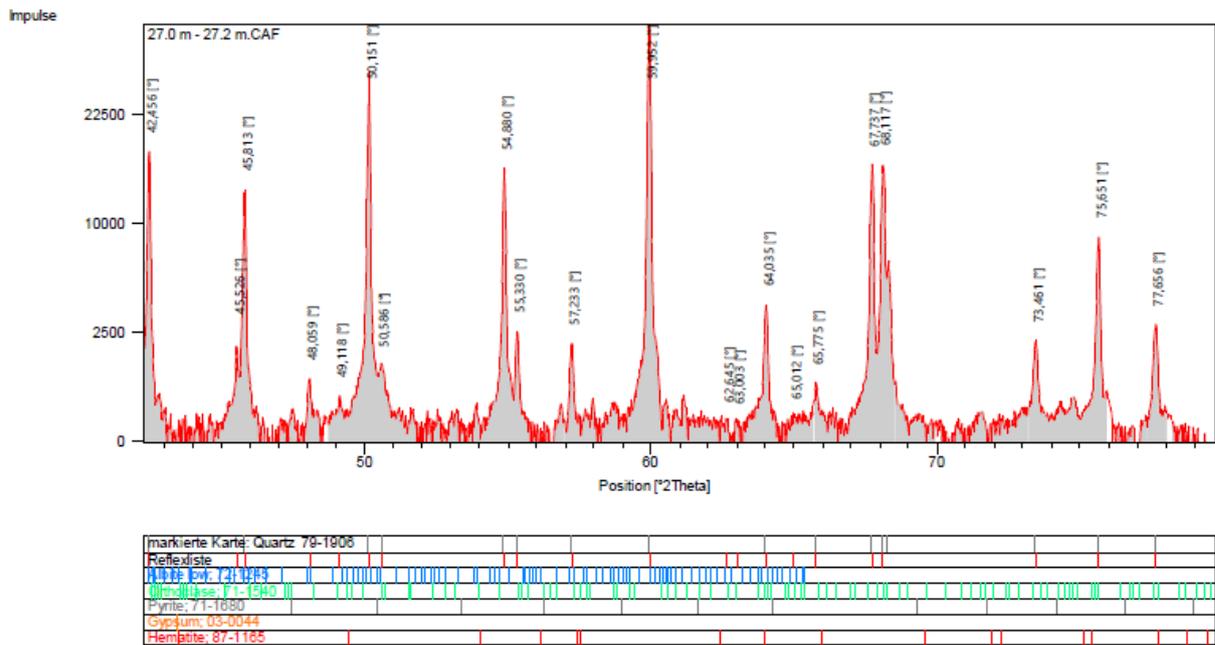


markierte Karte: Quarz 79-1906	
Reflexliste	
70-1910; Orthoclase	
72-1245; Albite low	
71-1680; Pyrite	
03-0044; Gypsum	
87-1165; Hematite	

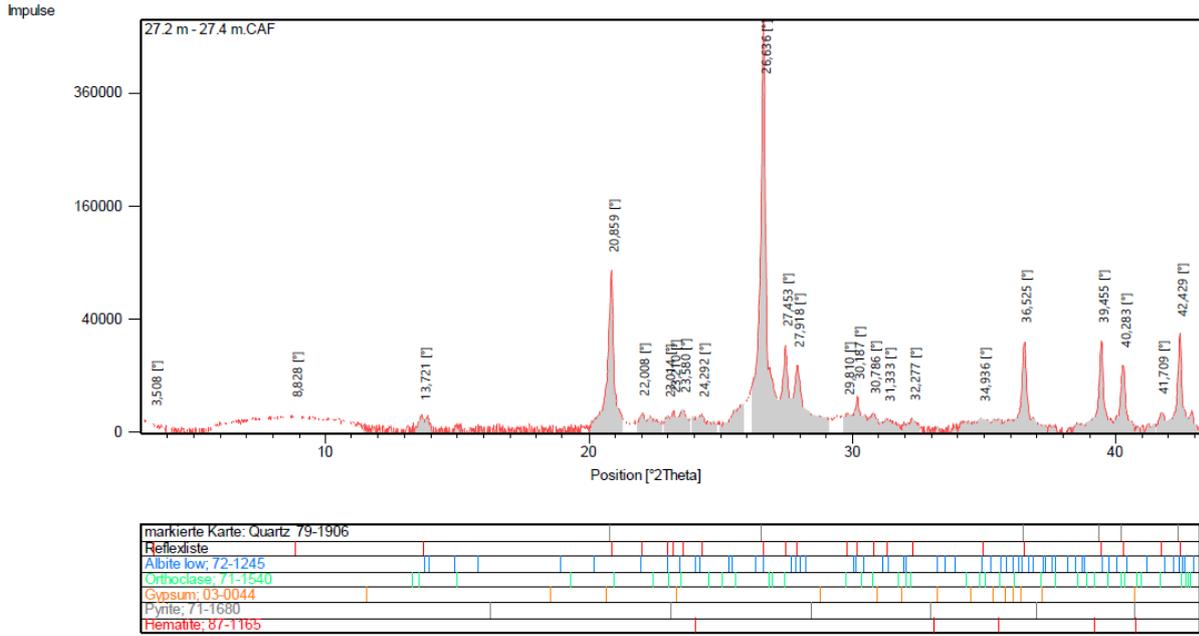
A III-8: Röntgenbeugungsdiagramm für 25,9-26,0 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



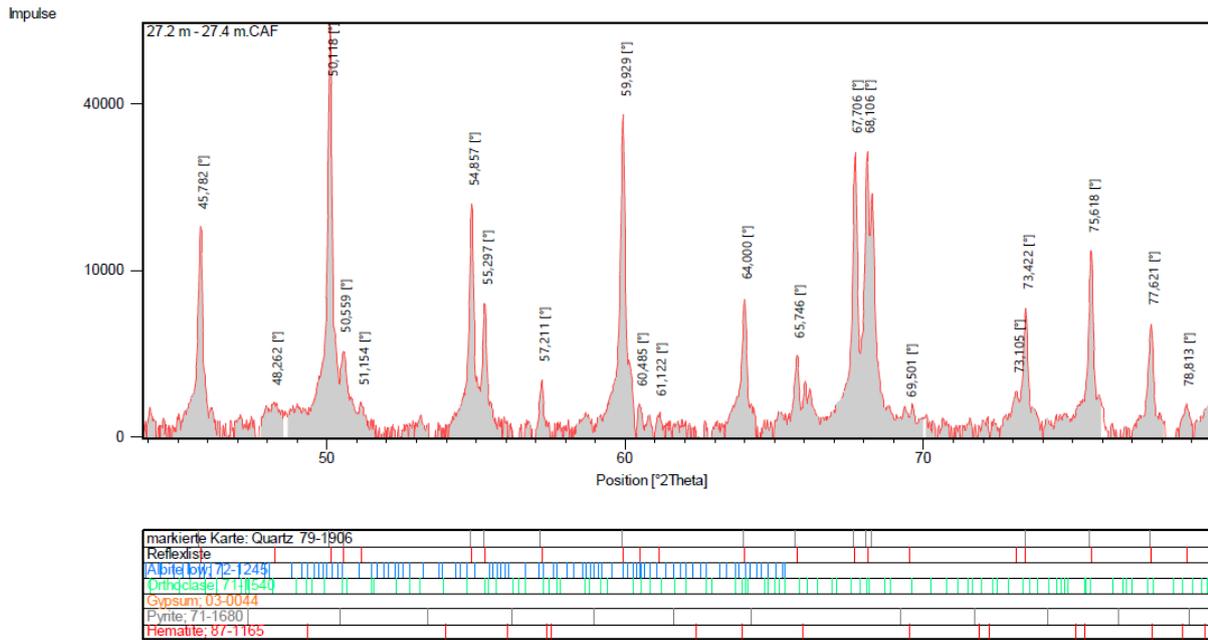
A III-9: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,0-27,2 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



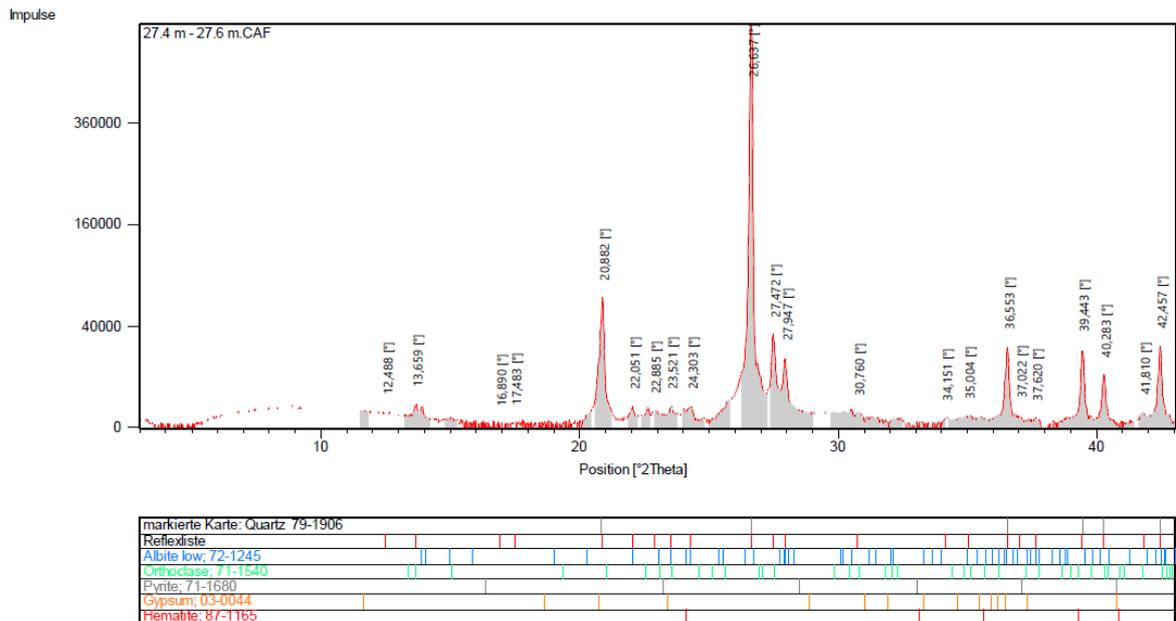
A III-10: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,0-27,2 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



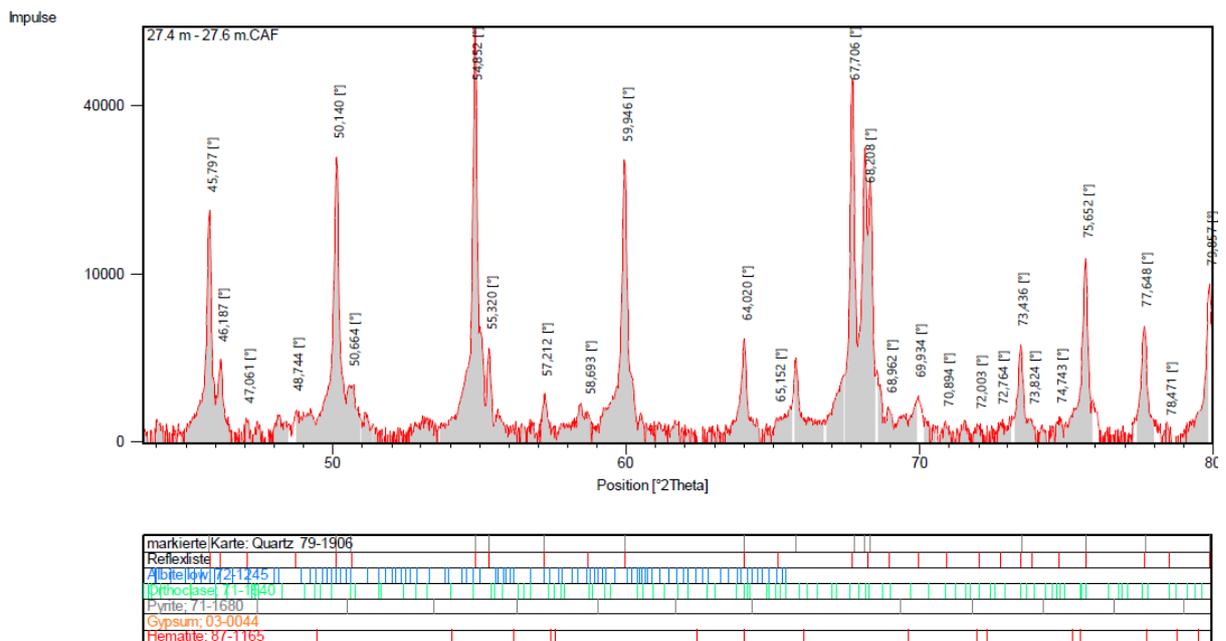
A III-11: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,2-27,4 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



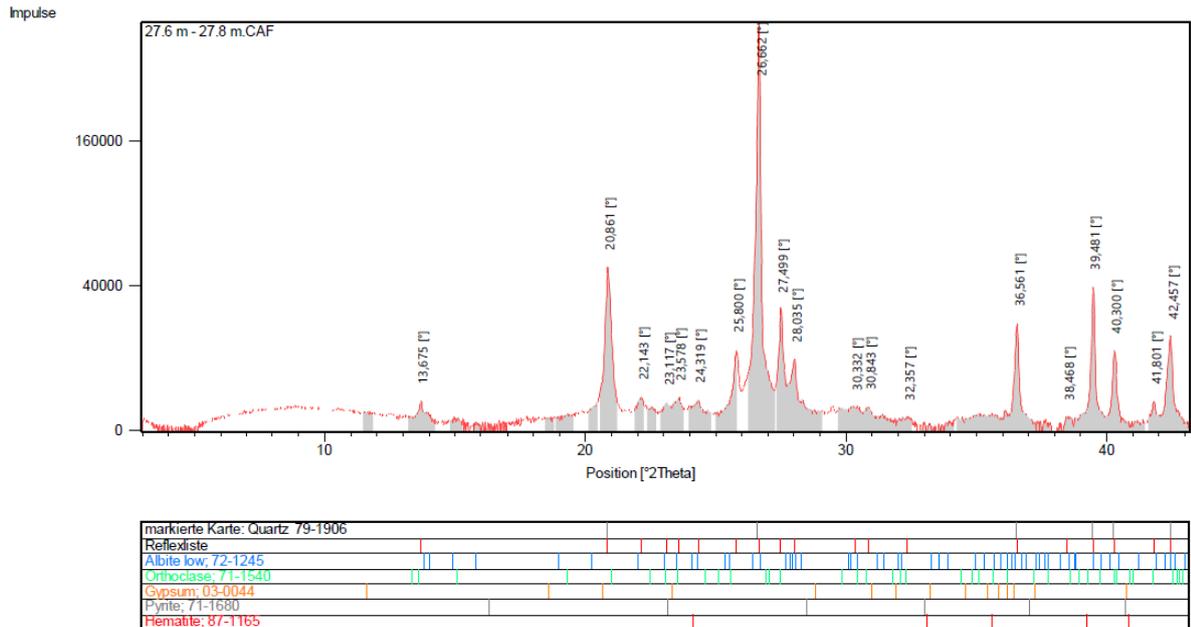
A III-12: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,2-27,4 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



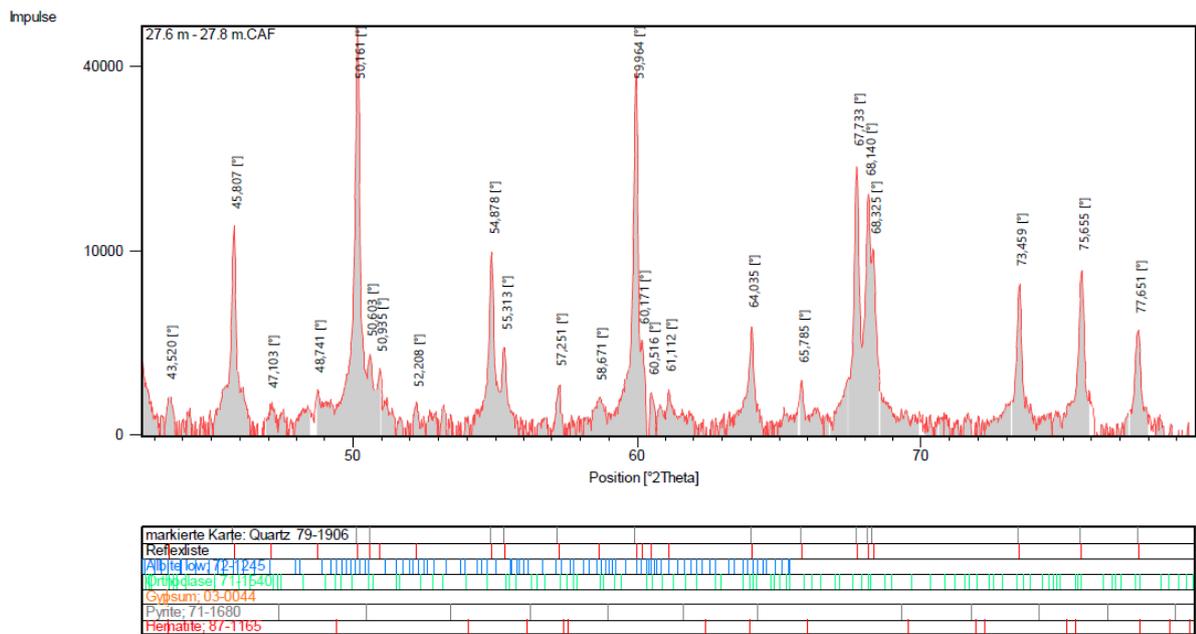
A III-13: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,4-27,6 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



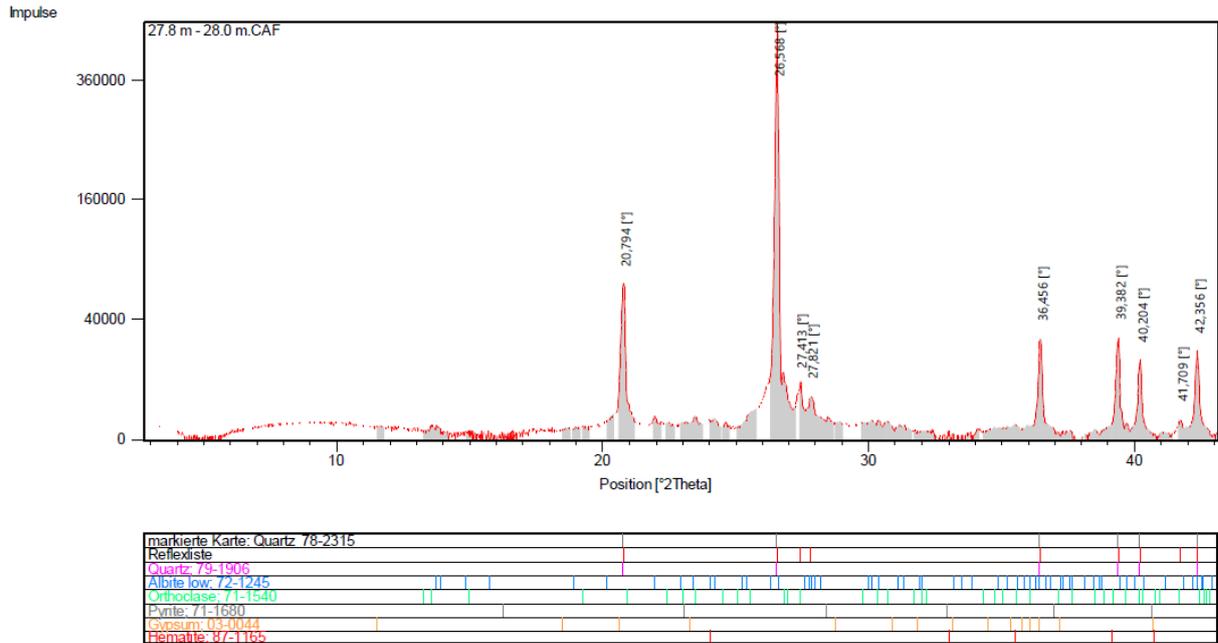
A III-14: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,4-27,6 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



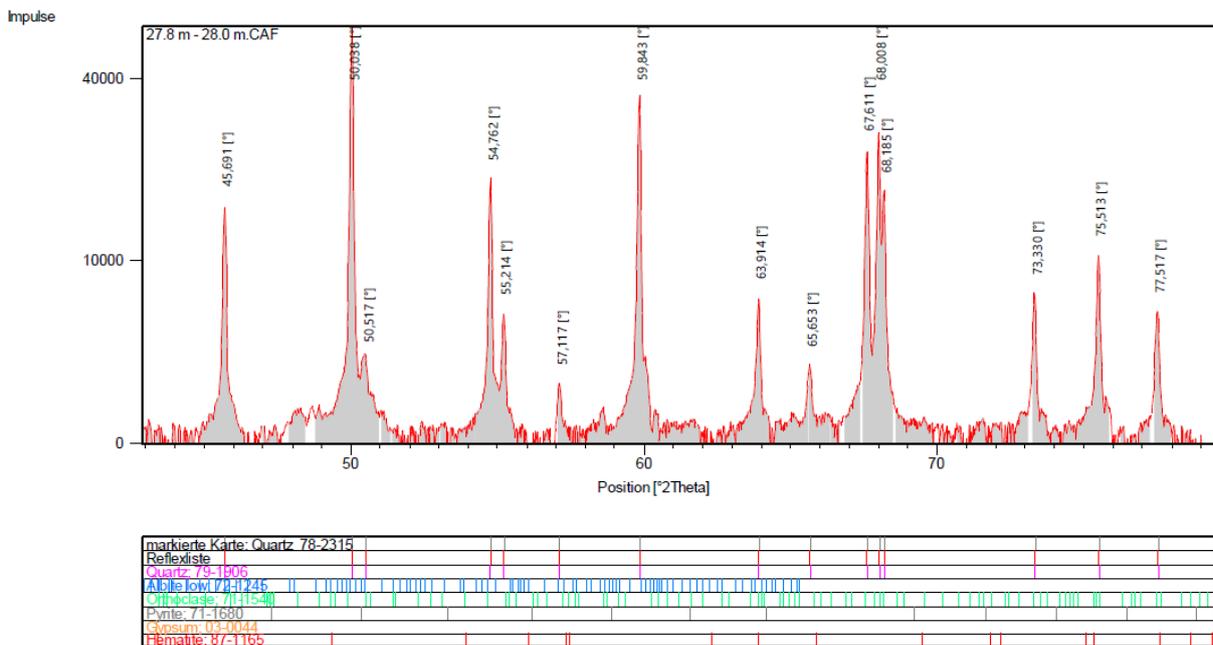
A III-15: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,6-27,8 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



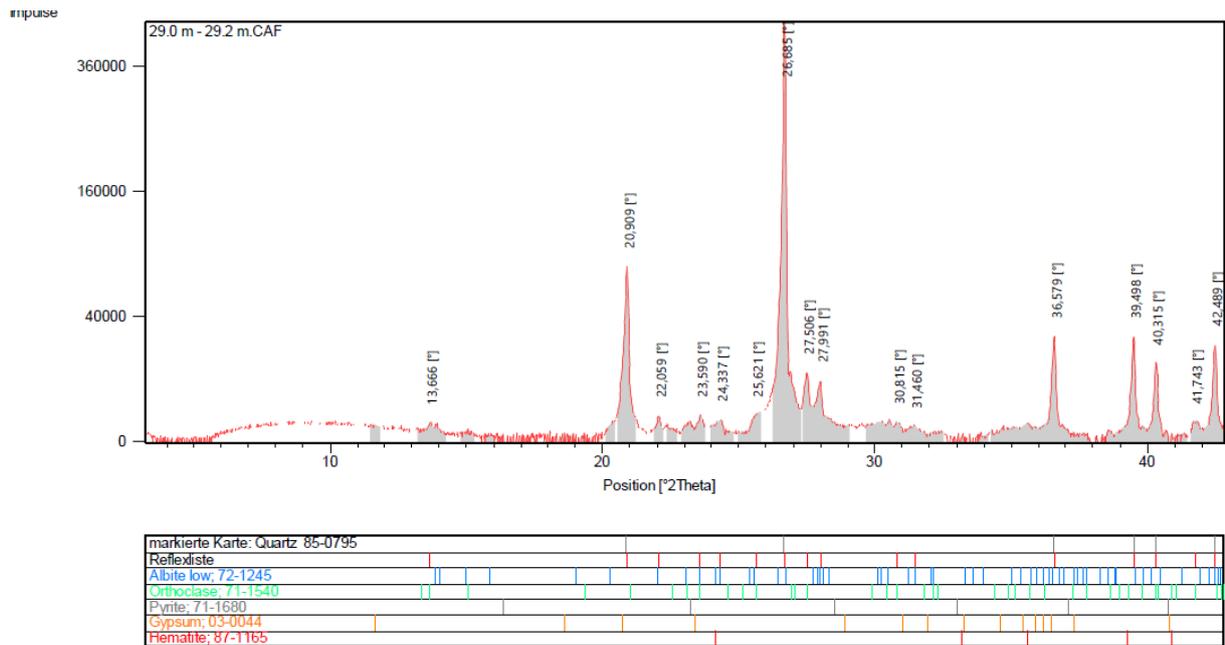
A III-16: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,6-27,8 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



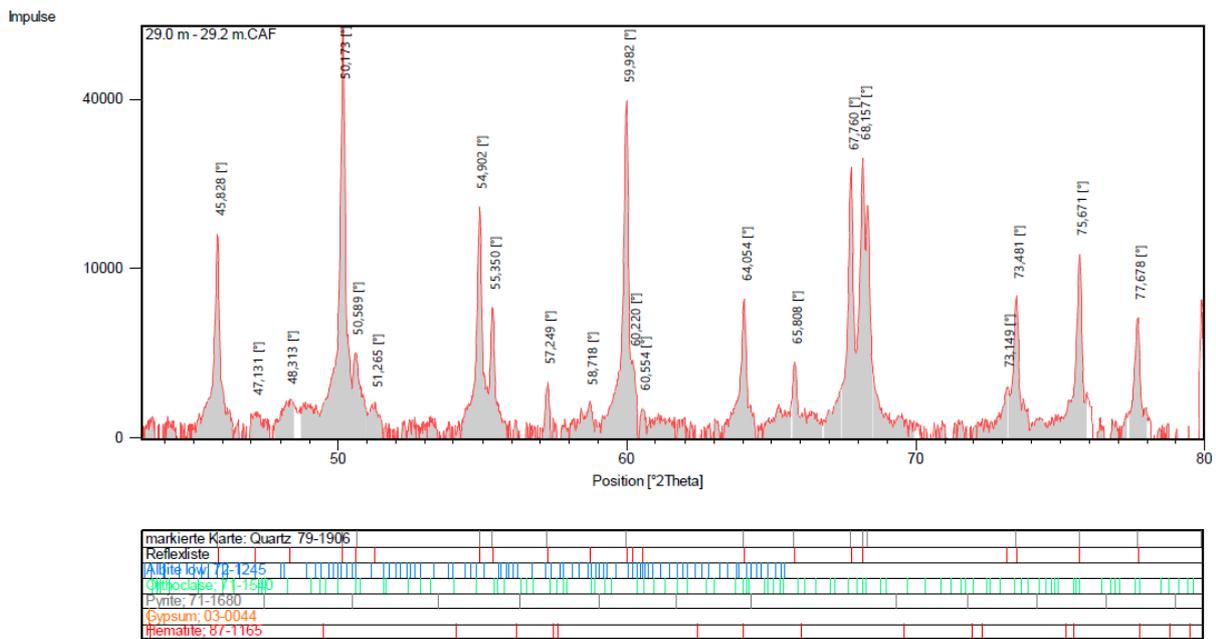
A III-17: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,8-28,0 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



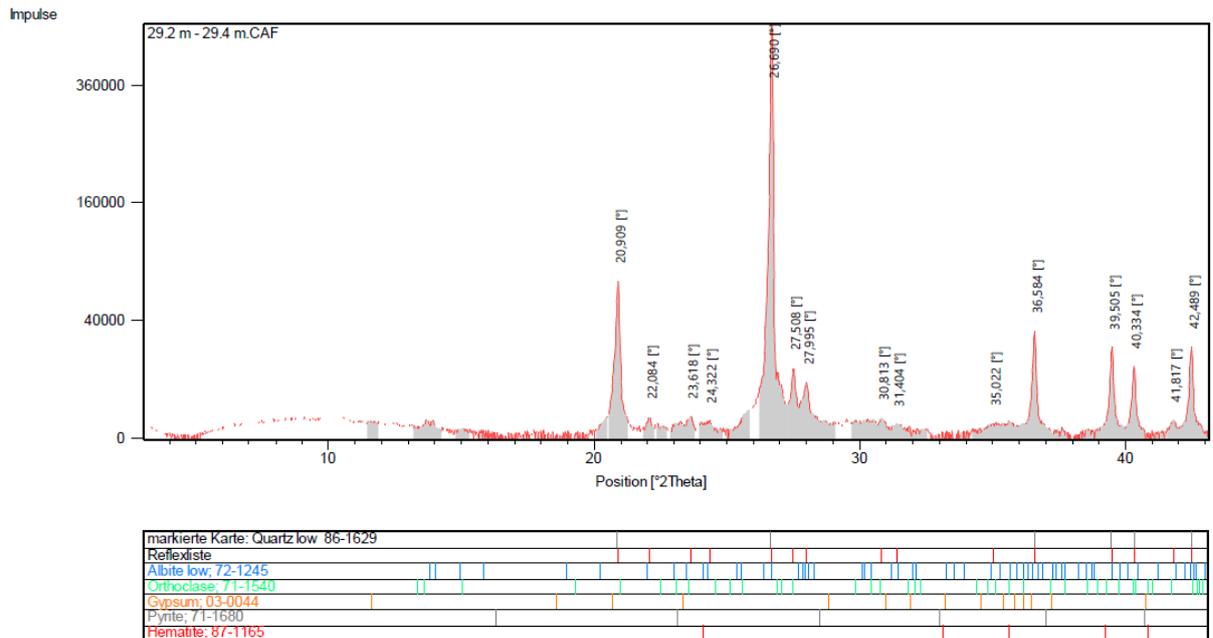
A III-18: Röntgenbeugungsdiagramm für 27,8-28,0 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



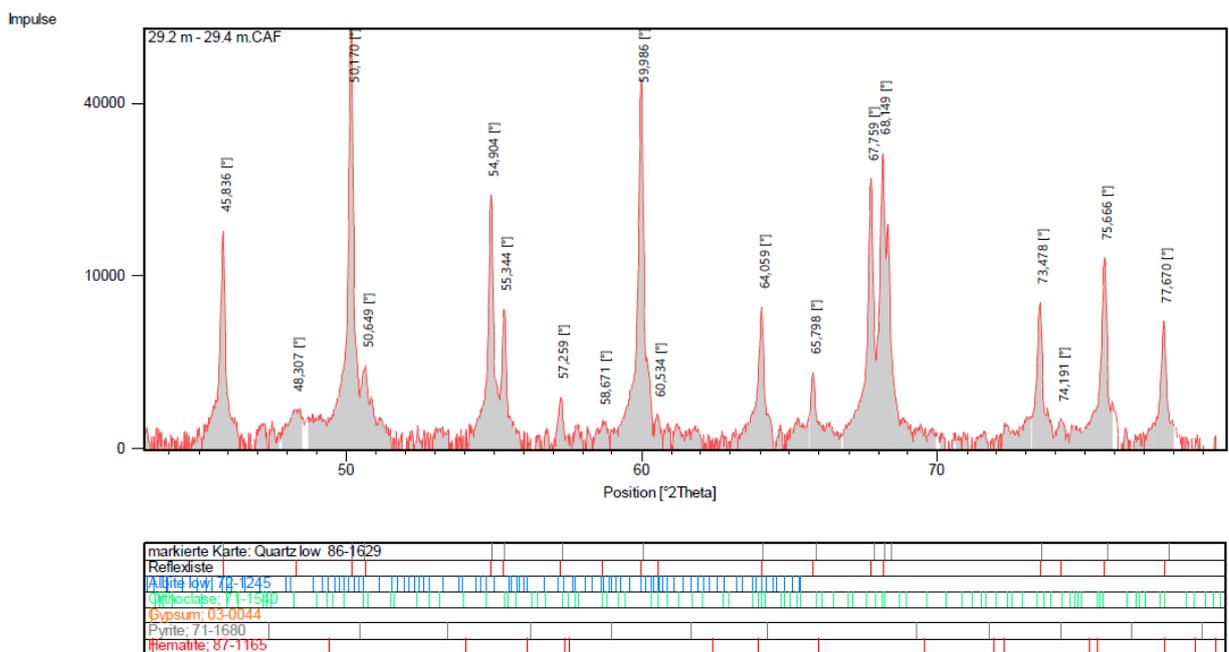
A III-19: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,0-29,2 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



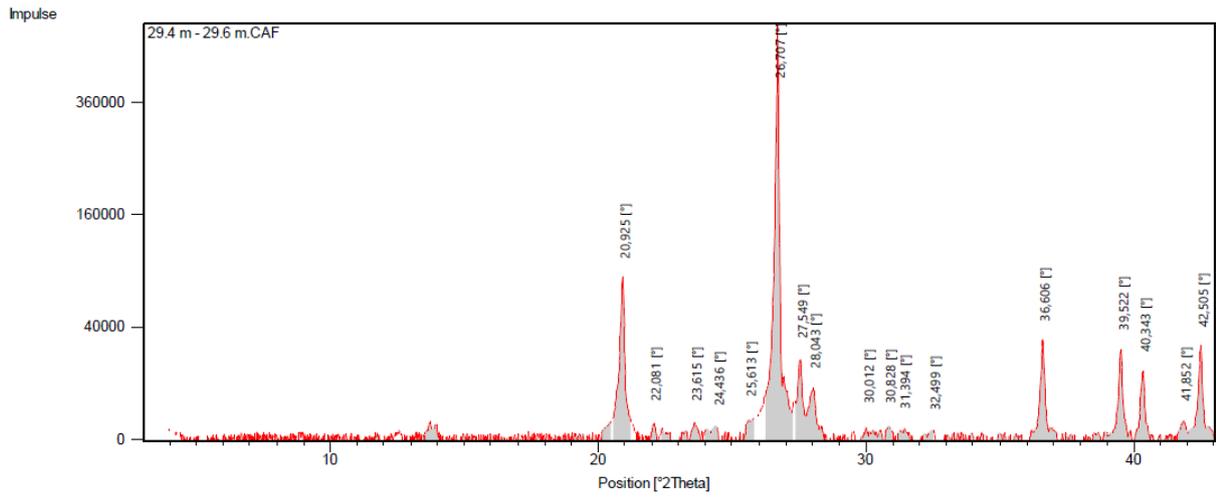
A III-20: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,0-29,2 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



A III-21: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,2-29,4 m u. GOK Standort 15194 (1/2).

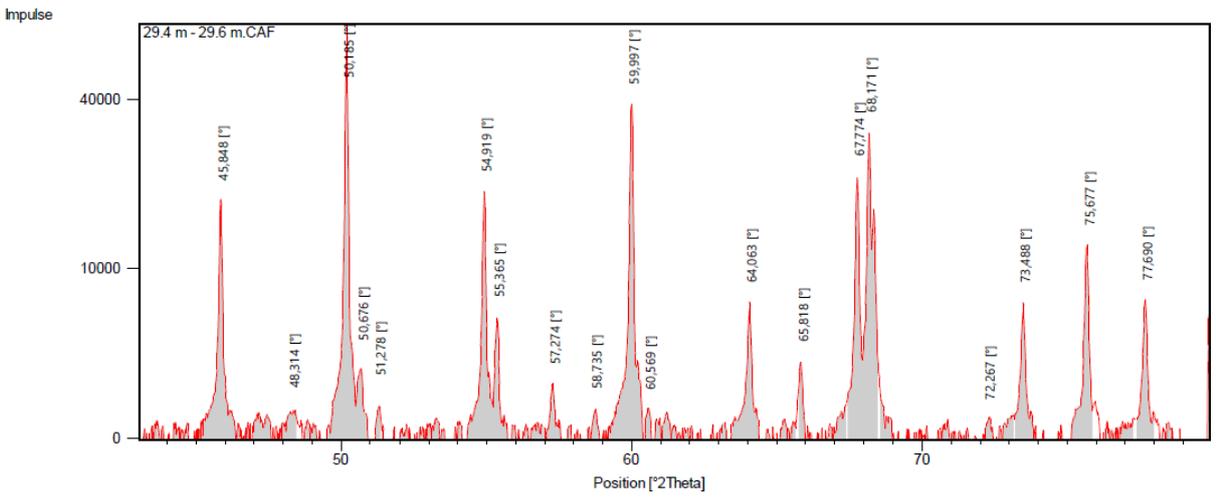


A III-22: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,2-29,4 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



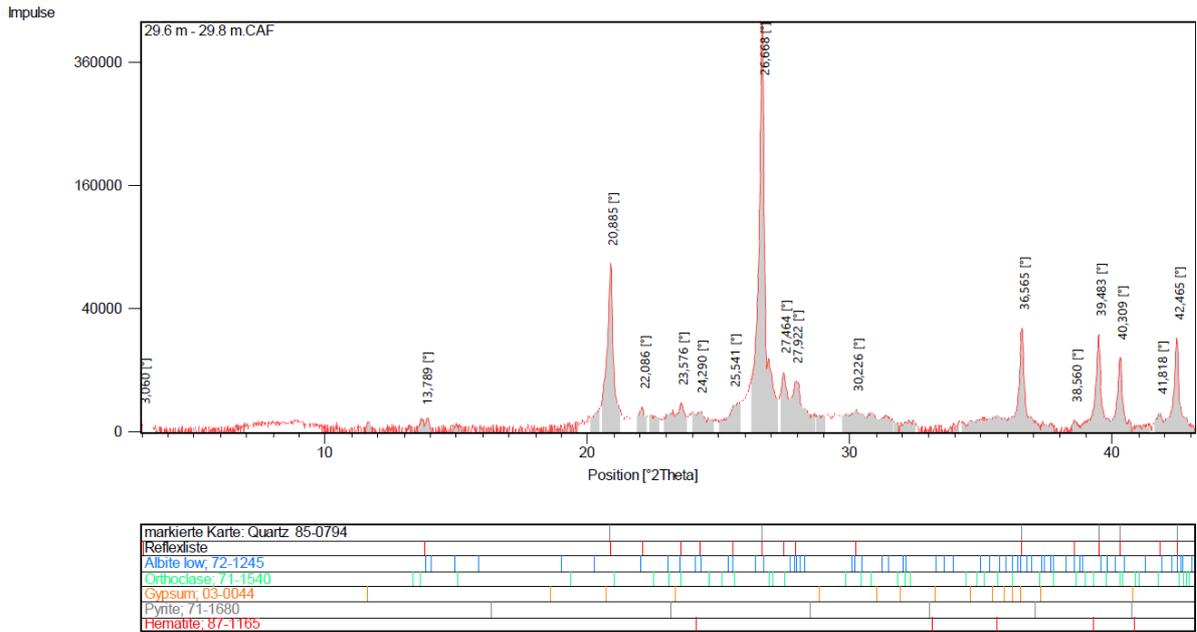
markierte Karte: Quarz 79-1906	
Reflexliste	
Albite low: 72-1245	
Orthoclase: 71-1540	
Pyrite: 71-1680	
Gypsum: 03-0044	
Hematite: 87-1165	

A III-23: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,4-29,6 m u. GOK Standort 15194 (1/2).

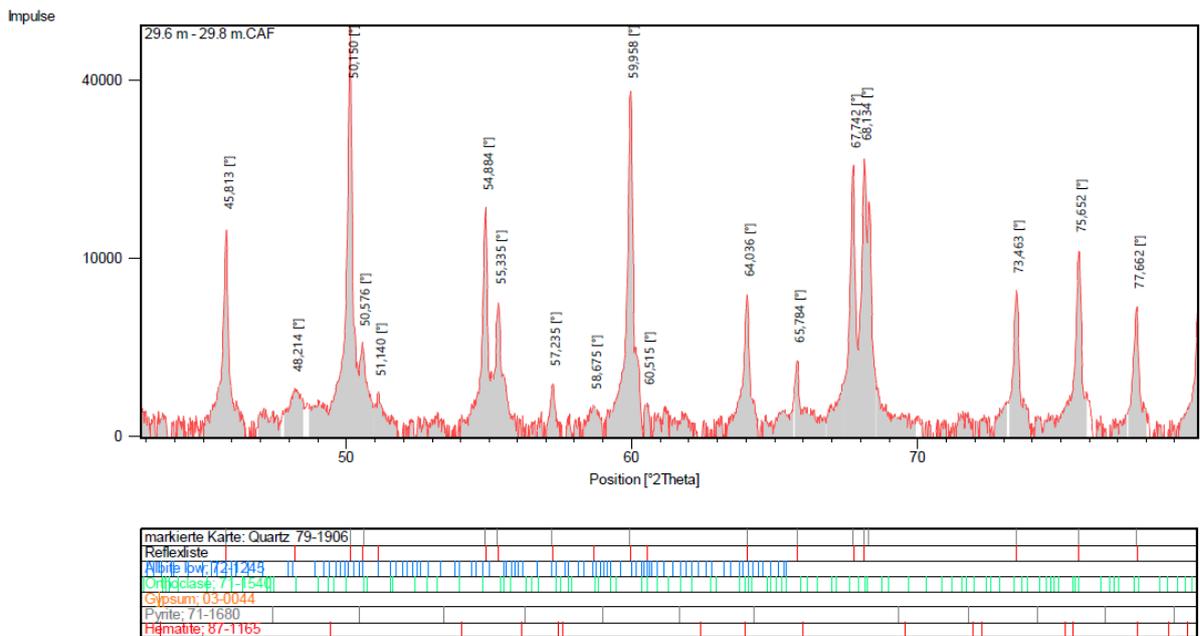


markierte Karte: Quarz 79-1906	
Reflexliste	
Albite low: 72-1245	
Orthoclase: 71-1540	
Pyrite: 71-1680	
Gypsum: 03-0044	
Hematite: 87-1165	

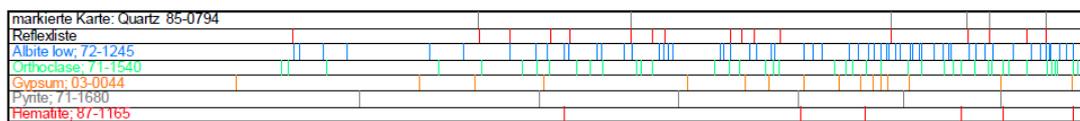
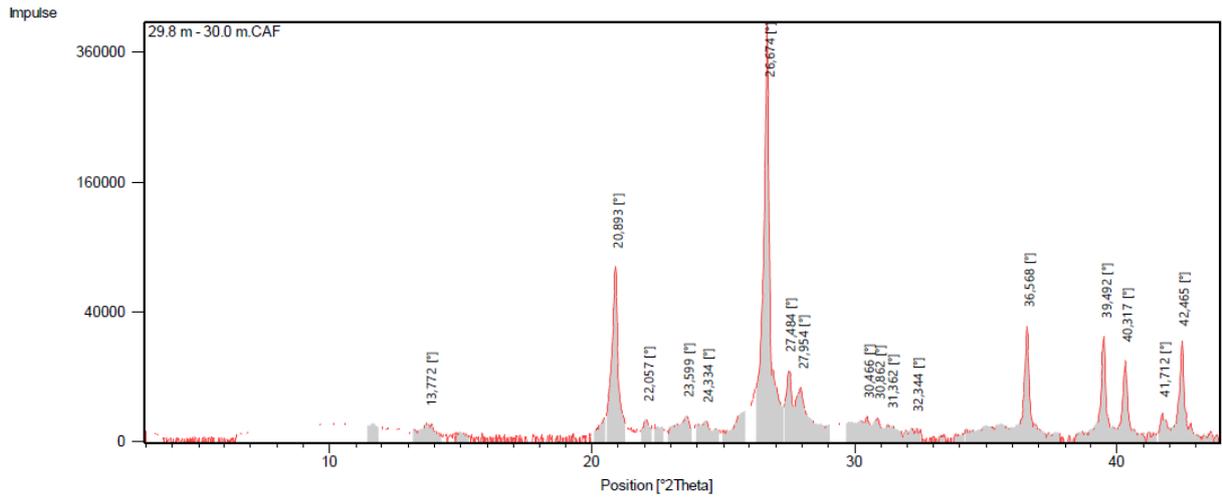
A III-24: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,4-29,6 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



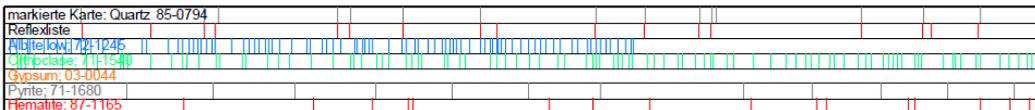
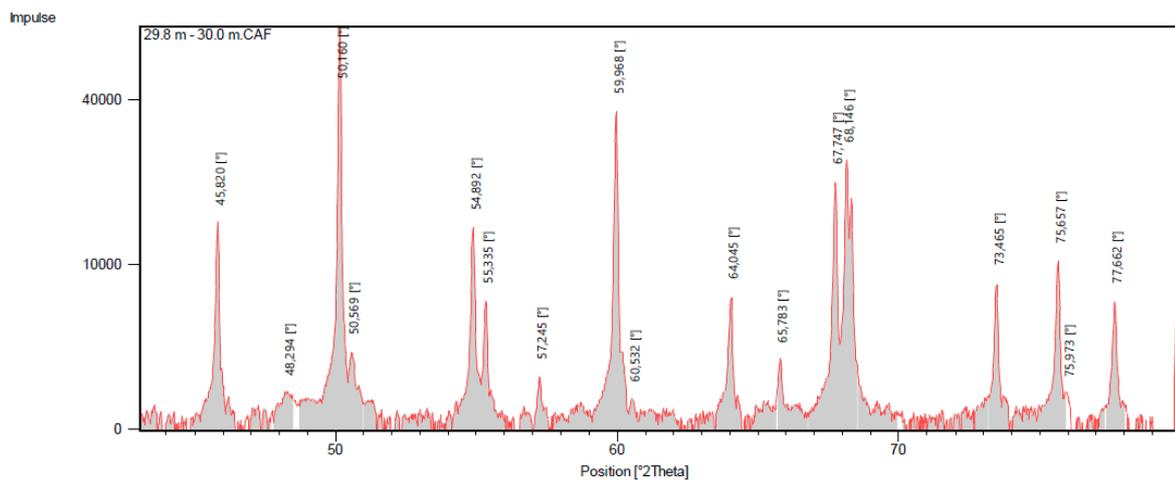
A III-25: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,6-29,8 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



A III-26: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,6-29,8 m u. GOK Standort 15194 (2/2).



A III-27: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,8-30,0 m u. GOK Standort 15194 (1/2).



A III-28: Röntgenbeugungsdiagramm für 29,8-30,0 m u. GOK Standort 15194 (2/2).

## Anhang IV Grundwasserprobennahmen

A IV-1: Nachweisgrenzen der Kationen- und Anionenanalytik.

Parameter	Methode	Typ	NWG
<b>K a t i o n e n</b>			
Kalium K	ICP	Optima 2100 PerkinElmer	0,1 mg/l
Natrium Na	ICP		0,5mg/l
Bor B	ICP		0.002 mg/l
Barium Ba	ICP		0,001 mg/l
Molybdän Mo	ICP		0,02 mg/l
Kalzium Ca	ICP		0,01 mg/l
Kupfer Cu	ICP		0,001 mg/l
Eisen Fe	ICP		0,002 mg/l
Lithium Li	ICP		0,001 mg/l
Magnesium Mg	ICP		0,001 mg/l
Mangan Mn	ICP		0,001 mg/l
Blei Pb	ICP		0,02 mg/l
Strontium Sr	ICP		0.001 mg/l
Zink Zn	ICP		0,01 mg/l
Kupfer Cu	ICP		0,001 mg/l
Cobalt Co	ICP		0,002 mg/l
Blei Pb	ICP		0,02 mg/l
Cadmium Cd	ICP		0,002 mg/l
Nickel Ni	ICP		0,002 mg/l
Chrom Cr	ICP		0,002 mg/l
Aluminium Al	ICP		0,01 mg/l
Antimon Sb	FIAS AAS	PerkimElmer	0,002 mg/l
Arsen As	FIAS AAS		0,002 mg/l
Quecksilber Hg	FIAS AAS		0,002 mg/l
<b>A n i o n e n</b>			
Bromid	Ionenchromatographie (IC)	ICS 1100 DIONEX Thermo	0,1 mg/l
Chlorid	IC	ICS 1100	0,1mg/l
Nitrat	IC	ICS 1100	0,1mg/l
Sulfat	IC	ICS 1100	0,1 mg/l
Phosphat	IC	ICS 1100	0,1 mg/l

A IV-2: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik Pronennahme Oktober 2017 (MPI Probennahme). Mit \* gekennzeichnete Proben wurden mittels Schöpfprobenverfahren genommen. 0,00 entspricht <Nachweisgrenze.

Probe	Leitfähigkeit		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	[ $\mu$ S/cm]	pH	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	F	Cl	NO3	PO4	SO4	HCO3
1172 MP	968	7,18	36,00	7,00	145,00	13,40	0,50	15,00	0,50	68,00	0,10	0,00	160,00	396,07
1176 MP	723	7,53	35,00	1,30	110,00	6,50	0,30	2,40	0,10	66,00	0,00	0,00	134,00	240,04
1176 UP	1275	7,67	50,00	2,20	177,00	11,40	0,20	2,60	0,08	270,00	0,10	0,00	7,00	246,04
1952	1225	6,94	31,00	2,00	235,00	15,30	0,90	1,10	0,07	50,00	0,00	0,00	335,00	390,07
2662 MP	1103	7,49	36,00	2,10	191,00	9,80	0,40	3,30	0,06	96,00	0,15	0,00	216,00	312,05
1200	835	6,86	43,00	11,50	105,00	14,00	0,00	0,03	0,20	80,00	1,30	0,00	180,00	186,03
1276	1130	7,09	9,00	1,50	243,00	10,60	0,65	6,90	0,14	10,00	0,00	0,00	410,00	324,05
1462	1028	7,03	47,00	5,00	190,00	16,00	0,50	0,40	0,04	81,00	0,40	0,00	260,00	288,05
1606	2100	7,02	67,00	2,50	404,00	28,00	0,90	1,20	0,30	250,00	0,00	0,00	640,00	315,05
1607	850	7,17	27,00	3,50	151,00	8,00	0,70	4,80	0,10	73,00	0,20	0,00	180,00	258,04
1615*	?		11,00	2,00	237,00	14,40	1,10	3,40	0,20	17,00	0,20	0,00	404,00	282,05
1675	1055	7,54	12,90	1,20	210,00	10,50	0,90	5,70	0,00	28,00	0,00	0,00	345,00	282,05
1694	928	7,63	30,00	1,50	154,00	9,00	0,30	2,90	0,10	70,00	0,00	0,00	184,00	288,05
1707	804	6,99	42,00	1,10	105,00	10,70	0,40	3,40	0,30	79,00	0,00	0,00	155,00	180,03
1711	666	7,72	9,00	1,10	118,00	6,60	0,20	2,00	0,20	25,00	0,20	0,00	180,00	180,03
1713	1100	7,09	13,00	1,20	228,00	10,50	0,80	0,08	0,30	26,00	0,00	0,00	340,00	336,06
1847	994	7,44	33,00	2,50	188,00	9,70	0,40	2,50	0,04	63,00	0,00	0,00	235,00	312,05
1871*	692	7,72	14,00	2,00	141,00	8,90	0,06	0,06	0,05	24,00	1,50	0,00	133,00	282,05
1937	1505	6,92	11,00	1,50	347,00	15,70	1,80	1,80	0,20	15,00	0,00	0,00	612,00	384,06
1938	1118	7,08	10,00	2,00	255,00	11,20	0,80	6,50	0,00	26,00	0,00	0,00	380,00	336,06
1951	948	7,32	10,00	1,10	194,00	7,80	0,40	3,00	0,04	11,00	0,00	0,00	306,00	276,05
1953	460	7,55	25,00	2,50	70,00	7,90	0,10	1,40	0,30	11,00	0,20	0,00	45,00	240,04
1957*			16,00	2,50	338,00	18,60	2,60	3,30	0,60	27,00	0,00	0,00	656,00	324,05
1985	778	7,16	8,70	1,00	147,00	6,10	1,40	5,50	0,00	11,00	0,10	0,20	190,00	282,05
2557	298	8,08	24,00	3,50	113,00	8,00	0,02	0,00	0,30	36,00	0,60	0,00	113,00	294,05
15191	755	7,32	6,60	1,60	151,00	9,80	1,40	3,90	0,20	4,80	0,00	0,00	107,00	402,07
2668 UP	594	7,46	14,00	1,50	96,00	6,70	0,20	3,80	0,20	39,00	0,00	0,00	88,00	210,04
B06*	1003	7,2	42,00	7,00	158,00	11,00	3,10	0,10	0,30	77,00	0,60	0,00	180,00	300,05
B18*	863	7,01	11,00	2,00	186,00	8,70	10,50	0,85	0,80	19,00	0,20	0,00	191,00	336,06

A IV-3: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik Probennahme Oktober 2017 (MP1 Probennahme) – Ionenbilanzfehler. Mit \* gekennzeichnete Proben wurden mittels Schöpfprobenverfahren genommen. 0,00 entspricht <Nachweisgrenze.

Probe	mmol(eq)/L	Summe													
	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	F	Cl	NO3	PO4	SO4	HCO3	Kationen	Anion	Fehler [%]
1172 MP	1,57	0,18	7,24	1,10	0,02	0,54	0,03	1,92	0,00	0,00	3,35	6,49	10,64	11,78	-5%
1176 MP	1,53	0,03	5,49	0,53	0,01	0,09	0,01	1,86	0,00	0,00	2,80	3,93	7,68	8,60	-6%
1176 UP	2,18	0,06	8,83	0,94	0,01	0,09	0,00	7,62	0,00	0,00	0,15	4,03	12,11	11,80	1%
1952	1,35	0,05	11,73	1,26	0,03	0,04	0,00	1,41	0,00	0,00	7,00	6,39	14,46	14,81	-1%
2662 MP	1,57	0,05	9,53	0,81	0,01	0,12	0,00	2,71	0,00	0,00	4,52	5,11	12,10	12,34	-1%
1200	1,88	0,29	5,24	1,15	0,00	0,00	0,01	2,26	0,02	0,00	3,76	3,05	8,56	9,10	-3%
1276	0,39	0,04	12,13	0,87	0,02	0,25	0,01	0,28	0,00	0,00	8,57	5,31	13,70	14,17	-2%
1462	2,05	0,13	9,48	1,32	0,02	0,01	0,00	2,28	0,01	0,00	5,44	4,72	13,01	12,45	2%
1606	2,93	0,06	20,16	2,30	0,03	0,04	0,02	7,05	0,00	0,00	13,38	5,16	25,53	25,61	0%
1607	1,18	0,09	7,53	0,66	0,03	0,17	0,01	2,06	0,00	0,00	3,76	4,23	9,66	10,06	-2%
1615*	0,48	0,05	11,83	1,18	0,04	0,12	0,01	0,48	0,00	0,00	8,45	4,62	13,70	13,56	1%
1675	0,56	0,03	10,48	0,86	0,03	0,20	0,00	0,79	0,00	0,00	7,21	4,62	12,17	12,63	-2%
1694	1,31	0,04	7,68	0,74	0,01	0,10	0,01	1,97	0,00	0,00	3,85	4,72	9,89	10,55	-3%
1707	1,83	0,03	5,24	0,88	0,01	0,12	0,02	2,23	0,00	0,00	3,24	2,95	8,12	8,44	-2%
1711	0,39	0,03	5,89	0,54	0,01	0,07	0,01	0,71	0,00	0,00	3,76	2,95	6,93	7,43	-3%
1713	0,57	0,03	11,38	0,86	0,03	0,00	0,02	0,73	0,00	0,00	7,11	5,51	12,87	13,37	-2%
1847	1,44	0,06	9,38	0,80	0,01	0,09	0,00	1,78	0,00	0,00	4,91	5,11	11,79	11,81	0%
1871*	0,61	0,05	7,04	0,73	0,00	0,00	0,00	0,68	0,02	0,00	2,78	4,62	8,43	8,11	2%
1937	0,48	0,04	17,32	1,29	0,07	0,06	0,01	0,42	0,00	0,00	12,80	6,30	19,26	19,52	-1%
1938	0,44	0,05	12,72	0,92	0,03	0,23	0,00	0,73	0,00	0,00	7,94	5,51	14,40	14,19	1%
1951	0,44	0,03	9,68	0,64	0,01	0,11	0,00	0,31	0,00	0,00	6,40	4,52	10,91	11,23	-1%
1953	1,09	0,06	3,49	0,65	0,00	0,05	0,02	0,31	0,00	0,00	0,94	3,93	5,35	5,20	1%
1957*	0,70	0,06	16,87	1,53	0,09	0,12	0,03	0,76	0,00	0,00	13,72	5,31	19,37	19,82	-1%
1985	0,38	0,03	7,34	0,50	0,05	0,20	0,00	0,31	0,00	0,01	3,97	4,62	8,49	8,91	-2%
2557	1,05	0,09	5,64	0,66	0,00	0,00	0,02	1,02	0,01	0,00	2,36	4,82	7,44	8,22	-5%
15191	0,29	0,04	7,53	0,81	0,05	0,14	0,01	0,14	0,00	0,00	2,24	6,59	8,86	8,97	-1%
2668 UP	0,61	0,04	4,79	0,55	0,01	0,14	0,01	1,10	0,00	0,00	1,84	3,44	6,13	6,39	-2%
B06*	1,83	0,18	7,88	0,90	0,11	0,00	0,02	2,17	0,01	0,00	3,76	4,92	10,92	10,88	0%
B18*	0,48	0,05	9,28	0,72	0,38	0,03	0,04	0,54	0,00	0,00	3,99	5,51	10,94	10,08	4%

A IV-4: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik Probennahme April 2018 (MP1 Probennahme). Mit \* gekennzeichnete Proben wurden mittels Schöpfprobenverfahren genommen. 0,00 entspricht <Nachweisgrenze.

Probe	Leitfähigkeit		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	[µS/cm]	pH	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	F	Cl	NO3	PO4	SO4	HCO3
1616	1133	7,3	38,00	1,80	195,00	9,90	0,38	3,20	0,04	83,00	0,00	0,00	233,00	324,05
1731	1270	7,27	33,00	2,60	237,00	10,00	0,85	8,10	0,10	86,00	0,00	0,00	318,00	342,06
1733	1900	6,93	73,00	2,00	315,00	19,60	3,40	16,80	0,16	156,00	0,00	0,00	566,00	336,06
1742	1382	7,23	89,00	4,30	188,00	9,60	0,95	8,00	0,26	150,00	0,06	0,00	236,00	324,05
1937	1395	6,97	10,00	1,40	304,00	16,00	1,60	1,50	0,16	14,00	0,00	0,00	570,00	348,06
1951	868	7,34	11,00	1,20	198,00	7,50	0,40	2,70	0,07	11,00	0,00	0,00	269,00	252,04
1952*	1350		27,00	28,00	204,00	12,70	0,70	0,02	0,03	80,50	0,20	0,00	282,00	1440,24
1957	1584	6,88	17,00	2,20	311,00	17,00	2,90	38,00	0,60	27,00	0,00	0,00	778,00	312,05
4697*	584		11,00	1,10	98,00	5,10	0,00	0,00	0,07	12,00	1,10	0,00	112,00	207,03
4731	1222	7,29	26,00	1,80	223,00	8,10	0,50	3,60	0,06	93,00	0,00	0,00	322,00	210,04
7053*	2780		36,00	5,20	479,00	45,00	2,10	3,70	0,18	22,00	0,20	0,00	923,00	1770,30
7195	1179	6,68	26,00	2,20	208,00	12,20	1,10	37,30	0,40	41,30	0,00	0,00	300,00	378,06
7280	930	7,32	11,00	1,20	175,00	7,70	0,60	5,80	0,04	25,00	0,00	0,00	250,00	270,05
7286	2510	6,81	15,00	2,50	622,00	34,90	1,90	29,00	0,09	18,00	0,00	0,00	1144,00	450,08
15192	1272	7,26	7,00	1,50	247,00	10,10	0,90	6,00	0,06	20,20	0,20	0,00	318,00	330,06
15193	1159	6,89	28,00	2,00	239,00	13,60	1,40	9,70	0,10	67,00	0,00	0,00	354,00	288,05

A IV-5: Ergebnisse der Kationen- und Anionenanalytik Probennahme April 2018 (MP1 Probennahme) – Ionenbilanzfehler. Mit \* gekennzeichnete Proben wurden mittels Schöpfprobenverfahren genommen. 0,00 entspricht <Nachweisgrenze.

Probe	mmol(eq)/L	Summe														
	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	F	Cl	NO3	PO4	SO4	HCO3	Kationen	Anion	Fehler [%]	
1616	1,66	0,05	9,73	0,81	0,01	0,11	0,00	2,34	0,00	0,00	4,87	5,31	12,38	12,53	-1%	
1731	1,44	0,07	11,83	0,82	0,03	0,29	0,01	2,43	0,00	0,00	6,65	5,61	14,48	14,69	-1%	
1733	3,19	0,05	15,72	1,61	0,12	0,60	0,01	4,40	0,00	0,00	11,83	5,51	21,30	21,75	-1%	
1742	3,89	0,11	9,38	0,79	0,03	0,29	0,01	4,23	0,00	0,00	4,93	5,31	14,49	14,49	0%	
1937	0,44	0,04	15,17	1,32	0,06	0,05	0,01	0,39	0,00	0,00	11,92	5,70	17,07	18,03	-3%	
1951	0,48	0,03	9,88	0,62	0,01	0,10	0,00	0,31	0,00	0,00	5,62	4,13	11,12	10,07	5%	
1952*	1,18	0,72	10,18	1,04	0,03	0,00	0,00	2,27	0,00	0,00	5,90	23,61	13,15	31,78	-41%	
1957	0,74	0,06	15,52	1,40	0,11	1,36	0,03	0,76	0,00	0,00	16,27	5,11	19,18	22,17	-7%	
4697*	0,48	0,03	4,89	0,42	0,00	0,00	0,00	0,34	0,02	0,00	2,34	3,39	5,82	6,10	-2%	
4731	1,14	0,05	11,13	0,67	0,02	0,13	0,00	2,62	0,00	0,00	6,73	3,44	13,12	12,80	1%	
7053*	1,57	0,13	23,90	3,70	0,08	0,13	0,01	0,62	0,00	0,00	19,30	29,02	29,52	48,95	-25%	
7195	1,14	0,06	10,38	1,00	0,04	1,34	0,02	1,17	0,00	0,00	6,27	6,20	13,95	13,66	1%	
7280	0,48	0,03	8,73	0,63	0,02	0,21	0,00	0,71	0,00	0,00	5,23	4,43	10,11	10,36	-1%	
7286	0,66	0,06	31,04	2,87	0,07	1,04	0,00	0,51	0,00	0,00	23,92	7,38	35,74	31,81	6%	
15192	0,31	0,04	12,33	0,83	0,03	0,21	0,00	0,57	0,00	0,00	6,65	5,41	13,75	12,63	4%	
15193	1,22	0,05	11,93	1,12	0,05	0,35	0,01	1,89	0,00	0,00	7,40	4,72	14,72	14,02	2%	

A IV-6: Ergebnisse der Isotopenbestimmung an Sulfat - Probennahme 10/ 2017.

<b>Probe</b>	<b>Messstelle</b>	<b>Pegel</b>	<b><math>\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}</math></b>	<b><math>1\sigma</math></b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}</math></b>	<b><math>1\sigma</math></b>
			[‰]	[‰]	[‰]	[‰]
1	1172MP	BEE002MP	18,82	0,07	14,19	0,04
2	1176MP	BEE006MP	5,34	0,07	8,47	0,17
3	1200	BEE030	4,45	0,00	7,19	0,31
4	1276	BEE110	-4,39	0,12	1,26	0,05
5	1462	TIE058	0,68	0,04	3,40	0,20
6	1606	GRU003	1,02	0,07	6,61	0,25
7	1607	GRU008	3,04	0,11	8,22	0,15
8	1675	RIE006	-3,21	0,28	2,87	0,55
9	1694	RIE017	4,81	0,24	7,82	0,07
10	1707	RIE030	6,49	0,00	10,48	0,14
11	1711	RIE034	2,57	0,09	6,41	0,14
12	1713	RIE036	-5,21	0,34	0,27	0,00
13	1847	GRU027	0,47	0,35	3,65	0,10
14	1937	GRU031	-3,94	0,12	-3,68	0,29
15	1938	GRU032	-8,39	0,08	4,36	0,12
16	1951	BEE131	-2,44	0,00	0,56	0,07
17	1952	BEE132	-3,35	0,00	2,86	0,11
18	1953	BEE133	5,37	0,12	6,89	0,17
19	1985	RIE066	-2,27	0,33	1,61	0,11
20	2557	BEE138	3,73	0,00	8,36	0,47
21	2662MP	BEE175MP	2,90	0,00	7,72	0,03
22	2668UP	BEE175UP	15,26	0,04	14,67	0,13
23	15191	Sen.1	4,49	0,06	10,62	3,60
24	B06	B06	6,62	0,21	10,07	0,54

A IV-7: Deltawerte der Referenzmaterialien zur Isotopenbestimmung an gelöstem Sulfat \*(IAEA 2009)  
 \*\* (Brand et al. 2009).

Referenzmaterial	Analyt	Inhalt	Wert	Einheit	SD
IAEA-S-1	$\delta^{34}\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	-0,30*	$\text{‰}_{\text{VCDT}}$	-
IAEA-S0-5	$\delta^{34}\text{S}$	$\text{BaSO}_4$	+0,50*	$\text{‰}_{\text{VCDT}}$	$\pm 0,2$
	$\delta^{18}\text{O}$	$\text{BaSO}_4$	+12,13**	$\text{‰}_{\text{VSMOW}}$	$\pm 0,3$
IAEA-S0-6	$\delta^{34}\text{S}$	$\text{BaSO}_4$	-34,10*	$\text{‰}_{\text{VCDT}}$	$\pm 0,2$
	$\delta^{18}\text{O}$	$\text{BaSO}_4$	-11,35**	$\text{‰}_{\text{VSMOW}}$	$\pm 0,3$
IAEA-NBS-127	$\delta^{34}\text{S}$	$\text{BaSO}_4$	+20,30*	$\text{‰}_{\text{VCDT}}$	$\pm 0,4$
	$\delta^{18}\text{O}$	$\text{BaSO}_4$	+8,59**	$\text{‰}_{\text{VSMOW}}$	$\pm 0,3$
interner Standard $\text{K}_2\text{SO}_4$ (FU Berlin)	$\delta^{34}\text{S}$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	+10,90	$\text{‰}_{\text{VSMOW}}$	-

## *Anhang V Im Forschungsprojekt angefertigte Abschlussarbeiten*

### *M.Sc. Arbeiten*

- Eybing, M. (2017): Entwicklung und Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Retardationskoeffizienten für Sulfat - unter dem Aspekt der Verlagerungsgeschwindigkeiten im Berliner Grunewald. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Gabriel, B. (2016): Atmosphärische Schwefeldeposition in der ungesättigten Zone eines urbanen Grundwasserleiters – Fallstudie Berlin-Grunewald. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Hamann, A. (2017): Retentions- und Freisetzungverhalten von Sulfat im Berliner Grunewald. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Hoffmann, C. (2019): Säulenversuche zum Gipsdepot. Masterarbeit der Freien Universität Berlin Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Jintao, L. (2017): Die Grundwasserdynamik im Grunewald - Aufbau eines numerischen Strömungsmodells. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Kraft, J. (2017): Die Grundwasserdynamik im Berliner Grunewald im Zeitraum von 2005 bis 2016 unter Berücksichtigung der Sulfatkonzentrationen in der Bodenzone. Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Krömer, L. (2016): Schwefelspezies und deren Mobilisierbarkeit im Übergangsbereich von ungesättigter zu gesättigter Zone im Grunewald (Berlin). Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Müller, J. (2017): Untersuchung der Sulfatretardation anhand von Säulenversuchen und hydrogeochemische Modellierung von Lösungs- und Fällungsreaktionen schwefelhaltiger Mineralphasen im Grundwasserschwankungsbereich im Grunewald (Berlin). Masterarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Relitz, J. (2017): Entwicklung der Sulfatkonzentrationen im Grundwasser des Grunewalds im Zeitraum von 1993 bis 2016 unter Berücksichtigung der hydraulischen Verhältnisse. Masterarbeit der Freien Universität Berlin (unveröff.).

### *B.Sc.*

- Berckmüller, H. (in prep.): Isotopenanalyse Grunewald (Arbeitstitel). Bachelorarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Lindemann, C. (2017): Multitemporale Luftbilddauswertung zur Charakterisierung der Bestandsflächen und Freiflächen im Grunewald (Berlin) Bachelorarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).
- Sikolenko, S. (2016): Korngrößenanalyse und Bestimmung der eluierbaren Sulfatkonzentrationen an Sedimentkernen zweier Bohrungen im Grunewald, Berlin. Bachelorarbeit der Freien Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, Arbeitsbereich Hydrogeologie (unveröff.).